

Kohlenhydratfunktionalisierte
2-Oxacyclopentylidenkomplexe
des Chroms und des Wolframs:
Synthese und Einsatz in
diastereoselektiven Reaktionen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Alexander W. Koch

aus Neunkirchen-Seelscheid

Bonn, Oktober 2005

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1999 bis November 2005 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz verfasst.

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2008

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. K. H. Dötz

2. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 16.11.2005

Herrn Prof. K. H. Dötz danke ich für die hochinteressante Aufgabenstellung im Bereich eines faszinierenden Themengebiets, sein stetes Interesse und die wertvollen Anregungen, die hilfreichen Diskussionen, seine uneingeschränkte Unterstützung und - nicht selbstverständlich - die vertrauensvollen Freiheiten, die er mir bei der Ausgestaltung und Entwicklung des Themas gewährte. Mindestens ebenso groß ist mein Dank für das in mich gesetzte Vertrauen, das er in mich setzte, als ich ihn das eine oder andere Mal in seiner Vorlesung vertreten durfte.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Vögtle für die Übernahme des Korreferats danken, und auch ihm Dank dafür, ihn für eine gewisse Zeit in seiner Vorlesung vertreten zu dürfen.

Natürlich gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern im gesamten Arbeitskreis für die das freundliche Arbeitsklima, die entspannte Atmosphäre und die hilfreichen Diskussionen.

Dies gilt im Besonderen natürlich meinen lieben Laborkollegen Jochen "Jockel" Schneider, Daniel Möhring, Norman Szesni und - als Nachfolger auf meinem heißgeliebten Arbeitsplatz - Oliver Joistgen für das fröhliche, oft ausgelassene Laborklima, gute Musik, den 4-Uhr-Tee und die unvergessliche Zeit.

Herrn Dr. Jochen Möllmann danke für die stets amüsanten Breitseiten, jedoch hauptsächlich für Problemlösungen jeder Art - ob im Medizinerpraktikum, bei kniffligen Computerproblemen oder sonstigen Schwierigkeiten.

Andreas Schneider danke ich für die vielen gewissenhaft durchgeführten HPLC-Trennungen ebenso wie für so manche NMR-Messung, aber auch für die Synthese verschiedener Kohlenhydrat-Vorstufen.

Bei Ulrike Weyland und Claus Schmidt bedanke ich mich für die Vermessungen unzähliger Proben, ihren hilfreichenratschlägen bezüglich NMR-spektroskopischer Fragestellungen und für ihre Geduld und ihr Verständnis bei meinen Wünschen nach immer neuen 3D-Spektren - und für den erfrischenden Humor.

Ebenso danke ich PD Dr. Christoph A. Schalley, Torsten Weilandt und Alexander Rang für die interessante Zusammenarbeit auf dem Gebiet der ESI-Spektroskopie.

Herrn. Dr. Eckhardt und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Messung der EI-Massenspektren.

Ganz spezieller Dank gilt natürlich Dr. Martin Nieger sowie auch Dr. Kalle Nättinen für die zahlreichen Kristallstrukturanalysen und die Hilfestellung bei der Klärung einiger kniffliger Probleme.

Der größte Dank jedoch gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern für ihre Unterstützung während meiner langjährigen Ausbildung, aber auch meinen Brüdern Markus, Gunther und Benjamin und nicht zuletzt meinen weltbesten Nichten Eva und Julia - für viel Freude und Neue-Energie-Tanken bei der Ablenkung von den harten Realitäten der Erwachsenenwelt!

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst zu haben. Es wurden keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet sowie alle Zitate kenntlich gemacht.

Bonn, den 04.10.2005

(Alexander Koch)

INHALTSVERZEICHNIS

A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	3
1	Übergangsmetall-Carbenkomplexe - Klassifizierung und Reaktivität	3
2	Fischer-Carbenkomplexe	9
2.1	Synthese von Fischer-Carbenkomplexen	9
2.2	Reaktionen und Synthesepotential von Fischer-Carbenkomplexen	14
2.2.1	Ligandenmodifikation unter Erhalt der Carbenstruktur	15
2.2.2	Templat-gesteuerte Reaktionen unter Verlust der Carbenstruktur	22
2.2.3	Dekomplexierung des Carbenliganden	29
3	2-Oxacyclopentylidenkomplexe	36
4	Kohlenhydratfunktionalisierte Fischer-Carbenkomplexe	44
4.1	Einführung	44
4.2	Synthese von Glycosylcarbenkomplexen	49
4.3	Synthese von Glycosylidenkomplexen	55
4.4	Reaktionen zuckerfunktionalisierter Fischer-Carbenkomplexe	64
5	Zielsetzung	70
C	SPEZIELLER TEIL	72
1	Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter Butinole	72
1.1	Einführung	72
1.2	Präparative Ergebnisse	74
1.3	Spektroskopie	79
1.3.1	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	79
1.4	Röntgenstrukturanalyse	80
1.4.1	Kristallstruktur von (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-8,8,2',2'-Tetramethyl-5-(2''-propinyl)-spiro-1,3-dioxacyclopentyl-4,4'-3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]-nonan (1,2:4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden-3-(2-propinyl)- α -D-psicopyranose) [4]	80
1.4.2	Kristallstruktur von (5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>R</i> ,10 <i>R</i>)-2,2-Dimethyl-10-prop-2-ynyl-1,3,6-	

	trioxa-spiro[4.5]decan-8,9,10-triol (1,2- <i>O</i> -Isopropyliden-3-(2-propinyl)- α -D-psicopyranose) [6]	83
1.4.3	Kristallstruktur von (<i>1R,2'S,6'S,9'R</i>)-4-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',-10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-hepta-1,6-diin-4-ol (2,3:4,5-Di- <i>O</i> -isopropyliden-1,1-di(prop-2-ynyl)- α -D-fructopyranose) [7]	88
2	Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter 2-Oxacyclopentyliden-	
	komplexe	89
2.1	Einführung	89
2.2	Präparative Ergebnisse	92
2.3	Spektroskopie	94
2.3.1	IR-Spektroskopie	94
2.3.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	95
2.3.3	Massenspektrometrie	99
2.3.3.1	EI-Massenspektrometrie	99
2.3.3.2	ESI-Massenspektrometrie	99
2.4	Röntgenstrukturanalyse	103
2.4.1	Kristallstruktur von (<i>3R,1'R,4'S,6'R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [14]	104
2.4.2	Kristallstrukturen von (<i>3R,1'R,2'S,6'S,9'R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',-11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [16]R und -wolfram(0) [17]R	106
3	Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter α-exo-Methylen-2-oxacyclo-	
	pentylidenkomplexe	110
3.1	Einführung	110
3.2	Präparative Ergebnisse	116
3.3	Spektroskopie	119
3.3.1	IR-Spektroskopie	119
3.3.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	120
3.3.3	Massenspektrometrie	121
3.4	Röntgenstrukturanalyse	122
3.4.1	Kristallstruktur von (<i>3R,1'R,4'S,6'R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-methylen-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-	

1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [28]	122
4 Diastereoselektive thermische [2+2]-Cycloaddition achiraler Enolether an α-exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe	125
4.1 Einführung	125
4.2 Präparative Ergebnisse	140
4.3 Spektroskopie	150
4.3.1 IR-Spektroskopie	150
4.3.2 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	153
4.3.3 Massenspektrometrie	160
4.4 Röntgenstrukturanalyse	161
4.4.1 Kristallstrukturen der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Komplexe [42]a und [45]a	161
4.4.2 Kristallstrukturen der Trisspirokomplexe [47]b, [48]a, [50]a, [50]b, [51]b, [52]a und [53]b	164
4.5 Diskussion	172
5 Diastereoselektive formale Michael-Addition achiraler Enolether und Enamine an α-exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe	175
5.1 Einführung	175
5.2 Präparative Ergebnisse	183
5.3 Spektroskopie	188
5.3.1 IR-Spektroskopie	188
5.3.2 ¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	189
5.3.3 Massenspektrometrie	192
5.4 Röntgenstrukturanalyse	193
5.4.1 Kristallstruktur von Pentacarbonyl[5-(3'-oxobutyl)-2-oxacyclopentyliden]-chrom(0) [55]	193
5.4.2 Kristallstruktur von (3R,5R,1'R,4'S,6'R)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3, 7, 9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4', 4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [56]a	195
5.5 Diskussion	198
6 Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen kohlenhydratfunktionalisierter α-exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe	200
6.1 Einführung	200

6.2	Präparative Ergebnisse	213
6.3	Spektroskopie	221
6.3.1	IR-Spektroskopie	221
6.3.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	222
6.3.3	Massenspektrometrie	226
6.3.3.1	EI-Massenspektrometrie	226
6.3.3.2	ESI-Massenspektrometrie	227
6.4	Röntgenstrukturanalyse	227
6.4.1	Kristallstrukturen von (3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl-{7,8,8',8',2'',2''-hexamethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden}-chrom(0) [64]a und -wolfram(0) [70]a	227
6.4.2	Kristallstruktur von (3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}chrom(0) [65]a	232
6.4.3	Kristallstruktur von (3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,5'' <i>S</i> ,9'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl-{3-(4'',4'',11'',11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}-chrom(0) [66]a	234
6.5	Diskussion	236
7	Diastereoselektive thermische [2+2]-Cycloaddition chiraler Enolether an α-<i>exo</i>-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe	238
7.1	Einführung	238
7.2	Präparative Ergebnisse	239
7.3	Spektroskopie	245
7.3.1	IR-Spektroskopie	245
7.3.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	246
7.3.3	Massenspektrometrie	248
7.4	Röntgenstrukturanalyse	249
7.4.1	Kristallstrukturen der (+)-Menthoxy-substituierten Komplexe [75]a, [77]b und [79]b	249
7.5	Diskussion	252

8	Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Biscarbenkomplexe unter doppelter Stereodifferenzierung	253
8.1	Einführung	253
8.2	Präparative Ergebnisse	257
8.3	Spektroskopie	260
8.3.1	IR-Spektroskopie	260
8.3.2	¹ H-NMR- und ¹³ C-NMR-Spektroskopie	261
8.3.3	Massenspektrometrie	263
8.3.3.1	EI-Massenspektrometrie	263
8.3.3.2	ESI-Massenspektrometrie	263
8.4	Röntgenstrukturanalyse	265
8.4.1	Kristallstruktur von Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-(1'R,4'S,-5'R,6'R)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(1R)-3-oxacyclopent]-2-yliden}chrom(0)-bzw. wolfram(0)]methan [82]a und [84]	265
8.5	Diskussion	268
D	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	269
1	Zusammenfassung	269
2	Ausblick	276
E	EXPERIMENTELLER TEIL	278
1	Allgemeine Arbeitstechniken	278
2	Chromatographische Verfahren	278
2.1	Dünnschichtchromatographie	278
2.2	Säulenchromatographie	278
2.3	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)	279
3	Analytische Verfahren	279
3.1	IR-Spektroskopie	279
3.2	NMR-Spektroskopie	280
3.3	Massenspektrometrie	280

3.4	Röntgenstrukturanalyse	280
4	Syntheseliste literaturbekannter Verbindungen	281
5	Synthese und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen	283
5.1	(1 <i>R,S</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-1-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-but-3-in-1-ol [5] <i>R/S</i>	283
5.2	(5 <i>S</i> ,8 <i>R</i> ,9 <i>R</i> ,10 <i>R</i>)-2,2-Dimethyl-10-prop-2-ynyl-1,3,6-trioxa-spiro[4.5]-decan-8,9,10-triol [6]	285
5.3	(1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-4-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-hepta-1,6-diin-4-ol [7]	286
5.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)metall(0)-Komplexe [11] <i>R/S</i> , [14], [15], [16] <i>R/S</i> und [17] <i>R/S</i>	287
5.4.1	(3 <i>R/S</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-8'-yl)-2-oxacyclopentyliden} wolfram(0) [11] <i>R/S</i>	287
5.4.2	(3 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-5-yliden} chrom(0) [14]	290
5.4.3	(3 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-5-yliden} wolfram(0) [15]	291
5.4.4	(3 <i>R/S</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden} chrom(0) [16] <i>R/S</i>	292
5.4.5	(3 <i>R/S</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden} wolfram(0) [17] <i>R/S</i>	295
5.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α - <i>exo</i> -methylen-2-oxacyclopentyliden)metall(0)-Komplexe [23] <i>R/S</i> , [25] <i>R/S</i> , [27] und [29] - [31]	297
5.5.1	(3 <i>R</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-8'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopentyliden} wolfram(0) [25] <i>R</i>	298
5.5.2	(3 <i>S</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-8'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopentyliden} wolfram(0) [25] <i>S</i>	299
5.5.3	(3 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-methylen-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden} wolfram(0) [29]	299
5.5.4	(3 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodecan-6'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopent-1-yliden} chrom(0) [30]	301

5.5.5	(3 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodecan-6'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopent-1-yliden} wolfram(0) [31]	302
5.6	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α - <i>exo</i> -methylen-2-oxacyclopentyliden)metall(0)-Komplexen mit achiralen Enolethern	303
5.6.1	(1 <i>R</i> [*] ,4 <i>S</i> [*])-Pentacarbonyl{(1- <i>n</i> -butoxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [32]	304
5.6.2	(1 <i>R</i> [*] ,4 <i>S</i> [*])-Pentacarbonyl{(1-ethoxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [33]	305
5.6.3	(3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,4' <i>R</i> ,5'' <i>S</i> ,4''' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{2',2',2''',2'''-tetramethyl-3-(1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-5-[5''-(1,3-dioxacyclopent-4'''-yl)oxacyclopent-2-en-3''-ylmethyl]-2-oxacyclopent-1-yliden} chrom(0) [35]a/b	306
5.6.4	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,4' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7-(2',2'-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [36]a/b	309
5.6.5	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-8'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [37]a/b	311
5.6.6	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-8'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [39]a/b	313
5.6.7	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-(dimethylethoxy)-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [40]a/b	316
5.6.8	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1- <i>n</i> -butoxy-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [41]a/b	319
5.6.9	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-ethoxy-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [42]a/b	322
5.6.10	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-(dimethylethoxy)-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [43]a/b	324
5.6.11	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-butoxy-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} wolfram(0) [44]a/b	327
5.6.12	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>S</i> / <i>R</i> ,5' <i>R</i> / <i>S</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,6'' <i>S</i> ,9'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',11'',11''-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro-[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5-2-oxacyclopent]-1-yliden} wolfram(0) [45]a/b	330
5.6.13	Bis{(5 <i>S</i> ,1' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,4'' <i>R</i>)-3',3'-dimethyl-6''-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',5-oxacyclopent-2-en-3-yl]} methan [46]	333

5.6.14	(1 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(dimethylethoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [47]a/b	335
5.6.15	(1 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1- <i>n</i> -butoxy-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [48]a/b	338
5.6.16	(1 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-ethoxy-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [49]a/b	341
5.6.17	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> /1' <i>R</i> /5' <i>S</i> /1'' <i>R</i> ,4'' <i>S</i> ,6'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}chrom(0) [50]a/b	344
5.6.18	(1 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(dimethylethoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [51]a/b	346
5.6.19	(1 <i>R</i> /5 <i>S</i> /7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(<i>n</i> -butoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [52]a/b	349
5.6.20	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> /1' <i>R</i> /5' <i>S</i> /1'' <i>R</i> ,4'' <i>S</i> ,6'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}wolfram(0) [53]a/b	352
5.6.21	Pentacarbonyl[5-(3'-methoxybut-3'-enyl)-2-oxacyclopentyliden]-chrom(0) [54]	355
5.6.22	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> /1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [56]a/b	357
5.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-oxobutylsubstituierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom(0)-Komplexe [55] und [58] durch Hydrolyse an Kieselgel	360
5.7.1	Pentacarbonyl[5-(3'-oxobutyl)-2-oxacyclopentyliden]chrom(0) [55]	360
5.7.2	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-(3'''-oxobutyl)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [58]	361
5.8	Umsetzung des kohlenhydratsubstituierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)wolfram(0)-Komplexes [29] mit 2-Methoxypropen	362
5.8.1	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> /1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}wolfram(0) [57]a/b	363
5.8.2	(5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-8',8',2'',2''-tetramethyl-3-(3'''-oxobutyl)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',5-oxacyclopent-2-en] [59]	364

5.8.3	Bis{(5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',5-oxacyclopent-2-en-3-yl]}methan [61]	365
5.9	Umsetzung von Pentacarbonyl(α - <i>exo</i> -methylen-2-oxacyclopentyliden)-chrom(0)-Komplexen mit Enaminen	366
5.9.1	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i> ,1'' <i>S</i> / <i>R</i>)-Pentacarbonyl{5-(2'''-oxacyclopentylmethyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxapent]-1-yliden}chrom(0) [62]a/b	366
5.9.2	Pentacarbonyl[5-(2',2'-dimethyl-3'-oxopropyl)-2-oxacyclopentyliden]-chrom(0) [63]	369
5.10	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α - <i>exo</i> -methylen-2-oxacyclopentyliden)metall(0)-Komplexen in <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen	371
5.10.1	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8,8',8',2'',2''-hexamethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden}chrom(0) [64]a	372
5.10.2	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> / <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}chrom(0) [65]a/b	373
5.10.3	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>R</i> / <i>S</i> ,4' <i>S</i> / <i>R</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,5'' <i>S</i> ,9'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',11'',-11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}-chrom(0) [66]a/b	375
5.10.4	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> / <i>R</i> ,1' <i>S</i> / <i>R</i> ,4' <i>R</i> / <i>S</i> ,1'' <i>R</i> ,4'' <i>S</i> ,6'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4''''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}-chrom(0) [67]a/b	378
5.10.5	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,6' <i>S</i> ,9' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0) [68]a/b	381
5.10.6	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>R</i> / <i>S</i> ,4' <i>S</i> / <i>R</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,5'' <i>S</i> ,9'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',11'',-11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo[7.3.0.0 ^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}-wolfram(0) [69]a/b	383
5.10.7	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8,8',8',2'',2''-hexamethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0) [70]a/b	386
5.10.8	(3 <i>R</i> ,5 <i>S</i> / <i>R</i> ,1' <i>S</i> / <i>R</i> ,4' <i>R</i> / <i>S</i> ,1'' <i>R</i> ,4'' <i>S</i> ,6'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4''''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}-wolfram(0) [71]a/b	388
5.10.9	(3 <i>R</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{7,8-dimethoxy-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0) [72]a/b	390

5.10.10	(3 <i>S</i> ,5 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i> ,4' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{3',3'-dimethyl-6'-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclo-pent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden} wolfram(0) [73]a/b	391
5.11	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung von Pentacarbonyl(α - <i>exo</i> -methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexen mit (+)- und (-)-Menthylvinylether	392
5.11.1	(1 <i>S</i> / <i>R</i> ,4 <i>R</i> / <i>S</i> ,1' <i>S</i> ,2' <i>R</i> ,5' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'-methyl-2'-methylethylcyclohexyloxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [75]a/b sowie (1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,2' <i>S</i> ,5' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'-methyl-2'-methylethylcyclohexyloxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden} chrom(0) [76]a/b	393
5.11.2	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i> ,1'' <i>S</i> ,2'' <i>R</i> ,5'' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden} chrom(0) [77]a/b	396
5.11.3	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,5'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden} chrom(0) [78]a/b	399
5.11.4	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i> ,1'' <i>S</i> ,2'' <i>R</i> ,5'' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden} wolfram(0) [79]a/b	403
5.11.5	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,7 <i>R</i> ,1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,6' <i>R</i> ,1'' <i>R</i> ,2'' <i>S</i> ,5'' <i>R</i>)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden} wolfram(0) [80]a/b	406
5.12	(1 <i>R</i> / <i>S</i> ,4 <i>S</i> / <i>R</i> ,1' <i>S</i> ,4' <i>R</i> ,8' <i>R</i> ,9' <i>S</i>)-Pentacarbonyl{6',6',11',11'-tetramethylspiro[2,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.4.0.0 ^{4,8}]tridecan-3',1-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden} chrom(0) [81]a/b	408
5.13	Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten homo- und heterodimetallischen Biscarbenkomplexe [82]a/b - [84]	410
5.13.1	(1 <i>R</i> ,1 <i>R</i> / <i>S</i>)-Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i>)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-3-oxacyclopent]-2-yliden} chrom(0)]methan [82]a/b	410
5.13.2	[Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i>)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(1 <i>R</i>)-3-oxacyclopent]-2-yliden} chrom(0)], [Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i>)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(1 <i>R</i>)-3-oxacyclopent]-2-yliden} wolfram(0)]methan [83]	413
5.13.3	(1 <i>R</i> ,1 <i>R</i>)-Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1' <i>R</i> ,4' <i>S</i> ,5' <i>R</i> ,6' <i>R</i>)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-3-oxacyclopent]-2-yliden} wolfram(0)]methan [84]	415
F	VERZEICHNIS DER NUMMERIERTEN VERBINDUNGEN	417

G	LEBENS LAUF	427
H	RÖNTGENKRISTALLSTRUKTURANALYSEN (auf CD)	428
I	AUSGEWÄHLTE NMR-SPEKTREN (auf CD)	641

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Å	Angström
Abb.	Abbildung
at	technische Atmosphäre
ber.	berechnet
bez.	bezogen
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
<i>i</i> Bu	Isobutyl
<i>t</i> Bu	<i>tert.</i> -Butyl
BuLi	Butyllithium
COSY	Correlation-Spectroscopy
δ	chemische Verschiebung
Δ	Erhitzen
d	Tag(e)
d. e.	Diastereomerenüberschuß
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	Distortionsless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
e. e.	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalente
ESI	Elektro-Spray-Ionisation
Et	Ethyl
eV	Elektronenvolt
FAB	Fast Atom Bombardement
FT	Fourier-Transform
gef.	gefunden
Glu	Glucose
h	Stunde(n)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography

HR-MS	High Resolution Mass Spectroscopy
Hz	Hertz
ICR	Ion-Cyclotron-Resonance
IR	Infrarot-Spektroskopie
${}^nJ_{AB}$	Kopplungskonstante der Kopplungspartner A und B
Kap.	Kapitel
Lit.	Literaturstelle
M	Molare Masse
M^+	Molekülion
LM	Lösungsmittel
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
$\tilde{\nu}_{(C=O)}$	Valenzschwingung der Carbonylliganden
neat	lösemittelfrei
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OTf	Triflat
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
<i>c</i> Pr	Cyclopropyl
R	Substituent
R_f -Wert	relative Fließgeschwindigkeit
RT	Raumtemperatur
Tab.	Tabelle
TBDMS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert.</i> -Butyldiphenylsilyl
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

A Einleitung

Die ersten Spuren der Chemie lassen sich bis in die frühesten Anfänge der Menschheitsgeschichte zurückverfolgen. Wie lückenhaft dabei die Kenntnis der Geschichte der Chemie ist, wird schon an der Frage nach der Herkunft des Wortes Chemie deutlich. „Ch’mi“ nannten die alten Ägypter den mineralreichen Schlamm, den die alljährliche Nilüberschwemmung mit sich brachte, der das Land schwarz färbte und fruchtbar machte.¹ Aus diesem Namen entstand bei den spätgriechischen Alchemisten das Wort „Chemi“ für das „Schwarze Präparat“, das bei der Umwandlung der Elemente eine wichtige Rolle spielen sollte. Andere Deutungen greifen jedoch auf die griechischen Begriffe für Flüssigkeit (chymos) oder aber für Metallguß (chyma) zurück.

Die ersten auf dem Gebiet der Chemie gemachten Entdeckungen waren keineswegs zuvor geplant, die erzielten Ergebnisse vielmehr vollkommen zufällig. Erst als zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Industrielle Revolution in Mitteleuropa Einzug hielt, entwickelte sich neben den Ingenieurwissenschaften allmählich auch die Chemie zu einem selbstständigen Wissenschaftszweig. Mit der rationellen Synthese des Harnstoffs durch *F. Wöhler* im Jahre 1928 fiel der Startschuß für den Aufstieg der Organischen Chemie, der bis heute unvermindert anhält. Es war aber auch der Beginn des Verwischens der künstlichen Grenze zwischen Anorganischer und Organischer Chemie.

Ein Teilbereich, der wohl am eindrucksvollsten gezeigt hat, daß eine Kombination dieser beiden klassischen Teilbereiche völlig neue Perspektiven und Möglichkeiten für die Synthese in beiden Disziplinen bereit hält, ist die metallorganische Chemie.² Nahezu jede aus der klassischen Organischen Chemie bekannte funktionelle Gruppe kann an das eine oder andere Metall koordinieren, wobei sich deren Eigenschaften oftmals dramatisch verändern: ob elektronische Umpolung, Transformation eines zuvor stabilen Teilchens in eine hochreaktive Spezies, so daß unkonventionelle, zuvor unter „normalen“ Bedingungen unmögliche Abläufe mit Leichtigkeit gelingen - es ist sicherlich keineswegs übertrieben, wenn man sagt, die metallorganische Chemie habe für den Synthesechemiker wahrlich ungeahnte neue Horizonte eröffnet.

¹ R.-M. Hagen, R. Hagen *Ägypten - Menschen, Götter, Pharaonen*, Taschen-Verlag, Köln, **1999**.

² Monographien zu den Grundlagen der metallorganischen Chemie: a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**; b) C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**; c) L. S. Hegedus *Organische Chemie mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**; d) *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2nd ed. (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

Eine der herausragenden Eigenschaften, die viele Prozesse mit metallorganischen Reagenzien besonders auch für den industriellen Einsatz interessant macht, liegen in ihrer katalytischen Durchführbarkeit. So sind, angefangen mit der Polymerisation von Ethen bzw. Propen im Niederdruckverfahren mit Hilfe titanorganischer Mischkatalysatoren nach K. Ziegler und G. Natta³ oder dem Wacker-Verfahren⁴ zur Palladium(II)-katalysierten Oxidation von Alkenen zur Gewinnung von z. B. Acetaldehyd, über den Monsanto-Prozeß zur Darstellung von Essigsäure⁵ und L-DOPA⁶ unter Verwendung von Wilkinson-Katalysatoren und den Takasago-Prozeß zur Menthol-Synthese⁷ bis zum Arco-Prozeß zur Synthese von Glycidol anhand asymmetrischer Sharpless-Epoxidierung⁸ inzwischen viele bedeutende großtechnische Prozesse unter Einsatz metallorganischer Katalysatoren etabliert.

Doch abseits der industriellen Entwicklungen hat die metallorganische Chemie auch den Laboralltag des präparativ arbeitenden Synthesechemikers entscheidend beeinflusst. Sowohl stöchiometrisch als auch katalytisch geführte Reduktionen, Oxidationen oder C-C-Knüpfungsprozesse unter Verwendung metallorganischer Reagenzien gehören zum Standardrepertoire. Die Entwicklung hoch-effizienter asymmetrischer Varianten⁹ und die sich dadurch eröffnenden zusätzlichen synthetischen Möglichkeiten steigern ihre Bedeutung nochmals erheblich.

Eine reizvolle Aufgabe ist nun die Kombination der Organometallchemie mit einem anderen wichtigen Teilgebiet, dem der Kohlenhydrate, durch Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Komplexverbindungen, die die Vorteile beider Komponenten, nämlich die durch die Metallkomplexierung hervorgerufene besondere Reaktivität sowie die inhärente chirale Information des Zuckers, miteinander vereinen und sich dadurch für eine Verwendung beim Aufbau neuartiger Strukturen anbieten.

³ a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; b) G. Natta *Scientif. Americ.* **1961**, *205*, 33; c) K. Ziegler *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, *6*, 1; d) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Bieger, R. Waymouth *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.

⁴ a) J. Smid, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Koje *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176; b) J. Smid, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, A. Sabble *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93; c) J. E. Bäckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411; d) P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.

⁵ D. Forster *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255.

⁶ a) W. S. Knowles *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106; b) W. S. Knowles *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096.

⁷ a) K. Tani, P. Yamagata, S. Akutawaga, H. Kumbayashi, T. Taketomi, R. Noyori, S. Otsuka *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5200; b) S. Inoue, H. Takaya, K. Tani, S. Otsuka, T. Sato, R. Noyori *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897; c) R. Noyori *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108.

⁸ a) Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. J. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765; b) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2483; c) G. Li, H. T. Chang, K. B. Sharpless *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 449; d) K. B. Sharpless *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126.

⁹ a) *Catalytic Asymmetric Chemistry* (Ed.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**; b) *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Ed.: E. N. Jacobsen), Springer, Berlin, **2000**.

B Allgemeiner Teil

1 Übergangsmetall-Carbenkomplexe - Klassifizierung und Reaktivität

Historisch betrachtet gebührt die Ehre, den ersten Metallcarbenkomplex synthetisiert zu haben, eigentlich dem russischen Chemiker L. Tschugajeff,¹⁰ doch wurde von ihm nach Synthese eines Platin-Carbenkomplexes im Jahre 1915 die erhaltene neuartige Struktur nicht richtig erkannt, dessen Irrtum erst über ein halbes Jahrhundert später korrigiert.¹¹ Daher gilt heute *E. O. Fischer*, der 1964 zusammen mit *A. Maasböl* den ersten gezielt synthetisierten Übergangsmetallylidenkomplex isolieren und beschreiben konnte,¹² als Begründer der Carbenkomplex-Chemie.

In einem Metallcarbenkomplex ist ein Carbenkohlenstoffatom, also eine nicht der Oktettregel für Hauptgruppenelemente gehorchenden Sechs-Elektronen-Spezies, die im freien Zustand entweder Singulett- oder Triplett-Konfiguration aufweisen kann, über eine formale Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung an ein Metallzentrum gebunden. Dabei lassen sich historisch zwei Klassen entsprechender Komplexe, benannt nach ihren jeweiligen Entdeckern, unterscheiden (Abb. B-1): Einerseits die „*Fischer-Carbenkomplexe*“, die dadurch charakterisiert sind, daß ein „spätes“ Übergangsmetall der 6. bis 8. Nebengruppe in niedriger Oxidationszahl vorliegt, welches durch neben dem Carben vorliegende Liganden mit guten π -Akzeptoreigenschaften (wie z. B. CO) stabilisiert wird, und daß am Carbenkohlenstoffatom Substituenten mit π -Donoreigenschaften gebunden sind; andererseits die Komplexe vom „*Schrock-Typ*“,¹³ bestehend aus einem „frühen“ Übergangsmetall in hoher Oxidationsstufe, aus Hilfsliganden ohne π -Akzeptoreigenschaften und einem Carben, das keine π -Donorsubstituenten enthält.

¹⁰ a) L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorizeva *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, 47, 776; b) L. Chugaev, M. Skanavy-Grigorizeva, A. Posnjak *Anorg. Chem.* **1925**, 148, 37.

¹¹ a) G. Rouschias, B. L. Shaw *Chem. Commun.* **1970**, 183; b) G. Rouschias, B. L. Shaw *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2097.

¹² E. O. Fischer, A. Maasböl *Angew. Chem.* **1964**, 76, 645.

¹³ a) R. R. Schrock *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796; b) R. R. Schrock *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98; c) R. R. Schrock *Science* **1983**, 219, 13; d) R. H. Grubbs, S. H. Pine in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 5, 1115.

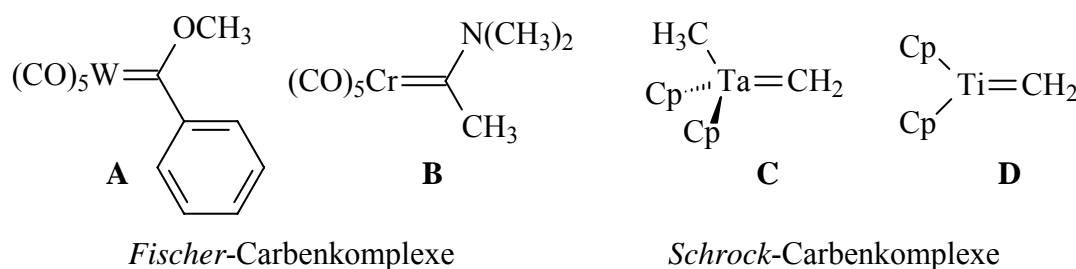


Abb. B-1: Beispiele für klassische Fischer- und Schrock-Carbenkomplexe

Die beiden Carbenkomplextypen unterscheiden sich grundlegend in ihrem Reaktionsverhalten: So besitzt das Carbenkohlenstoffatom in Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{M}(\text{OR}^1)\text{R}^2$ aufgrund des stark elektronenziehenden Charakters des Pentacarbonylmetallfragments einen ausgeprägt elektrophilen Charakter, während ein typisches *Schrock*-Carben eine nucleophile Natur besitzt.

Eine Beschreibung der Metall-Carbenbindung kann durch verschiedene Resonanzstrukturen entsprechend der Valenzstruktur- (*Valence Bond*-, VB-) Theorie¹⁴ erfolgen (Abb. B-2).

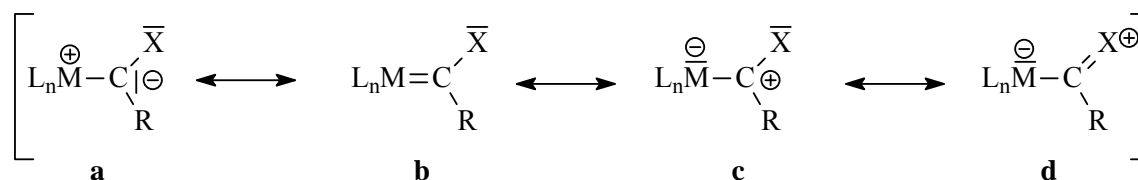


Abb. B-2: Resonanzstrukturen von Carbenkomplexen

Die (bzgl. des Carbenkohlenstoffatoms) nucleophile Resonanzstruktur **a** beschreibt eine Bindung zwischen einem dianionischen Carbenliganden CXR^{2-} (der somit als Vier-Elektronen-Donor betrachtet wird) und einem L_nM^{2+} -Metallfragment. Die elektrophile Resonanzstruktur **c** dagegen repräsentiert den σ -Hinbindungsanteil der Bindung zwischen neutralem Carbenligand und Zentralmetall, die neutrale Struktur **b** kommt durch die zusätzliche π -Rückbindung zustande. Durch Struktur **d** schließlich lässt sich die Stabilisierung durch Heteroatoms substituenten am Carbenliganden verdeutlichen; sie erklärt auch die im Vergleich zu entsprechenden Einfachbindungen verkürzten C-X-Bindungslängen sowie die eingeschränkte Rotation um die C-X-Bindung, welche

¹⁴ a) L. Pauling *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Nachdruck der 3. verb. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976; b) C. A. Coulson *Die chemische Bindung*, Hirzel, Stuttgart 1969.

besonders bei Aminocarbenkomplexen durch Auftreten von *E/Z*-Isomerie zur Geltung kommt.

Die Klassifizierung eines Carbenkomplexes als *Schrock*- oder *Fischer*-Carbenkomplex erfolgt entsprechend der Gewichtung der einzelnen Grenzstrukturen. Während für Carbenkomplexe vom *Schrock*-Typ die Resonanzen **a** und **b** dominieren, Struktur **c** hingegen nur eine untergeordnete Rolle spielt,¹⁵ sind die Strukturen **c** und **d** bei *Fischer*-Carbenkomplexen von herausragender Bedeutung.

Die Einteilung der Carbenkomplexe in *Fischer*- und *Schrock*-Komplexe betont vielleicht zu sehr ihre Unterschiede und zu wenig ihre Gemeinsamkeiten, wie z. B. eine Metall-Kohlenstoff-Bindung vom Bindungsgrad größer als eins. Auch ist aufgrund der immens angewachsenen Anzahl heutzutage bekannter Carbenkomplexe eine solch lapidare Klassifizierung u. U. problematisch, da nicht spezifisch genug, so daß eine alternative Einordnung über die σ -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften des Metallzentrums unter Einbeziehung der übrigen Liganden vorgeschlagen wurde:¹⁶ Die Stabilität eines Komplexes nimmt mit der Fähigkeit des Metallatoms zur Aufnahme der σ -Elektronen vom Carbenkohlenstoffatom ab, woraus wiederum eine zunehmende Reaktivität resultiert. Ob der Carbenkohlenstoff nucleophile oder elektrophile Eigenschaften besitzt, hängt vom Ausmaß der π -Bindung zum Metall und zu den Substituenten am Carben-C-Atom ab. Einige Komplexe liegen zwischen den beiden Extremen und verhalten sich in manchen Reaktionen als Nucleophile, in anderen wiederum als Elektrophile.¹⁷

Eine alternative Unterscheidung von Übergangsmetallcarbenkomplexen kann auch unter Einbeziehung der Ligandenfeld-Theorie¹⁸ durch Betrachtung der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen sowohl am Metall als auch am Carben¹⁹ vorgenommen werden. Ein schwaches Ligandenfeld führt zu einem high-spin-Zustand des Metalls, ein starkes hingegen zu einem low-spin-Zustand. Im Falle von Zentrallatomen mit d^6 -Konfiguration resultiert bei einem Ligandenfeld mit oktaedrischer Symmetrie für den low-spin-Fall eine $t_{2g}^4 e_g^2$ -Elektronenkonfiguration mit vier ungepaarten Elektronen, für den high-spin-Fall

¹⁵ *Ab-initio*-Rechnungen von Carbenkomplexen der *Schrock*-Typen **III** und **IV**: a) T. R. Cundari, M. S. Gordon *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5231; b) T. R. Cundari, M. S. Gordon *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 539.

¹⁶ a) A. K. Rappé, W. A. Goddard III *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3966; b) A. K. Rappé, W. A. Goddard III *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448; c) T. E. Taylor, M. B. Hall *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576; d) E. A. Carter, W. A. Goddard III *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1485; e) E. A. Carter, W. A. Goddard III *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2180, 4746.

¹⁷ M. A. Gallop, W. R. Roper *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.

¹⁸ J. H. van Vleck, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 803, 807.

¹⁹ G. Frenking, N. Fröhlich *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.

eine t_{2g}^6 -Konfiguration, in der alle d-Elektronen paarweise vorliegen.²⁰ Carbene mit einem Heteroatom wie Sauerstoff oder Stickstoff liegen prinzipiell im Singulett-Zustand vor, ohne einem solchen hingegen eher im Triplett-Zustand. Somit ergeben sich Kombinationsmöglichkeiten zu den vier Carbenkomplex-Typen **I** – **IV**²¹ (Abb. B-3).

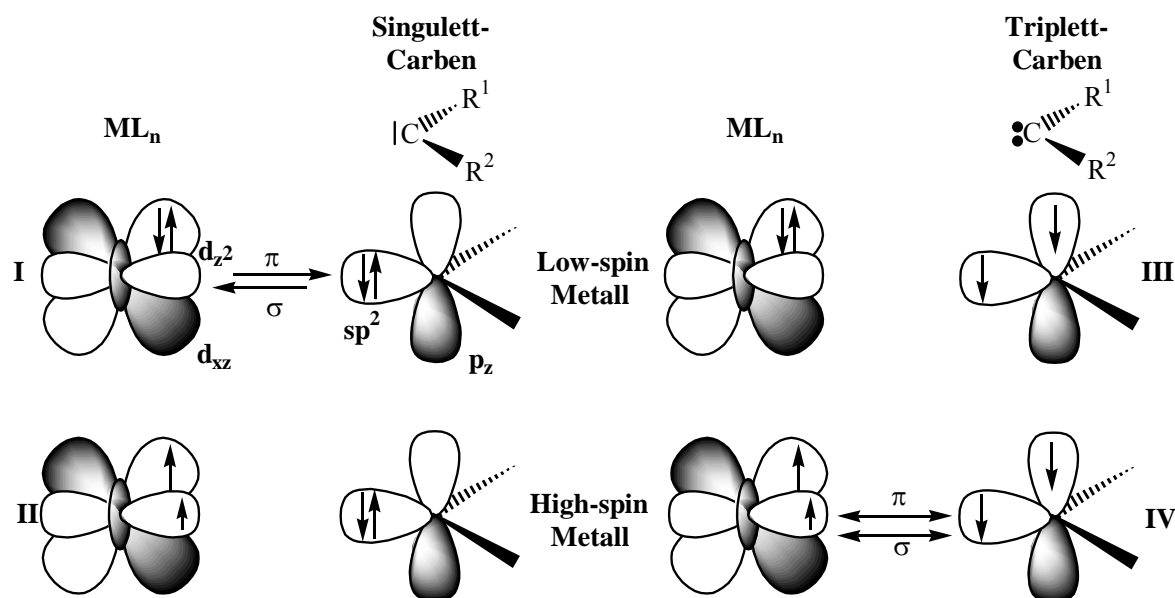


Abb.B-3: Ligandenfeldtheoretisches Bindungsmodell für Übergangsmetallcarbenkomplexe: Kombinationen von low-spin/high-spin-Zustand des Metallatoms mit Singulett-/Triplett-Zustand des Carbens führt zu den Carbenkomplex-Typen **I** – **IV**

Klassische *Fischer*-Carbenkomplexe wie **A** und **B** entsprechen dem Typ **I**, die Elektronenverteilung in der Metall-Carben-Bindung besitzt folglich einen stark dativen²² Charakter:²³ Das Elektronenpaar im σ -Orbital des Carbenliganden kann für eine σ -Bindung zum Metall verwendet werden, während aus den besetzten d-Orbitalen des Metallatoms Elektronendichte in das unbesetzte p_π -Orbital delokalisiert wird, wodurch formal eine Kohlenstoff-Metall-Doppelbindung entsteht; hierbei überwiegt der σ -Hinbindungsanteil dem π -Rückbindungsanteil, wodurch die elektrophile Natur des Carben-

²⁰ Analog hierzu büßen auch nach der MO-Theorie die fünf d-Orbitale ihre Entartung teilweise ein und bilden zwei Sätze von e_g -Symmetrie ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) und t_{2g} -Symmetrie (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}).

²¹ F. Zaragoza-Dörwald *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, VCH, Weinheim, **1999**.

²² Zur Unterscheidung zwischen dativer und kovalenter Bindungen: A. Haaland *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017.

²³ a) T. E. Taylor, M. B. Hall *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576; b) M. B. Hall in *Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry* (Ed.: A. Veillard), Reidel, Dordrecht **1986**, 319.

Kohlenstoffs erklärt werden kann.²⁴ Der Bindungsgrad der M-C-Bindung ist wenig größer als eins, deren Bindungslänge zwischen den Werten für die entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen. Das Carben-Kohlenstoffatom ist trigonal-planar konfiguriert, seine Hybridisierung annähernd sp^2 .²⁵

Klassische *Schrock*-Carbenkomplexe wie **C** und **D** lassen sich dem Typ **IV** zuordnen: hier ist die Metall-Carben-Bindung hauptsächlich kovalenter Natur, deren Polarität schwächer ausgeprägt, wobei nun der π -Rückbindungsanteil den σ -Rückbindungsanteil leicht dominiert, was somit ein nucleophiles Carben-Zentrum zur Folge hat.

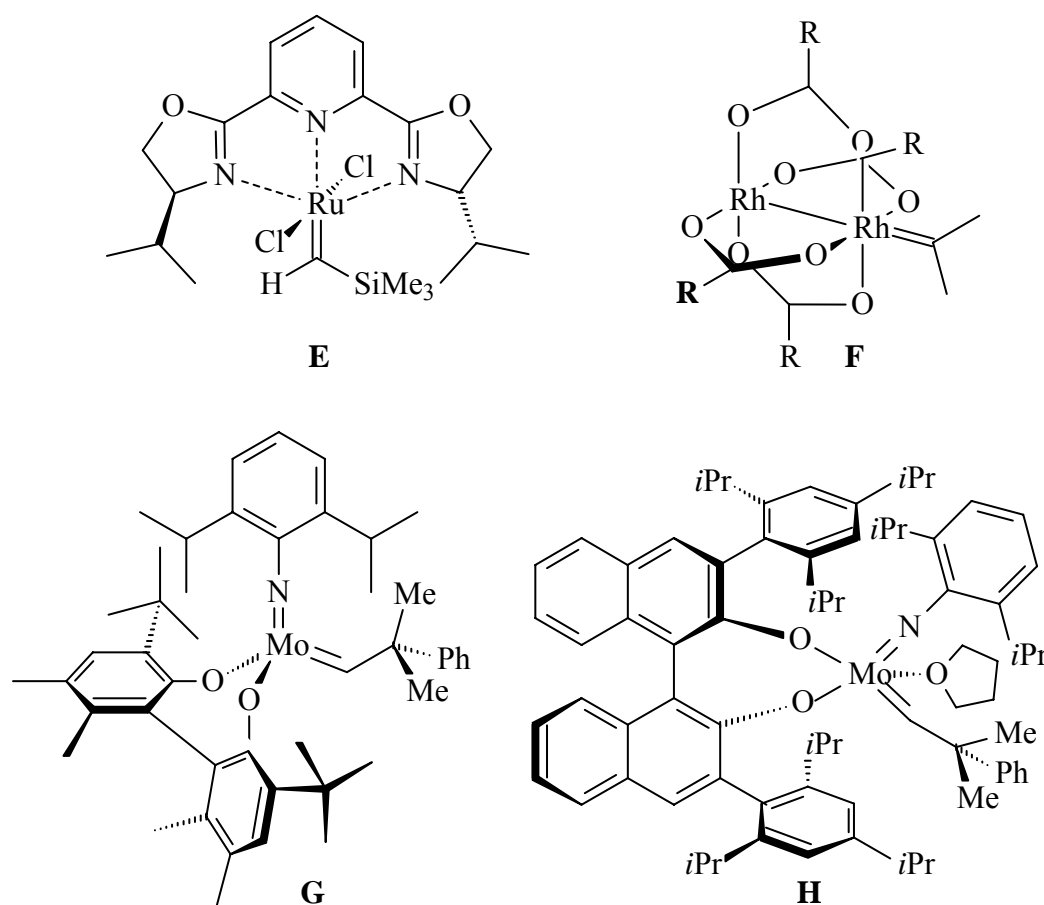


Abb. B-4: Beispiele für Carbenkomplexe des Typs **II** (Komplex **E**) und **III** (Komplexe **F-H**)

²⁴ Dichtefunktionaltheoretische Untersuchung verschiedener Pentacarbonylcarbenchromkomplexe der Form $(CO)_5Cr=CR^1R^2$: H. Jacobsen, T. Ziegler *Organometallics* **1995**, *14*, 224.

²⁵ Weitere theoretische Abhandlungen über *Fischer*-Carbenkomplexe: Erste Computer-basierte theoretische Arbeiten über Chromcarbenkomplexe der Form $(CO)_5Cr=CR^1R^2$, anhand der *Fenske-Hall*-Methode: a) T. F. Block, R. F. Fenske, C. P. Casey *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 441; b) T. F. Block, R. F. Fenske *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 235; Erste *ab-initio*-Studien über $(CO)_5CrMe(OMe)$: c) H. Nakatsuji, J. Ushio, S. Han, T. Yonezawa *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 426; d) H. Nakatsuji, J. Ushio, T. Yonezawa *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, C1; MNDO-Rechnungen von $(CO)_5Cr=CX_2$ (X = H, Cl): e) I. A. Abronin, N. A. Avdyuhina, L. V. Morozova, G. K.-I. Magomedov *J. Mol. Struct.* **1991**, *228*, 19; *Ab-initio*-CASSCF-Kalkulationen über $(CO)_5Mo=CH_2$ f) A. Márquez, J. F. Sanz *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2903.

Komplexe vom Typ **II** und **III** (Abb. B-4) besitzen Eigenschaften zwischen den beiden Extremen des klassischen *Fischer*- und *Schrock*-Typs, wobei Typ **II**-Komplexe wie Verbindung **E** aufgrund eines elektrophilen Carbenkohlenstoffatoms eher den *Fischer*-Carbenkomplexen zugeordnet werden, dabei allerdings meist eine wesentlich geringere Stabilität besitzen als Komplexe vom Typ **I**. Resultierend aus einer äußerst geschwächten Metall-Carben-Bindung weisen sie in ihrem chemischen Verhalten erhebliche Ähnlichkeiten mit freien Carbenen auf. So besitzt der mit einem chiralen terdentaten Bis(oxazolinyl)pyridin-Liganden (Pybox-Liganden)²⁶ komplexierte Trimethylsilylcarbenrutheniumkomplex **E** eine hohe katalytische Aktivität bei stereoselektiven Umsetzungen mit α -Diazoessigsäurethylester wie Dimerisierung und Cyclopropanierung.²⁷ Komplexe vom Typ **III** wie die Verbindung **F-H** ähneln hingegen mehr den klassischen *Schrock*-Komplexen. Die Rolle von Typ **III**-Carbenkomplexen als (Prä-)Katalysatoren in homogenkatalytischen Metathese-Reaktionen,^{28,29} so z.B. der Molybdänkomplexe **G** und **H** in enantioselektiven Varianten,³⁰ hat wesentlich zur Aktualität dieser Substanzklasse beigetragen.

Eine weitere Möglichkeit, zumindest teilweise die Unterschiede im Reaktionsverhalten typischer *Fischer*- und *Schrock*-Carbenkomplexe zu verstehen, eröffnet das von *R. Hoffmann* zur heutigen Reife gebrachte Isolobal-Konzept³¹ (Abb. B-5). Nach ihm sind zwei Fragmente isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, ungefähre Energie und Gestalt ihrer Grenzorbitale ähnlich sind und sie in diesen die gleiche Zahl von Elektronen enthalten. Da dies auf das Pentacarbonylmetallfragment in *Fischer*-Carbenkomplexen und das Sauerstoffatom einer Carbonyl-Gruppe zutrifft, können diese Carbenkomplexe je nach

²⁶ a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh *Organometallics* **1989**, *8*, 846; b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh *Organometallics* **1991**, *10*, 500; c) H. Nishiyama, M. Horihata, T. Hirai, S. Wakamatsu, K. Itoh *Organometallics* **1991**, *10*, 2706.

²⁷ S.-B. Park, H. Nishiyama, Y. Itoh, K. Itoh *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 1315.

²⁸ Übersichten: a) A. Fürstner, in *Topics in Organometallic Chemistry: Alkene Metathesis in Organic Synthesis* (Ed.: A. Fürstner), Springer, Berlin **1998**, Vol. 13, 37; b) M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; c) A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; d) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145; e) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740; f) S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; g) B. Schmidt, J. Hermanns, in *Topics in Organometallic Chemistry: Metal Carbenes in Organic Synthesis* (Ed.: K. H. Dötz), Springer, Berlin **2004**, Vol. 13, 223; h) J. Mulzer, *ibid.*, 269; i) T. J. Katz *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3070; j) J. Prunet, L. Grimaud in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II, Vol. 1* (Ed.: A. R. Katritzky, R. J. K. Taylor), Elsevier, Oxford, **2005**, 669; k) K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564.

²⁹ Eine umfassende Abhandlung der Metathesereaktionen und ihrer Anwendungen: *Handbook of Metathesis, Vol. 1, 2 & 3* (Ed.: R. H. Grubbs), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

³⁰ a) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945; b) S. A. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J. Bonitatebus Jr., J. H. Houser, A. H. Hoveda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1500.

³¹ a) R. Hoffmann *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725 (Nobel-Vortrag); b) F. G. A. Stone *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85.

Heteroatom am Carbenzentrum als Analoga von Carbonsäureestern, Amiden oder Thioestern aufgefasst werden. Alkylidenkomplexe vom *Schrock*-Typ hingegen sind isolobalanalog zu den bei der *Wittig*-Reaktion³² zum Einsatz kommenden Phosphoryliden und finden daher häufig als Alkylidentransferreagentien, deren bedeutendster Vertreter der als *Tebbe*-Reagenz³³ bekannte Titancarbenkomplex **D** ist, das als Methylen-Überträger auf Carbonsäureester benutzt wird, bei organischen Synthesen Anwendung.

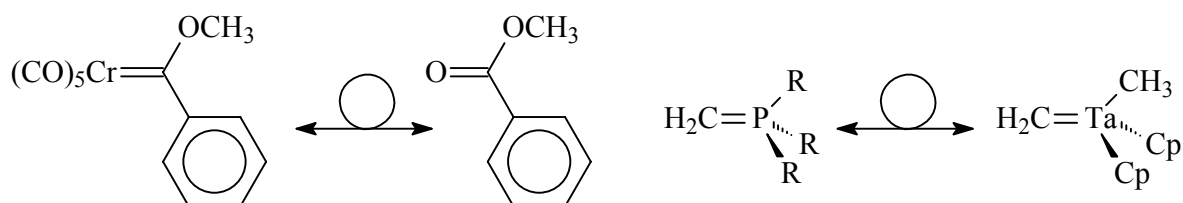


Abb. B-5: Isolobalanalogie bei Carbenkomplexen

2 Fischer-Carbenkomplexe

2.1 Synthese von Fischer-Carbenkomplexen

Zur Synthese von *Fischer*-Carbenkomplexen der Metalle der 6. Nebengruppe haben sich hauptsächlich zwei Synthesewege etabliert, die beide vom kristallinen und luftstabilen Metallhexacarbonyl ausgehen und unter den Namen ihrer jeweiligen Entwickler geläufig sind.

Die ältere der beiden Methoden, die bereits bei der ersten gezielten Synthese eines Übergangsmetallcarbenkomplexes angewandten *Fischer*-Route,^{12,34} beginnt mit dem nucleophilen Angriff einer Organolithiumverbindung an einem der Carbonylliganden des Hexacarbonyls. Das dadurch gebildete anionische, stark nucleophile Acylmetallat wird durch anschließende Alkylierung am Sauerstoffatom in den entsprechenden Alkoxy-carbenkomplex überführt. Da hierfür jedoch nur harte³⁵ Alkylierungsmittel, z. B. als Methylierungsmittel Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) oder

³² G. Wittig, G. Geißler *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 44, 580.

³³ F. N. Tebbe, G. W. Parsall, G. S. Reddy *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611.

³⁴ a) E. O. Fischer, A. Maasböl *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2445; b) R. Aumann, E. O. Fischer *Angew. Chem.* **1967**, 79, 900.

³⁵ Zum Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip) siehe: R. G. Pearson *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.

Trimethyloxoniumtetrafluoroborat (Methyl-*Meerwein*-Salz)³⁶ verwendet werden können, ist über diese klassische Variante der *Fischer*-Route (Abb. B-6, Route **A**) die Synthese einer Vielzahl von Carbenkomplexen mit strukturell komplexen Alkoxy substituenten nicht möglich. Da auch der Alkoxy-Alkoxy-Austausch als extrem langsamer und nur unter starken Nebenreaktionen ablaufender Prozeß ungeeignet ist, wurde, wiederum von *Fischer*, für die Darstellung solcher Alkoxy carbenkomplexe eine modifizierte Variante³⁷ entwickelt (Abb. B-6, Route **B**), bei der das Acylmetallat zunächst mittels Zugabe von Tetramethylammoniumbromid anstelle eines Alkylierungsmittels in das Ammoniumsalz überführt wird, welches als bemerkenswert stabile Verbindung in größerem Maßstab isoliert und längere Zeit zersetzungsfrei gelagert werden kann. Die Zugabe eines Säurechlorids (meist Pivaloylchlorid) oder von Acetylbromid führt jedoch *in situ* zur Bildung eines äußerst reaktiven Acyloxycarbenkomplexes, welcher auch mit strukturell anspruchsvollen Alkoholen glatt und in bemerkenswert guten Ausbeuten zum Alkoxy carbenkomplex reagiert. Die Anwendung dieser modifizierten Variante der *Fischer*-Route erlaubt bei Rückgriff auf chirale Alkohole aus dem *chiral pool* wie Terpene oder Zucker somit die Synthese optisch aktiver Alkoxy carbenkomplexe.³⁸ Die als chirale Auxiliare fungierenden Alkoxygruppen besitzen bei Umsetzungen dieser Komplexe oftmals eine bemerkenswert effiziente asymmetrische Induktion, resultierend in oftmals hervorragenden Stereoselektivitäten. Ebenfalls über diese Methode lassen sich optisch aktive Tetracarbonylimidazolidinon- und Oxazolidinonkomplexe synthetisieren, die sich ebenfalls für den Einsatz in asymmetrische Synthesen eignen.³⁹

³⁶ R. Aumann, E. O. Fischer *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 954.

³⁷ a) E. O. Fischer, T. Selmejr, F. R. Kreißl *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2947; b) M. F. Semmelhack, J. J. Bozell *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2931.

³⁸ a) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1451; b) J. Barluenga, J. M. Montserrat, J. Flórez, S. García-Granda, E. Martín *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 236; c) K. H. Dötz, C. Stinner, M. Nieger *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2535; d) K. H. Dötz, C. Stinner *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 1751.

³⁹ Review: W. D. Wulff *Organometallics* **1998**, *17*, 3116.

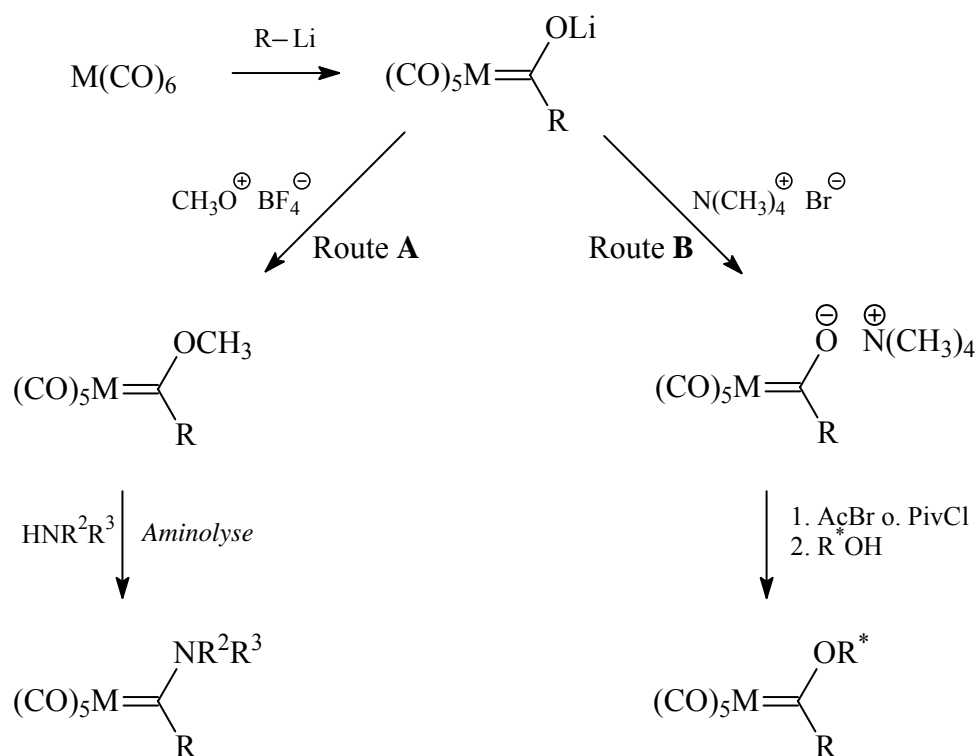


Abb. B-6: Synthese von Fischer-Carbenkomplexen nach der Fischer-Route

Anders als der Austausch zweier Alkoxygruppen verläuft der Alkoxy-Amino-Austausch in der Regel äußerst schnell unter sehr milden Bedingungen bei sehr guten Ausbeuten, so daß durch Aminolyse von Alkoxy-carbenkomplexen mit primären ebenso wie mit vielen sekundären Aminen leicht achirale⁴⁰ sowie optisch aktive⁴¹ acyclische Aminocarbenkomplexe gewonnen werden können (Abb. B-6).

Die zweite der beiden Standardmethoden für die Synthese von Fischer-Carbenkomplexen stellt die Abwandlung eines von K. Öfele vorgestellten Syntheseweges für Cyclopropenylidenkomplexe aus Carbonylmetallaten und geminalen Dichloriden⁴² dar; sie wurde für Alkoxy-carbenkomplexe von M. F. Semmelhack,⁴³ für Aminocarbenkomplexe

⁴⁰ a) U. Klabunde, E. O. Fischer *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7141; b) H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckel, C. G. Kreiter *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 367; c) E. O. Fischer, M. Leupold *Chem. Ber.* **1972**, 105, 599; d) D. B. Grotjahn, K. H. Dötz *Synlett* **1991**, 6, 381; e) M. A. Schwindt, J. R. Miller L. S. Hegedus *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 143; f) C. F. Bernasconi, C. Whitesell, R. A. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 56, 4917.

⁴¹ a) K. H. Dötz, R. Weber *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1635; b) B. A. Anderson, W. D. Wulff, A. Rahm *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4602; c) C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 279; d) E. Licandro, S. Maiorana, L. Capella, R. Manzotti, A. Papagni, B. Vandoni, A. Albinati, S. H. Chuang, J.-R. Hwu *Organometallics* **2001**, 20, 485.

⁴² a) K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1032; b) C. W. Rees, E. von Angerer *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 420.

⁴³ M. F. Semmelhack, G. R. Lee *Organometallics* **1987**, 6, 1839.

von L. S. Hegedus^{40e,44} entwickelt und ist entsprechend mit dem Namen dieser beiden Wissenschaftler verbunden (Abb. B-7). Auch bei dieser Variante beginnt die Synthese mit dem Metallhexacarbonyl, jedoch wird hier - komplementär zur *Fischer*-Route - durch Reduktion mit Natriumnaphthalid oder, besser, Kaliumgraphit C_8K das stark *nucleophile* Pentacarbonylmetallat(-II) erzeugt, welches durch Umsetzung mit einem Säurechlorid und anschließender Alkylierung des dabei entstehenden Acylmetallats mit einem harten Alkylierungsmittel, meist *Meerwein*-Salz, den entsprechenden Alkoxy-carbenkomplex liefert. Bei Reaktion mit Säureamiden wird die Aminofunktion hingegen nicht substituiert, vielmehr entsteht ein mit den Edukten im Gleichgewicht stehendes tetraedrisches Intermediat, welches sich durch Deoxygenierung mittels Trimethylsilylchlorid TMSCl in

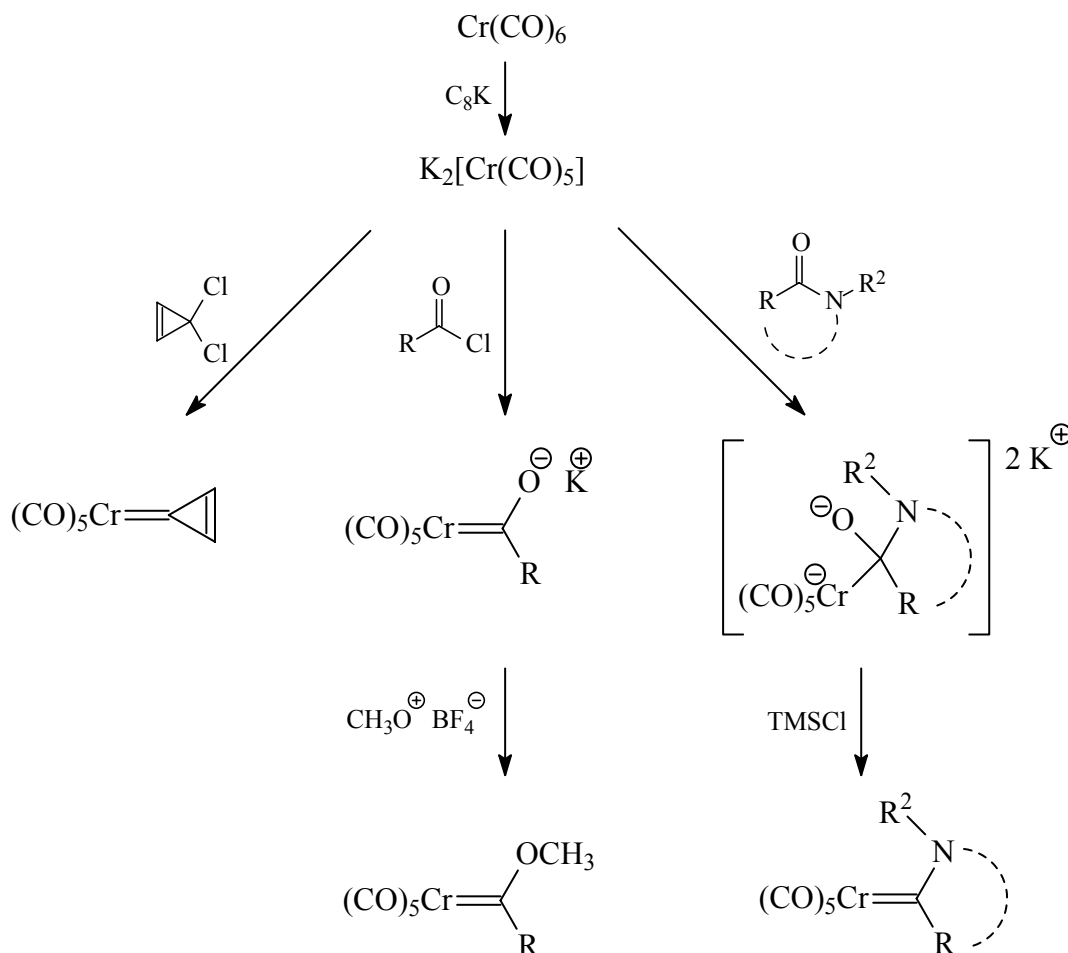


Abb. B-7: Synthese von Fischer-Carbenkomplexen nach Öfele (links), Hegedus (Mitte) und Semmelhack (rechts)

⁴⁴ a) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus *Organometallics* **1988**, 7, 702; b) M. A. Schwindt, T. Lejon, L. S. Hegedus *Organometallics* **1990**, 9, 2814.

den Aminocarbenkomplex überführen lässt; bei analogen Umsetzungen von Lactamen sind somit cyclische Aminocarbenkomplexe darstellbar.

Ein wesentlicher Vorteil dieses Syntheseweges ist, daß hier die bei der *Fischer*-Route durch den Einsatz stark basischer sowie nucleophiler Lithiumorganylen auftretenden äußerst harschen Bedingungen vermieden werden, wodurch durch Tolerierung einer wesentlich größeren Anzahl funktioneller Gruppen die Carbenkomplex-Produktpalette bedeutend vergrößert wird; allerdings führt auch die nicht unerhebliche Basizität der Acylmetallate zu einer Beschränkung der einsetzbaren Substrate.⁴⁵

Die Synthese cyclischer Alkoxy-carbenkomplexe (2-Oxacycloalkylidenkomplexe) aus Lactonen über die Dianion-Route gelingt nicht, da es anstelle der Carben-Funktionalisierung zur Ringöffnung kommt;⁴⁴ doch führt die Anwendung anderer Synthesestrategien zum Erfolg, teilweise bei sehr milden Bedingungen unter völliger Vermeidung basischer Bedingungen. So gelingen z. B. Ringschlussmetathesen (RCM) an acyclischen Vorläufer-Alkoxy-carbenkomplexen bei Raumtemperatur (Abb. B-8).⁴⁶ Die Darstellung von 2-Oxacyclo-pentylidenkomplexen wird ausführlich in Kap. B.3 bzw. die ihrer kohlenhydratfunktionalisierten Derivate in Kap. C.2 beschrieben.

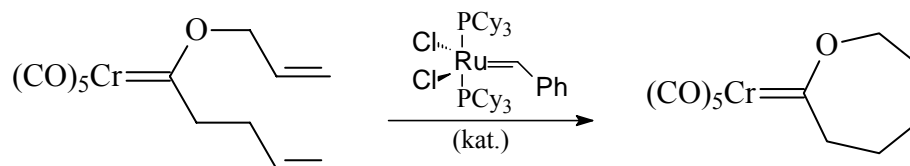


Abb. B-8: Synthese cyclischer Alkoxy-carbenkomplexe durch Ringschlussmetathese

Für die Darstellung von Chromcarbenkomplexen ohne Heteroatom-Stabilisierung lassen sich Diazoverbindungen verwenden, die unter Abspaltung von elementarem Stickstoff einen nur schwach an ein Pentacarbonylchromfragment gebundenen Liganden (z.B. Cycloocten) substituieren können. Aufgrund der nur geringen Stabilität dieser Carbenkomplexe werden sie meist *in situ* hergestellt und sofort weiter umgesetzt.⁴⁷ Für

⁴⁵ a) K. H. Dötz, M. Klumpe, M. Nieger *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 691; b) M. Klumpe *Diplomarbeit*, Bonn, **1995**.

⁴⁶ a) C. A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Yeannin *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 576; b) C. P. Casey, N. L. Hornung, W. P. Kosar *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4908; c) J. Sültemeyer, K. H. Dötz, H. Hupfer, M. Nieger *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 26; d) J. Sültemeyer, *Dissertation*, Bonn, **2000**.

⁴⁷ a) J. Pfeiffer, K. H. Dötz *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2984; b) J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011.

verschieden katalytische Prozesse wird das Auftreten nicht-stabilisierter *Fischer*-Carbenkomplexe der 6. Nebengruppe als Intermediate im Katalysezyklus angenommen.⁴⁸

Schließlich sei hier noch ein weiterer, seltener beschrittener Weg zur Synthese von durch zwei Heteroatome stabilisierte *Fischer*-Carbenkomplexen erwähnt, der aus der nucleophilen Addition einer Spezies NuH an einen Isonitrilkomplex (Isocyanidkomplex) besteht. Hierdurch konnten cyclische Dithio- und Diaminocarbenkomplexe⁴⁹ ebenso wie Alkoxyaminocarbenkomplexe⁵⁰ dargestellt werden.

2.2 Reaktionen und Synthesepotential von *Fischer*-Carbenkomplexen

Fischer-Carbenkomplexe besitzen eine wesentlich größere Anwendungsbreite^{21,40,41,51} als *Schrock*-Carbenkomplexe. Sie zeichnet aus, daß sie bei gleichem Substituententyp je nach den Reaktionspartnern und den gewählten äußeren Bedingungen ein weites Spektrum an Produkttypen liefern können, und dies bei geeigneter Wahl aller Variablen in der Regel

⁴⁸ a) K. Maeyama, N. Iwasawa *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1928; b) K. Maeyama, N. Iwasawa *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1344; c) N. Iwasawa, M. Shido, H. Kusama *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5815; d) T. Miura, N. Iwasawa *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 518; e) K. Ohe, T. Yokoi, K. Miki, F. Nishino, S. Uemura *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 526; f) K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260; g) H. Kusuma, J. Takaja, N. Iwasawa *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11592; h) H. Kusuma, H. Yamabe, N. Iwasawa *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2569; i) N. Iwasawa, T. Miura, K. Kiyota, H. Kusama, K. Lee, P. H. Lee *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4463; j) T. Miura, K. Kiyota, H. Kusama, K. Lee, P. H. Lee, N. Iwasawa *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1725; k) K. Miki, T. Yokoi, F. Nishino, Y. Kato, Y. Washitake, K. Ohe, S. Uemura *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1557.

⁴⁹ W. P. Fehlhammer, G. Beck *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105.

⁵⁰ a) F. E. Hahn, M. Tamm *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 842; b) F. E. Hahn, M. Tamm *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, C11; c) F. E. Hahn, M. Tamm, T. Lügger *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1419; d) F. E. Hahn, M. Tamm *Organometallics* **1995**, *14*, 2597; e) C. Y. Liu, D. Y. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu *Organometallics* **1996**, *15*, 1055.

⁵¹ Übersichten: a) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**; b) K. H. Dötz *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1689; c) K. H. Dötz *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; d) K. H. Dötz in *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field* (Eds.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin **1987**; e) W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (Ed.: L. S. Liebeskind), JAI, London **1989**, 209; f) K. H. Dötz *New J. Chem.* **1990**, *14*, 433; g) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford **1991**, Vol. 5, 1065; h) H.-U. Reißig in *Organic Synthesis Highlights* (Eds.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig), VCH, Weinheim **1991**, 168; i) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon: New York **1995**, Vol. 12, 549; j) D. F. Harvey, D. M. Sigano *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271; k) A. de Meijere *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 61; l) J. Barluenga *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543; m) R. Aumann, H. Nienaber *Adv. Organomet. Chem.* **1997**, *41*, 161; n) R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, O. Meyer *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2545; o) R. Aumann *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 17; p) A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4124; q) J. W. Herndon (Guest Ed.) *Carbene Complexes in Organic Chemistry, Tetrahedron* **2000**, *56*, 4893; r) K. H. Dötz, A. Minatti in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), VCH, Weinheim **2004**, Vol. 1, 397; s) J. Barluenga, J. Santamaría, M. Tomás *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2259; t) K. H. Dötz (Ed.) *Metal Carbenes in Organic Synthesis, Topics in Organometallic Chemistry*, Springer, Heidelberg **2004**.

jeweils hochselektiv. Ebenso führt eine lediglich geringe Differenzierung des Carbenliganden häufig zu einer Änderung des Produkttyps, auch dies meist mit hoher Selektivität. Da Verbindungen dieses Komplextyps darüber hinaus trotz ihrer Reaktionsfreudigkeit meist auch leicht zugänglich und relativ komfortabel handhabbar sind, konnten sie sich, nach eher mäßigem Interesse in der ersten Dekade nach ihrer Entdeckung, als unentbehrliche Bausteine in eleganten Synthesestrategien im Bereich der Organischen Chemie etablieren.

Die mannigfaltigen Möglichkeiten der verschiedenartigster Umsetzungen von *Fischer*-Carbenkomplexen läßt sich bereits durch eine grobe Skizzierung ihres Reaktivitätsmusters andeuten (Abb. B-9).

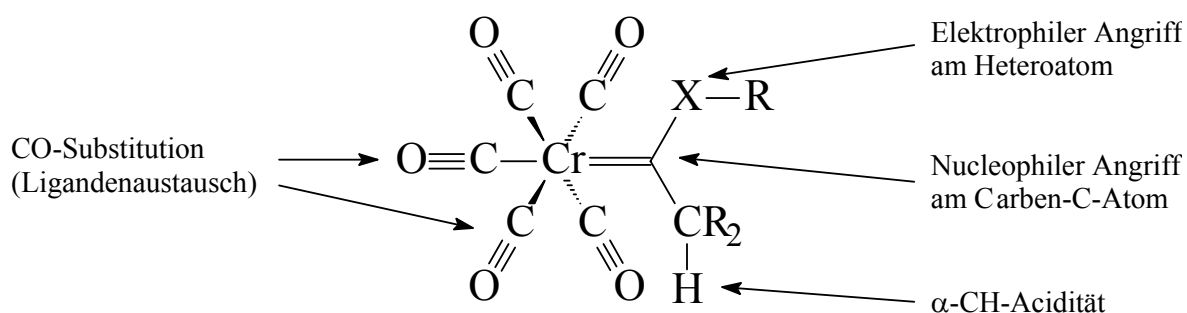


Abb. B-9: Synthesepotential von Fischer-Carbenkomplexen

2.2.1 Ligandenmodifikation unter Erhalt der Carbenstruktur

Entsprechend ihrer Isolobalanalogie zu Carbonsäureestern lassen sich die Carbenliganden von Pentacarbonylalkoxycarbenkomplexen von Metallen der Chrom-Gruppe auf vielfältige Art und Weise modifizieren. Dabei ist die durch den stark elektronenziehenden Effekt des Pentacarbonylmetallfragments hervorgerufene Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms höher als in jeder Carbonylgruppe,⁵² so daß bestimmte Reaktionen im Vergleich zum entsprechenden organischen Ester wesentlich schneller und unter milderer Bedingungen ablaufen bzw. überhaupt erst möglich werden.

Ein typisch esteranaloges Merkmal sind die über einen Additions/Eliminierungsmechanismus verlaufenden nucleophilen Substitutionen am

⁵² Der elektrophile Charakter der Carbenzentrens wird auch durch die starke Entschirmung des an das Carbenkohlenstoffatom gebundenen Protons im Komplex $(CO)_5CrC(NMe_2)H$ illustriert (10.86 ppm, in $CDCl_3$): B. Cetinkaya, M. F. Lappert, K. Turner *Chem. Comm.* **1972**, 851.

Carben-C-Atom von Alkoxy-carbenkomplexen durch Amine,^{40,41} Thiole⁵³ und sogar Selenole⁵⁴ sowie Alkyllithium-Verbindungen.⁵⁵ So lassen sich, wie bereits im Kap.B.2.1 erwähnt, unter äußerst milden Bedingungen durch Aminolyse von Methoxycarbenkomplexen mit Ammoniak bzw. primären oder sekundären Aminen Aminocarbenkomplexe gewinnen.

Bei Reaktion mit nucleophilen Mehrfachbindungssystemen⁵⁶ wie Alkoxyacetylenen, Isocyaniden, Enaminen und Cyanamiden folgt der primären Addition eine Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung; mit Inaminen erfolgt die Bildung von Alkenylcarbenkomplexen unter stereoselektiver Verknüpfung der C=C-Doppelbindung mit überwiegender oder gar ausschließlicher *E*-Konfiguration (Abb. B-10).

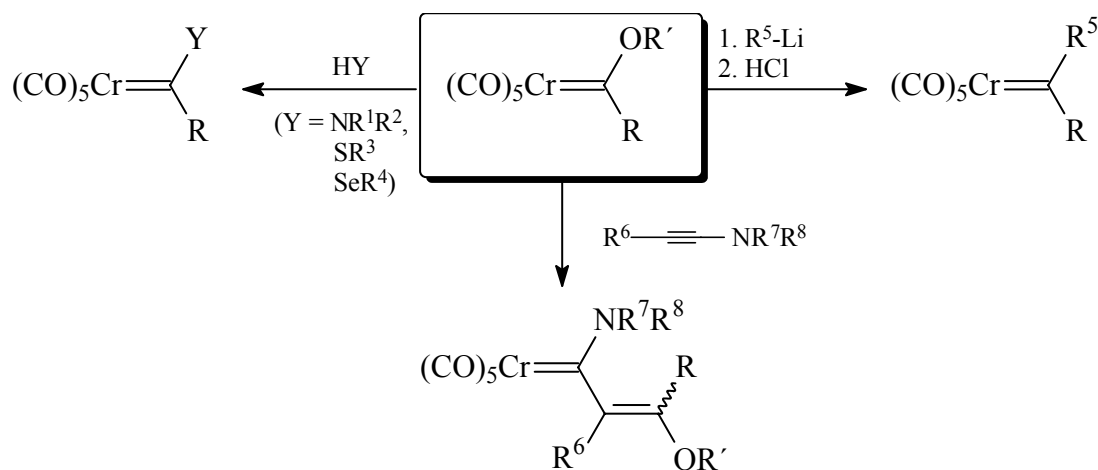


Abb. B-10: Modifizierung des Carbenliganden, beginnend mit einer nucleophilen Addition an den Carbenkohlenstoff

Weiterhin besitzen, im Einklang mit dem Isolobalkonzept, gesättigte Pentacarbonylalkoxy- ebenso wie Aminocarbenkomplexe von Metallen der Chrom-Gruppe eine ausgeprägte α -

⁵³ a) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 150; b) C. T. Lam, C. F. Senoff, J. E. H. Ward *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 273; C. F. Bernasconi, G. S. Perez *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12441.

⁵⁴ E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, C. G. Kreiter, J. Müller *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3910.

⁵⁵ Beispiele: a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5833; b) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127; c) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank, G. Huttner *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656.

⁵⁶ a) K. H. Dötz *Chem. Ber.* **1972**, *110*, 78; b) K. H. Dötz, I. Pruskil *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 2059; c) K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 489; d) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7282; e) H. Fischer, K. H. Dötz *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 193; f) K. H. Dötz, I. Pruskil *Chem. Ber.* **1980**, *114*, 1980; g) H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1980; h) R. Aumann, P. Hinterding *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 213.

CH-Acidität, die - im Falle von Pentacarbonyl(methoxy)methylcarbenchrom(0)⁵⁷ - schon früh anhand eines schnellen dreifachen H/D-Austauschs unter basischen Bedingungen in CH₃OD demonstriert wurde⁵⁸ und erheblich höher⁵⁹ liegen kann als die des organischen Analogons;⁶⁰ so bewegen sich die pK_a-Werte für Alkoxy-carbenkomplexe in einem Bereich zwischen 10.5 und 14.5 (in Wasser : Acetonitril = 1:1). NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen von dementsprechend durch irreversible Deprotonierung von Alkoxy-carbenkomplexen mittels starker Basen⁶¹ erhältlichen α -Anionen stützen die Formulierung dieser Spezies eher als Vinylchromate denn als Carbanionen und verdeutlichen die hohe Polarisierung der C=C-Doppelbindung.⁶² Carbenkomplex-Anionen lassen sich auf vielfältige Weise zu C-C-Verknüpfungsreaktionen heranziehen (Abb. B-11); aufgrund der Delokalisierung der negativen Ladung auf das Metallcarbonylfragment stellen die korrespondierenden Basen von Alkoxy-carbenkomplexen jedoch nur relativ schwache Nucleophile dar. So gelingt eine effektive α -Alkylierung nicht mit Alkylhalogeniden, sondern nur mit sehr starken Alkylierungsmitteln⁶³ wie z.B. Triflaten, während sich die Anionen der wesentlich weniger aciden Aminocarbenkomplexe glatt auch mit einfachen aliphatischen Elektrophilen wie Iod- oder Bromalkanen alkylieren lassen.^{64,65,66} Allerdings verlaufen unter Phasentransferkatalyse Alkylierungen von Alkoxy-carbenkomplexen mit reaktiven Halogenalkanen ebenfalls erfolgreich.⁶⁷ Eine glatte Alkylierung erfolgt weiterhin mit reaktiven Elektrophilen wie α -Bromoestern und Epoxiden⁶⁸ (siehe dazu auch Kap. B.3), Allyl- und Benzylbromiden⁶² sowie α,β -

⁵⁷ (CO)₅Cr(OCH₃)CH₃ z.B. besitzt in THF die gleiche Acidität wie *p*-Cyanophenol, dessen pK_a-Wert in Wasser ca. 8 beträgt: C. P. Casey, R. L. Anderson *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1230.

⁵⁸ C. G. Kreiter *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 402.

⁵⁹ a) C. F. Bernasconi *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 299; b) C. F. Bernasconi, W. Sun *Organometallics* **1997**, *16*, 1926; c) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5169; d) C. F. Bernasconi, W. Sun, L. Garcia-Río, K. Yan, K. W. Kittredge *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5583; e) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, L. Garcia-Río *Organometallics* **1998**, *17*, 4940; f) C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8632; g) C. F. Bernasconi, M. Ali *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3039.

⁶⁰ So wurde z. B. der pK_a-Wert von Essigsäureethylester in Wasser auf 24.5 (R. G. Pearson, R. L. Dillon *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2439) bzw. auf 26.5 (T. L. Amyes, J. P. Richard *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3129) bestimmt.

⁶¹ Zur Bildung von Enolethern nach reversibler Deprotonierung mit schwachen Basen siehe Kap. B.2.2.3

⁶² C. P. Casey, W. R. Brunsvold *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 309.

⁶³ C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8947.

⁶⁴ a) W. D. Wulff, B. A. Anderson, L. D. Isaacs *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4061; b) D. W. Macomber, P. Madhukar *J. Organomet. Chem.* **1992**, *433*, 279.

⁶⁵ Alkylierung von Aminocarbenkomplexen mit CH₂X₂ (X = Cl, Br) unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen, unter sich anschließender Cyclisierung ähnlich einer Robinson-Anellierung: S. R. Amin, S. S. Sawant, V. G. Puranik, A. Sarkar *Organometallics* **1995**, *14*, 3617.

⁶⁶ Alkylierung von Aminocarbenwolframkomplexen an zum N-Atom α -ständigen C-Atom: C. P. Casey, N. L. Hornung, N. W. Vollendorf *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 375.

⁶⁷ S. R. Amin, A. Sarkar *Organometallics* **1995**, *14*, 547.

⁶⁸ C. P. Casey, R. L. Anderson *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, C28.

ungesättigten Carbonylverbindungen;⁶⁹ letztere reagieren in teilweise sehr guten Ausbeuten auch mit Anionen achiraler sowie chiraler Aminocarbenkomplexe im Sinne einer *Michael-Addition*.^{41b-d} Darüber hinaus sind Bromierungen⁶⁹ deprotonierter Alkoxy-carbenkomplexe ebenso möglich wie Umsetzungen mit Aldehyden, wodurch mit nicht-enolisierbaren Aldehyden wie Benzaldehyd infolge *Aldol-Kondensation* kettenverlängerte Alkenylcarbenkomplexe,^{63,70} in Gegenwart einer *Lewis-Säure* jedoch die *Aldol-Additionsprodukte* erhalten werden.⁷¹ Umsetzungen von Aminocarbenkomplex-Anionen verlaufen dagegen generell ohne *Lewis-Säure-Aktivierung* sogar mit enolisierbaren Aldehyden sowie Ketonen glatt zu den *Aldol-Addukten*,⁷² wobei auch eine diastereoselektive Reaktionsführung gelingt.⁷³

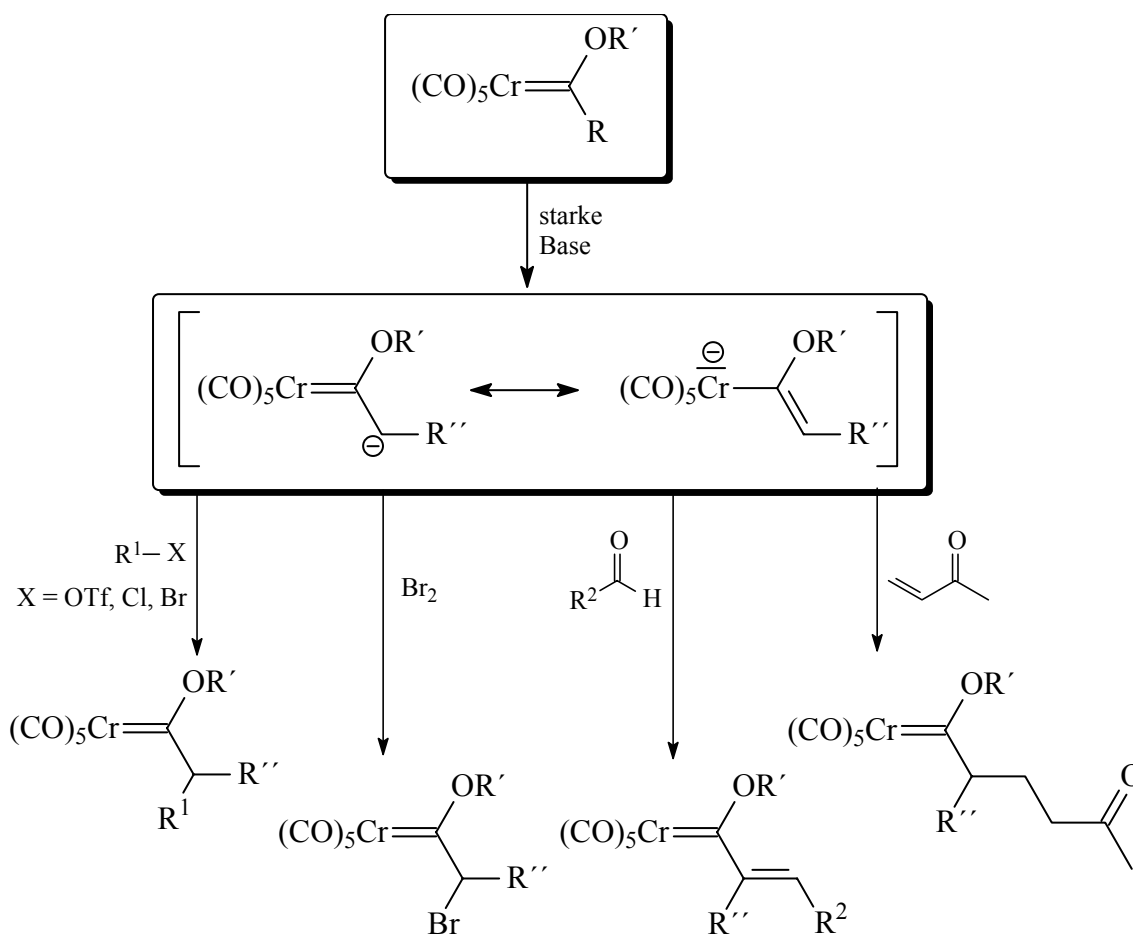


Abb. B-11: α -Deprotonierung von Fischer-Carbenkomplexen und Folgereaktionen

⁶⁹ C. P. Casey, W. R. Brunsvold, M. D. Scheck *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3059.

⁷⁰ C. P. Casey *CHEMTECH* **1979**, 378.

⁷¹ W. D. Wulff, S. R. Gilbertson *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503.

⁷² a) W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5485; b) C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa *Synlett* **1993**, 935.

⁷³ T. S. Powers Y. Shi, K. Wilson, W. D. Wulff, A. L. Rheingold *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882.

In einem von Aumann entwickelten eleganten Eintopfverfahren schließlich binden Alkoxy-carbenkomplexe in etherischer Lösung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Triethylamin und Chlortrimethylsilan selektiv Benzaldehyd zu den grundsätzlich (*E*)-konfigurierten Aldol-Kondensationsprodukten.⁷⁴

Die Stärke des Elektronenzugs des Metallfragmentes lässt sich durch thermische oder photolytische Substitution des *cis*-Carbonylliganden durch z.B. CN⁻, P(*n*-Bu)₃ oder PPh₃ modifizieren; so kann durch Austausch eines CO-Liganden durch einen Donor-Phosphanliganden⁷⁵ der Akzeptorcharakter des Metalls durch Erhöhung seiner Elektronendichte und somit die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms herabgesetzt werden, woraus wiederum eine Verringerung der α -CH-Acidität und eine entsprechende Steigerung der Reaktivität des Vinylchromats, der korrespondierenden Base, resultiert. Nach einer derartigen Modifizierung lassen sich nun befriedigende Ergebnisse bei Monoalkylierungen auch bei Verwendung reaktiver Halogenalkane erzielen.⁷⁶

Die starken Elektronenakzeptoreigenschaften des Pentacarbonylmetallfragments bewirken, ganz analog zu der Erhöhung der α -CH-Acidität und Erschwerung der Ligandenmodifizierung in α -Position, eine bedeutende Aktivierung der dem Carbenzentrum benachbarten Mehrfachbindungen in α,β -ungesättigten Carbenkomplexen (Aryl-, Alkenyl-, Alkynylcarbenkomplexe).⁷⁷ So gelingen, unter erstaunlich milden Bedingungen und meist mit hohen Ausbeuten, pericyclische Reaktionen wie *Diels-Alder*-Reaktionen mit Carbenkomplexen als Dienophile (siehe Kap. C.6), inter-⁷⁸ sowie intramolekulare⁷⁹ Varianten der *Pauson-Khand*-Reaktion⁸⁰ mit Chrom- und Wolframcarbenkomplexen und sogar thermische [2+2]-Cycloadditionen (siehe Kap. C.4 sowie Kap. C.7). Ebenso reagieren sie als Akzeptoren in *Michael*-analogen

⁷⁴ R. Aumann, H. Heinen *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537.

⁷⁵ Kinetische Studien ergaben für diesen Prozeß ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, entsprechend einem konzertiert ablaufenden Dissoziations- (-CO)/Assoziations-Mechanismus: H. Werner, H. Rascher *Helv. Chim. Acta* **1968**, 51, 1765.

⁷⁶ Y. C. Xu, W. D. Wulff *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3263.

⁷⁷ Übersichtsartikel über die eindrucksvolle Reaktivitätspalette α,β -ungesättigter *Fischer*-Carbenkomplexe: A. de Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4124.

⁷⁸ O. Kretschik, M. Nieger, K. H. Dötz *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 507.

⁷⁹ a) J. M. Moretó, F. Camps, S. Ricart, J. M. Viñas *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1540; b) K. H. Dötz, J. Christoffers *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C58; c) L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, M. Mejias, E. Molins *Organometallics* **1992**, 11, 3507; d) L. Jordi, S. Ricart, J. M. Viñas, J. M. Moretó *Organometallics* **1997**, 16, 2808; e) U. Schick, L. Jordi, S. Ricart, J. Veciana, K. H. Dötz, J. M. Moretó *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2283.

⁸⁰ Aktuelle Reviews: a) zur katalytischen Pauson-Khand-Reaktion: S. E. Gibson, A. Stevenazzi *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1644; b) zur intermolekulen Pauson-Khand-Reaktion: S. E. Gibson, N. Mainolfi *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3082.

Reaktionen,^{41b,81,82} neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß *Michael*-Additionen von Metall-Enolaten an Alkoxy-⁸³ sowie *N*-stabilisierte (*O*-chelatisierte Imidazolidinon-)⁸⁴ Alkenylcarbenkomplexe unabhängig von der Geometrie des Enolats oder der Natur des Gegenions *syn*-diastereoselektiv verlaufen.

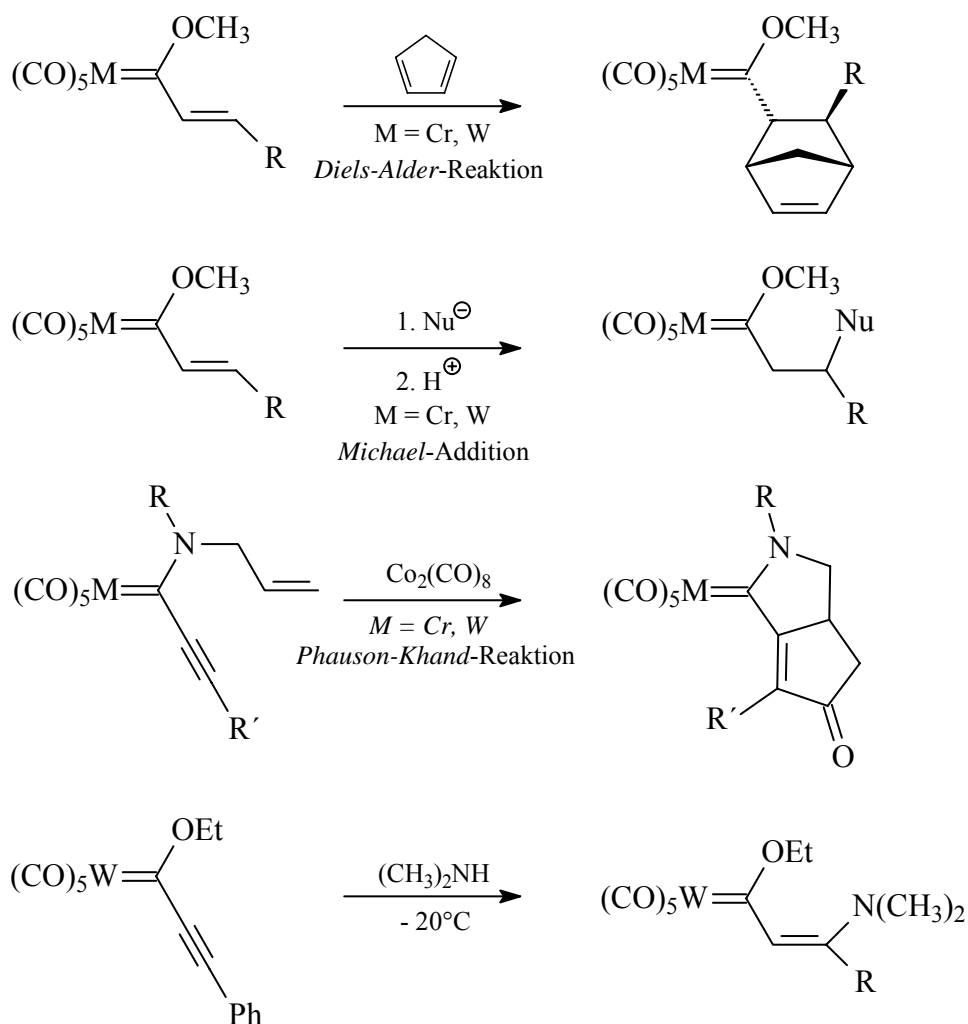


Abb. B-12: Reaktionen α,β -ungesättigter Fischer-Carbenkomplexe unter Modifizierung des Carben-Liganden

⁸¹ a) C. P. Casey, W. R. Brunsvold *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 345; b) C. P. Casey, W. Brunsvold *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 391.

⁸² Mini-Review über die Reaktionen von Li-Organylen mit Alkoxy(aryl)carbenkomplexen sowie von Li-Organylen, Li-Enolaten, Enaminen und 2-Amino-1,3-butadienen mit Alkoxy(alkenyl)carbenkomplexen: J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanás *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 5.

⁸³ a) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; b) E. Nakamura, K. Tanaka, S. Aoki *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9715; c) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, P. G. Willard *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9015.

⁸⁴ Y. Shi, W. D. Wulff *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5122.

Weiterhin sind asymmetrische Umsetzungen beschrieben,^{38a,b,39,41b} so auch bei der Darstellung achtgliedriger Carbocyclen über ein elegantes Eintopfverfahren,⁸⁵ und *Michael*-Additionen treten als Konkurrenzreaktionen bei der Aminolyse α,β -ungesättigter Alkoxy-carbenkomplexe auf (Abb. B-12).⁸⁶

Mit Lithiumenolaten werden jedoch auch selektive 1,2-Additionen beobachtet,^{81c} aus Methoxy-carbenkomplexen ergeben sich mit Methylketonlithiumenolaten durch Folgereaktionen fünfgliedrige Carbocyclen als Produkte einer formalen [3+2]-Cycloaddition.^{82,87} Vinylcarbenkomplexe mit chiralen Alkoxy-substituenten reagieren stereoselektiv mit *in situ* generiertem Chlormethyl-lithium,⁸⁸ Iodmethyl-lithium oder Dibrommethyl-lithium⁸⁹ gemäß einer *Simmons-Smith*-Reaktion zu asymmetrischen Cyclopropyl-carbenkomplexen, ebenso vermögen sie als Dipolarophile an [3+2]-Cycloadditionen teilzunehmen, wobei mit Diazomethanderivaten oder Nitrilimininen Δ^2 -Pyrazoline in enantiomerenreiner Form erhalten werden,⁹⁰ mit Anionen aus *N*-Alkylidenglycinestern weiterhin sich ein asymmetrischer Syntheseweg für 3,4,5-trisubstituierte Proline eröffnet.⁹¹

Durch Elektrophile kann ein Angriff am Heteroatom des Carbenliganden erfolgen, wodurch z.B. die Synthese von Carbinkomplexen⁹² möglich wird, so z.B. bei der allerersten Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit formaler Metall-Kohlenstoffdreifachbindung aus Alkoxy-carbenkomplexen aller drei Metalle der Chromgruppe durch Behandlung mit Bortrihalogeniden, wiederum durch den Arbeitskreis von *E. O. Fischer* (Abb. B-13).⁹³

⁸⁵ J. Barluenga, A. Diéguez, F. Rodríguez, J. Flórez, F. J. Fañanás *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9056.

⁸⁶ a) E. O. Fischer, F. R. Kreissl *J. Organomet. Chem.* **1972**, *32*, C47; b) E. O. Fischer, H. J. Kalder *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 57.

⁸⁷ a) J. Barluenga, J. Alonso, F. Rodríguez, F. J. Fañanás *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2556; b) J. Barluenga, J. Alonso, F. J. Fañanás *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2610.

⁸⁸ J. Barluenga, P. L. Bernad, Jr., J. M. Concellón, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3937.

⁸⁹ J. Barluenga, P. L. Bernad, J. M. Concellón, A. Piñera-Nicolás, S. García-Granda *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6870.

⁹⁰ a) J. Barluenga, F. Fernández-Marí, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1997**, 2267; b) J. Barluenga, F. Fernández-Marí, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano, S. García-Granda, C. Moya-Rubiera *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 883; c) J. Barluenga, F. Fernández-Marí, R. González, E. Aguilar, G. Revelli, A. L. Viado, F. J. Fañanás, B. Olano *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1773; d) J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, F. Fernández-Marí, A. Salinas, B. Olano *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3533.

⁹¹ I. Merino, S. Laxmi, Jr., J. Flórez, J. Barluenga, J. Ezquerro, C. Pedregal *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 648.

⁹² H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss *Carbyne Complexes*, VCH-Weinheim, New York, **1988**.

⁹³ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 618.

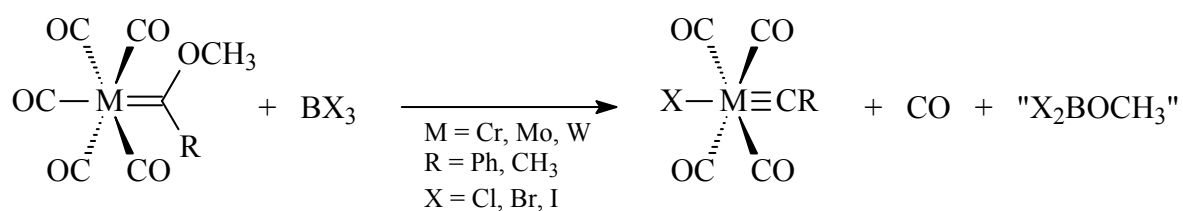


Abb. B-13: Synthese der ersten Übergangsmetall-Carbinkomplexe

2.2.2 Templat-gesteuerte Reaktionen unter Verlust der Carbenstruktur

Das Synthese-Potential von *Fischer*-Carbenkomplexen ist mit durch die Isolobal-Analogie erklärbar ester- bzw. amidanalogen Reaktionen bei weitem nicht erschöpft. Einen Großteil ihrer Attraktivität für den Synthesechemiker beziehen sie durch Templat-gesteuerte Reaktionen unter direkter Beteiligung des Metalls, bei denen durch formale $[k+m+n]$ -Cycloadditionen (wobei k , m und n die Zahl der Atome aus dem Carbenliganden (k), dem mit dem Carbenkomplex reagierenden Verbindung (m) und einem eventuell beteiligten Carbonylliganden (n) bezeichnen, die den Ring des Produkts bilden) völlig neue Kohlenstoffgerüste erhalten werden, die zusätzlich die Funktionalitäten des Carbenliganden aufweisen. Durch Cocyclisierung von Carbenliganden mit verschiedenen ungesättigten Komponenten lassen sich carbo- und heterocyclische oligofunktionelle Ringsysteme (Mono- und Oligocyclen) mit Ringgrößen zwischen drei und acht Atomen und von beeindruckender Molekülkomplexität aufbauen, wobei einige dieser Umsetzungen vollständig atomökonomisch⁹⁴ verlaufen können.

Im Verlauf der vergangenen Jahrzehnte ist eine Vielzahl solcher Cocyclisierungsreaktionen entwickelt worden; im folgenden sollen daher lediglich die bedeutendsten Vertreter kurz vorgestellt werden.

Eine der ältesten Reaktionen von Carbenkomplexen der Chromgruppe, die intensiv untersucht wurde und synthetische Anwendung fand, ist die formale thermische $[2+1]$ -Cycloaddition von Alkoxycarbonylkomplexen an vorzugsweise Akzeptor-substituierte Alkene (Abb. B-14).^{95,96} Diese Cyclopropanierung liefert Cyclopropan-Derivate in oft sehr

⁹⁴ a) B. M. Trost *Science* **1991**, 254, 1471; b) B. M. Trost *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285.

⁹⁵ a) K. H. Dötz, E. O. Fischer *Chem. Ber.* **1970**, 103, 1273; b) K. H. Dötz, E. O. Fischer *Chem. Ber.* **1972**, 105, 1356; c) K. H. Dötz, E. O. Fischer *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3966; d) A. Wienand, H.-U. Reißig *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2315; e) A. Wienand, H.-U. Reißig *Organometallics* **1990**, 9, 3133; h) M. Buchert, M. Hoffmann, H.-U. Reißig *Chem. Ber.* **1995**, 128, 605; i) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa *Angew. Chem.* **2003**, 115, 3116; j) C. K. Murray, D. C. Yang, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5660; k) J. W. Herndon, S. U. Tumer *J. Org. Chem.*

guten Ausbeuten, wobei der Carbenkomplex zwar als Carben-Transferreagenz fungiert, jedoch offensichtlich freie organische Carbene an der Reaktion nicht beteiligt sind. Vielmehr wird die Bildung eines Metallacyclobutans infolge einer [2+2]-Cycloaddition nach vorheriger Abspaltung eines CO-Liganden im Verlauf der Reaktion postuliert - eine Annahme, die unter anderem durch die Tatsache erhärtet wird, daß bei analoger Reaktionsführung mit elektronenreichen Alkenen wie Enaminen⁹⁷ und selbst Enolethern^{95c} die Bildung von Metathese^{28,98}-Produkten (Enolether aus Alkoxy-carbenkomplexen) anstelle von Cyclopropanen bevorzugt ist. Eine Cyclopropanierung mit Donor-substituierten Alkenen ist jedoch unter erhöhtem CO-Druck (>100at) möglich,^{95c} da dieser die Metathese hemmt. Für die Cyclopropanierung elektronenreicher Alkene durch Fischer-Carbenkomplexe wird als Mechanismus *via* 1,4-Addition des Enamins an den elektrophilen Carbenkomplex die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe postuliert, welcher durch Ringschluß zum Cyclopropanprodukt weiterreagiert.⁹⁹ Diese Vermutung konnte durch die Isolierung zwitterionischer Spezies bei der Umsetzung von Cyclopentanon- sowie Cyclohexanon-Enaminen mit Vinylcarbenkomplexen des Chroms und des Wolframs bestätigt werden (siehe Kap. C.5.1).¹⁰⁰

Bemerkenswert ist, daß bei Verwendung 1,2-disubstituierter Alkene deren Stereochemie im Produkt wiedergefunden wird; jedoch bilden sich Diastereomerenmische bezüglich der relativen Konfiguration des vormaligen Carbenkohlenstoffatoms. Alkenylcarbenkomplexe reagieren im Prinzip analog; die dabei gebildeten Vinylcyclopropane lassen sich leicht thermisch in als C₅-Synthesebausteine wertvolle Cyclopentene umlagern (Abb. B-14).¹⁰¹

1991, 56, 286; Reviews: l) H.-U. Reissig *Top. Curr. Chem.* **1988**, 144, 73; m) H.-U. Reissig *Organomet. in Synthesis* **1989**, 2, 311; n) M. P. Doyle in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, 387.

⁹⁶ Zur Cyclopropanierung unaktivierter Alkene durch nicht-heteroatomstabilisierte Wolframcarbenkomplexe: siehe Lit. 56d sowie a) C. P. Casey, T. J. Burckhardt *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808; b) C. P. Casey, L. D. Albin, T. J. Burckhardt *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2533; c) C. P. Casey, S. W. Polichnowski *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6097.

⁹⁷ Zur Metathese-Reaktion von Pentacarbonyl[(methoxy)phenylcarben]chrom(0) mit 1-Vinyl-2-pyrrolidinen siehe: E. O. Fischer, B. Dorrer *Chem. Ber.* **1974**, 107, 1156.

⁹⁸ C. P. Casey, H. E. Tuinstra *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2270.

⁹⁹ C. P. Casey, M. C. Cesa *Organometallics* **1982**, 1, 87.

¹⁰⁰ a) J. Barluenga, A. Ballesteros, J. Santamaría, R. Bernardo de la Rúa, E. Rubio, M. Tomás *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12874; b) J. Barluenga, A. Ballesteros, R. Bernardo de la Rúa, J. Santamaría, E. Rubio, M. Tomás *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1834.

¹⁰¹ a) A. Wienand, H.-U. Reissig *Chem. Ber.* **1991**, 124, 957; b) M. Hoffmann, H.-U. Reissig *Synlett* **1995**, 625.

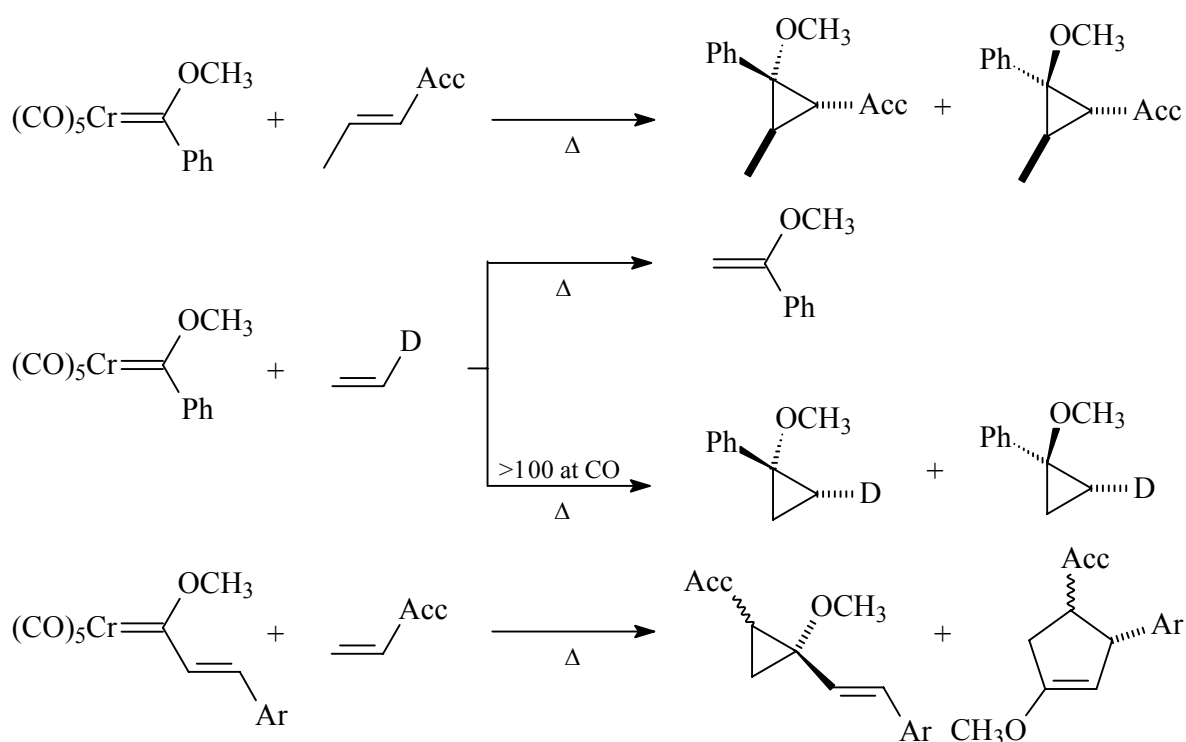


Abb. B-14: Reaktion von Fischer-Carbenkomplexen mit Alkenen: Metathese und Cyclopropanierung

Der Einsatz von 1,3-Dienen als Substrate¹⁰² führt spezifisch über eine Monocyclopropanierung ebenfalls zur Bildung von Vinylcyclopropanen sowie Cyclopenten.

Waren bis vor kurzem lediglich stöchiometrische Cyclopropanierungen von Alkoxy-carbenkomplexen beschrieben, kamen in jüngster Zeit ebenso Aminocarbenkomplexe erfolgreich zum Einsatz,¹⁰³ und erste, hoch regio- und diastereoselektiv verlaufende Chromcarbenkomplex-katalysierte Cyclopropanierungen von elektronenreichen Alkenen⁴⁷ und 1,3-Butadienen¹⁰⁴ mit verschiedenen Diazoverbindungen sowie von konjugierten Eninketonen mit alkyl- und donorsubstituierten Olefinen¹⁰⁵ wurden entwickelt.

¹⁰² a) W. D. Wulff, D. C. Yang, C. K. Murray *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2653; b) J. W. Herndon, S. U. Tumer *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 286; c) D. F. Harvey, K. P. Lund *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8916; d) H. Fischer, J. Hofmann *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 981; e) M. Buchert, H.-U. Reissig *Chem. Ber.* **1992**, *25*, 2723; f) J. Barluenga, M. Tomás, J. A. López-Pelegrin, E. Rubio *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 665; g) J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1629; h) J. Barluenga, S. López, J. Flórez *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 241.

¹⁰³ J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4273.

¹⁰⁴ N. D. Hahn, M. Nieger, K. H. Dötz *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1049.

¹⁰⁵ K. Miki, F. Nishino, K. Ohe, S. Uemura *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5260.

Im Vergleich zur intermolekularen Cyclopropanierung, die neben den oben erwähnten Anforderungen an die olefinische Doppelbindung meist Temperaturen oberhalb 90°C sowie längere Reaktionszeiten benötigt, sind die Anforderungen für intramolekulare Varianten, sowohl mit die Alken-Funktion über den Alkylrest¹⁰⁶ als auch über die Alkoxy- bzw. Aminogruppe^{46b,107} des Carbenliganden gebundenen Komplexen, um einiges geringer.

Bei der Reaktion von Cyclopropylcarbenchromkomplexen mit internen Alkinen werden Cyclopentenon-Derivate erhalten,¹⁰⁸ aus den analogen Wolframkomplexen entstehen hingegen Cycloheptadienone.¹⁰⁹

Eine der bedeutendsten Reaktionen α,β -ungesättigter Alkoxy-carbenchromkomplexe, die sowohl intensiv untersucht wurde als auch in einer Vielzahl von Synthesen Anwendung gefunden hat, ist die 1975 von K. H. Dötz¹¹⁰ eingeführte, auch als Benzanellierung bezeichnete formale [3+2+1]-Cycloaddition (Abb. B-15).

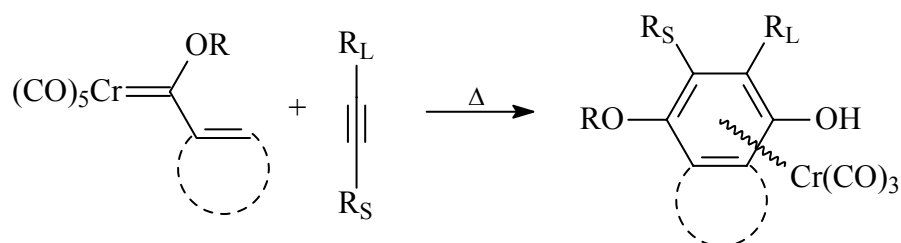


Abb. B-15: [3+2+1]-Benzanellierung am Chrom-Templat

Bei dieser Verknüpfung von Alkenyl- oder Arylcarbenchromkomplexen mit einem Alkin sowie einem Carbonylliganden entstehen als Primärprodukte hochfunktionalisierte Tricarbonylchrom(0)-komplexierte Hydrochinon-Derivate, welche sich problemlos unter oxidativer Abspaltung des Chromfragments in die entsprechende Hydrochinone und dieses wiederum in die Chinone überführen lassen. Weiterhin wird die Reaktivität des Aromaten

¹⁰⁶ a) C. Alvarez Toledano, J. Levisalles, M. Rudler, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C7; b) C. Alvarez Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574; c) C. Alvarez Toledano, A. Parlier, J.-C. Daran, H. Rudler, M. Rudler, C. Knobler *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 357.

¹⁰⁷ a) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2417; b) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3754; c) C. P. Casey, A. J. Shusterman *Organometallics* **1985**, 4, 736; d) B. C. Söderberg, L. S. Hegedus *Organometallics* **1990**, 9, 3113.

¹⁰⁸ a) J. W. Herndon, S. U. Tumer, W. F. K. Schnatter *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3334; b) J. W. Herndon, S. U. Tumer, L. A. McMullen, J. J. Matasi, W. F. K. Schnatter, C. E. Daitch *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 10, 1.

¹⁰⁹ J. W. Herndon, G. Chatterjee, P. P. Patel, J. J. Matasi, S. U. Tumer, J. J. Harp, M. D. Reid *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7808.

¹¹⁰ K. H. Dötz *Angew. Chem.* **1975**, 87, 672.

durch die Komplexierung des Metallcarbonyls „umgepolt“,¹¹¹ welcher nun einem Angriff durch Nucleophile zugänglich ist, während er im unkomplexierten Zustand fast ausschließlich mit Elektrophilen Reaktionen eingeht.

Das große Interesse an der [3+2+1]-Benzanellierung führte zu einer intensiven Untersuchung des ihr zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus, welcher u.a. durch theoretische Betrachtungen,¹¹² kinetische^{99,113} und IR-spektroskopische¹¹⁴ Untersuchungen sowie Analyse verschiedener isolierter Zwischenstufen¹¹⁵ weitestgehend aufgeklärt werden konnte.

Die [3+2+1]-Benzanellierung verläuft unter recht milden thermischen Bedingungen (55°C), kann aber auch photochemisch,¹¹⁶ sonochemisch¹¹⁷ oder über Mikrowellen-¹¹⁸ induziert verlaufen; dabei wird eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert. Aufgrund ihres breiten Synthesepotentials ist diese Reaktion ausgiebig in Schlüsselschritten von Synthesen komplexer Naturstoffe herangezogen worden; beispielhaft seien Vitamine der K-¹¹⁹ und E-Reihe,¹²⁰ die Antibiotica Fredericamycin A,¹²¹ Nanaomycin A und Desoxyfrenolycin¹²² sowie 11-Deoxydaunomycinon¹²³ und verschiedene Furanocumarine ebenso genannt wie 1-O-Methyldefugogilvocarin V¹²⁴ und Khellin.¹²⁵

¹¹¹ Reviews: a) M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol.12, 976; b) *ibid.* S. 1017; c) S. G. Davies, T. D. McCarthy in *Comprehensive Organometallic Chemistry II* (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, **1995**, Vol.12, 1039.

¹¹² a) P. Hofmann, M. Hämmerle *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 940; b) P. Hofmann, M. Hämmerle G. Unfried *New J. Chem.* **1991**, *15*, 769; c) M. M. Gleichmann, K. H. Dötz, B. A. Hess *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10551.

¹¹³ H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz *Chem. Ber.* **1982**, *151*, 1355.

¹¹⁴ J. R. Knorr, T. L. Brown *Organometallics* **1994**, *13*, 2178.

¹¹⁵ a) K. H. Dötz, T. Schäfer, F. Kroll, K. Harms *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1257; b) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, A. Pérez-Carreno *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11191; c) F. Hoffmann, S. Siemoneit, M. Nieger, S. Kotila, K. H. Dötz *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 853; d) J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1314.

¹¹⁶ Y. H. Choi, K. S. Rhee, K. S. Kim, G. C. Sin, S. C. Sin *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1871.

¹¹⁷ J. P. A. Harrity, W. J. Kerr *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5565.

¹¹⁸ E. J. Hutchinson, W. J. Kerr, E. J. Magennis *Chem. Commun.* **2002**, 2262.

¹¹⁹ K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1278.

¹²⁰ K. H. Dötz, W. Kuhn *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 750.

¹²¹ D. L. Boger, O. Hüter, K. Mbiya, M. Zhang *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11839.

¹²² M. F. Semmelhack, J. J. Bozell, T. Sato, W. D. Wulff, E. Spiess, A. Zask *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5850.

¹²³ a) W. D. Wulff, P.-C. Tang *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 434; b) K. H. Dötz, M. Popall *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5797; c) K. H. Dötz, M. Popall *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1220; d) W. D. Wulff, Y.-C. Xu *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2312.

¹²⁴ K. A. Parker, C. A. Coburn *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1666.

¹²⁵ A. Yamashita, A. Toy, T. A. Scahill *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3625.

Die bei der Benzanellierung entstehen Tricarbonyl(aren)chromkomplexe weisen bei unsymmetrischer Substitution des Aromaten planare Chiralität auf. Da aufgrund der sterischen Abschirmung einer Seite der aromatischen Ebene durch das Tricarbonylchromfragment bei Folgereaktionen ein Angriff von Reaktanden nahezu ausschließlich von der metallabgewandten Seite erfolgen kann, eröffnen sich für stereoselektive Synthesen interessante Perspektiven. Somit wurden Anstrengungen unternommen, Tricarbonyl(aren)chromkomplexe für stereoselektive Umsetzungen sowohl durch Racematspaltung¹²⁶ als auch auf stereoselektivem Weg enantiomerenrein in die Hand zu bekommen. Weiterhin ist ein diastereoselektiver Verlauf der [3+2+1]-Benzanellierung bei Einsatz eines chiralen Alkins¹²⁷ ebenso möglich wie durch chirale Modifikation des Carbenliganden des Alkoxy-carbenkomplexes, wobei bei Einbringung der chiralen Information sowohl in die Alkoxyseitenkette^{38c,d} als auch in die ungesättigte Kohlenstoffseitenkette¹²⁸ teils hohe Diastereoselektivitäten erzielt werden konnten.

Bei der Umsetzung von Amino- anstelle der Alkoxy-carbenkomplexe werden durch die erhöhte Donorfähigkeit des Aminosubstituenten und die daraus resultierende stärkere Metall-Carbonyl-Rückbindung höhere Temperaturen benötigt, um eine Abspaltung eines Carbonylliganden - der erste Schritt im Mechanismus der Benzanellierung - zu erreichen. Weiterhin wird eine Insertion eines weiteren CO-Liganden unterdrückt, und es kommt somit zu einer Cyclopentanellierung, also einer Bildung von Aminoinden-Derivaten als 5-Ring-Produkte, die durch Hydrolyse in Indanone übergehen (Abb. B-16).^{40d,56b,129} Ebenso sinkt die Neigung einer CO-Insertion beim Austausch des Chromatoms durch seine höheren Homologen, so daß Alkoxy-carbenkomplexe des Wolframs eher 5-Ringprodukte bilden.

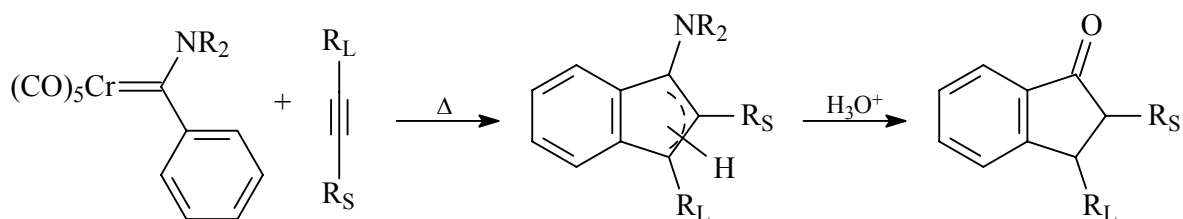


Abb. B-16: Cyclopentanellierung mit Aminocarbenkomplexen des Chrom

¹²⁶ a) A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, E. Tsamo *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4189; b) S. G. Davies, C. L. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1989**, 192.

¹²⁷ R. P. Hsung, W. D. Wulff, A. L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6449.

¹²⁸ a) R. L. Boddoes, J. D. King, P. Quayle *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3027; b) R. P. Hsung, W. D. Wulff, C. A. Challener *Synthesis* **1996**, 773.

¹²⁹ A. Yamashita *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5915.

Neben den thermischen templat-gesteuerten Reaktionen der *Fischer*-Carbenkomplexe sind auch die photochemischen Reaktionen der Chrom-Vertreter¹³⁰ von großer synthetischer Bedeutung. Da in diesen Komplexen das HOMO im wesentlichen einem Metall-d-Orbital entspricht, das LUMO hingegen einem am Carbenkohlenstoffatom lokalisierten p-Orbital, findet beim Einstrahlen in die MLCT-Bande formal eine thermoreversible Einelektronenoxidation des Metalls statt,¹³¹ was eine CO-Insertion in die Metall-Kohlenstoffbindung begünstigt. Das hierbei entstehende Metallacyclopropanon läßt sich jedoch eher als Tetracarbonylchrom-komplexiertes Keten^{132,133} verstehen, welches mit weiteren Doppelbindungen Folgereaktionen analog denen der unkomplexierten Ketene¹³⁴ eingehen kann, während die für freie Ketene typischen Nebenreaktionen wie z. B. die Dimerisierung kaum auftreten. So bilden sich im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition, meist mit guten Ausbeuten, mit Iminen β -Lactame,^{132,135} was z. B. bei der Synthese von Antibiotika, wie z.B. Penicillin oder Carbapenem,¹³⁶ ausgenutzt werden kann, mit elektronenreichen und neutralen Alkenen hochstereoselektiv Cyclobutanon-Derivate mit

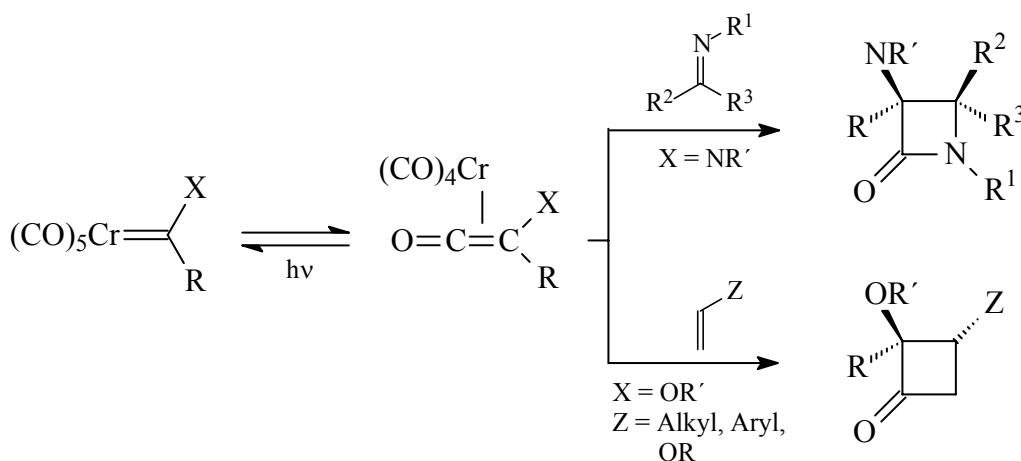


Abb. B-17: Photoinduzierte Ketenbildung und Folgereaktionen

¹³⁰ Übersicht: L. S. Hegedus *Tetrahedron* **1997**, 53, 4105.

¹³¹ G. L. Geoffroy *Adv. Organomet Chem.* **1985**, 24, 249.

¹³² a) M. A. McGuire, L. S. Hegedus *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5538; b) L. S. Hegedus, G. DeWeck, S. D'Andrea *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2122.

¹³³ Review über Metall-Keten-Komplexe: G. L. Geoffroy, S. L. Bassner *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 1.

¹³⁴ a) T. Tidwell *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 273, b) E. Valenti, M. A. Pericas, A. Moyano *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3582.

¹³⁵ a) C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs, Y. Satoh *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1101; b) L. S. Hegedus, S. D'Andrea *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3113; c) L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1109

¹³⁶ Übersicht über β -Lactam-Antibiotika a) W. Dürckheimer, J. Blumbach, R. Lattrell, K. H. Scheunemann *Angew. Chem.* **1985**, 97, 183; Übersicht über polycyclische β -Lactame: b) Y. Hsiao, L. S. Hegedus *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3586; c) M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra *Tetrahedron* **2000**, 56, 5743.

bis zu vier neuen Stereozentren¹³⁷ (Abb. B-17).

Bei Umsetzung von Chrom(alkoxy)alkyl- und Arylcarbenkomplexen mit cyclischen 1,3-Dienen gewinnt man hochregio- und stereoselektiv bicyclische Cyclobutanone,^{137,138} mit elektronenarmen Alkenen hingegen kommt es nicht zur Reaktion. Da durch den sterischen Anspruch des Tetracarbonylmetallfragments eine Seite des Ketens effektiv abgeschirmt wird, verlaufen die Umsetzungen häufig hoch diastereoselektiv.

Bei Photolyse von Aminocarbenkomplexen in Gegenwart von Alkoholen werden α -Aminosäureester gebildet. Durch Kombination dieses Prozesses mit der Synthese von Aminocarbenkomplexen über Carbonylmetallate⁴⁴ lassen sich diese attraktiven Produkte somit aus Amiden als Ausgangsverbindungen gewinnen.¹³⁹ Das Abfangen der bei der Photoaktivierung von Aminocarbenkomplexen gebildeten Keten-Intermediate durch α -Aminosäureester wiederum eröffnet einen Zugang zur hoch diastereoselektiven Synthese von Dipeptiden und ist besonders für eine über konventionelle Peptidsynthesestrategien nur schwer erreichbare Einführung von α -Alkyl- α -aminosäureestern in Peptide geeignet.¹⁴⁰

2.2.3 Dekomplexierung des Carbenliganden

Neben den im vorherigen Abschnitt erwähnten Produkten infolge von Cocyclisierungsreaktionen lassen sich *Fischer*-Carbenkomplexe durch Dekomplexierungsreaktionen, die nicht über formale Cycloadditionen verlaufen, in eine ganze Palette weiterer organischer Verbindungen, überführen, wobei aus einer Ausgangsverbindung durch Variation der Reaktionsbedingungen wiederum Produkte aus den unterschiedlichsten Substanzklassen generiert werden können.

Durch die vollständige Oxidation eines Carbenkomplexes gelangt man zum entsprechenden, isolobalen Carbonsäurederivat (Abb. B-18). Während die Oxidation an der Luft nur langsam verläuft und uneinheitliche Produkte liefert,¹⁴¹ erwiesen sich

¹³⁷ B. C. Söderberg, L. S. Hegedus, M. A. Sierra *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364 .

¹³⁸ S. Köbbing, J. Mattay, G. Raabe *Chem Ber.* **1993**, *126*, 1849.

¹³⁹ L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. De Lombaert, R. Imwinkelried *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2264.

¹⁴⁰ a) J. R. Miller, S. R. Pulley, L. S. Hegedus *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5602; b) C. Dubuisson, Y. Fukumoto, L. S. Hegedus *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3697; c) Review: L. S. Hegedus in *Topics in Organometallic Chemistry: Metal Carbenes in Organic Synthesis* (Ed.; K. H. Dötz), Springer, Berlin **2004**, Vol. 13, 157.

¹⁴¹ R. B. Silverman, R. A. Olofson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1313.

verschiedene Oxidationsmittel wie wässrige Cer(IV)-ammoniumnitrat-Lösung,^{56c,68b,73,142} DMSO,¹⁴³ Amin-N-oxide,¹⁴⁴ Pyridin-N-oxid,¹⁴⁵ Thioacetamid-S-oxid,¹⁴⁶ Dimethyldioxiran¹⁴⁷ sowie Iodosobenzol¹⁴⁸ als effiziente Reagentien.

Eine reduktive Abspaltung des Metallfragmentes unter Bildung der Methylenverbindung gelingt mit elementarem Wasserstoff, bei manchen Carbenkomplexen nur unter hohen H₂-Drücken (Abb.B-18),¹⁴⁹ während die Reduktion mit Metallhydriden im allgemeinen nur bis zum Alkylchromat führt.¹⁵⁰

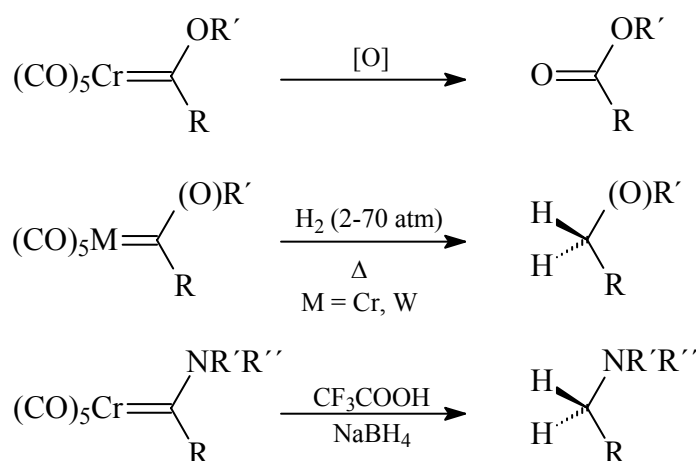


Abb. B-18: Oxidative und reduktive Dekomplexierung des Carbenliganden

Die reduktive Dekomplexierung mit Hydriden von Metallen der 4. Hauptgruppe wiederum erfolgt unter Insertion des Carbenliganden in die M-H-Bindung des Hydrids, wodurch auf

¹⁴² a) K. S. Chan, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229; b) Y. Shi, W. D. Wulff, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 2601; c) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, S. García-Granda, A. A. Paneque-Quevido *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 843; d) J. Barluenga, R. M. Canteli, J. Flórez, S. García-Granda, A. Gutierrez-Rodriguez *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6949.

¹⁴³ a) W. D. Wulff, D. C. Yang *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6726; b) K. L. Faron, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8727; c) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 557.

¹⁴⁴ T. S. Powers, W. Jiang, J. Su, W. D. Wulff, B. E. Waltermire, A. L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6438.

¹⁴⁵ R. Aumann, E. Kuckert, C. Krüger, K. Angermund *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 587.

¹⁴⁶ C. M. Lukehart, J. V. Zeile *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *17*, L7

¹⁴⁷ A.-M. Lluch, L. Jordi, F. Sánchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J. M. Moretó *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3021.

¹⁴⁸ a) C. M. Lukehart, J. V. Zeile *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 421; b) A. B. Barret, C. P. Brock, M. A. Sturgess *Organometallics* **1985**, *4*, 1903; c) A. Minatti *Synlett* **2003**, 140.

¹⁴⁹ C. P. Casey, S. M. Neumann *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1651.

¹⁵⁰ E. O. Fischer, A. Frank *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3740.

einfache Weise α -Alkoxy- bzw. α -Aminostannane, -germane und -silane in Ausbeuten bis zu 90% zugänglich werden (Abb. B-19).^{81d,151}

Den altbekannten Labormethoden der Veresterung von Carbonsäuren und die Veretherung von Alkoholen mit Diazomethan liegt als formales Prinzip die Insertion von CH_2 in eine O-H-Bindung zugrunde. Entsprechend lassen sich auch Carbenliganden für analoge Umsetzungen heranziehen. So bilden sich bei Reaktion von Chromalkoxycarbenkomplexen mit Carbonsäuren Acyl-Alky-Acetale, wobei die Reaktion dann unter besonders milden Bedingungen verläuft, wenn (durch Ligandensubstitution einfach zugängliche) Tetracarbonyltriphenylphosphin-Carbenkomplexe als Carbenquelle sowie ein zusätzliches Äquivalent Triphenylphosphin eingesetzt werden.¹⁵² Die Insertion des Carbenliganden in die O-H-Bindung eines Alkohols unter Bildung von Acetalen gelingt hingegen nur unter hohem CO-Druck (170 atm) (Abb. B-19).¹⁵³

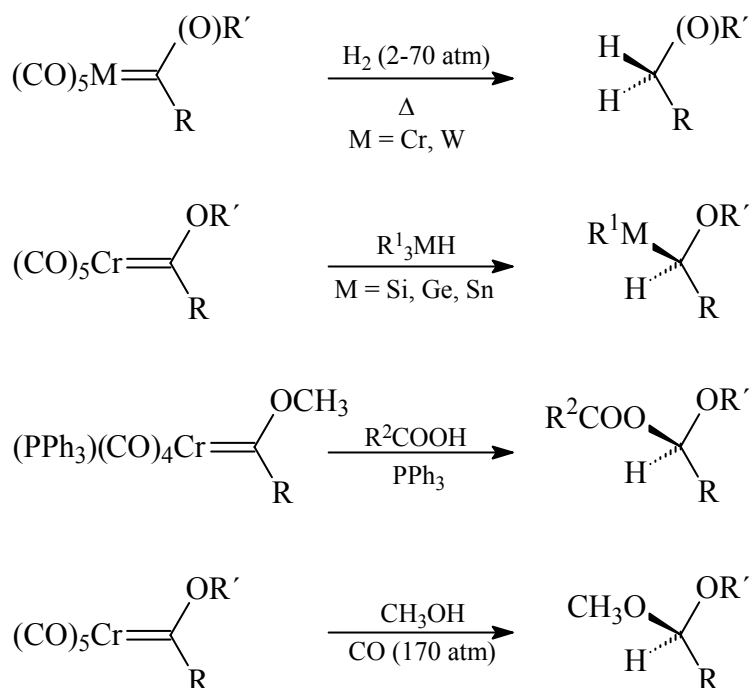


Abb. B-19: Beispiele für die Dekomplexierung von Fischer-Carbenkomplexen über Insertionsreaktionen

¹⁵¹ a) J. A. Connor, P. D. Rose *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, C45; b) E. O. Fischer, K. H. Dötz *J. Organomet. Chem.* **1972**, 36, C4; c) J. A. Connor, P. D. Rose, R. M. Turner *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, 111; d) J. A. Connor, J. P. Day, R. M. Turner *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 108; e) J. A. Connor, J. P. Day, R. M. Turner *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 283; f) S. Aoki, T. Fujimura, E. Nakamura *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2985; g) C. A. Merlic, J. Albaneze *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1007; h) C. A. Merlic, J. Albaneze *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1011; i) M. Parisi, M. Solo, W. D. Wulff, I. A. Guzei, A. L. Rheingold *Organometallics* **1998**, 17, 3696.

¹⁵² U. Schubert, E. O. Fischer *Chem. Ber.* **1973**, 106, 3882.

¹⁵³ a) E. O. Fischer *Pure Appl. Chem.* **1973**, 30, 353; b) K. H. Dötz *Naturwissenschaften* **1975**, 62, 365.

Während bei Behandlung von Pentacarbonyl[alkoxy(phenyl)carben]chrom(0)¹⁵² bzw. -wolfram(0)¹⁵⁴ mit Halogenwasserstoff Benzaldehyd als Folgeprodukt des Carbenliganden isoliert werden konnte, erhält man die Aldehyde aus den Alkoxy(alkyl)carbenkomplexen erst nach saurer Hydrolyse der zuvor durch basenkatalysierte Abspaltung des Pentacarbonylchromfragments (auf welche weiter unten genauer eingegangen wird) generierten Enolether.^{38b} Stark basische Aminocarbenkomplexe des Chroms und des Wolframs wiederum liefern mit HCl bzw. HBr 1:1-Additionsprodukte.¹⁵⁵

Die reduktive Spaltung der Metall-Carben-Doppelbindung in Mono- sowie Diaalkylaminocarbenchromkomplexen mit dem System Trifluoressigsäure / Natriumborhydrid führt zu den entsprechenden sekundären bzw. tertiären Aminen (Abb. B-18).¹⁵⁶

Die thermische Zersetzung terminaler Benzylidenpentacarbonylwolframkomplexe führt bereits unterhalb Raumtemperatur zur Bildung von Stilbenen als Carben-Dimere,¹⁵⁷ während die Dimerisierung heteroatomstabilisierter *Fischer*-Carbenkomplexe in Substanz oder inerten Lösungsmitteln Temperaturen von 130°C oder darüber benötigt.¹⁵⁸

In Gegenwart eines Palladium-Katalysators findet der Dimerisierungsprozeß jedoch bereits bei Raumtemperatur statt.¹⁵⁹ Dieser Befund wird mechanistisch so erklärt, daß in zwei konsekutiven Transmetallierungsschritten jeweils ein Carbenligand vom eingebrachten *Fischer*-Alkoxy- bzw. Aminocarbenkomplex auf das Palladium unter Bildung eines Pd-Biscarbenkomplexes übertragen wird. Eliminierung des Metalls bewirkt letztendlich die Bildung des dimeren Produktes. Dieses Verfahren, welches das erste Beispiel für einen Übergangsmetallkatalysierten Carbenttransfer darstellt, ist auch auf ungesättigte *Fischer*-Carbenkomplexe zur Synthese von Trienen, Endiinen sowie höher konjugierten Polyenen anwendbar und gelingt ebenso in intramolekularen Varianten mit homobimetallischen Biscarbenkomplexen (Abb. B-20).

¹⁵⁴ E. O. Fischer, S. Walz, G. Kreis, F. R. Kreißl *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1651.

¹⁵⁵ E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus, C. G. Kreiter *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3893.

¹⁵⁶ C. Baldoli, P. del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa *Synlett* **1994**, 677.

¹⁵⁷ H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1546.

¹⁵⁸ a) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, P29; b) C. P. Casey, R. L. Anderson *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 895; Intramolekulare Beispiele: c) D. W. Macomber, M.-H. Hung, A. G. Verma, R. D. Rogers *Organometallics* **1988**, *7*, 2072; d) J. Bao, W. D. Wulff, M. J. Fumo, E. B. Grant, D. P. Heller, M. C. Whitcomb, S.-M. Yeung *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2166.

¹⁵⁹ a) M. A. Sierra, M. J. Mancheño, E. Sáez, J. C. del Amo *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812; b) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851; c) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres *Chem. Commun.* **2002**, 1842; d) M. A. Sierra, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, T. Lejon, M. J. Mancheño *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3592; e) F. Robin-Le Guen, P. Le Poul, B. Caro, N. Faux, N. Le Poul, S. J. Green *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3967.

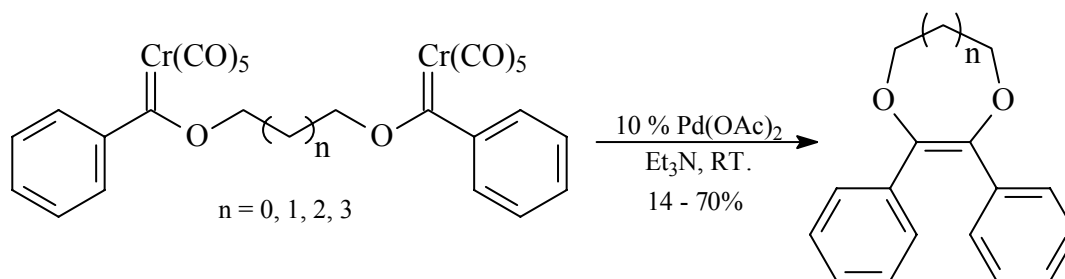


Abb. B-20: Pd-katalysierte intramolekulare Homokupplungsreaktion

Es zeigte sich, daß Transmetallierungen von *Fischer*-Carbenkomplexen nicht auf Palladium beschränkt sind. So wurden hoch selektive Rhodium-katalysierte Synthesen von Vinylcyclopentadienen bei Raumtemperatur sowohl durch Cocyclisierung kreuzkonjugierter 1-Metalla-1,3,5-hexatriene des Chroms und des Wolframs mit Alkinen⁵¹ⁿ, als auch durch Umsetzung von 1-Alken-3-inen mit 4-Metalla-1,3-butadienkomplexen dieser beiden Metalle¹⁶⁰ beschrieben. Bei der Transformation von Wolframaoctatetraenen in spirocyclische Vinylcyclopentadiene bewies neben Rhodium-Verbindungen auch eine Kombination von 5 mol % Kupfer(I)-iodide und 8 mol % Triethylamin hohe katalytische Effizienz.¹⁶¹ Weitere Kupfer-katalysierte Varianten stellen die CuBr-katalysierte Kreuzkupplung von Alkoxy-carbenchromkomplexen mit Ethyldiazoacetat zu hochfunktionalisierten Alkenen und Dienen, welche bei Verwendung einer (-)-Menthoxygruppe als chirales Auxiliar vollständig (*E*)-stereoselektiv verläuft

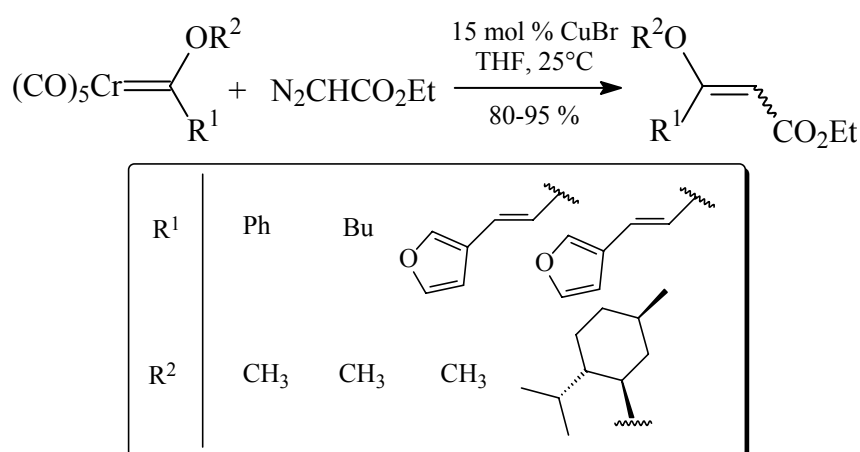


Abb. B-21: Cu(I)-katalysierte Kreuzkupplungen

¹⁶⁰ I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann *Organometallics* **2001**, *20*, 346.

¹⁶¹ I. Göttker-Schnetmann, R. Aumann, K. Bergander *Organometallics* **2001**, *20*, 3574.

(Abb. B-21),¹⁶² sowie die Bildung von Trienen durch Cu(I)-katalysierte Dimerisierung von Chrom-koordinierten Alkenylcarbenliganden dar.^{162,163}

Während starke Basen, wie bereits in Kap.2.2.1 geschildert, eine irreversible Deprotonierung des Carbenkomplexes in α -Position bewirken, katalysieren schwache, koordinierende Basen wie Pyridin, Triethylamin oder andere tertiäre Basen eine weitere Art der Zersetzung des Carbenkomplexes.¹⁶⁴ Diese beginnt ebenfalls mit einer (reversiblen) α -Deprotonierung zum Vinylchromat, gefolgt von einer Reprotonierung am Metall und einer reduktiven Eliminierung. Als Folge dieser baseninduzierten 1,2-H-Verschiebung werden aus Alkoxycarbenkomplexen Enoether,^{158b,165} aus Monoalkylaminocarbenkomplexen (α -H-Atom am Stickstoff!) Imine¹⁶⁶ gewonnen (Abb. B-22), die formalen Produkte der Insertion eines Carbens in eine α -C-H- bzw. α -N-H-Bindung. Ebenso hat diese Reaktion bei der Darstellung optisch aktiver Vinylcarbamate Anwendung gefunden.¹⁶⁷

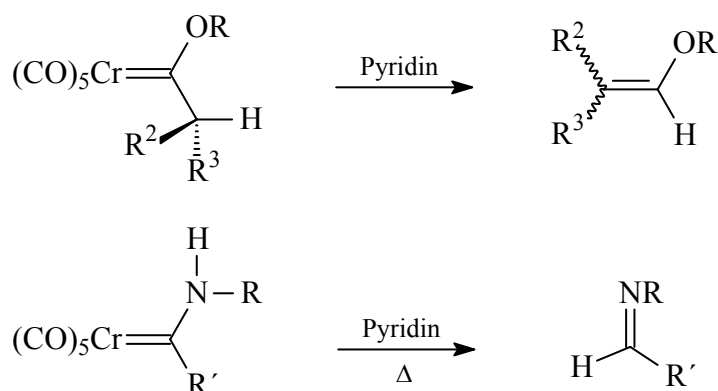


Abb. B-22: Dekomplexierung durch baseninduzierte 1,2-H-Verschiebung

In Gegenwart von Trialkylzinn-Elektrophilen wie Tributylzinnchlorid und besonders -triflat addiert dieses an das Metall des Vinylchromats, und durch reduktive Eliminierung werden α -Trialkylstannylvinylether erhalten.¹⁶⁸ Diese sind wertvolle Synthesebausteine in verschiedenen C-C-Knüpfungsreaktionen. So finden sie Verwendung als nucleophile

¹⁶² J. Barluenga, L. A. López, O. Löber, M. Tomás, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, J. Borge *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495.

¹⁶³ J. Barluenga, P. Barrio, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3793.

¹⁶⁴ Die Reaktion gelingt jedoch auch bei Verwendung von NaOCH₃ in CH₃OH: siehe a) C. A. Merlic, D. Xu, B. G. Gladstone *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 538; b) Lit. 38b.

¹⁶⁵ E. O. Fischer, D. Plabst *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3326.

¹⁶⁶ J. A. Connor, P. D. Rose *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 329.

¹⁶⁷ J. Montgomery, G. M. Wieber, L. S. Hegedus *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6255.

¹⁶⁸ F. E. McDonald, C. C. Schultz, A. K. Chatterjee *Organometallics* **1995**, *14*, 3628.

Komponenten in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen mit ungesättigten Organohalogeniden oder -sulfonaten (Stille-Kupplung).¹⁶⁹ Weiterhin bedient man sich ihrer als stabile und lagerfähige Vorläufer der korrespondierenden α -Lithiovinylether, in die sie durch einfache Ummetallierung bei tiefen Temperaturen transformiert werden können. Andererseits wird noch in Kapitel B.4.2 am Beispiel von Glycalen genauer ausgeführt werden, daß diese lithiierten Enoether ebenso durch Metallierung von Enoethern generiert werden können und mit z.B. Trialkylzintriflat wiederum zu den Stannylvinylethern, hingegen mit einem donorstabilisierten Pentacarbonylchromkomplex wie $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$ bei niedrigen Temperaturen unter Ligandenaustausch zu den Vinylchromaten weiterreagieren. Aus diesen Intermediaten können bei Erwärmen infolge einer allylischen Eliminierung *endocyclische* α,β -ungesättigte Carbenkomplexe entstehen, jedoch lassen sich die Vinylchromate zuvor durch Protonierung mit einer starken Säure wie z.B. HCl abfangen und in die korrespondierenden gesättigten Carbenkomplexe überführen. Diese Transformation unter formaler [1,2]-H-Verschiebung macht somit Enoether zu Syntheseäquivalenten von Carbenen und stellt die formale Rückreaktion der baseninduzierten Dekomplexierung von Alkoxy-carbenkomplexen dar (Abb. B-23).

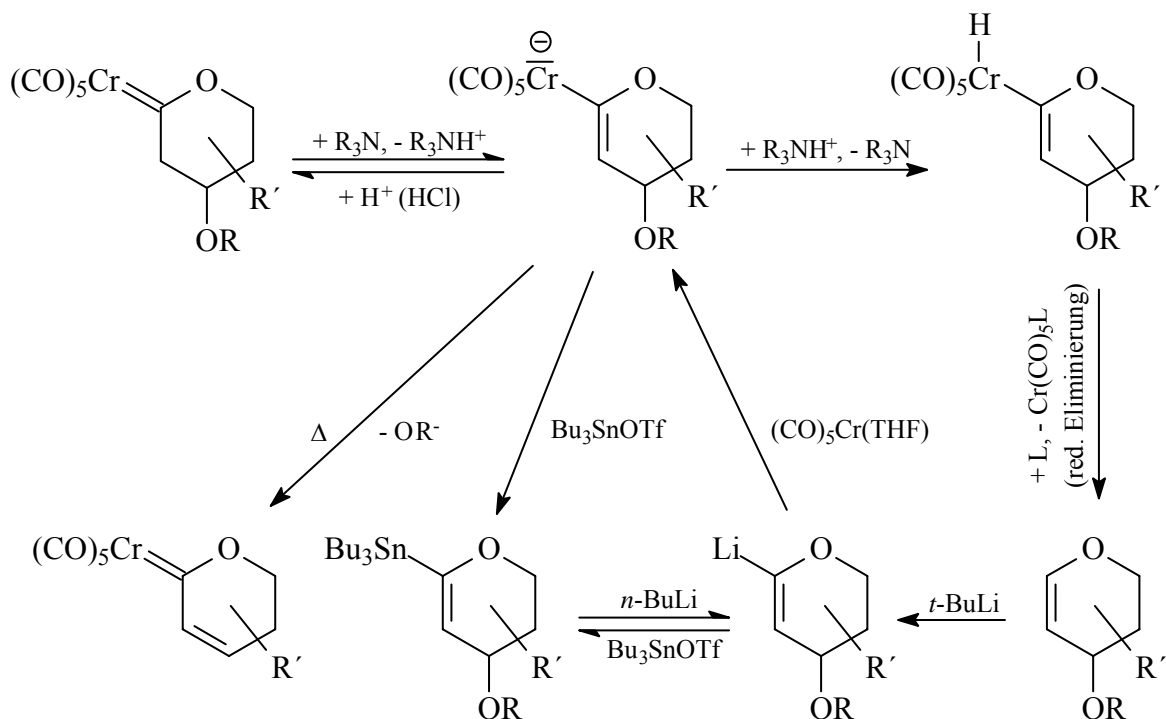


Abb. B-23: Mechanismen der baseninduzierten Zersetzung von Fischer-Carbenkomplexen zu Enoethern sowie der formalen Rückreaktion über Vinylchromate

¹⁶⁹ J. K. Stille *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504.

Somit sollten prinzipiell die auf die Deprotonierung von *Fischer*-Carbenkomplexen unter Bildung des Vinylchromats folgenden Umsetzungen auch vom entsprechenden Enolether ausgehend möglich sein.

3 2-Oxacyclopentylidenkomplexe

2-Oxacycloalkylidenkomplexe stellen eine wichtige Gruppe unter den *Fischer*-Carbenkomplexen dar. Zur Darstellung von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen von Metallen der 6. Nebengruppe wurden mehrere Synthesewege entwickelt, von denen die älteste Methode⁶⁸ die Reaktivität von mittels einer Lithiumbase in α -Position deprotonierten Methoxycarbenkomplexen ausnutzt, welche durch Reaktion mit Epoxiden intermediär γ -Lithium-propanolat-substituierte Komplexe bilden. Diese cyclisieren sofort intramolekular unter Austritt von Lithiummethanolat (Abb. B-24, Route **A**). Diese Variante erfuhr eine erhebliche Verbesserung durch die Zugabe einer das Epoxid aktivierenden *Lewis*-Säure bei gleichzeitiger Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel.¹⁷⁰ Durch Addition von Lithium-3-lithiumpropanolaten an Metallhexacarbonyle (Route **B**) lässt sich die zum Ringschluss führende anorganische Spezies ebenfalls generieren.¹⁷¹ Eine weitere Darstellungsweise führt über die von *Semmelhack*⁴³ etablierte Dianionroute,^{44c} wobei durch Addition von Pentacarbonylmetall-Dianionen γ -halogenierte Carbonsäurechloride zunächst ein γ -Halogenacylmetallat generiert wird, welches sofort in einer intramolekularen nucleophilen Substitution zum cyclischen Carbenkomplex weiterreagiert (Route **C**). Auch wurden 2-Oxacycloalkylidenkomplexe als Konkurrenzprodukte bei Benzenellierungsreaktionen mit Alkinolen mit isoliert,¹⁷² ebenso bei Umsetzungen von Alkynylalkoxycarbenkomplexen mit monosubstituierten Alkin-1-olen bei Anwesenheit substöchiometrischer Mengen an DBU (Route **D**).¹⁷³ Der Weg über eine Ringschlussmetathese (RCM) wurde bereits im Kapitel B.2.1 erwähnt.

Die am weitaus häufigsten verwendete Methode zur Synthese von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen sowie generell von 2-Oxacycloalkylidenkomplexen stellt

¹⁷⁰ L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, H. Molinari, A. Papagni *Organometallics* **1991**, *10*, 807.

¹⁷¹ a) H. Berke, P. Härter, G. Huttner, J. v. Seyerl *J. Organomet. Chem.* **1981**, *219*, 317; b) E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1623.

¹⁷² a) K. H. Dötz, W. Sturm *J. Organomet. Chem.* **1985**, *285*, 205; b) P. Quayle, S. Rahman, E. L. M. Ward, J. Herbert *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3801.

¹⁷³ A. Segundo, J. M. Moretó, J. M. Viñas, S. Ricart, E. Molins *Organometallics* **1994**, *13*, 2467.

jedoch die metallinduzierte Cycloisomerisierung von Alkinolen (Alkinolcyclisierung am Metall-Templat) dar (Route E). Diese Strategie wurde das erste Mal im Falle des Platins als Metallzentrum angewandt¹⁷⁴ und stellt eine Variante der Addition eines Alkohol-Nucleophils an eine durch Isomerisierung eines terminalen Alkins an ein „spätes“ Übergangsmetallzentrum entstehende Vinyliden-Spezies dar.¹⁷⁵

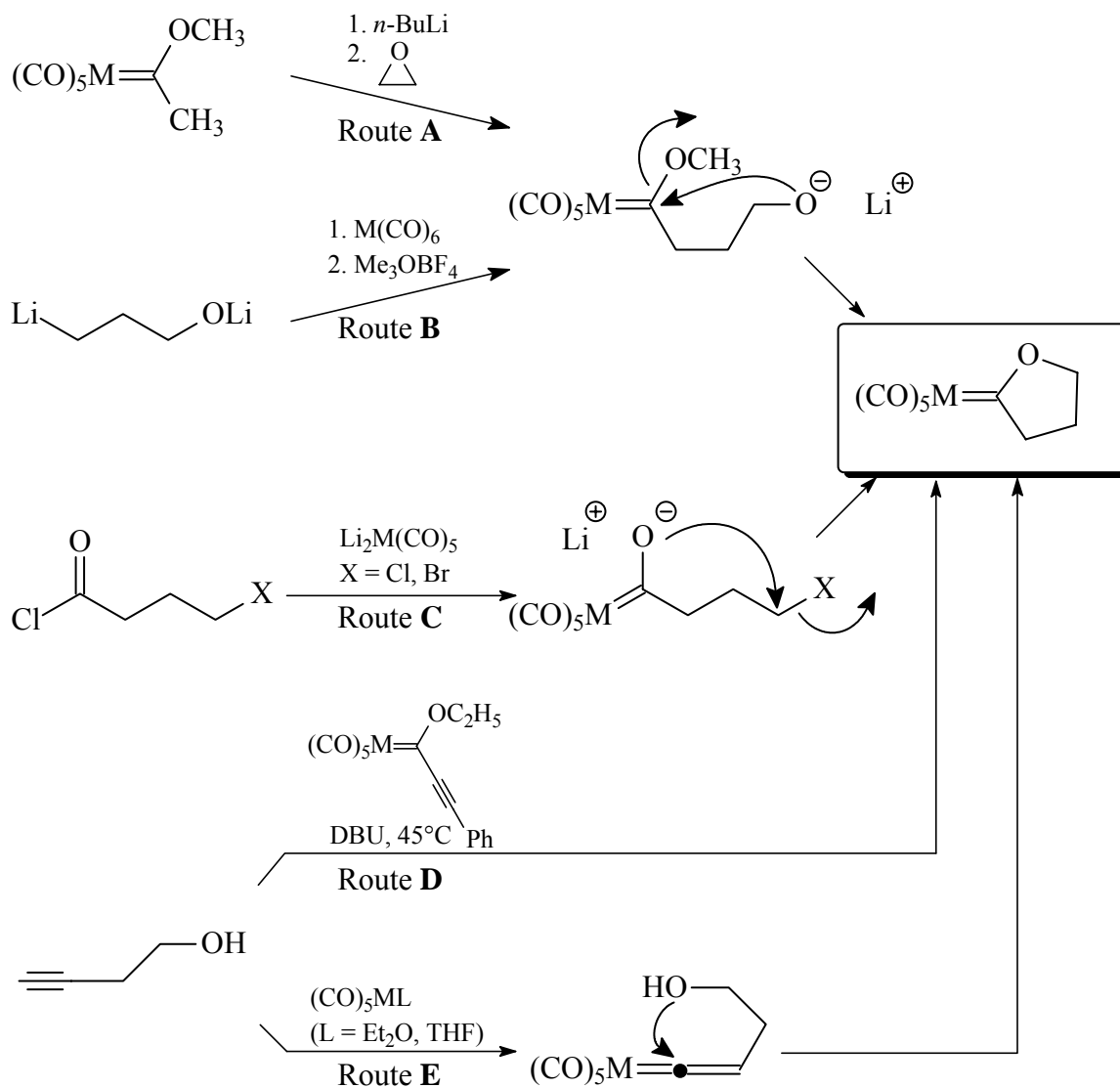


Abb. B-24: Verschiedene Syntheserouten zu 2-Oxacyclopentylidenkomplexen

¹⁷⁴ M. H. Chisholm, H. C. Clark *Chem. Commun.* **1970**, 763.

¹⁷⁵ a) M. H. Chisholm, H. C. Clark *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1532; M. H. Chisholm, H. C. Clark *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 202.

Der Mechanismus¹⁷⁶ der Alkinol-Cycloisomerisierung beginnt mit der Koordination der Dreifachbindung des Alkinols an einen zuvor generierten *Lewis*-sauren Carbonylmetallkomplex. Der dabei entstehende η^2 -Alkinokomplex lagert sich zum η^1 -Vinylidenkomplex um, woraufhin Cyclisierung infolge eines intramolekularen nucleophilen Angriffs der Hydroxyfunktion am Carbenkohlenstoffatom bei gleichzeitiger Protonenverschiebung zum 2-Oxacycloalkylidenkomplex führt. Anhand dieser Methode wurden 2-Oxacycloalkylidenkomplexe von „späten“ Übergangsmetallen¹⁷⁷ der 6.^{172b,176c,178} ebenso wie der 7.¹⁷⁹ als auch besonders der 8.¹⁸⁰ Nebengruppe dargestellt.

Auf die Synthese kohlenhydratfunktionalisierter 2-Oxacyclopentylidenkomplexe der Metalle der 6. Nebengruppe soll im Kapitel C.2 ausführlicher eingegangen werden.

Das chemische Verhalten von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen besonders des Chroms sowie des Wolframs wurde intensiv untersucht. Wie bereits von den acyclischen Carbenkomplexen bekannt (siehe Kap. B.2.2), warten auch diese cyclischen Vertreter mit einer beeindruckenden Reaktionsvielfalt unter Bildung einer grossen Produktpalette verschiedenartigster synthetisch interessanter Verbindungen auf.

So bewirkt die Aminolyse mit Dimethylamin eine Ringöffnung unter Bildung eines Dimethylamino(hydroxypropyl)carbenkomplexes,^{176c} mit 1-(Dimethylamino)propin erfolgt Insertion in die Metall-Carbenbindung zum 1-(Tetrahydrofuranyliden)ethylcarbenkomplex mit Präferenz des *E*-Isomers.^{176c} Oxidative Dekomplexierung der Chromcarbenkomplexe mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ liefert γ -Butyrolactone,^{172b,176c} die reduktive Spaltung mit H_2 Tetrahydrofurane.¹⁴⁹ Thermolyse wiederum führt zu Dimerisierung.^{158b} Mit Cyclohexadien entsteht unter Bestrahlung und

¹⁷⁶ a) M. I. Bruce, A. G. Swincer *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59; b) J. Silvestre, R. Hoffmann *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 1461; c) K. H. Dötz, W. Sturm, G. Alt *Organometallics* **1987**, 6, 1424; d) M. I. Bruce *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197.

¹⁷⁷ Microreview: B. Weyershausen, K. H. Dötz *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1057.

¹⁷⁸ a) A. Parlier, H. Rudler *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 514; b) F. E. McDonald, C. B. Connolly, M. M. Gleason, T. B. Towne, K. D. Treiber *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6952; c) F. E. McDonald, J. L. Bowman *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4675; d) B. Schmidt, P. Kocienski, G. Reid *Tetrahedron* **1996**, 52, 1617; e) F. E. McDonald, H. Y. H. Zhu *Tetrahedron* **1997**, 53, 11061; f) F. E. McDonald *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3103.

¹⁷⁹ E. Fritsch, T. Kerschner, K. Polborn, W. Beck *J. Organomet. Chem.* **1993**, 460, C 25 (**Mn, Re**).

¹⁸⁰ a) H. C. Clark, L. E. Manzer *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, C17 (**Ir**); b) K. Oguro, M. Wada, R. Okawara *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 417 (**Ni**); c) D. F. Marten *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 341 (**Fe**); d) M. I. Bruce, A. G. Swincer, B. J. Thomson, R. C. Wallis *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 2605 (**Ru, Os**); e) J. F. Hoover, J. M. Stryker *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 464 (**Pt**); f) J. M. O'Connor, L. Pu, A. L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6232 (**Ir**); g) H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf *Organometallics* **1991**, 10, 2768 (**Ru**); h) H. Werner, W. Kaup, M. Schulz *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1121 (**Os**); i) P. J. Stang, Y. H. Huang *J. Organomet. Chem.* **1992**, 431, 247 (**Rh, Ir, Pt**); j) O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Mone, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, E. Carmona *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7288 (**Ir**); k) R. J. Hinkle, P. J. Stang, A. M. Arif *Organometallics* **1993**, 12, 3510 (**Pt**); l) N. Ruiz, D. Péron, P. H. Dixneuf *Organometallics* **1995**, 14, 1095 (**Ru**); m) C. Bianchini, A. Marchi, N. Mantovani, L. Marvelli, D. Masi, M. Peruzzini, R. Rossi *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 211 (**Ir**).

CO-Druck als Folge der Bildung des Tetracarbonylchrom-stabilisierten Ketens durch [2+2]-Cycloaddition hochstereoselektiv ein Cyclobutanon-Derivat als Hauptprodukt (Abb. B-25) neben geringen Mengen des Cyclopropanierungsproduktes.¹³⁷

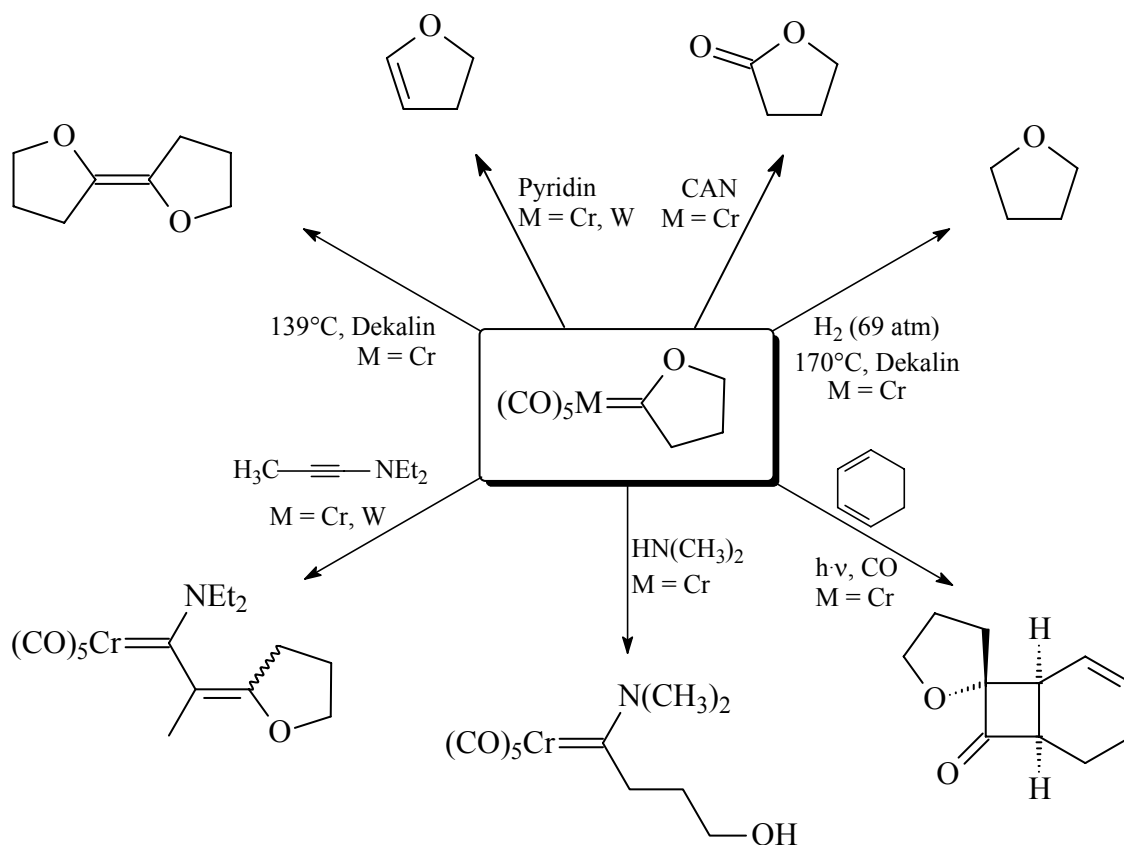


Abb. B-25: Ausgewählte Standardumsetzungen mit 2-Oxacyclopentylidenkomplexen

Die ausgeprägte α -CH-Acidität der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe - der pK_S -Wert von Pentacarbonyl-2-oxacyclopentylidenchrom(0) wurde auf 14.47 in einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Acetonitril bestimmt^{59f} - lässt sich für weitere Transformationen ausnutzen.

So führt die baseninduzierte Zersetzung durch Behandeln mit tertiären Basen wie Triethylamin oder DMAP bei Raumtemperatur zur Bildung von 2,3-Dihydrofuranen (2,3-Oxolenen) (Abb. B-25).^{149,178d} Wird die Reaktion jedoch in Anwesenheit von Tributylzintriflat durchgeführt, bewirkt das Abfangen des durch die initiale Deprotonierung generierten intermediären Vinylchromats durch das Zinn-Elektrophil die Transformation in die α -Trialkylstannyldihydrofurane. Diese werden mit vergleichbaren Ausbeuten ebenfalls unter den wesentlich härteren Bedingungen einer Deprotonierung bei -78°C mit $n\text{-BuLi}$ in THF und Umsetzung mit Tributylzinnchlorid erhalten (Abb. B-26).¹⁶⁸ Bei Raumtemperatur wird mit NEt_3 und Tributylzintriflat ganz analog in

ausgezeichneten Ausbeuten die Konvertierung von 2-Oxacyclohexylidenwolframkomplexen in die α -Stannyldihydropyrane erzielt.^{178c}

Mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal in DMF entstehen bei Raumtemperatur enaminiische Methylenfuranylidene Komplexe (Abb. B-26).¹⁸¹ Das Diacetal liegt in DMF-Lösung partiell in Methoxid-Anion sowie *N,N*-Dimethyliminium-Kation dissoziiert vor. Während ersteres die Deprotonierung des Carbenkomplexes bewirkt, reagiert letzteres mit der nun vorliegenden korrespondierenden Base. Das hierbei generierte Intermediat eliminiert schließlich ein Molekül Methanol unter Bildung des Endproduktes.

Nach Deprotonierung mit *n*-BuLi gelingt eine Alkylierung durch Substitutionsreaktion mit Allyl- und Benzylbromiden,⁶² mit Acetaldehyd erfolgt im Sinne einer Aldolkondensation die Bildung von α -*exo*-Ethylenkomplexen mit ausschließlicher (*E*)-Konfiguration der neu generierten Doppelbindung.¹⁸² Die Umsetzung mit Aldehyden zu α,β -ungesättigten Carbenkomplexen gelingt jedoch bereits bei Raumtemperatur mit Kaliumcarbonat in getrocknetem DMF. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Dimethylamin-Hydrochlorid entstehen diese jedoch lediglich intermediär: infolge einer sich sofort anschließenden basenkatalysierten formalen 1,4-H-Verschiebung unter Eliminierung des Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr-N}(\text{CH}_3)_2$ erhält man stattdessen die organischen Diene, ebenso bei entsprechender nachträglicher Behandlung der α,β -ungesättigten Carbenkomplexe.¹⁸³ Bereits unter den milden Bedingungen der *Aumann*-Variante gelingt die Aldol-Kondensation durch Umsetzung des Chrom- ebenso wie des Wolframkomplexes mit Benzaldehyd zu den α -*exo*-Benzylidenkomplexen in hervorragenden Ausbeuten (Abb. B-26).¹⁸⁴

Nach Deprotonierung mit *n*-BuLi lässt sich weiterhin durch Reaktion mit Phenylselenylbromid ein Phenylselenylsubstituent, mit *N,N*-Dialkylazocarboxylaten und nachfolgender Protonierung eine Hydrazingruppe in α -Position einführen.¹⁸⁴ Die stereoselektive Reaktion mit kationischen Tricarbonyl(η^5 -cyclohexadien)eisen-Komplexen als Elektrophile liefert organoverbrückte bimetallische Produkte.¹⁸⁵

Auf die Synthese von α -*exo*-Methylenkomplexen wird in Kap.C.3 ausführlicher eingegangen.

¹⁸¹ a) L. Lattuada, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, A. Chiesi Villa, C. Guastini *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1092; b) C. Baldoli, L. Lattuada, E. Licandro; S. Maiorana, A. Papagni *Organometallics* **1993**, *12*, 2994

¹⁸² C. P. Casey, W. R. Brunsvold *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 175.

¹⁸³ L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 437.

¹⁸⁴ B. Weyershausen *Dissertation*, Universität Bonn, **1998**.

¹⁸⁵ F. Rose-Munch, C. Le Corre-Susanne, F. Balssa, E. Rose, J. Vaisserman, E. Licandro, A. Papagni, S. Maiorana, W. Meng, G. R. Stephenson *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 9.

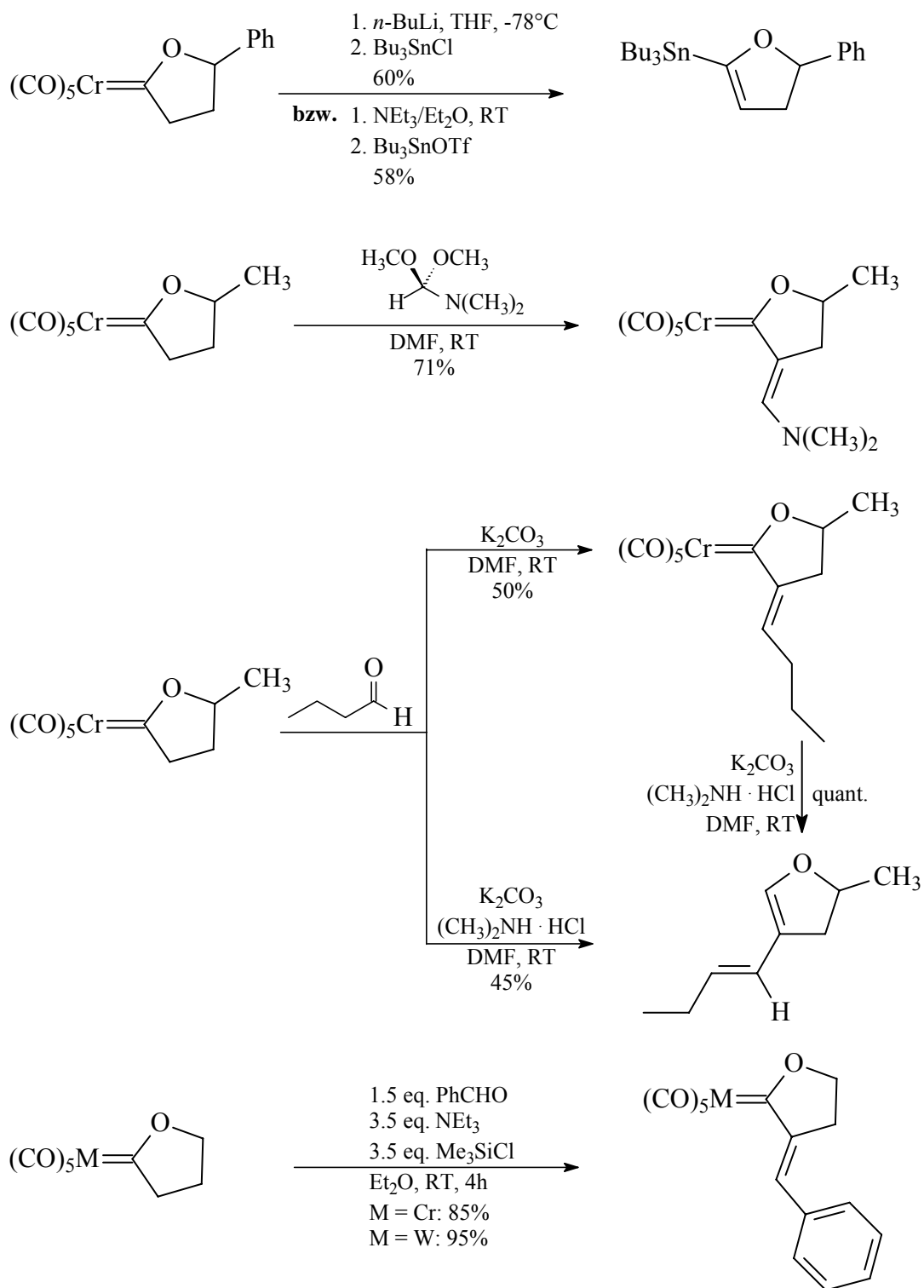


Abb. B-26: Ausgesuchte Transformationen von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen unter Ausnutzung ihrer α -CH-Aciditat

Neben den oben erwähnten Untersuchungen des Reaktionsverhaltens der entsprechenden Komplexe wurde das Konzept der Alkinolcyclisierung an Metalltemplaten der 6. Nebengruppe mehrfach erfolgreich zur Darstellung von Intermediaten bei Synthesen von Naturstoffen sowie biologisch aktiven Verbindungen angewandt.¹⁸⁶

Durch elegante Kombination der metallinduzierten Alkinolcyclisierung am Metalltemplat zum 2-Oxacycloalkylidenkomplex mit dessen baseninduzierten Zersetzung hat *F. E. McDonald* eine äußerst effiziente metallkatalysierte Cycloisomerisierungsmethode entwickelt, um acyclische terminale Alkinole in *endo*-cyclische Enoether zu überführen. Diese neuartige chemische Transformation beweist ihren hohen Nutzen neben dem Vorteil der einfachen Darstellbarkeit von Dihydrofuran- und Dihydropyran-Derivaten vor allem in Schlüsselschritten der Darstellung deoxygenierter Monosaccharide wie Hexoseglycalen, antiviraler Nucleoside und polycyclischer Ether sowie bei *de novo*-Synthesen bioaktiver Glycokonjugate (siehe auch nächstes Kapitel).

Seit der ersten Beschreibung^{178b} einer durch $(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{NEt}_3)$ promovierten Cyclisierung von 3-Butin-1-olen in die isomeren *endo*-cyclischen Enoether wurde das Verfahren immer weiter verbessert. Dieser Molybdänkomplex hat sich als äußerst effektiver Katalysator für die Bildung von 2,3-Dihydrofuranen aus 3-Butin-1-olen erwiesen;¹⁸⁷ so stellt die effiziente Cycloisomerisierung enantiomerenreiner Butinol-Vorläufer den Schlüsselschritt in den enantioselektiven Synthesen biologisch aktiver Nucleoside wie dem Anti-AIDS-Desoxynucleosid Stavudin (d4T), dem in großem Umfang als Sonde für die Untersuchung der Transkription der Messenger-RNA verwendeten und antibiotisch wirksamen Cordycepin¹⁸⁸ oder dem Puromycin-Aminonucleosid¹⁸⁹ dar (Abb. B-27).

¹⁸⁶ a) P. Quayle, E. L. M. Ward, P. Taylor *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8883; b) P. Quayle, S. Rahman, J. Herbert *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8087.

¹⁸⁷ Literaturstelle 178f stellt einen kurzen Review über die wichtigsten Ergebnisse der *endo*-Cycloisomerisierung von Alkinolen bis 1999 dar.

¹⁸⁸ F. E. McDonald, M. M. Gleason *Angew. Chem.* **1995**, 107, 356.

¹⁸⁹ F. E. McDonald, M. M. Gleason *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6648.

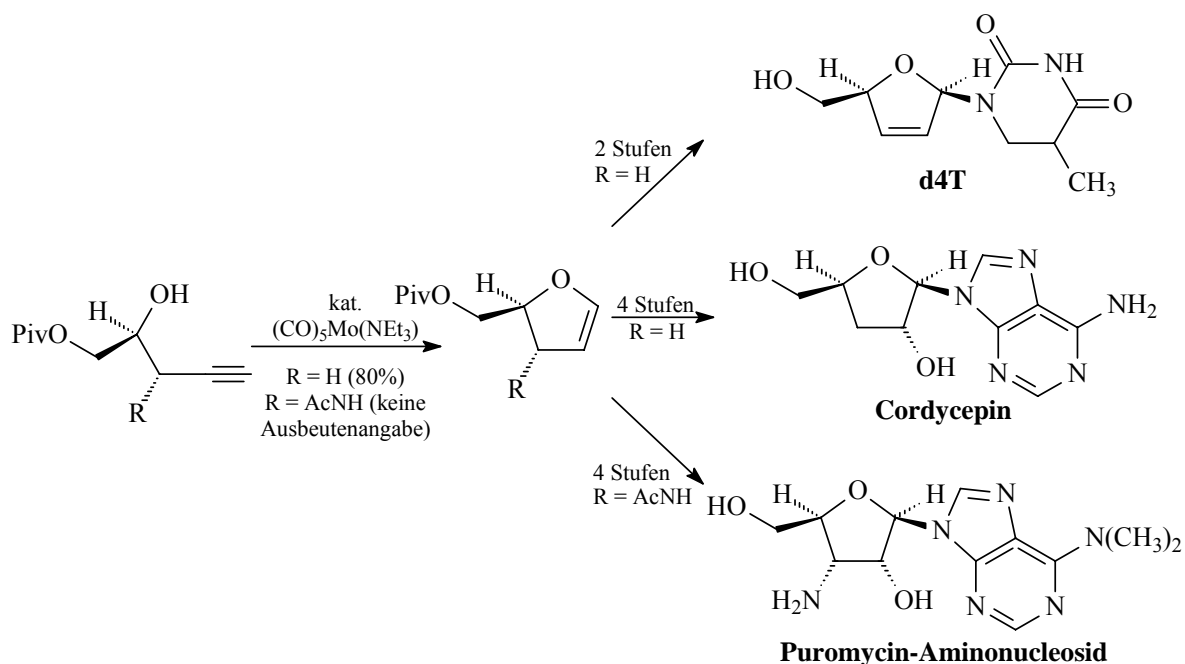


Abb. B-27: Mo-katalytische endo-selektive Cycloisomerisierung von 3-Butin-1-olen in der Synthese bioaktiver Nucleoside

Durchführung der Molybdän-katalysierte Butinol-Cyclisierung in Gegenwart von Tributylzintriflat als elektrophiles Abfangreagenz für das vermutlich im Katalysezyklus auftretende cyclische Molybdäncarben-Anion stellt eine unter äußerst milden Bedingungen ablaufende katalytische Synthese von α -Stannylvinylethern (α -Trialkylstannyldihydrofuranen) dar.

Der Cyclisierung von 4-Pentin-1-olen gegenüber zeigt $(\text{CO})_5\text{Mo(NEt}_3\text{)}$ hingegen keinerlei katalytische Aktivität, so daß vorerst Dihydropyranen weiterhin über die konventionelle zweistufige, stöchiometrische Route der baseninduzierten Zersetzung der zuvor über metallinduzierte Alkinolcycloisomerisierung synthetisierten Dihydropyranylidencarbene des Wolframs synthetisiert wurden.^{178c} Die Kupplung dieser Reaktion mit der Stannylierung des anionischen Intermediats wurde erfolgreich in der iterativen Synthese *trans*-verknüpfter Polypyran-Substrukturen, wie sie auch in der Naturstoff-Familie des Brevetoxin und Maitotoxin auftreten, angewandt (Abb. B-28).¹⁹⁰

¹⁹⁰ J. L. Bowman, F. E. McDonald *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3680.

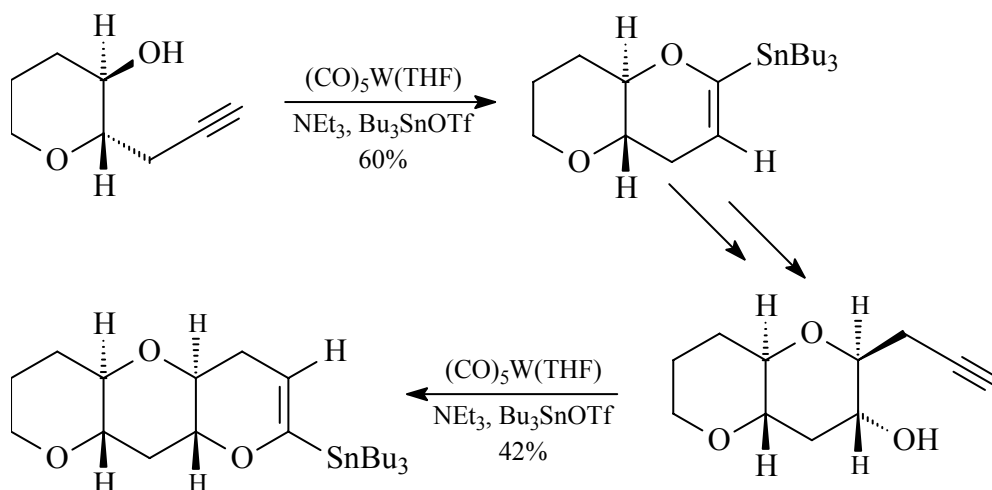


Abb. B-28: Iterative Alkinolcyclisierung/Stannylierung: *trans-syn-trans*-Polypyran-Struktur

Seit dem Jahr 2000 jedoch ist eine katalytische Reaktionsführung mit einem $\text{W}(\text{CO})_6$ -Bedarf von teilweise lediglich 5mol% durch Arbeiten in siedendem THF unter Bestrahlung bei 350 nm und Zugabe einer Base wie Triethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) bekannt.¹⁹¹ Mittels einer $\text{W}(\text{CO})_5$ -katalytischen Tandem-Cycloisomerisierung-Cyclopropanierung lassen sich weiterhin auch achtgliedrige Carbocyclen aufbauen.¹⁹²

4 Kohlenhydratfunktionalisierte *Fischer*-Carbenkomplexe

4.1 Einführung

Kohlenhydrate, eine Sammelbezeichnung für die als Naturstoffe sehr verbreiteten Polyhydroxyaldehyde (Aldosen) und -ketone (Ketosen) sowie höhermolekulare Verbindungen, die sich durch Hydrolyse in solche Verbindungen überführen lassen, besitzen sowohl in der Natur als eine der bedeutendsten - mengenmäßig sogar *der* bedeutendsten - Stoffklassen als auch als technische Rohstoffe eine herausragende Bedeutung.

¹⁹¹ F. E. McDonald, K. S. Reddy, Y. Diaz *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4303.

¹⁹² J. Barluenga, A. Diéguez, F. Rodríguez, F. J. Fañanás *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 128.

Die Kohlenhydrate spielen in der Natur eine vielfältige Rolle,¹⁹³ wobei die D-Glucose der am häufigsten vorkommende Vertreter ist. Sie werden von den Pflanzen sowie phototrophen Bakterien in ungeheuren Mengen durch Photosynthese produziert - Cellulose ist die mengenmäßig bedeutendste organische Verbindung -, und zwar als Gerüstsubstanzen (Cellulose, Hemicellulose) oder als Speicherstoffe (Stärke, Saccharose etc.). Sie bilden, zusammen mit den Proteinen und Lipiden, die Ernährungsgrundlage nahezu sämtlicher tierischer Organismen. Die Kohlenstoff-Kette der meisten bekannten natürlichen Monosaccharide¹⁹⁴ ist unverzweigt, doch besitzen manche pharmakologisch bedeutsame Naturstoffe, insbesondere Antibiotika, nicht nur Anteile von verzweigten Zuckern, sondern auch von 6-Desoxy-, Amino- sowie Hydroxyaminozuckern.

Kohlenhydrate werden im tierischen Organismus nicht nur als Energiereservestoff (Glykogen) benötigt, sondern sind unentbehrlich als Bestandteile einer Vielzahl im Körper vorkommender Strukturen und sind an vielen Stoffwechselprozessen beteiligt.¹⁹⁵

So sind sie in Form von D-Ribose oder 2-Desoxy-D-Ribose als Gerüststoffe der Nucleinsäuren an Speicherung¹⁹⁶ und Weitergabe der genetischen Information beteiligt, und Glykolipide und Glykoproteine sind wichtige Bestandteile der Zellmembranen. D-Glucosamin ist in der Natur weit verbreitet als Bestandteil z.B. von Chitin, Mucopolysacchariden und Blutgruppensubstanzen. Kohlenhydrate haben bedeutenden Anteil am intrazellulären Enzymtransport.¹⁹⁷ Von besonderer Bedeutung sind sie für an Zellwänden stattfindende Erkennungsprozesse.¹⁹⁸ Das Vorliegen spezifischer Strukturen der Oberflächenglykokonjugate von Tumorzellen als potentielle Angriffspunkte eröffnet einen therapeutischen Ansatz bei der Bekämpfung von Krebserkrankungen¹⁹⁹ oder Infektionen wie HIV.²⁰⁰

Glycosphingolipide finden sich im Nervengewebe von Säugetieren. Bei den Blutgruppen des AB0-Systems ist die serologische Aktivität durch Glykoproteine in den roten

¹⁹³ a) J. Lehmann *Carbohydrates, Structures and Biology*, Thieme, Stuttgart, **1998**, b) P. Finch *Carbohydrates, Syntheses and Dynamics*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **1999**.

¹⁹⁴ P. Collins, R. Ferrier *Monosaccharides: Their Chemistry and Their Role in Natural Products*, Wiley, Chichester, **1995**.

¹⁹⁵ a) L. Stryer *Biochemie*, 5. Aufl., Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, **1994**; b) H. van Bekkum, H. Röper, A. G. J. Vorhagen *Carbohydrates as Organic Raw Materials III*, Wiley, Chichester, **1996**; c) D. Voet, J. G. Voet *Biochemistry*, Wiley, Chichester, **1999**.

¹⁹⁶ a) F. H. Crick *Angew. Chem.* **1963**, 75, 425; b) J. D. Watson *Angew. Chem.* **1963**, 75, 439.

¹⁹⁷ G. N. Sando, E. F. Neufeld *Cell* **1977**, 12, 619.

¹⁹⁸ a) K.-A. Karlsson *Trends Biochem. Sci.* **1991**, 12, 265; b) B. V. L. Potter, D. Lampe *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2085.

¹⁹⁹ a) H. J. Gabius *Cancer Invest.* **1987**, 5, 39; b) *Lectins and Glycoconjugates in Oncology* (Eds.: H. J. Gabius, G. A. Nagel), Springer-Verlag, New York, **1988**; c) B. Liebe, H. Kunz *Angew. Chem.* **1997**, 109, 629.

²⁰⁰ J. Fantini, D. Hammache, O. Delézay, N. Yahy, C. André-Barrès, I. Rico-Lattes, A. Lattes *J. Biolog. Chem.* **1997**, 272, 7245.

Blutkörperchen bestimmt, in denen Aminosucker, Acylneuraminsäuren und weitere Oligosaccharid-Einheiten an ein serologisch inaktives Protein gebunden sind. In der Immunologie schreibt man den Kohlenhydrat-Anteilen wichtige Erkennungs-Funktionen bei Antigen-Antikörper-Reaktionen zu.²⁰¹ Neben Antikörpern gehören auch Immunglobuline zu den Zucker erkennenden Substanzen, die auf einen Reiz hin entstehen. Das Ordnungsprinzip der Lectine, häufig selbst Glykoproteine mit einem Molekulargewicht zwischen 8500 und 300000, beruht ebenfalls auf ihrer spezifischen Affinität zu bestimmten Zuckern.²⁰² Manche Erbkrankheiten sind mit - durch enzymatische Analyse aufspürbaren - Kohlenhydrat-Stoffwechseldefekten verbunden. Auch spielen Kohlenhydrate eine wichtige Rolle beim Wachstum von Tumorzellen²⁰³ oder der Inhibierung von Enzymen wie den Glycosidasen.²⁰⁴ Auch in Schlangengiften (Cardiotoxinen) besitzen Kohlenhydrat-Komponenten einen wesentlichen Anteil an deren Toxizität.²⁰⁵

Viele Kohlenhydrate sind wichtige Rohstoffe für industrielle Produkte wie Verdickungs- und Emulgiermittel in der Lebensmittelindustrie, Papier- und Textilhilfsstoffe und vieles mehr. Besondere Bedeutung besitzen sie weiterhin für Fermentations-Prozesse, wie der alkoholischen Gärung sowie der enzymatischen Bildung von Milch-, Propion-, Butter-, oder Citronensäure sowie Glycerin.

Aufgrund der pharmakologischen Wirkung vieler kohlenhydrathaltiger Naturstoffe als Antibiotika²⁰⁶ oder Antitumor-Wirkstoffe²⁰⁷ besteht ein starkes Interesse, durch stereoselektive Totalsynthesen einen Zugang zu diesen Verbindungen zu bekommen.²⁰⁸

²⁰¹ a) A. Varki *Glycobiology* **1993**, 3, 97; b) B. V. L. Potter, D. Lampe *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2085; c) R. A. Dwek *Chem. Rev.* **1996**, 96, 683; d) E. E. Simanek, G. J. McGarvey, J. A. Jablownowski, C.-H. Wong *Chem. Rev.* **1998**, 98, 833.

²⁰² a) G. Uhlenbruck *Naturwissenschaften* **1981**, 68, 606; b) K.-A. Karlsson *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, 58, 309.

²⁰³ S. J. Danishefsky, J. R. Allen *Angew. Chem.* **2000**, 112, 883.

²⁰⁴ a) R. Pili, J. Chang, R. A. Patris, R. A. Mueller, F. J. Chrest, A. Passaniti *Cancer Res.* **1995**, 55, 2920; b) C.-H. Wong, P. Sears *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2446; c) *Iminosugars as Glycosidase Inhibitors*, A. E. Stütz (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

²⁰⁵ T. W. Smith *N. Engl. J. Med.* **1988**, 318, 358.

²⁰⁶ a) R. J. Suhadolnik *Nucleoside Antibiotics*, Wiley-Interscience, New York, **1970**; b) A. Mallams in *Carbohydrate Chemistry: The Carbohydrate-Containing Antibiotics* (Ed.: J. F. Kennedy), 1. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1988**, 73.

²⁰⁷ A. K. Mallam in *Carbohydrate Chemistry: The Chemistry of Antitumor Antibiotics* (Ed.: J. F. Kennedy), Oxford Science Publications, Oxford, **1988**.

²⁰⁸ a) S. Hanessian *Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach*, Pergamon Press, Oxford, **1983**; b) H. Ogura, A. Hasegawa, T. Suami *Carbohydrates: Synthetic Methods and Application in Medical Chemistry*, VCH, Weinheim, **1992**.

Ebenso werden bedeutende Anstrengungen zur Entwicklung neuer Kohlenhydratmimetika²⁰⁹ unternommen.

Ein weiteres Einsatzgebiet für Kohlenhydrate besteht in ihrer Verwendung als abspaltbare chirale Auxiliare in stereoselektiven Synthesen.²¹⁰ Ebenso finden sie als chirale Liganden in katalytischen asymmetrischen Synthesen Verwendung. Entsprechende chirale Titan-Kohlenhydrat-Komplexe²¹¹ wurden in enantioselektiven *Diels-Alder*²¹²- und Aldol^{210,213}-Reaktionen sowie Allylierungen von Carbonylverbindungen²¹⁴ und der enantioselektiven Synthese von β -Hydroxy- α -aminosäuren²¹⁵ eingesetzt. Auf Pyranosen basierende chirale Kronenether fanden in asymmetrischen Hydrogenierungen,²¹⁶ Diphosphinliganden mit Furanosesubstituenten in asymmetrischen Hydrosilylierungen²¹⁷ sowie Hydroformylierungen²¹⁸ Anwendung.

Die Umpolung des anomeren Zentrums von Kohlenhydraten durch Transformation in eine metallorganische Verbindung und deren Verwendung bei der Synthese von C-Glycosiden²¹⁹ fand, bedenkt man die durch deren Multifunktionalität bedingten vielfältigen Perspektiven einerseits sowie den rasanten allgemeinen Fortschritt auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese über Methoden der metallorganischen Chemie andererseits, erst relativ spät erstmals im Jahre 1982 statt.^{219a} Seitdem wird hauptsächlich Lithium zur Umpolung des anomeren Zentrums herangezogen, die entsprechenden lithiumorganischen Verbindungen dabei meist intermediär aus zuvor präparierten Stannanen von 2-Desoxyzuckern²²⁰ generiert.

²⁰⁹ a) H. Driguez, J. Thiem (Eds.) *Glycoscience: Synthesis of Substrate Analogs and Mimetics*, in *Top. Curr. Chem.* **187**, Springer, Berlin **1997**; b) Y. Chapleur *Carbohydrate Mimetics – Concepts and Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

²¹⁰ a) H. Kunz, K. Rück *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 355; b) J. Kang, G. L. Lim, S. K. Yoon, M. Y. Kim *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 564.

²¹¹ M. Riediker, A. Hafner, U. Piantini, G. Rihs, A. Togni *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 493.

²¹² H. Kunz, B. Müller, D. Schwarzbach *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 269.

²¹³ a) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 490; b) Review über enantioselektive Additionen an Carbonyl-Verbindungen mit Titan-Zucker-Komplexen und anderen chiralen Titan-Reagentien: R. O. Duthaler, A. Hafner *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807

²¹⁴ M. Riediker, R. O. Duthaler *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 488.

²¹⁵ G. Bold, R. O. Duthaler, M. Riediker *Angew. Chem.* **1998**, *101*, 491.

²¹⁶ F. Faltin, V. fehring, R. Kadyrov, A. Arrieta, T. Schareina, R. Selke, R. Miethchen *Synthesis* **2001**, 638.

²¹⁷ A. Suárez, A. Pizzano, I. Fernández, N. Khiar *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 633.

²¹⁸ M. Diéguez, O. Pámies, G. Net, A. Ruiz, C. Claver *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 651.

²¹⁹ Übersichten zu C-Glycosiden: a) H. Paulsen *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 184; b) M. H. D. Postema *C-Glycoside Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, **1995**; c) D. E. Levy, C. Tang *The Chemistry of C-Glycosides*, Pergamon, Oxford, **1995**; d) K. Toshima *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 15.

²²⁰ a) J.-M. Lancelin, L. Morin-Allory, P. Sinaÿ *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 355; b) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 894; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 289.

Dagegen spielen Nebengruppenmetalle eine lediglich untergeordnete Rolle. Die Synthese von Glycosylkomplexen des Kobalts,²²¹ des Eisens²²² sowie des Mangans²²³ als nucleophile Zucker-Synthone wurden zwar beschrieben, jedoch scheiterte ihr Einsatz bei C-Glycosylierungen aufgrund ihrer geringen Reaktivität oder erforderte im Falle der Mangan-Verbindungen ein umständliches Arbeiten unter Hochdruckbedingungen. Die Verwendung von Übergangsmetallen zur Aktivierung des anomeren C-Atoms für C-C-Knüpfungsreaktionen beschränkte sich somit vorerst auf Samarium und Palladium.²²⁴

Die Funktionalisierung von Pyranosen in C-6- sowie von Furanosen in C-5-Position hingegen konnte in Form von Eisenglycosylkomplexen durchgeführt werden.²²⁵

Das Einbringen einer Zuckereinheit in einen Carbenkomplex des *Fischer*-Typs gelang erstmals durch Addition des partiell ungeschützten Kohlenhydrats an Isonitril-Gold- und Platinkomplexe.²²⁶ Die Verknüpfung eines Zuckers als chirales Auxiliar mit dem Carbenkohlenstoffatom in kationischen Mangan- und Rheniumcarbinkomplexen über eine Sauerstoffbrücke ließ sich für einen diastereoselektiven Ligandenaustausch ausnutzen.²²⁷

In den folgenden Kapiteln soll ein Überblick über Synthese und Reaktionen kohlenhydratfunktionalisierter *Fischer*-Carbenkomplexe der 6. Nebengruppe gegeben werden. Da sich die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen auf die Synthese und das Reaktionsverhalten von Zuckerderivaten von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen des Chroms und des Wolframs konzentrieren, wird diese zu den Glycosylcarbenkomplexen gehörende Gruppe hingegen separat in den Kapiteln des „Speziellen Teils“ besprochen.

²²¹ A. Rosenthal, H. J. Koch *Tetrahedron Lett.* **1967**, 871.

²²² G. L. Trainor, B. E. Smart *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2447.

²²³ a) P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, G. L. Trainor *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7788; b) P. DeShong, V. Elango *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 342.

²²⁴ a) I. Frappa, D. J. Sinou *Carbohydr. Res.* **1997**, *16*, 255; b) O. Jarreton, T. Skrydstrup, J.-F. Espinosa, J. Jiménez-Barbero, J.-M. Beau *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 430.

²²⁵ a) H. H. Baer, H. R. Hanna *Carbohydr. Res.* **1982**, *102*, 169; b) J. W. Krajewski, P. Gluzinski, Z. Pakulski, A. Zamosjski, A. Mishnev, A. Kemme *Carbohydr. Res.* **1994**, *252*, 97.

²²⁶ a) T. Pill, K. Polborn, W. Beck *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 11; b) S. Krawielitzki, W. Beck *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1659.

²²⁷ a) H. Fischer, J. Schleu, G. Roth *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 373; b) H. Fischer, J. Schleu, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 385; H. Fischer, K. Weißenbach, C. Karl, A. Geyer *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 339.

4.2 Synthese von Glycosylcarbenkomplexen

Nach der Publikation der ersten *Fischer*-Carbenkomplexe¹² sollte es nahezu drei Jahrzehnte dauern, bis die ersten Vertreter der Chromgruppe mit Kohlenhydrat-Substituenten synthetisiert wurden. Dies erfolgte im Jahre 1992 unter Verwendung verschiedener isomerer isopropylidengeschützter Furanosen durch Addition der verbliebenen freien OH-Gruppe an die Dreifachbindung eines Chrom- bzw. Wolframalkinylcarbenkomplexes unter sehr milden Bedingungen in basischem Medium (Abb. B-29). Die regiospezifisch an C-3 erfolgende Addition führt in guten Ausbeuten zu (*E/Z*)-Gemischen der entstehenden Alkenylcarbenkomplexe, in denen die *E*-Isomere jedoch deutlich überwiegen.²²⁸ Analog lässt sich auch das pivaloylgeschützte Galactopyranosylamin an Alkinylcarbenkomplexe addieren, wobei neben [2-(Galactopyranosylamino)ethenyl]carbenkomplexen als 3-Additionsprodukte auch 3-(Galactopyranosylamino)-1,2-propadienylidenkomplexe infolge einer sich anschließenden 1-Eliminierung gebildet werden.^{228b}

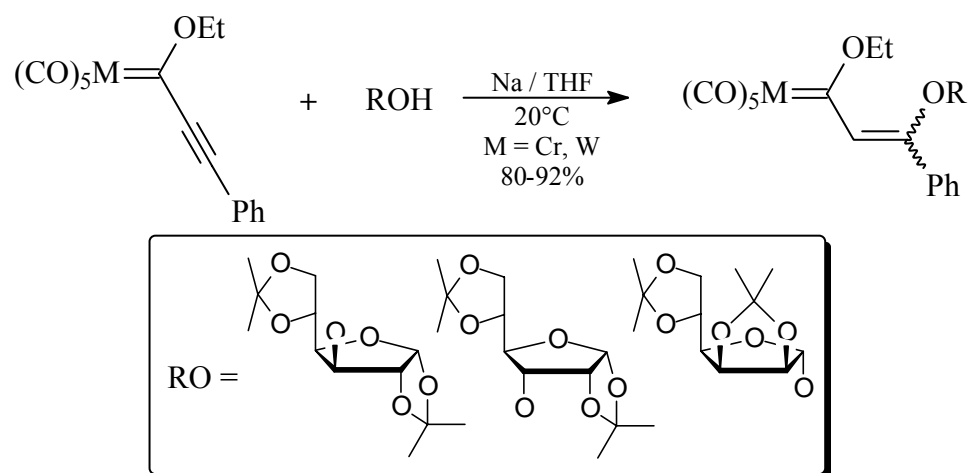


Abb. B-29: Kohlenhydratfunktionalisierte Vinylcarbenkomplexe via regiospezifische Addition an Alkinylcarbene

Eine alternative Möglichkeit zur Verknüpfung eines Vinylcarbenfragments mit einem Kohlenhydratgerüst besteht in der Aktivierung Zucker-derivatisierter Propargylalkohole an einem koordinativ ungesättigten Metallfragment unter Verwendung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ als Pentacarbonylmetall-Transferreagenz und anschließendem Abfangen des Metall-

²²⁸ a) R. Aumann *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2773; b) R. Aumann *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 725.

Allenyliden-Intermediats mit einem Nucleophil wie Methanol.²²⁹ Diese Isomerisierungs-Additions-Sequenz wurde erfolgreich sowohl auf offenkettige Zuckeralkinole als auch auf Pyranosealkinole angewandt. Dabei entstehen meist ausschließlich die (*E*)-Isomere der Vinylcarbenkomplexe, nur bei Entstehung einer *exo*-cyclischen Doppelbindung wurde selektiv das (*Z*)-Isomer erhalten (Abb. B-30).

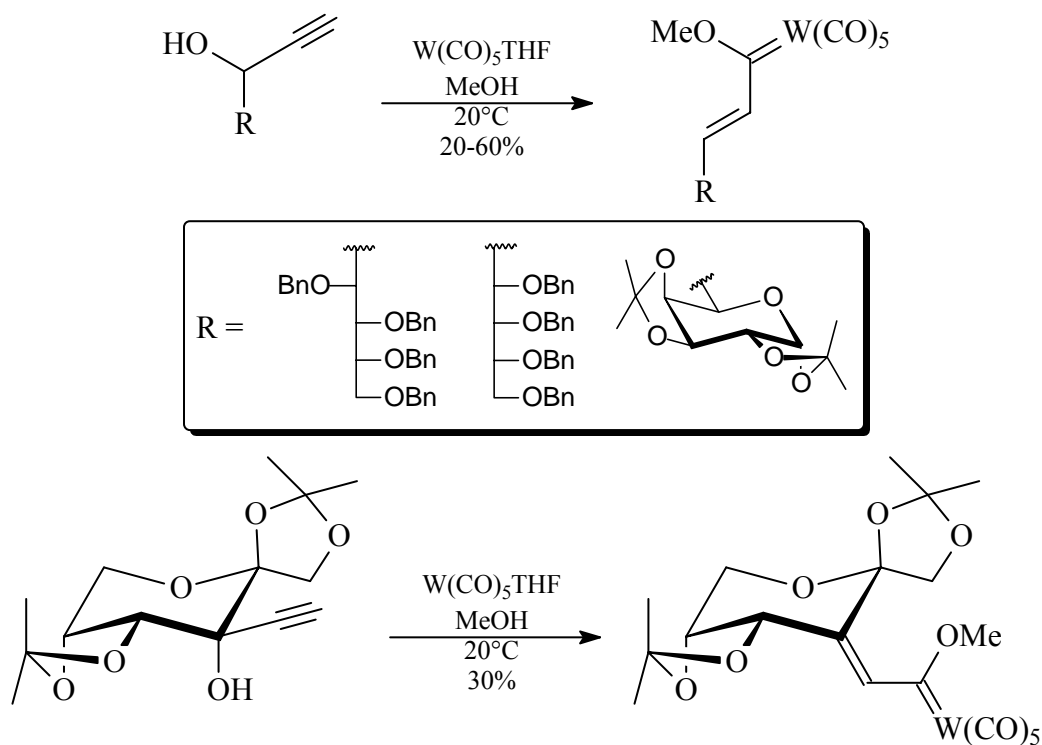


Abb. B-30: Synthese von Zuckervinylcarbenkomplexen über Isomerisierung kohlenhydrat-funktionalisierter Propargylalkohole am Metall-Templat

Bei Verwendung von 1,2:3,4-Di-*O*-isopropylidene- α -D-galactopyranose anstelle von Methanol als nucleophiles Abfangreagenz erhält man in moderaten Ausbeuten organometallische *O,C*-Disaccharide, in dem zwei Monosaccharidfragmente über einen Metallcarbenspacer miteinander verknüpft sind (Abb. B-31).

²²⁹ K. H. Dötz, D. Paetsch, H. Le Bozec *J. Organomet. Chem.* **1999**, 589, 11.

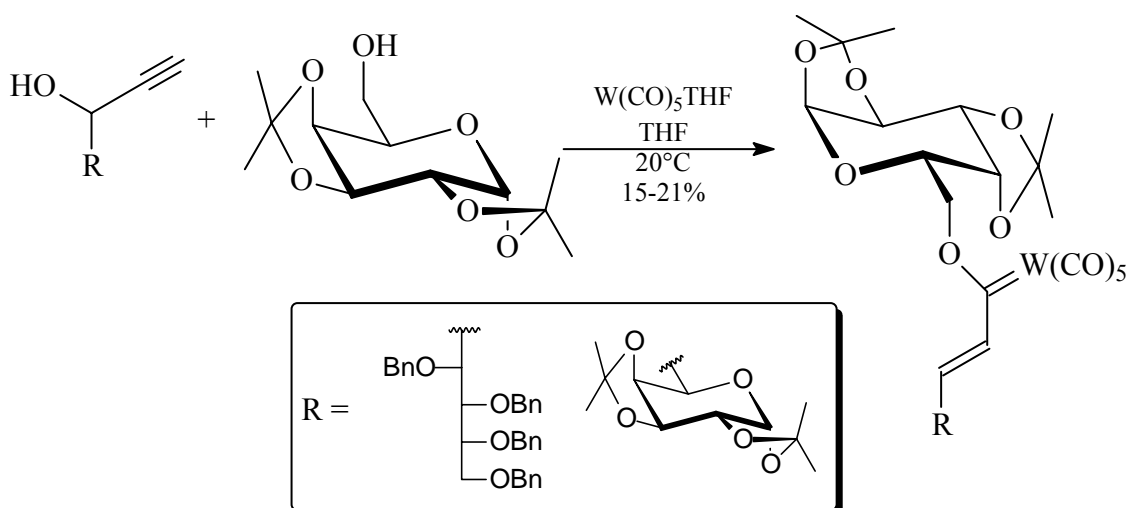


Abb. B-31: Metallinduzierte Kupplung kohlenhydratfunktionalisierter Propargylalkohole mit einer teilentschützten Pyranose zu organometallischen O,C-Disacchariden

Eine weitere Synthesemöglichkeit für Vinylcarben-funktionalisierte C-Glycoside besteht in einer mit guten Ausbeuten ablaufenden TiCl_4 -katalysierten *trans*-selektiven Aldolkondensation von Pentacarbonyl[(methoxy)methylcarben]chrom(0) mit unterschiedlich geschützten Formylglycosiden (Abb. B-32).²³⁰ Auf gleiche Weise können Glyceraldehyde in die entsprechenden glycosylierten Chromcarbenkomplexe überführt werden.²³¹

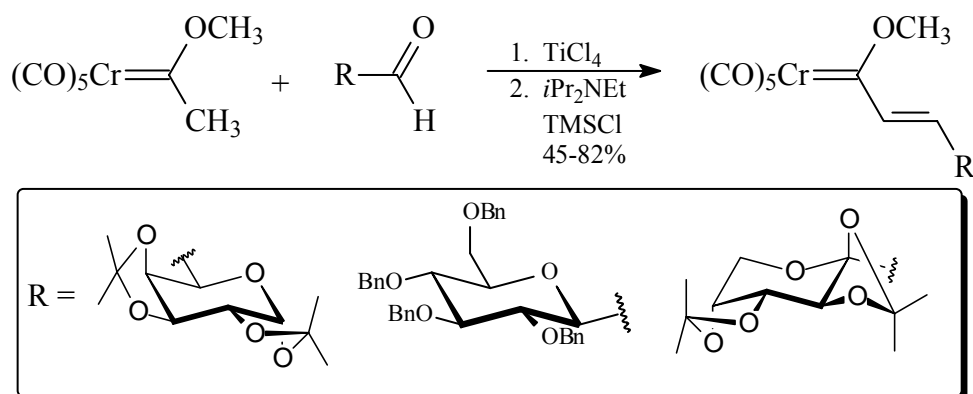


Abb. B-32: Zucker-Vinylcarbenkomplexe über *trans*-selektive Aldolkondensation

²³⁰ E. Janes, K. H. Dötz *J. Organomet. Chem.* **2003**, 669, 1.

²³¹ S. R. Pulley, J. P. Carey *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5275.

Für die Synthese *O*-glycosidischer Methylcarbenkomplexe kann eine Acylierungs-Alkoholyse-Sequenz,³⁷ beginnend mit Tetramethylammonium[acetyl(pentacarbonyl)]-chromat(-I)^{34a} und unter Verwendung eines einfach entschützten Zucker-Alkohols, hinzugezogen werden. Die Kombination beider letztgenannter Methoden führte mit guten bis ausgezeichneten Ausbeuten zur selektiven Darstellung der (*E*)-Isomeren von *O,C*-Disacchariden mit 1,2:3,4-Di-*O*-isopropylidene- α -L-arabinopyranose als *C*-glycosidischer Komponente (Abb. B-33).²³²

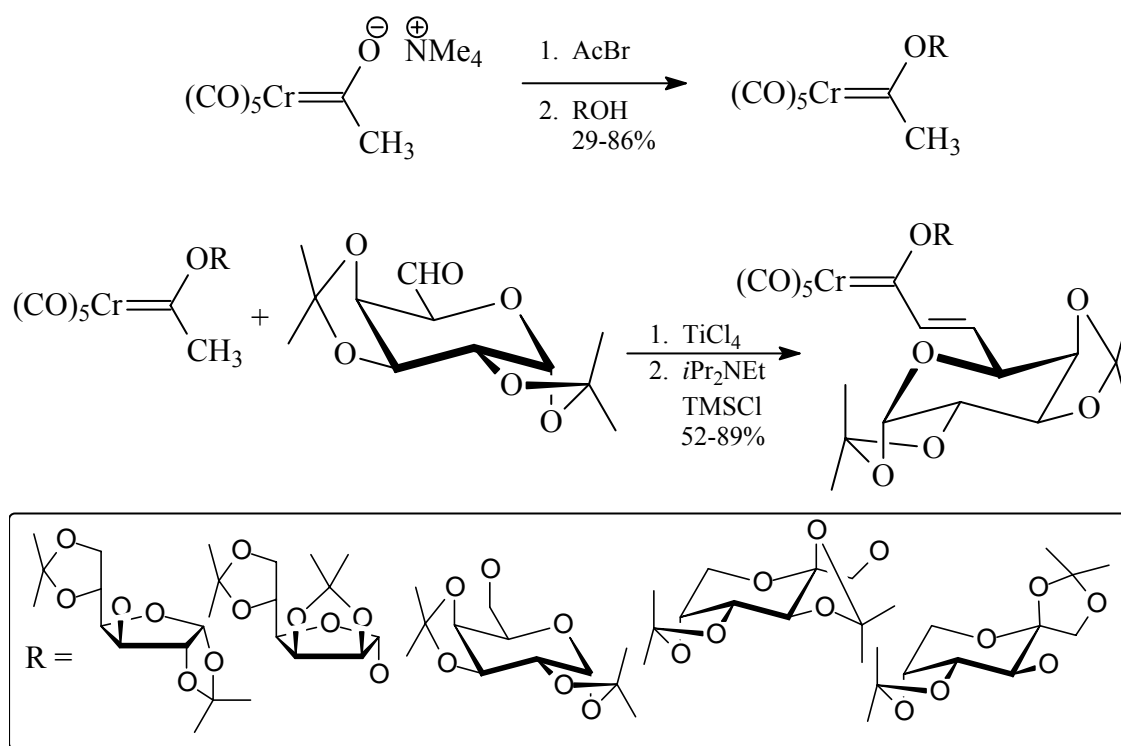


Abb. B-33: Chromcarben-*O,C*-disaccharide über Alkoholyse-Aldolkondensations-Sequenz.

Die *trans*-selektive Aldolkondensation mit dem reaktiveren Benzaldehyd lieferte auch ohne Lewis-Säure-Aktivierung die *O*-glycosidischen *E*-Styrylcarbenkomplexe in nahezu quantitativer Ausbeute (Abb. B-34).²³³

²³² E. Janes, K. H. Dötz *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 251.

²³³ E. Janes, M. Nieger, P. Saarenketo, K. H. Dötz *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2276.

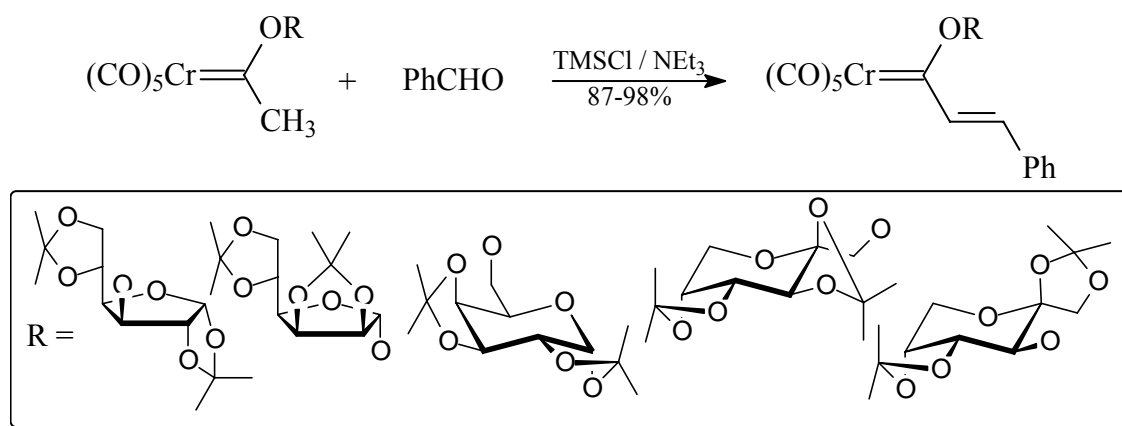


Abb. B-34: O-glycosidische Styrylchromiumkomplexe via Aldolkondensation

Auch Glycale,²³⁴ die sich als wertvolle enantiomerenreine Bausteine für C-Glycosidsynthesen erwiesen haben,²³⁵ können übergangsmetallorganisch funktionalisiert werden. 1-Lithioglycale lassen sich gemäß der klassischen *Fischer*-Route mit einem Metallhexacarbonyl als Elektrophil nach abschließender Methylierung der intermediär entstehenden Acylchromate in Glycalchromiumkomplexe überführen. Dabei muß einerseits bei der Auswahl der verwendeten Zuckerschutzgruppen den vorliegenden stark basischen Bedingungen Rechnung getragen werden, wobei sich Silyl- und Isopropyl-Schutzgruppen besonders bewährt haben. Da weiterhin eine vollständige Metallierung der Glycale nur mit einem hohen Überschuß an Lithierungsreagenz (meist *tert*-BuLi) erreicht werden kann,²³⁶ welcher sich bei Folgeumsetzungen gerade mit wertvollen Elektrophilen als problematisch erweist, müssen für einen befriedigenden Reaktionsverlauf die lithiumorganischen Intermediate zuerst mit Tributylstannylchlorid abgefangen werden. Die derart erhaltenen geschützten Stannylglycale, welche isoliert werden können und den Vorteil einer längeren Lagerfähigkeit besitzen, lassen sich nach erneuter Ummetallierung mittels eines

²³⁴ Review: S. J. Danishefsky, M. T. Bilodeau *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1482.

²³⁵ a) R. U. Lemieux, S. Levine *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1473; b) R. U. Lemieux, A. R. Morgan *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 2190; c) J. Thiem, H. Karl, J. Schwendter *Synthesis* **1978**, 696; d) J. Thiem, W. Klaffke *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2006.y

²³⁶ R. W. Friesen, C. F. Sturino A. K. Daljeet, A. E. Kolaczewska *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1944.

Äquivalentes *n*-BuLi mit einer *stöchiometrischen* Menge der Metall-Elektrophils umsetzen (Abb. B-35).²³⁷

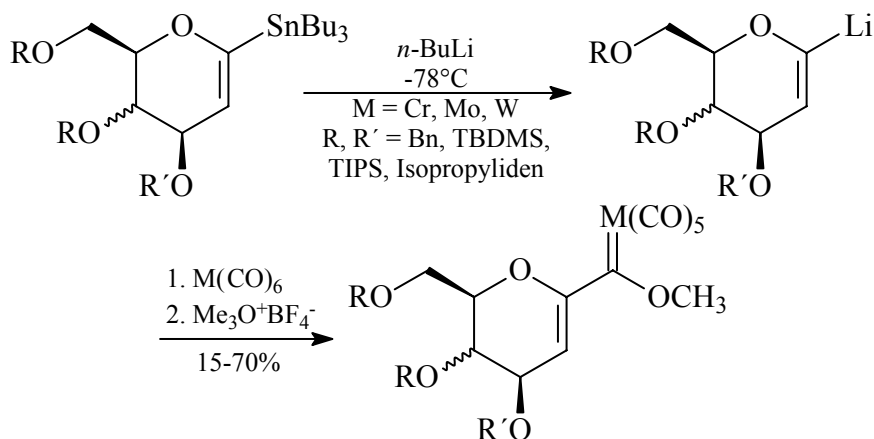


Abb. B-35: Glycalcarbenkomplexe aus 1-Lithioglycalen über die Fischer-Route

Glycals mit einem Anion-stabilisierenden Chlorsubstituenten in C-2-Position lassen sich hingegen auch über eine direkte Lithiierung mit vergleichbaren Ausbeuten in die entsprechenden Glycalcarbenchromkomplexe transformieren (Abb. B-36).²³⁸

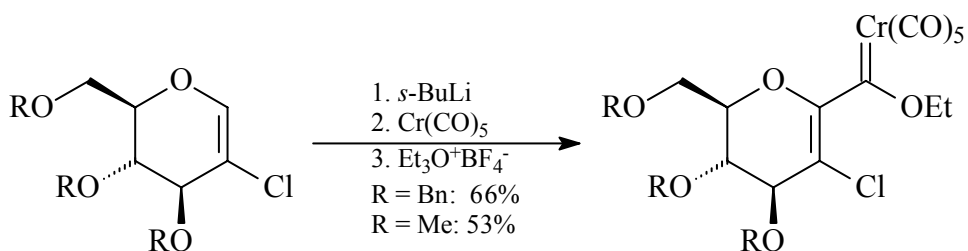


Abb. B-36: Glycalkomplexe aus 2-Chlorglycalen über direkte Lithiierung

²³⁷ a) K. H. Dötz, R. Ehlenz *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1751; b) R. Ehlenz *Dissertation*, Universität Bonn **1996**;
c) K. H. Dötz, F. Otto, M. Nieger *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 77.

²³⁸ M. R. Hallett, J. E. Painter, P. Quayle, D. Ricketts, D. P. Patel *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2851.

4.3 Synthese von Glycosyridenkomplexen

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Kohlenhydrat-modifizierten Fischer-Carbenkomplexen zeichnen sich dadurch aus, daß das formalige anomere Kohlenstoffatom eines Zucker-Derivats in ein an ein Metallfragment der Chromgruppe koordiniertes Carbenkohlenstoffatom transformiert und dadurch aktiviert wurde.²³⁹ Sie stellen somit organometallstabilisierte Analoga der bei der von Vasella untersuchten Synthese von O-Glycosiden über Glycosyldiazirine auftretenden "Glycosyriden-Carben"-Intermediate dar.²⁴⁰

Die erste Synthese von Glycosyridenkomplexen ermöglichte zugleich auch erstmals die Darstellung offenkettiger zuckerfunktionalisierter Carbenkomplexe in mittleren bis guten Ausbeuten und wurde durch Reaktion elektrophiler acetylgeschützter Aldonsäurechloride mit Carbonylmetallatdianionen und anschließender Alkylierung des intermediär entstehenden Acylmetallats mittels *Meerwein*-Salz gemäß der *Hegedus-Semmelhack*-Route erreicht.²⁴¹ Ammonolyse mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen führte ohne Beeinträchtigung der Acetylschutzgruppen in excellenten bis quantitativen Ausbeuten zur Bildung der entsprechenden zuckerfunktionalisierten Aminocarbenkomplexe (Abb. B-37).

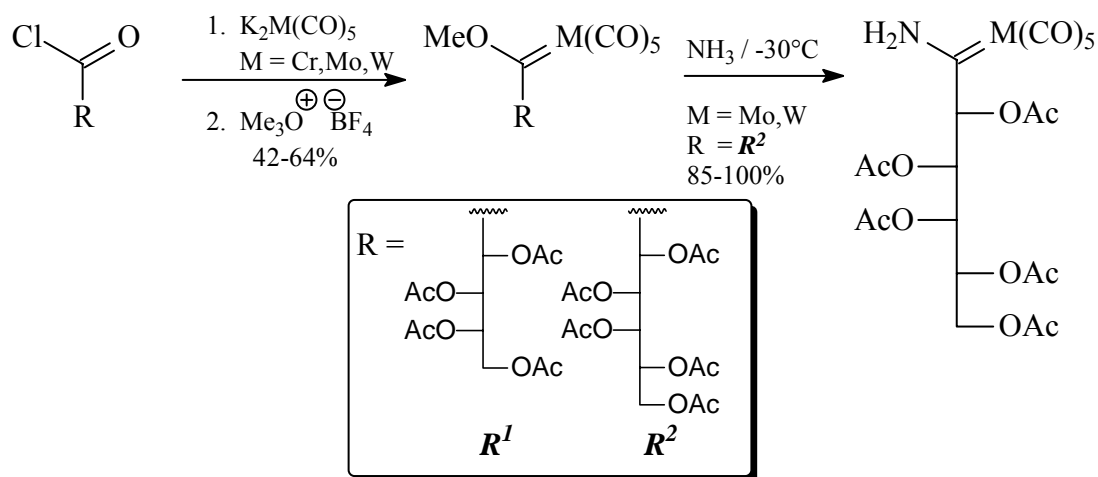


Abb. B-37: Einführung des Pentacarbonylmetallfragments in C-1-Position offenkettiger Zucker

²³⁹ Review: K. H. Dötz, C. Jäkel, W.-C. Haase *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 119.

²⁴⁰ a) K. Briner, A. Vasella *Helv. Chim. Acta* **1989**, 74, 1371; b) A. Vasella *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 507; c) A. Vasella *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 731.

²⁴¹ a) K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peske, R. Meisel *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2023; b) R. Ehlenz, M. Nieger, K. Airola, K. H. Dötz *J. Carbohydr. Chem.* **1997**, 16, 1305; c) K. H. Dötz, R. Ehlenz, W. Straub, J. C. Weber, K. Airola, M. Nieger *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 91.

Über diesen Reaktionsweg wurden in jüngster Zeit durch Aminolyse mit *n*-Octylamin und Entschützung der Hydroxygruppen Aminocarbenchromgelatoren synthetisiert.²⁴²

In einer modifizierten Vorgehensweise durch einen Deoxygenierungsschritt mittels Trimethylsilylchlorid nach erfolgter Umsetzung mit Kaliumpentacarbonylchromat bzw. -wolframat können Furanolactame ebenso wie Pyranolactame in die korrespondierenden Iminofuranosyliden- bzw. Iminopyranosylidenkomplexe überführt werden (Abb. B-38).^{45a,243}

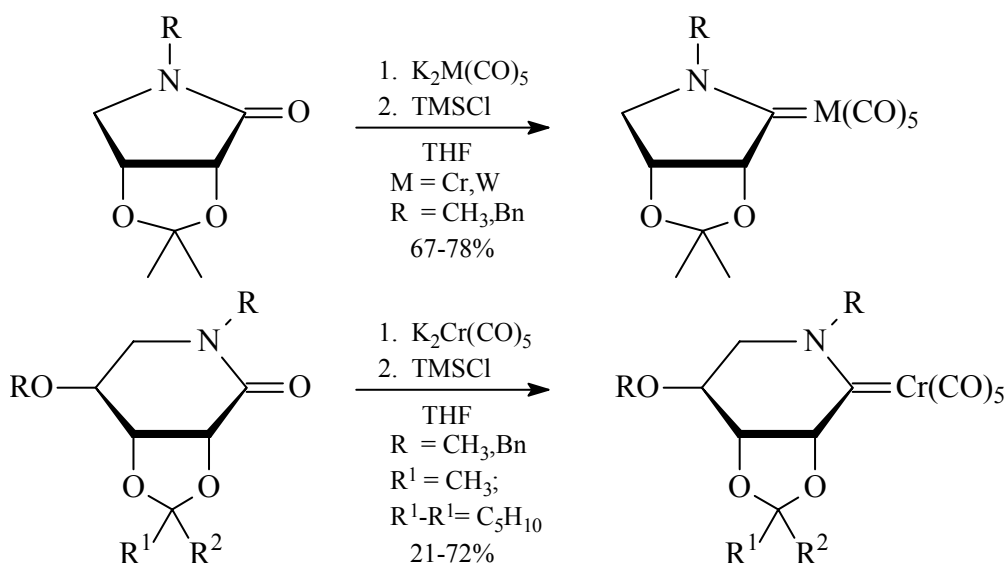


Abb. B-38: Synthese von Iminoglycosylidenkomplexen über die Hegedus-Semmelhack-Dianionroute

Eine Umsetzung von Zucker-Lactonen entsprechend der Dianion-Route hingegen resultiert anstelle der Bildung cyclischer Glycosylidenkomplexen in einer Ringöffnung.

Furanosylidenchromkomplexe sind jedoch über stöchiometrische Olefinmetathese von sich von der *D*-Mannose sowie der *D*-Gulose ableitenden *exo*-Glycalen mit den äußerst elektrophilen Diphenylcarbenkomplexen zugänglich.^{243a,244} Während mit dem Chromkomplex gute Ausbeuten im Multigramm-Maßstab erzielt werden konnten, sind die Ausbeuten mit dem Wolfram-Analogon, wohl aufgrund der hohen Oxophilie des Wolframs und damit verbundenen Nebenreaktionen, äußerst gering (Abb. B-39).

²⁴² G. Bühler, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, K. H. Dötz *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2599.

²⁴³ a) K. H. Dötz, W.-C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1217; b) M. Klumpe, K. H. Dötz *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3683.

²⁴⁴ W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2014.

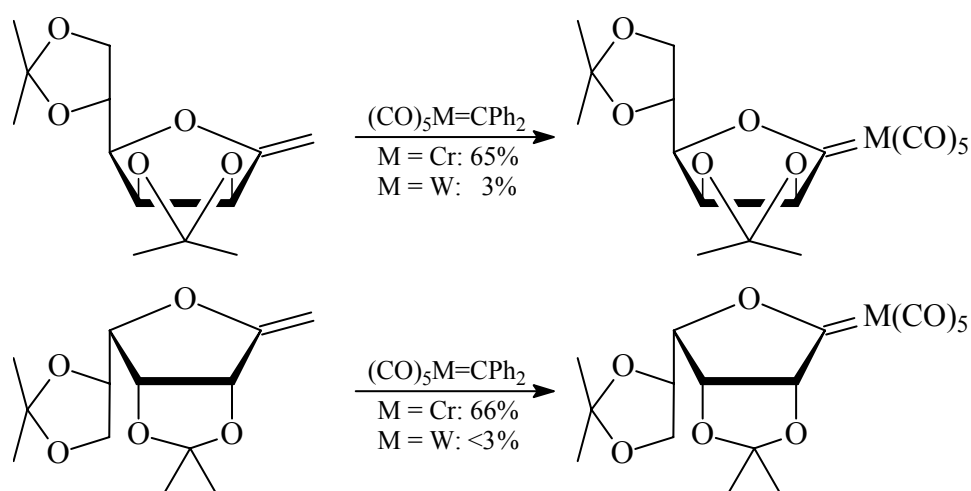


Abb. B-39: Furanosylidenkomplexe über stöchiometrische Olefinmetathese

Die Aminolyse der Furanosylidenkomplexe führte unter milden Bedingungen mit Ammoniak und Methylamin ebenso zum Erfolg wie mit *D*- und *L*-Alaninmethylester und resultierte in der *E*-selektiven Bildung offenkettiger Aminoglycosylidenkomplexe.²³⁹ Das bei Reaktion mit *D*-Glucosamin entstehende *N*-Disaccharid stellt ein seltenes Beispiel eines neutralen wasserlöslichen Carbenkomplexes dar. Die freie Hydroxylgruppe in diesen Komplexen läßt sich für eine intramolekulare Recyclisierung unter *Mitsunobu*-Bedingungen²⁴⁵ ausnutzen. Die vollständige Ringöffnungs-/Recyclisierungs-Sequenz vollzieht sich dabei unter Inversion der Konfiguration am C-4-Atom (Abb. B-40), so daß Iminofuranosylidenkomplexe mit *talo*- bzw. *allo*-Konfiguration resultieren. Ebenso läßt sich diese Strategie auch auf die Verwendung von Nucleobasen ausgeweitet.²⁴⁶

²⁴⁵ a) O. Mitsunobu, M. Yamada, T. Mukaiyama *Chem. Bull. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 935; b) O. Mitsunobu *Chem. Bull. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 4235; c) O. Mitsunobu, M. Wada, T. Samo *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 679; d) Review: D. L. Hughes in *Organic Reactions* (Eds: L. Paquette, E. Ciganek, D. Curran, L. S. Hegedus, R. C. Kelly, L. E. Overman, W. Roush, C. Sih, A. B. Smith, III, M. Uskovic, J. D. White), Wiley, New York, **1992**, 335.

²⁴⁶ K. H. Dötz, E. Gomes da Silva *Synthesis*, **2003**, *12*, 1787.

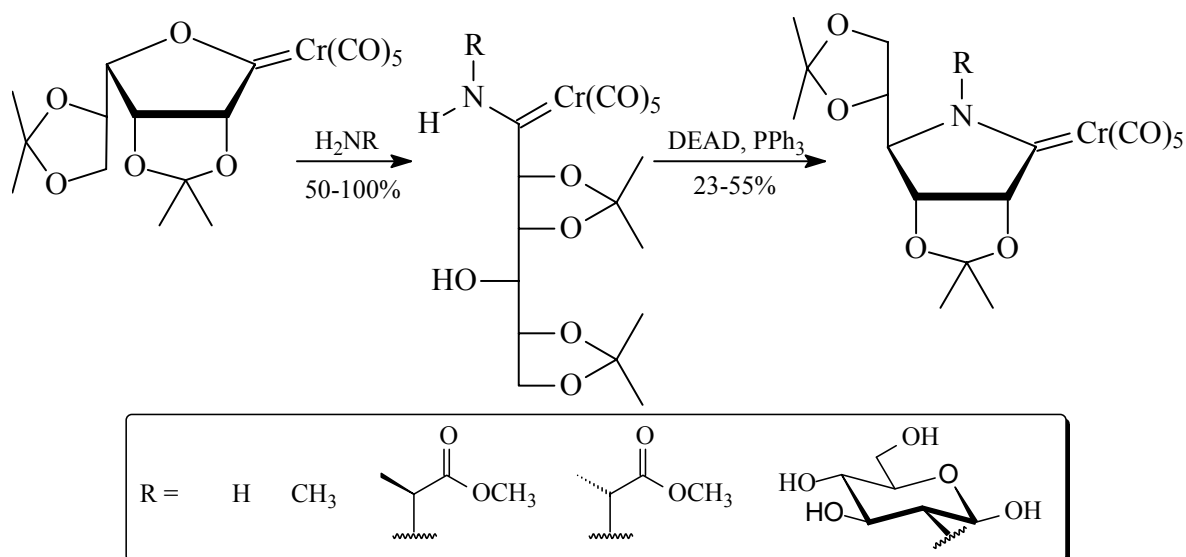


Abb. B-40: Glycosylidenkomplexen über stöchiometrische Olefinmetathese

Da sich die Syntheseroute über die stöchiometrische Olefinmetathese als auf Furanosylidenkomplexe limitiert erwies, mußten für die Generierung von Pyranosyliden-Carbenen alternative Wege gefunden werden. Ein solcher erschloß sich über die Umsetzung von 1-Lithioglycalen mit einem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Transferreagenz. Auch in diesem Fall muß für einen befriedigenden Reaktionsverlauf der Umweg über die Stannyglycale als Carbanionenquelle gegangen werden, wobei sich *per*-silylierte²⁴⁷ Edukte als besonders geeignet für die anschließenden Umsetzungen erwiesen haben. Im Falle von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ als angebotenes Elektrophil erfolgt durch Addition der Lithioglycale am Metallzentrum die erneute metallorganische Funktionalisierung unter Ligandenaustausch, als Ergebnis dieser Stannylierungs-Transmetallierungs-Sequenz liegen schließlich Vinylchromat-Intermediate²⁴⁸ vor.

Oberhalb von 0°C bilden sich letztendlich durch eine nachfolgende thermische, allylische Eliminierung eines Trialkylsilyloxids endocyclische α,β -ungesättigte Glycosylidenkomplexe (Pseudoglycalylidenkomplexe, Abb. B-41).^{239,249} Hierbei handelt es sich um die ersten Beispiele für Pyranosylidenkomplexe, bei denen das Zucker-Gerüst als vollständiger Ligand eingeführt wurde.

²⁴⁷ Übersichten: a) L. Somsák *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 81; b) C. Jäkel, K. H. Dötz *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 172.

²⁴⁸ NMR-spektroskopischer Nachweis eines durch Deprotonierung eines Pyranosylidenkomplexes generierten Vinylchromats: C. Jäkel, K. H. Dötz *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1107.

²⁴⁹ a) K. H. Dötz, R. Ehlenz, D. Paetsch *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2473; b) C. Jäkel *Dissertation*, Universität Bonn **2001**.

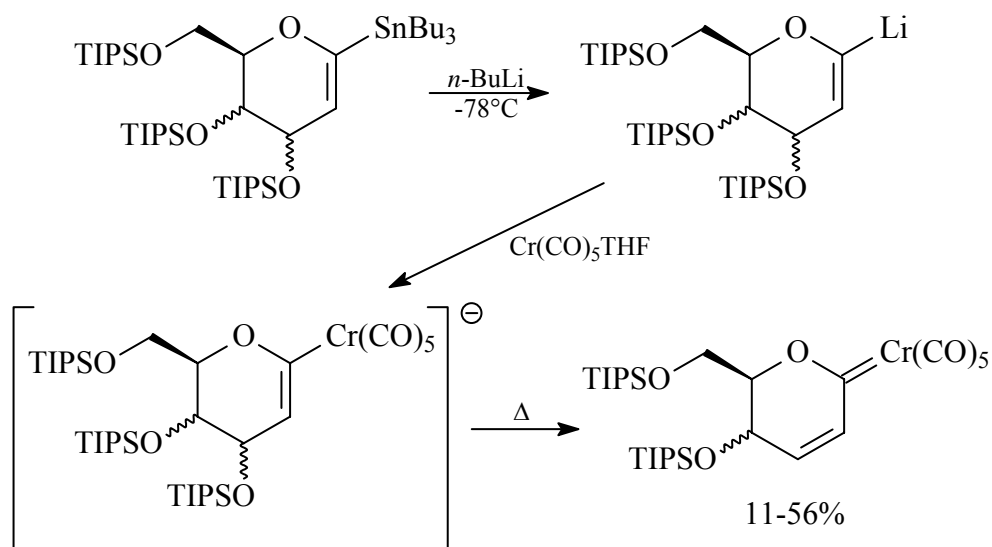


Abb. B-41: Synthese von Pseudoglycalylidenkomplexen

Durch Abfangen der Vinylchromat-Intermediate durch Protonierung mittels starker Säuren bei niedrigen Temperaturen lassen sich diese hingegen in 2-Desoxy-Pyranosylidenkomplexe überführen (Abb. B-42).

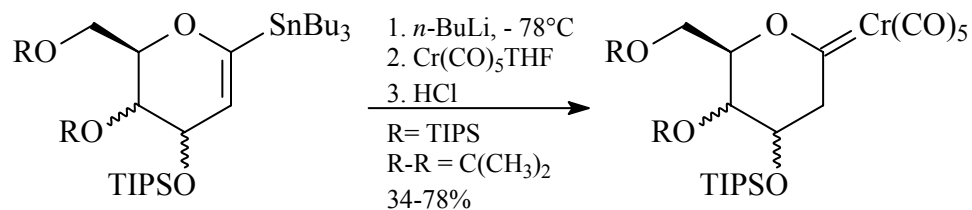


Abb. B-42: 2-Desoxypyranosylidenkomplexe aus Stannylglycalen

Bei der stereoselektiven Deuterierung bzw. Allylierung der Vinylchromate in C-2-Position variieren die dabei erzielten Diastereoselektivitäten, in Abhängigkeit von den verwendeten Schutzgruppen, stark zwischen 4 % d.e. und vollständiger Präferenz eines Diastereomers (Abb. B-43).²⁵⁰

²⁵⁰ C. Jäkel, K. H. Dötz *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2167.

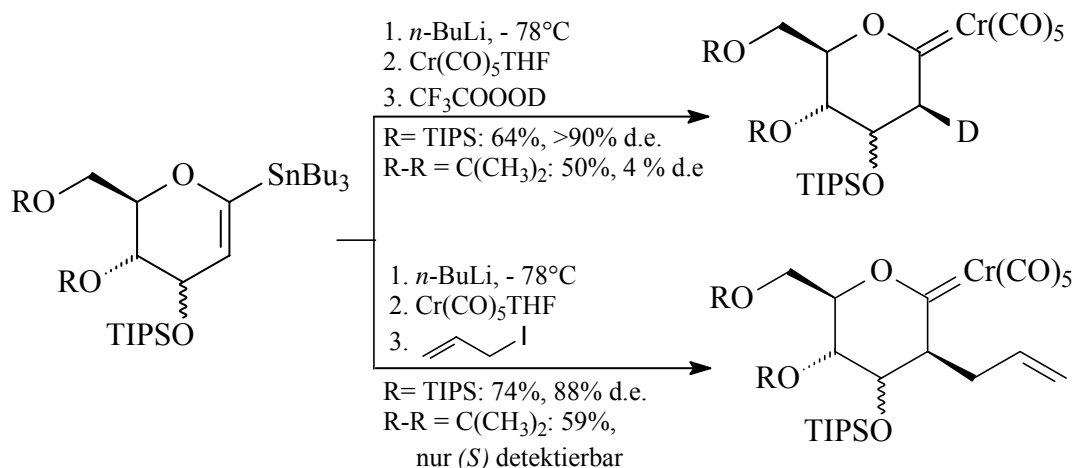


Abb. B-43: Diastereoselektive Darstellung C-2-substituierter Pyranosylidenkomplexe

Ringöffnende Aminolyse der 2-Desoxypyranosylidenkomplexe mit nachfolgender Recyclisierung unter *Mitsunobu*-Bedingungen unter Inversion an C-5 eröffnet die Möglichkeit der Synthese von *L*-Iminopyranosylidenkomplexen.^{248,249b} Die Synthese exocyclischer ungesättigter Pyranosylidenkomplexe gelingt hingegen gar nicht oder lediglich in unbefriedigenden Ausbeuten.^{249b}

Verglichen mit der oben vorgestellten Darstellung von Pyranosylidenkomplexen verläuft die Synthese von teilweise mehrfach desoxygenierten Pyranose-Glycalen über Cycloisomerisierung zuvor entsprechender in enantiomerenreiner Form präparierter 1-Pentin-5-ole in entgegengesetzter Richtung und ebenfalls über die intermediäre Bildung von Vinylchromaten. Diese Cycloisomerisierung mußte anfangs in Ermangelung einer katalytischen Variante unter stöchiometrischem Einsatz von W(CO)₅THF und Isolierung der entstehenden Pyranosylidenkomplexe durchgeführt werden, so bei der Synthese des Glycals des Vancosamins,^{178e} einer in Anti-Tumor-Antibiotika der Pluramycin- sowie Vancomycin-Familien vorkommenden Aminozucker-Einheit. Die derart erhältlichen pyranoiden 1,2-Glycale der 2,3,6-Tridesoxyhexosen *L*-Amicetose und *L*-Rhodiose lassen sich über iterative Glycosylierung und metallinduzierte *endo*-Cycloisomerisierung zu Oligomeren verknüpfen (Abb. B-44). Über ein solches iteratives Verfahren sind ebenso die Di- sowie Trisaccharid-Fragmente des PI-080, eines Platelett-Aggregationsinhibitors der Aquayamycin-Familie, zugänglich.²⁵¹

²⁵¹ F. E. McDonald, H. Y. H. Zhu *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4246.

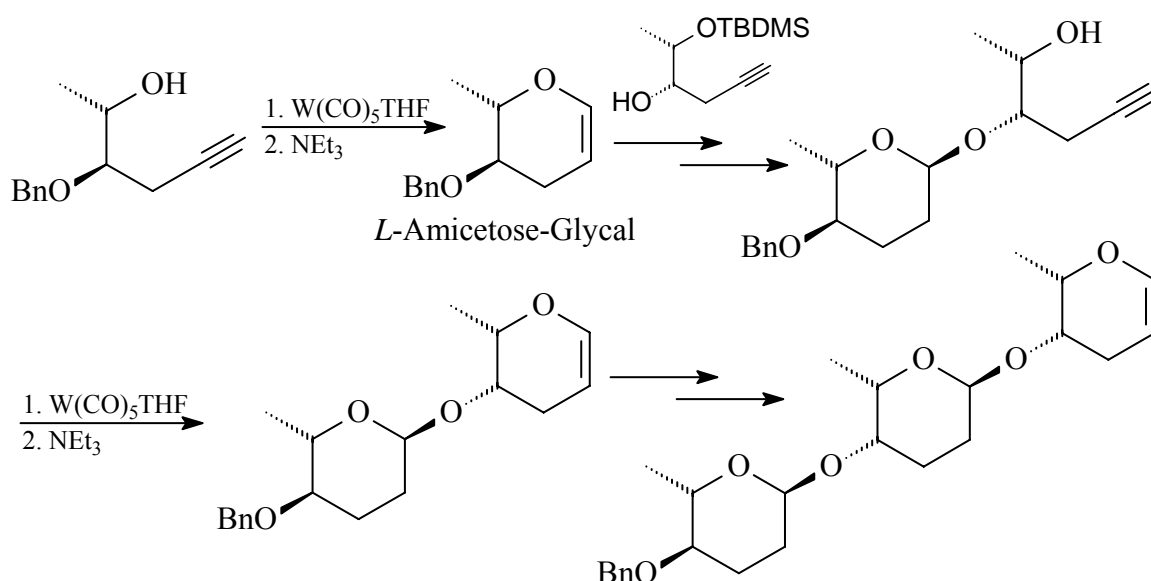


Abb. B-44: Synthese eines Trisaccharids aus 2,3,6-Trideoxyhexosen via Alkinol-Cycloisomerisierung

Die im Jahre 2000 entwickelte katalytische Reaktionsführung wurde erstmals bei der enantio- und diastereoselektiven Synthese aller Isomere von 6-Desoxy-1,2-glycalen vorgestellt¹⁹¹ und fand unter anderem auch bei der Darstellung von Glycalen von Aminozuckern wie Vancomycin und Saccharosamin²⁵² oder der 3,4,6-Trideoxy-3-dimethylaminohexose *D*-Desosamin²⁵³ Anwendung.

Das Konzept iterativer Cyclisierungs-Glycosylierungs-Sequenzen wurde als wertvolle Methode bei Partialsynthesen von Oligosaccharid-Teilstrukturen diverser aufgrund ihrer Antitumor- oder antibiotischer Eigenschaften pharmakologisch bedeutsamer Naturstoffe eingesetzt. So wurde im Rahmen einer konvergenten Synthese des bei kongestiven Herzfehlern verschriebenen Herzmedikaments Digitoxin²⁵⁴ das *via* der oben beschriebenen Strategie vorgefertigte Trisaccharid-Glycal (Digitoxose-Glycal) mit dem Digitoxigenin-Aglycon verknüpft.²⁵⁵ Ebenso wurden die in den anticancerogen wirksamen Naturstoffen Landomycin A,²⁵⁶ Mithramycin²⁵⁷ sowie Olivomycin²⁵⁸ vorkommenden 3-*O*-

²⁵² W. W. Cutchins, F. E. McDonald *Org. Lett.* **2002**, *4*, 749.

²⁵³ M. H. Davidson, F. E. McDonald *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1601.

²⁵⁴ a) K. Wiesner, T. Y. R. Tsai, H. Jin *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 300; b) K. Wiesner, T. Y. R. Tsai *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 799.

²⁵⁵ F. E. McDonald, K. S. Reddy *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3765.

²⁵⁶ S. Weber, C. Zolke, J. Rohr, J. M. Beale *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4211.

²⁵⁷ S. E. Wohlert, E. Künzel, R. Machinek, C. Mendéz, J. A. Salas, J. Rohr *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 119.

²⁵⁸ W. R. Roush, R. A. Hartz, D. J. Gustin *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1990.

sowie 4-*O*-verknüpften *D*-Olivose- β -*D*-Olivose-Disaccharid-Teilstrukturen (Abb. B-45) synthetisiert.²⁵⁹

²⁵⁹ F. E. McDonald, K. S. Reddy *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 444.

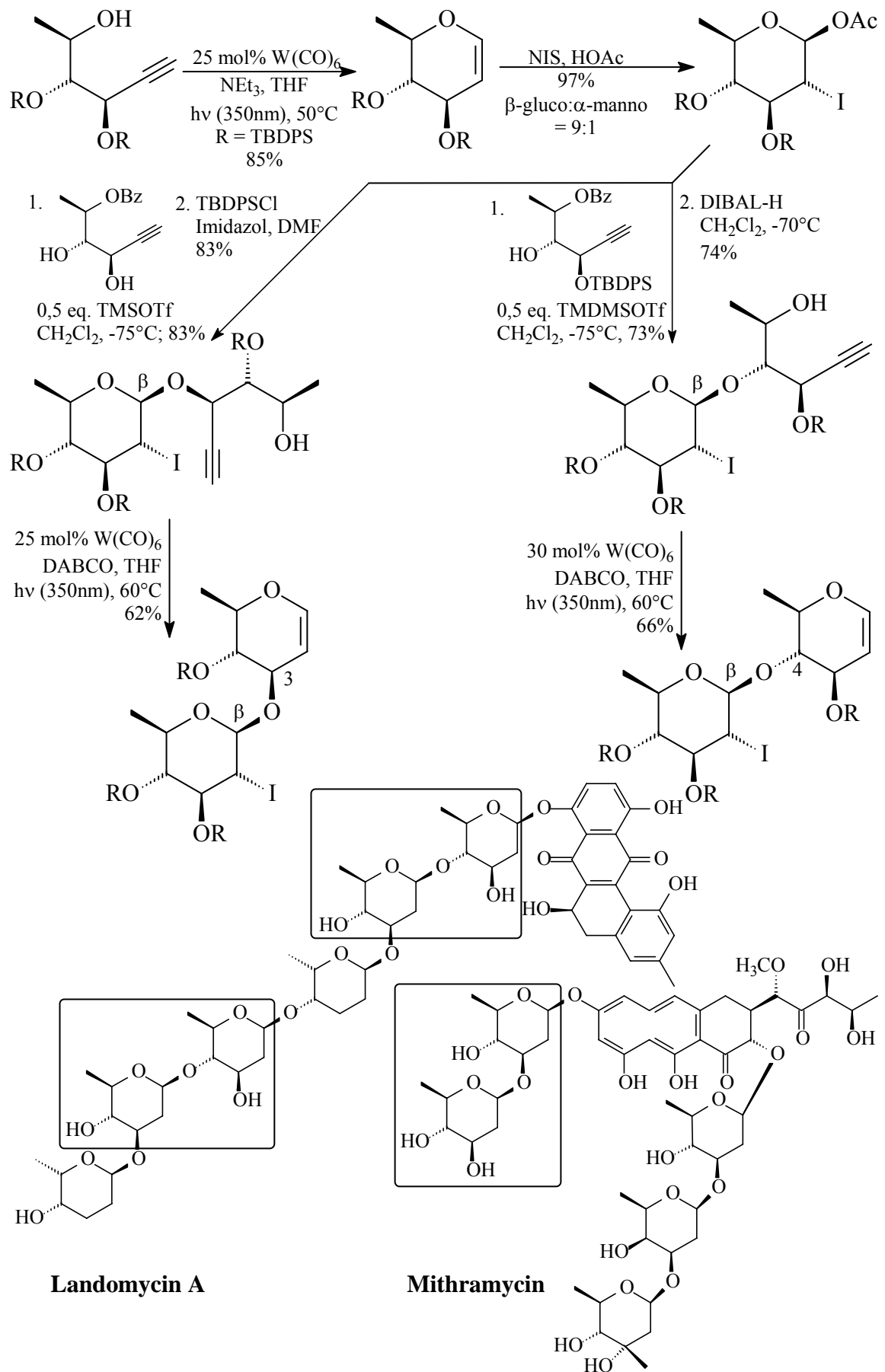


Abb. B-45: Synthese von D-Olivose-β-D-Olivose-Disaccharid-Glycalen

4.4 Reaktionen zuckerfunktionalisierter *Fischer*-Carbenkomplexe

Zuckercarbenkomplexe lassen sich in für den jeweiligen Komplextyp charakteristischen Reaktionen umsetzen und dadurch auf vielfältige Weise sowohl in Carbenkomplexe mit modifizierten Carbenliganden als auch in neuartige organische kohlenhydrathaltige Verbindungen überführen. Von besonderem Interesse sind dabei durch die chirale Natur des Zuckergerüsts ermöglichten stereoselektive Reaktionen.

Baseninduzierte Demetallierung von L-Iminopyranosylidenkomplexen liefert nach *N*-Acyclierung des vermutlich intermediär gebildeten cyclischen Imins die entsprechenden cyclischen Enamide (Abb.B-46),²⁴⁸ welche als L-Iminoglycose z. B. in Glycosidierungen als Glycosyldonoren fungieren können.

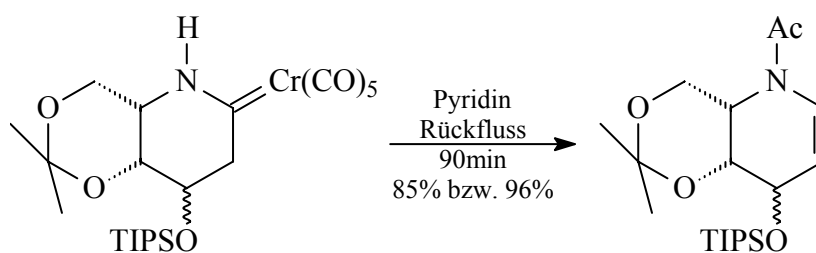


Abb. B-46: Darstellung von Enamiden aus L-Iminoglycosylidenkomplexen

Die Elektrophilie des Metallcarbenzentrums lässt sich für die Homologisierung von Glycosylidenkomplexen ausnutzen. Durch Insertion elektronenreicher Alkine in die Metall-Carbenkohlenstoffbindung erfolgt eine C₂-Homologisierung unter Bildung neuer α,β -ungesättigter Carbenkomplexe. Aus Pseudoglycalylidenkomplexen lassen sich auf diese Weise Metallatriensysteme generieren, die als vinyloge *Michael*-Akzeptoren drei Alternativen für die Addition von Nucleophilen bieten. Während bei der Insertion von Ethoxyethin lediglich ein Diastereomer gebildet wurde,^{249a} wobei mittels röntgenographischer Untersuchung dessen Ammonolyseprodukts eine (*Z*)-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung ermittelt wurde, entstehen bei Insertion von isopropylidengeschützter 6-*O*-Ethinylgalactose mit Präferenz der (*E*)-Konfiguration beide Isomere eines Disaccharids, dessen Zuckereinheiten über einen Carbenspacer miteinander verknüpft sind.²³⁹ Bei Insertion von Diethylaminopropin wiederum entsteht ein 1:1-Gemisch beider Diastereomere (Abb. B-47).

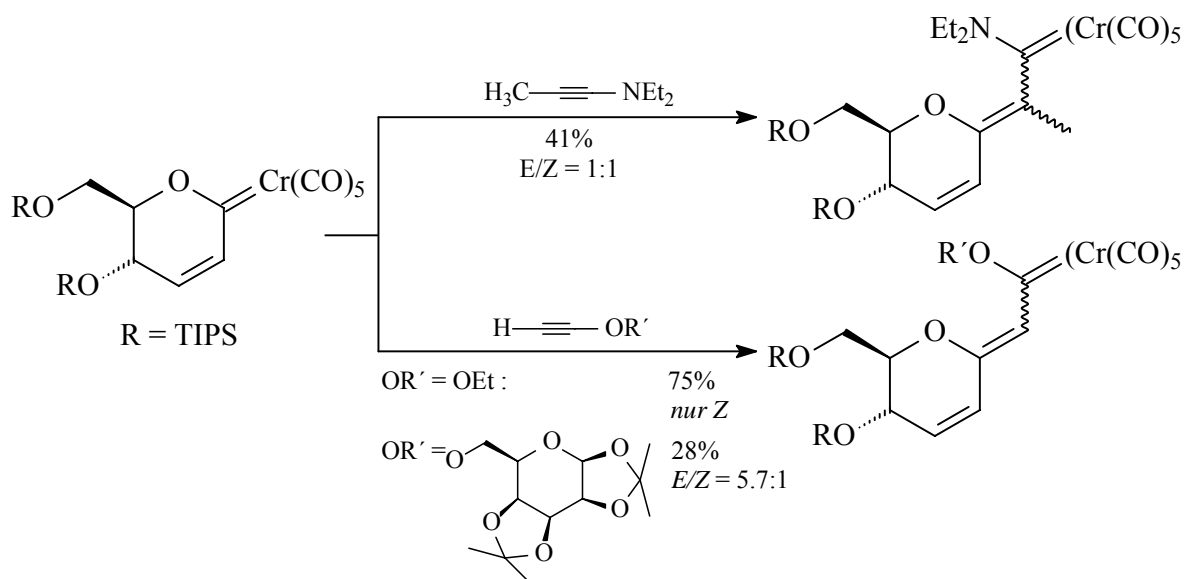


Abb. B-47: C₂-Homologisierung durch Insertion elektronenreicher Alkine

Bei Insertion dieser drei Alkine in die Metallcarbenkohlenstoffbindung des isopropylidengeschützten Mannofuranosylidenchromkomplexes stellt sich die Diastereoselektivitätssituation vollkommen anders dar (Abb. B-48):²⁶⁰ während mit Ethoxyethin keinerlei Selektivität auftritt und mit dem Zuckerethin die (*E*)-Präferenz im Vergleich zur oben beschriebenen Umsetzung geringer ausfällt, findet bereits unter Tieftemperaturbedingungen mit guter Ausbeute eine vollständig (*E*)-selektive Insertion des Inamins statt. Dabei verhindert der verglichen mit dem des Ethoxyanalogons vergrößerte Raumbedarf eine coplanare Orientierung der Carben- und der Alkenebenen, so daß keine Konjugation zwischen beiden π -Systemen besteht und Atropisomerie auftritt. Das bei -78°C mit 88% d.e. gebildete (*S*)-Rotamer - bestätigt durch Röntgenstrukturanalyse - ist thermolabil und lagert sich oberhalb 10°C vollständig und irreversibel in das (*R*)-Rotamer um. Für diese Umlagerung wurde über NMR-Studien eine Kinetik erster Ordnung ermittelt.

Cyclopropanierungen des Mannofuranosylidenkomplexes verlaufen mit Akzeptor-substituierten Alkenen erfolgreich, mit elektronenreichen wie *n*-Butylvinylether hingegen wird neben lediglich Spuren eines Cyclopropanierungsprodukts hauptsächlich das *exo*-Methylenprodukt als Folge einer Metathese generiert. Umsetzungen mit Crotonsäureestern jedoch liefern in mittleren bis sehr guten Ausbeuten die Cyclopropanierungsprodukte mit exzellenten Diastereoselektivitäten, wobei die ursprüngliche Konfiguration der Alkene

²⁶⁰ W.-C. Haase, M. Nieger, K. H. Dötz *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 153.

jeweils erhalten bleiben. Bei der Reaktion der Diethylester sowohl der Malein- als auch der Fumarsäure werden allerdings jeweils drei Diastereomere isoliert (Abb. B-48), wobei das Hauptdiastereomer die erwartete Retention der Alkenkonfiguration aufweist. Das zusätzlich Auftreten zweier Minderdiastereomere mit invertierter Konfiguration allerdings lässt auf eine konfigurationelle Labilität der vermuteten Chromacyclobutan-Intermediate und einer daraus resultierenden partiellen Equilibrierung der Konfigurationen schließen.

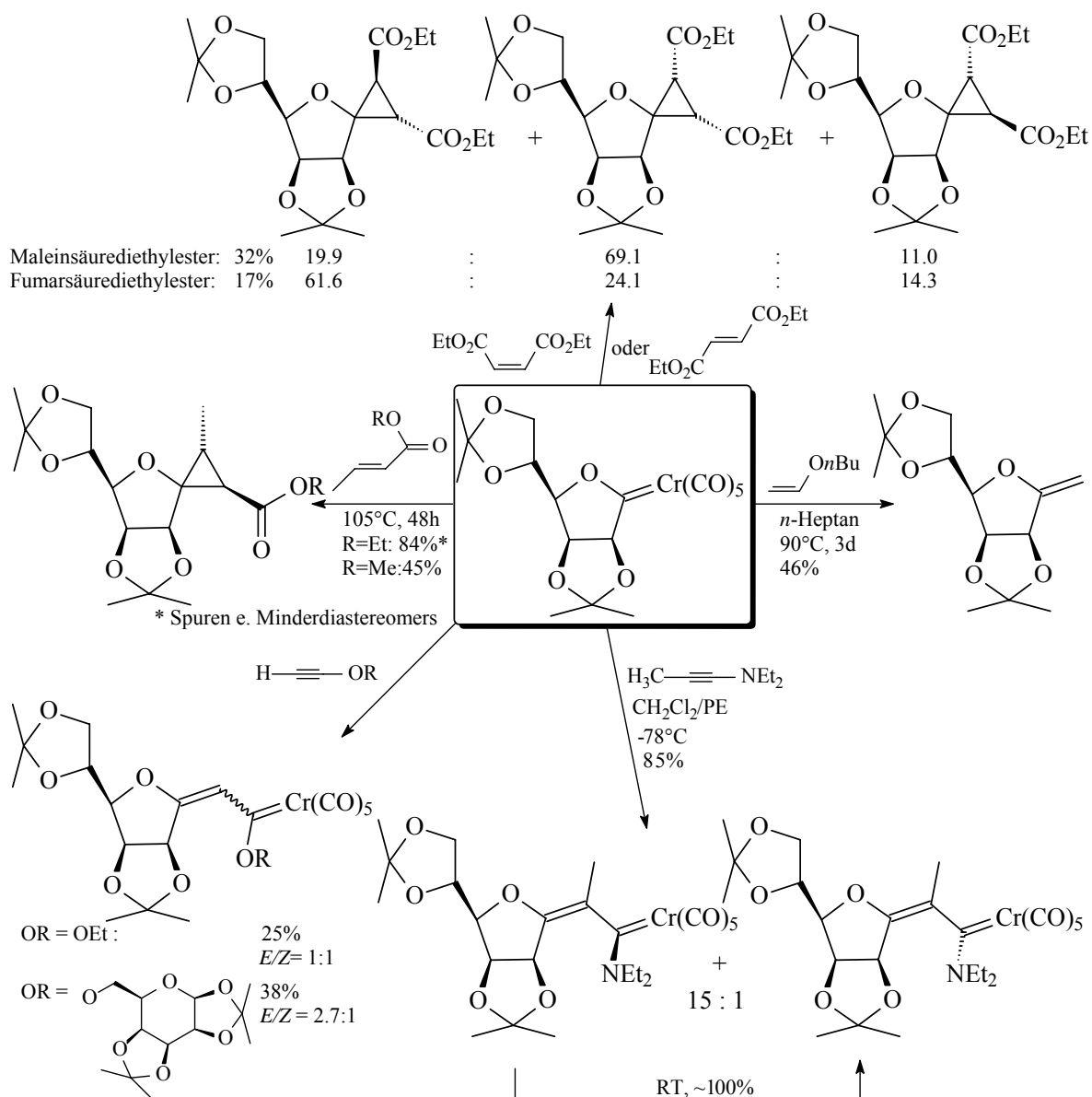


Abb. B-48: Insertions-, Metathese- und Cyclopropanierungsreaktionen eines Mannofuranosylidenkomplexes

Kohlenhydrat-derivatisierte Vinylcarbenkomplexe gehen diastereoselektive *Diels-Alder*- und *Michael*-Reaktionen ein, wobei häufig ausgezeichneten Ausbeuten erzielt werden. Bei der Reaktion eines acyclischen *arabino*-konfigurierten Wolframkomplexes des aus Cyclohexanon generierten Lithiumenolats lassen sich nach Protonierung mit Methanol die Diastereomere des 1,4-Additionsproduktes im Verhältnis 3:1 isolieren (Abb. B-49).²²⁹

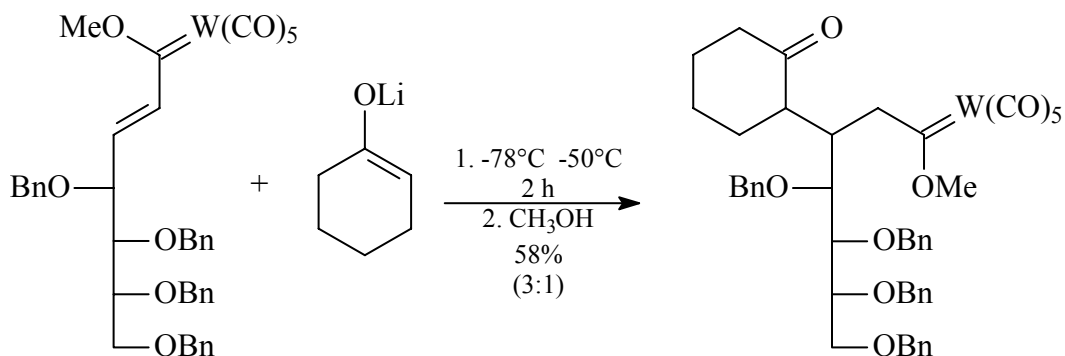


Abb. B-49: Michael-Addition eines Enolats an offenkettigen Zucker-Vinylcarbenkomplex

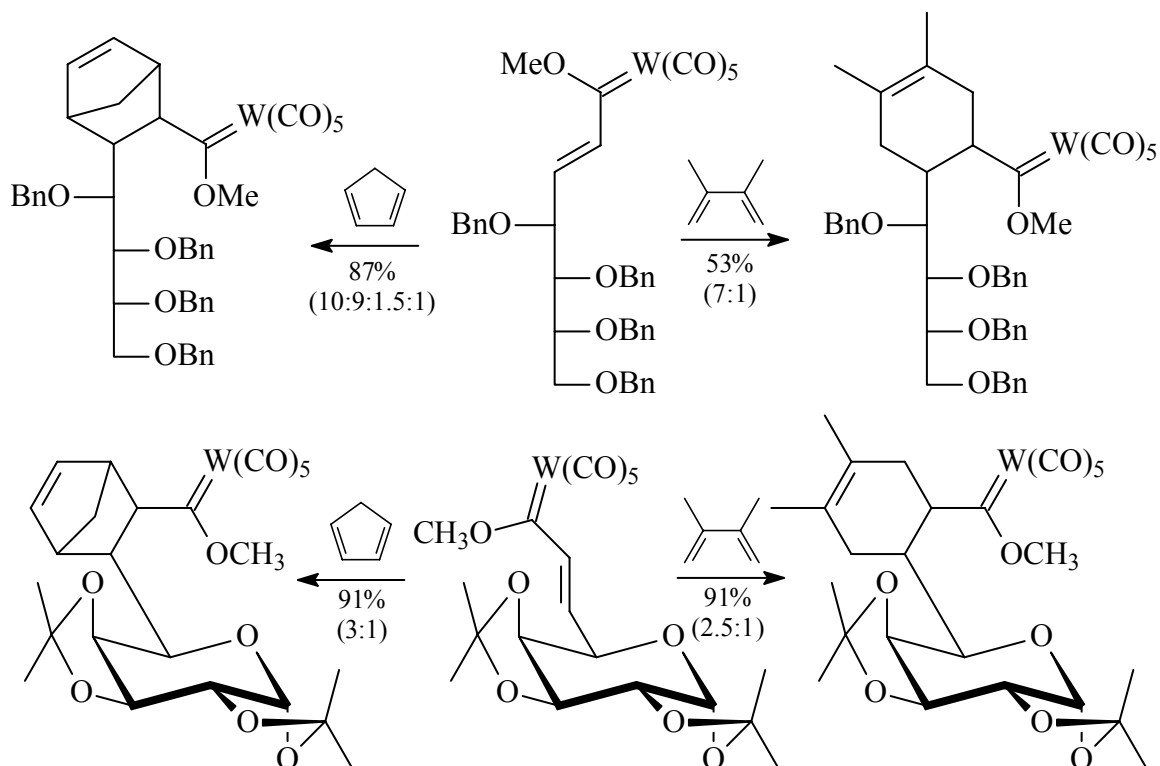


Abb. B-50: Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktionen

Während bei der Reaktion des gleichen Wolframcarbenkomplexes mit Cyclopentadien alle vier möglichen Diastereomere des [4+2]-Cycloadditionsproduktes entstehen, verläuft die Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien unter Bildung von nur zwei Diastereomeren wesentlich selektiver. Die analogen Reaktionen eines Galactopyranosyl-funktionalisierten Vinylcarbenkomplexes ergaben jeweils zwei Diastereomere mit nur geringer Diastereoselektivität (Abb. B-50).

Bei der Benzanellierung von Glycalcarbenkomplexen hängt die Diastereoselektivität entscheidend von den verwendeten Zuckerschutzgruppen und der daraus resultierenden Konformation des Glycals ab.^{237c,249a} So entsteht bei Umsetzung des dreifach TIPS-geschützten Glucalcarbenkomplexes mit Hexin bzw. Tolan neben dem unkomplexierten Chroman jeweils ein Tricarbonylchromkomplex in diastereomerenreiner Form. Umsetzung des 4,6-*O*-isopropylidengeschützten Glucalcarbenkomplexes mit Hexin hingegen resultiert in der Bildung beider Diastereomere des Chroman-Cr(CO)₃-Komplexes mit einem d.e. von 54% sowie wiederum dem freien Chromanliganden (Abb. B-51).

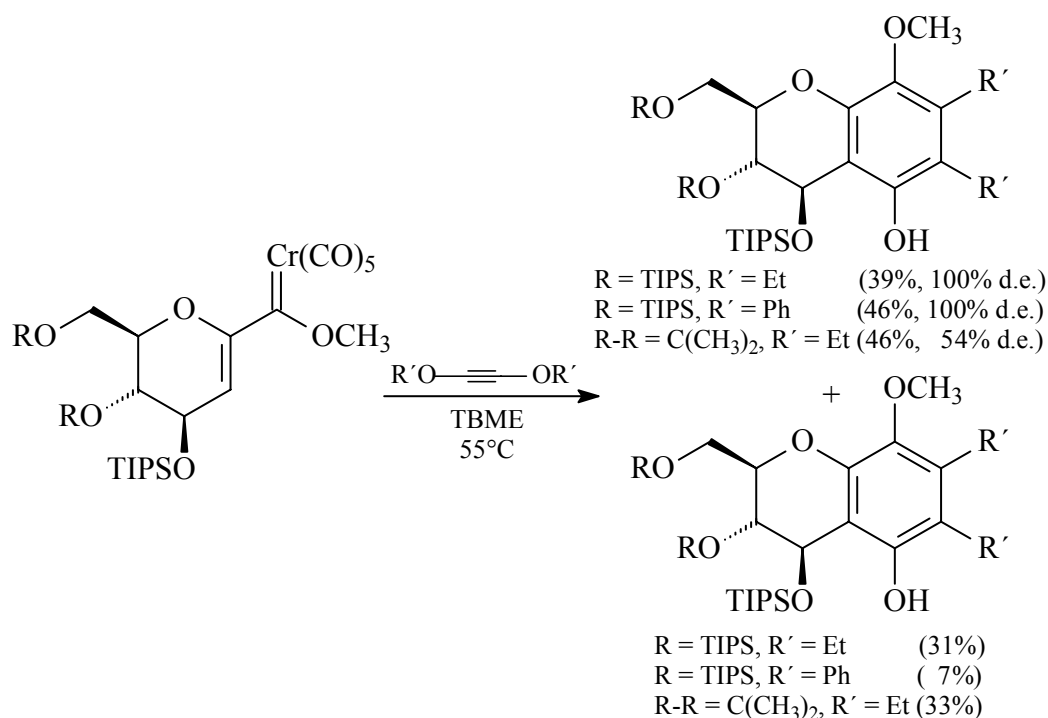


Abb. B-51: Diastereoselektive Benzanellierungen von Glucalcarbenkomplexen

O-glycosidische Styrylcarbenkomplexe lieferten mit *per*-benzylgeschützter Glucopyranose nach oxidativer Demetallierung in guten bis sehr guten Ausbeuten hydrochinoide *C*- und *O*-Biphenyldisaccharide (Abb. B-52).²³³

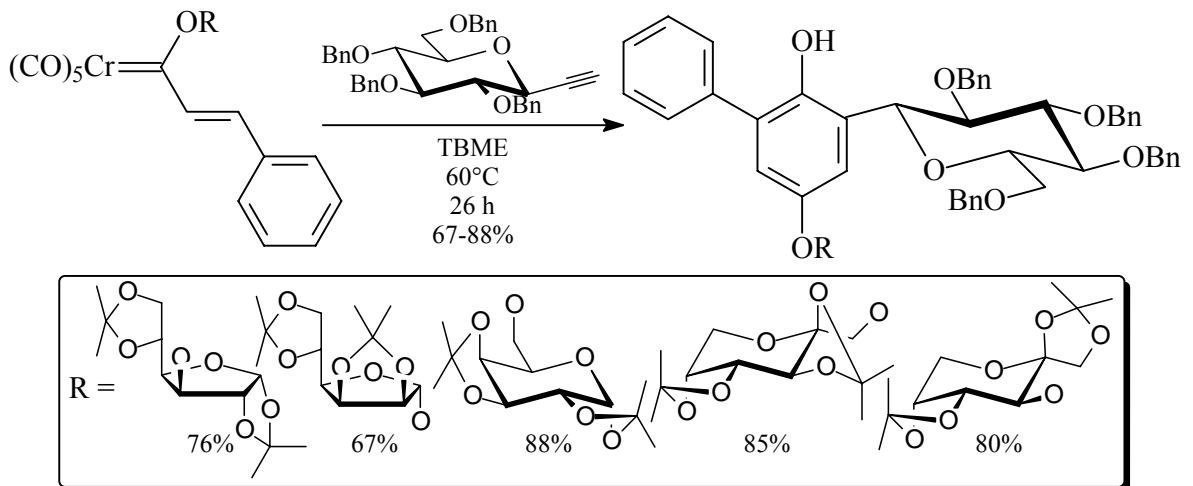


Abb. B-52: Synthese von C/O-Biphenyldisacchariden via Benzanellierung

Die bei der Bestrahlung von Iminopyranosylidenkomplexen mit UV-Licht durch Insertion eines CO-Liganden entstehenden $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -stabilisierten Keten-Intermediate¹³² lassen sich durch Abfangen mit *O*-Nucleophilen für β -selektive *C*-Glycosidierungen nutzen.^{243b,c} So entstehen bei Photolyse in Methanol 2,6-Imino-D-aldonsäuremethylester. Ebenso gelingt in THF eine photochemische Verknüpfung mit partiell ungeschützter Galactose zum Galactosyl-2,6-imino-D-aldonat (Abb. B-53).

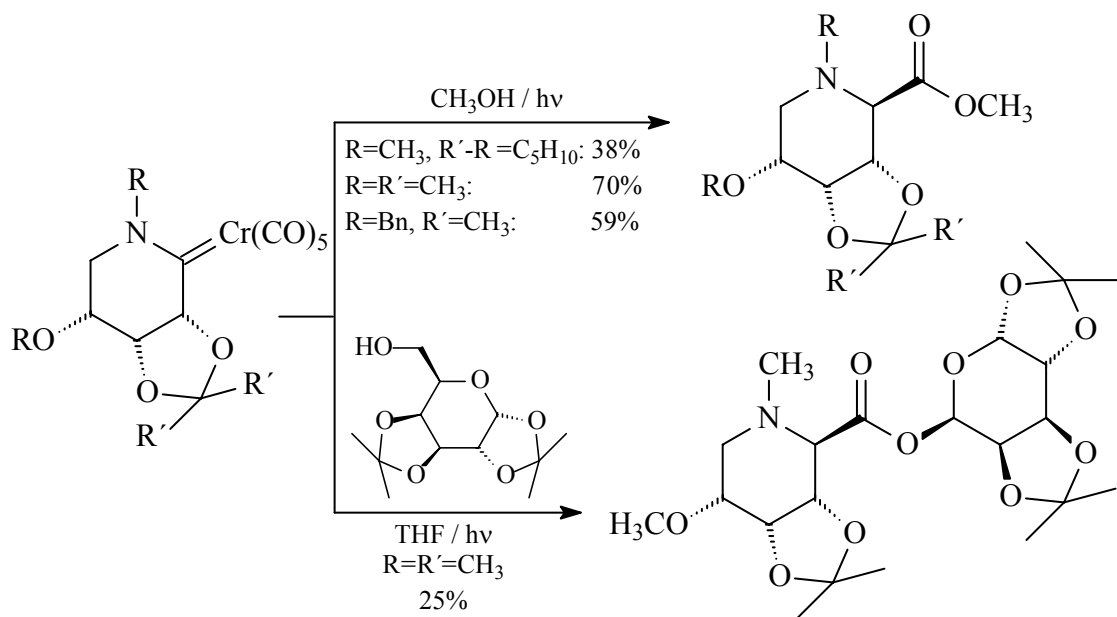


Abb. B-53: Photolyse von Iminoglycosylidenkomplexen in Gegenwart von *O*-Nucleophilen

5 Zielsetzung

Mehrfach funktionalisierte Tetrahydrofuranerivate sind aus mehreren Gründen von großem Interesse in der organischen Chemie. Einerseits stellen sie wichtige Synthesebausteine dar, etwa für den Aufbau von Oligotetrahydrofuranen²⁶¹ oder in der Synthese von Polyether-Antibiotika.²⁶² Weiterhin haben sie Anwendung als chirale Auxiliare gefunden,²⁶³ doch ihre größte Bedeutung haben sie wahrscheinlich als integrale Bausteine in Tausenden von teilweise hoch-bioaktiven Naturstoffen.²⁶⁴ Besonders hervorzuheben sind dabei solche mit γ -Butyrolactongerüst. So besitzt z. B. der aus dem Aspergillusstamm F-25799 isolierte ATP-kompetitive Naturstoff „Butyrolacton I“ eine stark inhibitorische Aktivität gegenüber den Cyclin-abhängigen Kinasen CDK1 und CDK2,²⁶⁵ die er bereits im submikromolekularen Bereich blockiert,²⁶⁶ ohne dabei andere Kinasen zu inhibieren, und zeigte in verschiedenen Studien²⁶⁷ eine antiproliferative Wirkung auf koloniale und pankreatische Tumor-Zelllinien. Mit bioaktiven α -Methylen- γ -butyrolactonen befaßt sich in Kap. C.3.1 noch einmal ausführlicher.

2,3-Dihydrofurane, auf deren Bedeutung bereits in Kapitel B.3 eingegangen worden ist, fanden Anwendung beim Aufbau von Glycokonjugaten²⁶⁸ sowie verschiedener Naturstoffe mit Polyethergerüst.²⁶⁹

²⁶¹ U Koert *Synthesis* **1995**, 115.

²⁶² a) S. Hanessian, N. G. Cooke, B. DeHoff, Y. Sakito *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5276; b) D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. Zahler *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5290; c) H. Makabe, A. Tanaka, T. Oritami *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1994**, 1975.

²⁶³ A. Börner, J. Holz, J. Ward, H. B. Kagan *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6818.

²⁶⁴ a) M. J. Brown, T. Harrison, L. E. Overman *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5378; b) T. A. Greese, K. D. Hutchinson, L. E. Overman *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2468.

²⁶⁵ Übersicht über niedermolekulare Inhibitoren Cyclin-abhängiger Kinasen: A. Huwe, R. Mazitschek, A. Giannis *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2170.

²⁶⁶ a) M. Kitagawa, T. Okabe, H. Ogino, H. Matsumoto, I. Suzuki-Takahashi, T. Kokubo, H. Higashi, S. Saitoh, Y. Taya, H. Yasuda *Oncogene* **1993**, *8*, 2425; b) M. Kitagawa, H. Higashi, I. Suzuki-Takahashi, T. Okabe, H. Ogino, Y. Taya, S. Hishimura, A. Okuyama *Oncogene* **1994**, *9*, 2549.

²⁶⁷ a) K. Nishio, T. Ishida, H. Arioka, H. Kurokawa, K. Fukuoka, T. Nomoto, H. Fukumoto, H. Yokote, N. Saijo *Anticancer Res.* **1996**, *16*, 3387; b) M. Wada, R. Hosotani, J.-U. Lee, R. Doi, T. Koshiba, K. Fujimoto, Y. Miyamoto, S. Tsuji, S. Nakajima, A. Okuyama, M. Imamura *Anticancer Res.* **1998**, *18*, 2559; c) H. Yamamoto, T. Monden, H. Miyoshi, H. Izawa, K. Ikeda, M. Tsujie, T. Ohnishi, M. Sekimoto, N. Tomita, M. Monden *Int. J. Onc.* **1998**, *13*, 233.

²⁶⁸ a) R. W. Friesen, C. F. Sturino *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5808; b) H.-C. Zhang, G. D. Daves *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4690; c) C. U. Kim, P. F. Misco *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5733; d) H. Kawakami, T. Ebata, K. Koseki, K. Okano, K. Matsumoto, H. Matsushita *Heterocycles* **1993**, *36*, 665; e) S. J. Danishefsky, K. F. McClure, J. T. Randolph, R. B. Ruggeri *Science* **1993**, *260*, 1307; f) J. Wang, J. A. Wurster, L. J. Wilson *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4881

²⁶⁹ a) R. K. Boeckman, A. B. Charette, T. Asberom, B. H. Johnston *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5337; b) K. C. Nicolaou, K. R. Reddy, G. Shokotas, F. Sato, X.-Y. Xiao, C.-K. Hwang *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3558; c) R. E. Ireland, R. S. Meissner M. A. Rizzacasa *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7166.

Ein ebenfalls häufig in der Natur anzutreffendes Strukturmerkmal sind miteinander spirocyclisch verknüpfte Ringsysteme, angefangen bei recht einfachen bicyclischen Verbindungen wie dem in Tee sowie verschiedenen Obstsorten vorkommenden Theaspiro,²⁷⁰ den Dactyloxenen²⁷¹ oder einfachen spiroketalischen Insektenpheromonen²⁷² bis zu äußerst komplexen Verbindungen wie den Calyculinen,²⁷³ den Papulacandinen²⁷⁴ oder den Bisspiroketal-Antibiotika.²⁷⁵

Ziel dieser Arbeit soll es sein, den begonnenen Brückenschlag zwischen metallorganischer und Kohlenhydratchemie weiter auszubauen. Dafür sollen zunächst verschiedene mit einem cyclischen Kohlenhydratrest funktionalisierte Butinole in einer metallinduzierten Cyclisierung an Chrom- und Wolframtemplaten in entsprechende 2-Oxacyclopentylidenkomplexe überführt werden. Nach deren Transformation in die α -*exo*-Methylen-Analoga soll, im Hinblick auf einen möglichen Einsatz in der Naturstoffsynthese bzw. der Synthese naturstoffähnlicher Verbindungen, einerseits die generelle Reaktivität dieser Substrate in verschiedenen charakteristischen Folgereaktionen, andererseits das Ausmaß der asymmetrischen Induktion der unterschiedlichen Zuckersubstituenten in diesen Umsetzungen untersucht werden. Ein Hauptaugenmerk soll dabei auf zuckersubstituierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenwolframkomplexen liegen, von denen bisher lediglich eine einzige Umsetzung, eine *Diels-Alder*-Reaktion eines Komplexes mit acyclischem Kohlenhydratsubstituenten, beschrieben worden ist.²⁷⁶

Der Schwerpunkt der Arbeit soll, eingedenk der Bedeutung spirocyclischer Verbindungen in der Naturstoffchemie, auf der Synthese neuer spirocyclischer Systeme in [2+2]- und [4+2]-Cycloadditionen liegen. Darüber hinaus sollen aber auch Umsetzungen mit achiralen nucleophilen Doppelbindungssystemen in diastereoselektiven *Michael*-Additionen erfolgen. Weiterhin soll durch den Einsatz zweier chiraler Reaktanden die Auswirkung ihrer gegenseitigen Beeinflussung auf die Stereoselektivität der Reaktion untersucht werden.

²⁷⁰ a) K. Ina, Y. Sakato, H. Fukami *Tetrahedron Lett.* **1968**, 23, 2777; b) M. Winter, R. Klöti *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1916.

²⁷¹ a) F. J. Schmitz, F. J. McDonald, D. J. Vanderah *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4220; b) M. D. Lord, J. T. Negri, L. A. Paquette *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 191.

²⁷² K. Dettner, G. Z. Schwinger *Z. Naturforsch., C* **1986**, 41, 366.

²⁷³ Isolierung: a) Y. Kato, N. Fusetani, S. Matsunaga, K. Hashimoto, S. Fufita, T. Furuya *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2780; Synthese: b) G. R. Scarlato, J. A. DeMattei, L. S. Chong, A. K. Ogawa, M. R. Lin, R. W. Armstrong *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 6139.

²⁷⁴ Isolierung: a) P. Traxler, J. Gruner, J. A. L. Auden *J. Antibiot.* **1977**, 30, 289; Synthese: b) A. G. M. Barrett, M. Peña, J. A. Willardsen *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1082.

²⁷⁵ M. A. Brimble, F. A. Farès *Tetrahedron* **1999**, 55, 7661.

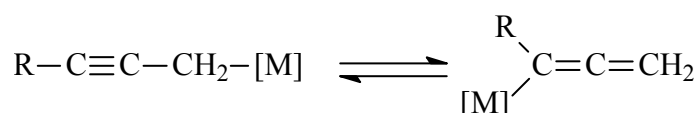
²⁷⁶ M. Teckenbrock *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**

C Spezieller Teil

1 Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter Butinole

1.1 Einführung

C-1-substituierte 3-Butin-1-ol-Derivate sind generell am einfachsten durch Addition eines nucleophilen C₃-Bausteins an ein Carbonylsubstrat zugänglich. Dabei finden für gewöhnlich metallorganische Propargylreagentien²⁷⁷ Verwendung, wobei jedoch die Anwendbarkeit dieser ambivalenten Nucleophile, mit Elektrophilen sowohl α -Hydroxyallene als auch β -Hydroxyacetylene gemäß dem Gleichgewicht



zu bilden, generell eingeschränkt ist. Die Produktverteilung ist wesentlich vom Substituenten R, den Reaktionsbedingungen sowie vom verwendeten Metall abhängig. Selektive Umsetzungen sind von Allenylderivaten von Metallen aus allen Bereichen des Periodensystems beschrieben,²⁷⁸ doch finden bevorzugt neben Zinn²⁷⁹ vor allem Magnesiumverbindungen²⁸⁰ Anwendung.

Allenylmagnesiumhalogenide $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{MgX}$ reagieren mit Carbonylverbindungen unter ausschließlicher Bildung der β -Hydroxyacetylene.²⁸¹ Im Falle der Synthese

²⁷⁷ Review: H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. Trost, I. Fleming), Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 2, 81.

²⁷⁸ a) H. C. Brown, U. R. Khire, G. Narla, U. S. Racherla *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 544 (**B**); b) R. G. Daniels, L. A. Paquette *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1579 (**Al**, **Zn**); c) G. Hahn, G. Zweifel *Synthesis* **1983**, 883 (**Al**); d) N. R. Rearson, G. Hahn, G. Zweifel *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3364 (**Al**); e) C. E. Masse, J. S. Panek *Cem. Rev.* **1995**, *95*, 1293 (**Si**); f) R. W. Hoffmann, J. W. Lanz, R. Metternich *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 161 (**Li**, **Ti**); g) D. Hoppe, C. Gonschorrek, D. Schmidt, E. Egert *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2457 (**Ti**); h) H. Chwastek, R. Epsztein, N. LeGoff *Tetrahedron* **1973**, *29*, 883 (**Zn**).

²⁷⁹ a) J. A. Marshall, J. Perkins *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3509; b) J. A. Marshall, X.-J. Wang *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1242; c) A. Boaretto, D. Marton, G. Tagliavini *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 9; d) K. Ruitenbergh, H. Westmijze, J. Meijer, C. J. Elsevier, P. Vermeer *J. Organomet. Chem.* **1983**, *241*, 417; e) T. Mukaiyama, T. Harada *Chem. Letters* **1981**, 621.

²⁸⁰ a) M. L. Roumestant, J. P. Dulcère, J. Gore *Bull. Soc. Chim.* **1974**, 1124; b) L. A. Paquette, Yeun-Kwei Han *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1831; c) R. W. Hoffmann, H. Brinkmann, G. Frenking *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2387.

²⁸¹ a) L. Crombie, A. G. Jacklin *J. Chem. Soc.* **1955**, 1740; b) H. Gutmann, O. Isler, G. Ryser, P. Zeller, B. Pellmont *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 719; c) G. Eyring, B. Curry, R. Mathies, A. Broek, J. Lutgenburg *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5392;

kohlenhydratfunktionalisierter Butinole hat sich Allenylmagnesiumbromid bewährt, welches in sich die Vorzüge einer unkomplizierten Handhabung bei leichter Darstellbarkeit²⁸² mit denen einer trotz hoher Reaktivität langen Lagerfähigkeit in etherischer Lösung bei -30 °C unter Schutzgasatmosphäre vereint. Die in Diethylether oder Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen -60 °C und -78 °C durchgeführten Umsetzungen liefern durchwegs gute Ausbeuten, wobei der nucleophile Angriff auf das Carbonylkohlenstoffatom anders als für *Grignard*-Verbindungen im allgemeinen üblich nicht über das Metall-gebundene α -C-Atom erfolgt, sondern gemäß einer γ -Addition (Abb.C-1).

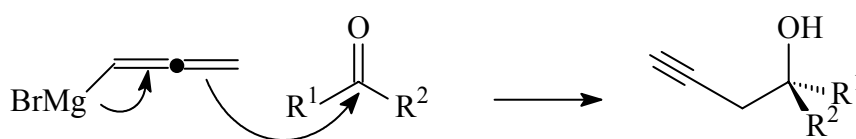


Abb. C-1: γ -Addition von Allenylmagnesiumbromid an Carbonylgruppen

Die hierbei ebenso wie auch bei einigen Reaktionen der Folgeprodukte, wie z.B. der α -*exo*-Methylenfunktionalisierung der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe, auftretenden stark basischen Bedingungen müssen bei der vor der Umsetzung zum Butinol anzuwendenden Schutzgruppenstrategie²⁸³ berücksichtigt werden. Die geläufigsten basenstabilen Schutzgruppen für vicinale, *cis*-ständige Hydroxygruppen sind die acetalischen Isopropyliden- und Benzylideneinheiten, als selektive Schutzgruppen für diäquatoriale 1,2-Dioleinheiten in Kohlenhydraten haben sich die Dispiroketal („Dispoke“-)Gruppe²⁸⁴ sowie - insbesondere in Zuckern vom *manno*-Typ - die Cyclohexandiacetale (CDA)²⁸⁵ etabliert. Sollten bei späteren Umsetzungen zusätzlich auch saure Bedingungen auftreten, muß auf Alternativen wie z.B. Etherschutzgruppen ausgewichen werden.

Während bei der Darstellung offenkettiger Zuckeralkinole nach Schützung sämtlicher Hydroxygruppen mittels Benzylschutzgruppen jeweils eine bereits vorhandene Aldehydfunktionalität für die weitere Umsetzung zum Butinol vorliegt,²⁸⁶ sind für die Synthese von Butinolen mit cyclischer Kohlenhydratkomponente Zuckervorstufen mit

²⁸² L. Brandsma, H. Verkruijse in *Preparative Polar Organometallic Chemistry I*, Springer-Verlag: Berlin, **1987**, 63.

²⁸³ P. J. Kocienski *Protecting Groups*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York **1994**.

²⁸⁴ a) S. V. Ley, R. Leslie, P. D. Tiffin, M. Woods *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4767; b) S. V. Ley, G.-J. Boons, R. Leslie, M. Woods D. M. Hollinshead *Synthesis* **1993**, 689.

²⁸⁵ S. V. Ley, H. M. W. Priepke, S. L. Warriner *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2410.

²⁸⁶ R. Ehlenz, O. Neuß, M. Teckenbrock, K. H. Dötz *Tetrahedron* **1997**, 53, 5143.

einer ungeschützten OH-Gruppe erforderlich, welche durch Oxidation in eine Aldehyd- oder Ketogruppe überführt werden kann. Im Falle der Glucopyranose wurde das perbenzylierte²⁸⁷ sowie das methylgeschützte²⁸⁸ δ -Gluconolacton der Propargylierung unterworfen, wobei mit dem in ersterem Falle entstehende Butinol im anschließenden Cyclisierungsschritt am Chrom-Templat nur niedrige Ausbeuten erzielt werden konnten. Ansonsten haben sich isopropylidengeschützte Zuckerderivate²⁸⁹ als geeignete Vorläufer bewährt.

1.2 Präparative Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden fünf verschiedene kohlenhydratfunktionalisierte Butinole synthetisiert. Die Darstellung der Carbonyl-Vorstufen erfolgt nach Standardmethoden in guten Ausbeuten: Durch säurekatalysierte Isopropylidenschützung mit Aceton erhält man aus D-Mannitol 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannitol, welches mittels Natriumperodat zum 2,3-*O*-Isopropyliden-D-glycerinaldehyd umgesetzt wird.²⁹⁰ Aus D-Galactose ergibt sich nach Schützung und Oxidation der freien OH-Gruppe mit Pyridiniumchlorochromat PCC²⁹¹ die 6-Aldehydo-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranose, entsprechend aus D-Mannose das Di-*O*-isopropyliden- γ -mannolacton sowie aus D-Fructose durch Variation der Reaktionsbedingungen für den Schützungsprozeß²⁹² entweder die 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-erythro-hexo-2,3-diulo-2,6-pyranose oder aber die 1-Aldehydo-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden- β -D-fructopyranose.

Die weitere Umsetzung in die kohlenhydratfunktionalisierten Butinole erfolgt jeweils durch langsames Zutropfen von 1.25 Äquivalenten einer etherischen Allenylmagnesiumbromidlösung zu einer Lösung der Carbonylkomponente in Diethylether bzw. Tetrahydrofuran bei -78 °C. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur, Neutralisation mit wässriger Ammoniumchloridlösung und extraktiver Aufarbeitung werden die Produkte einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen.

²⁸⁷ O. Neuß *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **1994**.

²⁸⁸ O. Neuß *Dissertation*, Universität Bonn, **1997**.

²⁸⁹ Allgemeine Literatur zur Synthese isopropylidengeschützter Zuckerderivate: O. T. Schmidt in *Methods in Carbohydrate Chemistry II* (Eds.: R. L. Whistler, J. N. BeMiller), Academic Press, New York, London, **1963**, 318.

²⁹⁰ a) D. Y. Jackson *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 337; b) C. R. Schmid, J. D. Byrant, M. Dowlatzedah, J. D. Phillips, D. E. Prather, R. D. Schantz, N. L. Sear, C. S. Vianco *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4056.

²⁹¹ a) D. H. Hollenberg, R. S. Klein, J. J. Fox *Carbohydr Res.* **1978**, *67*, 491; b) S. Hanessian, A. Ugolini *Carbohydr Res.* **1984**, *130*, 261.

²⁹² R. F. Brady, Jr. *Carbohydr Res.* **1970**, *15*, 35.

Die γ -Addition von Allenylmagnesiumbromid an die Carbonylgruppe dieser Zuckervorstufen erfolgt diastereoselektiv. Während bei der Umsetzung der ersten zwei, eine Aldehydfunktion besitzenden Substrate die entsprechenden Butinole **[1]**²⁹³ bzw. **[2]**²⁹⁴ als Diastereomergemische entstehen (Diastereomerenverhältnisse: 1:1.7 für **[1]***R/S*, 3.4:1 für **[2]***R/S*), erhält man aus den beiden Vorläufern, bei denen die Carbonylgruppe in den Ring integriert ist, die Butinole **[3]** und **[4]** in diastereomerenreiner Form,²⁹⁵ was auch bei der Propargylierung weiterer furanosider Zuckerderivate mit einer Keto- bzw. Lactonfunktion beobachtet werden kann.² Die Bildung nur eines Diastereomers lässt sich verstehen, wenn man eine chelatkontrollierte²⁹⁶ Addition der Grignardverbindung an die Carbonylgruppe zugrunde legt: durch die Koordination des Magnesiumatoms an das Carbonylsauerstoffatom sowie das Sauerstoff der α -ständigen Alkoxygruppe erfolgt eine Ausrichtung des Allenylmagnesiumbromids, woraufhin schliesslich die Übertragung des Propargylrestes ausschließlich von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgt (Abb.C-2).

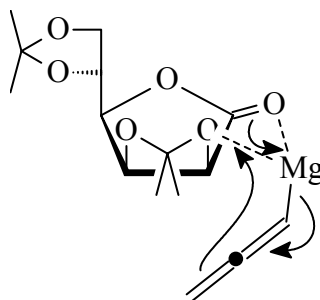


Abb. C-2: Chelatkontrollierte γ -Addition von Allenylmagnesiumbromid

Analog zu diesen Beobachtung wird auch bei der erstmals durchgeführten Umsetzung der letztgenannten Vorstufe das β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierte Butinol **[5]** lediglich als Diastereomergemisch in 88%iger Ausbeute isoliert. Das Diastereomerenverhältnis für **[5]***R/S* wird über die Integration der ¹H-NMR-Signale der H-2'-Protonen auf 3.2:1 bestimmt. Die Zuordnung der Diastereomere ergibt sich aus Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen mehrerer in Folgesynthesen dargestellter Produkte, wie z. B. die der bei der metallinduzierten Cycloisomerisierung entstehenden 2-Oxacyclopentylidenkomplexe

²⁹³ B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz *Organometallics* **1998**, *17*, 1602.

²⁹⁴ B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4206.

²⁹⁵ K. H. Dötz, O. Neuß, M. Nieger *Synlett* **1996**, 995.

²⁹⁶ a) M. T. Reetz *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 462; b) D. M. Huryn in *Comprehensive Organic Synthesis* (Eds.: B. Trost, I. Fleming), Pergamon Press: Oxford, **1991**, Vol. 1, 49.

[16]R und **[17]R**. Eine einmalige säulenchromatographische Trennung der beiden Diastereomere verläuft nur unvollständig, eine vollständige Diastereomerentrennung wird lediglich durch mehrfache Wiederholung der chromatographischen Aufarbeitung erreicht. Das Hauptdiastereomer **[5]R** stellt einen farblosen Feststoff dar, während das Minderdiastereomer **[5]S** als blassgelbes Öl vorliegt.

Für die Butinole **[1]** und **[2]** konnten die in der Literatur angegebenen Werte bezüglich der Diastereoselektivitäten reproduziert werden. Während die Ausbeute für **[1]** mit 67 % im Vergleich zum Literaturwert von 78 % leicht geringer ausfiel, konnte sie für **[3]** von 66 % auf 87 %, für **[4]** sogar erheblich von 42 % auf 81 % gesteigert werden (Abb. C-3).

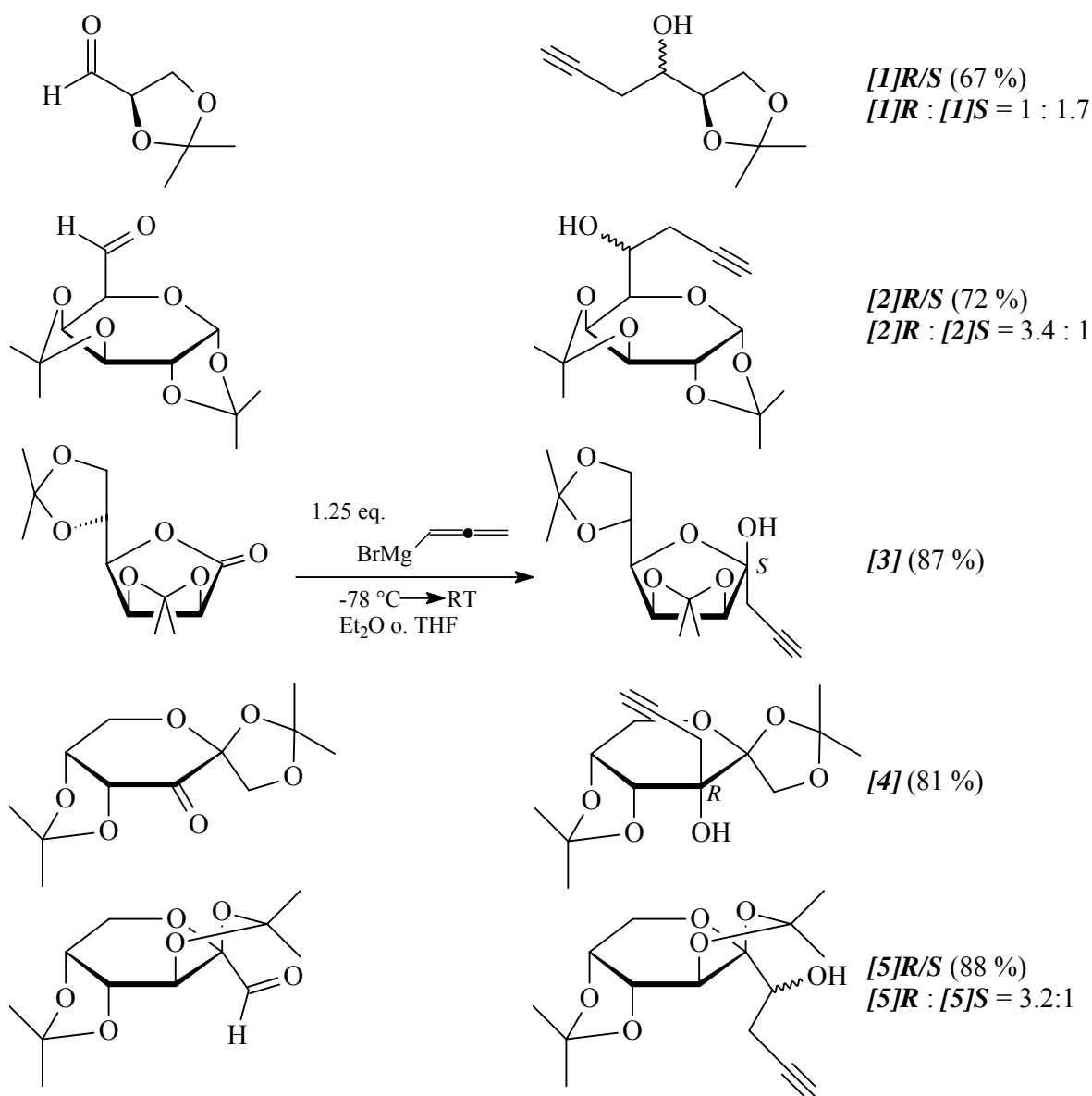


Abb. C-3: Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten Butinole **[1]** - **[5]**

Da sowohl von Butinol [4] als auch vom weiter unten behandelten teilentschützten Butinol [6] Einkristalle erhalten werden, kann mittels Röntgenstrukturanalyse erstmals die absolute Konfiguration des die Propargylgruppe tragenden Kohlenstoffatoms im Butinol [4] zweifelsfrei bestimmt werden. Die vorliegende (*R*)-Konfiguration war bereits zuvor aufgrund der Ergebnisse von NOE-Differenzmessungen postuliert worden.²⁸⁸

Die Durchführung einer Diastereomerentrennung auf der Stufe der Butinole scheint auf den ersten Blick im Vergleich zur alternativen Separierung nach der anschließenden Cyclisierung nur Vorteile zu besitzen: Einerseits entfällt das aufwendige Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, auch müssen die Lösungsmittel für das Laufmittelgemisch nicht einem speziellen Trocknungsprozeß unterzogen werden. Einen bedeutenden ökologischen als auch ökonomischen Aspekt stellt die mehrmalige Verwendbarkeit des Laufmittelgemisches dar, welches durch sukzessives Abdestillieren am Rotationsverdampfer ohne eine wesentliche Veränderung des Mischungsverhältnisses wiedergewonnen werden kann. Dadurch kann der sonst beträchtliche Bedarf an Lösemitteln erheblich gesenkt werden. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der metallorganischen Cyclisierungsprodukte hingegen ist eine derartige Wiederverwendbarkeit des Eluierungsmittels nicht ohne weiteres möglich, so dass in diesem Fall - trotz einer vergleichsweise besseren Trennbarkeit der Diastereomere - wesentlich größere Mengen an Lösemitteln benötigt werden. Jedoch nimmt mit jedem chromatographischen Trennungsvorgang die zurückgewonnene Menge an Butinol merklich ab; offensichtlich reicht die Acidität des verwendeten Kieselgels (Typ 60, Firma Merck, Korngröße 0.063 - 0.200 mm) aus, eine allmähliche Abspaltung der Isopropylidenschutzgruppen zu katalysieren.

Diese Vermutung wird durch die zusätzliche Isolierung der mono-isopropylidengeschützten 3-Propinyl- α -D-psicopyranose [6] (Abb. C-4) im Verlauf der zur Separierung des Butinols [4] durchgeführten Säulenchromatographie erhärtet.

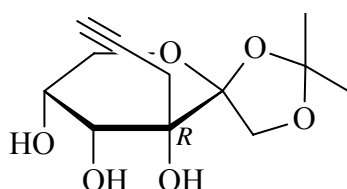


Abb. C-4: Teilentschütztes kohlenhydratfunktionalisiertes Butinol [6]

Somit entfällt die Möglichkeit, durch Verwendung eines zur Verfügung stehenden feinkörnigeren Kieselgels (Korngröße 0.015 - 0.025 mm) eine bessere Trennungsleistung zu erzielen, da dieses erhöhte acide Eigenschaften aufweist. Der Zusatz geringer Mengen an Triethylamin zum Laufmittelgemisch wiederum führt dazu, daß nunmehr eine Separierung der Butinol-Diastereomere nicht mehr erfolgt. Hingegen erweisen sich sämtliche im sich anschließenden Syntheseschritt synthetisierten 2-Oxacyclopentylidenkomplexe als gegenüber einer Zersetzung während der säulenchromatographischen Aufarbeitung stabil. Aus diesem Grunde wird im Rahmen dieser Arbeit generell der Diastereomerentrennung erst auf der 2-Oxacyclopentyliden-Stufe den Vorzug gegeben.

In einem Falle wird bei der Aufarbeitung der Reaktion zur Synthese des Butinols [5] zusätzlich zum gewünschten Produkt als Nebenprodukt das durch eine doppelte Addition des Allenylmagnesiumbromids entstandene Bisalkylierungsprodukt [7] (Abb. C-5) isoliert, welches röntgenographisch untersucht wird. Hier hat offensichtlich zuvor bei der mit PCC vorgenommenen Oxidation der 2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-fructopyranose zum Aldehydvorläufer partiell eine Überoxidation stattgefunden.

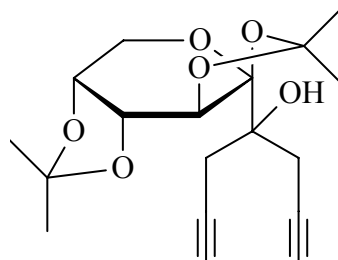


Abb. C-5: Bisalkylierungsprodukt [7] als Folge einer Überoxidation des Fructopyranosevorläufers

1.3 Spektroskopie

Die Butinole [1] - [4] sind literaturbekannt; daher werden im folgenden lediglich die erstmals synthetisierten Butinole [5] - [7] besprochen.

1.3.1 $^1\text{H-NMR-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Spektroskopie}$

In den in C_6D_6 aufgenommenen $^1\text{H-NMR-Spektren}$ lassen sich die charakteristischen Signale der Propargylreste leicht identifizieren. Die Triplets der Protonen der terminalen Alkinfunktionen liegen im Verschiebungsbereich zwischen 1.7 und 2.0 ppm, die Resonanzen der den Alkingruppen benachbarten Methylenprotonen finden sich zwischen 2.6 und 3.2 ppm. In den beiden Diastereomeren [5]R und [5]S weisen die Signale der sekundären Butinol-Hydroxygruppen mit 2.14 ppm bzw. 3.41 ppm signifikant unterschiedliche Werte für ihre chemische Verschiebung auf. Aufgrund der vicinalen Kopplung mit dem Proton H-1 sind diese Signale zum Dublett aufgespalten, wobei auch die Kopplungskonstanten mit ca. 6.8 Hz bzw. 4.8 Hz in beiden Diastereomeren merklich verschieden sind. Dagegen liegt das Signal der tertiären Alkoholgruppe von Verbindung [7] bei 3.05 ppm als Singulett vor. Während im Fall dieser drei Verbindungen der Umstand, dass die Signale der OH-Gruppen erkennbar sind, einen hinreichend langsam ablaufenden Protonenaustausch erkennen lässt, trifft dies für Butinol [6] nicht zu: hier treten im Spektrum die Signale der drei freien Hydroxyprotonen infolge eines schnellen Protonen-Transfers nicht in Erscheinung (Tab. C-1).

	$\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2$	Alkinol-OH
[5]R	1.74 (pt)	2.70 (ddd), 3.03 (dpt)	2.14 (d)
[5]S	1.96 (pt)	2.66 (ddd), 2.81 (dpt)	3.41 (d)
[6]	1.75 (pt)	2.58 (dd), 2.71 (dd)	
[7]	1.81 (pt), 1.83 (pt)	2.88 (dd), 3.07 (dd) 3.17 (dd), 3.18 (dd)	3.05 (s)

Tab. C-1: Ausgewählte $^1\text{H-NMR-Verschiebungswerte}$ der Alkinolreste von [5] - [7] in ppm;
LM: C_6D_6

In den $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ lassen sich die Verbindungen ebenfalls anhand der Signale der Alkinolgruppen identifizieren (Tab. C-2).

	C≡CH	HC≡C	HC≡C-CH ₂
[5]R	74.44	81.99	22.12
[5]S	74.11	82.96	22.63
[6]	72.16	80.62	24.22
[7]	72.00, 72.22	81.08, 81.86	26.58, 27.85

Tab. C-2: Ausgewählte ¹³C-NMR-Verschiebungswerte der Alkinolreste von [5] - [7] in ppm; LM: C₆D₆

1.4 Röntgenstrukturanalyse

Von den Butinolen [4] und [6] ebenso wie von [7] werden durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels aus etherischer Lösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage jeweils farblose Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

1.4.1 Kristallstruktur von (1R,4S,5R,6R)-8,8,2',2'-Tetramethyl-5-(2''-propinyl)-spiro-1,3-dioxacyclopentyl-4,4'-3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]-nonan (1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-3-(2-propinyl)-α-D-psicopyranose) [4]

Das Butinol kristallisiert in Form orthorhombischer Kristalle der Raumgruppe²⁹⁷ P₂₁2₁2₁ (Nr.19). Die Elementarzelle beinhaltet 24 Moleküle, die sich in sechs in ihren Konformationen variierende Strukturen *a* (Abb.C-6) - *f* unterscheiden lassen.

Das Kohlenstoffatom C4²⁹⁸ besitzt *R*-Konfiguration, so dass sich relativ zum Eduktzucker D-Fructose eine Konfigurationsinversion zum D-Psicosederivat vollzogen hat.

Die Bindungslängen und die Bindungs- und Torsionswinkel für den Pyranose- sowie den über eine Kondensationskante verknüpften [1,3]Dioxolanring variieren in allen sechs im Kristall auftretenden Strukturen nur unwesentlich und können somit im folgenden gemeinsam charakterisiert werden.

²⁹⁷ a) *International Tables for Crystallography* (Ed.: T. Hahn), Vol. A, 2. Aufl., Kluwer, Dordrecht, 1987; b) A. R. West *Solid State Chemistry And Its Applications*, John Wiley & Sons, 1992, 195; c) U. Müller *Anorganische Strukturchemie*, Teubner, Stuttgart, 1992, 282.

²⁹⁸ Die Nummerierung der in dieser Arbeit vorgestellten Strukturbilder ist nicht mit der sich nach der IUPAC-Nomenklatur richtenden Nummerierung der NMR-Daten identisch

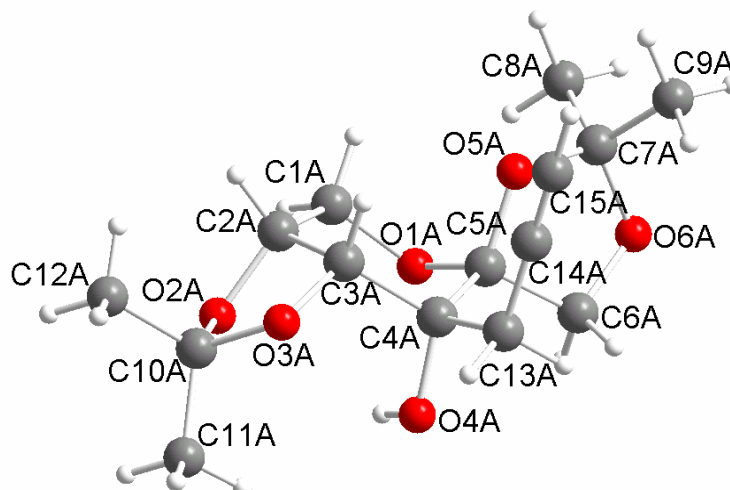


Abb. C-6: Struktur von [4] im Kristall (am Beispiel von Molekül a)

Der Pyranosering liegt in einer leicht verzerrten Sessel-Konformation 5C_2 ²⁹⁹ vor, in der die Atome C1-C3-C4-O1 die Referenzebene bilden und die Bindungswinkel zwischen den Ringatomen im Bereich von 107° bis 115° liegen. Der kantenverknüpfte Fünfring lässt sich entweder als in einer verzerrten Envelope-Konformation 2E , am treffendsten wohl aber als in einer leicht verzerrten Twist-Konformation ${}^2T_{O2}$ vorliegend beschreiben, in der C2 etwas mehr oberhalb der von C3-O3-C10 aufgespannten Ebene liegt als O2 unterhalb.

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C1-O1-C5	112.7	C2-C3-C4	114.0
O1-C1-C2	113.8	C3-C4-C5	109.3
C1-C2-C3	115.5	C4-C5-O1	107.2

Tab. C-3: Bindungswinkel des Pyranoseringes in Butinol [4] in [°] (arithmetisch für die Strukturen a - f gemittelt)

Bindung	Torsionswinkel	Bindung	Torsionswinkel
C2-O2-C10-O3	-30.9	O3-C3-C2-O2	-33.3
O2-C10-O3-C3	8.8	C3-C2-O2-C10	39.6
C10-O3-C3-C2	15.3		

²⁹⁹ a) J. F. Stoddart *Stereochemistry of Carbohydrates*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, **1971**, 99; b) IUPAC Commission on the Nomenclature of Organic Chemistry, IUB-IUPAC Commission on Biochemical Nomenclature *Carbohydr. Res.* **1997**, 297, 20.

Tab. C-4: Torsionswinkel des kantenverknüpften [1,3]Dioxolanrings in Butinol [4] in [°]
(arithmetisch für die Strukturen a - f gemittelt)

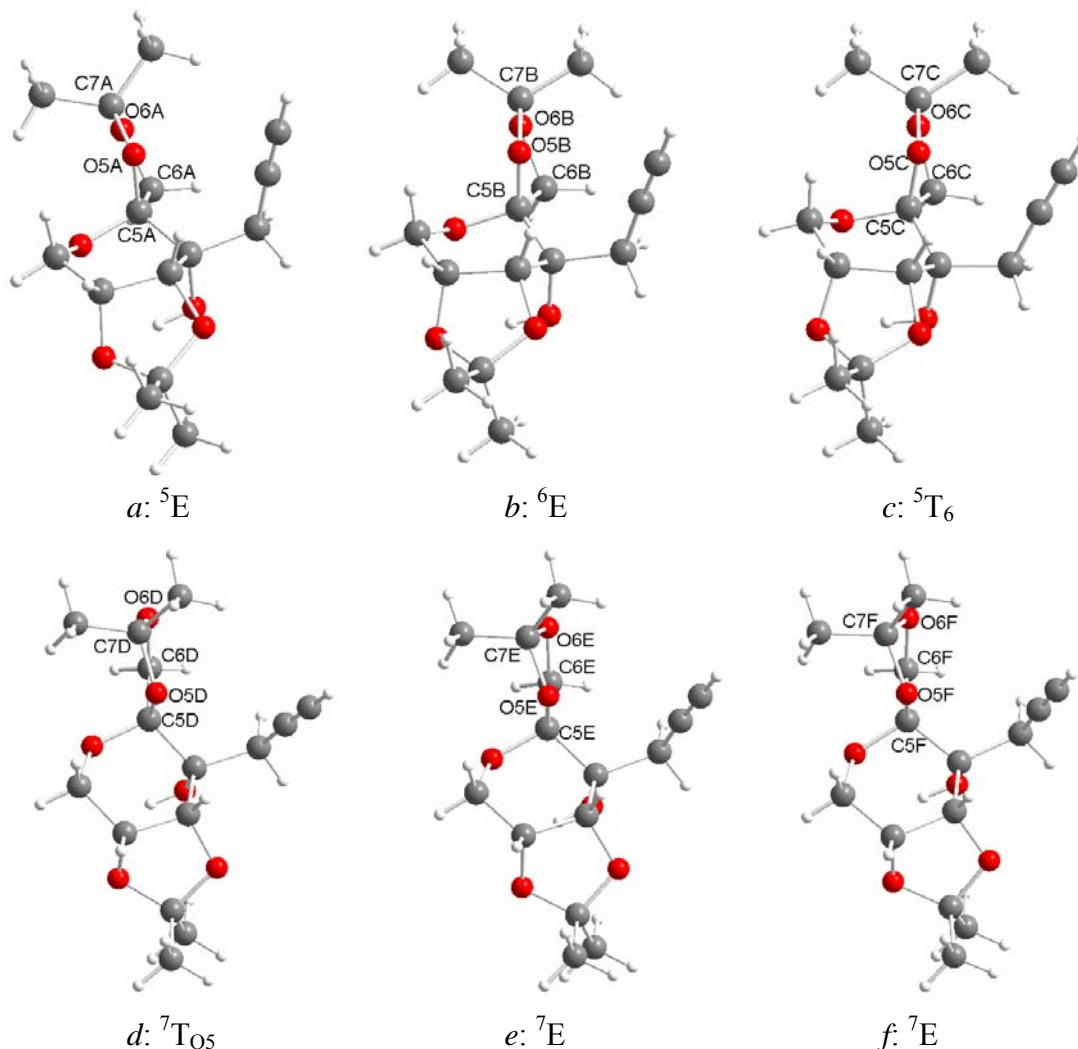


Abb. C-7: Die verschiedenen Konformationen des spirocyclisch gebundenen
[1,3]Dioxolanrings in den Molekülen a - f im Kristall von [4]

Die spirocyclisch gebundene [1,3]Dioxolaneinheit hingegen weist in den verschiedenen Strukturen bedeutende Unterschiede bezüglich ihrer Verdrillung auf, so dass z.B. die Torsionswinkel C5-C6-O6-C7 Differenzen bis nahezu 60° erreichen (-23.9° in Molekül f, 35.9° in Molekül b) und der 5-Ring sowohl in unterschiedlichen Envelope- als auch in verzerrten, eher als Twist-Konformationen zu beschreibenden Strukturen vorgefunden wird.

Zwischen den Wasserstoffatomen der freien Hydroxygruppen und den Pyranosesauerstoffatomen eines benachbarter Moleküle kommt es zur Ausbildung von sechs aufgrund der geometrischen Unterschiede ebenfalls nicht äquivalenter intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen,³⁰⁰ deren Bindungslängen mit Werten zwischen 209 und 227 pm wesentlich kleiner sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien³⁰¹ von Wasserstoff und Sauerstoff, die ca. 260 pm beträgt. Die Richtungspräferenz der H-Brücken, veranschaulicht durch die in einem Bereich zwischen ca. 145° und 153° liegenden Werte für die O-H...O-Winkel, ist nur mäßig ausgeprägt. Anhand dieser Daten lassen sich gemäß der Klassifizierung nach Jeffrey³⁰² die Wasserstoffbrückenbindungen als „mäßig stark“ einordnen.

Ansonsten weisen die Bindungslängen und -winkel im Molekül keine nicht den Erwartungen entsprechenden Werte auf und weichen auch in den Strukturen der nicht-äquivalenten Formen *a* - *f* nur unwesentlich voneinander ab. So entspricht die Bindungslänge von ca. 117 pm zwischen C14 und C-5 dem Wert einer „normalen“ Alkinfunktion, und auch der Winkel C13-C14-C15 liegt mit ca. 177° nahe dem Idealwert von 180°.

1.4.2 **Kristallstruktur von (5*S*,8*R*,9*R*,10*R*)-2,2-Dimethyl-10-prop-2-ynyl-1,3,6-trioxa-spiro[4.5]decan-8,9,10-triol (1,2-*O*-Isopropyliden-3-(2-propinyl)- α -D-psicopyranose) [6]**

Die Kristalle fallen in Form monokliner Kristalle der Raumgruppe $P2_1$ (Nr.4) an. Die Elementarzelle beinhaltet zwei Moleküle, die sich durch Drehung einer zweizähligen Schraubenachse (2_1), dem einzigen Symmetrieelement dieser Raumgruppe, ineinander überführen lassen.

Der über das Kohlenstoffatom C-5 spirocyclisch gebundene acetalische Fünfring nimmt eine Envelope-Konformation E_{10} ein, in der das dimethylsubstituierte Kohlenstoffatom aus

³⁰⁰ Review über Wasserstoffbrücken im Festkörper: T. Steiner *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.

³⁰¹ Die immer noch populärste Quelle für Daten von Van-der-Waals-Radien ist ein Artikel von A. Bondi *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441; dieser gibt Werte von 1.2 Å für H und 1.52 Å für O an; die Summe der Van-der-Waals-Radien für O...H beträgt dann 2.72 Å. In einer neueren Untersuchung auf Basis von Kristallstrukturdaten wurden für die untersuchten Atome sehr ähnliche Werte erhalten, nur für das H-Atom wurde ein etwas kleinerer Radius von 1.1 Å gefunden: R. S. Rowland, T. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384.

³⁰² G. A. Jeffrey *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

der von O5-C5-C9-O6 aufgespannten Ebene (Torsionswinkel $1.5(4)^\circ$) in einem Winkel von ca. 21° herausragt und die den 7E -Konformationen in [4]e/f entspricht.

Ansonsten unterscheiden sich die intramolekularen Bindungslängen und -winkel in den beiden Psicose-Derivaten [4] und [6] nur geringfügig voneinander, wobei in letzterem die Bindungswinkel innerhalb des in 2C_5 -Konformation vorliegenden Pyranoserings etwas weniger vom idealen 111.5° -Winkel der Cyclohexan-Sesselkonformation abweichen (Abb. C-8).

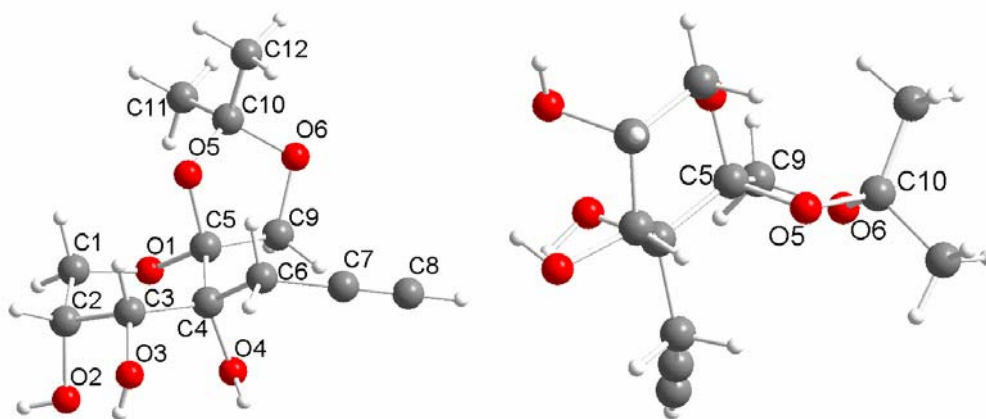


Abb. C-8: Struktur von [6] im Kristall: leicht verzerrte 2C_5 -Konformation des Pyranoserings (links), Envelope-Konformation E_{10} der [1,3]Dioxolaneinheit (rechts)

Die Anordnung der Moleküle im Kristall wird maßgeblich durch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt. Dabei richten sich als erstes Strukturmerkmal entlang einer Translationsachse Stapel paralleler Moleküle aus.

Resultierend aus der 2_1 -Symmetrie im Kristall liegen sich Stapel komplementärer Moleküle versetzt gegenüber, und da sich in einem Molekül die drei Hydroxygruppen alle in Nachbarschaft auf einer Seite des Moleküls befinden, kommt es durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit komplementären Molekülen nicht zur Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke, sondern von Schichten, gebildet durch eine Zickzackförmige Anordnung der versetzt gegenüberliegenden komplementären Stapel. Eine geometrisch günstige gegenseitige Orientierung der Moleküle führt zu hohen lokalen OH-Gruppen-Konzentrationen, so daß jede der drei Hydroxygruppen eines jeden Kohlenhydratmoleküls sowohl als Protonen-Donor als auch -Akzeptor wirkt, wodurch die Bildung durchgehender Wasserstoffbrücken-Ketten ermöglicht wird.

Neben der Ausbildung einer *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem an O-3 gebundenen H-Atom und dem Sauerstoffatom O-2 (im folgenden als H-Brücke *b* definiert) kommt es über jeweils eine *intermolekulare* H-Brücke zur Verknüpfung mit vier benachbarten Molekülen: eine durch Wechselwirkung des an O-2 gebundenen H-Atoms mit der an Kohlenstoffatom C-4 substituierte OH-Gruppe eines Moleküls des einen benachbarten komplementären Stapels (H-Brücke *a*), welche andererseits wiederum als Protonen-Donor gegenüber der Hydroxygruppe am C-3 eines Nachbarn (durch Verschiebung entlang der Translationsachse um eine Kantenlänge $a = 671.8$ pm der Elementarzelle) von ersterem Molekül fungiert (H-Brücke *c*). Die eigene C(4)-OH-Gruppe verbrückt ganz analog die C(2)- und die C(3)-OH-Gruppe zweier Moleküle des anderen Nachbar-Komplementärstapels.

Somit kommt es zwischen zwei benachbarten komplementären Strängen jeweils zur Bildung von Wasserstoffbrücken-Ketten ...*abcabc*...(Abb. C-9). Aus dieser Vernetzung resultiert aufgrund stärkerer Polarisierung der OH-Gruppen durch die „ σ -Bindungs-Kooperativität“ ein im Vergleich zu isolierten Wasserstoffbrücken zusätzlicher Energiegewinn, der bei Modellsystemen mit mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen auf ca. 20 % berechnet wurde.³⁰³

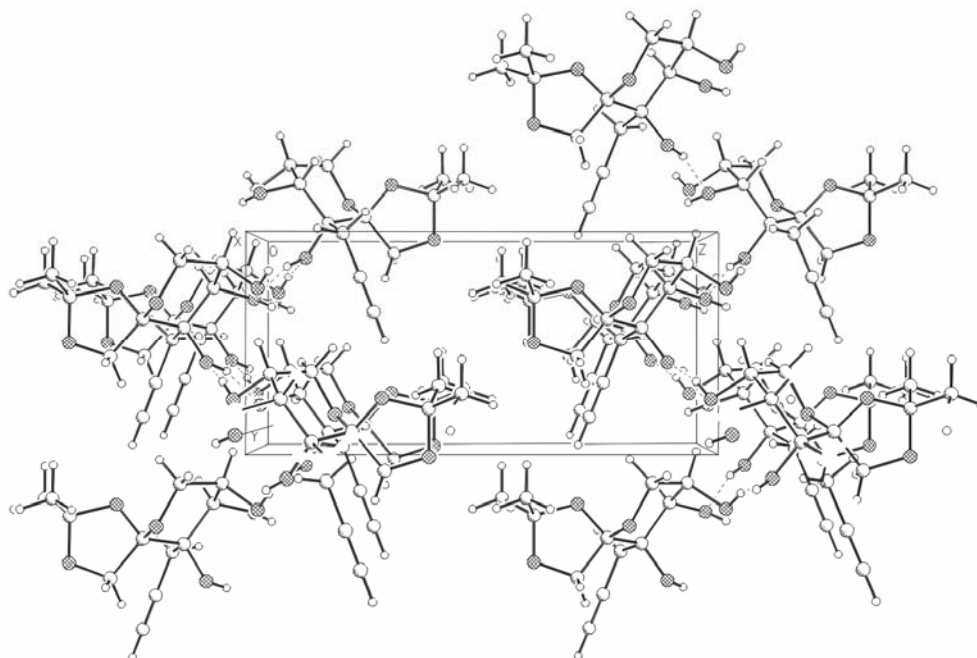


Abb. C-9: Anordnung der Moleküle im Kristall von [6]; Blick entlang der Translationsachse *y* parallel zur Seitenfläche *a* der Elementarzelle

³⁰³ S. Scheiner *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, 1997.

Das in dieser Struktur auftretende Wasserstoffbrücken-Netzwerk (Abb. C-10) lässt sich mit den Methoden der Graphentheorie³⁰⁴ symbolisch beschreiben. Eine Graphensatzanalyse³⁰⁵ führt demnach zu folgender Charakterisierung:³⁰⁶ Die Motive für die drei H-Brücken *a*, *b* und *c* ergeben für das erste Niveau den unitären Graphensatz $\mathbf{N}_1 = \mathbf{C}(6)\mathbf{S}(5)\mathbf{C}(5)$. Für das zweite Niveau lassen sich die drei elementaren binären Graphensätze $\mathbf{N}_2(a,b) = \mathbf{C}_2^2(7)$, $\mathbf{N}_2(a,c) = \mathbf{C}_2^2(7)$ und $\mathbf{N}_2(b,c) = \mathbf{C}_2^2(8)$ formulieren. Bei seitlichem Betrachten mit Blickrichtung senkrecht auf die vorliegenden Schichtstrukturen lassen sich die Vernetzungen der Moleküle über H-Brücken untereinander sowie auch die reinen Wasserstoffbrücken-Ketten gut erkennen. Diese Darstellungsweise lässt auch am besten das Auftreten macrocyclischer Strukturen erkennen. Die Ringstrukturen lassen sich mit komplexen Graphensätzen beschreiben, im vorliegenden Fall am sinnvollsten unter Einbeziehung der Wasserstoffbrücken *a* und *c*. Dabei ergibt sich für den 18-gliedrigen Ring (kein Überschreiten von H-Brücken des Typs *b*) ein Ringmuster $\mathbf{N}_2(a,c) = \mathbf{R}_4^4(18)$

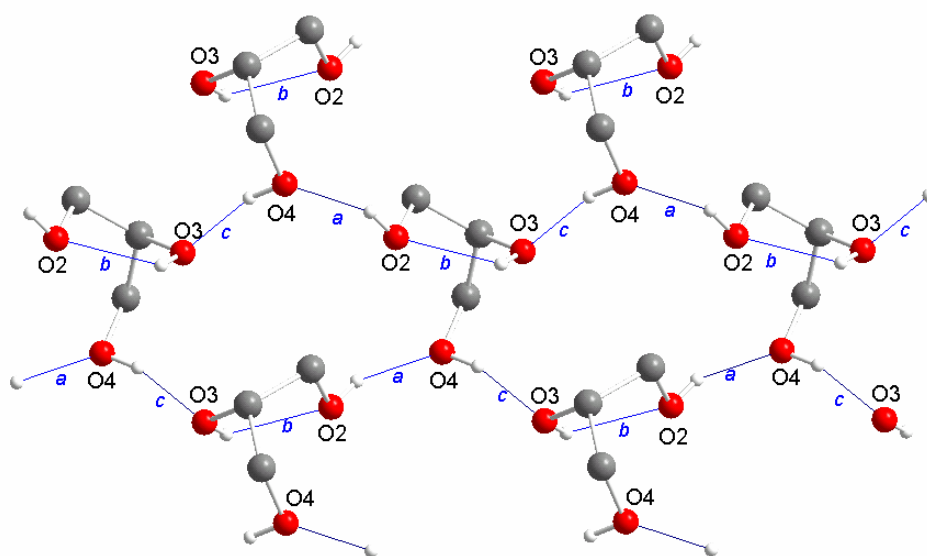


Abb. C-10: H-Brücken-Verknüpfung komplementärer Stapel von [6]; Blick senkrecht zur parallel zur Seitenfläche *a* der Elementarzelle verlaufenden Translationsachse *y*; aus Gründen der Übersichtlichkeit werden nur die Fragmente C2(OH)-C3(OH)-C4(OH) abgebildet

³⁰⁴ L. N. Kuleshova, P. M. Zorkii *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2113.

³⁰⁵ a) M. C. Etter *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120; b) M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein *Acta Crystallogr. Sect. B* **1990**, 23, 256; c) W. D. S. Motherwell, G. P. Shields, F. H. Allen *Acta Crystallogr. Sect. B* **1999**, 55, 1044.

³⁰⁶ Review: J. Bernstein, R. E. Davies, L. Shimoni, N.-L. Chang *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1689.

auf binärem Niveau. Der elementare ternäre Graph $\mathbf{N}_3(a,b,c) = \mathbf{C}_3^3(6)$ beschreibt die durch die Wasserstoffbrückenkette gebildete Schraubenachse.

Die intramolekulare H-Brücke b ist mit einer Bindungslänge von 213 pm wesentlich länger als die beiden intermolekularen mit 198 pm für a bzw. 186 pm für c , somit die O(3)-H-Bindung entsprechend kürzer als die in den beiden anderen Hydroxygruppen, weil gemäß der Vorstellung von der Ausbildung einer H-Brücke $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ als beginnende Protonen-Transferreaktion, der „Regel der Erhaltung der Bindungsordnung“³⁰⁷ entsprechend, mit abnehmender $\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindungslänge die $\text{O}-\text{H}$ -Bindung kontinuierlich gestreckt wird.

Da jedoch aufgrund der durch die Konformation des Pyranoseringes vorgegebenen geometrischen Gegebenheiten der Winkel $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ der intramolekularen H-Brücke mit 116° wesentlich weniger der - durch den elektrostatischen Beitrag zu ihrer Gesamtenergie hervorgerufenen - Präferenz nahezu linearer Winkel entspricht als die Winkel der intermolekularen H-Brücken, ist dennoch in ersterem Fall der Abstand zwischen Donor- und Akzeptorsauerstoffatom wesentlich geringer; die $\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstände beider intermolekularer Wechselwirkungen liegen nahe dem bei einer Datenbankrecherche aus über 4200 Stichproben auf 279.2(2) pm ermittelten Durchschnittswert für intermolekulare $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken, bei denen die OH-Gruppen sowohl als Donor als auch als Akzeptor wirken (Donor sowie Akzeptor: $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}-\text{H}$).

$\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$	$d(\text{O}-\text{H})$	$d(\text{H}\cdots\text{O})$	$d(\text{O}\cdots\text{O})$	$\angle (\text{O}-\text{H}\cdots\text{O})$
$\text{O}(2)-\text{H}\cdots\text{O}(4')$	0.832(18)	1.98(2)	2.761(3)	156(3)
$\text{O}(3)-\text{H}\cdots\text{O}(2)$	0.802(18)	2.13(3)	2.579(3)	116(3)
$\text{O}(4)-\text{H}\cdots\text{O}(3')$	0.888(17)	1.863(19)	2.725(3)	163(3)

Tab. C-5: Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in Butinol [6] in Å bzw. [°]

³⁰⁷ a) L. Pauling *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, 1963; b) I. D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1992, 48, 553; c) F. Mohri, *Acta Crystallogr. Sect. B* 200, 56, 626.

1.4.3 Kristallstruktur von (1*R*,2*S*,6*S*,9*R*)-4-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-hepta-1,6-diin-4-ol (2,3:4,5-Di-*O*-isopropyliden-1,1-di(prop-2-ynyl)- α -D-fructopyranose) [7]

Man erhält orthorhombische Einkristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Wie für derart isopropylidengeschützte Fructopyranose-Derivate allgemein üblich, wird durch die Anwesenheit zweier kantenverknüpfter, gespannter Fünfringacetale die Pyranose aus der idealen Sesselkonformation in eine wannenartige Form gezwungen. Aufgrund der in der hier vorliegenden Struktur auftretenden starken Verdrillung der idealen Wannenkongformation wird der Sechsring passender als in einer Skew-Kongformation 1S_3 mit einer durch O1-C5-C4-C2 aufgespannten nur geringfügig verdrillten Referenzebene vorliegend beschreiben. Dabei ragt C1 wesentlich weiter aus der Ebene heraus als C3 in alternierender Richtung. Auch die vier benachbarten Ringatome C1-C2-C3-C4 spannen eine nur wenig verdrehte Ebene auf, wobei nun die Atome C5 und O1 beide in einer Richtung herausragen.

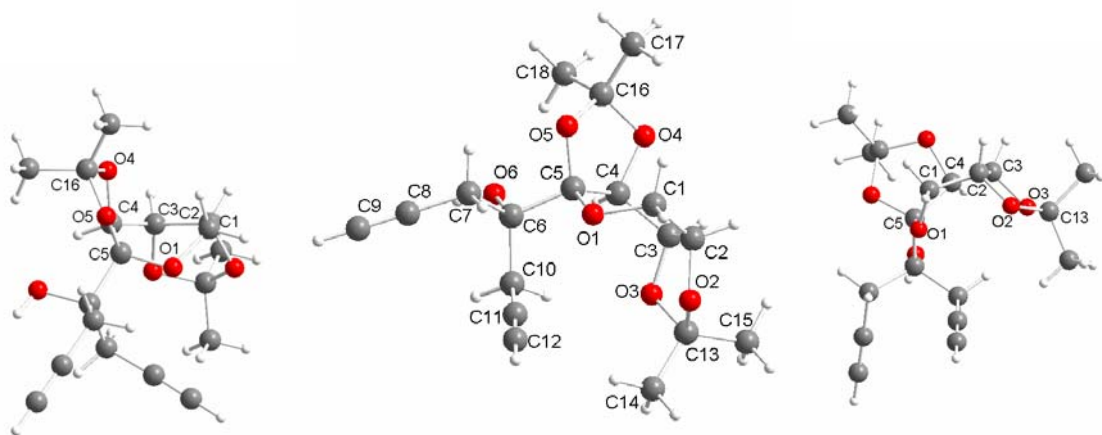


Abb. C-11: Verschiedene Ansichten der Struktur von [7] im Festkörper zur Veranschaulichung der Ring-Kongformationen (1S_3 , ${}^{O4}E$, ${}^{13}E$) sowie der C1-C2-C3-C4-Ebene

Bindung	Torsionswinkel	Bindung	Torsionswinkel
C3-C4-C5-O1	12.47(17)	C5-O5-C16-O4	-20.81(15)
C1-O1-C5-C4	39.39(14)	C-3-C2-O2-C13	18.16(18)
C1-C2-C3-C4	7.16(17)	O2-C2-C-3-O3	4.96(12)
O4-C4-C5-O5	16.51(13)	C2-C3-O3-C13	-26.06(12)
C4-C5-O5-C16	2.59(14)		

Tab. C-6: Ausgesuchte Torsionswinkel der Ringsysteme in Butinol [7] in [°]

Die Bindungslängen der beiden Alkinfunktionen weisen mit 118.7 bzw. 118.5 pm ebenso keine Besonderheiten auf wie die C–C≡C-Bindungswinkel (177.69 bzw. 178.90°).

Jedes Molekül ist mit sechs Nachbarn über je eine Wasserstoffbrückenbindung verknüpft, woraus die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks resultiert: neben O–H···O-Wechselwirkungen zwischen O3 und dem Wasserstoffatom an O6 mit einer H···O-Bindungslänge von 209.6 pm (H-Brücke *a*) kommt es zur Bildung von gegabelten H-Brücken zwischen der Alkinfunktion C(11)≡C(12)–H als Protonendonor und den Sauerstoffatomen O4 (Hauptkomponente: H···O-Bindungslänge 254 pm; H-Brücke *b*) und O2 (Nebenkomponente: H···O-Bindungslänge 266 pm; H-Brücke *c*) zweier Nachbarmoleküle. Die zweite Alkinfunktion ist dagegen an keiner ähnlichen Wechselwirkung beteiligt. Die graphentheoretische Analyse zur Beschreibung des Wasserstoffbrückennetzwerks ergibt den elementaren unitären Graphensatz $N_1 = C(7)C(8)C(10)$ sowie die elementaren binären Graphensätze $N_2(a,b) = C_2^2(11)$, $N_2(a,c) = C_2^2(10)$ sowie $N_2(b,c) = C_1^2(6)$.

2 Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter 2-Oxacyclopentylidenkomplexe

2.1 Einführung

2-Oxacyclopentylidenkomplexe mit Zuckerfunktionalisierung wurden bisher ausschließlich vom Chrom sowie vom Wolfram über den Weg der Cycloisomerisierung kohlenhydratfunktionalisierter Butinole am Metalltemplat synthetisiert. Als Quelle für die Pentacarbonylmetall-Transferreagentien dienen jeweils die kommerziell erhältlichen

Hexacarbonylkomplexe, deren photochemische Decarbonylierung unter milden Bedingungen Solvate der Pentacarbonylkomplexe liefert, die *in situ* generiert sofort weiter umgesetzt werden können.³⁰⁸ Durch UV-Bestrahlung entstehen somit bei -10°C in THF Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(0) bzw. -wolfram(0).³⁰⁹ Die Cycloisomerisierung *per*-benzylgeschützter Propinylaldditole an diesen Metalltemplaten bei Raumtemperatur ergibt in mittleren Ausbeuten 2-Oxacyclopentylidenkomplexe mit acyclischem Kohlenhydratsubstituenten (Abb.C-11).²⁸⁶

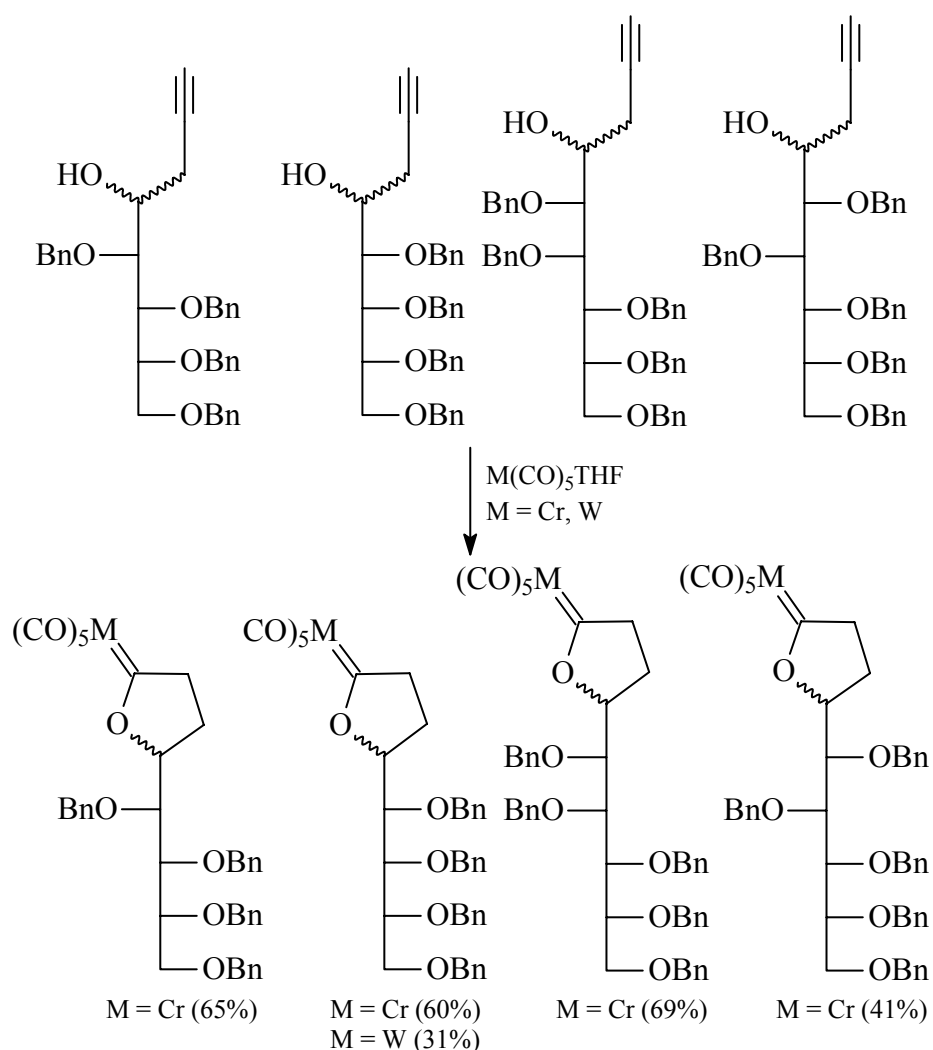


Abb. C-11: Synthese von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen mit acyclischer Kohlenhydrat-Seitenkette

³⁰⁸ W. Strohmeier *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.

³⁰⁹ W. A. Schenk, H. Müller *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3618.

Die Aminolyse der Chromkomplexe unter Ringöffnung gelingt nur mit Ammoniak sowie einfachen Aminen wie Benzylamin, scheitert jedoch mit sterisch anspruchsvolleren Aminen wie Alaninmethylester sowie *per*-benzoylgeschütztem- als auch ungeschütztem Glucosamin. Eine Recyclisierung der hierbei entstehenden 3-Hydroxyaminocarbenkomplexe unter *Mitsunobu*-Bedingungen eröffnet einen Zugang zu Azacyclopentylidenkomplexen,^{276,286} die durch eine Cyclisierung von Aminoalkinen am Metalltemplat nicht erhalten werden konnten.³¹⁰

Stellt der Zuckersubstituent des Butinols einen Furanose- oder Pyranosering dar, so entstehen spirocyclisch verknüpfte 2-Oxacyclopentylidenkomplexe. So läßt sich die aus D-Glucose in diastereomerenreiner Form erhaltene 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-3(2-propinyl)- α -D-allofuranose in guten Ausbeuten in die Chrom- und Wolframkomplexe überführen.²⁹⁵ Ebenso wurde die Cyclisierung am anomeren Kohlenstoff der isopropyliden-geschützten 1-(2-Propinyl)- α -D-gulofuranose sowie der *per*-methylgeschützten 1-(2-Propinyl)- α -D-glucopyranose am Chromtemplat unter Bildung von Spiroketal-Glycosid-Carbenkomplexen beschrieben (Abb. C-12).²⁹⁵

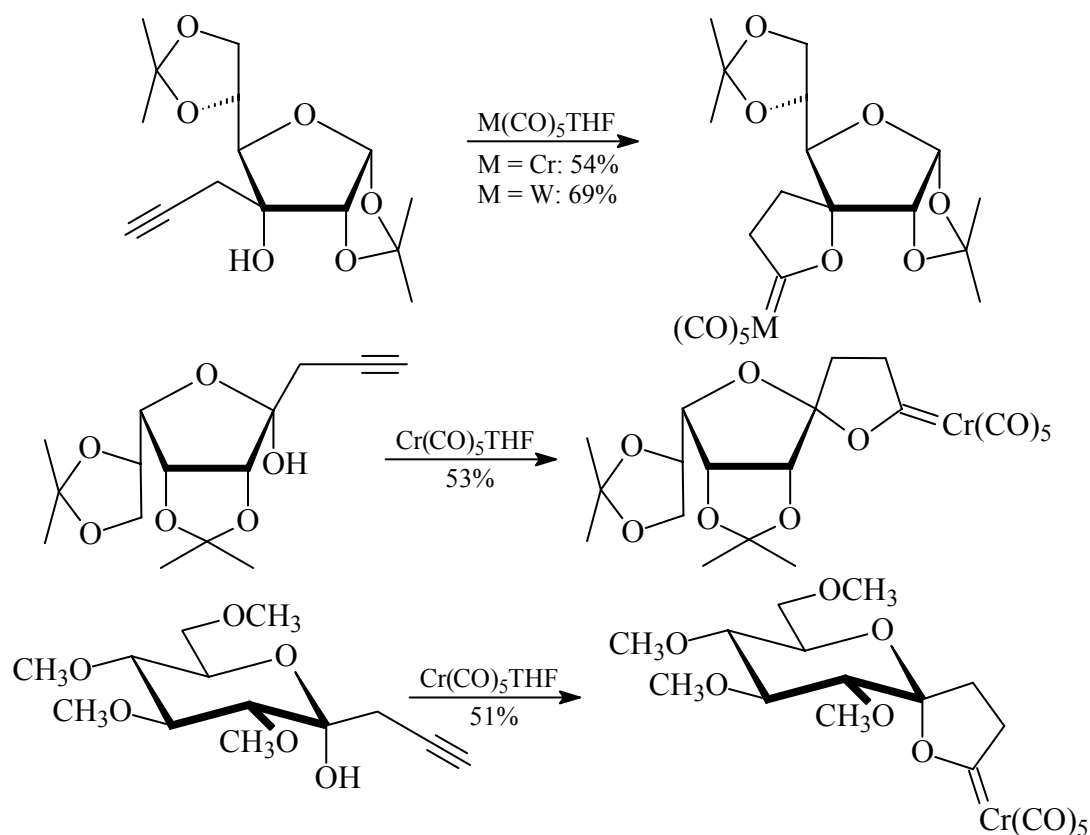


Abb. C-12: Synthese spirocyclischer 2-Oxacyclopentylidenkomplexe

³¹⁰ M Hochgürtel *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1996.

2.2 Präparative Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Butinole [1] - [5] jeweils sowohl mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ als auch mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in die entsprechenden 2-Oxacyclopentylidenkomplexe [8] - [17] überführt.

Dazu wird eine Lösung Chrom- bzw. Wolframhexacarbonyl in THF in einer speziellen Quarzglasapparatur auf -10°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 5 h mit einer Quecksilberdampflampe belichtet. Während der Bestrahlung wird ein leichter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um entstehendes Kohlenmonoxid zu entfernen. Es tritt bereits nach kurzer Zeit ein Farbumschlag der Lösung von blassgelb in ein kräftiges Orange ein. Nach Entfernen der Kühlung und Zugabe von 1.5 Äquivalenten des entsprechenden Butinols engt man auf 1/3 des Reaktionsvolumens ein und rührt für ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur. Der Reaktionsverlauf lässt sich dabei IR-spektroskopisch durch die gut voneinander zu unterscheidenden, an Intensität abnehmenden A_1^1 -Banden der $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Komplexe (in THF; Cr: 2073 cm^{-1} , W: 2075 cm^{-1}) einerseits und die an Intensität zunehmenden A_1^1 -Banden der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe (in THF; Cr: 2064 cm^{-1} , W: 2070 cm^{-1}) andererseits verfolgen. Nach einer ersten säulenchromatographischen Aufarbeitung werden schließlich in guten Ausbeuten die 2-Oxacyclopentylidenkomplexe [8] - [17] erhalten (Abb. C-13), von denen [8], [9]²⁹³ und [10]²⁹⁴ sowie [12] - [14]²⁹⁵ bereits literaturbekannt sind. Die erzielten Ausbeuten für diese Komplexe, jeweils bezogen auf den eingesetzten Hexacarbonylkomplex, liegen meist im Bereich der Literaturwerte bzw. liegen im Fall von [9] mit 80% statt 67% mäßig höher. Lediglich für Komplex [13] wird eine erhebliche Ausbeutensteigerung von 10% auf 69% vermerkt. Die Komplexe [11] und [15] - [17] schließlich werden hier erstmals beschrieben.

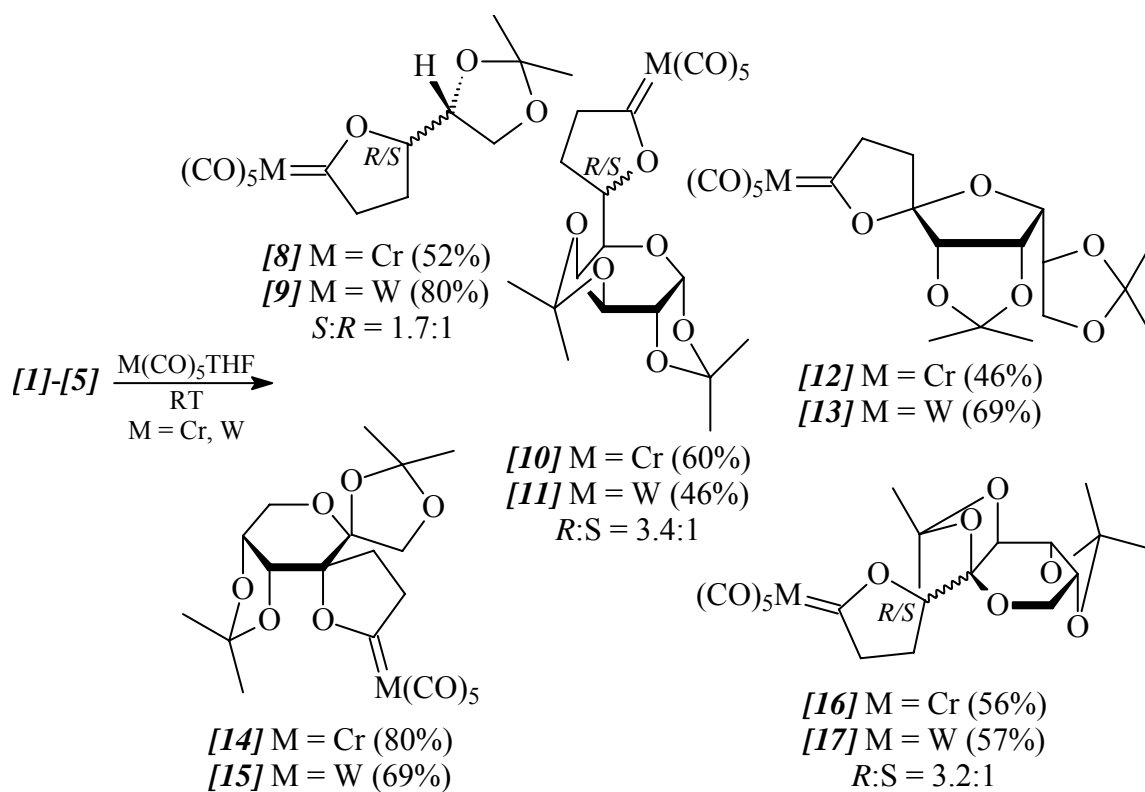


Abb. C-13: Synthese der kohlenhydratfunktionalisierten 2-Oxacyclopentylidenkomplexe [8]-[17] (Ausbeuten bezogen auf $\text{M}(\text{CO})_6$)

Die Butinole [1], [2] und [5] werden als Diastereomerengemische eingesetzt; somit fallen auch die entsprechenden Produkte als Diastereomerengemische an und müssen vor einer weiteren Umsetzung einer Trennung unterzogen werden. Diese gelingt durch erneute Säulenchromatographie. Diese Prozedur ist allerdings äußerst zeitaufwendig und benötigt relativ große Mengen an getrockneten Lösungsmitteln, da eine befriedigende Separierung nur bei Verwendung relativ langer Chromatographiesäulen und bei äußerst langsamer Eluierungsgeschwindigkeit unter im Vergleich zum ersten säulenchromatographischen Reinigungsschritt starkem Herabsetzen der Polarität des Laufmittels gelingt, so daß ein Chromatographiedurchlauf bis zu 30 Stunden in Anspruch nehmen kann. Darüber hinaus verläuft häufig die Trennung dennoch nicht vollständig, so daß mit der dann anfallenden Mischfraktion ein weiterer Trennungsdurchgang vonnöten ist.

Alle letztendlich in diastereomerenreiner Form vorliegenden Produkte besitzen eine für gesättigte Fischer-Alkoxycarbenkomplexe charakteristische gelbe bzw. orangene Farbe. Die beiden Diastereomere von [11] werden als gelb-orange Schäume erhalten, Komplex

[15] sowie die Hauptdiastereomere von [16] und [17] hingegen liegen als gelbe Feststoffe vor, während die beiden orangefarbenen Minderdiastereomere von öliger Konsistenz sind. Die Zuordnung des Haupt- sowie des Minderdiastereomers von [11] zum am Kohlenstoffatom C-3 (*R*)- bzw. (*S*)-konfigurierten Molekül gelingt nach erfolgter ¹H- sowie ¹³C-NMR-Spektroskopie durch Vergleich der erhaltenen Spektren mit denen der chromanalogen Komplexe [10]*R* und [10]*S*.

Die absolute Konfiguration der Kohlenstoffatome C-3 der Diastereomere von [16] sowie [17] wird mittels Röntgenstrukturanalyse der Hauptdiastereomere, welche (*R*)-Konfiguration aufweisen, aufgeklärt. Weiterhin werden erstmals Einkristalle des bis-spirocyclischen Chromkomplexes [14] erhalten.

2.3 Spektroskopie

2.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie stellt für die Chemie von Metallcarbonylkomplexen sowohl für die Reaktionskontrolle als auch für die Identifizierung von Produkten eine bedeutende, weil schnelle und leicht zu handhabende Analysemethodik dar. Die Interpretation der Spektren wird dabei durch den Umstand erleichtert, daß im Absorptionsbereich der Valenzschwingungen der Carbonylliganden zwischen 1750 und 2100 cm⁻¹ nur selten Banden IR-aktiver Schwingungen anderer Gruppen zu erwarten sind.

Zahl und Intensität von Carbonylliganden im Schwingungsspektrum hängen hauptsächlich von der lokalen Symmetrie am Zentralatom ab. Die Zahl der erwarteten IR-aktiven Banden kann durch Anwendung der Gruppentheorie³¹¹ abgeleitet werden und hängt bei Pentacarbonylcarbenkomplexen (CO)₅ML von den Auswirkungen des Carbenliganden L auf die Symmetrie des Gesamtsystems ab. Streng genommen weisen diese Komplexe nur dann C_{4v}-Symmetrie eines idealen Oktaeders auf, wenn die Gesamtsymmetrie des Systems durch L keinerlei Erniedrigung erfährt, dieser also eine vierzählige Drehachse besitzt, was im allgemeinen jedoch nicht der Fall ist. Jedoch ist bei einfachen, achiralen Carbenliganden deren Auswirkung auf die Symmetrie des Moleküls nur gering und eine lokale C_{4v}-Symmetrie des Pentacarbonylmetallfragments gegeben, so daß auch nur die für diese Symmetrieart typischen Banden detektiert werden. Hierbei handelt es sich um die

³¹¹ a) F. A. Cotton *Chemical Application of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York, 1963; b) F. Engelke *Aufbau der Moleküle*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, 1992.

Banden dreier IR-aktiver CO-Streckschwingungen, die entweder aufgrund ihrer Wellenzahl³¹² oder ihrer Intensität³¹³ den entsprechenden Normalschwingungen zugeordnet werden können. Die Bande mit der höchsten Intensität wird der zweifach entarteten Schwingung der Rasse E, die beiden anderen der totalsymmetrischen Schwingungsrassen A₁ zugeordnet. Mit zunehmender Erniedrigung der Lokalsymmetrie des (CO)₅M-Fragments durch den Carbenliganden (Wechsel von C_{4v}- in C₁-Symmetrie) tritt einerseits eine weitere, jedoch intensitätsschwache Bande einer bei idealer C_{4v}-Symmetrie nur Raman-aktiven Schwingung der Rasse B₁ auf, andererseits kann es bei besonders starker Symmetriestörung zusätzlich zur Aufhebung der Entartung der E-Bande und somit zu deren Aufspaltung kommen.

Im Carbonylschwingungsbereich wird für die erstmals synthetisierten Carbenkomplexe **[11]** und **[15]** - **[17]** jeweils dieses charakteristische Bandenmuster von Pentacarbonylmetallkomplexen beobachtet. Die IR-Spektren von **[11]R** und **[11]S** zeigen identische Bandenlagen, während die der Diastereomere von **[16]** sowie **[17]** leichte Unterschiede aufweisen. Die Entartung der E-Bande ist für Komplex **[16]S** aufgehoben. Die Bandenlagen sowie -intensitäten sind in Tab. C-7 aufgeführt.

	A ₁ ¹	B ₁	E	A ₁ ²
[11]R/S	2071 (m)	-	1950 (vs)	1938 (s)
[15]	2073 (m)	1986 (w)	1957 (sh); 1954 (vs)	1938 (s)
[16]R	2065 (m)	-	1952 (vs)	1942 (s)
[16]S	2065 (m)	1986 (w)	1963 (sh); 1952 (vs)	1942 (s)
[17]R	2073 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1938 (s)
[17]S	2073 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1940 (s)

Tab. C-7: ν_{CO} -Absorptionen der Komplexe **[11]** und **[15]**-**[17]** in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

2.3.2 ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Generell werden im Rahmen dieser Arbeit die NMR-Experimente für sämtliche metallorganische Verbindungen bevorzugt mit Deuterobenzol C₆D₆ statt mit Deuteriochloroform CDCl₃ als Lösungsmittel durchgeführt, da dadurch meist eine

³¹² a) F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432; b) F. A. Cotton *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 702.

³¹³ L. E. Orgel *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 75.

wesentlich bessere Auflösung der Protonensignale erzielt werden kann. Um eine möglichst genaue und eindeutige Zuordnung vornehmen zu können, werden neben den üblichen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen weitestgehend auch DEPT-135- sowie HH-COSY- und CH-COSY-Experimente durchgeführt.

Die Werte für die chemischen Verschiebungen der Kohlenhydratprotonen entsprechen im wesentlichen denen der Butinolvorläufer. Für die neuen Komplexe - sowie deren literaturbekannten Homologen für einen direkten Vergleich³¹⁴ - sind die ^1H -Resonanzen der Protonen des Oxacyclopentyliden-Rings in Tab. C-8 zusammengefasst.

	H-3	H-4a	H-4b	H-5a	H-5b
[10]R	4.75, ddd	1.19, dddd	1.85, dddd	2.96, ddd	3.31, ddd
[10]S	4.75, pq	0.90, m	1.90, m	2.58, ddd	3.30, ddd
[11]R	4.76, ddd	1.23, m	1.87, ddpt	2.74, ddd	3.06, ddd
[11]S	4.53, pq	0.83, m	1.97, ddd	2.61, ddd	3.32, ddd
[14]	-	0.94, ddd	1.65, ddd	3.12, ddd	3.22, ddd
[15]	-	0.99, ddd	1.60, ddd	2.78, ddd	2.95, ddd
[16]R	5.02, dd	1.30 dddd	1.88, ddpt	2.78, ddd	3.24, ddd
[16]S	4.81, pt	1.26 m	1.98, dpq	2.61, ddd	3.46, ddd
[17]R	4.98, dd	1.25 m	1.88, ddpt	2.54, ddd	2.95, ddd
[17]S	4.77 pt	1.24 dddd	1.99 ddpt	2.34, ddd	3.19, ddd

Tab. C-8: ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe **[10]**, **[11]** und **[14]** - **[17]**; LM: C_6D_6

Aufgrund ihrer durch den Zuckersubstituenten hervorgerufenen chiralen Umgebung sind die H-4- ebenso wie die H-5-Protonen diastereotop. Dabei sind die Resonanz-Differenzen der Protonen H-4a/b durch ihre größere Nähe zum Kohlenhydratgerüst wesentlich größer als die von H-5a/b. Bei den Minderdiastereomeren **[10]S**, **[11]S**, **[16]S** und **[17]S** besteht offensichtliche eine stärkere Wechselwirkung der Zuckereinheit mit diesen Protonen als bei den entsprechenden Hauptdiastereomeren, da bei ersteren die Signale der diastereotopen Protonen wesentlich weiter auseinanderliegen. Die starke Entschirmung der H-5-Protonen resultiert aus der hohen positiven Polarisierung des zum C-5 benachbarten

³¹⁴ Da in der Literatur für Komplex **[14]** nur in CDCl_3 gemessene NMR-Daten zur Verfügung stehen, die im ^1H -NMR-Spektrum von denen aus C_6D_6 teilweise erheblich abweichen, wurde dieser Komplex erneut mit C_6D_6 als Lösungsmittel vermessen, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Komplexen zu gewährleisten.

Carbenkohlenstoffatoms. Ihre bemerkenswert großen geminalen Kopplungskonstanten von bis zu 21 Hz beruhen auf dem Einfluß der benachbarten Metall-Carbenkohlenstoff- π -Bindung.^{315,316} Dagegen liegen die $^2J_{4a,4b}$ -Kopplungen mit ca. 10-13 Hz im für ungespannte Cycloalkane üblichen Bereich von 10-15 Hz.

Gerade die ^{13}C -NMR-Spektroskopie hat sich aufgrund der charakteristischen Signale für das Carbenkohlenstoffatom sowie die Carbonylliganden als hervorragende Sonde zur Identifizierung von Carbenkomplexen bewährt. Dabei finden sich diese Signale für Chromkomplexe durch ihr stärkeres σ -Akzeptorvermögen verglichen mit denen ihrer Wolframanaloga in tieferem Feld: aufgrund der größeren räumlichen Ausdehnung der d-Orbitale im Wolfram findet eine geringere Überlappung mit den σ -Ligandenorbitalen statt, so daß eine höhere Elektronendichte an den Ligandenkohlenstoffatomen verbleibt.

Pentacarbonylkomplexe liefern aufgrund ihrer lokalen C_{4v} -Symmetrie zwei Resonanzen für die *cis*- und *trans*-Carbonylliganden, für Chromkomplexe im Bereich von 210-230 ppm, für Wolframkomplexe im Bereich von ca. 195-205 ppm. Die extrem starke Entschirmung durch das Metallfragment und der daraus resultierende äußerst elektrophile Charakter des Carbenkohlenstoffatoms spiegelt sich in seiner extremen Tieffeld-Verschiebung wider. Diese Entschirmung wird von den weiteren Substituenten je nach deren Donorfähigkeit unterschiedlich stark abgemildert. So findet man mit Chrom als Zentralmetall typischerweise für Aminocarbenkomplexe Signale unter 300 ppm, für Alkoxy-carbenkomplexe hingegen zwischen 320 und 360 ppm. Nicht-heteroatomstabilisierte Chromcarbenkomplexe können in Ausnahmefällen Werte von über 400 ppm³¹⁷ erreichen.

Bei cyclischen Carbenkomplexen besteht weiterhin eine Abhängigkeit der Resonanz des Ylidenkohlenstoffatoms von der Ringgröße: bei abnehmender Ringgröße verschiebt sich das Carbensignal deutlich in den hochfeldigen Verschiebungsbereich (Abb. C-14).

³¹⁵ M. Hesse, M. Meier, B. Zeeh *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, New York, **1991**, 101.

³¹⁶ Das Vorzeichen einer Kopplungskonstante kann aus Spektren erster Ordnung nicht entnommen werden. Somit handelt es sich im allgemeinen bei Angabe der Werte von Kopplungskonstanten um deren Absolutwerte. (Betragswerte). Eine in Nachbarschaft zu einer Methylengruppe stehende π -Bindung liefert einen negativen Beitrag zu den Kopplungskonstanten der Methylenprotonen. Da deren Werte - wie die der meisten J_{HH} -Kopplungen - ebenfalls negativ sind, resultiert daraus ein größerer Betragswert.

³¹⁷ J. Pfeiffer *Dissertation*, Bonn, **1997**.

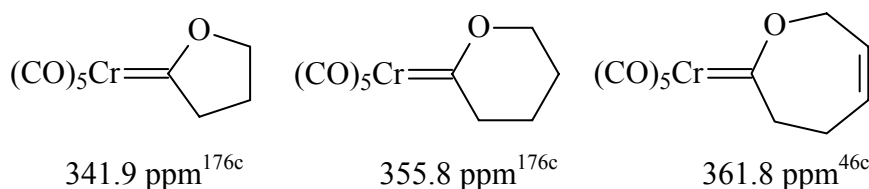


Abb. C-14: Resonanzen von Ylidenkohlenstoffatomen cyclischer Carbenkomplexe in Abhängigkeit von der Ringgröße; LM: C_6D_6

Die Kohlenstoffatomresonanzen der Zuckersubstituenten der Komplexe [11] und [15] - [17] weisen keine auffälligen Unterschiede zu denen in den Butinolvorläufern auf. Auch die Signale der Kohlenstoffatome des Oxacyclopentylidenringes sowie der CO-Liganden liegen im für 2-Oxacyclopentylidenkomplexe des jeweiligen Metalls charakteristischen Bereich. Die jeweils in den Spektren der Komplexe [14] und [15] auffallende vergleichsweise hohe chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms C-3, der Verknüpfungsstelle zwischen Oxacyclopentylidenring und Zuckerfragment, ist auf die starke Spannung zurückzuführen, die durch die spirocyclische Verknüpfung zweier cyclischer Einheiten hervorgerufen wird (Tab. C-9).³¹⁸

	C-3	C-4	C-5	cis-CO	trans-CO	Carben-C
[10]R	98.88	22.50	62.29	217.64	224.65	342.54
[10]S	98.66	23.41	61.18	217.64	224.65	342.38
[11]R	98.80	22.13	64.22	197.57	204.76	314.02
[11]S	98.80	24.37	64.22	197.57	204.56	313.95
[14]	103.67 o. 105.38*	27.29	62.81	216.60	223.40	343.69
[15]	104.12 o. 105.34*	27.90	63.80	197.47	204.22	315.46
[16]R	97.91	21.74	62.02	216.82	223.56	345.45
[16]S	98.63	22.08	61.02	216.64	223.47	345.47
[17]R	98.21	22.15	63.71	197.65	203.89	317.29
[17]S	98.96	22.93	63.48	197.35	204.06	316.95

* keine eindeutige Zuordnung möglich

Tab. C-9: ¹³C-Verschiebungen der Komplexe [10], [11] und [14] - [17] in ppm; LM: C_6D_6

³¹⁸ E. Breitmaier, W. Voelter *Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1991, 274, 468.

2.3.3 Massenspektrometrie

2.3.3.1 EI-Massenspektrometrie

Von allen sieben erstmals synthetisierten 2-Oxacyclopentylidenkomplexen wurden EI-Massenspektren aufgenommen, welche neben dem Molekülionenpeak jeweils die für diese Verbindungen typischen Fragmentierungsverläufe zeigen. So ist in jedem Fall ein sukzessiver Verlust aller fünf Carbonylliganden zu beobachten. Diese leichte Abspaltbarkeit der CO-Liganden ist charakteristisch für Pentacarbonylcarbenkomplexe und ist hauptsächlich auf die durch eine weitgehende Lokalisierung der positiven Ladung am Zentralmetall hervorgerufene Aufhebung der Metall-CO-Rückbindung zurückzuführen.³¹⁹ Weiterhin ist das in allen Spektren auftretende Fragmentation $[M - CH_3]^+$ ebenso wie auftretende Massendifferenzen von 15 (-Methyl, CH_3) oder 58 (-Aceton, $(CH_3)_2C=O$) kennzeichnend für isopropylidengeschützte Kohlenhydrate.³²⁰ In den Spektren von **[11]R**, **[16]R** sowie **[16]S** treten weiterhin die Peaks von Fragmentationen auf, die auf eine vollständige Abspaltung des Zuckersubstituenten schließen lassen. Die Basispeaks gehören jeweils zu Fragmentationen mit einem relativ geringen Masse/Ladungs-Verhältnis.

2.3.3.1 ESI-Massenspektrometrie

Ein wesentlicher Nachteil für die Identifizierung größerer oder empfindlicher *Fischer*-Pentacarbonylcarbenkomplexe über gängige massenspektrometrische Verfahren sind die bei diesen Verfahren angewandten wenig schonenden Ionisierungsmethoden wie die Elektronen-Ionisation (EI) oder das *Fast Atom Bombardement* (FAB). Eine Folge ist insbesondere die sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden, welche unter Umständen so stark in den Vordergrund treten kann, daß der Molekülionenpeak der Verbindung nicht mehr detektiert werden kann. Weiterhin muß die zu analysierende Substanz zuerst durch Verdampfen in die Gasphase überführt werden, wodurch die Gefahr einer Zersetzung thermolabiler Komplexe im Massenspektrometer besteht.

³¹⁹ a) J. Müller, J. A. Connor *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148; b) J. Müller *Angew. Chem.* **1972**, *16*, 725.

³²⁰ a) D. C. De Jongh, K. Biemann *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 67; b) D. Horton, J. D. Wander, R. L. Foltz *Carbohydr. Res.* **1974**, *36*, 75.

Einen Ausweg bietet in einem solchen Fall ein seit Mitte der 80er Jahre bekanntes³²¹ alternatives, äußerst schonendes Ionisierungsverfahren: die Elektronenspray-Ionisation (ESI). Diese Methode erlaubt den Transfer von Ionen aus der Lösung in die Gasphase als isolierte Einheiten, welche sodann einer massenspektrometrischen Analyse unterzogen werden können. Die Erzeugung der Ionen erfolgt dabei durch Einbringen der Substanzlösung in eine Kammer über eine Elektronenspray-Kapillare, wobei über ein angelegtes elektrisches Potential geladene Tröpfchen entstehen, welche aufgrund der Hochspannung durch Verdampfen an Volumen verlieren. Dies führt letztendlich zur Bildung winziger, hoch geladener Tröpfchen, welche schließlich die Ladungen auf die Probenmoleküle übertragen. Die derart generierten gasförmigen Ionen gelangen durch Skimmer und Ionoptik in einen FT-ICR³²²-Massenanalysator, in dem sodann unterschiedliche massenspektrometrische Experimente durchgeführt werden können.

Ein neben der schonenden Ionisation zusätzlicher Vorteil der ESI-Massenspektrometrie³²³ ist der Umstand, daß einerseits extrem hoch aufgelöste Massenspektren erhalten werden können, und weiterhin zunächst selektiv sowohl Molekülionen als auch geladene definierte Fragmente isoliert werden können, die sodann unterschiedlichen Gasphasenexperimenten unterzogen werden können. Derartige Tandem-MS-Experimente zur Analyse der Gasphasenchemie massenselektierter Ionen sind sehr einfach durchführbar. So lässt sich durch Erhöhung der inneren Energie der Ionen durch Kollision mit z. B. Argon ein Zerfall erzwingen, welcher wiederum massenspektrometrisch verfolgt werden kann.

Die ersten Untersuchungen α,β -ungesättigter *Fischer*-Carbenkomplexe der 6. Nebengruppe unter ESI-Bedingungen³²⁴ erfolgten im negativ-Ionen-Modus in Chloroform in Gegenwart von als Elektronentransfer-Reagentien fungierenden Additiven wie Hydrochinon oder Tetrathiafulvalen, wobei $[M-H]^-$ -Anionen detektiert wurden. Ebenso kann ein intramolekularer Elektronenübertrag über eine benachbarte Ferrocen-Einheit bewerkstelligt werden. Durch alternative Zugabe eines polaren Lösungsmittels oder von Kaliumiodid konnte indes weder im positiven noch im negativen Modus eine Ionisierung der Carbenkomplexe erreicht werden.

³²¹ a) M. Yamashita, J. B. Fenn *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 4451 und 4671; b) J. C. Traeger *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 200, 387.

³²² Fourier-Transform Ion-Cyclotron-Resonance

³²³ G. J. van Berkel *Electrospray Ionization Mass Spectrometry*, Wiley, New York, **1997**.

³²⁴ a) M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, R. Martínez-Álvarez, P. Ramírez-López, N. Kayali, A. González *J. Mass. Spectrom.* **2003**, 38, 151; b) R. Martínez-Álvarez, M. Gómez-Gallego, I. Fernández, M. J. Mancheño, M. A. Sierra *Organometallics* **2004**, 26, 4647; c) W. D. Wulff, K. A. Korthals, R. Martínez-Álvarez, M. Gómez-Gallego, I. Fernández, M. A. Sierra *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5269.

In den ESI-Massenspektren bestimmter in reinem Acetonitril gelöster α -CH-acider Fischer-Carbenkomplexe wie Chromkomplex **[14]** werden die Signale der deprotonierten Spezies $[M - H]^-$ detektiert. Bei Zugabe geringer Mengen Kaliumcyanid zur Probe wird jedoch eine nahezu vollständige Veränderung des Ionisierungsverhaltens festgestellt: es treten die intensiven Signale der durch nucleophile Addition eines Cyanid-Ions entstehenden Addukte $[M + CN]^-$ auf, während die Signale für $[M - H]^-$ nur noch verhältnismäßig schwache Intensität besitzen.³²⁵

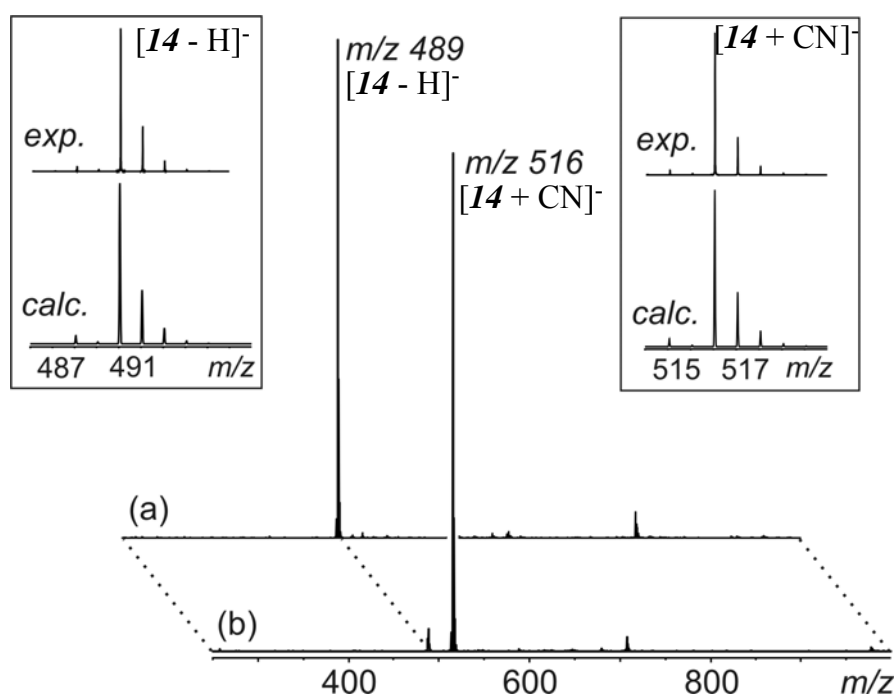


Abb. C-15: Negativ-Ionen-ESI-Massenspektrum von Chromkomplex **[14]**; injiziert als Acetonitril-Lösung (a) vor und (b) nach Zugabe von KCN

In beiden Spektren treten keine nennenswerten Fragmentierungen auf. Analoge Resultate erhält man auch mit dem korrespondierenden Wolframcarbenkomplex **[15]**.

Die mit der Deprotonierung konkurrierende Cyanid-Addition stellt folglich eine alternative Möglichkeit der Erzeugung von Ionen aus Fischer-Carbenkomplexen im negativ-Ionen-Modus dar.

Um den Verlauf der Abspaltung der Carbonylliganden von $[14 - H]^-$ sowie von $[14 + CN]^-$ zu untersuchen, werden die beide Molekülonen jeweils im Hochvakuum isoliert und daraufhin mit Argonatomen zur Kollision gebracht (CID = Collision Induced Decay). Die

³²⁵ T. Weilandt, E. Graeff, J. F. Schneider, A. W. Koch, F. A. Zschoche, K. H. Dötz, C. A. Schalley *Organometallics* **2005**, *24*, 3671.

Fragmentierungsmuster der beiden erhaltenen Spektren weisen wesentliche Unterschiede auf: im Massenspektrum von $[\mathbf{14} - \text{H}]^-$ wird vor dem letzten Decarbonylierungsschritt zuerst ein Teilchen $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ abgespalten (Abb. C-16).

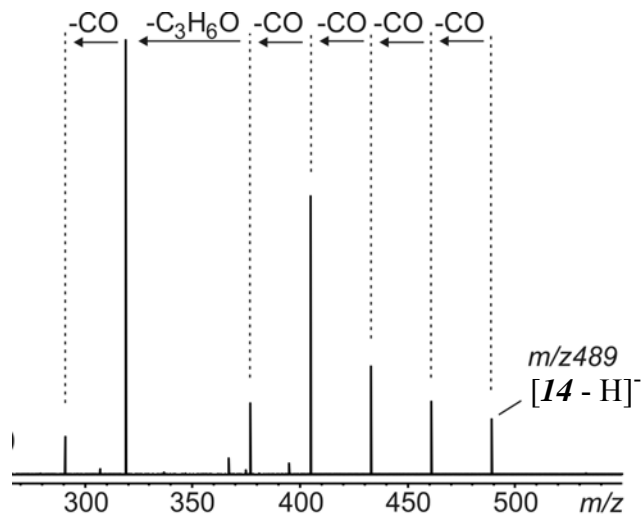


Abb. C-16: MS/MS-Spektrum (CID) von $[(\mathbf{14} - \text{H})]^-$ (reines Hauptisotop)

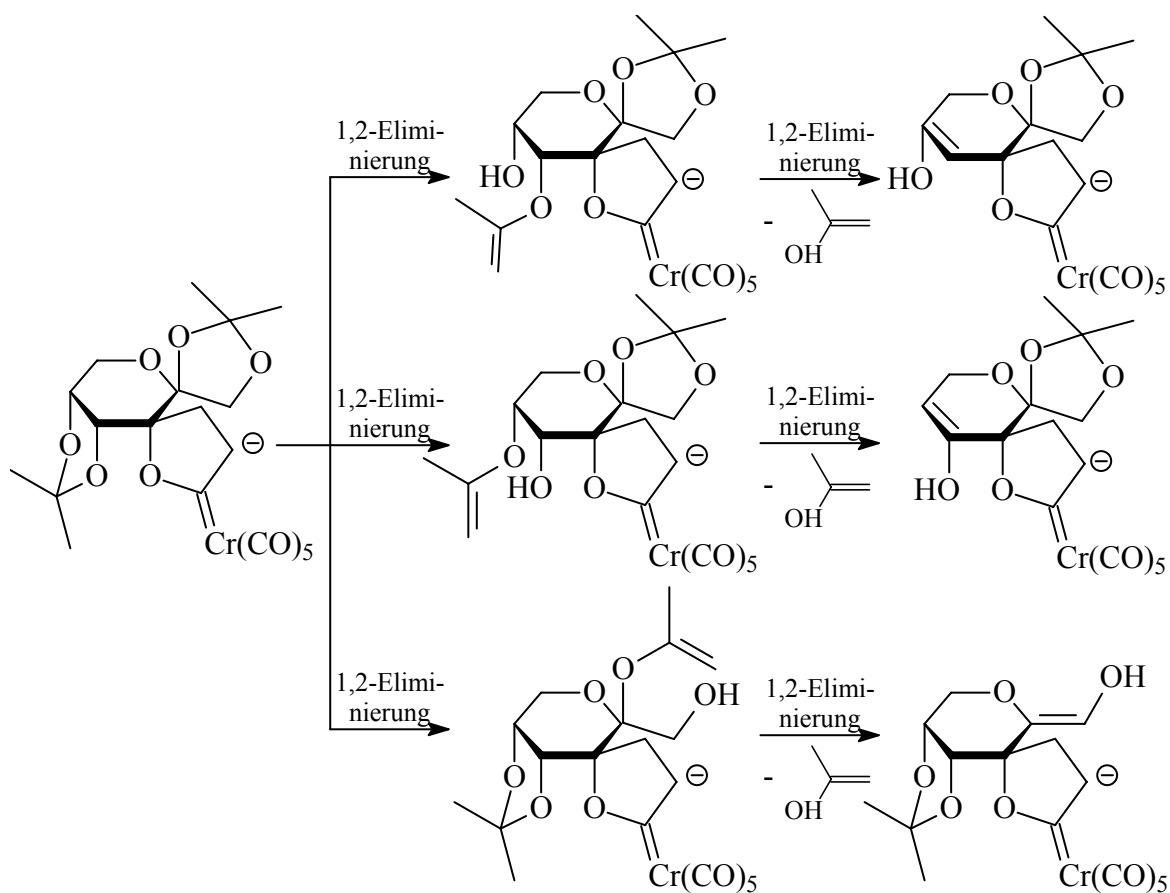


Abb. C-17: Mechanismusvorschlag für die Abspaltung von 2-Propenol von $[(\mathbf{14} - \text{H})]^-$

Die Abspaltung dieses Fragments ist offensichtlich das Ergebnis zweier aufeinanderfolgender 1,2-Eliminierungsschritte innerhalb der Isopropylidenschutzgruppen des Kohlenhydratsubstituenten. Für diese Reaktionssequenz sind die drei unterschiedlichen in Abb. C-17 dargestellten Reaktionswege denkbar.

Der Abspaltung aller fünf Carbonylliganden aus $[\mathbf{14} - \text{CN}]^-$ hingegen folgt die eines Allen-Moleküls (Abb. C-18), wahrscheinlich ebenfalls aus einer Isopropylidengruppe.

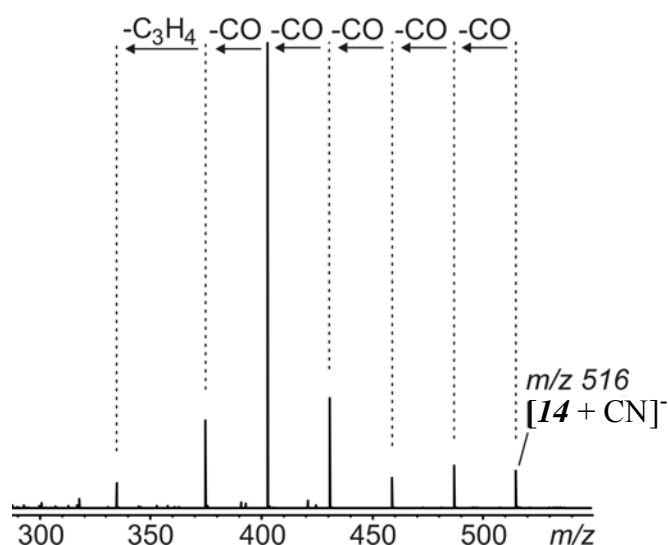


Abb. C-18: MS/MS-Spektrum (CID) von $[\mathbf{14} + \text{CN}]^-$ (reines Hauptisotop)

2.4 Röntgenstrukturanalyse

Zur Präparation von Einkristallen werden hoch-konzentrierte Lösungen der Komplexe $[\mathbf{14}]$, $[\mathbf{16}]\mathbf{R}$ sowie $[\mathbf{17}]\mathbf{R}$ in Diethylether unter Argonatmosphäre in Schlenkrohre von ca. 5 ml Volumen gefüllt, diese mit einem Septum verschlossen und bei -30°C im Eisschrank verwahrt. Innerhalb eines Zeitraums von mehreren Wochen diffundiert das Lösungsmittel langsam aus der Gefäß, so daß die Carbenkomplexe schließlich in kristalliner Form erhalten werden. Während jedoch die Qualität der Einkristalle von $[\mathbf{16}]\mathbf{R}$ sowie $[\mathbf{17}]\mathbf{R}$ den Anforderungen für eine röntgenographische Untersuchung genügen, bildet $[\mathbf{14}]$ lange, äußerst dünne Nadeln, die eine solche Untersuchung nicht erlauben. Eine Wiederholung der Prozedur unter Wechsel des Lösungsmittel auf Dichlormethan führt hingegen schließlich zur Gewinnung geeigneter Einkristalle.

2.4.1 Kristallstruktur von (3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [14]

Die Kristalle fallen in Form gelber, trikliner Kristalle der Raumgruppe *P*1 (Nr.1) an. In der Elementarzelle (Abb. C-19) von in zwei unabhängig durchgeführten Kristallisationsansätzen gewonnenen Einkristallen befindet sich jeweils neben zwei Molekülen des Carbenkomplexes ein Dichlormethanmolekül.

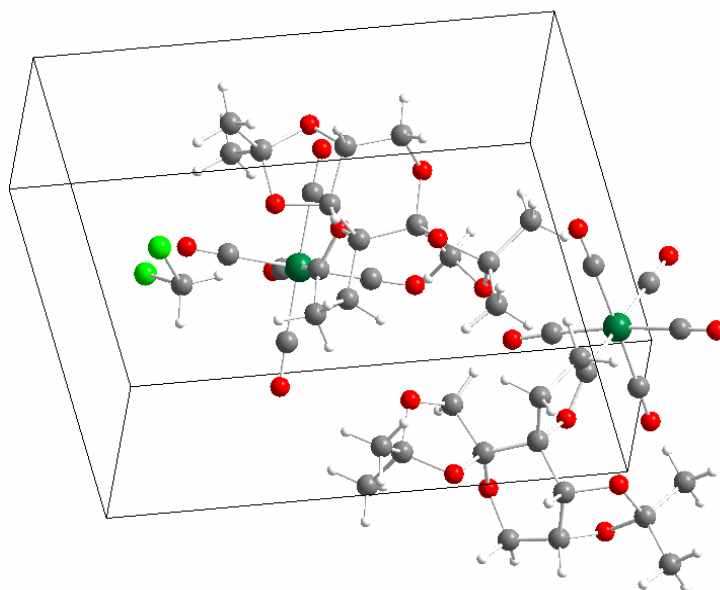


Abb. C-19: Elementarzelle eines Einkristalls von [14]

Die Bindungslängen und -winkel des D-Psicose-konfigurierten Kohlenhydratsubstituenten weichen nur wenig von denen im Butinol [4] ab. Der Pyranosering liegt in einer leicht verzerrten 8C_6 -Sessel-Konformation, der kantenverknüpfte [1,3]Dioxolanring in einer stark verzerrten E_{O6} -Envelope-Konformation bzw. leicht verzerrten 0T_6 -Twist-Konformation vor. Der spirocyclisch gebundene [1,3]Dioxolanring schließlich nimmt eine lediglich leicht verzerrte E_{10} -Envelope-Konformation ein, bei der das dimethylsubstituierte Kohlenstoffatom um ca. 20° aus der von O8-C8-C9-O9 aufgespannten Referenzebene herausgedreht ist.

Auf der einen Seite des Oxacyclopentylidenrings kommt es zu wesentlich größeren sterischen Wechselwirkungen des kantenverknüpften [1,3]Dioxolanrings mit dem Pentacarbonylchromfragment, als dies für den spirocyclisch gebundenen auf der gegenüber

liegenden Seite der Fall ist. Als Folge werden die Atome O1, C3 und C4 des Oxacyclopentylidenrings aus der von C1A-Cr-C1D aufgespannten Ebene zu der sterisch weniger beanspruchten Seite hin herausgedreht, so daß sich als Resultat die Abstände des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Zentrums zu den beiden Seiten der Zuckereinheit annähern. Der 2-Oxacyclopentylidenring nimmt dabei eine nur geringfügig verzerrte ${}^2\text{E}$ -Envelope-Konfiguration ein, bei der das zum Carbenkohlenstoffatom α -ständige C2-Atom nur wenig mehr als 7° aus der von den übrigen Ringatomen aufgespannten Ebene herausragt. Die Längen der Bindungen innerhalb des Ringes entsprechen den von anderen 2-Oxacyclopentylidenchromkomplexen bekannten charakteristischen Werten.

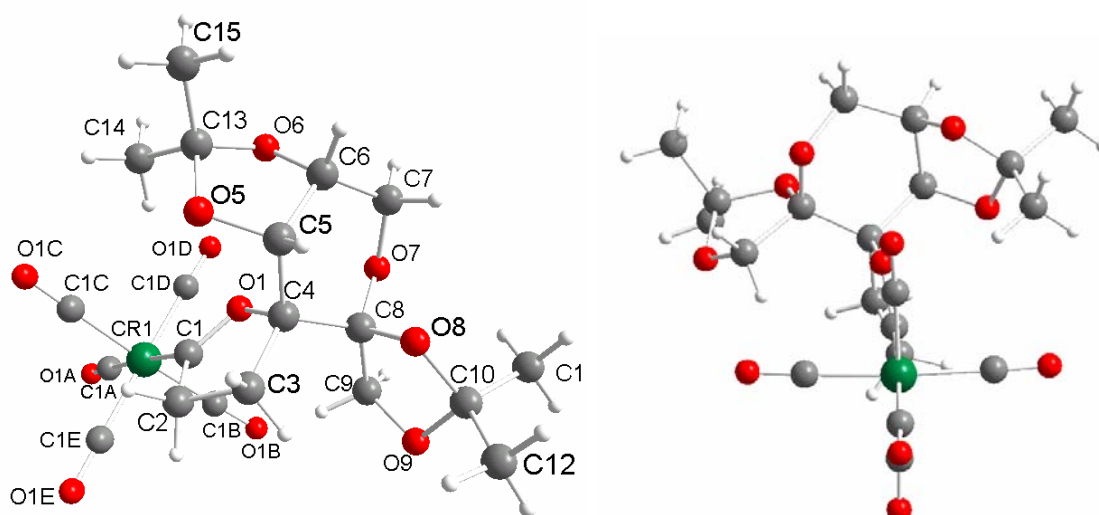


Abb. C-20: Struktur von [14] im Kristall aus verschiedenen Perspektiven; rechts parallel entlang der von C1A-Cr-C1D aufgespannten Ebene

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.010(2)	C1-O1	1.315(2)	C4-C8	1.527(3)
Cr-C1A	1.905(3)	C1-C2	1.494(3)	C5-C6	1.522(3)
Cr-C1B	1.895(3)	C2-C3	1.519(3)	C5-O5	1.431(3)
Cr-C1C	1.923(3)	C3-C4	1.535(3)	O7-C8	1.420(3)
Cr-C1D	1.900(3)	O1-C4	1.485(3)	C8-O8	1.410(3)
Cr-C1E	1.904(3)	C4-C5	1.539(3)	C8-C9	1.533(3)

Tab. C-10: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung [14] in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C1-Cr-C1A	177.27(10)	Cr-C1D-O1D	177.9(2)
Cr-C1A-O1A	178.4(2)	Cr-C1E-O1E	177.1(2)
Cr-C1B-O1B	177.7(2)	Cr-C1-O1	122.63(15)
Cr-C1C-O1C	178.0(2)	Cr-C1-C2	129.13(15)

Tab. C-11: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [14] in [°]

Bindung	Torsionswinkel	Bindung	Torsionswinkel
C1D-Cr-C1-O1	-9.23(13)	C2-C1-O1-C4	5.9(3)
C1D-Cr-C1-C2	174.5 (2)	C2-C3-C4-O1	-8.7(2)
C1E-Cr-C1-O1	169.30(19)	C1-O1-C4-C3	2.0(2)
C1E-Cr-C1-C2	-6.9(2)	O8-C8-C9-O9	5.7(2)

Tab. C-12: Ausgewählte Torsionswinkel in Verbindung [14] in [°]

2.4.2 Kristallstrukturen von (3*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]-dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [16]*R* und -wolfram(0) [17]*R*

Aufgrund ihres abgesehen vom Zentralmetall identischen Aufbaus sind die Kristallstrukturen der beiden Komplexe äußerst ähnlich. Beide Komplexe kristallisieren in Form gelber, orthorhombischer Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Die Elementarzelle beinhaltet jeweils 4 Moleküle.

Innerhalb des Carbenliganden der beiden Komplexe unterscheiden sich sämtliche analogen Bindungslängen und -winkel sowie Torsionswinkel allenfalls marginal, die einzigen relativ signifikanten Unterschiede zwischen beiden Komplexstrukturen bestehen somit in der Länge der Metall-Carbenkohlenstoffbindung sowie in den Bindungen zwischen Carbonylliganden und Zentralatom. Somit kann man bei einer detaillierteren Beschreibung der Struktur des Carbenliganden beide Komplexe gemeinsam abhandeln.³²⁶

³²⁶ Um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten, werden hier die Atome des Chromkomplexes [17]*R* entsprechend denen des Wolframkomplexes [16]*R* beziffert; dies entspricht für [17]*R* jedoch nicht der bei der umfassenden Auflistung der Röntgenstrukturdaten im Anhang verwendeten Bezifferung!

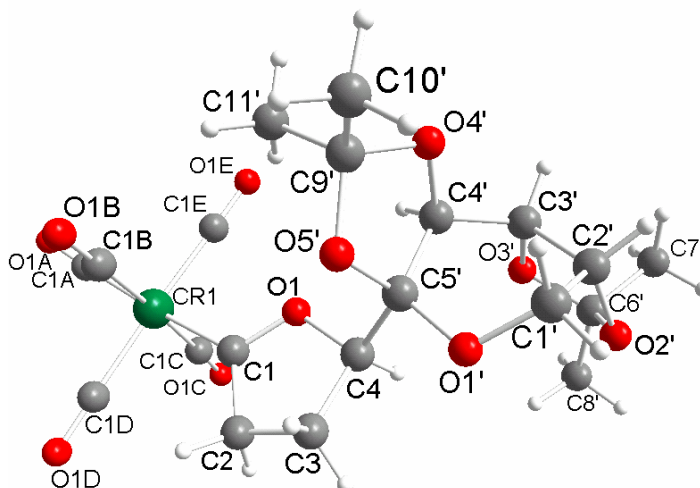


Abb. C-21: Struktur von **[16]R** im Kristall

Der verglichen mit den Komplexen **[14]** bzw. **[15]** durch ein zusätzliches Kohlenstoffatom erweiterte Abstand zwischen dem Pentacarbonylmetallzentrum einerseits und dem Kohlenhydratsubstituenten andererseits sowie die Abwesenheit eines unflexiblen Spirozentrums als Bindeglied zwischen chiraalem Substituenten und dem 2-Oxacyclopentylidengrundgerüst führt dazu, daß es nicht mehr zu sterischen Wechselwirkungen zwischen beiden Fragmenten und aus diesen resultierend einer Verdrehung des Carbenliganden kommt. Vielmehr bewirkt die Verknüpfung der Zuckereinheit mit dem Oxacyclopentylidenring über das (*R*)-konfigurierte C-Atom eine derartige räumliche Ausrichtung des chiralen Substituenten, daß eine Seite des Oxacyclopentylidengerüsts durch diesen keinerlei Abschirmung mehr erfährt. Auch in Lösung, infolge Rotation um die die beiden cyclischen Untereinheiten des Komplexes verbindende Einfachbindung, wird, aufgrund der Starrheit des tricyclischen Kohlenhydratgerüsts, diese Seite sicherlich keine merkliche sterische Hinderung erfahren. Allerdings erscheint die für stereoselektive Folgereaktionen erwünschte Blockierung der entgegengesetzten Seite ebenfalls nicht sonderlich hoch, es besteht jedoch im Kristall eine zumindest teilweise sterische Abdeckung, diese allerdings in einem relativ großen Abstand zum bezüglich des Carbenkohlenstoffs α -ständigen C-Atom, dessen angedachte Funktionalisierung mit einer *exo*-Methylengruppe diesen Abstand des chiralen Auxiliars zu einem reaktiven Zentrum noch erweitern würde. Der Torsionswinkel C1E-Metall-C1-O1 beträgt lediglich $3.19(12)^\circ$ (in **[16]R**) bzw. $2.4(4)^\circ$ (in **[17]R**, der 2-Oxacyclopentylidenring ist also nicht „auf Lücke“ zwischen den *cis*-Carbonylliganden ausgerichtet.

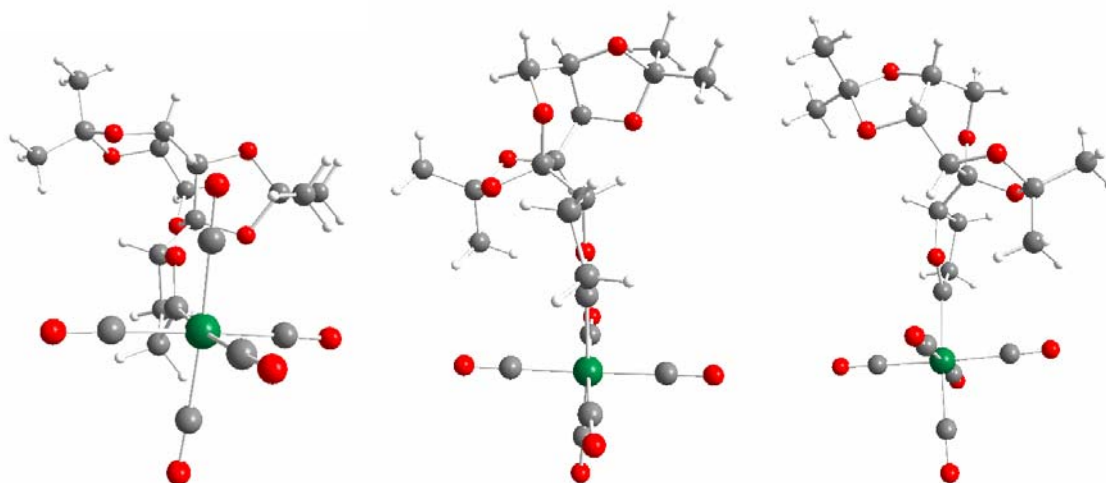


Abb. C-22: Verschiedene perspektivische Ansichten zur Veranschaulichung der Ringkonformationen (3S_1 , ${}^{04}E$, 3E , 6E) in der Struktur von **[16]R** im Festkörper

Im Kristall ist die ${}^{04}E$ -Envelope-Konformation des zum Pyranosesauerstoffatom benachbarten [1,3]Dioxolanringes leicht verzerrt, wohingegen der 2-Oxacyclopentyliden- ebenso wie der dritte Fünfring in einer nahezu verdrillungsfreien 3E - bzw. 6E -Envelope-Konformation vorliegen, bei der C3 um ca. 14° bzw. C6' um ca. 22° aus der Ringebene gedreht ist. Die für eine ideale Boot-Konformation notwendige Voraussetzung zweier gegenüberliegender paralleler Seiten liegt im Pyranosering nicht vor; vielmehr lässt die starke Verdrillung des Sechsrings als passendere Beschreibung anstelle einer verzerrten ${}^{1,4}B$ -Boot- (Torsionswinkel O1'-C5'-C3'-C2' = -12.2°) eher eine 3S_1 -Skew-Konformation (Torsionswinkel O1'-C5'-C4'-C2' = 2.6°) zu (Abb. C-22). Die Bindungslängen weisen keine ungewöhnlichen Werte auf.

Bindung	[16]R ^{*1} B.-länge	[17]R ^{*2} B.-länge	Bindung	[16]R ^{*1} B.-länge	[17]R ^{*2} B.-länge
M-C1	2.0198(14)	2.165(4)	C1-O1	1.3051(17)	1.305(5)
M-C1A	1.8920(16)	2.048(4)	C1-C2	1.494(2)	1.481(6)
M-C1B	1.9040(16)	2.049(5)	C2-C3	1.525(2)	1.526(6)
M-C1C	1.9089(17)	2.057(5)	C3-C4	1.526(2)	1.519(6)
M-C1D	1.9019(16)	2.045(5)	O1-C4	1.4801(17)	1.480(5)
M-C1E	1.9070(16)	2.055(5)	C4-C5'	1.526(2)	1.522(6)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-13: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen **[16]R** und **[17]R** in [Å]

Bindung	[16]R ^{*1} B.-winkel	[17]R ^{*2} B.-winkel	Bindung	[16]R ^{*1} B.-winkel	[17]R ^{*2} B.-winkel
M-C1A-O1A	177.74(13)	176.9(4)	M-C1-O1	121.78(10)	121.5(3)
M-C1B-O1B	178.95(14)	177.2(4)	M-C1-C2	121.78(10)	129.6(3)
M-C1C-O1C	177.59(15)	179.5(4)	O1-C1-C2	108.61(12)	108.9(3)
M-C1D-O1D	177.42(14)	178.7(4)	O1-C4-C5	109.01(11)	108.9(3)
M-C1E-O1E	178.39(12)	177.6(4)	C3-C4-C5'	114.72(12)	115.1(4)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-14: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen [16]R und [17]R in [°]

Bindung	[16]R T.-winkel	[17]R T.-winkel	Bindung	[16]R T.-winkel	[17]R T.-winkel
C3-C4-O1-C1	13.43(16)	-12.5(5)	O2'-C2'-C3'-O3'	0.76(14)	0.7(4)
C4-O1-C1-C2	-0.57(17)	1.4(5)	C2'-C3'-O3'-C6'	-22.86(13)	-22.6(4)
O1-C1-C2-C3	14.49(19)	14.8(5)	C3'-O3'-C6'-O2'	37.01(13)	36.4(4)
C3-C4-C5'-O5'	57.05(16)	-56.5(5)	C4'-C5'-O5'-C9'	-6.37(13)	-5.9(4)
C3-C4-C5'-O1'	61.41(15)	61.9(4)	C5'-O5'-C9'-O4'	-14.85(14)	-15.0(4)

Tab. C-15: Ausgewählte Torsionswinkel in den Verbindungen [16]R und [17]R in [°]

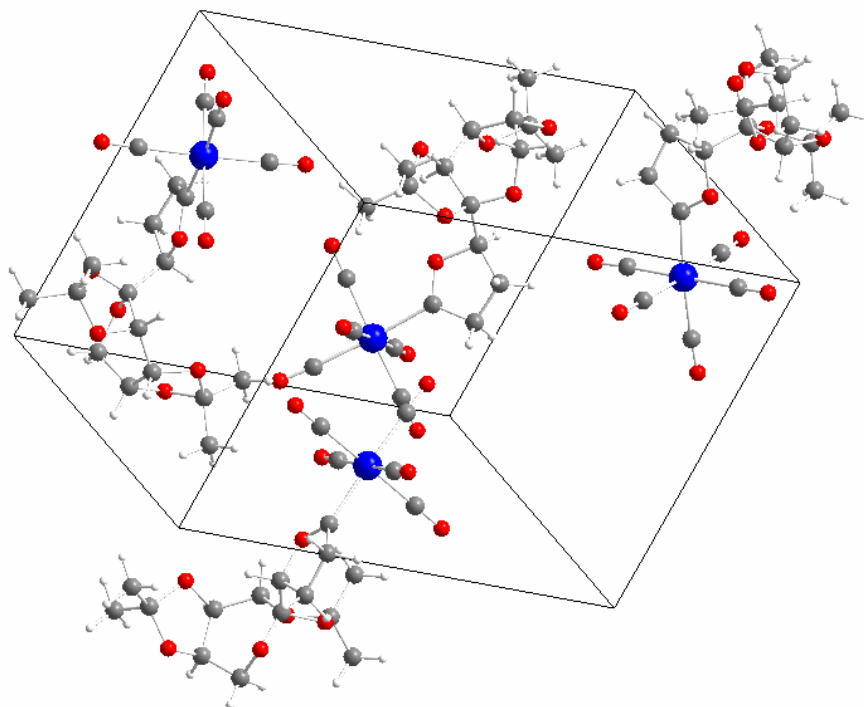


Abb. C-23: Elementarzelle eines Einkristalls von [17]R

3 Darstellung kohlenhydratfunktionalisierter α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe

3.1 Einführung

Wie bereits in Kap. B.3 ausgeführt, ist eine der wichtigsten chemischen Eigenschaften der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe, die für ihre weitere Funktionalisierung ausgenutzt werden kann, ihre ausgeprägte α -CH-Acidität. Dabei lässt sich einerseits bereits auf dieser Stufe die Anwesenheit des Kohlenhydratsubstituenten für eine diastereoselektive Derivatisierung in α -Position ausnutzen. So erhält man nach Deprotonierung des Psicosecarbenkomplexes [14] mit *n*-Buli und Zugabe von Benzylbromid neben lediglich 1% des Bisalkylierungsproduktes ausschließlich ein Diastereomer des Monoalkylierungsproduktes in ausgezeichneter Ausbeute (Abb. C-24).²⁹⁵

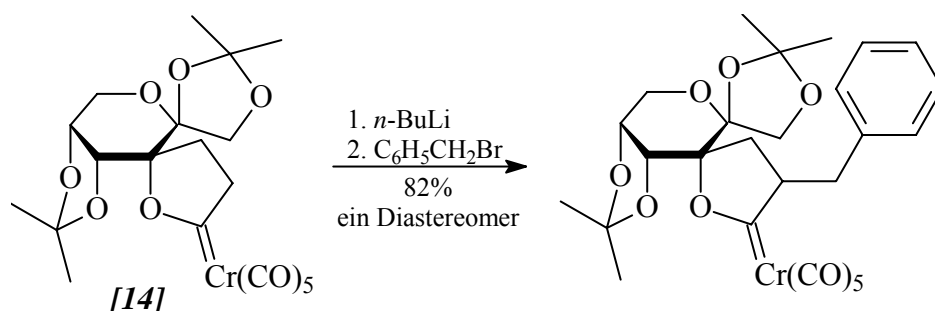


Abb. C-24: Vollständig diastereoselektiv ablaufende α -Benzylierung von Komplex [14]

Die Möglichkeit zur Durchführung einer ganze Bandbreite weiterer Folgeumsetzungen unter Ausnutzung dieses Chiralitätstransfers eröffnet sich jedoch andererseits erst durch vorherige Transformation in einen α,β -ungesättigten Carbenkomplex.

Die Derivatisierung in α -benzylidensubstituierte Komplexe durch Reaktion mit Benzaldehyd ist sowohl über die Variante nach *Aumann*⁷⁴ als auch über das Verfahren nach *Wulff*⁷¹ möglich und verläuft sowohl für Chrom- als auch für Wolfram-Vertreter mit cyclischen (Abb. C-25)²⁹³ ebenso wie mit offenkettigen²⁸⁶ Kohlenhydratsubstituenten in sehr guten Ausbeuten jeweils unter Bildung lediglich eines Diastereomers, vermutlich dem mit (*E*)-Konfiguration. Die bei einer Reaktionsführung über *Lewis*-Säure-Aktivierung üblicherweise als Produkte erhaltenen Aldol-Addukte können hier in keinem Fall detektiert werden.

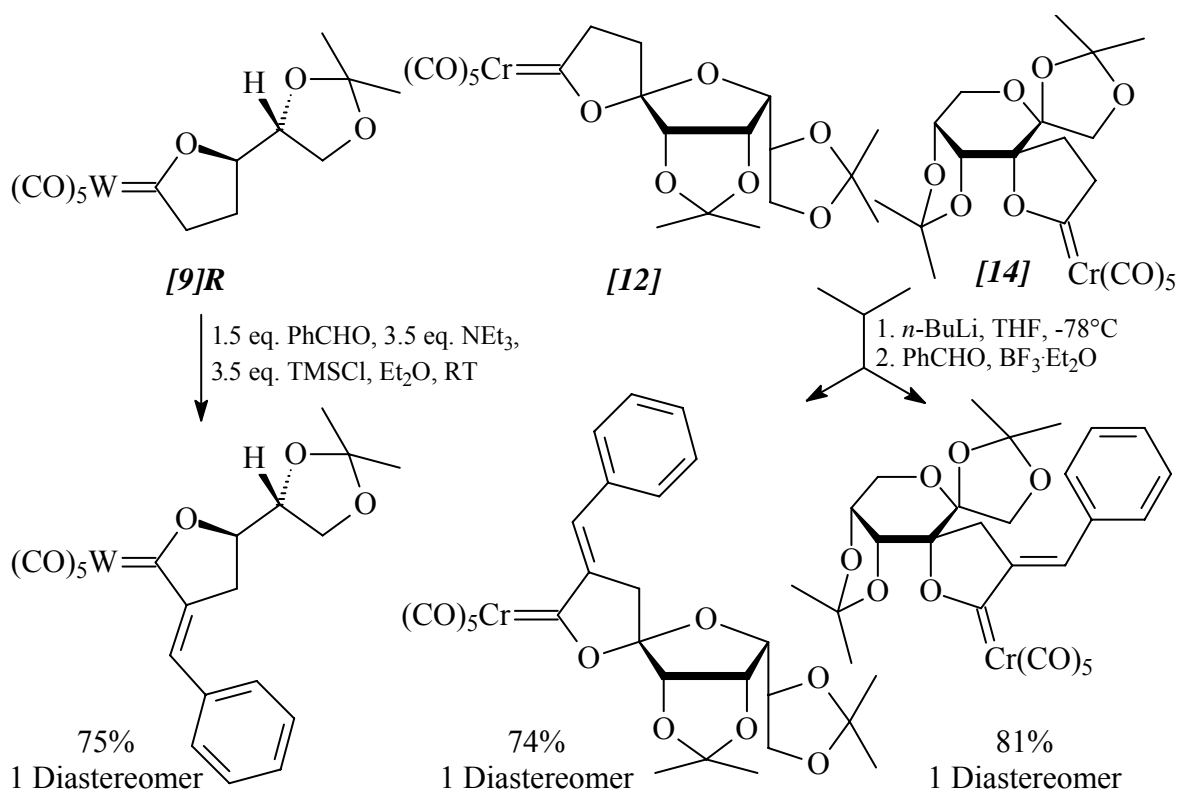


Abb. C-25: Diastereoselektive Aldolkondensation mit Benzaldehyd

Versuche einer Umsetzung dieser α,β -ungesättigten Carbenkomplexe im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion bzw. einer [3+2+1]-Benzanellierung scheitern jedoch, wahrscheinlich am hohen sterischen Anspruch des raumerfüllenden Phenylrestes einerseits und des Kohlenhydratsubstituenten andererseits.^{237b,276,288} Ebenso reagieren die zuckerfreien α -*exo*-Benzylidenchromkomplexe mit Alkinen nicht unter den thermischen Standardbedingungen der Benzanellierung, eine derartige Umsetzung lässt sich jedoch sowohl für *Pentyliden*-³²⁷ als auch für *Hexylidenchromkomplexe*³²⁸ über eine photochemische Aktivierung erreichen.³²⁹

Die α -*exo*-Methylen-Funktionalisierung von 2-Oxacyclopentylidenkomplexen erreicht man durch Einführen eines funktionalisierten C_1 -Bausteins und Bildung der exocyclischen Doppelbindung durch Eliminierung. Ein derartiger Syntheseweg wurde erstmals 1975 für den unsubstituierten Chromkomplex [18] beschrieben.¹⁸² Nach α -Deprotonierung mit *n*-BuLi reagiert das entstehende Vinylchromat mit Chlormethylmethylether zum Methoxymethyl-substituierten Komplex als Hauptprodukt sowie dem α -Hydroxymethyl-

³²⁷ B. Weyershausen, K. H. Dötz *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1739.

³²⁸ B. Weyershausen, K. H. Dötz *Synlett* **1999**, 231.

³²⁹ K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyl Dahl, W. D. Wulff *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 9.

Derivat als einem von mehreren Nebenprodukten ab. Durch Behandeln einer etherischen Lösung des Gemisches dieses beiden Produkte mit basischem Aluminiumoxid eliminieren diese Methanol bzw. Wasser unter Ausbildung der exocyclischen Doppelbindung von [20]. Nachteilhaft für dieses Verfahren sind jedoch, neben der starken Giftigkeit des Chlormethylmethylethers, das die Aufarbeitung erschwerende komplexe Produktgemisch sowie nur geringe Ausbeuten.

Es benötigte nahezu 20 weitere Jahre, bis *Maiorana* die Entdeckung von *Hegedus*, daß die protonierten *N*-Methyl- sowie *N*-Phenylimine des Benzaldehyds mit der konjugierten Base von $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ zu α,β -ungesättigten Carbenkomplexen reagieren,³³⁰ zu einem Verfahren weiterentwickelte, welches aufgrund einer allgemeineren sowie bedeutend unkomplizierteren Anwendbarkeit sowie meist besserer Resultate bezüglich der Ausbeuten der ersten Methode weit überlegen ist.³³¹ Auf diesem Weg sind nun auch α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe des Chroms und des Wolframs mit acyclischen²⁸⁶ sowie cyclischen^{237a,293,294,295} Kohlenhydratsubstituenten zugänglich.

Bei diesem Verfahren wird in einem einstufigen Prozeß das α -Carbenanion bei -78°C mit einem Überschuß (mindestens 2 Äquivalente) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid, dem chloranalogen *Eschenmoser*-Salz, umgesetzt. Nach Entfernen der Kühlung eliminiert das intermediär entstandene aminomethylierte Derivat aufgrund der hohen Acidität des am α -Kohlenstoffatom verbliebenen Protons spontan Dimethylamin unter Ausbildung der exocyclischen Doppelbindung, während die analoge Umsetzung der isolobalen Lactone³³² auf der Stufe der Aminomethyl-Intermediate endet. Ein nucleophiler Angriff des Dimethylamins am Carbenkohlenstoffatom des Eduktkomplexes findet hingegen nicht statt.

Ein großer Teil der für die acyclischen Analoga bekannten Reaktionen lässt sich auf α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe übertragen. Neben Umsetzungen unter Verlust der α -*exo*-Methylen-Funktionalität, aber Erhalt des Pentacarbonylmetallfragments, auf die in den folgenden Kapiteln C.4. - C.8 genauer eingegangen wird, verlaufen andere unter Verlust beider Strukturelemente. So reagiert Chromkomplex [20] mit Alkinen bei photochemischer Aktivierung in moderaten Ausbeuten zu 2,3-Dihydro-5-benzofuranolen (Abb. C-26), während unter den üblichen thermischen Reaktionsbedingungen keine entsprechenden Benzanellierungsprodukte gebildet werden.

³³⁰ L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2680.

³³¹ L. Lattuada, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni *Gazz. Chim. It.* **1993**, *123*, 31.

³³² a) S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P. F. Schuda *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6715; b) N. L. Holy, Y. Fan Wang *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 944.

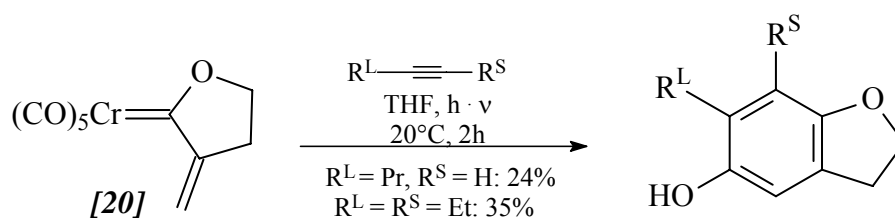


Abb. C-26: Benzanellierung von [20] unter photochemischer Aktivierung

Während die Reaktion von Pentacarbonyl(3-methyl-5-methylen-2-oxacyclopentyliden)-chrom(0) mit 1,3-Dipolen im Falle von Trimethyldiazomethan chemoselektiv verläuft und Spiropyrazolin-Derivate infolge einer 1,3-dipolaren Addition liefert, werden mit Diazomethan sowohl die exocyclische C=C-Doppelbindung als auch die Metall-Carbenkohlenstoffdoppelbindung angegriffen (Abb. C-27).³³³

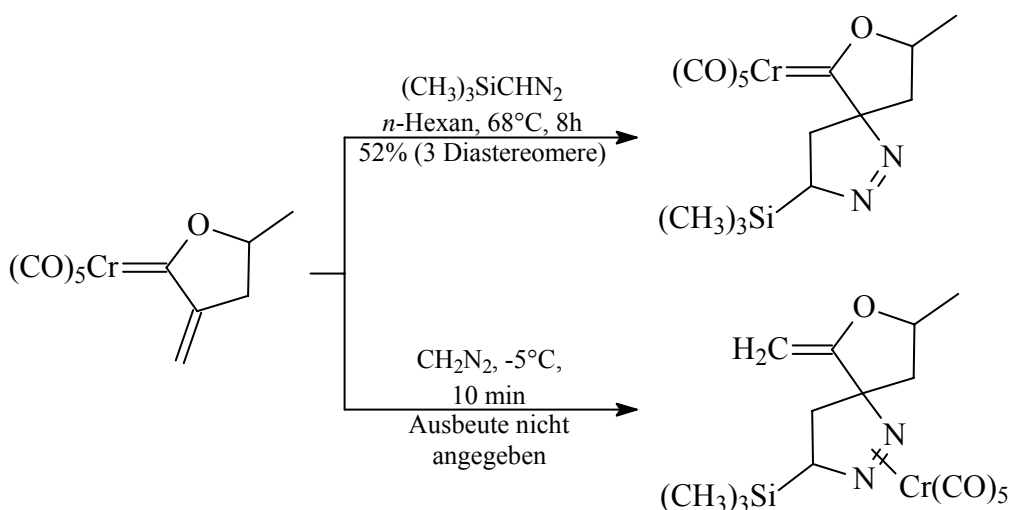


Abb. C-27: [3+2]-Cycloaddition von Pentacarbonyl(3-methyl-5-methylen-2-oxacyclopentyliden)-chrom(0) mit Diazoalkanen

Aus den α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen können leicht durch Oxidation z. B. mit Cer(IV)-ammoniumnitrat¹⁸² ihre isolobal-analogen organischen Pendanten, die α -Methylen- γ -butyrolactone, erhalten werden.

Der α -Methylen- γ -butyrolacton-Ring ist ein integraler Baustein in etwa 10% der schätzungsweise derzeit 60.000 strukturell aufgeklärten Naturstoffe; dabei gehören die

³³³ C. Baldoli, P. Del Buttero, E. Licandro, S. Maiorana, A. Papagni, A. Zanotti-Gerosa *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, C27.

meisten dieser Lactone zur Klasse der Sesquiterpene, und nachdem von *Kupchan* 1970 deren cytotoxische Wirkung erkannt wurde,³³⁴ setzte eine bis heute anhaltende stürmische Entwicklung zum einen auf dem Gebiet der Isolierung und Identifizierung weiterer dieser Verbindungen ein, so daß heutzutage α -Methylen- γ -butyrolactone mit einer beeindruckenden Bandbreite an den unterschiedlichsten biologischen Aktivitäten bekannt sind. Zum anderen machen die biologischen Profile sowie die ungewöhnlichen Strukturen dieser Substanzen diese zu äußerst attraktiven und herausfordernden Synthesezielen. Die dementsprechend in bedeutender Anzahl publizierten Arbeiten über Teil- sowie Totalsynthesen der verschiedensten Strukturen sind in rascher Folge in mehreren Übersichtsartikeln zusammenfassend behandelt worden.³³⁵

In verschiedenen Untersuchungen³³⁶ der Zusammenhänge von biologischer Wirkung und Struktur der α -Methylen- γ -butyrolactone zeigte sich, daß ihre biologischen Aktivitäten auf eine Wirkung als Alkylierungsagentien zurückzuführen sind, weil sie, indem sie mit biologischen Nucleophilen wie L-Cystein oder thiolhaltigen Enzymen eine *Michael*-Addition eingehen, den Einbau ausgewählter Aminosäuren in Proteine und somit den Metabolismus auf zellulärer Ebene hemmen.

Besonders α -Methylensesquiterpenlactone zeigen zytotoxische und antitumorale Eigenschaften, unter anderem Vernolepin³³⁷ und Elephantopin.³³⁸ Ixerin Y wirkt zytotoxisch gegen Brusttumorzelllinien,³³⁹ das aus *Artemisia glabella* isolierte, die Farnesyltransferase hemmende Arglabin wird in Form des Dimethylaminohydrochlorids

³³⁴ a) S. M. Kupchan, D. C. Fessler, M. A. Eakin, T. J. Giacobbe *Science* **1970**, *168*, 376; b) S. M. Kupchan, M. A. Eakin, A. M. Thomas *J. Med. Chem.* **1971**, *14*, 1147.

³³⁵ a) P. A. Grieco *Synthesis* **1975**, 67; b) R. B. Gammill, C. A. Wilson, T. A. Bryson *Synth. Commun.* **1975**, *5*, 245; c) N. H. Fischer, E. J. Olivier, H. D. Fischer in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* (Eds.: W. Herz, H. Griesebach, G. W. Kirby), Springer, Wien **1979**, Vol. 38, 47; d) C. H. Heathcock, S. L. Graham, M. C. Pirrung, F. Plavec, C. T. White in *The Total Synthesis of Natural Products, Vol. 5: The Total Synthesis of Sesquiterpenes 1970-1979* (Ed.: J. ApSimon), Wiley, New York **1983**; e) H. M. R. Hoffmann, J. Rabe *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 96; f) N. Petraghani, H. M. C. Ferraz, G. V. J. Silva *Synthesis* **1986**, 157; g) S. S. C. Koch, A. R. Chamberlin in *Studies in Natural Products Chemistry* (Ed.: Atta-ur-Rahman), Elsevier, Amsterdam **1995**, Vol. 16, 687.

³³⁶ a) Y. Iiono, A. Tanaka, K. Yamashita *Agric. Biol. Chem.* **1972**, 2505; b) D. Gross *Phytochemistry* **1975**, *14*, 2105; c) E. Rodriguez, G. H. N. Towers, J. C. Mitchell *Phytochemistry* **1976**, *15*, 1573; d) E. Fujita, Y. Nagao *Bioorg. Chem.* **1977**, *6*, 287; e) J. M. Cassady, S. R. Byrn, I. K. Stamos, S. M. Evans, A. McKenzie *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 815; f) G. Schlewer, J. L. Stampf, C. Benzra *J. Med. Chem.* **1980**, *23*, 1031.

³³⁷ a) S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim, A. T. McPhail, G. A. Sim *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3596; b) L. Sequeira, R. J. Hemingway, S. M. Kupchan *Science* **1968**, *161*, 789; c) S. M. Kupchan, R. J. Hemingway, D. Werner, A. Karim *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3903.

³³⁸ a) S. M. Kupchan, Y. Aynehchi, J. M. Cassady, A. T. McPhail, G. A. Sim, H. K. Schnoes, A. L. Burlingame *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3674; b) S. M. Kupchan, Y. Aynehchi, J. M. Cassady, H. K. Schnoes, A. L. Burlingame *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3867.

³³⁹ J.-Y. Ma, Z.-T. Wang, L.-S. Xu, G.-J. Xu *Phytochemistry* **1999**, *50*, 113.

erfolgreich in der Therapie von Brust-, Darm-, Eierstock- und Lungenkrebs eingesetzt.³⁴⁰ Für das zur Familie der Paraconsäuren³⁴¹ gehörende Methylolactocin hat man ebenfalls tumorhemmende sowie antibiotische Eigenschaften nachgewiesen.³⁴² Das α -Methylen- γ -butyrolacton (Tulipalin A)³⁴³ selbst, welches bereits 1946 aus der Amerikanischen Zahnblilie (*Erythronium Americanum*) isoliert wurde,³⁴⁴ wirkt als schwacher Wachstumsinhibitor gegen Gram-positive sowie Gram-negative Bakterien.

Andere α -Methylen- γ -butyrolactone wiederum zeigen phytotoxische Aktivitäten; so wirkt beispielsweise Heliangin ebenso wie das Vernolepin wachstumshemmend,^{336c,345} bei der gewöhnlichen Sonnenblume (*Helianthus annuus L.*) entstehen α -Methylenlactone als Streßmetaboliten. Bei wiederum anderen Lactonvertretern, wie z. B. dem Eremanthin,³⁴⁶ lassen sich antibiotische,³⁴⁷ fungizide³⁴⁸ und anthelminthische³⁴⁹ Wirkungen nachweisen,

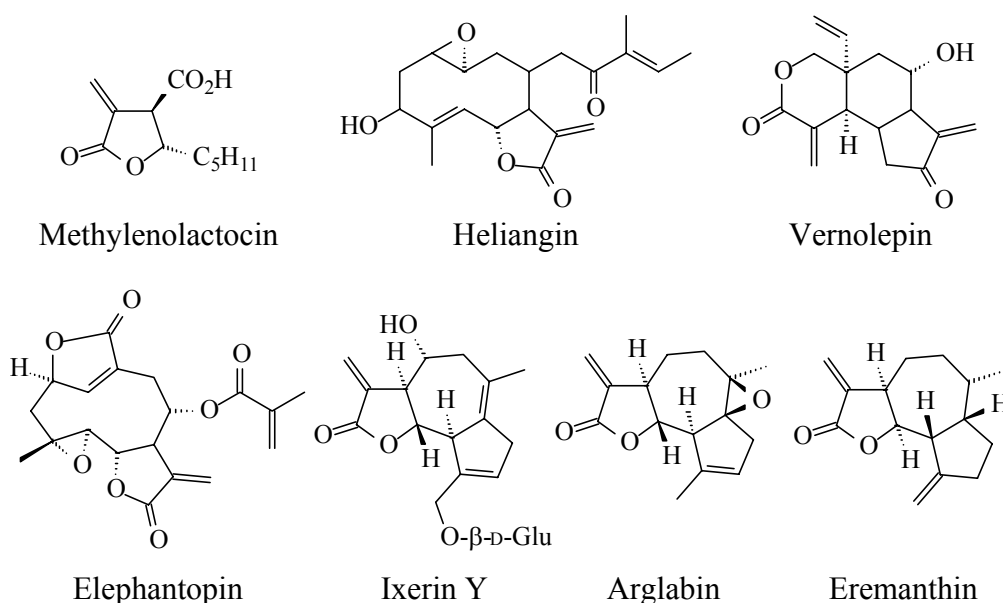


Abb. C-28: Bioaktive Naturstoffe mit α -Methylen- γ -butyrolacton-Baustein

³⁴⁰ T. E. Shaikenov, S. M. Adekenov, R. M. Williams, F. L. Baker, N. Prashad, T. L. Madden, R. Newman *Oncology Reports* **2001**, *8*, 173.

³⁴¹ R. B. Chhor, B. Nosse, S. Sörgel, C. Böhm, M. Seitz, O. Reiser *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 260.

³⁴² a) B. K. Park, M. Nakagawa, A. Hirota, M. Nakayama *J. Antibiot.* **1988**, *41*, 751; b) M. S. Maier, D. I. G. Marimon, C. A. Stortz, M. T. Adler *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 1565.

³⁴³ a) U. W. Brongersma-Oosterhoff *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 705; b) B. H. H. Bergman, J. C. M. Beijersbergen, J. C. Overeem, A. Kaars Kijpesteijn *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 709.

³⁴⁴ C. J. Cavallito, T. H. Haskell *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2332.

³⁴⁵ D. Gross *Z. Chem.* **1980**, *20*, 397.

³⁴⁶ W. Vichneswski, S. J. Sarti, B. Gilbert, W. Herz *Phytochemistry* **1976**, *15*, 191.

³⁴⁷ a) W. Kraus, M. Köll-Weber, R. Maile, T. Wunder, B. Vogler *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2347; b) T. Martín, C. M. Rodríguez, V. S. Martín *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6450.

³⁴⁸ D. Brookes, B. K. Tidd, W. B. Turner *J. Chem. Soc.* **1963**, 5385.

³⁴⁹ T.-C. Wang, Y.-L. Chen, C.-C. Tzeng, S.-S. Liou, Y.-L. Chang, C.-M. Teng *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1620.

oder sie wirken fraßabschreckend,^{347,350} unterdrücken die Blutgerinnung³⁴⁹ oder sind Antagonisten der Opiatrezeptoren.³⁵¹

Da jedoch aufgrund ihrer äußerst hohen Toxizität die meisten natürlich vorkommenden α -Methylen- γ -butyrolactone für einen klinischen Einsatz nicht geeignet sind, werden ebenso, unter Verwendung des α -Methylen- γ -butyrolacton-Rings als Leitstruktur, Anstrengungen zur Darstellung nicht-natürlicher Derivate als potentielle pharmakologisch einsetzbare Wirkstoffe unternommen. So wurden nicht-natürlich vorkommende steroidale Spiro- α -methylenlactone synthetisiert,^{336f,352} die eine tumorhemmende Wirkung aufweisen.

3.2 Präparative Ergebnisse

In vorherigen Arbeiten ist immer wieder auf Probleme bezüglich stark variierender Ausbeuten aufgrund schwankender Qualität des eingesetzten chloranalogen *Eschenmoser*-Salzes hingewiesen worden. So wurde eine deutliche Verringerung der Ausbeuten nach Lagerung von mehr als zwei Monaten unter Schutzgas *im Kühlschrank* bzw. *im Eisschrank* festgestellt. Eine derartige Lagerung ist jedoch gar nicht notwendig, da keine Thermolabilität des Salzes bei Raumtemperatur besteht, hingegen vielmehr bei Kühlung eine stark erhöhte Gefahr der Kontamination des stark hygroskopischen Salzes durch einkondensierende Luftfeuchtigkeit besteht. Bei Lagerung unter Argon-Atmosphäre *bei Raumtemperatur* konnten bei sorgfältiger Abdichtung mit einer Lieferung des Iminiumsalzes über mehrere Jahre hinweg gleichbleibend gute Ergebnisse z.B. bei der Synthese von [28] erzielt werden.

Zum Ende der praktischen Arbeiten für die hier vorliegende Dissertation zeigte sich, daß ein weiterer entscheidender Ausbeuten-bestimmender Faktor die Art und Weise der Zugabe des *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorids zur Lösung des deprotonierten Carbenkomplexes zu sein scheint. Zwar wird in der Literatur meist die Zugabe von 2.2 Äquivalenten des Iminiumsalzes genannt, jedoch erfolgt *de facto* meist eine Zugabe eines wesentlich höheren Überschusses, einerseits um ein Abwiegen an der Luft und somit den Kontakt mit Feuchtigkeit zu vermeiden, andererseits um der geringen Löslichkeit des häufig in größeren, festen Klumpen vorliegenden Salzes in THF bei den vorliegenden tiefen Temperaturen Rechnung zu tragen. Aufgrund der großen Menge des sich anfangs

³⁵⁰ J. Picman, A. K. Picman, G. H. N. Towers *Biochem. Synth. Ecol.* **1982**, *10*, 269.

³⁵¹ W. E. Dasher, P. Klein, W. L. Nelson *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 2374.

³⁵² K. H. Lee, T. Ibuka, S. H. Kim, B. R. Vestal, I. H. Hall, E. S. Huang *J. Med. Chem.* **1975**, *18*, 812.

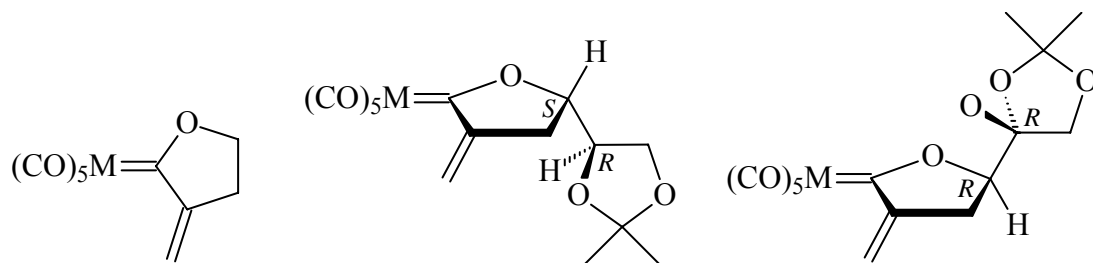
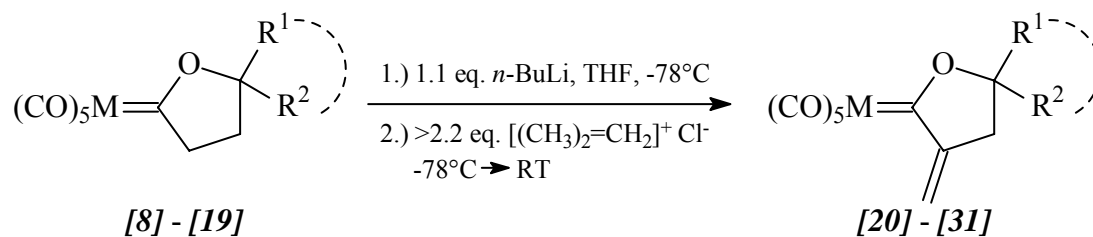
auf Raumtemperatur befindlichen Salzes wird offensichtlich die ursprüngliche Temperatur der Carbenkomplexlösung von -78°C sehr schnell beträchtlich erhöht, woraus offensichtlich ein gewisser Ausbeuteverlust resultiert. Wird jedoch das *Eschenmoser*-Salz zuvor in einigen ml THF ebenfalls auf -78°C gekühlt und zu dieser Lösung zügig die des Carbenkomplex-Anions gegeben, lässt sich durchwegs eine Ausbeutensteigerung erzielen, so im Falle des Chromkomplexes [28] von zuvor 87% auf 96%.

Nach Deprotonierung der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe [8] - [19]³⁵³ bei -78°C mittels *n*-BuLi, Versetzen der Lösung mit einem Überschuss *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid und Entfernen des Kältebades nimmt die vormals blassgelbe Lösung eine intensive, für α,β -ungesättigte Carbenkomplexe charakteristische tief-dunkelrote Farbe an. Die sechzehn entstandenen α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe [20] - [31] werden sodann einer säulenchromatographischen Aufarbeitung unterzogen.

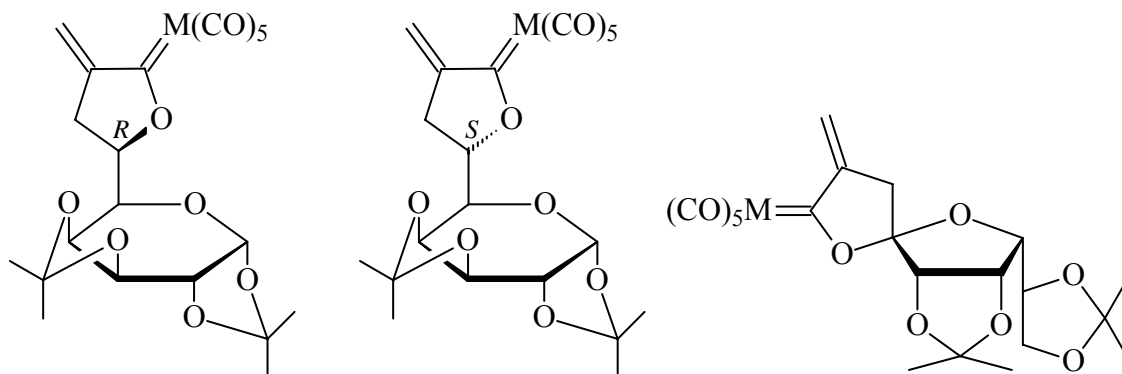
Einen entscheidenden negativen Einfluß auf die letztendlich erzielte Ausbeute haben offensichtlich die bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung vorherrschenden Bedingungen. Bei ausnahmslos allen α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen, besonders jedoch bei den Wolframkomplexen sowie dem Chromkomplex [26] mit Spiroketal-Funktionalität, ist eine Zersetzung bei Kontakt mit Kieselgel festzustellen, welche mit der Verweildauer des Komplexes auf der chromatographischen Säule zunimmt. Folglich werden mittels Flash-Chromatographie grundsätzlich die besten Ausbeuten erzielt. Dennoch zersetzt sich der Spiroketal-Glycosid-Wolframcarbenkomplex [27] bereits beim Entfernen des Tetrahydrofurans, die Wolframkomplexe [23]S sowie [23]R auf der chromatographischen Säule vollständig, so daß eine spektroskopische Charakterisierung dieser Komplexe nicht vorgenommen werden kann. Bis auf die zuckerfreie Verbindung [21]³⁵⁴ erweisen sich auch die übrigen Wolframkomplexe als überaus empfindlich gegenüber der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel (Abb. C-29), und da offensichtlich bei anderen Komplexen auch beim Entfernen des Lösungsmittels eine teilweise Zersetzung eintritt, erscheint es zumindest im Falle des Wolframs von Vorteil, die α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe ohne eine vorherige Aufreinigung direkt *in situ* weiter umzusetzen (siehe dazu entsprechende Umsetzungen in den Kapiteln C.4 - C.7).

³⁵³ Die α -Methylen-Funktionalisierung der Komplexe [16]S und [17]S wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

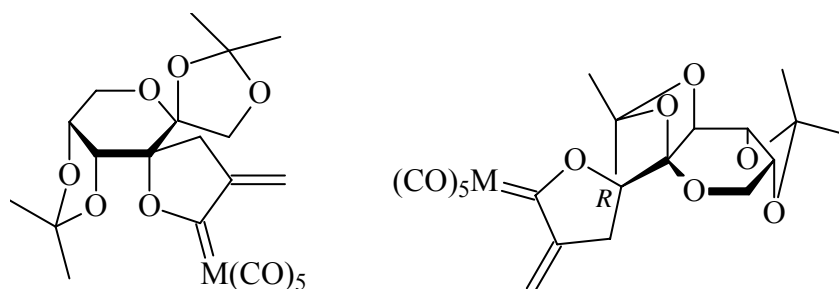
³⁵⁴ a) A. Koch *Diplomarbeit*, Universität Bonn, 1999; b) K. H. Dötz, A. W. Koch, B. Weyershausen, H. Hupfer, M. Nieger *Tetrahedron* 2000, 56, 4925.



[20] M = Cr (49% / 52%¹⁸⁴) **[22]S** M = Cr (51% / 42%²⁹³) **[22]R** M = Cr (38% / 39%²⁹³)
[21] M = W (49% / 52%^{354a}) **[23]S** M = W (Zersetzung) **[23]R** M = W (Zersetzung)



[24]R M = Cr (35% / 50%²⁹³) **[24]S** M = Cr (41% / 45%¹⁷⁷) **[26]** M = Cr (37% / 50%²⁸⁸)
[25]R M = W (8%) **[25]S** M = W (6%) **[27]** M = W (Zersetzung)



[28] M = Cr (87%* / 84%²⁹³)
[29] M = W (21%)

[30] M = Cr (79%)
[31] M = W (7%)

*bei vorherigem Rühren des *Eschenmoser*-Salzes in THF und Kühlen auf -78°C : 96% Ausbeute

Abb. C-29: Synthese der α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe **[20]** – **[31]** (die jeweils zweite Ausbeute in der Klammer entspricht dem Literaturwert)

Die Synthese der Komplexe [23]R/S, [25]R/S, [27] sowie [29] - [31] wird hier erstmals beschrieben. Die Ausbeuten der literaturbekannten Komplexe variieren teils zu besseren, teils zu geringeren Werten, teilweise wiederum stimmen sie mit den Literaturangaben annähernd überein.

3.3 Spektroskopie

Bis auf Komplex [29] zeigen sämtliche neuen Wolframcarbenkomplexe besonders in Lösung deutliche Anzeichen einer beginnenden Zersetzung. Da aufgrund der niedrigen Ausbeuten jeweils auch nur geringe Mengen für weitere Umsetzungen zur Verfügung stehen, wird für diese Komplexe auf eine spektroskopische Charakterisierung verzichtet; nur von Komplex [25]R wird ein Massenspektrum aufgenommen.

Hingegen wird der verhältnismäßig stabile Wolframkomplex [29] sowie der einzige neu synthetisierte α,β -ungesättigte Chromcarbenkomplex [30] einer gründlichen spektroskopischen Analyse unterzogen.

3.3.1 IR-Spektroskopie

Die Bandenlagen in den Infrarotspektren der Produktkomplexe unterscheiden sich deutlich von denen der gesättigten Edukte. Die Ausbildung eines konjugierten Doppelbindungssystems durch die α -Methylenfunktionalisierung hat zur Folge, daß eine bathochrome Verschiebung der A_1^1 -Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen stattfindet. Dies ist gleichbedeutend mit einer Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im Carbonylliganden, die wiederum aus einer verstärkten Rückbindung des Metalls zum Carbonylliganden resultiert, hervorgerufen durch die als Folge der Ausbildung des konjugierten Alkensystems erhöhte Elektronendichte am Zentralteilchen. Denn durch Konjugation mit der C=C-Doppelbindung erhöht sich die Elektronendichte im p-Orbital des Carbenkohlenstoffatoms, wodurch sein π -Akzeptorvermögen vermindert wird, der Betrag der Rückbindung vom Metall zum Carbenliganden folglich geringer ausfällt.

Die A_1^2 - und die E-Bande im IR-Spektrum von [29] fallen zusammen, erst durch die zweite Ableitung des Signals läßt sich eine Aufspaltung dieser Bande in PE sichtbar machen. Dabei wird zusätzlich eine Aufhebung der Entartung der E-Bande erkennbar.

	A ₁ ¹	B ₁	E	A ₁ ²
[15]	2073 (m)	1986 (w)	1957 (sh); 1954 (vs)	1938 (s)
[29]	2071 (m)	-	1959 (vs); 1954 (sh)	1942
[16]R	2065 (m)	-	1952 (vs)	1942 (s)
[30]	2062 (m)	-	1957 vs)	1946 (s)

Tab. C-16: ν_{CO} -Absorptionen der Komplexe [29] und [30] sowie ihrer Vorläufer in cm^{-1} ;

LM: PE 40/60

3.3.2 ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Während in sowohl den ¹H- als auch den ¹³C-NMR-Spektren der Produktkomplexe die Signale der Kohlenhydratsubstituenten verglichen mit denen der Edukte quasi unverändert wiedergefunden werden, führen die im vorhergehenden IR-Spektrometrie-Kapitel erläuterten Elektronendichteverstärkungen infolge des Einbaus der α -Methylenfunktion zu teils signifikanten Veränderungen der Resonanzen der Atome des 2-Oxacyclopentylidenrings. Die hohe positive Partiaalladung der Carbenkohlenstoffatome wird durch die Konjugation mit der exocyclischen Doppelbindung zum Teil ausgeglichen, die erhöhte Elektronendichte bedeutet eine verringerte Entschirmung der Carbenzentren, welche sich durch eine Verschiebung der Carbensignale in den ¹³C-NMR-Spektren um ca. 18-19 ppm zum hohen Feld hin ausdrückt. Die Veränderungen der Signale der Carbonylliganden hingegen ist mit nicht einmal 1 ppm unwesentlich. Die Nachbarschaft zur α -Methylengruppe macht sich allerdings für die Kohlenstoffatome C-4 in einer Tieffeldverschiebung von ungefähr 4 bzw. 7 ppm bemerkbar. Die neu auftretenden jeweils zwei Signale bei ca. 130 und 160 ppm repräsentieren die Absorptionen der beiden Kohlenstoffdoppelbindungsatome, wobei der niedrigere der beiden Werte jeweils der der vinylischen Methylengruppe, der höhere somit der des Kohlenstoffatoms C5 darstellt. Der Vergleich dieser Werte mit denen der analogen Kohlenstoffatome im α -Methylen- γ -butyrolacton, die in CDCl₃ 121.48 (Vinyl-C) und 134.78 ppm (quartäres C) betragen - die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms beträgt 170.84 ppm³⁵⁵ - macht die

³⁵⁵ Zum Vergleich: Die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms im α -Methylen- γ -butyrolacton beträgt in CDCl₃ 170.84 ppm, die Werte der die exocyclische Doppelbindung bildenden Kohlenstoffatome 121.48 (Vinyl-C) und 134.78 ppm (quartäres C): A. W. Murray, R. G. Reid *Synthesis* **1995**, 1, 35.

stark erhöhte Elektrophilie der Doppelbindung in α,β -ungesättigten Carbenkomplexe gegenüber der in den isolobalanalogen organischen Verbindungen deutlich.

	C-4	C-5	Vinyl-C	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
[15]	27.90	63.80	-	197.47	204.22	315.46
[29]	32.58	160.81	133.80	197.57	204.03	297.47
[16]R	21.74	62.02	-	216.82	223.56	345.45
[30]	28.43	158.22	131.91	217.55	224.09	327.00

Tab. C-17: ^{13}C -Verschiebungen der Komplexe**[29]** und **[30]** sowie ihrer Vorläufer in ppm;
LM: C_6D_6

Auch die Signale der an das Kohlenstoffatom C-4 gebundenen Protonen H-4a/b sind im Vergleich mit denen der Eduktkomplexe um bis zu 1 ppm tieffeldverschoben. Auch vergrößern sich deren geminalen Kopplungskonstanten um jeweils 3.5 Hz auf $^2J_{\text{HH}} = 16.7$ Hz für **[15]** bzw. $^2J_{\text{HH}} = 16.6$ Hz für **[16]**. Während es zu keiner geminalen Kopplung zwischen den beiden vinyllischen Protonen kommt, bilden diese jedoch beide deutliche $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen mit H-4a/b mit Kopplungskonstanten zwischen 2.3 und 2.7 Hz aus.

	H-3	H-4a	H-4b	H _{Vinyl-a}	H _{Vinyl-b}
[15]	-	0.99, ddd	1.60, ddd	-	-
[29]	-	1.78, dpt	2.67, dpt	5.60, pt	6.40, pt
[16]R	5.02, dd	1.30 dddd	1.88, ddpt	-	-
[30]	5.00, dd	2.12, ddpt	2.79, ddpt	5.41, pt	6.34, pt

Tab. C-18: ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe**[29]** und **[30]** sowie ihrer Vorläufer; LM: C_6D_6

3.3.2 Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren lassen sich für die Verbindungen **[25]R**, **[29]** sowie **[30]** jeweils die Molekülionenpeaks identifizieren. Es treten wiederum die Peaks der Fragmentionen $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ auf, und auch die charakteristische sukzessive Abspaltung der CO-Liganden ist deutlich erkennbar.

3.4 Röntgenstrukturanalyse

3.4.1 Kristallstruktur von (3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-methylen-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [28]

Durch langsames Abdampfen von Diethylether unter Argonatmosphäre bei -30°C erhält man innerhalb von zwei Wochen tiefdunkelrote, orthorhombische Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Es handelt sich hierbei um das erste Beispiel, in dem für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle eines α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes eines Metalles der 6. Nebengruppe vorliegen. Die Elementarzelle beinhaltet vier Moleküle.

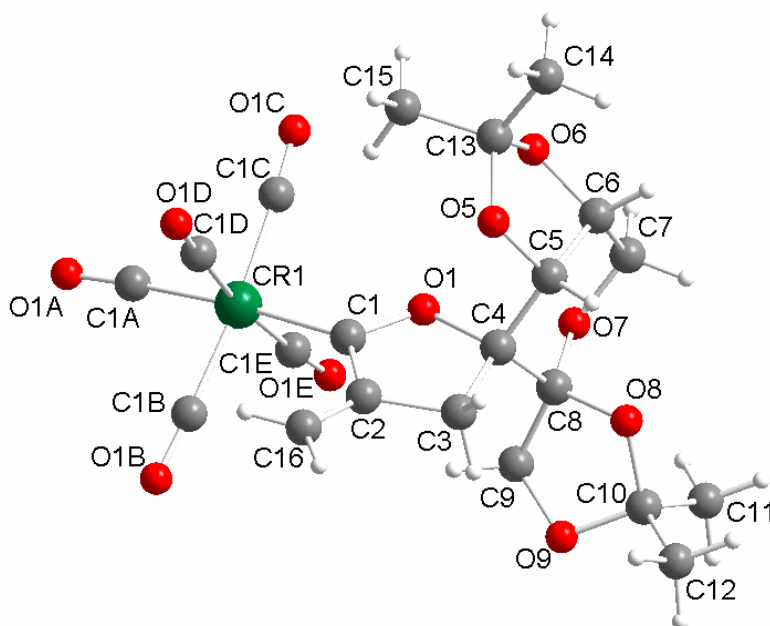


Abb. C-30: Struktur von [28] im Kristall

Der 2-Oxacyclopentylidenring liegt in einer nur minimal verdrehten Envelope-Konformation E_3 vor, bei der das Kohlenstoffatom C-3 um ca. 5° aus der von C4-O1-C1-C2 aufgespannten Ebene (Torsionswinkel: $2.27(0)^{\circ}$) herausgedreht ist. Wie auch in [14] liegt der Pyranosering in einer 8C_6 -Sesselkonformation mit zwei nahezu perfekt parallelen Seiten vor (Torsionswinkel C4-C5-C7-O7 : $0.02(0)$), wobei C8 um ca. 64° oberhalb und C6 um ca. 32° unterhalb aus der Ebene herausragt, der kantenverknüpfte [1,3]Dioxolanring

lässt sich wieder als entweder in einer stark verzerrten Envelope-Konformation E_{O6} oder in einer leicht verzerrten Twist-Konformation ${}^6T_{O6}$ vorliegend beschreiben. Die leicht verzerrte Envelope-Konformation des spirocyclisch gebundenen [1,3]Dioxolanringes lässt sich nahezu gleichwertig entweder als 9E (O9 um 19° aus der um 11.09° verdrehten Ebene C9-C8-O8-C10 heraus gedreht) oder aber als E_{10} (C10 um 19.5° aus der um 10.03° verdrehten Ebene O9-C9-C8-O8 heraus gedreht) bezeichnen.

Neben diesen Ähnlichkeiten mit der Kristallstruktur von Komplex **[14]** bestehen jedoch auch signifikante Unterschiede. So zwingt die *exo*-Methylengruppe das Pentacarbonylchrommetallfragment mehr zu einer Orientierung „auf Lücke“ zum Oxacyclopentylidenring, als dies in der Struktur von Komplex **[14]** wie auch in denen anderer 2-Oxacyclopentylidenkomplexe der Fall ist. Beispielsweise beträgt für **[14]** der Torsionswinkel C1E-Cr-C1-C2 lediglich $-6.9(2)^\circ$, für **[28]** hingegen beträgt der Torsionswinkel C1B-Cr-C1-C2 $-28.42(16)^\circ$.³⁵⁶ In Übereinstimmung mit den infrarotspektroskopischen Daten ist im Vergleich zu Verbindung **[14]** die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung des zum Carbenliganden *trans*-ständigen Carbonylliganden um ca. 1 pm verlängert; ebenso nimmt die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge um 2 pm zu, die Länge der Bindungen zwischen dem Zentralatom und dem *trans*-ständigen Carbonylliganden sowie zwischen Carbenkohlenstoffatom und dem Kohlenstoffatom C-2 hingegen nehmen um jeweils 2 pm ab. Diese verhältnismäßig geringfügige Bindungsverkürzung zwischen Carbenkohlenstoff und C2 ist Folge einer starken Abweichung von der idealen Coplanarität der Carben- und der Alkenebenen (Torsionswinkel Cr-C1-C2-C16: $-15.98(0)^\circ$), so daß es zu einer Beeinträchtigung der Konjugation zwischen beiden π -Systemen kommt. Die Länge der exocyclischen Doppelbindung entspricht mit 133 pm den für C=C-Doppelbindungen in Alkenen üblichen Werten. Während zwei zueinander *trans*-ständige Carbonylliganden vom Carbenliganden weggedreht sind, neigen sich die beiden anderen *cis*-CO-Liganden hingegen in dessen Richtung.

³⁵⁶ Die Bezifferung der Carbonylliganden in den Abbildungen der Röntgenstrukturen von **[14]** und **[28]** ist nicht identisch !

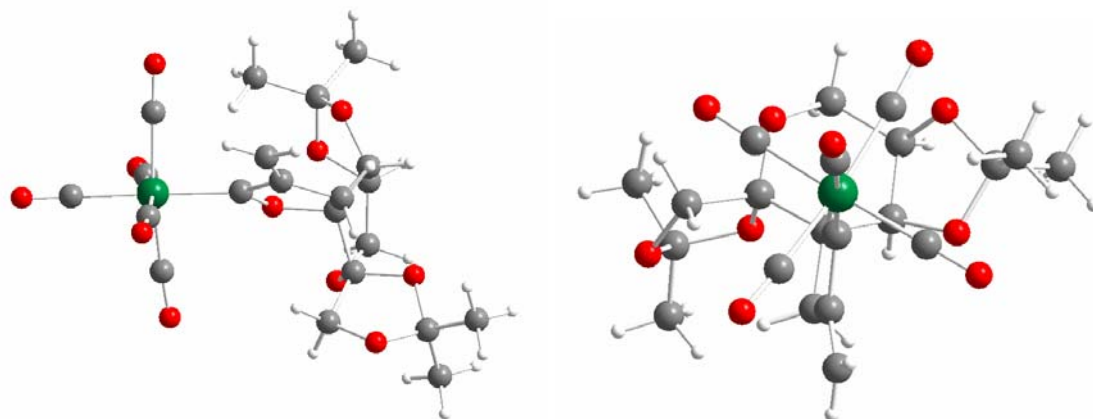


Abb. C-31: Struktur von [28] im Festkörper: alternative Perspektiven

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.0298(17)	C1A-O1A	1.140(2)	C1-C2	1.475(2)
Cr-C1A	1.8856(19)	C1B-O1B	1.143(2)	C2-C3	1.508(2)
Cr-C1B	1.8971(18)	C1C-O1C	1.133(2)	C3-C4	1.524(2)
Cr-C1C	1.921(2)	C1D-O1D	1.136(2)	O1-C4	1.4823(18)
Cr-C1D	1.919(2)	C1E-O1E	1.148(2)	C2-C16	1.330(2)
Cr-C1E	1.8897(19)	C1-O1	1.3246(19)		

Tab. C-19: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung [28] in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
C1-Cr-C1A	175.26(7)	Cr-C1-C2	131.30(12)
C1-Cr-C1B	91.2(7)	O1-C1-C2	107.67(14)
C1-Cr-C1C	96.84(7)	C1-C2-C3	108.93(14)
C1-Cr-C1D	87.95(7)	C1-C2-C16	125.32(16)
C1-Cr-C1E	85.47(7)	C16-C2-C3	125.69(16)
Cr-C1-O1	120.77(11)	C2-C3-C-4	103.71(13)

Tab. C-20: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [28] in [°]

4 Diastereoselektive thermische [2+2]-Cycloaddition achiraler Enolether an α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe

4.1 Einführung

Die vielseitigste und dementsprechend am häufigsten angewandte Methode zur Darstellung von Vierring-Systemen ist die [2+2]-Cycloaddition, also die Addition zweier ungesättigter Bruchstücke aneinander ohne der Beteiligung weiterer Reaktionspartner, wobei aus zwei π -Bindungen zwei neue σ -Bindungen entstehen. Somit entsteht formal aus zwei C_2 -Bausteinen mit C=C-Doppelbindung ein Cyclobutanderivat,³⁵⁷ aus jeweils einer C=C-Doppelbindung und einer C \equiv C-Dreifachbindung hingegen eine Cyclobutenstruktur.³⁵⁸ Dabei können diese Prozesse rein thermisch, photochemisch oder unter dem Einfluß von Katalysatoren (Metalle, Basen sowie Lewis- und Brønstedt-Säuren) ablaufen, die Durchführbarkeit hängt dabei stark von der Reaktionsführung sowie der Art der Mehrfachbindungssysteme ab. Im folgenden sollen nur rein thermische [2+2]-Cycloadditionen behandelt werden; diese finden mit isolierten, nicht-aktivierten Doppel- und Dreifachbindungen generell nicht statt, bestimmte Verbindungen mit besonders aktivierten Doppelbindungen wie Allene, Ketene,³⁵⁹ polyhalogensubstituierte (besonders polyfluorsubstituierte) Olefine, Dehydroaromaten und Cyclobutadiene hingegen besitzen eine ausgeprägte Tendenz, an thermischen [2+2]-Cycloadditionen teilzunehmen. Folglich lassen sich Cyclobutan-Derivate durch Dimerisierung³⁶⁰ letztgenannter Verbindungen erhalten, und auch mit anderen Doppelbindungssystemen³⁶¹ erfolgt eine [2+2]-Cycloaddition meist äußerst leicht; selbst bei Reaktion mit konjugierten Dienen wird bevorzugt oder gar ausschließlich das Vierringprodukt anstelle des thermodynamisch stabileren *Diels-Alder*-Produktes gebildet. Weiterhin lassen sich 1,1-disubstituierte Methylencyclopropane leicht durch Erhitzen dimerisieren.³⁶² Schließlich kann es zwischen

³⁵⁷ a) D. Seebach in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie; Isocyclische Vierringverbindungen*, 4. Aufl. (Ed.: E. Müller), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1971**, Vol. IV/4; b) J. E. Baldwin in *Comprehensive Organic Synthesis, Combining C-C π -Bonds* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming; Volume Ed.: L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, Vol. 5, 63; c) *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry; Cyclobutanes*, 4th ed. (Ed.: A. de Meijere), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, Vol. E17e.

³⁵⁸ *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry; Cyclobutenes and Cyclobutadienes*, 4th ed. (Ed.: A. de Meijere), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, Vol. E17f.

³⁵⁹ R. S. Ward in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1980**, 223.

³⁶⁰ Eine Übersicht findet sich im Kapitel 1.3.1.1 des Literaturzitates 357c.

³⁶¹ Eine Übersicht findet sich im Kapitel 1.3.2.1 des Literaturzitates 357c.

³⁶² a) A. de Meijere, H. Wenck, F. Seyed-Mahdavi, H. G. Viehe, V. Gallez, I. Erden *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1291; b) A. de Meijere, L. Wessjohann *Synlett* **1990**, 20.

elektronenreichen und elektronenarmen olefinischen und acetylenischen Partnern zur Ausbildung von Vierringprodukten kommen. Aktivierte Alkene, die sich für die [2+2]-Cycloaddition über die letztgenannte Variante eignen, lassen sich in drei Gruppen mit praktischer Bedeutung einteilen: erstens die stark elektrophilen Polycyanoethene, besonders das Tetracyanoethen,³⁶³ zweitens Enamine (siehe Kapitel C.5) und schließlich drittens Enolether und Ketenacetale.

Die Synthese von Cyclobutenderivaten aus elektronenarmen organischen Alkinen und elektronenreichen Alkenen ist bis auf wenige Ausnahmen auf Enamine beschränkt.³⁶⁴ Lediglich zwei Berichte über die Cycloaddition von 1,1-Diethoxyethylen (Ketendiethylacetal) mit Acetylendicarbonsäurediethylester³⁶⁵ bzw. Propensäureethylester³⁶⁶ wurden veröffentlicht, und auch Umsetzungen mit den lediglich schwach nucleophilen Enolethern beschränken sich auf die Reaktion von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit 1-Methoxyinden,³⁶⁷ 2,3-Dihydrofuranen³⁶⁸ sowie

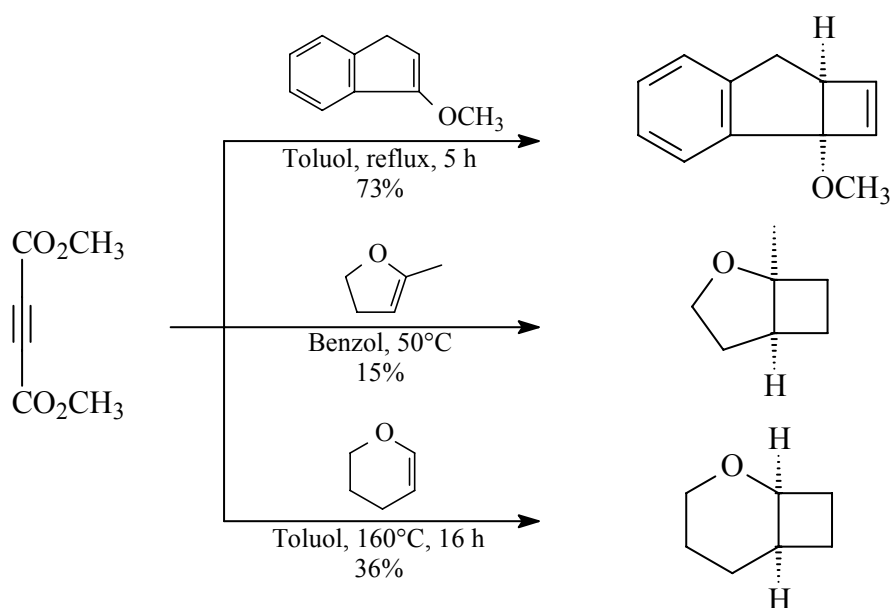


Abb. C-32: Thermische [2+2]-Cycloadditionen von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Enolethern

³⁶³ Übersichten: a) D. N. Dhar *Chem. Rev.* **1967**, 67, 611; b) A. Fatiadi *Synthesis* **1987**, 749.

³⁶⁴ a) R. Fuks, H. G. Viehe in *Chemistry Of Acetylenes* (Ed.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, 435; b) J. Bstide, O. Henri-Roussear in *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1978**, 451.

³⁶⁵ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, J. G. Thweatt *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1697.

³⁶⁶ M. F. Semmelhack, S. Tomoda, H. Nagaoka, S. D. Boettger, K. M. Hurst *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 747.

³⁶⁷ T. W. Doyle *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 1929.

³⁶⁸ a) K. Gollnick, S. Fries *Angew. Chem.* **1980**, 92, 848; b) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, K. B. Reddy *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 1501.

3,4-Dihydro-2H-pyran,^{368b} wobei teilweise lange Reaktionszeiten und hohe Temperaturen nötig sind und nur mäßige Ausbeuten erzielt werden (Abb. C-32).

Cycloadditionen von Silylenolethern mit Propinsäureethylester³⁶⁹ bzw. Acetylendicarbonsäuredimethylester³⁷⁰ gelingen hingegen nur unter *Lewis*-Säure-Katalyse. Ähnlich verhält es sich mit der Darstellung von Cyclobutanen durch Reaktion elektronenreicher Alkene mit elektronenarmen Alkenen. Während eine große Anzahl an Umsetzungen mit Enaminen im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition beschrieben sind (siehe Kap. C.5.1), sind nur wenige Berichte über eine entsprechende Reaktion von Ketenacetallen mit Acrylonitril³⁷¹ und Acryl-³⁷² sowie Fumarsäureestern^{372a,373} veröffentlicht; diese Additionen verlaufen nur äußerst langsam und liefern teilweise wiederum lediglich geringe Ausbeuten (Abb. C-33).

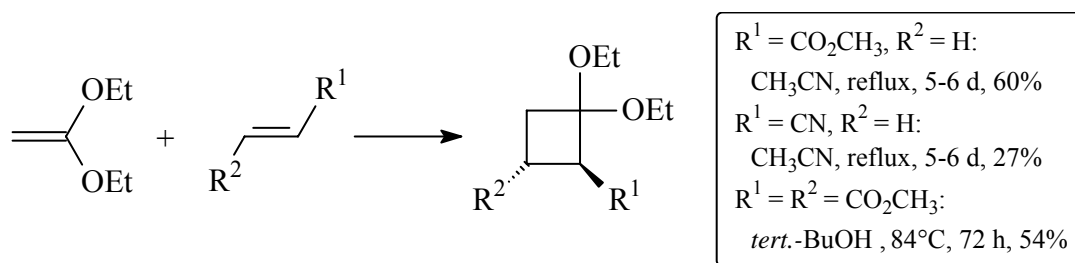


Abb. C-33: Thermische [2+2]-Cycloadditionen elektronenarmer Alkene an Ketendiethylacetal

Verbindungen mit sehr stark elektrophilen C=C-Doppelbindungen wie zum Beispiel Tetracyanoethylen lassen sich zwar unter milden Bedingungen mit guten Ausbeuten an acyclische³⁷⁴ und cyclische³⁷⁵ Enolether thermisch cycloaddieren, weniger elektrophile Ethylene wie Acrylsäure-, Maleinsäure- oder Fumarsäureester ergeben mit Enolethern jedoch keine Cycloaddukte, und auch mit Silylenolethern gelingt diese nur unter *Lewis*-Säure-Katalyse.³⁷⁰ Aufgrund dieser Umstände ist die thermische [2+2]-Cycloaddition von

³⁶⁹ a) B. B. Snider *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3061; b) B. B. Snider, N. J. Hrib *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1725; c) R. D. Clark, K. G. Untch *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 248.

³⁷⁰ R. D. Clark, K. G. Untch *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 253.

³⁷¹ D. M. Gale, S. C. Cherkofsky *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 475.

³⁷² a) K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett, J. G. Thweatt *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 940; b) P. Amice, J. M. Conia *Tetrahedron Lett.* **1974**, 479; c) P. Amice, J. M. Conia *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1015.

³⁷³ W. A. Slusarchyk, M. G. Young, G. S. Bisacchi, D. R. Hockstein, R. Zahler *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6453.

³⁷⁴ a) E. Effenberger, O. Gerlach *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 278; b) R. Huisgen, G. Steiner *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5054.

³⁷⁵ K. Gollnick, S. Fries *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 848; dieser Artikel ist mit Lit. 368a nicht identisch!

Enolethern an elektronenarme organische C-C-Mehrfachbindungssysteme in ihrem Nutzen stark eingeschränkt.

Durch Einbringen des Pentacarbonylchrom- bzw. Wolframfragments wird die Elektrophilie der elektronenarmen Mehrfachbindung und somit ihre Reaktivität in thermischen [2+2]-Cycloadditionen bedeutend gesteigert, so daß diese Reaktionen mit α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen - entsprechend dem Isolobal-Konzept Acrylsäure- bzw. Acetylen-carbonsäureanaloge - bei wesentlich mildereren Bedingungen (Raumtemperatur) und unter erheblicher Verkürzung der Reaktionszeiten mit verbesserten, teilweise sehr guten Ausbeuten verlaufen. Oftmals gelingen nun auch Umsetzungen mit lediglich schwach aktivierten Alkenen wie Enolethern.

Das erste Beispiel einer solchen Reaktion wurde beobachtet, als nach Reaktion von Propinyl(methoxy)carbenpentacarbonylchrom(0) mit 2,3-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)-1,3-butadien anstelle des erwarteten *Diels-Alder*-Produktes das [2+2]-Cycloaddukt in 45% Ausbeute isoliert werden konnte.^{143b} Eine Analogie findet diese Reaktion in der [2+2]-Cycloaddition von 2-(Trimethylsilyloxy)butadien mit dem Cyclopropylethinyl(ethoxy)-carbenchromkomplex,^{362b} der Trimethylsilylethinylcarbenkomplex hingegen bildet das erwartete [4+2]-Cycloaddukt³⁷⁶ (Abb. C-34).

³⁷⁶ W. D. Wulff, P.-C. Tang, K. S. Chan, J. S. McCallum, D. C. Yang, S. R. Gilbertson *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5813.

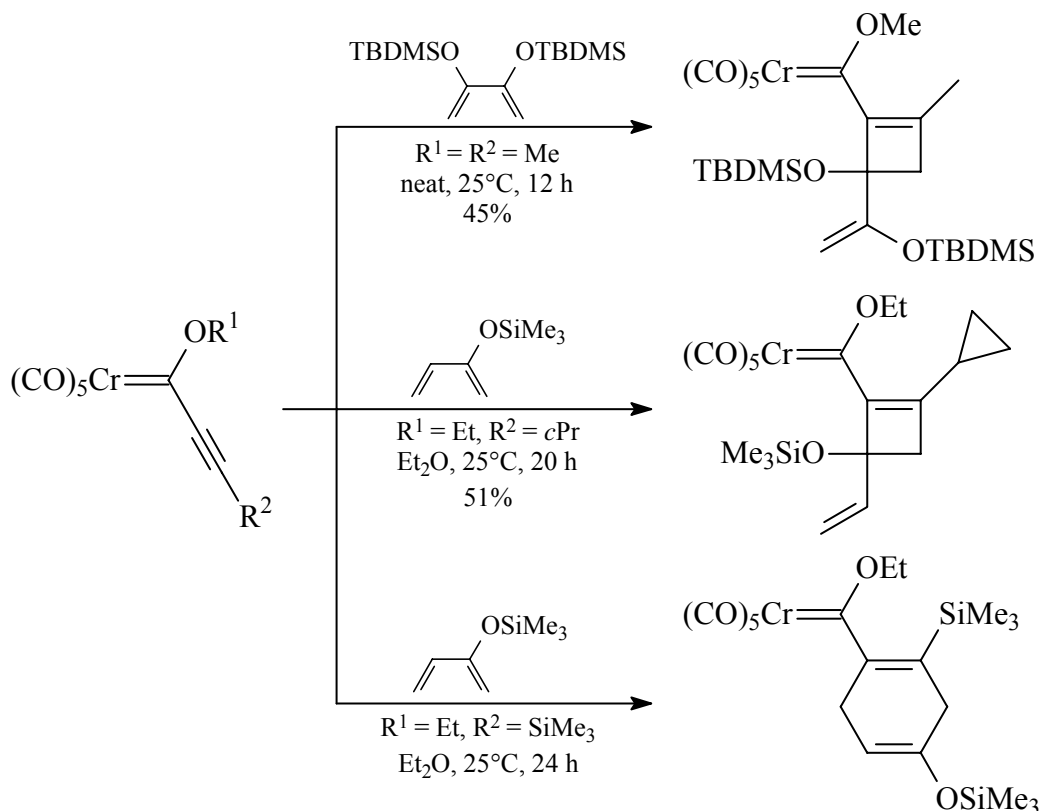


Abb. C-34: Cycloadditionen silyloxysubstituierter Butadiene an Alkynylchromkomplexe

In weiteren Untersuchungen zeigte sich, daß bei Reaktion von Alkylethynyl- und Phenylethynylcarbenkomplexen des Chroms sowie des Wolframs mit Enolethern und Ketenacetalen bei Raumtemperatur nahezu ausschließlich die [2+2]-Cycloaddukte gebildet werden. Dabei erfolgen die Reaktionen mit Wolframkomplexen generell schneller als mit ihren Chromhomologen und liefern bessere Ausbeuten. Die aus Alkylvinylethern entstehenden Cyclobutenylcarbenkomplexe sind allerdings bei Raumtemperatur nicht stabil und gehen eine schnelle electrocyclische Ringöffnung zum Butadienylcarbenkomplex ein^{143b,377} (Abb. C-35).

³⁷⁷ W. D. Wulff, K. L. Faron, J. Su, J. P. Springer, A. L. Rheingold *J. Chem. Soc., Perkin Trans I* **1999**, 197.

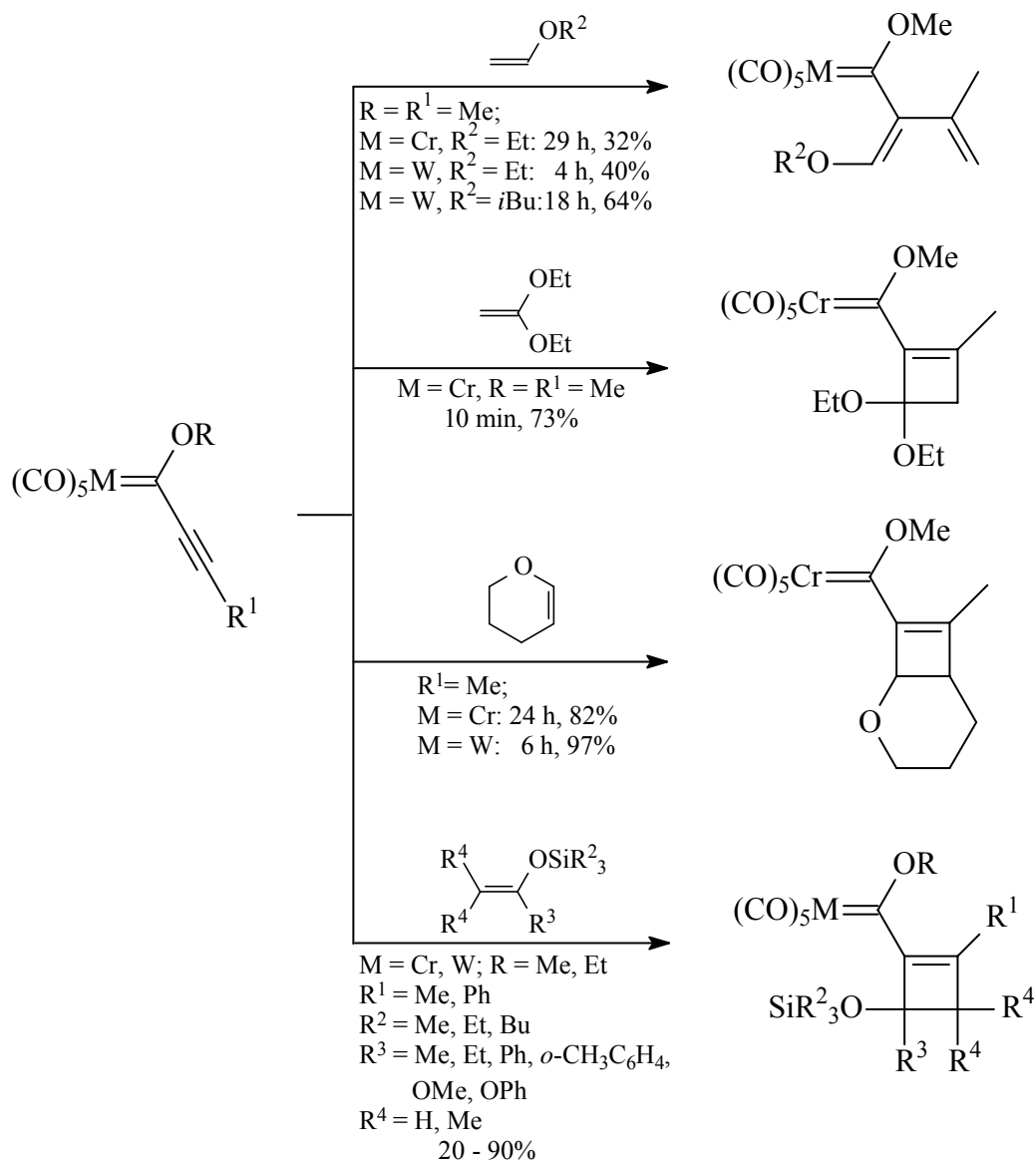


Abb. C-35: [2+2]-Cycloadditionen von Enolethern, Ketenacetalen und acyclischen Silylenolethern an Alkynylcarbenkomplexe

Während diese Alkynylcarbenkomplexe mit einfachen acyclischen Silylenolethern im allgemeinen ebenfalls hauptsächlich Cycloaddukte bilden³⁷⁸ (Abb. C-36), tritt mit *Z*-Triethyl-(1-ethylpropenyloxy)silan³⁷⁸ sowie cyclischen Silylenolethern³⁷⁹ eine En-Reaktion^{380,381} als Konkurrenzreaktion auf. Weiterhin dominieren En-Produkte bei Reaktion von 2-Methoxypropen (siehe Kapitel C.5), cyclischen Enolethern und cyclischen

³⁷⁸ F. Camps, L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, A. M. Castaño, A. M. Echavarren *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 189.

³⁷⁹ K. L. Faron, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6419.

³⁸⁰ K. Alder, F. Pascher, A. Schmitz *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1943**, 76, 27.

³⁸¹ Übersicht: B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis, Combining C-C π -Bonds* (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming; Volume Ed.: L. A. Paquette), Pergamon, New York, **1991**, Vol. 5, 1.

Silylenolethern mit Alkynylcarbenkomplexen, die am β -Kohlenstoffatom einen Trimethylsilylsubstituenten tragen; dabei ist die Tendenz zur En-Reaktion bei sechsgliedrigen (Silyl-)Enolethern stärker ausgeprägt als bei den Fünfringen (Abb. C-36).

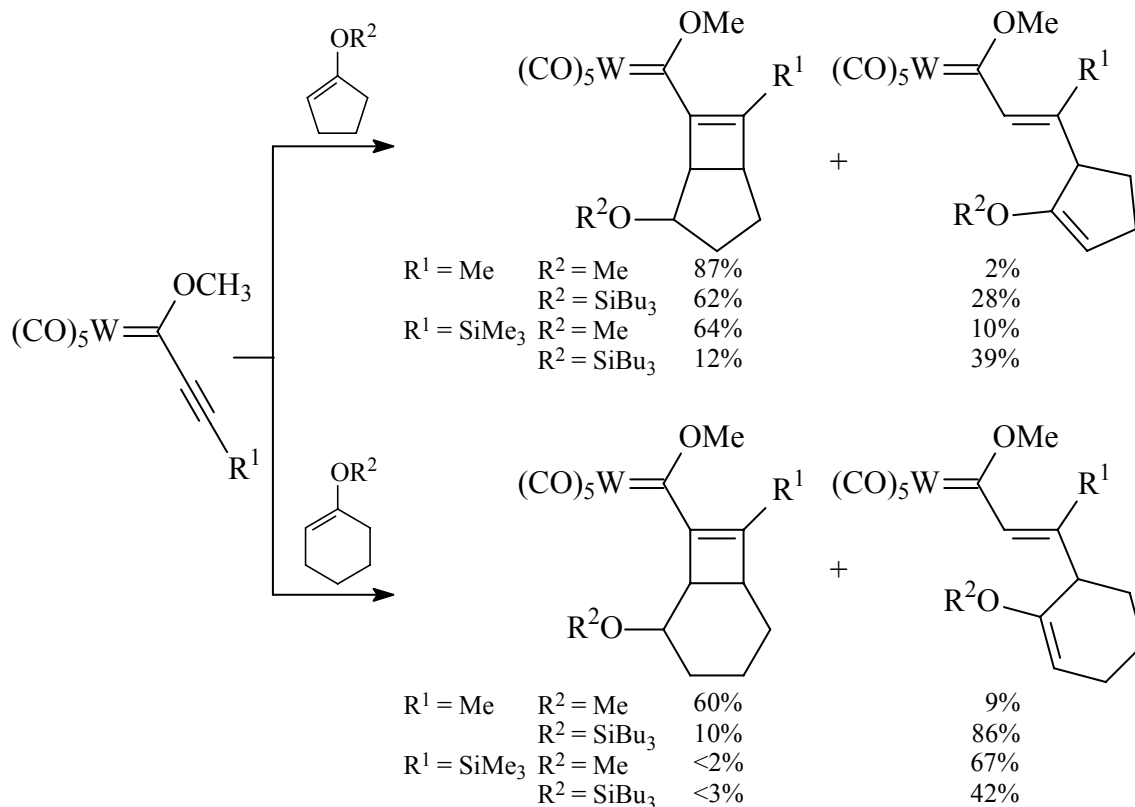


Abb. C-36: Reaktionen cyclischer Enolether und Silylenolether mit Alkynylcarbenkomplexen: En-Reaktion versus [2+2]-Cycloaddition

Bei der Reaktion von Tetraalkoxyethenen mit β -alkyl-, phenyl- sowie trimethylsilylsubstituierten Alkynylkomplexen werden in guten bis sehr guten Ausbeuten wieder stabile Cycloaddukte gebildet, die sich leicht durch oxidative Demetallierung und anschließender Hydrolyse in die entsprechenden 1,2-Cyclobutendione überführen lassen.³⁸² Hingegen folgen der [2+2]-Cycloaddition von Diethoxyacrylsäureethylestern an Alkynylcarbenkomplexe erneut eine konrotatorische Ringöffnung zum Dienylcarbenkomplex und schließlich ein langsamer Carben-O-Ringschluß zu 6-Alkoxy-2H-pyranylidenkomplexen.³⁸³ Eine analoge formale [3+3]-Cycloaddition über eine

³⁸² F. Camps, A. Llebaría, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2479.

³⁸³ a) F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravittles *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1560; b) L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, E. Molins, C. Miravittles *J.*

intermediäre Bildung von (*E*)- β -Aminovinylcarbenkomplexen durch eine [2+2]-Cycloaddition wird bei der Reaktion von 4-Dialkylaminopent-3-en-2-onen (*tertiären* Enaminonen) an den Phenylethynyl(ethoxy)carbenwolframkomplex beobachtet; die dabei erhaltenen Pyranylidenkomplexe sind im Festkörper stabil, lagern sich jedoch in Lösung unter $W(CO)_6$ -Eliminierung innerhalb von drei Tagen in Aniline um.³⁸⁴

Die durch [2+2]-Cycloaddition von Chrom- und Wolfram-Alkenylethynyl(alkoxy)carbenkomplexen (vinylsubstituierten Alkinylcarbenkomplexen) mit Ketenacetalen sowie acyclischen und cyclischen Enolethern gebildeten Alkenylcyclobutenyl(alkoxy)carbenkomplexe (1-Metalla-1,3,5-triene mit einer Cyclobuten-Einheit) sind wiederum in der Regel stabil und lassen sich für die Synthese verschiedener polycyclischer Folgeprodukte nutzen (Abb. C-37).

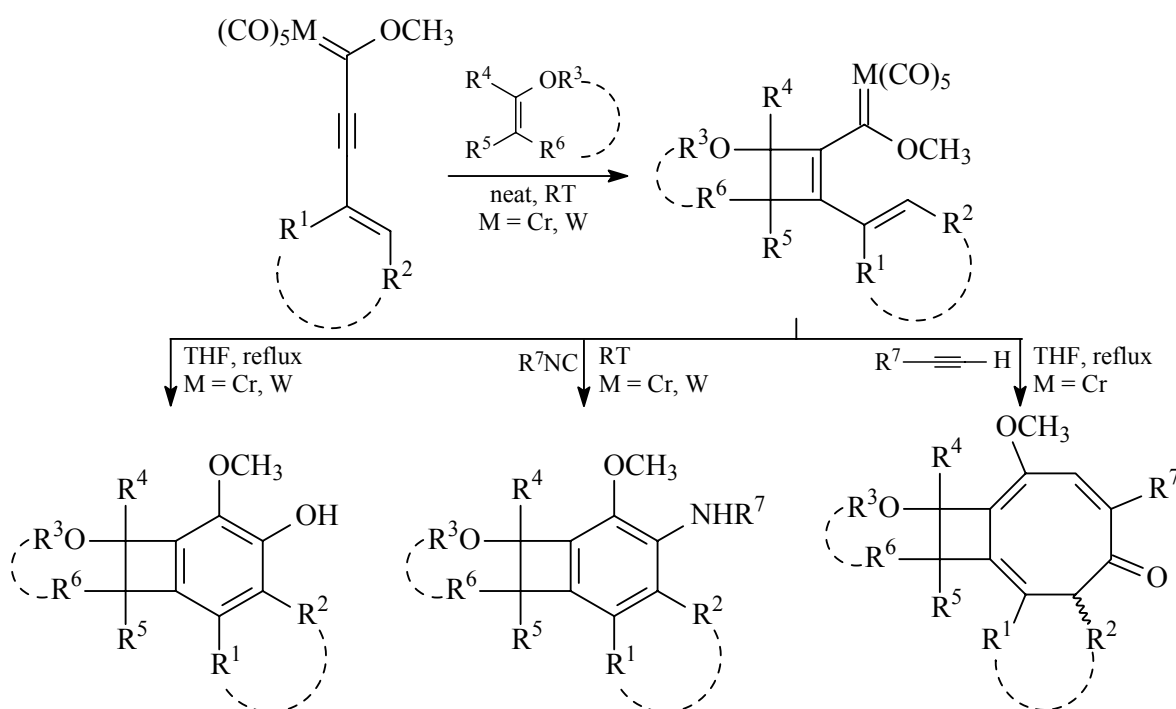


Abb. C-37: Synthese von Alkenylcyclobutenylcarbenkomplexe und Folgereaktionen

Während bei Erhitzen in THF unter Rückfluß infolge einer vollständig regioselektiv verlaufenden Benzanellierung *o*-Alkoxyphenol-Derivate entstehen,³⁸⁵ erhält man bei

Organomet. Chem. **1993**, 444, C28; c) L. Jordi, F. Camps, S. Ricart, J. M. Viñas, J. M. Moretó, M. Mejias, E. Molins *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 53.

³⁸⁴ R. Aumann, K. Roths, M. Läge, B. Krebs *Synlett* **1993**, 667.

³⁸⁵ a) J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palermo, S. Barluenga *Org. Lett.* **1999**, 1, 541; b) J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 537.

Zugabe eines terminalen Alkins unter diesen Bedingungen Cyclooctatrienone;³⁸⁶ beide Reaktionen lassen sich als Varianten der [3+2+1]-Benzanellierung betrachten und in Tandem-Eintopfverfahren, mit den vinylsubstituierten Alkynylcarbenkomplexen beginnend, durchführen. Mit Isocyaniden schließlich werden bereits bei Raumtemperatur *o*-Methoxyanilin-Derivate gebildet.³⁸⁷

Die Bildung von Azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien(bis)carbenkomplexen, die im festen Zustand bei Raumtemperatur stabil sind, jedoch an Kieselgel schnell zu den entsprechenden 1-Metalla-1,3,5-hexatrien isomerisieren, lässt sich über eine Domino [4+2]/[[2+2]Cycloaddition erreichen.³⁸⁸ Der Bildung eines Azacyclohexadienylcarbenkomplexes über eine *Diels-Alder*-Reaktion zwischen dem β -phenylsubstituierten Alkynyl(ethoxy)carbenwolframkomplex und einem *N*-Alkenylimidat schließt sich eine [2+2]-Cycloaddition eines zweiten Äquivalents Carbenkomplex zum bicyclischen Produkt an.

Die Synthese von Cyclobutenyl(*amino*)carbenkomplexen aus einem α,β -ungesättigten Carbenkomplex über eine klassische [2+2]-Cycloaddition ist bisher nicht beschrieben worden, jedoch lassen sich diese Verbindungen über eine 1,4-Addition der konjugierten Base eines Alkyl(*alkoxy*)carbenkomplexes an aus entsprechenden Carbonsäureamiden in Gegenwart von $\text{POCl}_3/\text{NEt}_3$ entstehenden α,β -ungesättigte Iminiumchloride, der sich ein Cyclisierungsschritt, die Eliminierung eines HCl-Moleküls und eine [1,3]-Umlagerung des Metallfragments anschließen, gewinnen;³⁸⁹ hierbei werden aufgrund der bevorzugten Bildung der *erythro*-1,4-Addukte hauptsächlich die thermodynamisch weniger stabilen *cis*-Diastereomere gebildet (Abb. C-38).

³⁸⁶ J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero *Angew. Chem* **2000**, *112*, 4514.

³⁸⁷ J. Barluenga, F. Aznar, M. A. Palomero *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4149.

³⁸⁸ R. Aumann, B. Hildmann, R. Fröhlich *Organometallics* **1998**, *17*, 1197.

³⁸⁹ R. Aumann, D. Vogt, X. Fu, R. Fröhlich, P. Schwab *Organometallics* **2002**, *21*, 1637.

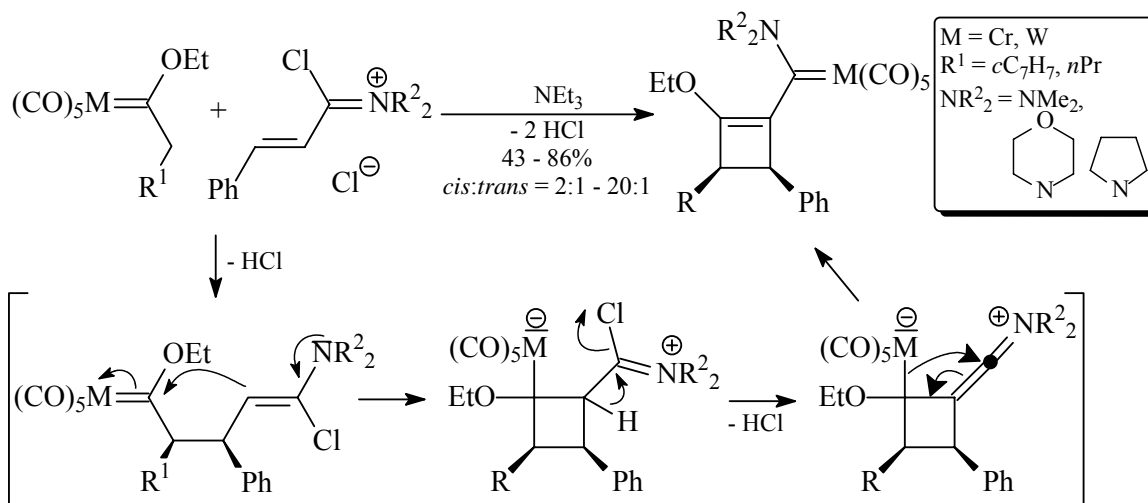


Abb. C-38: Mechanismus der Bildung von Cyclobutenyl(amino)carbenkomplexen aus Alkyl(alkoxy)carbenkomplexen

Über die Bildung stabiler Cyclobutenylcarbenkomplexe durch eine [2+2]-Cycloaddition von Alkenylcarbenkomplexen an Alkine wurde indes bisher nur einmal berichtet.¹⁷³ Bei Umsetzung eines Alkinyl(ethoxy)carbenwolframkomplexes mit 3-Pentanol oder 3-Hexanol in Gegenwart katalytischer Mengen DBU entsteht durch konjugierte 1,4-Addition der Alkoholfunktion intermediär ein β -alkinyloxysubstituierter Vinylcarbenkomplex. Der durch intramolekulare [2+2]-Cycloaddition gebildete Cyclobutenylcarbenkomplex lagert sich zum stabileren isomeren bicyclischen α,β -ungesättigten Endprodukt um (Abb. C-39).

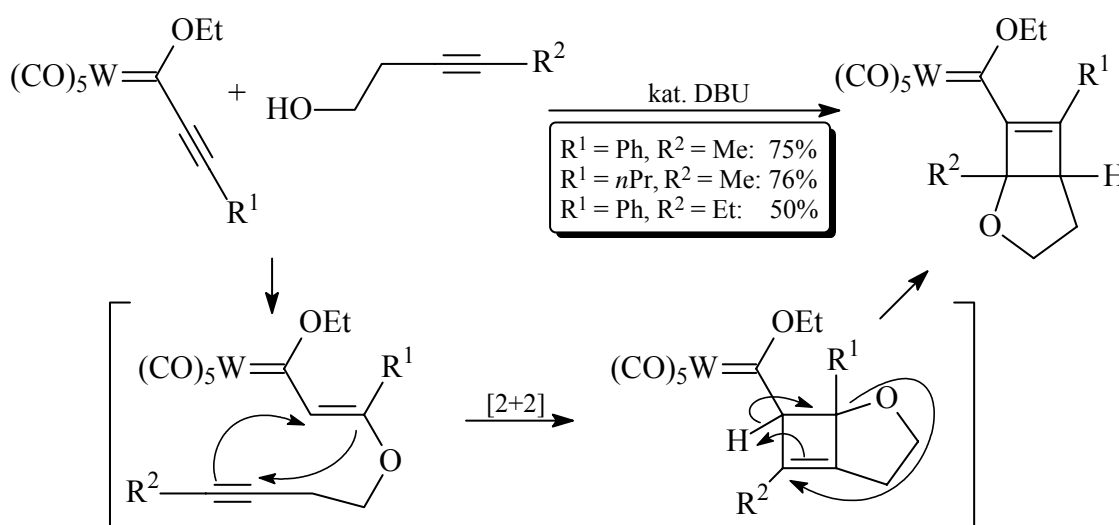


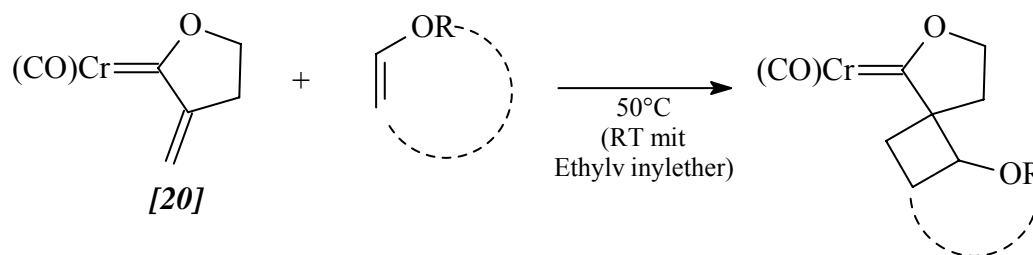
Abb. C-39: Bildung bicyclischer Cyclobutenylcarbenkomplexe aus Alkinylcarbenen und disubstituierten Alk-3-in-1-olen

Bei der Reaktion der β -phenylsubstituierten, (*E*)-konfigurierten Chrom- sowie Wolfram-Ethenyl(ethoxy)carbenkomplexe mit 1-(*N,N*-Diethylamino)propin bildet sich ein Gemisch aus zwei 2-Amino- sowie drei 2-Ethoxy-1-Metalla-1,3,5-trienen.³⁹⁰ Ursache für die Bildung beider Verbindungsklassen sind offensichtlich miteinander konkurrierende 1,2- bzw. 1,4-Additionen des Inamins an den Carbenkomplex, die eine Insertion des Inamins in die M=C- bzw. C=C-Doppelbindung einleiten. Dabei besteht ein deutlicher Einfluß der Lösungsmittel-Polarität auf die Produktverteilung, so daß angenommen wird, daß das Konkurrenzverhältnis durch die Ausbildung zwitterionischer Zwischenstufen (siehe unten) kontrolliert wird. Im Falle der 1,4-Addition schließt sich offensichtlich ein Ringschluß zum Vierring an,^{390a} so daß formal eine [2+2]-Cycloaddition des Inamins an die vinyloge Doppelbindung des Carbenkomplexes stattfindet; aus diesem nicht isolierbaren Cyclobuten-Intermediat entstehen durch unterschiedliche Folgereaktionen schließlich die ethoxysubstituierten Vinylogisierungsprodukte.

Für die Synthese von 1-Metalla-1,3,5-trienen aus dem korrespondierenden Alkenylcarbenkomplex durch Insertion eines Inamins in die C=C-Doppelbindung wird ebenfalls als initiierender Schritt die Bildung einer Spezies *via* [2+2]-Cycloaddition vermutet.

Während also das Verhalten von Alkinylcarbenkomplexen bezüglich [2+2]-Cycloadditionsreaktionen mit elektronenreichen Alkenen intensiv untersucht worden ist, wurde die analoge Umsetzung von Alkenylcarbenkomplexen zur Gewinnung von Cyclobutan-Derivaten bisher kaum bearbeitet. Die einzigen Arbeiten auf diesem Gebiet stellen die Umsetzungen der Komplexe **[20]** und **[21]** mit elektronenreichen Doppelbindungssystemen dar.^{184,354a} Dabei konnten aus Reaktion von Chromcarbenkomplex **[20]** mit verschiedenen Alkylvinylethern $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})\text{H}$ (R = Et, *n*-Bu, *tert*-Bu, Allyl) sowie 2,3-Dihydrofuran bei 50°C (mit Ethylvinylether bei Raumtemperatur) in THF bzw. lösemittelfrei spirocyclische Cyclobutane in diastereomerenreiner Form in mittleren bis guten Ausbeuten synthetisiert werden (Abb. C-40).

³⁹⁰a) R. Aumann, H. Heinen, P. Hinterding, N. Sträter, B. Krebs *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1229, b) R. Aumann, H. Heinen, M. Dartmann, B. Krebs *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2343.



Enolether*	c([20]) [mol/l] in THF	Reaktionszeit	Ausbeute [%]
	0.05	7 d	43
	0.09	4.5 d	67
	0.05	29 h	66
	0.09	19 h	46
	0.05	6 h	73
	ohne Lösungsmittel	3 h	81
	0.05	2.5 d	26
	0.07	36 h	55
	0.04	36 h	30

* 40 Äquivalente

Abb. C-40: Thermische [2+2]-Spirocycloaddition von Chromkomplex [20] mit Enolethern

Mit 2-Methoxypropen sowie 1-(4-Morpholino)cyclopenten hingegen werden keine Cycloaddukte erhalten (siehe Kap. C-5), mit 3,4-Dihydro-2*H*-pyran kommt es unter diesen Bedingungen überhaupt nicht zu einer Reaktion. Ergänzend wurde der Einfluß der Elektronendichte an der vinylicchen Doppelbindung, der Konzentration des Carben-Eduktes in der Reaktionslösung sowie der Reaktionstemperatur auf Reaktionszeit und Ausbeute studiert, wobei festgestellt wurde, daß Temperaturerniedrigung ebenso wie Konzentrationserhöhung zu verminderten Ausbeuten führen. Die verglichen mit der Umsetzung von [20] erheblich verkürzte Reaktionszeit des Wolframhomologen [21] mit *tert*-Butylvinylether (Abb. C-41) bestätigen die bereits bei Umsetzung von Alkinylylidenkomplexen mit Enolethern gemachte Beobachtung, daß durch das Wolframfragment eine bedeutend effizientere Aktivierung der exocyclischen Doppelbindung als durch die Chromeinheit erfolgt.

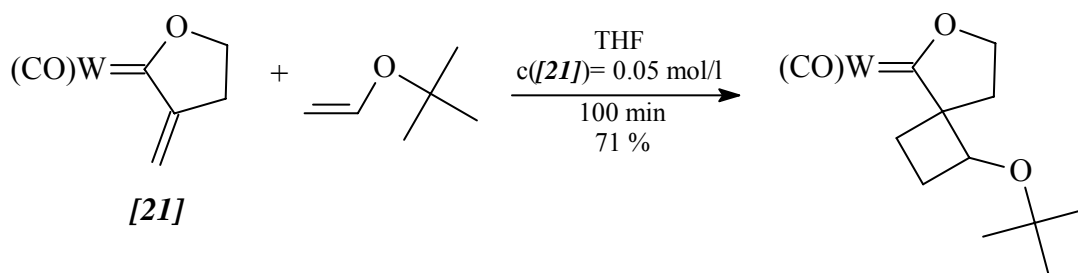


Abb. C-41: Thermische [2+2]-Spirocycloaddition von Wolframkomplex [20] mit tert-Butylvinylether

Die thermische [2+2]-Cycloaddition lässt sich anhand dreier verschiedener Mechanismen interpretieren. Jeder dieser Mechanismen ist für bestimmte [2+2]-Cycloadditionen bewiesen; welcher jeweils abläuft, ist entscheidend von der Struktur der Reaktanden abhängig. Die ersten beiden Varianten stellen zweistufige Prozesse mit Tetramethylenen³⁹¹ als wesentliche Zwischenstufe, einmal mit diradikalischem, einmal mit zwitterionischem Charakter, dar. Dabei sind 1,4-diradikalische und 1,4-zwitterionische Tetramethylene zwei Extreme eines Kontinuums.³⁹² So werden Donor-Akzeptor-substituierte Tetramethylene als Resonanzhybride beider Formen betrachtet (Abb. C-42).

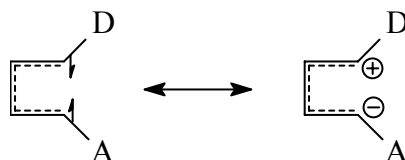


Abb. C-42: Resonanzhybridstrukturen des Tetramethylens

Eine derartige Substitution erhöht erheblich die Stabilität des Tetramethylens durch „push-pull“-„through-bond“-Wechselwirkungen³⁹³ und führt zu einer überwiegend zwitterionischen Zwischenstufe, so daß auch bei der Cycloaddition zwischen elektronenarmer und elektronenreicher Mehrfachbindung von einem vornehmlich zwitterionischen Intermediat ausgegangen wird. Dagegen gilt für die Reaktion von

³⁹¹ Übersicht über das Tetramethylenkonzept: H. K. Hall, Jr. *Angew. Chem.* **1983**, 95, 448.

³⁹² a) L. Salem, C. Rowland *Angew. Chem.* **1972**, 84, 86; b) R. Huisgen *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 199.

³⁹³ R. Huisgen *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 117.

Polyfluoralkenen mit Dienen eine hauptsächlich diradikalische Zwischenstufe³⁹⁴ als gesichert.³⁹⁵

Ob letztendlich ein vorwiegend diradikalischer oder aber zwitterionischer Charakter der Tetramethylenzwischenstufe vorliegt, muß im Einzelfall aus experimentellen Ergebnissen abgeleitet werden. Die intermediären Tetramethylene selbst entgehen in der Regel - selbst wenn sie hochstabilisiert sind - aufgrund ihrer hohen Reaktivität einer Beobachtung oder gar Isolierung,³⁹⁶ indirekte Hinweise auf ihre Existenz lassen sich jedoch u. a. durch Abfangen der Zwischenstufen,³⁹⁷ stereochemische Effekte,³⁹⁸ Substituenteneffekte und Orientierungsphänomene^{393,398} sowie Effekte von Lösungsmitteln³⁹⁹ oder Druck⁴⁰⁰ auf die Reaktionsgeschwindigkeit erhalten.

Beim dritten Mechanismus handelt es sich um einen konzertiert ablaufenden pericyclischen Prozeß, welcher theoretisch entsprechend den *Woodward-Hoffmann-Regeln* über den Erhalt der Orbitalsymmetrie⁴⁰¹ für eine rein thermisch ablaufende [2+2]-Cycloaddition nur dann erlaubt ist, wenn die Reaktion bezüglich einer der Komponenten antarafacial verläuft. Die meisten [2+2]-Cycloadditionen mit Ketenen verlaufen über diesen Mechanismus,⁴⁰² bei anderen Systemen jedoch ist aufgrund der sich aus dieser Bedingung ergebenden Geometrie ein derartiger Ablauf nicht möglich. Zwar ist eine [$\pi 2_s + \pi 2_s$]-Cycloaddition theoretisch verboten, jedoch sind die theoretischen Betrachtungen aufgrund der besonderen Bindungsverhältnisse gerade in typischen [2+2]-Komponenten wie Allenen, Ketenen, fluorsubstituierten Olefinen und Cyclobutadienen nicht uneingeschränkt anwendbar.

Demzufolge wird aufgrund kinetischer Untersuchungen über den Einfluß von Druck, Temperatur und Lösungsmittel auf den Reaktionsverlauf der Cycloaddition zwischen 3,4-Dihydro-2*H*-pyran und Propinyl- sowie Phenylethynylcarbenkomplexen ein nicht-polarer, konzertierter Mechanismus postuliert.⁴⁰³ Hingegen lässt die nicht stereospezifisch

³⁹⁴ a) P. D. Bartlett *Sci.* **1968**, 159, 833; b) P. D. Bartlett *Quart. Rev.* **1979**, 24, 473.

³⁹⁵ Eine Tabelle mit Zuordnung der beiden zweistufigen Mechanismen der thermischen [2+2]-Cycloaddition zu unterschiedlichen Olefin-Paaren findet sich in Lit.391.

³⁹⁶ Synthese und Untersuchung des extrem reaktiven unsubstituierten Tetramethylens: a) J. S. Chikos *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 780; b) P. B. Derwan, D. S. Santilli *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3863.

³⁹⁷ a) R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner *Angew. Chem.* **1974**, 86, 47; b) W. Weber, I. Erden, A. de Meijere *Angew. Chem.* **1980**, 92, 387; c) J. K. Stille, N. Oguni, D. C. Chung, R. F. Tarvin, S. Aoki, M. Kamachi *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9, 745.

³⁹⁸ P. D. Bartlett *Q. Rev. Chem. Soc.* **1979**, 24, 473.

³⁹⁹ a) J. K. Williams, D. W. Wiley, B. C. McKusick *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 2210; b) S. Nishida, I. Moritani, T. Teraji *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1873; c) A. Graf, R. Huisgen *J. Org. Chem.* **1975**, 44, 2594

⁴⁰⁰ F. K. Fleischmann, H. Helm *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3773.

⁴⁰¹ R. B. Woodward, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 395.

⁴⁰² W. T. Brady, R. Roe *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1662.

⁴⁰³ R. Ripoh, R. van Eldik, S. L. B. Wang, W. D. Wulff *Organometallics* **1992**, 11, 490.

verlaufende Reaktion des trimethylsilylsubstituierten Alkynylcarbenwolframkomplexes mit *cis*- bzw. *trans*-1-Propenylethylether - in beiden Fällen lässt sich der *cis*-substituierte Cyclobutenylcarbenkomplex isolieren - auf einen nicht-konzertierten Ablauf schliessen,³⁷⁹ bei dem die kationische Ladung eines zwitterionischen Intermediats in β -Stellung zum Silylsubstituenten durch diese eine effektive Stabilisierung erfährt.⁴⁰⁴ Für weitere [2+2]-Cycloadditionen von Alkynylcarbenkomplexen wird ebenfalls ein zwitterionischer Mechanismus postuliert, so z. B. für die oben beschriebene Reaktion von Alkylethynyl- und Phenylethynylcarbenkomplexen mit acyclischen Silylenolethern.³⁷⁸

Der Umstand, daß bei der thermischen [2+2]-Cycloaddition zwischen [20] bzw. [21] mit Enolethern jeweils selektiv nur ein Produkt gebildet wird, lässt sich einerseits über die Polarisierung beider Doppelbindung verstehen, die regioselektiv zu einer Kopf-Kopf-Verknüpfung führt. Andererseits beweist die Stereospezifität der Reaktion keineswegs einen synchronen Mechanismus, da auch bei über zweistufige Prozesse verlaufenden Cycloadditionen dann die Stereochemie der Edukte erhalten bleibt, wenn der Ringschluß nach Ausbildung der ersten σ -Bindung so schnell erfolgt, daß es nicht zu einer Rotation um eine der neu gebildeten C-C-Einfachbindungen kommen kann. Somit beweist zwar Nicht-Stereospezifität einen stufenweisen Ablauf der Cycloaddition, ein Umkehrschluß ist jedoch nicht möglich.

Die Reaktion verläuft nicht nur bezüglich des Substitutionsmusters der ursprünglichen Doppelbindungen stereospezifisch, sondern auch in Bezug auf die Orientierung der beiden Ausgangsverbindungen zueinander. Durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen der beiden bei Umsetzung mit *tert*-Butylvinylether erhaltenen homologen Komplexe ließ sich zeigen, daß die Alkoxygruppe des Enolethers eine dem Pentacarbonylmetallgerüst abgewandte Orientierung einnimmt, so daß sich letztendlich die *re*-Seite der einen Doppelbindung der *si*-Seite der anderen nähert (Abb. C-43).

⁴⁰⁴ Zur β -Stabilisierung kationischer Ladungen durch Silylgruppen: a) J. B. Lambert, G. T. Wang, R. B. Finzel D. H. Teramura *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7838; b) D. Hajdasz, R. Squires *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1212; c) J. B. Lambert, G. T. Wang *Phys. Org. Chem.* **1988**, *1*, 169; d) M. R. Ibrahim, W. L. Jørgensen *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 819.

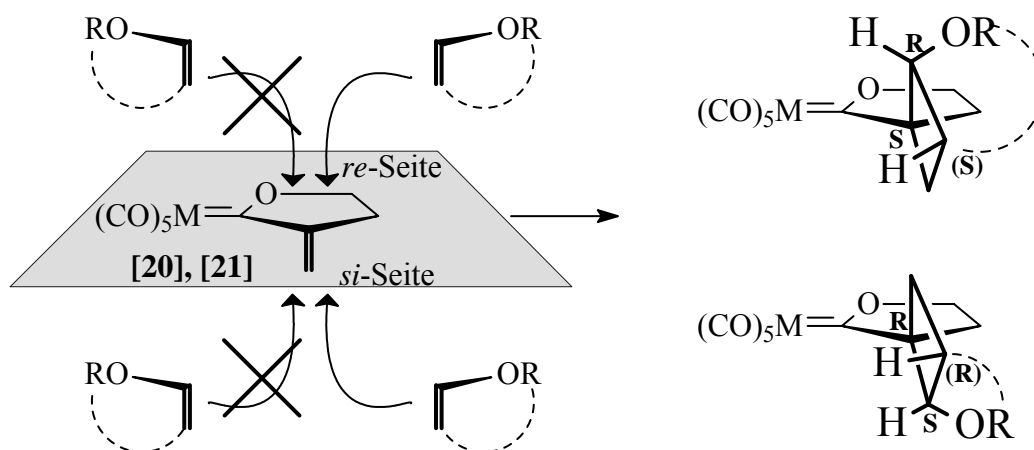


Abb. C-43: re-si-Seitenorientierung bei Annäherung von Vinylethern an die exocyclische Doppelbindung von [20] und [21]

4.2 Präparative Ergebnisse

Soweit nicht anders beschrieben, gilt für die in diesem Kapitel beschriebenen Umsetzungen folgende Beschreibung: 0.1-molare Lösungen des Eduktcarbenkomplexes in Tetrahydrofuran werden mit 40 Äquivalenten des jeweiligen Enolethers unter Argonatmosphäre gerührt. Der Verlauf der Reaktionen, in dem die zuvor intensiv-dunkelroten Lösungen eine gelbe bis gelb-orange Färbung annehmen, wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt, die nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhaltenen Diastereomergemische werden einer Trennung durch semi-präparative HPLC unterzogen.

Bisher ist Wolframkomplex [21] mit lediglich einem Enolether (*tert*-Butylvinylether) in einer [2+2]-Cycloaddition umgesetzt worden. Anhand weiterer Umsetzungen 0.05-molarer Lösungen in THF mit *n*-Butylvinylether bei 50°C sowie mit Ethylvinylether bei Raumtemperatur kann erneut die im Vergleich zum homologen Chromkomplex [20] (siehe Abb. C-40) gesteigerte Aktivierung der exocyclischen Doppelbindung durch das Pentacarbonylmetallfragment gezeigt werden, da sich die Reaktionszeiten erheblich verkürzen.⁴⁰⁵ Es wird erneut jeweils nur eines der beiden zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare erhalten (Abb. C-44).

⁴⁰⁵ Alle im Kapitel C.4 beschriebenen [2+2]-Cycloadditionen der Komplexe [20] und [21] mit achiralen Enolethern sind zusammenfassend in Lit. 354b publiziert worden.

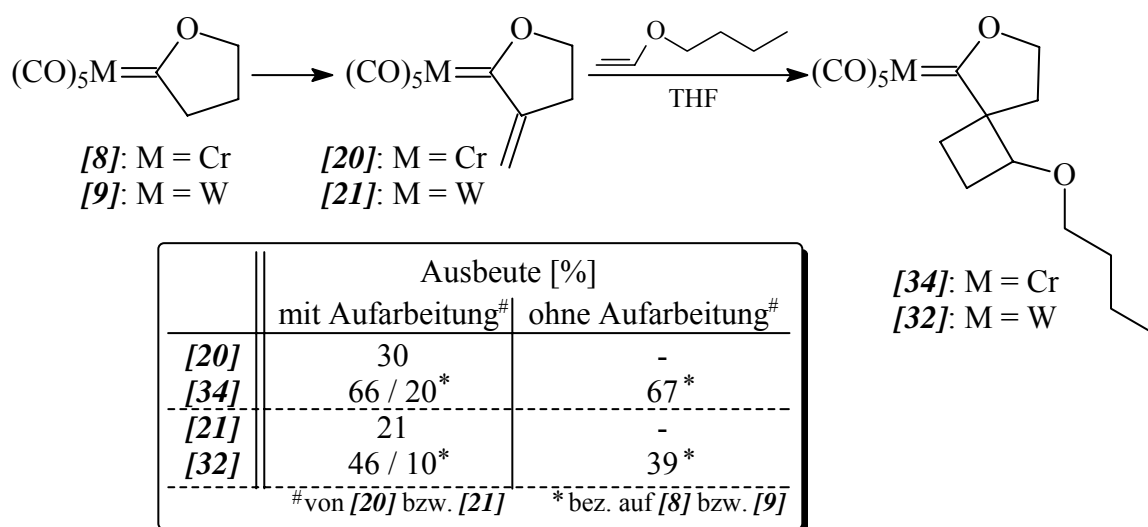


Abb. C-45: Ausbeutensteigerung durch Verzicht auf Isolierung der α -*exo*-Methylenkomplexe

In ersten Untersuchungen verschiedener kohlenhydratfunktionalisierter α -*exo*-Methylenkomplexe auf deren Reaktivität in einer asymmetrischen [2+2]-Cycloaddition erweisen sich die eingesetzten Komplexe unter den bei den achiralen Edukten [20] und [21] angewandten Bedingungen als unerwartet thermisch labil: bei 50°C Reaktionstemperatur wird bei Umsetzungen der Chromkomplexe [22]*R/S* und [24]*R/S* ebenso wie der Wolframkomplexe [25]*R/S* mit *tert*-Butylvinylether lediglich eine schnelle Zersetzung festgestellt; da in den IR-Spektren keine Banden mehr zu beobachten sind, die einem Ylidenkomplex zugeordnet werden können, wird auf eine weitere Aufarbeitung der Ansätze verzichtet und beschlossen, Umsetzungen mit kohlenhydratfunktionalisierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen künftig generell bei Raumtemperatur durchzuführen.

Vier Stunden nach Zugabe von *tert*-Butylvinylether zur Reaktionlösung des diastereomerenreinen Ylidenkomplexes [22]*S* in THF lässt sich kein Eduktspot mehr auf dem Dünnschichtchromatogramm detektieren. Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man jedoch nicht das erwartete Cycloadditionsprodukt, sondern in 26% Ausbeute mit 68% d.e. den „dimeren“ Monocarbenkomplex [35] (Abb. C-46). Die Trennung der Diastereomere erfolgt über HPLC.

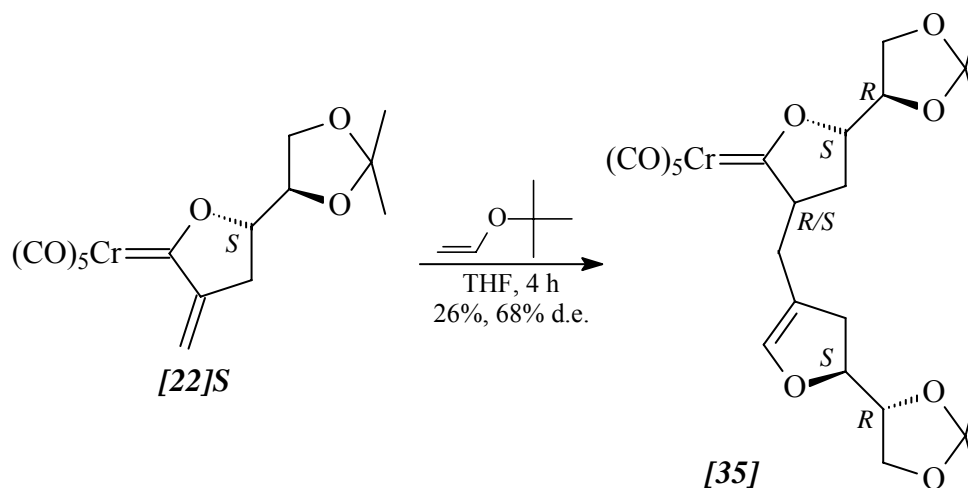


Abb. C-46: Bildung von Komplex [35] aus [22]S in THF

Bei Rühren in reinem Enolether ohne zusätzlicher Zugabe von THF erhält man hingegen nach 80 min in 60% Ausbeute mit 70% d.e. das Diastereomergemisch der spirocyclischen [2+2]-Cycloaddukte [36]a/b. Das Hauptdiastereomer [36]a sollte, entsprechend der am Ende des Kapitels C.4.1 angestellten Überlegungen sowie eingedenk der (*S*)-Konfiguration am C-3-Atom des Eduktkomplexes, womit die *si*-Seite durch den Dioxacyclopentylsubstituenten eine sterische Abschirmung erfahren sollte, durch einen *re*-Seitenangriff des Enolethers gebildet werden, folglich an den beiden neu gebildeten Stereozentren (1*R*,4*S*)-Konfiguration aufweisen, das Minderdiastereomer [36]b wiederum somit (1*S*,4*R*)-Konfiguration (Abb. C-47).

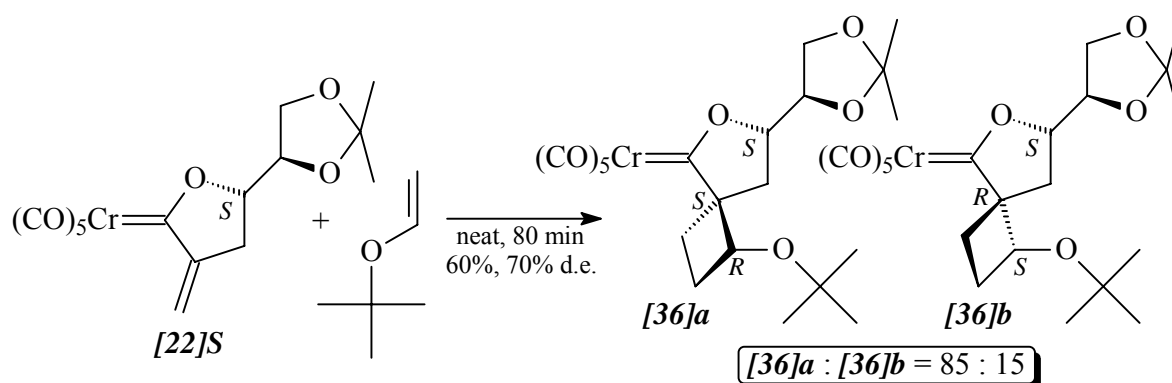


Abb. C-47: [2+2]-Cycloaddition von [22]S in reinem Enolether

Anders als [22]S bilden Chromkomplex [24]S sowie die Wolframkomplexe [25]R und [25]S auch in THF-Lösung bei Raumtemperatur mit *tert*-Butylvinylether die gewünschten

[2+2]-Cycloadditionsprodukte **[37]** - **[39]** mit mäßigen bis mittleren Ausbeuten und mittleren Diastereoselektivitäten (Abb. C-48). Während sich jedoch die Wolframprodukte als stabil erweisen, zersetzt sich Chromkomplex **[38]** relativ schnell in Lösung, so daß in diesem Fall nur ungefähre Werte angegeben werden können. Die Diastereomerenüberschüsse werden mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen H-9' bestimmt. Im Einklang mit den Ergebnissen der diastereospezifisch ablaufenden *Diels-Alder*-Reaktionen zwischen **[24]R/S** und Cyclopentadien (siehe Kapitel C.6.1) sollten die (3*S*)-konfigurierte Komplexe bevorzugt von der *re*-, der (3*R*)-konfigurierte Komplex hingegen bevorzugt von der *si*-Seite angegriffen werden.

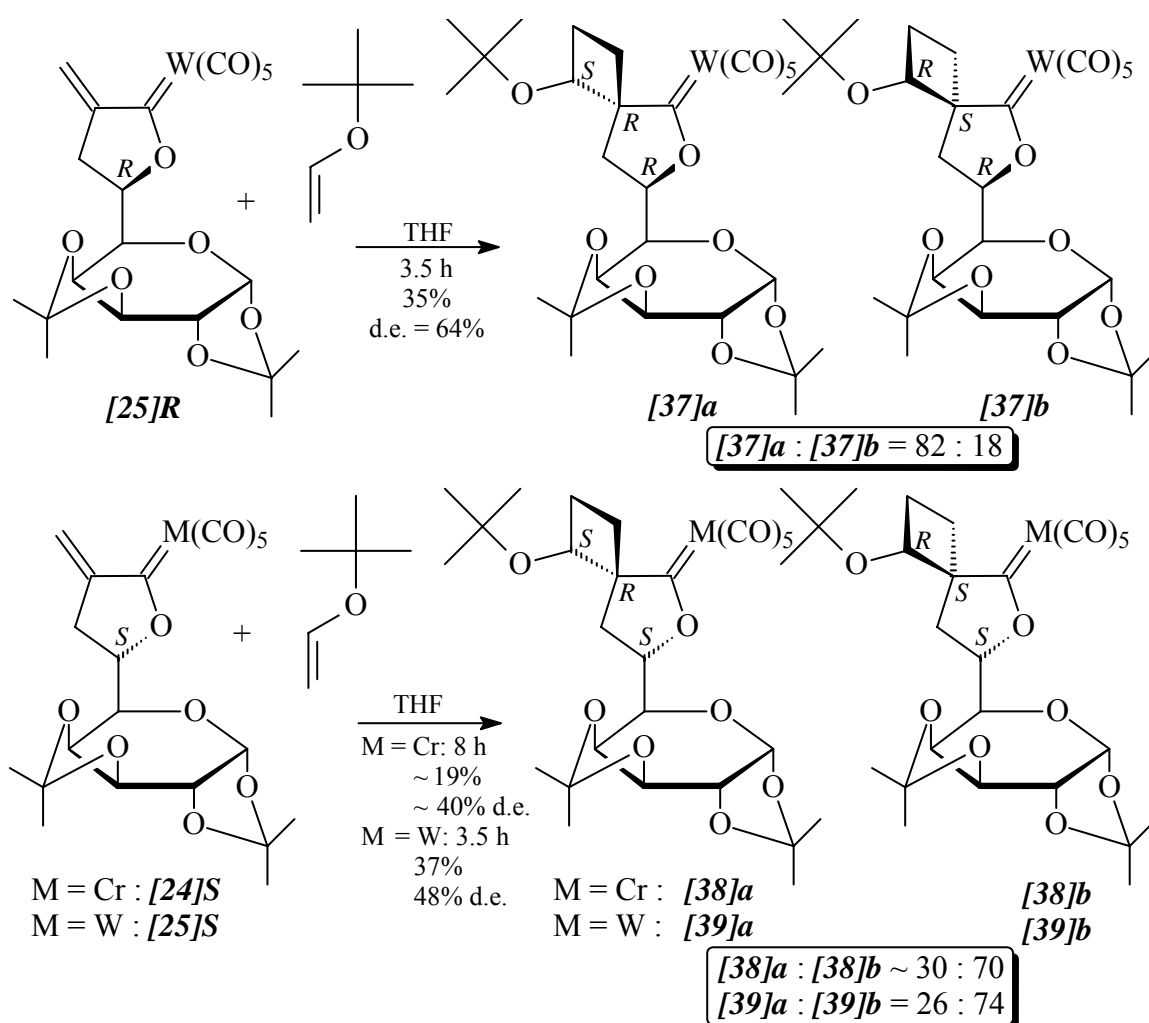


Abb. C-48: Diastereoselektive [2+2]-Cycloadditionen der α -L-5'-arabinopyranosylsubstituierten α -exo-Methylenkomplexe **[24]S** und **[25]R/S**

Als weitere Eduktverbindungen, deren Zuckerfragment über eine frei drehbare C-C-Bindung an den Oxacyclopentylidenring gebunden ist, wird der β -D-1'-

arabinopyranosylsubstituierte Komplexe **[30]** mit drei acyclischen Enolethern umgesetzt. Dabei werden die erwarteten [2+2]-Cycloadditionsprodukte **[40]** - **[42]** gebildet, allerdings mit lediglich geringen Diastereomerenüberschüssen (Abb. C-49). Nach einer ersten säulenchromatographischen Aufarbeitung erfolgt einer Trennung der Diastereomere über semipräparative HPLC; die Diastereomerenüberschüsse lassen sich daher gravimetrisch bestimmen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **[42]a** kann gezeigt werden, daß die Bildung der Hauptdiastereomere aus einem *si*-Seitenangriff des Enolethers auf die exocyclische Doppelbindung des Carbenkomplexes resultiert.

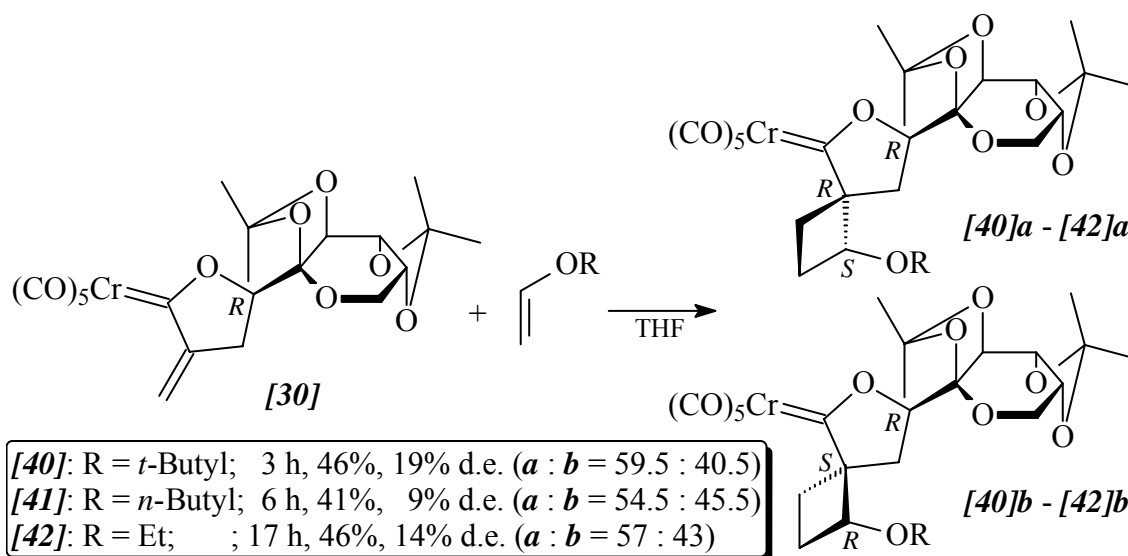


Abb. C-49: Diastereoselektive [2+2]-Cycloadditionen mit Chromkomplex **[30]**

Für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens des zu **[30]** homologen Wolframkomplexes **[31]** wird dieser aus **[17]R** synthetisiert und ohne einer säulenchromatographischen Aufarbeitung *in situ* mit verschiedenen Enolethern umgesetzt. Verglichen mit den [2+2]-Cycloadditionen von **[30]** erfolgen diese Umsetzungen unter verkürzten Reaktionszeiten sowie mit zwar höheren, allerdings nur mäßigen Diastereoselektivitäten (Abb. C-50), erneut gravimetrisch nach Trennung der Diastereomere *via* HPLC bestimmt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **[45]a** zeigt wiederum einen *si*-Seitenangriff des Enolethers bei Bildung der Hauptdiastereomere.

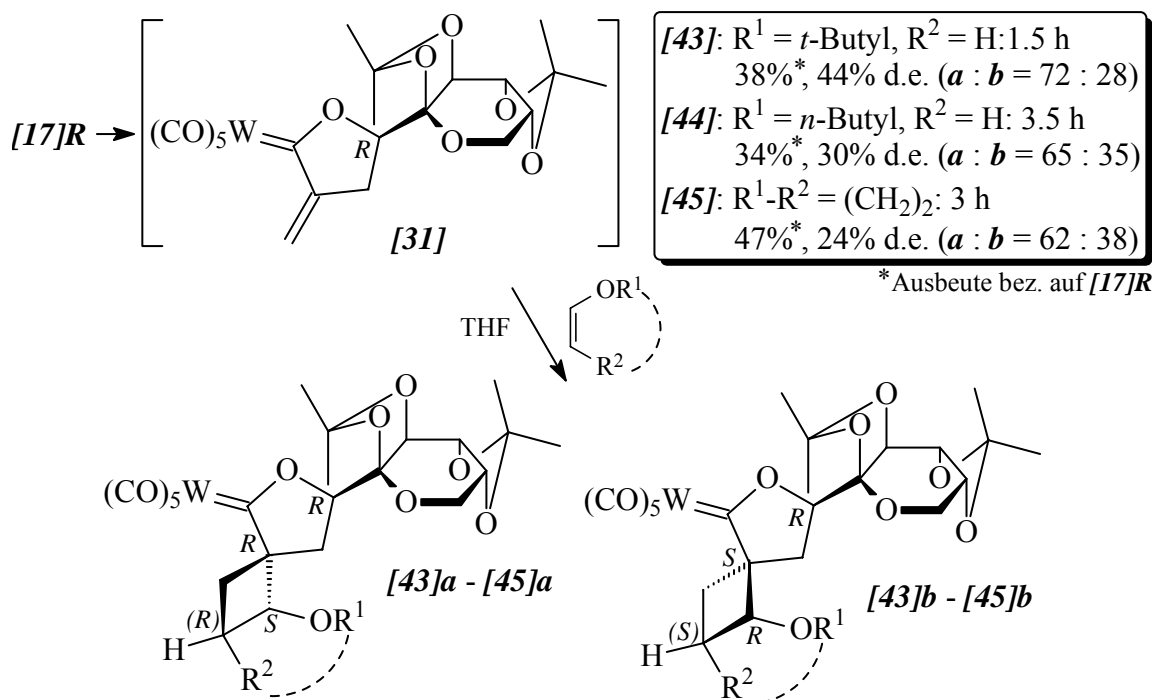


Abb. C-50: Diastereoselektive [2+2]-Cycloadditionen mit Wolframkomplex [31]

Nach Darstellung des Spiroketalglykosidchromkomplexes [12] aus Verbindung [26] wird dieser ebenfalls nicht isoliert und aufgereinigt, sondern die Lösung lediglich auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens eingengt; die Farbe der Lösung ist auch nach mehreren Stunden unverändert dunkelrot, das Dünnschichtchromatogramm zeigt ausschließlich den dem *exo*-Methylenkomplex zuzuordnenden dunkelroten Spot und somit keinerlei Zersetzung oder Veränderung der Zusammensetzung. Nach Zugabe von *tert*-Butylvinylether, *n*-Butylvinylether bzw. Dihydrofuran erfolgt nach wenigen Minuten Aufhellung der Lösung, anstelle der erwarteten Cycloaddukte wird jedoch in allen drei Fällen das metallfreie methylenverbrückte, C₂-symmetrische „Dimer“ [46] in mäßigen bis hohen Ausbeuten isoliert (Abb. C-51).

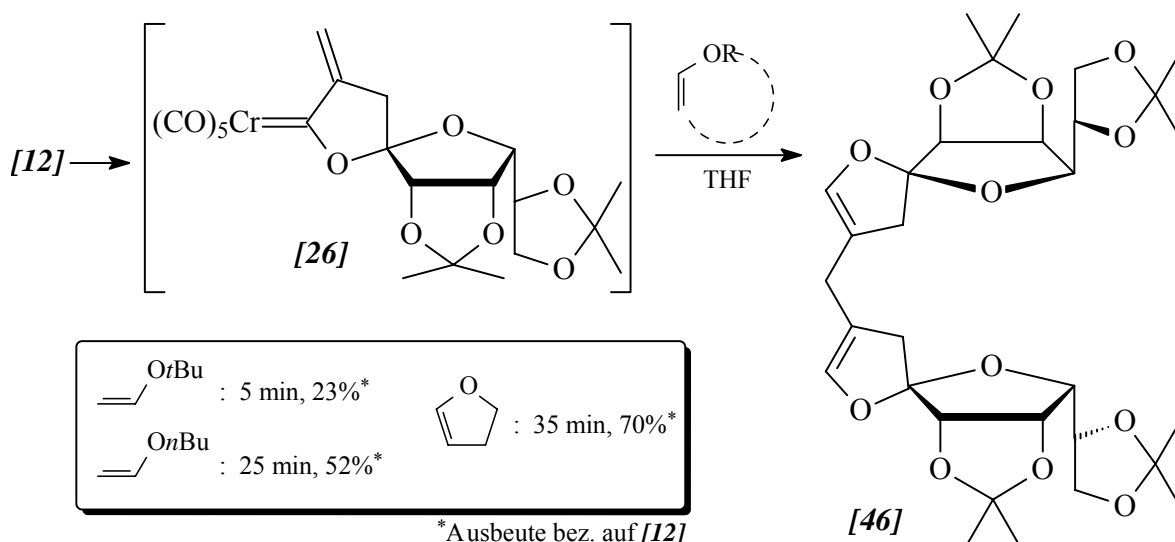


Abb. C-51: Bildung des C_2 -symmetrischen „Dimers“ [46] aus Komplex [26]

Auch wenn der Eduktkomplex [26] vor der folgenden Umsetzung isoliert wird, erhält man - sowohl in THF-Lösung als auch ohne einem weiteren Lösungsmittel - nach Zugabe von *tert*-Butylvinylether - wiederum Verbindung [36] in 32 bzw. 37% Ausbeute.

Die thermische [2+2]-Cycloaddition des Chromkomplexes [28] liefert mit Dihydrofuran in guten, mit acyclischen Enolethern in sehr guten Ausbeuten und im Vergleich zu Chromkomplex [30] kürzeren Reaktionszeiten die Trisspirocarbenkomplexe [47] - [50] (Abb. C-52). Die jeweils zwei Diastereomere lassen sich im Falle der Titelkomplexe [48] und [49] problemlos *via* normaler Säulenchromatographie trennen, für [47] sowie [50] erfolgt die Separierung wieder mittels HPLC. Die Bestimmung der Diastereoselektivitäten erfolgt gravimetrisch. Erneut ist die Bildung eines der beiden Diastereomeren nur mäßig präferiert. Anhand röntgenographischer Untersuchung von Einkristallen, die von [47]b, [48]a sowie von beiden Diastereomeren von [50] erhalten werden, kann die für die *Diels-Alder*-Reaktion dieses Carbenkomplexes mit 2,3-Dimethylbutadien (siehe Kap. C.6.1.) gemachte Annahme, daß in [28] der Kohlenhydratrest die *si*-Seite der *exo*-Methylenfunktionalität sterisch effizienter abschirmt als die *re*-Seite, bestätigt werden.

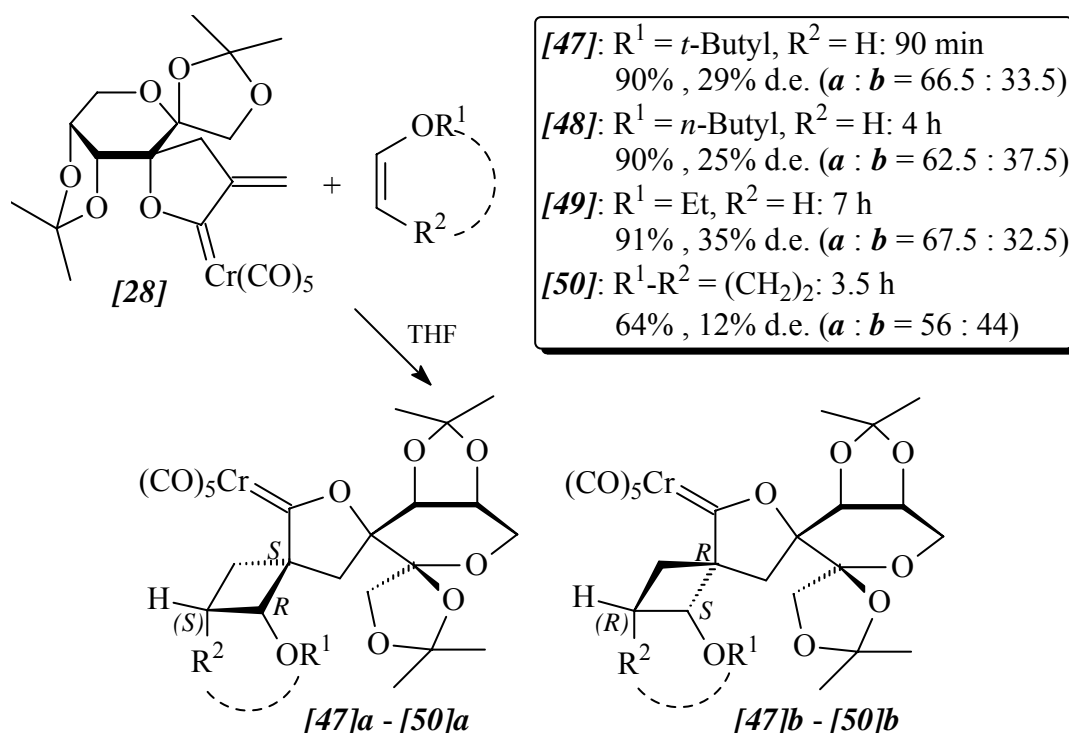


Abb. C-52: Diastereoselektive [2+2]-Cycloadditionen mit Chromkomplex [28]

Erneut führt der Wechsel des Zentralmetalls von Chrom auf Wolfram in Eduktkomplex [29] zu einer erheblichen Verkürzung der Reaktionszeiten und einer Verbesserung der Diastereoselektivitäten. Auch dieser Wolframkomplex wird aufgrund seiner geringer Stabilität bei der säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel *in situ* erzeugt und mit verschiedenen Enolethern weiter zu den Produktverbindungen [51] - [53] umgesetzt (Abb. C-53). Die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse erfolgt gravimetrisch nach Trennung der Diastereomere durch HPLC. Der bevorzugte Angriff der *re*-Seite der *exo*-Methylengruppe durch die Enolether wird erneut durch Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen der Minderdiastereomere von [51] und [53] ebenso wie des Hauptdiastereomers von [52] belegt.

Bemerkenswert ist die Stabilität besonders der neu synthetisierten Wolfram-Cycloaddukte gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. So werden Proben der Komplexe [51]a sowie [52]a über einen Zeitraum von mehreren Wochen in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur stehen gelassen, ohne daß eine Zersetzung eintritt.

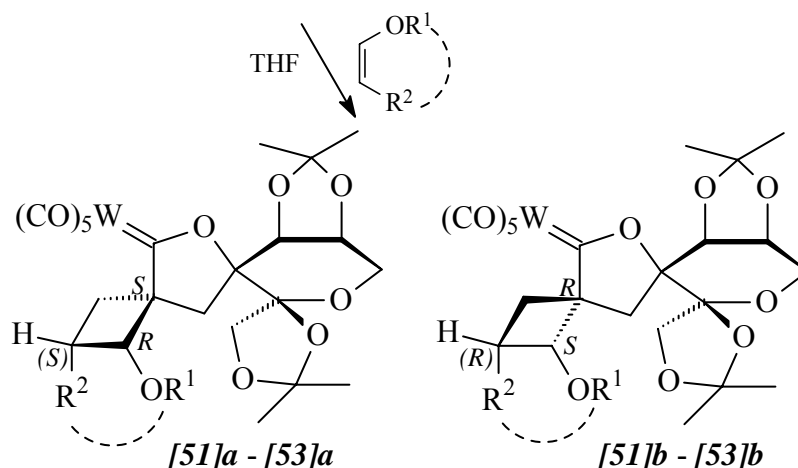
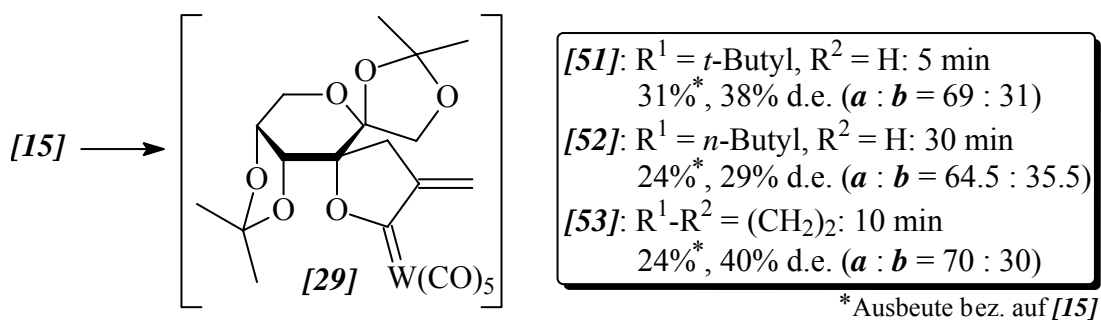


Abb. C-53: Diastereoselektive [2+2]-Cycloadditionen mit Wolframkomplex [29]

Anders als mit Alkylenolethern findet mit Trimethylsilyloxy-cyclohexen bei Raumtemperatur keine Reaktion des Chromkomplexes [20] statt. Auch bei sukzessiver Erhöhung der Reaktionstemperatur bis auf 50°C kommt es weder zu einer [2+2]-Cycloaddition noch zu einer En-Reaktion (Abb. C-54), es wird IR-spektroskopisch lediglich eine beginnende Zersetzung des Eduktkomplexes festgestellt.

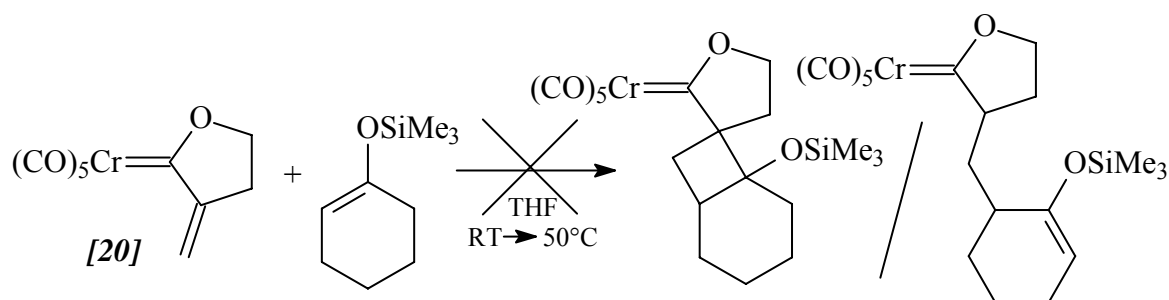


Abb. C-54: Versuch der Umsetzung von [20] mit einem cyclischen Silylenolether

4.3 Spektroskopie

4.3.1 IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der [2+2]-Cycloadditionsprodukte werden die typischen Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen beobachtet. Dabei fällt auf, daß im Vergleich mit den entsprechenden in 5-Position unsubstituierten Komplexen die Absorptionsbanden in den niedrigeren Wellenzahlenbereich verschoben sind. Dieses trifft in besonderem Maße auf die A_1^2 -Bande zu. Dieser Sachverhalt lässt sich durch eine erhöhte sterische Wechselwirkung des Ylidenliganden mit dem Pentacarbonylmetallfragment durch den Cyclobutanring erklären, welche zu einer verminderten Überlappung besonders der π -Orbitale der Metall-Carbenkohlenstoff-Doppelbindung führt. Dadurch wird die Elektronendichte am Metall erhöht und somit die Rückbindung des Metalls zum Carbonylliganden verstärkt. Diese bewirkt letztendlich eine Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im Carbonylliganden, welche sich im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der CO-Absorptionsbanden nach niedrigeren Wellenzahlen ausdrückt. Ein Vergleich der durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungslängen in den in 5-Position unsubstituierten Eduktkomplexen mit denen in den entsprechenden Cycloaddukten ist mit Chrom als Zentralmetall für [14] mit [47]a, [48]b und [50]a/b sowie für [16]R mit [42]a, mit Wolfram als Zentralmetall für [17]R mit [45]a möglich und bestätigt diese Annahme: es zeigt sich, daß im Vergleich mit den entsprechenden Eduktkomplexen die Cycloaddukte meist eine um ca. 2-3 pm verlängerte Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung besitzen, im Falle von Komplex [42]a ist die Änderung der Bindungslänge mit ca. 1 pm weniger ausgeprägt. Entsprechend ist jeweils die Bindung des Metallatoms besonders zum *trans*-ständigen Carbonylliganden verkürzt.

Einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme einer durch den Cyclobutanring hervorgerufenen sterischen Wechselwirkung des Carbenliganden mit dem Pentacarbonylmetallfragment gibt die Lage der Absorptionsbanden von Komplex [35], die, verglichen mit denen der Komplexe [36]a/b, sämtlich im höheren Wellenzahlenbereich des IR-Spektrum zu finden sind.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[35]	2065 (m)	1988 (w)	1965 (sh); 1956 (vs)	1938 (s)
[36]a/b	2062 (m)	1984 (w)	1954 (vs)	1929 (s)

Tab. C-21: Vergleich der ν_{CO} -Absorptionen der Komplexe [35] und [36]; in cm^{-1} ;
LM: PE 40/60

Auch die Länge der Alkylgruppe des Alkoxy substituents am spirocyclischen Carbenliganden kann zu leichten Differenzen führen, wie die IR-Spektren der zuckerfreien Wolframkomplexe [32] und [33] zeigen.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[32]	2070 (m)	1985 (w)	1950 (vs)	1927 (s)
[33]	2072 (m)	1985 (w)	1950 (vs)	1926 (s)

Tab. C-22: ν_{CO} -Absorptionen der Wolframkomplexe [32] und [33] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

Die Diastereomere der α -L-5'-arabinopyranosylsubstituierten Komplexe [37] - [39] unterscheiden sich jeweils nicht in ihren IR-Spektren. Die Entartung der E-Bande des Wolframkomplexes ist, anders als bei den Chromkomplexen, aufgehoben.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[37]	2069 (m)	-	1950 (vs)	1925 (s)
[38]	2062 (m)	-	1959 (sh), 1950 (vs)	1929 (s)
[39]	2069 (m)	-	1950 (vs)	1925 (s)

Tab. C-23: ν_{CO} -Absorptionen der α -L-5'-arabinopyranosylsubstituierten Komplexe [37] - [39] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

In den IR-Spektren der Diastereomeren der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Chromkomplexe treten für [40] und [42] leichte Unterschiede in den Bandenlagen der CO-Absorptionsschwingungen auf. Die Spektren der Diastereomere von [41] sowie der Wolframkomplexe [43] - [45] hingegen unterscheiden sich nicht voneinander. Bewerksenswert ist die ungewöhnlich hohe Intensität der B-Bande in den IR-Spektren von [45]a/b.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[40]a	2062 (m)	1983 (w)	1956 (vs)	1929 (s)
[40]b	2062 (m)	1984 (w)	1956 (vs)	1927 (s)
[41]a	2062 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1929 (s)
[41]b	2062 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1929 (s)
[42]a	2062 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1929 (s)
[42]b	2061 (m)	1984 (w)	1954 (vs)	1929 (s)

Tab. C-24: ν_{CO} -Absorptionen der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Chromkomplexe [40] - [42] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[43]	2069 (m)	1983 (w)	1952 (vs)	1925 (s)
[44]	2069 (m)	1983 (w)	1952 (vs)	1927 (s)
[45]	2069 (m)	1983 (m)	1952 (vs)	1927 (s)

Tab. C-25: ν_{CO} -Absorptionen der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Wolframkomplexe [43] - [45] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

Die sterische Wechselwirkung des Ylidenliganden mit dem Pentacarbonylmetallfragment scheint für die Minderdiastereomere der Chromkomplexe [47] - [50] ausgeprägter zu sein als bei den entsprechenden Hauptdiastereomeren, da die A_1^2 -Banden ersterer um jeweils 2 cm^{-1} in den niedrigeren Wellenzahlenbereich verschoben sind. Die Entartung der E-Bande

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[47]a	2064 (m)	1992 (w)	1961 (sh); 1954 (s)	1925 (s)
[47]b	2064 (m)	1990 (w)	1959 (sh); 1952 (s)	1923 (s)
[48]a	2064 (m)	1990 (w)	1961 (sh); 1950 (s)	1929 (s)
[48]b	2064 (m)	1990 (w)	1961 (sh); 1952 (s)	1927 (s)
[49]a	2064 (m)	1990 (w)	1961 (sh); 1950 (s)	1929 (s)
[49]b	2064 (m)	1992 (w)	1961 (sh); 1952 (s)	1927 (s)
[50]a	2064 (m)	1990 (w)	1961 (sh); 1952 (s)	1929 (s)
[50]b	2064 (m)	1990 (w)	1959 (sh); 1950 (s)	1927 (s)

Tab. C-26: ν_{CO} -Absorptionen Chromkomplexe [47] - [50] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

ist jeweils aufgehoben, offensichtlich eine Auswirkung der im Vergleich zu z. B. den Komplexen [40] - [42] größeren Nähe des Zuckersubstituenten zum Metallfragment. Bei den homologen Wolframkomplexen ist dagegen nur im Fall von [51] ein Unterschied von zwei Wellenzahlen bei den A_1^2 -Banden zu verzeichnen, eine Aufhebung der Entartung der E-Bande tritt nur in den Spektren der Minderdiastereomere von [52] und [53] auf.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[51]a	2071 (m)	1988 (w)	1954 (vs)	1923 (s)
[51]b	2071 (m)	1988 (w)	1952(vs)	1921 (s)
[52]a	2071 (m)	1988 (w)	1950 (vs)	1925 (s)
[52]b	2071 (m)	1988 (w)	1956 (vs); 1950 (sh)	1925 (s)
[53]a	2071 (m)	1990 (w)	1950 (vs)	1925 (s)
[53]b	2071 (m)	1988 (w)	1956 (vs); 1950 (sh)	1925 (s)

Tab. C-27: ν_{CO} -Absorptionen Wolframkomplexe [47] - [50] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

4.3.2 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Aufgrund der schnellen Zersetzung in Lösung ist eine verlässliche NMR-spektroskopische Analyse von [38] nicht möglich. Vom Titelkomplex [36] werden nur äußerst schlecht aufgelöste 1H -NMR-Spektren erhalten, so daß für diesen Komplex nur das ^{13}C -NMR-Spektrum für eine Analyse herangezogen wird.

In den 1H -NMR-Spektren der übrigen Produkte werden alle erwarteten Protonen detektiert; die Zuordnung der Signale erfolgt mit Hilfe von CH-COSY- und HH-COSY- sowie DEPT-135-Experimenten.

Die markantesten Protonensignale des 6-Oxaspiro[3.4]oct-5-ylidenliganden⁴⁰⁶ der [2+2]-Cycloaddukte sind die der H-Atome an den C-Atomen C-1, C-3, C-7 und C-8 (Abb. C-55).

⁴⁰⁶ aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier für alle beschriebenen [2+2]-Cycloadditionsprodukte eine einheitliche Nummerierung der Atome vorgenommen; diese stimmt für die Komplexe [45], [50] sowie [53] nicht mit der in Kapitel D verwendeten Bezifferung der IUPAC-Nomenklatur überein.

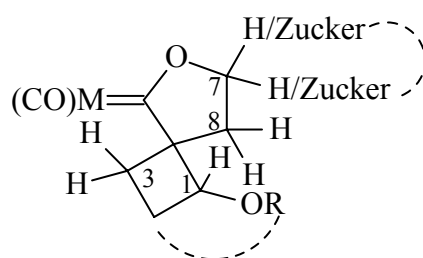


Abb. C-55: Protonen mit besonders charakteristischen Signalen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der [2+2]-Cycloaddukte

Zur Interpretation vicinaler Kopplungskonstanten z.B. der Vierring-Protonen kann die *Karplus-Conroy*-Gleichung herangezogen werden, die eine Beziehung zwischen der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante und dem Interplanarwinkel zwischen den beteiligten CH-Bindungen herstellt.⁴⁰⁷

Wie bereits anhand der Spektren der zuckerfreien Komplexe [32] und [33] deutlich wird, kommt es zwischen den Signalen der Protonen an den Methylengruppen C-3 und C-8 zu besonders starken Verschiebungsdifferenzen, und in einigen Fällen ist eine $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung von ca. 1 Hz zwischen den Protonen H-1 und H-3a zu erkennen.

	H-1	H-3a	H-3b	H-7a	H-7a	H-8a	H-8b
[32]	4.58, dpt	1.73, dddd	2.56, ddd	4.72, dpt	4.85, ddd	1.86, ddd	2.56, ddd
[33]	4.59, dpt	~1.73, m	~2.54, m	4.71, dpt	4.82, ddd	1.85, ddd	2.55, ddd

Tab. C-28: Charakteristische ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe [32] und [33]; LM: CDCl_3

Die von den Zuckersubstituenten der kohlenhydratfunktionalisierten Carbenkomplexe herrührenden Protonenresonanzen entsprechen weitgehend denen der Eduktkomplexe. Auf die Resonanzen der Protonen des 6-Oxaspiro[3.4]octangerüsts in den beiden Diastereomeren eines Komplexes hingegen nimmt der Zuckerrest aufgrund unterschiedlicher sterischer Wechselwirkungen auch stark unterschiedlichen Einfluß.

So sind, verglichen mit den Signalen der entsprechenden Minderdiastereomere, in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Hauptdiastereomere der Wolframkomplexe [37] und [39] die der Protonen H-7 und besonders H-1 im höheren, die der Protonen H-8a/b hingegen im

⁴⁰⁷ Zur Verwendung dieser Gleichung bei Vierringverbindungen: E. B. Whipple, G. R. Ewaega *Organic Magnetic Resonance* **1970**, 2, 1.

tiefere Feld zu finden; die Verschiebungsdifferenzen der Protonensignale von H-3a und H-3b sind wesentlich höher. Während die Resonanz des Protons H-1 in den Hauptdiastereomeren ungefähr dem der zuckerfreien Komplexe [32] und [33] entspricht und somit keine besondere Beeinflussung dieses H-Atoms durch den Kohlenhydratsubstituenten erkennen läßt, ist die starke Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals im Spektrum der Minderdiastereomere von bis zu 1 Hz Ausdruck einer wesentlich größeren sterischen Wechselwirkung.

	H-1	H-3a	H-3b	H-7	H-8a	H-8b
[37]a	4.74, pt	1.59, dpt	2.76, dpt	5.10, dpt	2.09, dd	2.88, dd
[37]b	5.26, pt	~1.70, m	~2.16, m	5.48, ddd	1.83, dd	2.62, dd
[39]a	4.49, pt	1.74, dpt	2.77, dpt	5.01, ddd	~2.06, m	2.94, dd
[39]b	5.51, pt	~1.70, m	~2.16, m	5.06, pq	2.06, dd	2.39, dd

Tab. C-29: Vergleich der ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe [37]a/b sowie [39]a/b; LM: C_6D_6 für [37]a/b, CDCl_3 für [39]a/b

	H-1	H-3a	H-3b	H-7	H-8a	H-8b
[40]a	4.72, ddd	~1.49, m	2.88, ddd	5.19, dd	2.13, dd	3.09, dd
[40]b	5.42, pt	~1.22, m	2.14, dpt	5.06, dd	1.95, dd	2.89, dd
[41]a	4.57, pt	~1.44, m	2.83, ddd	5.19, dd	2.13, dd	2.95, dd
[41]b	5.07, pt	~1.33, m	~2.24, m	5.14, dd	1.83, dd	2.69, dd
[42]a	4.53, dpt	~1.45, m	2.82, ddd	5.17, dd	2.12, dd	2.94, dd
[42]b	~5.03, m	~1.17, m	~2.26, m	5.15, dd	1.81, dd	2.71, dd
[43]a	4.72, dd	~1.49, m	2.75, ddd	5.19, dd	2.16, dd	3.06, dd
[43]b	5.30, pt	~1.24, m	2.10, dpt	5.07, dd	1.93, dd	2.89, dd
[44]a	4.56, pt	~1.50, m	2.69, ddd	5.21, pt	2.17, dd	2.89, dd
[44]b	4.98, ddd	~1.25, m	2.13, dpt	5.12, dd	1.82, dd	2.69, dd
[45]a	4.65, dd	1.13, dd	3.01, ddd	5.11, dd	1.96, dd	2.52, dd
[45]b	5.05, dd	0.93, dd	2.67, ddd	5.08, pt	1.52, dd	2.79, dd

Tab. C-30: Charakteristische ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe [40] - [45]; LM: C_6D_6

Diese Überlegungen lassen sich ebenso auf die Diastereomerenpaare der im folgenden behandelten Komplexe übertragen. So treten erneut wesentliche Unterschiede in den ^1H -NMR-Spektren der Diastereomere der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Komplexe [40] - [45] (Tab. C-30) auf. Im Falle eines *tert*-Butoxysubstituenten am C-1 sind diese Differenzen besonders groß; die Resonanzen der Protonen H-8a/b des Komplexes [45]b besitzen eine besonders große Differenz von nahezu 1.3 ppm.

Die charakteristischen ^1H -NMR-Werte der Trisspirokomplexe [47] - [53] verhalten sich analog und sind in Tab. C-31 aufgeführt; hier sind die Unterschiede der chemischen Verschiebungen der Signale von H-8a und H-8b besonders markant. In den Spektren der Wolframkomplexe (außer dem von [52]b) sind wieder $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen H-1 und H-3a ([51]a/b sowie [51]a, ca. 0.8 - 0.9 Hz) bzw. H-3b ([53]a/b, ca. 2.2 - 2.4 Hz) zu erkennen.

	H-1	H-3a	H-3b	H-8a	H-8b
[47]a	4.89, pt	1.60, dpt	2.93, ddd	2.29, d	2.35, d
[47]b	5.31, pt	~1.56, m	2.62, dpt	1.53, d	3.06, d
[48]a	4.82, pt	1.61, dpt	2.73, dpt	1.98, d	2.39, d
[48]b	5.09, ddd	~1.49, m	2.49, ddd	1.43, d	2.90, d
[49]a	4.79, pt	1.60, dpt	2.73, dpt	1.96, d	2.39, d
[49]b	5.06, dd	~1.47, m	2.50, dpt	1.39, d	2.90, d
[50]a	4.82, dd	1.16, dd	3.15, ddd	1.96, d	2.08, d
[50]b	5.12, d	~1.09, m	3.02, dd	1.30, d	2.72, d
[51]a	4.88, ddd	1.60, dddd	2.80, ddd	2.25, d	2.37, d
[51]b	5.22, ddd	1.60, dddd	2.49, dpt	1.55, d	3.00, d
[52]a	4.80, ddd	1.64, dddd	2.66, dpt	1.97, d	2.42, d
[52]b	5.01, pt	1.58, dpt	2.38, dpt	1.48, d	2.82, d
[53]a	4.80, dd	1.13, dd	3.07, ddd	1.91, d	2.13, d
[53]b	5.07, dd	1.11, dd	2.92, ddd	1.33, d	2.69, d

Tab. C-31: Ausgewählte ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe [47] - [53]; LM: C_6D_6

Das Fehlen eines spirocyclisch gebundenen Ringes am C-5 des 2-Oxacyclopentylidenringes in den Komplexen [35]a/b schlägt sich in einer lediglich geringen Verschiebungsdifferenz der Signale für H-4a und H-4b nieder. Dagegen

unterscheiden sich die Resonanzen der Protonen der Methylenbrücke um ca. 1.4 bzw. 1.3 ppm. In einigen Multipletts lassen sich - mit Kopplungskonstanten zwischen ca. 0.5 und 2.0 Hz - $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen zwischen diesen beiden Protonen, denen am C-4'' sowie dem olefinischen Proton H-2'' erkennen. Der größte Unterschied in den Spektren beider Diastereomere stellt die chemische Verschiebung des Protons H-5 dar. Signifikante ^1H -NMR-Werte dieser Komplexe finden sich in Tab. C-32.

	H-3	H-4a	H-4b	H-5	Ha _{Methylenbrücke}	Hb _{Methylenbrücke}
[35]a	4.27, ddd	1.07, ddd	1.28, ddd	3.48, dddd	1.54, ddd	2.90, ddd
[35]b	4.05, dpt	1.10, ddd	~1.40, m	2.84, dddd	2.03, dd	3.31, ddpq
	H-4'	H-2''	H-4''a	H-4''b	H-5''	H-4'''
[35]a	3.66, dpt	5.75, dpq	2.33, ddpt	2.41, ddd	4.38, dpt	3.90, dpt
[35]b	3.71, dpt	5.82, dpq	2.40, dddd	2.46, dddd	4.40, dpt	3.99, dpt

Tab. C-32: Charakteristische ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der beiden Diastereomere **[35]a/b**; LM: C_6D_6

Durch die C_2 -Symmetrie des Molekülgerüsts der metallfreien Verbindung **[46]** sind jeweils zwei Protonen chemisch äquivalent. Dies findet auch im ^{13}C -NMR eine Entsprechung in Form des - mit Ausnahme des Signals für die Methylenbrücke - halbierten Signalsatzes. Die Protonensignale der Dihydrofuranringe sowohl der Methylenbrücke werden im erwarteten Bereich gefunden und sind in Tab. C-33 aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Methylenbrücke unterscheiden sich - aufgrund der erwähnten chemischen Äquivalenz - nicht voneinander, wohl aber die der diastereotopen H-Atome an den C-4-Atomen. Zwischen den Atomen H-5, H-4a/b und den Brückenatomen treten im Spektrum gut erkennbare $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen auf. Die Resonanzen der Wasserstoffatome der spirocyclisch gebundenen Kohlenhydratsubstituenten entsprechen in etwa denen im Eduktkomplex.

H-2	H-4a	H-4b	H _{Methylenbrücke}
5.95, dpt	2.59, ddpt	3.07, ddpt	~2.47, m

Tab. C-33: Ausgewählte ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten von **[46]**; LM: C_6D_6

Die im Vergleich zu den in 5-Position unsubstituierten Eduktkomplexen durch sterische Wechselwirkungen zwischen Pentacarbonylmetallfragment und Carbenliganden der [2+2]-Cycloaddukte hervorgerufene verlängerte Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und der damit verbundenen verringerten (d→p)π-Rückbindung vom Metall zum Ylidenkohlenstoff führt zu geringeren Elektronendichte an den Carbenkohlenstoffatomen. Somit sind in den ¹³C-NMR-Spektren der Cycloaddukte die Signale dieser Atome im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen der in 5-Position unsubstituierten Eduktkomplexe um ca. 4 ppm bei den Chromkomplexen, um etwa 7 ppm bei den Wolframkomplexen tieffeldverschoben. Die Polarisierbarkeit der am Kohlenstoffatom C-1 gebundenen Alkoxygruppe - früher fälschlicherweise als „+I-Effekt“ bezeichnet - hat einen bedeutenden Einfluß auf die Resonanz dieses Atoms, was besonders beim Vergleich der *tert*-Butyloxy-substituierten Komplexe mit den *n*-Butoxy- und Ethoxy-substituierten Analoga deutlich wird. Für die chromhaltigen Cyclobutanderivate sind in Tab. C-34, für die wolframhaltigen in Tab. C-35 ausgewählte ¹³C-NMR-Verschiebungen aufgelistet.

	C-1	C-3	C-4	C-8	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
[36]a*	70.23	28.90/30.33	80.40	23.71	216.55	223.12	347.84
[36]b*	68.77	30.58/30.97	79.25	24.38	216.44	222.94	347.94
[40]a	70.79-71.12	29.14/31.30	80.21	25.86	217.21	222.90	348.96
[40]b	68.68-71.37	30.80	79.95	27.23/27.86	217.07	222.76	349.19
[41]a	78.55	26.37	80.02	28.78	217.17	222.93	348.44
[41]b	76.80	27.18-27.59	79.16	27.18-27.59	217.04	222.81	348.58
[42]a	78.42	26.10	80.05	28.89	217.15	222.95	348.44
[42]b	76.76	27.22-27.55	79.24	27.22-27.55	217.03	222.82	348.63
[47]a	69.96	27.75	80.63	32.41	217.03	223.22	347.70
[47]b	69.21	30.49	79.79	33.48	216.96	222.99	348.16
[48]a	77.79	29.36	79.76	32.33	216.80	223.06	347.94
[48]b	76.09/76.43	29.70	79.08	32.05/33.62	216.84	223.00	347.53
[49]a	77.71	29.31	79.91	32.38	216.83	223.11	347.91
[49]b	76.25/76.77	29.95	79.18	33.77	216.83	223.01	347.48
[50]a	81.50	34.98	76.77	34.37	216.71	222.84	348.47
[50]b	81.35	37.62	75.50	35.69	216.65	222.65	348.08

Tab. C-34: Ausgewählte ¹³C-Verschiebungen der durch [2+2]-Cycloaddition erhaltenen Chromcarbenkomplexe in ppm; LM: C₆D₆ (* CDCl₃)

Bei Angabe zweier Werte bzw. eines Verschiebungsbereiches ist keine eindeutige Zuordnung eines Signals zu dem Kohlenstoffatom möglich.

	C-1	C-3	C-4	C-8	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
[32] [*]	77.12	25.21	80.19	27.21	197.17	203.17	320.73
[33] [*]	76.92	25.12	80.32	27.23	197.16	203.13	320.75
[37]a	70.56	28.63/30.87	82.71	26.20	197.79	203.50	320.38
[37]b	69.70-71.36	30.33/32.52	81.33	26.28	197.76	203.07	321.08
[39]a [*]	69.87-70.79	29.84/30.54	81.56	24.63	197.17	203.76	319.56
[39]b [*]	70.45-70.94	28.12/30.97	79.83	26.20	197.06	203.46	320.88
[43]a	71.09	28.43/30.93	81.69	26.50	197.86	202.50	324.23
[43]b	69.21-70.99	30.23	81.19	27.49/27.82	197.76	202.31	323.99
[44]a	78.94	27.26	81.16	28.02	197.80	202.69	323.35
[44]b	77.33	26.83-31.95	80.17	26.83-31.95	197.69	202.58	323.15
[45]a	81.50	33.72	76.73	29.34	197.68	202.20	324.78
[45]b	81.71	35.81	76.21	29.51	197.66	202.12	324.74
[51]a	70.13	28.48	82.10	31.92	197.48	202.89	322.44
[51]b	69.53	30.61	80.75	32.81	197.65	202.82	322.97
[52]a	78.50	29.95	80.81	31.82	197.47	202.95	322.66
[52]b	76.65	29.60	80.16	33.16	197.60	202.87	322.15
[53]a	81.61	35.50	76.87	34.11	197.43	202.50	323.23
[53]b	81.86	37.83	76.03	35.31	197.42	202.40	322.40

Tab. C-35: Ausgewählte ¹³C-Verschiebungen der durch [2+2]-Cycloaddition erhaltenen Wolframcarbenkomplexe in ppm; LM: C₆D₆ (* CDCl₃)

Da in den Komplexen [35]a/b die sterischen Wechselwirkung zwischen Ylidenkomplex und Pentacarbonylchromfragment wesentlich geringer sind als in den oben besprochenen Cyclobutanderivaten, sind in ihren ¹³C-NMR-Spektren die Signale der Carbenkohlenstoffatome nicht so stark tieffeldverschoben. Ausgewählte ¹³C-NMR-Daten dieser Verbindungen finden sich in Tab. C-36. Auffällig ist die starke Hochfeldverschiebung des kohlenhydratsubstituierten Kohlenstoffatoms C-5'' im Dihydrofuranring im Vergleich zum entsprechenden Atom C-3 des 2-Oxacyclopentylidencyclus.

	C-3	C-4	C-5	C _{Methylenbrücke}	C2''	C-3''
[35]a	97.14	27.11	69.31	29.63	142.02	109.59
[35]b	97.92	27.52	70.08	31.19	141.54	109.59
	C-4''	C-5''	cis-CO	trans-CO	Carben-C	
[35]a	33.63	81.93	216.91	223.35	346.94	
[35]b	34.56	82.12	217.06	223.26	347.07	

Tab. C-36: Ausgewählte ¹³C-Verschiebungen der Komplexe **[35]a/b**; LM: C₆D₆

Im in C₆D₆ aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum des C₂-symmetrischen **[46]** treten im Bereich zwischen 109 und 118 ppm die vier Signale der quartären C-Atome C-5, C-3' und C-2'' sowie des olefinischen C-3 auf; eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Die Signale der Kohlenstoffatome C-2 und C-4 liegen bei 139.09 bzw. 37.68, das der Methylenbrücke bei 23.13 ppm.

4.3.3 Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren aller [2+2]-Cycloaddukte sowie der Komplexe **[35]a/b** und **[46]** werden die Molekülionenpeaks detektiert, von denen hochaufgelöste Massenspektren aufgenommen werden. Bei den Pentacarbonylcarbenkomplexen findet jeweils eine sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden statt, bei den Zuckercarbenen kann die erste Fragmentierung jedoch auch die Abspaltung einer Methylgruppe aus den Kohlenhydratsubstituenten darstellen. Weiterhin gehen die Spirocyclobutane unter dem Bedingungen der EI-Massenspektrometrie eine [2+2]-Cycloreversion unter Abspaltung des Enolethers ein, analog den in früheren Arbeiten gemachten Beobachtungen und ähnlich der in den Massenspektren von Cyclohexenderivaten zu beobachtenden Retro-Diels-Alder-Reaktion⁴⁰⁸ (siehe dazu auch Kap. C.6.3.3).

⁴⁰⁸ Übersicht: F. Turaček, V. Hanuš *Mass Spectrom. Rev.* **1984**, 3, 85.

4.4 Röntgenstrukturanalyse

Entsprechend dem in Kap. C.2.4 beschriebenen Verfahren werden Einkristalle der Komplexe *[42]a*, *[45]a*, *[47]b*, *[48]a*, *[50]a*, *[50]b*, *[51]b*, *[52]a* und *[53]b* erhalten.

4.4.1 Kristallstrukturen der β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Komplexe *[42]a* und *[45]a*

Beide Komplexe kristallisieren in Form gelber, orthorhombischer Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Die Elementarzelle beinhaltet jeweils 4 Moleküle.

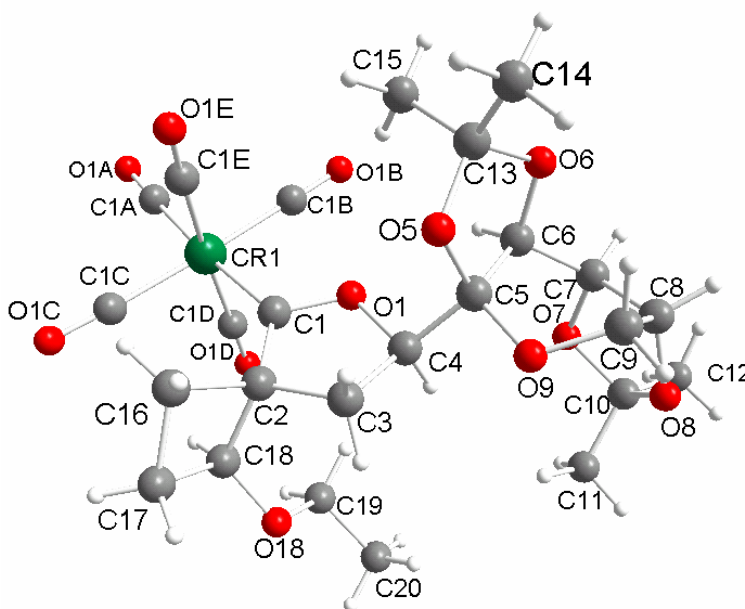


Abb. C-56: Struktur von *[42]a* im Kristall

Im Vergleich zu den in 5-Position unsubstituierten Carbenkomplexen *[16]R* bzw. *[17]R* ist die Metall-Carbenkohlenstoffatom-Bindungslänge um ca. 1 ppm in *[42]a* bzw. um ca. 2 ppm in *[45]a* verlängert. Der Betrag des Torsionswinkels C1E-Metall-C1-O1 ist für den Chromkomplex mit 3.66° mit dem des Eduktkomplexes vergleichbar, hat sich im Wolframkomplex hingegen von 2.36° auf 10.17° erhöht.

Die Konformation des durch [2+2]-Cycloaddition gebildeten Cyclobutanringes⁴⁰⁹ im ethoxysubstituierten Komplex *[42]a* ist nicht planar, vielmehr ist der Ring dachförmig,

⁴⁰⁹ Übersichten über Konformationen von Vierring-Verbindungen: J.-M- Conia *Ind. Chim. Belge* **1966**, 31, 981.

wobei der Verdrillungswinkel zwischen zwei gegenüberliegende C-C-Bindungen 17-18° beträgt. Im Komplex **[45]a** dagegen ist der Vierring nahezu planar, durch die Seitenverknüpfung mit dem Tetrahydrofuranring ist die Bindungslänge C17-C18 im Vergleich mit der im Chromkomplex um ca. 4 ppm verlängert, während die Bindungslängen der übrigen C-C-Bindungen des Cyclobutanringes sich in beiden Komplexen nur unwesentlich unterscheiden.

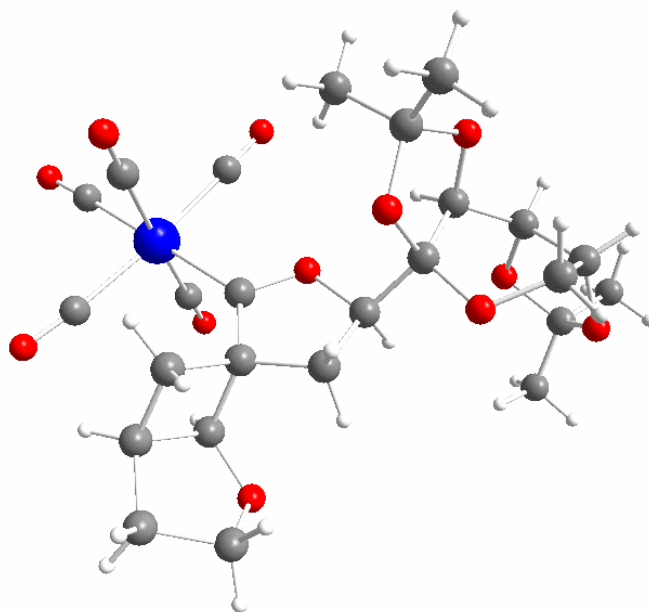


Abb. C-57: Struktur von **[45]a** im Kristall

Die Bindungslängen und Bindungs- sowie Torsionswinkel im Kohlenhydratsubstituenten ebenso wie im 2-Oxacyclopentylidenring beider Komplexe unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und ähneln auch den Werten in den Eduktkomplexen **[16]R** und **[17]R**. Alle drei Fünfringe liegen in einer Envelope-Konformation vor: der 2-Oxacyclopentylidenring in einer praktisch unverzerrten E_3 -, der über C4-C5-seitenverknüpfte [1,3]Dioxolanring in einer leicht verdrillten 0E -, und der zweite [1,3]Dioxolanring in einer leicht verdrillten ${}^{10}E$ -Envelope-Konformation. Dabei ist C3 in **[42]a** um ca. 11° (in **[45]a**: 9°), O6 um ca. 20° (20°) und C10 um ca. 16° (20°) aus der jeweiligen Ebene herausgedreht. Die Konformation des Pyranoseringes lässt sich erneut am sinnvollsten als 7S_9 -Skew-Konformation beschreiben, mit C7 um ca. 20° (19°) oberhalb und C9 um ca. 31° aus der von O9-C5-C6-C8 (Torsionswinkel: 0.5° bzw. 1.7°) aufgespannten Ebene herausneigend.

Bindung	[42]a ^{*1} B.-länge	[45]a ^{*2} B.-länge	Bindung	[42]a ^{*1} B.-länge	[45]a ^{*2} B.-länge
M-C1	2.027(1)	2.181(6)	C1-C2	1.499(2)	1.503(7)
M-C1A	1.895(1)	2.018(6)	C2-C16	1.557(2)	1.555(8)
M-C1B	1.905(1)	2.058(7)	C2-C18	1.592(2)	1.598(7)
M-C1C	1.912(1)	2.031(7)	C16-C17	1.552(2)	1.548(7)
M-C1D	1.900(2)	2.030(7)	C17-C18	1.525(2)	1.564(7)
M-C1E	1.905(2)	2.075(7)	C18-O18	1.398(2)	1.410(6)
C1-O1	1.321(2)	1.329(6)	O18-C19	1.435(2)	1.444(6)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-37: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen [41]a und [45]a in [Å]

Bindung	[42]a ^{*1} B.-winkel	[45]a ^{*2} B.-winkel	Bindung	[42]a ^{*1} B.-winkel	[45]a ^{*2} B.-winkel
M-C1-O1	118.09(8)	118.1(4)	C1-C2-C18	114.37(10)	112.5(5)
M-C1-C2	133.07(9)	133.1(4)	C2-C16-C17	89.89(9)	92.2(5)
O1-C1-C2	108.81(10)	108.8(5)	C2-C18-C17	89.57(9)	90.0(4)
C1-C2-C3	105.88(9)	105.8(5)	C16-C17-C18	86.29(9)	89.6(5)
C1-C2-C16	120.02(10)	118.4(5)	C16-C2-C18	86.29(9)	88.1(4)
C3-C2-C16	114.75(10)	118.4(5)	C2-C18-O18	117.86(11)	114.6(4)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-38: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen [41]a und [45]a in [°]

Bindung	[42]a ^{*1} T.-winkel	[45]a ^{*2} T.-winkel	Bindung	[42]a ^{*1} T.-winkel	[45]a ^{*2} T.-winkel
M-C1-C2-C3	-172.64(9)	-173.9(4)	C2-C16-C17-C18	-17.90(10)	2.2(4)
M-C1-C2-C16	-40.80(16)	-40.6(8)	C2-C18-C17-C16	-17.49(10)	2.2(4)
M-C1-C2-C18	59.56(15)	58.6(7)	C17-C18-C2-C16	17.47(10)	-2.1(4)
C2-C1-O1-C4	-2.21(13)	0.7(6)	C18-C2-C16-C17	17.15(9)	-2.2(4)
C1-C2-C16-C17	133.27(11)	112.0(5)	C6-C5-O5-C13	-8.16(13)	-7.7(5)
C1-C2-C18-C17	-138.88(11)	-115.1(5)	O7-C7-C8-O8	9.86(15)	7.4(6)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-39: Ausgewählte Torsionswinkel in den Verbindungen [41]a und [45]a in [°]

4.4.2 Kristallstrukturen der Trisspirokomplexe [47]b, [48]a, [50]a, [50]b, [51]b, [52]a und [53]b

Alle Komplexe kristallisieren in Form gelber, orthorhombischer Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Im Kristall von [50]a finden sich zwei variierende Strukturen (im folgenden als [50]a-1 und [50]a-2 bezeichnet), in der Elementarzelle befinden sich acht Moleküle. Die Elementarzellen der anderen Komplexkristalle beinhalten jeweils 4 Moleküle.

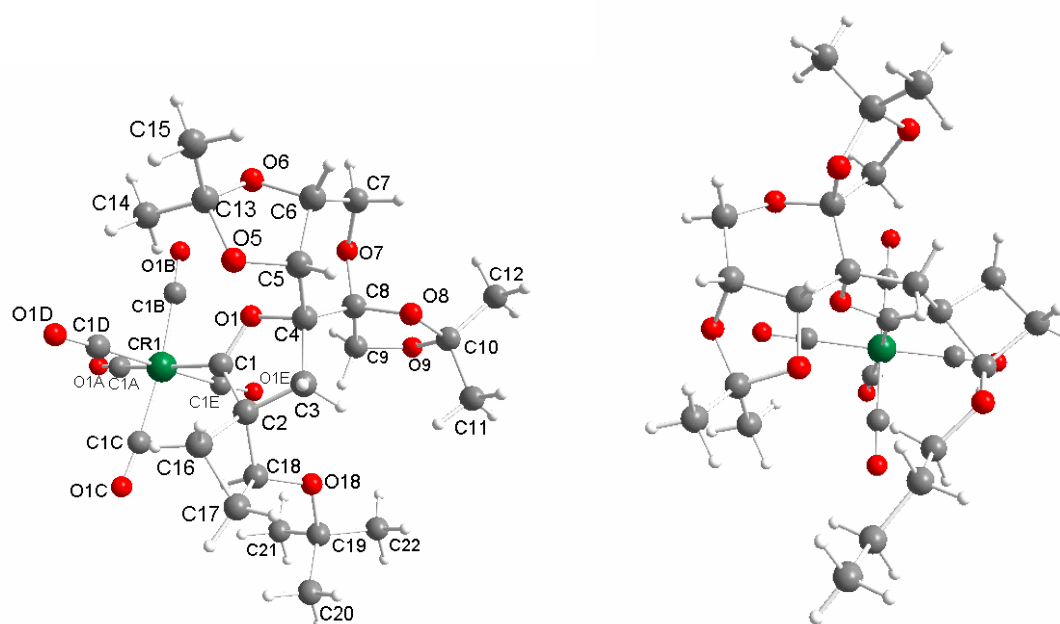


Abb. C-58: Strukturen der Chromkomplexe [47]b (links) und [48]a im Kristall

Verglichen mit der Bindungslänge der Chrom-Carbenkohlenstoffbindung in Titelkomplex [14] ist die entsprechende Bindung in den chromhaltigen Spirocyclobutankomplexen um ca. 2 -3 ppm verlängert - offensichtlich, wie bereits in Kap. C.4.3.1 beschrieben, das Resultat einer erhöhten sterischen Wechselwirkung zwischen Pentacarbonylmetallfragment und Ylidenliganden. Daraus resultiert direkt eine entsprechende Verkürzung der Bindung zwischen Metall und *trans*-Carbonylliganden - in der Struktur von [47]b mit ca. 4 ppm Unterschied besonders markant. Dazu wiederum paßt, daß im IR-Spektrum dieses Komplexes die A_1^2 -Bande mit 1923 cm^{-1} einen niedrigeren Wert aufweist als die entsprechenden Banden aller anderen im Kapitel C.4 besprochenen [2+2]-Cycloadditionsprodukte.

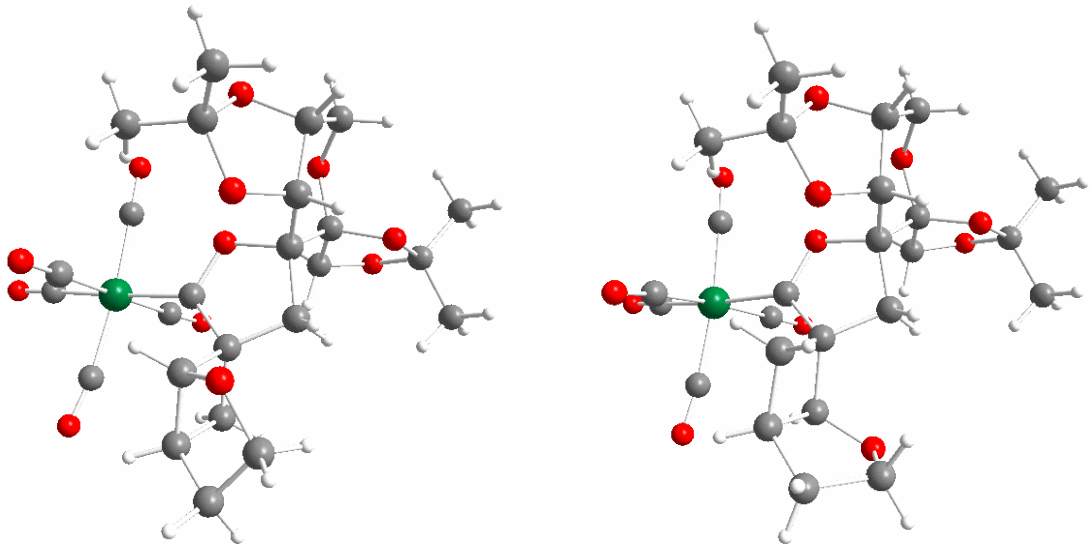


Abb. C-59: Strukturen der diastereomeren Komplexe [50]a-1 (links) und [50]b im Kristall

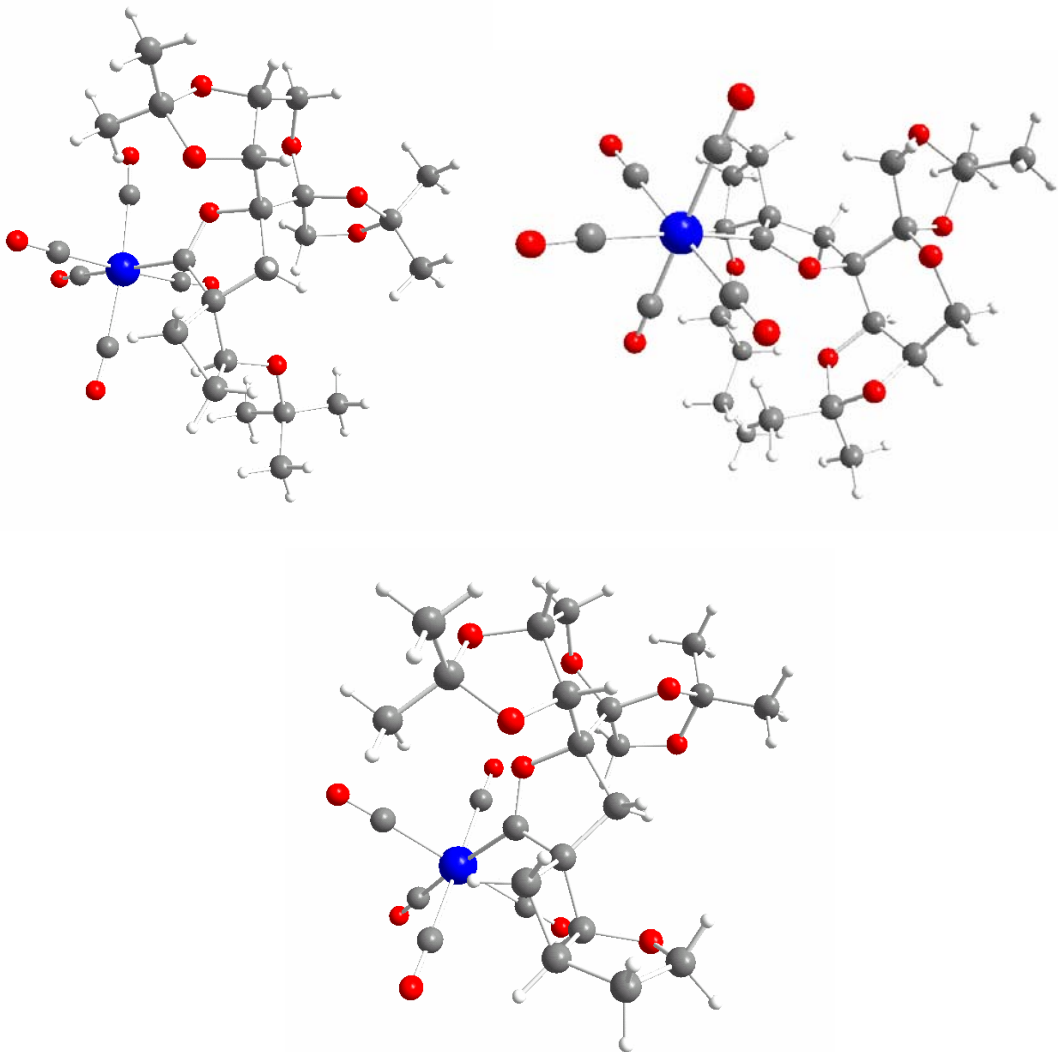


Abb. C-60: Strukturen der Wolframkomplexe [51]b (links), [52]a (rechts) und [53]b (Mitte unten) im Kristall

Die Konformationen der einzelnen Ringsysteme unterscheiden sich in den verschiedenen Verbindungen teilweise erheblich voneinander, wie sich am besten anhand der Torsionswinkel zeigen lässt.

So ist in den Kristallen der Komplexe *[50]a-1* und *[50]a-2* die Cyclobutanringe nahezu planar, und auch in *[50]b* und *[53]b* ist der Vierring nur schwach gewinkelt, während er in den übrigen Komplexen eine deutliche Dachform einnimmt (Tab. C-40).

	C2-C16- C17-C18	C2-C18- C17-C16	C17-C18- C2-C16	C18-C2- C16-C17
<i>[47]b</i>	-24.58	24.69	-24.30	24.53
<i>[48]a</i>	19.89	-19.60	19.31	-19.10
<i>[50]a-1</i>	-2.73	2.63	-2.62	2.65
<i>[50]a-2</i>	-1.84	1.82	-1.79	1.80
<i>[50]b</i>	5.84	-5.88	5.77	-5.78
<i>[51]b</i>	-24.80	24.89	-24.88	24.77
<i>[52]a</i>	20.74	-20.34	20.05	-19.86
<i>[53]b</i>	-6.51	6.65	-6.45	6.41

Tab. C-40: Torsionswinkel in den Cyclobutanringen in [°]

Die 2-Oxacyclopentylidenringe nehmen unterschiedlich stark verzerrte Envelope-Konformationen ein, in *[47]b* und *[51]b* ist der Ring nahezu eben (Tab. C-41).

	O1-C1- C2-C3	C1-C2- C3-C4	C2-C3- C4-O1	C3-C4- O1-C1	C4-O1- C1-C2	Konfor- mation
<i>[47]b</i>	-4.11	2.99	-1.03	-1.65	3.66	¹ E
<i>[48]a</i>	1.74	-7.31	9.74	-9.58	5.01	⁴ E
<i>[50]a-1</i>	-11.68	12.00	-8.24	1.07	6.76	E ₂
<i>[50]a-2</i>	5.09	-10.66	11.92	-9.71	2.99	E ₃
<i>[50]b</i>	-19.61	23.91	-19.72	8.59	6.97	³ E
<i>[51]b</i>	-4.50	3.96	-2.16	-0.71	3.30	E ₂
<i>[52]a</i>	1.22	-6.69	9.30	-9.46	5.29	⁴ E
<i>[53]b</i>	-24.46	26.56	-19.80	5.29	12.16	E ₂

Tab. C-41: Torsionswinkel in den 2-Oxacyclopentylidenringen in [°], und Konformationen

Auch die Ringe des D-Psicose-konfigurierten Kohlenhydratsubstituenten nehmen teilweise merklich unterschiedliche Konformationen in den verschiedenen Spirocyclobutan-Derivaten ein. So ist in den seitenverknüpften [1,3]Dioxolanringen einiger Komplexe die Envelope-Konformation so stark verdrillt, daß sie in eine deutliche Twist-Konformation übergeht (Tab. C-42).

	C5-O5- C13-O6	O5-C13- O6-C6	C13-O6- C6-C5	O6-C6- C5-O5	C6-C5- O5-C13	Konfor- mation ⁴¹⁰
[47]b	10.76	-31.46	38.24	-30.80	12.25	⁶ E / ⁰⁶ T ₆
[48]a	16.08	-34.29	38.26	-27.42	7.03	⁰⁶ E
[50]a-1	16.32	-34.33	37.52	-26.97	6.78	⁰⁶ E
[50]a-2	11.94	-33.33	40.60	-32.40	12.61	⁶ E / ⁰⁶ T ₆
[50]b	15.52	-34.70	39.06	-28.93	8.36	⁰⁶ E / ⁰⁶ T ₆
[51]b	10.69	-30.85	37.61	-30.03	11.79	⁶ E / ⁰⁶ T ₆
[52]a	15.50	-34.18	38.06	-27.78	7.67	⁰⁶ E
[53]b	11.68	-31.63	37.72	-29.59	10.94	⁰⁶ E / ⁰⁶ T ₆

Tab. C-42: Torsionswinkel in den seitenverknüpften [1,3]-Dioxolanringen der Kohlenhydratsubstituenten in [°], und Konformationen

	C8-C9-O9- C10	C9-O9-C10- O8	O9-C10-O8- C8	C10-O8-C8- C9	O8-C8-C9- O9	Konfor- mation
[47]b	29.79	-17.67	-3.24	20.85	-30.54	E ₉
[48]a	-27.76	35.49	-29.58	12.48	9.18	¹⁰ E
[50]a-1	27.84	-14.24	-6.49	23.03	-30.97	E ₉
[50]a-2	-23.91	33.16	-29.64	15.14	5.07	¹⁰ E
[50]b	30.75	-17.97	-3.57	21.84	-31.88	E ₉
[51]b	27.80	-16.90	-2.67	18.94	-28.00	E ₉
[52]a	-28.23	36.28	-30.41	12.92	9.30	¹⁰ E
[53]b	-22.25	34.95	-34.25	20.19	1.07	¹⁰ E

Tab. C-43: Torsionswinkel in den spirocyclisch gebundenen [1,3]-Dioxolanringen der Kohlenhydratsubstituenten in [°], und Konformationen

⁴¹⁰ Bei stärker verzerrten Envelope-Konformationen - bei einem Torsionswinkel der die Basis aufspannenden Atome von mehr als 8° - ist die alternative Twist-Konformation angegeben

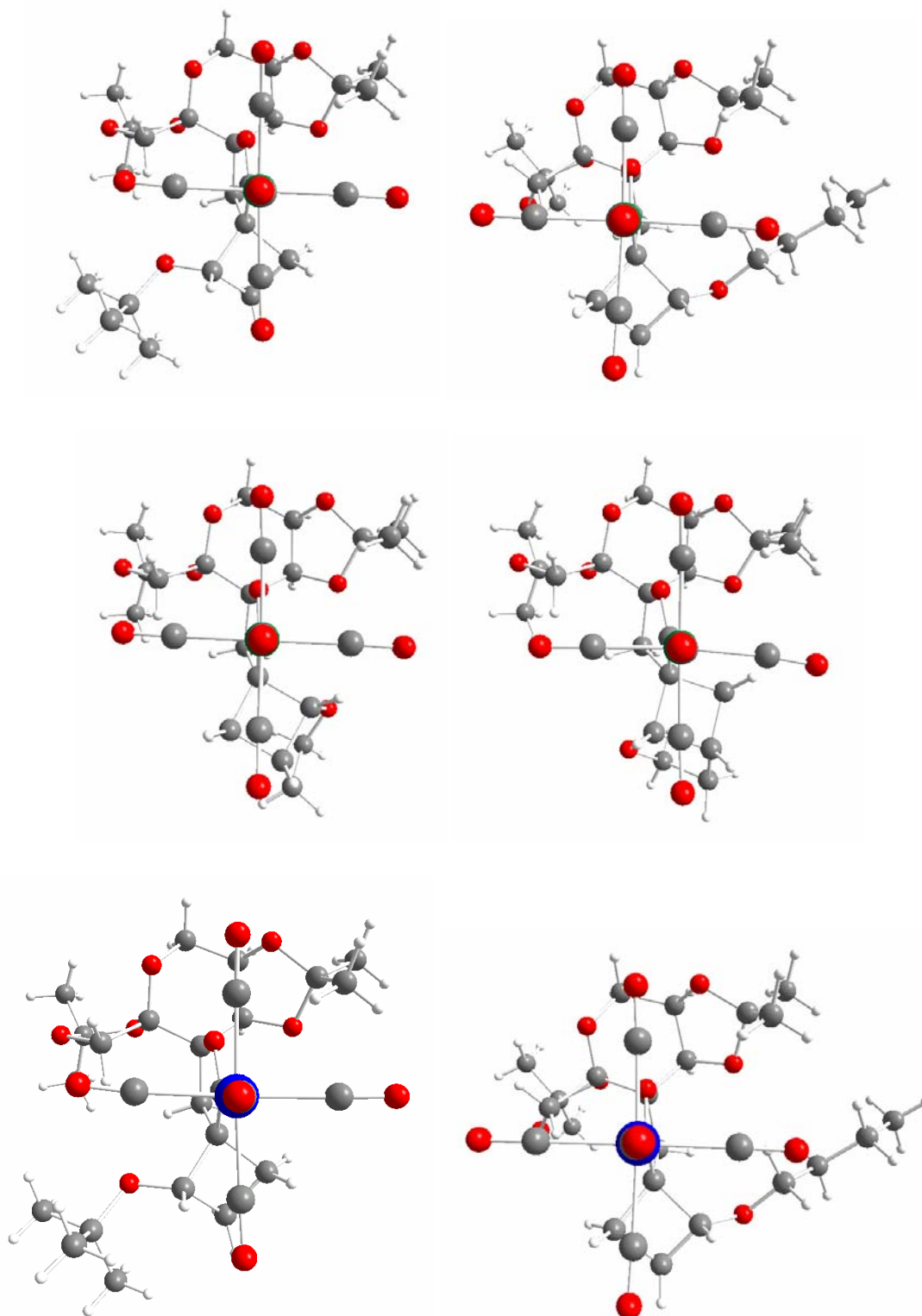


Abb. C-61: Strukturen der Komplexe [47]b, [48]a, [50]a, [50]b, [51]b und [52]a im Kristall; Blick entlang der von C1A-Metall-C1 aufgespannten Ebene

Auch bei den Torsionswinkeln im spirocyclisch gebundenen [1,3]Dioxolanring kommt es bei den verschiedenen Titelkomplexen zu bedeutenden Unterschieden (Tab. C-43). Der Pyranosering nimmt jeweils eine leicht verzerrte Sesselkonformation ein.

In den Komplexen *[47]b*, *[48]a*, *[50]a-1*, *[51]b* und *[52]a* beträgt der Torsionswinkel C1B⁴¹¹-Metall-C1-O1 zwischen -1.12 und -5.11°, in *[50]a-2* und *[50]b* -7.68° bzw. -9.80°. Einzig bei Wolframkomplex *[53]b* ist der 2-Oxacyclopentylidenring mehr „auf Lücke“ zu den Carbonylliganden des Pentacarbonylmetallfragment verdreht, hier beträgt der Torsionswinkel C1C-W-C1-O1 30.61°

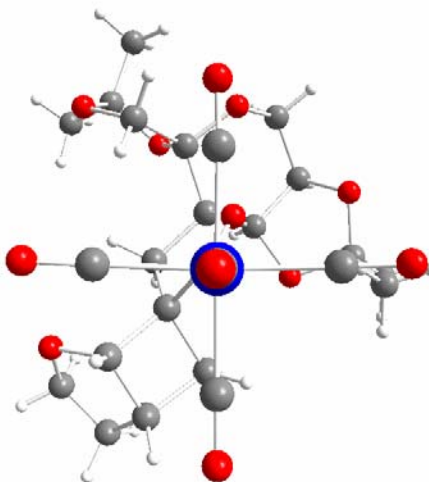


Abb. C-62: Struktur von Wolframkomplex *[53]b* im Kristall; Blick entlang einer von C1A-W-C1 aufgespannten Referenzebene

	<i>[47]b</i>	<i>[48]a</i>	<i>[50]a-1</i>	<i>[50]a-2</i>
Cr-C1	2.031(2)	2.032(2)	2.028(2)	2.040(3)
Cr-C1A	1.864(3)	1.884(2)	1.880(3)	1.879(3)
C1-O1	1.316(2)	1.321(2)	1.325(3)	1.319(3)
C1-C2	1.506(3)	1.508(2)	1.508(3)	1.509(3)
C2-C16	1.567(3)	1.567(3)	1.545(3)	1.571(3)
C2-C18	1.560(3)	1.589(3)	1.598(3)	1.585(3)
C16-C17	1.541(3)	1.541(3)	1.537(3)	1.539(3)
C17-C18	1.555(4)	1.524(3)	1.550(3)	1.550(3)

Tab. C-44: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen *[42]a*, *[45]a*, *[47]b* und *[48]a* in [Å]

⁴¹¹ Aufgrund unterschiedlicher Bezifferung entspricht das Carbonylkohlenstoffatom C1B in *[47]b*, *[48]a* und *[50]a-1* dem Atom C1C in *[52]a* und *[53]b* bzw. dem Atom C1D in *[50]a-2*, *[50]b* und *[51]b*

	<i>[50]b</i> ^{*1}	<i>[51]b</i> ^{*2}	<i>[52]a</i> ^{*2}	<i>[53]b</i> ^{*2}
M-C1	2.043(2)	2.157(4)	2.172(2)	2.176(3)
M-C1A	1.889(2)	2.015(6)	2.038(3)	2.044(3)
C1-O1	1.320(2)	1.322(4)	1.312(3)	1.322(4)
C1-C2	1.504(2)	1.523(5)	1.507(3)	1.505(4)
C2-C16	1.577(2)	1.559(5)	1.563(3)	1.591(5)
C2-C18	1.567(2)	1.553(5)	1.593(4)	1.558(4)
C16-C17	1.548(2)	1.558(6)	1.537(4)	1.542(5)
C17-C18	1.550(2)	1.551(6)	1.523(4)	1.533(6)

*1 M = Cr; *2 M = W

Tab. C-45: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen *[50]b*, *[51]b*, *[52]a* und *[53]b* in [Å]

	<i>[47]b</i>	<i>[48]a</i>	<i>[50]a-1</i>	<i>[50]a-2</i>
Cr-C1-O1	117.89(14)	117.75(12)	117.00(17)	117.81(17)
Cr-C1-C2	133.03(14)	133.22(14)	134.56(18)	133.36(18)
O1-C1-C2	108.97(17)	109.03(16)	108.4(2)	108.8(2)
C1-C2-C3	106.49(16)	106.02(15)	105.6(2)	105.65(18)
C1-C2-C16	117.46(17)	118.33(17)	118.5(2)	113.4(2)
C1-C2-C18	120.87(19)	118.20(15)	109.2(2)	115.6(2)
C2-C16-C17	88.37(16)	89.54(15)	92.37(18)	91.39(17)
C2-C18-C17	88.12(17)	89.31(14)	89.87(18)	90.48(18)
C16-C17-C18	86.86(17)	88.79(15)	89.83(18)	90.23(17)
C16-C2-C18	85.82(16)	85.61(14)	87.82(18)	87.84(17)
C2-C18-O18	113.96(16)	117.06(16)	115.27(19)	114.8(2)

Tab. C-46: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen *[42]a*, *[45]a*, *[47]b* und *[48]a* in [°]

	<i>[50]b</i> ^{*1}	<i>[51]b</i> ^{*2}	<i>[52]a</i> ^{*2}	<i>[53]b</i> ^{*2}
M-C1-O1	117.67(11)	118.3(3)	117.80(16)	119.0(2)
M-C1-C2	134.10(12)	133.3(3)	132.82(19)	132.4(2)
O1-C1-C2	108.18(13)	108.2(3)	109.4(2)	108.3(3)
C1-C2-C3	104.82(13)	106.4(3)	106.0(2)	103.8(2)
C1-C2-C16	109.40(13)	117.5(3)	118.2(2)	110.7(3)
C1-C2-C18	117.94(13)	119.8(3)	117.7(2)	119.3(3)
C2-C16-C17	90.24(12)	88.2(3)	89.8(2)	90.4(3)
C2-C18-C17	90.50(12)	88.7(3)	89.16(19)	92.0(3)
C16-C17-C18	90.18(12)	86.0(3)	88.5(2)	89.8(3)
C16-C2-C18	88.49(12)	85.9(3)	85.23(18)	87.1(2)
C2-C18-O18	113.90(13)	114.4(3)	117.1(2)	114.4(3)

*1 M = Cr; *2 M = W

Tab. C-47: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen *[50]b*, *[51]b*, *[52]a* und *[53]b* in [°]

	<i>[47]b</i>	<i>[48]a</i>	<i>[50]a-1</i>	<i>[50]a-2</i>
Cr-C1-C2-C3	171.84	-178.14	167.17	-177.88
Cr-C1-C2-C16	-62.27	51.43	30.90	51.19
Cr-C1-C2-C18	40.14	-49.54	-67.32	-48.11
C1-C2-C16-C17	147.33	-138.90	-108.06	-115.23
C1-C2-C18-C17	-143.96	139.23	116.86	113.21

Tab. C-48: Weitere Torsionswinkel in den Verbindungen *[42]a*, *[45]a*, *[47]b* und *[48]a* in [°]

	<i>[50]b</i> ^{*1}	<i>[51]b</i> ^{*2}	<i>[52]a</i> ^{*2}	<i>[53]b</i> ^{*2}
M-C1-C2-C3	157.49	171.06	-177.28	148.90
M-C1-C2-C16	-74.40	-62.4	51.30	-84.27
M-C1-C2-C18	24.53	39.55	-48.78	14.34
C1-C2-C16-C17	113.41	146.48	-138.83	126.72
C1-C2-C18-C17	-105.46	-144.45	139.54	-118.57

*1 M = Cr; *2 M = W

Tab. C-49: Weitere Torsionswinkel in den Verbindungen *[50]b*, *[51]b*, *[52]a* und *[53]b* in [°]

4.5 Diskussion

Die in diesem Kapitel behandelten Reaktionen stellen die ersten Beispiele einer Umsetzung diastereomerenreiner, kohlenhydratsubstituierter α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe mit acyclischen sowie cyclischen Alkylenolethern dar. Es findet in den meisten Fällen eine thermische [2+2]-Cycloaddition unter Bildung von Spirocyclobutanderivaten statt, allerdings nur unter mäßigen Diastereoselektivitäten. Die Stereoselektivitäten lassen sich durch unterschiedlich starke Abschirmung der *re*- und *si*-Seiten der exocyclischen Doppelbindung des Carbenkomplexes durch den Kohlenhydratsubstituenten erklären. Diese fallen bei den Reaktionen mit Wolframkomplexen höher aus als bei den entsprechenden Reaktionen der Chromhomologen; auch benötigen die Umsetzungen mit den Wolframverbindungen kürzere Reaktionszeiten, bedingt durch eine stärkere Aktivierung der *exo*-Methylenfunktionalität durch das Pentacarbonylmetallfragment.

Die lediglich mäßigen Diastereoselektivitäten bei den hier untersuchten [2+2]-Cycloadditionen stehen im starken Gegensatz zu den durchweg ausgezeichneten Selektivitäten bei Reaktionen derselben Eduktcarbenkomplexe als Dienophile in *Diels-Alder*-Reaktionen (siehe dazu Kap. C.6). Dieser Unterschied lässt sich deuten, wenn für die Vierringbildung ein nicht-konzertierter Mechanismus mit einer vorwiegend zwitterionischen Zwischenstufe angenommen wird.

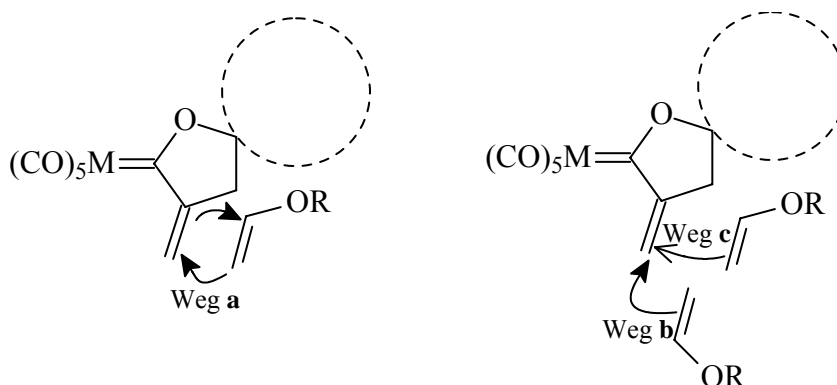


Abb. C-63: Schematische Darstellung der räumlichen Nähe der Alkoxygruppe eines Enolethers zum Zuckerrest des α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes bei konzertiertem (links) bzw. stufenweisen (rechts) Mechanismus

Im Vergleich zu einem konzertierten Mechanismus (Abb. C-63, Weg **a**) muß sich der angreifende Enolether für die Ausbildung der ersten σ -Bindung weit weniger an die exocyclische Doppelbindung annähern, die Alkoxygruppe kann weit mehr der die asymmetrische Induktion bewirkenden Kohlenhydratgruppe ausweichen (Abb. C-63, Weg **b**). Auch bei einer Annäherung des Enolethers entsprechend dem Weg **c** in Abb. C-63 kommt es bei einem stufenweisen Mechanismus zu einer Abnahme der Diastereoselektivität, wenn der Ringschluß der postulierten zwitterionische Zwischenstufe zum Vierring im Vergleich zu einer Drehung um C-C-Einfachbindungen nur langsam erfolgt.

Im Vergleich zu Ethylvinylether ist *tert*-Butylvinylether zwar sterisch wesentlich anspruchsvoller, so daß bei Reaktionen mit letzterem eigentlich höhere Diastereoselektivitäten erwartet werden sollten; offensichtlich aufgrund seines weit stärker nucleophilen Charakters ist seine Reaktivität gegenüber den α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen derart erhöht, daß diese Eigenschaft den Einfluß der *tert*-Butoxygruppe auf die Stereoselektivität überkompensiert. Somit ist bei Reaktion des Eduktkomplexes [30] mit *tert*-Butylvinylether die Diastereoselektivität nur unwesentlich höher als mit Ethylvinylether, bei Reaktionen von [28] sowie [29] sogar niedriger.

Während, wie in Kap. C.4.1 beschrieben, Silylenolether mit Alkinylcarbenkomplexen zu reagieren vermögen, reicht die Nucleophilie eines cyclischen Silylenolethers, anders als die von Alkoxyenolettern, für das Zustandekommen einer Reaktion mit Chromkomplex [20] nicht aus.

Die thermische [2+2]-Cycloaddition mit kohlenhydratfunktionalisierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen kombiniert die für die organische Synthese wertvollen Eigenschaften von Kohlenhydrat- und Organometallchemie. Über den Zuckerrest wird eine asymmetrische Induktion erzielt, während die Aktivierung der *exo*-Methylengruppe durch das Metallfragment eine Reaktion bei äußerst milden Bedingungen ermöglicht. Somit stellt sie eine interessante Ergänzung der bisher bekannten [2+2]-Cycloaddition dar.

Die Entstehung der Komplexe [35]a/b sowie des metallfreien Dimers [46] ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur schwer verständlich. Die Bildung dieser Produkte könnte zwar prinzipiell während der Darstellung der α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe durch den nucleophilen Angriff eines deprotonierten Moleküls [8]S bzw. [12] auf ein bereits generiertes Molekül [22]S bzw. [26], wobei ein methylenverbrückter Biscarbenkomplex entstehen würde (siehe Kap. C.8), und einer sich anschließenden Dekomplexierung infolge einer baseninduzierten 1,2-H-Verschiebung

erfolgen. Ein derartiger Verlauf kann jedoch aus mehreren Gründen für die hier vorliegenden Fälle ausgeschlossen werden.

So wird der α -*exo*-Methylenkomplex [22]S erst nach vorheriger säulenchromatographischer Aufarbeitung eingesetzt. Vor Zugabe des *tert*-Butylvinylethers tritt keine Aufhellung der dunkelroten Reaktionslösung ein, und auch dünn-schichtchromatographisch wird zuvor keine andere Verbindung detektiert. Die Reaktion tritt erst nach Zugabe des Enolethers ein, die für eine baseninduzierte Demetallierung unter Bildung eines Enolethers notwendige Anwesenheit einer schwachen Base ist nicht gegeben.

Auch für die Bildung von [46] ist dieser Reaktionsweg ausgeschlossen: einerseits kommt es unter den stark basischen Bedingungen der Bildung von [26] in der Regel zu einer irreversiblen α -Deprotonierung von *Fischer*-Carbenkomplexen und somit nicht zu einer baseninduzierten Demetallierung. Andererseits wird [46] auch dann gebildet, wenn Eduktkomplex [26] zuvor säulenchromatographisch aufgereinigt und isoliert wurde und erneut keine für die 1,2-H-Verschiebung notwendige Base anwesend ist. Auch hier findet eine Reaktion erst nach Zugabe eines Enolethers statt.

Offensichtlich wird hier zuerst durch nucleophilen Angriff des Enolethers an die exocyclische Doppelbindung des α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes eine zwitterionische Zwischenstufe gebildet. Diese reagiert im Falle der Reaktion von Komplex [22]S unter Ringschluß zu den Cyclobutanderivaten [36]a/b weiter, wenn sie nicht durch das polare Lösungsmittel THF stabilisiert wird, so daß eine - in ihrem Ablauf unverständliche - Konkurrenzreaktion mit einem weiteren Molekül des *exo*-Methylenkomplexes begünstigt wird. Im Falle der Bildung von [46] findet diese Konkurrenzreaktion offensichtlich bereits ohne einer Stabilisierung der zwitterionischen Zwischenstufe durch ein polares Lösungsmittel statt. Der Ablauf dieser Konkurrenzreaktion, der mit einem C-C-Bindungsbruch einhergehen müsste, ist jedoch nicht nachvollziehbar.

Ähnliche Reaktionen von α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen sind bereits zuvor beschrieben worden, ohne daß eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten gegeben werden konnte. So wurde in einem Fall, der nicht reproduziert werden konnte, bei der versuchten Darstellung von Chromkomplex [20] anstelle dieser Verbindung ein den Komplexen [35]a/b strukturverwandter Carbenkomplex isoliert (Abb. C-64).¹⁸⁴

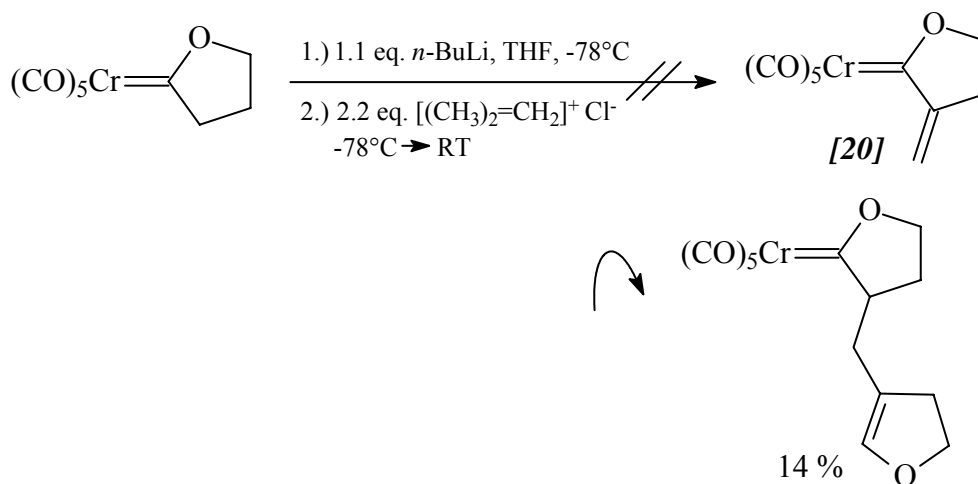


Abb. C-64: Unerwartete Bildung eines den Komplexen [35]a/b analogen Carbenkomplexes

Auch über eine nicht-baseninduzierte Bildung eines Enolethers aus einem Pyranosylidenwolframkomplex in CDCl₃-Lösung ist berichtet worden.^{178e}

5 Diastereoselektive formale *Michael*-Addition achiraler Enolether und Enamine an α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe

5.1 Einführung

Wie bereits in Kapitel C.4.1 gezeigt wurde, tritt bei Reaktion von β -trimethylsilylsubstituierten Alkynylcarbenkomplexen mit cyclischen (Silyl-)Enolethern eine En-Reaktion in Konkurrenz zur [2+2]-Cycloaddition.

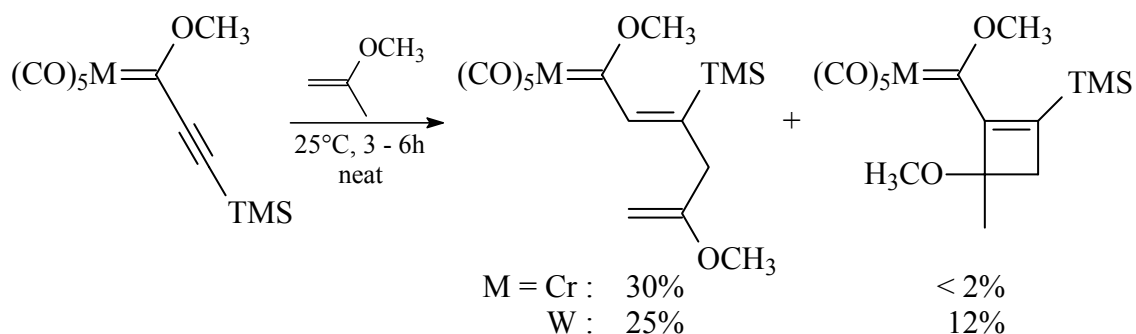


Abb. C-65: [2+2]-Cycloaddition und Stork-Reaktion als Konkurrenzreaktionen

Dieses Phänomen wurde allerdings erstmals bei Umsetzung des entsprechenden Methoxycarbenschromkomplexes mit 2-Methoxypropen beobachtet, bei der ausschließlich das acyclische Produkt gebildet wurde - die erste En-Reaktion eines Übergangsmetall-Carbenkomplexes.³⁷⁹ Auch der homologe Wolframkomplex reagiert überwiegend als Enophil (Abb. C-65).³⁷⁷

Mit alkyl- sowie phenylsubstituierten Alkynylcarbenen werden hingegen ausschließlich die [2+2]-Cycloaddukte gebildet.

Auch bei Reaktion von 2-Methoxypropen mit dem α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenschromkomplex **[20]** wird keine Spirocyclisierung, sondern, nach 20 Stunden Reaktionszeit und 93%iger Ausbeute, eine Seitenkettenverlängerung durch formale konjugierte Addition festgestellt, für welche zwei alternative Mechanismen denkbar sind (Abb. C-66). Entweder folgen einer *Michael*-artigen Addition des Enolethers an die exocyclische Doppelbindung eine Deprotonierungs-Reprotonierungssequenz (Weg A) und schließlich an Kieselgel Hydrolyse⁴¹² zum ketonischen Endprodukt, oder aber die Reaktion verläuft erneut über eine En-artige sigmatrope Umlagerung (Weg B).^{354b}

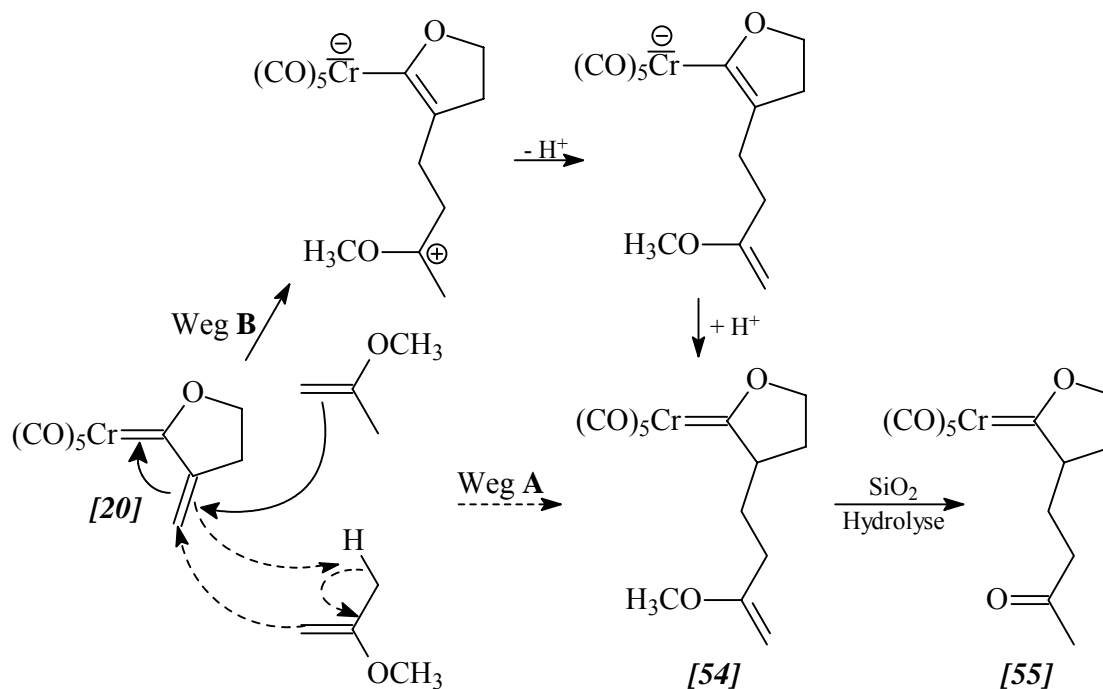


Abb. C-66: Alternative Mechanismen für die C_3 -Homologisierung von Komplex **[20]** mit 2-Methoxypropen

⁴¹² zum Mechanismus der säurekatalysierten Hydrolyse von Enolethern siehe J. Jones, A. J. Kresge *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 38.

Enamine⁴¹³ können, wie ebenfalls bereits in Kapitel C.4.1 erwähnt, aufgrund ihrer im Vergleich zu Enolethern wesentlich erhöhten Nucleophilie mit elektronenarmen Olefinen bzw. Alkinen zu Vierringverbindungen reagieren,^{357,358} jedoch sind die Reaktionen von Enaminen äußerst empfindlich gegen sterische sowie elektronische Effekte, zum Beispiel die Art der Substituenten am Stickstoffatom oder an den Kohlenstoffatomen der Mehrfachbindung der elektrophilen Reaktionspartner, so daß prinzipiell verschiedene Produkte gebildet werden können.

So kann die Umsetzung eines Enamins mit einer α,β -ungesättigten Carbonylverbindung neben dem Vierringprodukt auch das acyclische alkylierte Enamin als Produkt einer *Stork-Reaktion*⁴¹⁴ liefern (Abb. C-67).

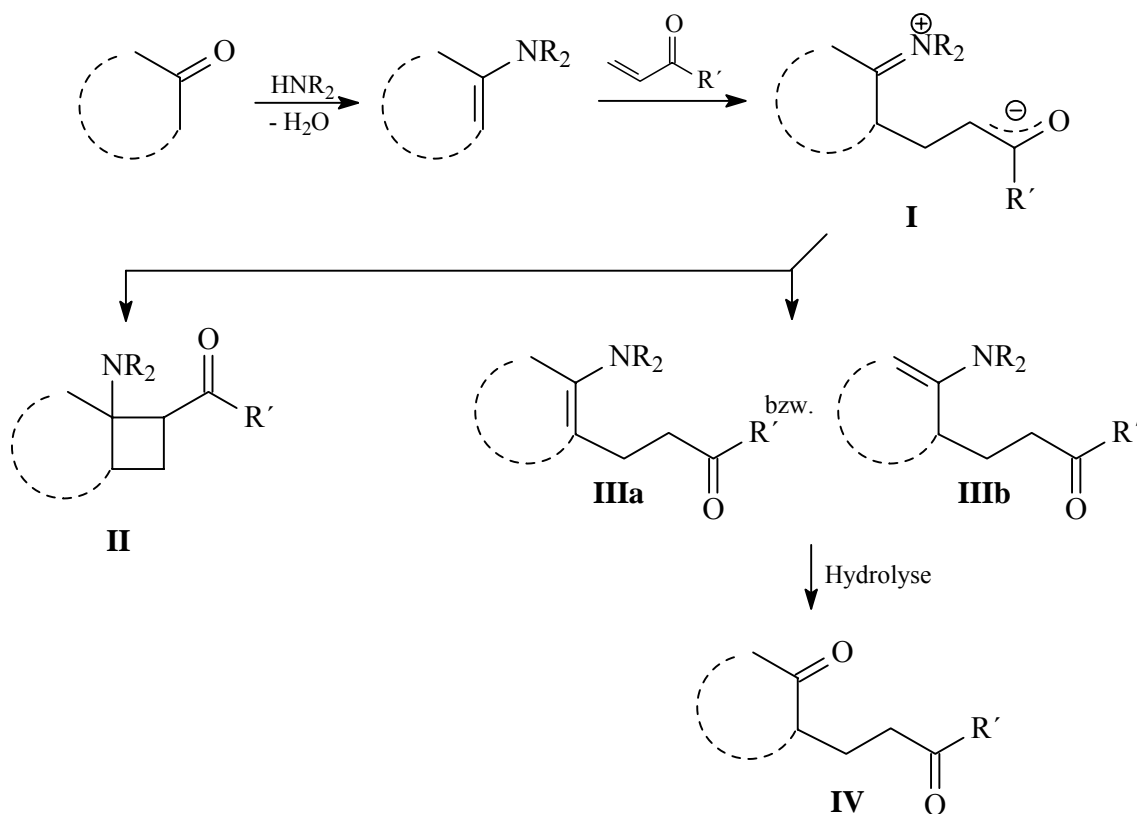


Abb. C-67: [2+2]-Cycloaddition und Stork-Reaktion als Konkurrenzreaktionen von Enaminen mit α,β -ungesättigten Verbindungen

Dabei entstehen beide Produkte über eine gemeinsame zwitterionische Zwischenstufe I, welche als Folge der Addition des Enamins an das α,β -ungesättigte Carbonylsystem nach

⁴¹³ Übersicht über Enamine: *Enamines: Synthesis, Structure and Reactions*, 2nd ed. (ed.: A. G. Cook), Marcel Dekker, New York, **1988**.

⁴¹⁴ G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, R. Trebell *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 207.

dem Schema der *Michael*-Addition entsteht. Während eine sich anschließende intramolekulare C-Alkylierung zum Cyclobutanderivat **II** führt, wird das alkylierte Enamin **III** durch Protonenverschiebung gebildet. Durch Hydrolyse des *Stork*-Produktes erhält man schließlich die entsprechende in α -Position monoalkylierte Carbonylverbindung **IV**.

Aus präparativen Gründen verwendet man für die *Stork*-Reaktion meist Enamine cyclischer sekundärer Amine wie Piperidin, Morpholin oder Pyrrolidin. Bei erhöhten Temperaturen wird die Cycloaddition zurückgedrängt, so daß man z. B. bei Arbeiten in siedendem 1,4-Dioxan ausschließlich die *Stork*-Alkylierungsprodukte erhält. Arbeitet man hingegen bei Raumtemperatur, so läßt sich in vielen Fällen, oft aber nur in geringen Ausbeuten, das Vierringprodukt fassen,⁴¹⁵ welches bei Erhitzen in das *Stork*-Produkt übergeht. Um diese Umlagerung der thermisch instabilen Vierringprodukte zu verhindern, werden sie oft *in situ* zu den Carbinolen reduziert.⁴¹⁶

Aus der Reaktion von Enaminen mit α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplexen der Chromgruppe konnten bisher keine [2+2]-Cycloaddukte isoliert werden. Vielmehr findet meist bei den diesbezüglich publizierten Umsetzungen eine *Michael*-analoge 1,4-Addition des Enamins an die aktivierte Mehrfachbindung des Carbenkomplexes statt, der sich unterschiedliche Folgereaktionen anschließen können. Lediglich bei der formalen [3+3]-Cycloaddition zwischen *tertiären* Enaminonen und dem Phenylethynyl(ethoxy)-carbenwolframkomplex wird eine Vierring-Zwischenstufe infolge einer [2+2]-Cycloaddition postuliert (siehe Kapitel C.4.1).³⁸⁴ Bei Umsetzung dieses Wolframkomplexes mit *sekundären* Enaminonen (4-Monoalkylaminopent-3-en-2-onen) hingegen findet keine derartige Cycloaddition statt, vielmehr wird infolge einer konjugierten 1,4-Addition des Enamins an die $C\equiv C$ -Dreifachbindung ein (3*E*)-1-Metalla-1,3,5-trien gebildet, welches sich zum (3*Z*)-Isomer umlagert.⁴¹⁷ In polaren Lösungsmitteln und/oder bei Gegenwart katalytischer Mengen einer Base wie Triethylamin erfolgt unter Eliminierung eines Moleküls Ethanol als Folge einer intramolekularen Aminolyse spontane Cyclisierung zu 1,2-Dihydropyridin-2-ylidenkomplexen, die durch Protolyse mit HBF_4 in die entsprechenden Pyridine überführt werden können.⁴¹⁸ Thermolyse in

⁴¹⁵ H. Marzaquil, A. Lattes *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 3874.

⁴¹⁶ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V.W. Goodlett, J. G. Thweatt *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 813.

⁴¹⁷ *Aumann* bezeichnet die Reaktion zum 1-Metalla-1,3,5-trien als Abfolge einer En-Reaktion und eines 1,3-*H*-Shifts; sowohl die von ihm postulierte zwitterionische Zwischenstufe als auch das Produkt entsprechen jedoch in Bezug auf das Enamin einem *Stork*-analogen Ablauf, in Bezug auf den Carbenkomplex einer *Michael*-Addition.

⁴¹⁸ R. Aumann, K. Roths, M. Grehl *Synlett* **1993**, 669.

unpolaren Lösungsmitteln bei Abwesenheit von Base bewirkt hingegen die Bildung von 2-Azabicyclo[3.1.0]hexenen (2,3-Homopyrrolen) (Abb. C-68).⁴¹⁹

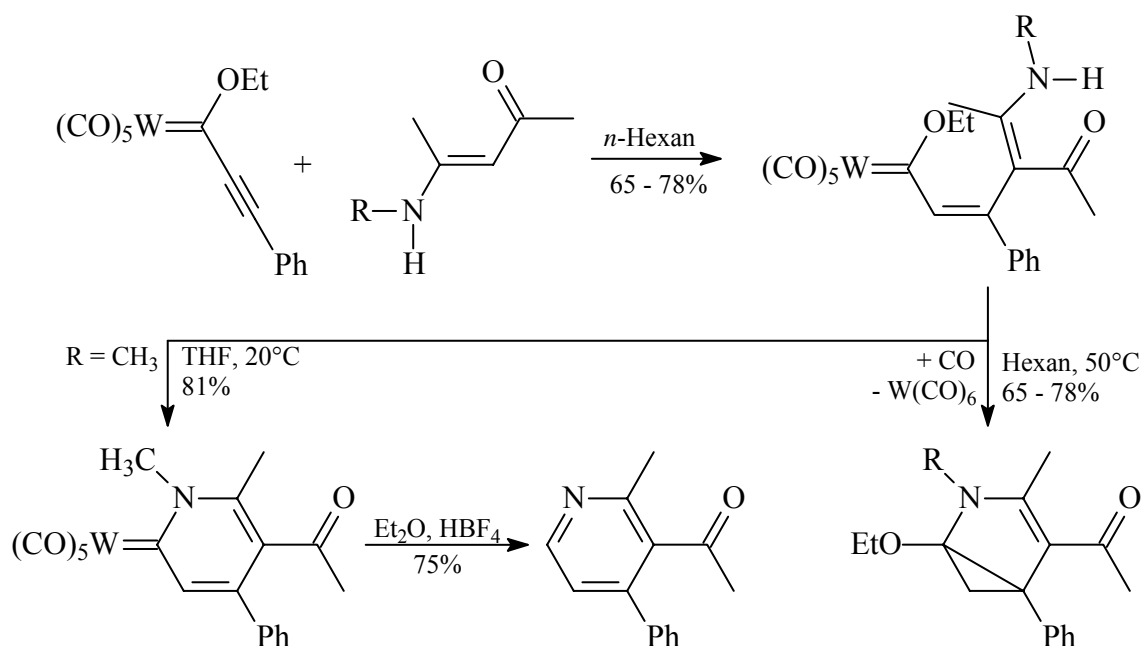


Abb. C-68: Reaktionen von Phenylethynylcarbenwolframkomplexen mit NH-Enaminonen

Die Erhöhung der Reaktivität des Carbenkomplexes ($M = \text{Cr}, \text{W}$) bei Substitution des β -Phenylsubstituenten durch eine Cycloalkenylgruppe bewirkt, daß der π -Cyclisierungsschritt schneller erfolgt als eine E/Z -Isomerisierung der (3Z)-1-Metalla-1,3,5-trien-Zwischenstufe, so daß keine N - bzw. O -heterocyclischen Verbindungen, sondern unter Teilnahme der Cycloalkenyleinheit bei der π -Cyclisierung seitenverknüpfte Cyclopentadiene (Tetrahydropentalene, Tetrahydroindene und Hexahydroazulene) entstehen (Abb. C-69).⁴²⁰

⁴¹⁹ R. Aumann, M. Kößmeier, K. Roths, R. Fröhlich *Synlett* **1994**, 1041.

⁴²⁰ R. Aumann, I. Göttker-Schnetmann, R. Fröhlich, P. Saarenketo, C. Holst *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 711.

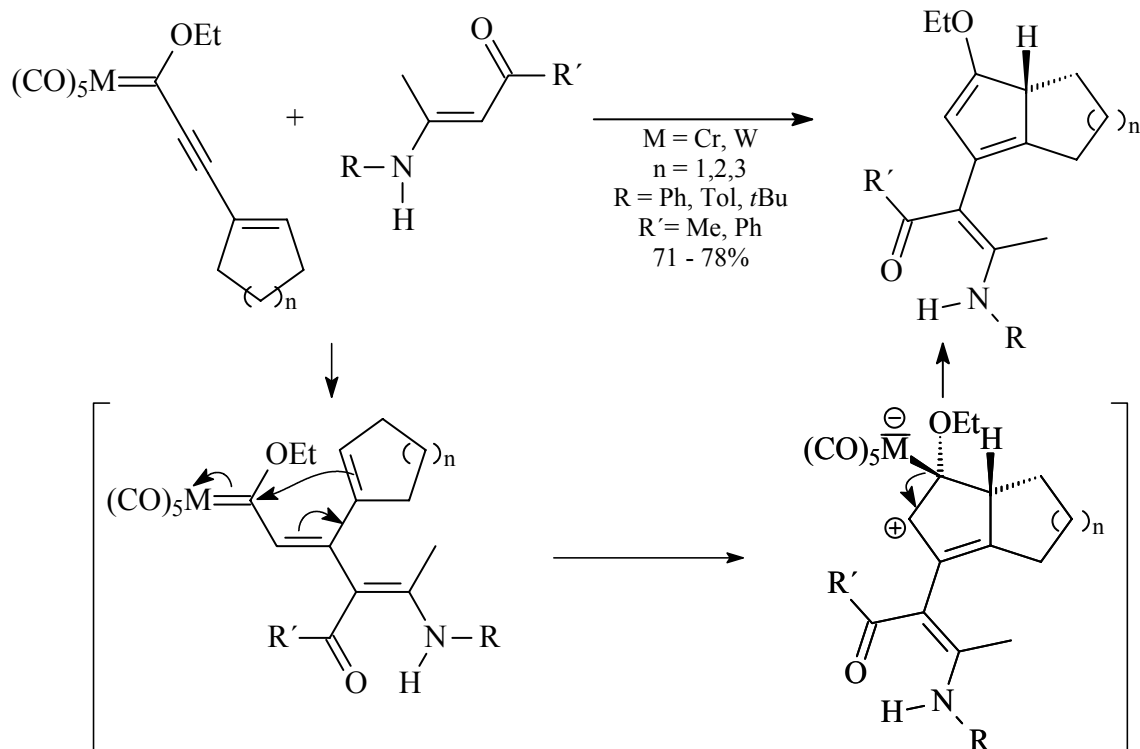


Abb. C-69: Mechanismus der Reaktion von Cycloalkenylethynylcarbenkomplexen mit NH-Enaminonen

Durch Reaktion *tertiärer* 1-Aminocycloalkene mit den Phenylethynyl(ethoxy)carbenkomplexen des Chroms und des Wolframs lassen sich in einer hoch-regioselektiv verlaufenden formalen [3+2]-Cycloaddition ebenfalls seitenverknüpfte polycyclische Pentadien-Derivate gewinnen. Der Pentanellierung unter $M(CO)_6$ -Eliminierung geht wiederum eine intermediäre Bildung von 1-Metalla-1,3,5-hexatrienen voraus.⁴²¹

Auch auf dem Gebiet der Umsetzungen von Alkenylcarbenkomplexen mit verschiedenen Enaminen sind einige Untersuchungen betrieben worden. So findet die formale [3+2]-Cycloaddition der Pyrrolidin-Enamine von Cycloheptanon sowie 3-Pentanon mit dem β -(2-Furyl)-substituierten Ethenyl(methoxy)carbenwolframkomplex unter vollständig regioselektiv und hoch diastereoselektiv verlaufender Bildung hochsubstituierter 1-Methoxy-4-aminocyclopentenone statt, die sich leicht in 2-Cyclopentenone hydrolysieren lassen. Bei Verwendung der aus (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin synthetisierten Enamine läßt sich diese Sequenz auch unter Erreichung guter Enantioselektivitäten durchführen

⁴²¹ a) G. Meyer, R. Aumann *Synlett* **1995**, 1011; b) R. Aumann, A. G. Meyer, R. Fröhlich *Organometallics* **1996**, *15*, 5018; c) R. Aumann, M. Kößmeier, F. Zippel *Synlett* **1997**, 621; d) R. Aumann, M. Kößmeier, C. Mück-Lichtenfeld, F. Zippel *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 37.

(Abb. C-70).⁴²² Die Entstehung dieser Cycloaddukte läßt sich über eine 1,2-Addition des Enamins an den Carbenliganden verstehen, der sich ein durch 1,2-Verschiebung des Pentacarbonylwolframfragments initiiertes Ringschluß, Übertragung eines Wasserstoffatoms auf das Metall und eine finale reduktive Eliminierung unter Bildung des Methoxypentenons anschließen. Die Bildung von 1-Methoxy-5-aminocyclopentenonen bei der Cyclisierung von Alkenylcarbenwolframkomplexen mit aus Aldehyden gewonnenen Pyrrolidin-Enaminen legt dagegen eine *Michael*-analoge 1,4-Addition des Enamins an den Carbenkomplex als initiierten Schritt nahe, dem wiederum Cyclisierung und reduktive Eliminierung folgen. Hydrolyse der Cyclisierungsprodukte führt hier zu 3,4-disubstituierten 2-Aminocyclopentanonen, die sich mittels Samariumdiodid reduktiv desaminieren lassen;

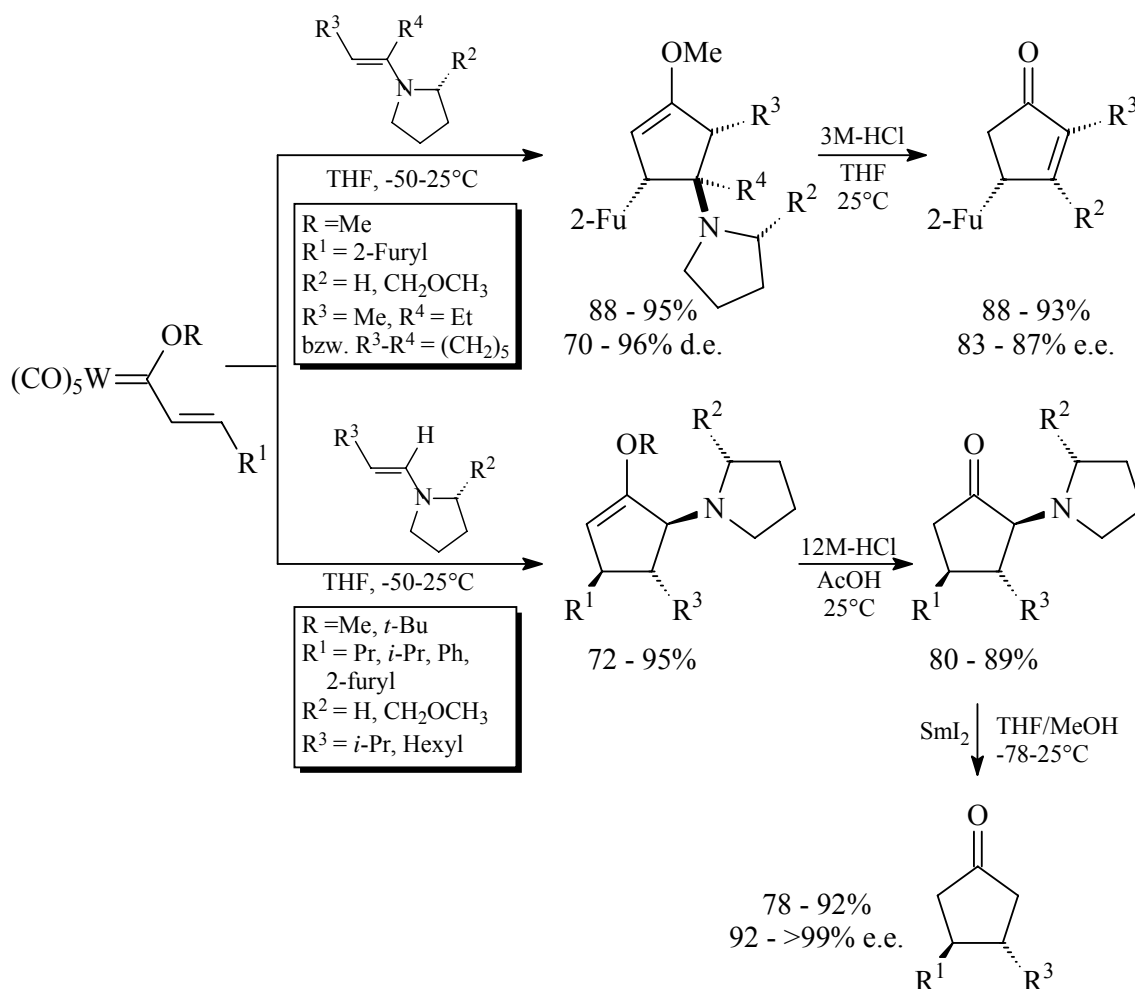


Abb. C-70: Formale [3+2]-Cycloadditionen von Wolframalkenylcarbenkomplexen mit Pyrrolidin-Enaminen aus 3-Pentanon, Cycloheptanon und Aldehyden

⁴²² J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, C. Brilllet, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, J. T. Vázquez *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4516.

auch hier ist eine hoch-enantioselektive Reaktionsführung bei Verwendung der (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin-Enamine möglich (Abb. C-70).

Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Chrom- und Wolframalkenylcarbenkomplexen mit den aus Cyclopentanon und Cyclohexanon erhaltenen Pyrrolidin-Enaminen.¹⁰⁰ Mit dem 1-Pyrrolidinylcyclopenten werden in THF bei 60°C durch eine α,β,β' -Anellierung in ca. 90% Ausbeute Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octane (Semibullvalene) erhalten; die (-)-Menthoxycarbenkomplexe führen dabei zur Synthese von jeweils lediglich einem Isomer. Bei Reaktionsführung in Hexan bei Raumtemperatur hingegen werden zwitterionische Carbenkomplexe als Niederschlag gebildet, die bei Erhitzen auf 60°C erneut in die Semibullvalene transformiert werden können, bei Behandlung mit Trifluoressigsäure (TFA) in THF bei 0°C jedoch in Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-8-one überführt werden (Abb. C-71). Mit dem Cyclohexanon-Enamin sind über eine analog verlaufende [3+3]-Cycloaddition in THF bzw. Dichlormethan nach Behandeln mit TFA die entsprechenden Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-one zugänglich. Mit den (*S*)-2-Methoxymethylpyrrolidin-Enaminen wird erneut eine hoch-enantioselektive Reaktionsführung möglich.

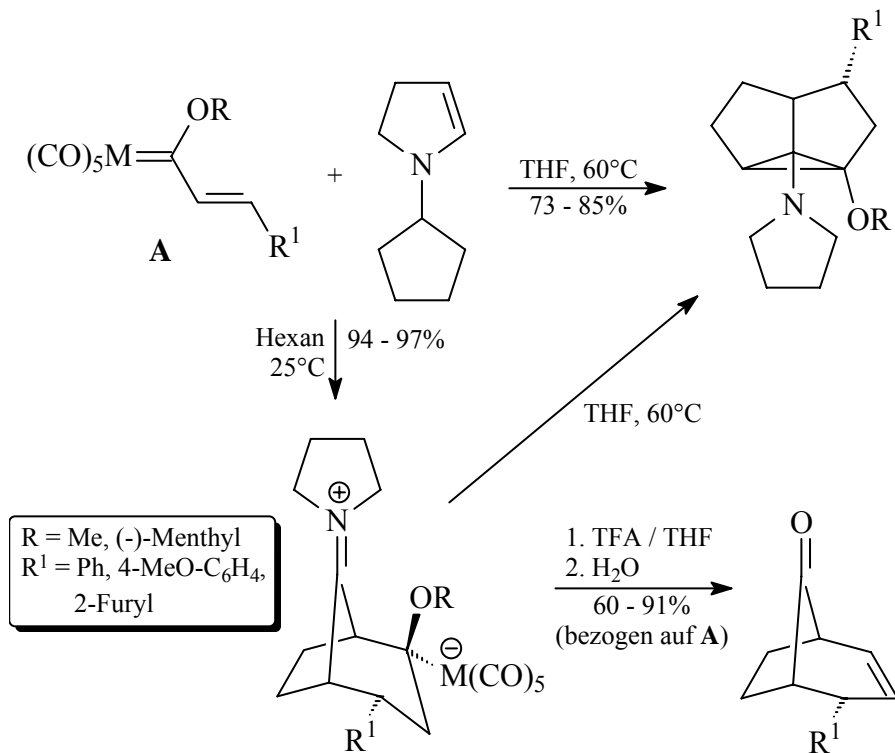


Abb. C-71: Reaktionen von Alkenylcarbenkomplexen mit Pyrrolidin-Enaminen aus Cyclopentanon

Auf die Reaktionen von 2-Amino-1,3-butadienen sowie 2-Methyl-1,3-dimorpholino-1,3-butadien mit Alkynyl- bzw. Alkenylcarbenkomplexen wird in Kapitel C.6.1 eingegangen. Die konjugierte 1,4-Addition von 1-(4-Morpholino)cyclopenten an die vinyloge Doppelbindung des *exo*-Methylen-2-Oxacyclopentylidenchromkomplexes [20] ist innerhalb von Sekunden abgeschlossen. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man jedoch nicht das Enamin-Additionsprodukt, sondern in 85% Ausbeute ausschließlich das infolge einer diastereoselektiven Protonierung hydrolysierte Cyclopentanon-Derivat mit einer relativen 5R*,1'S*-Konfiguration (Abb. C-72), die anhand einer Röntgenstrukturanalyse verifiziert werden konnte.³⁵⁴

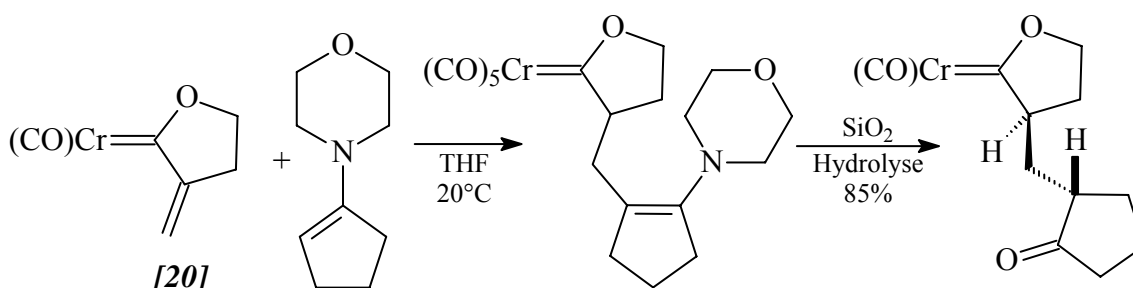


Abb. C-72: Diastereospezifische konjugierte Enamin-Addition an Chromkomplex [20]

5.2 Präparative Ergebnisse

Um die asymmetrische Induktion des Kohlenhydratsubstituenten des α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes [28] in einer *Michael*-artigen Reaktion zu untersuchen, wird eine 0.1-molare Lösung dieser Verbindung in THF mit 40 Äquivalenten 2-Methoxypropen versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung verfärbt sich langsam von dunkelrot nach gelb-orange, die Reaktion verläuft bedeutend schneller als mit dem zuckerfreien Komplex [20] und ist nach 3 Stunden abgeschlossen. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt, indem nach Entfernen des THF im Vakuum der Rückstand mit einigen ml des Laufmittels aufgenommen und mit Hilfe einer Spritze auf das Kieselgel in der chromatographischen Säule aufgetragen wird. Die eluierten Produkte stellen diesmal nicht Isomere des ketonischen *Fischer*-Carbenkomplexes [58] dar, sondern die beiden Diastereomere des Titelkomplexes [56] mit einem 25%igen Diastereomerenüberschuß zugunsten des durch *re*-Seitenangriff des Enolethers entstandenen Isomers [56]a (Abb. C-73). Mit Hilfe der röntgenographischen Untersuchung

eines Einkristalls dieses Hauptdiastereomers erfolgt die Bestimmung der absoluten Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom C-5.

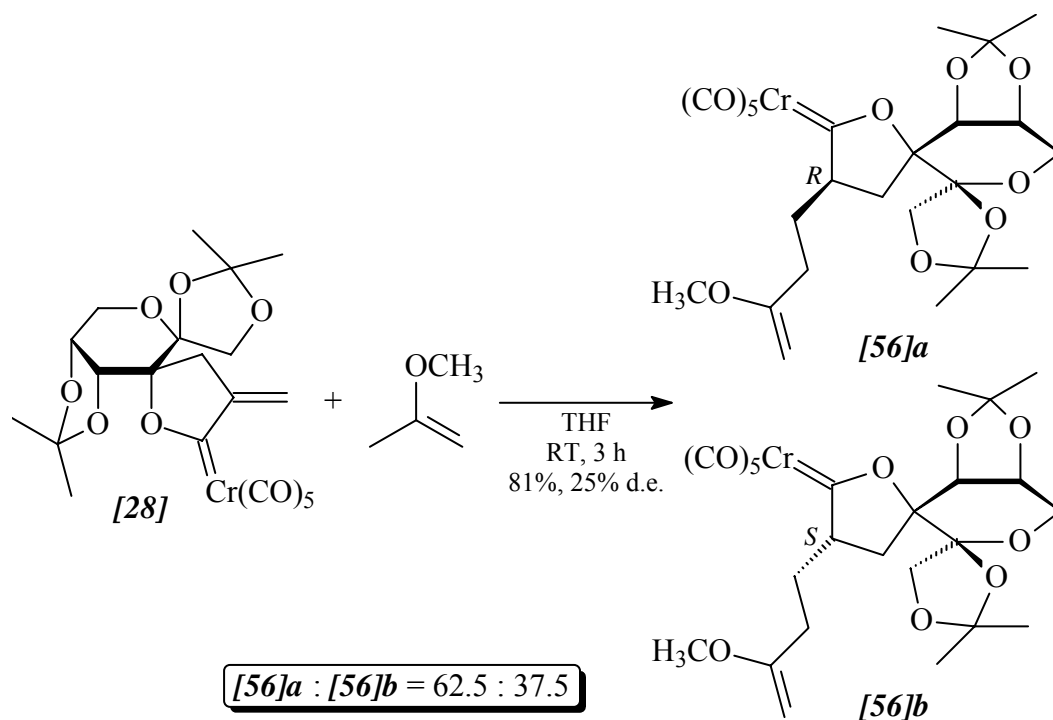


Abb. C-73: Diastereoselektive *En*-Reaktion von Chromkomplex **[28]**

Die Tatsache, daß es in diesem Fall nicht zu einer Hydrolyse durch die Einwirkung des Kieselgels kommt, legt die Vermutung nahe, daß die Art des Auftragens des zu reinigenden Enolethers auf die Kieselgelsäule für Eintreten oder aber Ausbleiben einer solchen verantwortlich ist. Im in Kap. C.5.1 beschriebenen Fall der Generierung von **[55]** wurde die Substanz nicht in gelöster Form auf die Säule aufgetragen, sondern eine Lösung der aufzuarbeitenden Verbindung bei ca. -40°C mit einigen ml Kieselgel versetzt, sodann nach Entfernen des Kältebades das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der derart präparierte Carbenkomplex schließlich auf das Kieselgel in der chromatographischen Säule aufgetragen. Eine Hydrolyse scheint offensichtlich nur bei Präparierung der aufzureinigenden Substanz auf die letztgenannte Methode zu erfolgen.

Um diese Hypothese zu überprüfen, wird eine Probe des Komplexes **[56]a** unter Auftragen der Substanz auf Kieselgel nach dieser Vorgehensweise einer erneuten Säulenchromatographie unterzogen. Der schließlich eluierte Carbenkomplex stellt tatsächlich das hydrolysierte Produkt **[58]** dar (Abb. C-74).

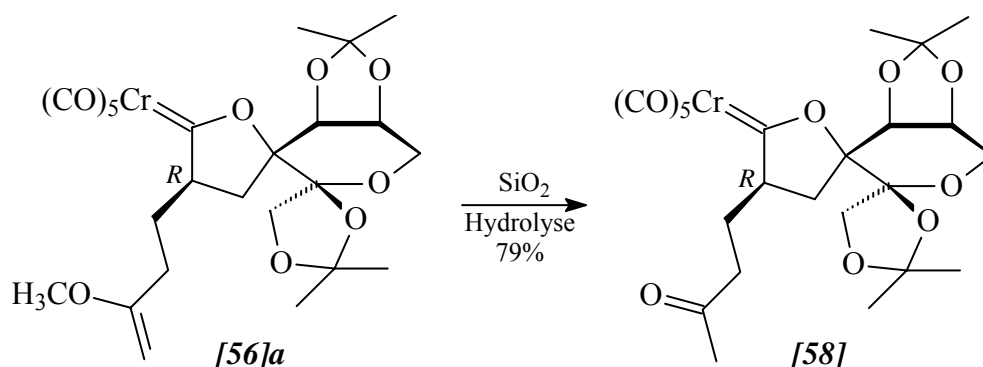


Abb. C-74: Hydrolyse von Chromkomplex [56]a

Durch Auftragen der in wenig Laufmittel aufgenommenen aufzureinigenden Substanz nach erfolgter Reaktion zwischen [20] und 2-Methoxypropen kann nun auch der nicht-hydrolysierte Komplex [54] in 95%iger Ausbeute erhalten werden (Abb. C-66). Durch „Aufziehen“ dieser Verbindung auf Kieselgel nach oben beschriebener Methode erfolgt in 96%iger Ausbeute erneut Hydrolyse zum ketonischen Komplex [55], von dem nun auch die Gewinnung von Einkristallen eine Röntgenstrukturanalyse ermöglicht.

Durch *in situ*-Umsetzung des aus [15] gewonnenen Wolframkomplexes [29] mit 2-Methoxypropen wird innerhalb von 15 Minuten Verbindung [57] generiert; diese erweist sich allerdings als unvermutet instabil und zersetzt sich in Lösung sowie besonders während der säulenchromatographischen Aufarbeitung, wobei das zu reinigende Produktgemisch der Reaktion in gelöster Form auf die Säule aufgetragen wird. Neben lediglich 6% des Wolframcarbenkomplexes [57], welcher aufgrund seiner Labilität in Lösung lediglich IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch nachgewiesen werden kann, wird eine Fraktion eluiert, die neben geringen Verunreinigungen in 53% Ausbeute zwei dekomplexierte Verbindungen, das seitenkettenverlängerte Keton [59] sowie das methylenverbrückte Dimer [61] im ungefähren Verhältnis von 2:1 enthält. Das nicht-hydrolysierte Derivat [60] ist offenbar ebenfalls - in Spuren - eine Komponente dieser Fraktion, da im Massenspektrum von [59] die Molekülionenpeaks beider Verbindungen zu erkennen sind, in den NMR-Spektren jedoch die charakteristischen Signale von [60], wie z.B. die des H₃CO-C=CH₂-Fragments, fehlen (Abb. C-75).

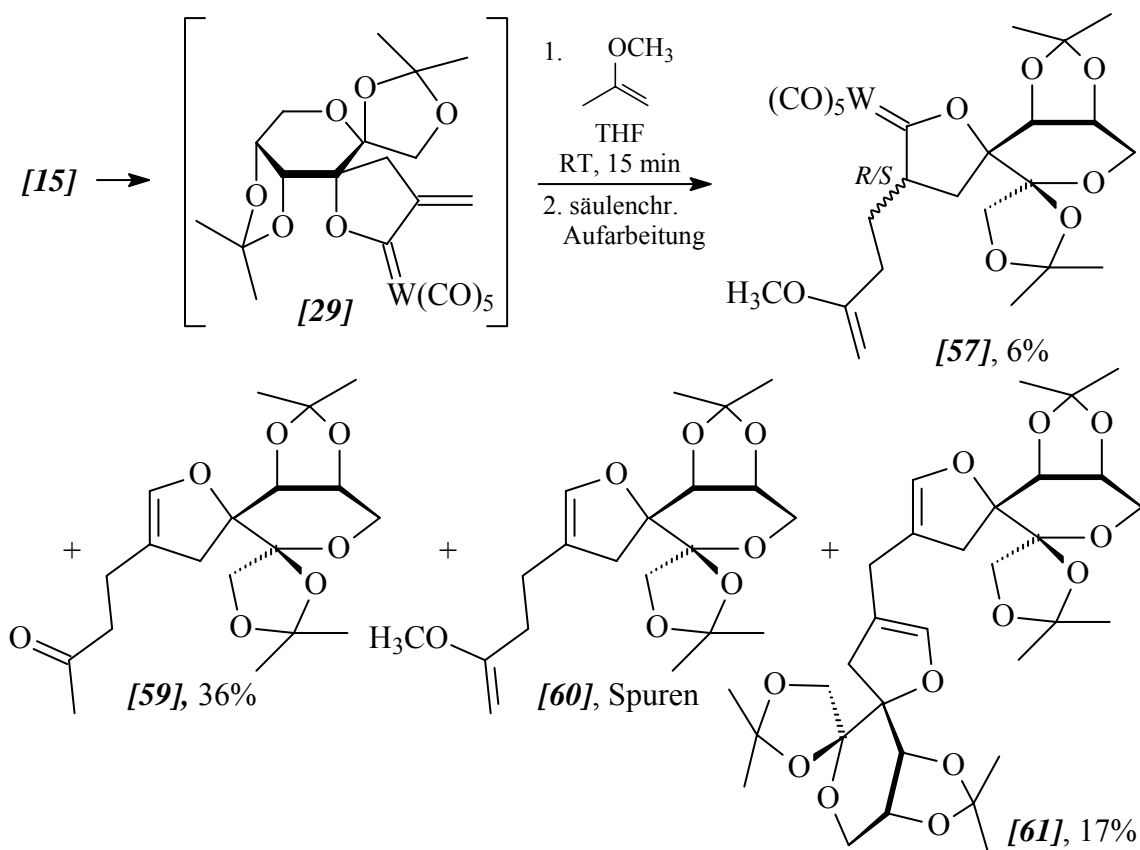


Abb. C-75: Produkte der Reaktion von Wolframkomplex **[29]** mit 2-Methoxypropen

Wird eine 0.1-molare Lösung des α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes **[28]** in THF mit 2 Äquivalenten 1-(4-Morpholino)cyclopenten versetzt, so hellt sich die zuvor dunkelrote Reaktionslösung binnen weniger Sekunden auf und nimmt eine gelbe Färbung an. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet, wobei man in 85%iger Ausbeute ein Gemisch aus zwei Diastereomeren **[62]a/b** des hydrolysierten *Stork*-Produktes isoliert. Die Trennung der beiden Diastereomere, die gelbe Feststoffe darstellen, erfolgt *via* HPLC, die Diastereoselektivität der Reaktion wird gravimetrisch auf 49% d.e. bestimmt. Da, wie bei Umsetzungen des Carbenkomplexes mit anderen Nucleophilen bzw. mit Dienen (siehe Kap. C.6) mehrfach festgestellt, bei **[28]** ein Angriff auf die *exo*-Methylengruppe bevorzugt von deren *re*-Seite erfolgt, und eingedenk der in Kap. C.5.1 beschriebenen diastereoselektiven Hydrolyse im Verlauf der Reaktion zwischen dem zuckerfreien Komplex **[20]** und 1-(4-Morpholino)cyclopenten, wird für das Hauptdiastereomer **[62]a** eine (*R*)-Konformation am C-5 des Oxacyclopentylidenrings sowie (*S*)-Konformation am Cyclopentanonsubstituenten angenommen (Abb. C-76).

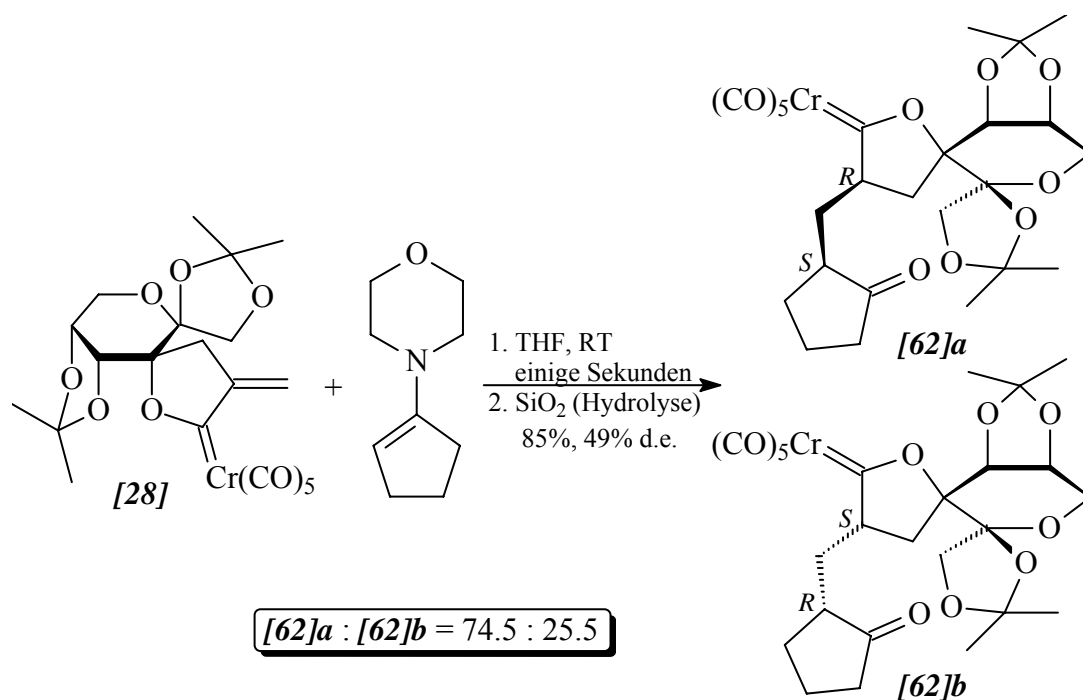


Abb. C-76: Synthese der hydrolysierten Stork-Produkte **[62]a/b** aus Zuckercarbenkomplex **[28]**

Besitzt die Enamin-Komponente keine Wasserstoffatome in α -Stellung zum das Stickstoffatom tragenden Kohlenstoffatom, so kann das für die Reaktion mit einem α,β -ungesättigten *Fischer*-Carbenkomplex angenommene intermediäre Zwitterion keine Protonenverschiebung erleiden und somit auch kein *Stork*-Produkt gebildet werden. Um zu untersuchen, ob sich in diesem Falle ein Vierring bildet, wie dies bei Reaktion eines solchen Enamins mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen selbst bei Temperaturen oberhalb 100°C der Fall sein kann,⁴²³ wird eine 0.1-molare Lösung von **[20]** in THF mit 2 Äquivalenten 2-Methyl-1-(4-morpholino)propen versetzt. Erneut ist die Reaktion nach wenigen Sekunden beendet, erkennbar an einer raschen Aufhellung der Reaktionslösung. Nach anschließender Säulenchromatographie wird anstelle eines Cycloadditionsprodukts der seitenkettenverlängerte Komplex **[63]** in 83%iger Ausbeute isoliert (Abb. C-77).

⁴²³ K. C. Brannock, A. Bell, R. D. Burpitt, C. A. Kelly *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 801.

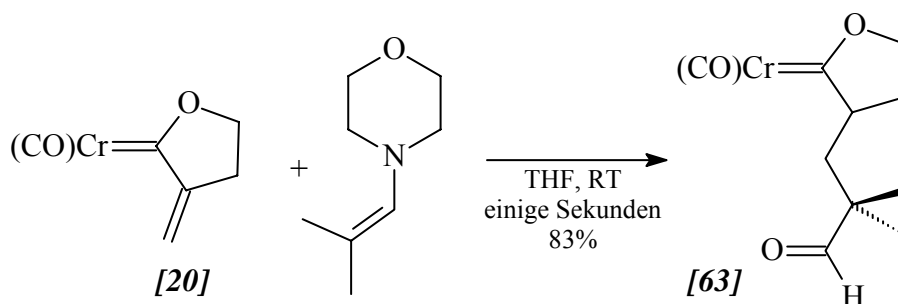


Abb. C-77: Bildung des aldehydischen Komplexes [63]

5.3 Spektroskopie

5.3.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der neu synthetisierten Pentacarbonylcarbenkomplexe [54] - [58], [62] sowie [63] zeigen alle die zu erwartenden Bandenlagen (Tab. C-50). Bei den Werten der Chromkomplexe fällt auf, daß die A_1^2 -Banden der ketonischen Verbindungen bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als die der beiden Komplexe mit Methylvinylether-Gruppe, welche ebenso wie die A_1^2 -Bande des in 5-Position unsubstituierten Komplexes [14] bei 1942 cm^{-1} zu finden sind. Die Ursache für die niedrigeren Werte der ketonischen Komplexe könnte eine schwache Wechselwirkung der Keton-Carbonylfunktionalität mit einem Carbonylliganden sein, welche eine Schwächung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung im Carbonylliganden bewirkt. Tatsächlich beträgt im Festkörper von Komplex [55] der Abstand des Keton-Kohlenstoffatoms zum Sauerstoffatom des *trans*-CO-Liganden eines Nachbarmoleküls lediglich 3.35 \AA , was nur wenig mehr als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien (1.52 \AA (O) + 1.70 \AA (C) = 3.22 \AA) darstellt. Jedoch beträgt die Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge im *trans*-CO-Liganden mit 1.147 \AA exakt der im Komplex [16]R, liegt damit allerdings um 2 pm über der im Komplex [14]. Die Lage der A_1^2 -Banden im höheren Wellenzahlenbereich, verglichen mit den entsprechenden Bandenlagen der im Kapitel C.4 vorgestellten Spirocyclobutankomplexe, ist ein weiteres Indiz für eine erhöhte sterische Wechselwirkung des Pentacarbonylmetallfragment mit dem Ylidenliganden in diesen Komplexen (siehe dazu Kap. C.4.3.1).

	A ₁ ¹	B ₁	E	A ₁ ²
[54]	2065 (m)	1988 (w)	1961 (sh); 1954 (vs)	1942 (s)
[55]	2066 (m)	1991 (w)	1954 (vs)	1935 (s)
[56]a	2065 (m)	1988 (w)	1959 (s); 1950 (vs)	1942 (s)
[56]b	2065 (m)	1983 (w)	1952 (vs)	1942 (s)
[57]	2071 (m)	- *	1952 (vs)	1930 (s)
[58]	2065 (m)	-	1961 (sh); 1952 (vs)	1934 (s)
[62]a	2065 (m)	1992 (w)	1963 (sh); 1954 (vs)	1932 (s)
[62]b	2066 (m)	1988 (w)	1961 (sh); 1952 (vs)	1936 (s)
[63]	2065 (m)	1990 (w)	1961 (s); 1954 (vs)	1936 (s)

* von W(CO)₆-Bande überlagert

Tab. C-50: ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe [54] - [58], [62] und [63] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

5.3.2 ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Erneut erfolgt die Zuordnung der Signale der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren mit Hilfe von HH-COSY-, CH-COSY- und DEPT-135-Experimenten.

Beim Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Chromcarbenkomplexe fällt auf, daß die Resonanzsignale der Wasserstoffatome des 2-Oxacyclopentylidenringes bei den kohlenhydratfunktionalisierten Produkten im Vergleich zu den zuckerfreien Spezies tieffeldverschoben sind. Ansonsten finden sich alle Signale im erwarteten Bereich, die Protonenresonanzen der Kohlenhydrat-Wasserstoffatome entsprechen erneut weitgehend denen der Eduktkomplexe.

Die geminalen Kopplungen der vinyllischen Protonen in den methoxyalkensubstituierten Komplexen, von denen einige charakteristische Verschiebungswerte in Tab. C-51 aufgelistet sind, liegen zwischen 1.2 und 2.1 Hz und somit innerhalb des üblichen Wertebereichs für alkoxy-substituierte terminale Doppelbindungen.

	H-4a	H-4b	H-5	H ₃ CO-	C=CHH	C=CHH
[54]	0.54, dd	0.96, ddpt	2.92, dddd	3.22, s	3.84, d	3.85, d
[56]a	1.22, dd	2.01, dd	3.44, dddd	3.19, s	3.84, d	3.92, d
[56]b	1.22, dd	1.96, dd	3.36, dddd	3.27, s	3.90, d	3.96, d

Tab. C-51: Vergleich charakteristischer ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe mit Enolether-Funktionalität; LM: C₆D₆

Bei den ketonischen Fischer-Carbenkomplexen fallen die teilweise erheblichen Verschiebungsdifferenzen der diastereotopen Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom auf, über das der Oxoalkylsubstituent an den 2-Oxacyclopentylidenring gebunden ist. Auch lassen sich diesbezüglich erhebliche Unterschiede bei den beiden Diastereomeren von Komplex [62] feststellen, ebenso liegen bei diesen beiden Isomeren die Signale der H-5-Protonen um ca. 0.5 ppm auseinander (Tab. C-52).

	H-4a	H-4b	H-5	H-Xa*	H-Xb*
[55] ⁴²⁴	0.46, ddpt	0.83, ddpt	2.74, dddd	1.25, ddpt	2.36, ddpt
[58]	1.19, dd	1.89, dd	3.20, ddpt	1.87, dddd	2.64, dddd
[62]a	1.24-1.28, m	1.49-1.52, m	3.44, dddd	2.17, ddd	2.35, ddd
[62]b	1.29-1.31, m	2.18, dd	3.89-3.99, m	1.56-1.68, m	2.87, ddd
[63]	0.31, dpq	0.84, ddpt	2.54, ddpt	1.09, dd	2.43, dd

* X = H-1' für [55], [63]; X = H-1'' für [58]; X = H(Methylenbrücke) für [62]a/b

Tab. C-52: Charakteristische ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der ketonischen Komplexe; LM: C₆D₆

Auch in den ¹H-NMR-Spektren der dekomplexierten Verbindungen [59] und [61] entsprechen die Kohlenhydratprotonenresonanzen denen der entsprechenden Carbenkomplexe. Dagegen bewirkt die Nachbarschaft zur olefinische Doppelbindung jeweils eine beträchtliche Tieffeldverschiebung der Signale der Methylengruppe neben dem Spirozentrum des 2-Oxacyclopentylidenringes. Die durch die C₂-Symmetrie von [61] hervorgerufene chemische Äquivalenz jeweils zweier Protonen führt erneut zum halbierten Signalsatz.

⁴²⁴ Zuvor ist Komplex [55] lediglich in CDCl₃ vermessen worden. Da die in diesem Lösungsmittel erhaltenen ¹H-NMR-Daten von denen aus C₆D₆ teilweise erheblich abweichen, wurde dieser Komplex erneut mit C₆D₆ als Lösungsmittel vermessen, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Komplexen zu ermöglichen.

	H-2	H-4a	H-4b	H-Xa*	H-Xb*
[59]	5.80, pqui	2.28, ddpt	2.86, ddpt	1.93-1.98, m	2.05-2.10, m
[61]	5.92-5.95, m	2.37, dpt	2.97, dpt	2.43-2.45, m	

* X = H-1' für [59]; X = H(Methylenbrücke) für [61]

Tab. C-53: Charakteristische ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der dekomplexierten Verbindungen [59] und [61]; LM: C_6D_6

Die ^{13}C -NMR-Spektren der enoletherfunktionalisierten Chromcarbenkomplexe weisen keine von den Erwartungen abweichenden Besonderheiten auf; einige charakteristische Verschiebungen sind in Tab. C-54 aufgeführt.

	C-5	H ₃ CO-	C=CH ₂	C=CH ₂	cis-CO	trans-CO	Carben-C
[54]	70.06	54.50	162.35	81.75	217.06	223.57	347.44
[56]a	72.59	54.52	162.65	81.75	216.68	223.28	348.79
[56]b	71.23	54.59	162.57	81.82	216.78	223.45	348.65

Tab. C-54: ^{13}C -Verschiebungen der Komplexe [54] und [56]a/b in ppm; LM: C_6D_6

Die leichte Hochfeldverschiebung der Carbenkohlenstoffsignale in den Produkten [55], [58] und [63] mit acyclischem Oxoalkylsubstituenten lässt sich als weiteres Indiz auf eine schwache Wechselwirkung der ketonischen Carbonylgruppe mit einem (*trans*-) Carbonylliganden deuten, die eine Schwächung der Rückbindung des Zentralatoms zum Carbonylliganden mit sich bringt, diese jedoch zugunsten der Bindung des Metalls zum Carbenkohlenstoff, welches somit eine leichte Verringerung ihrer Entschirmung erfährt.

	C-5	C=O _{Keton}	cis-CO	trans-CO	Carben-C
[55]	69.86	204.88	217.01	223.35	346.94
[58]	71.17	205.06	216.62	223.03	346.64
[62]a	70.87	217.08	216.70	223.09	347.72
[62]b	70.25	217.37	216.69	223.18	348.51
[63]	67.47	203.74	217.09	223.20	346.98

Tab. C-55: Charakteristische ^{13}C -Verschiebungen der ketonischen Komplexe in ppm; LM: C_6D_6

Die chemische Verschiebung des spirocyclischen Kohlenstoffatoms C-5 im Dihydrofurancyclus der metallfreien Titelverbindungen [59] und [61] sind, verglichen mit den entsprechenden Atomen C-3 der 2-Oxacyclopentylidenkomplexe, erneut in wesentlich höherem Feld zu finden, die der benachbarten Methylengruppe hingegen im tieferen Feld. Abgesehen vom Signal der Methylenebrücke resultiert die C₂-Symmetrie von [61] in der Halbierung des Signalsatzes. Einige charakteristische Verschiebungswerte der beiden organischen Produkte finden sich in Tab. C-56.

	C-2	C-3	C-4	C-5	C-X [*]	C=O _{Keton}
[59]	140.01	106.66	39.72	85.01	20.52	205.60
[61]	140.92	106.66	39.35	84.57	22.91	-

* X = C-1''' für [59]; X = Methylenebrücke für [61]

Tab. C-56: Charakteristische ¹³C-Verschiebungen der Komplexe [59] und [61] in ppm;

LM: C₆D₆

5.3.3 Massenspektrometrie

Die EI-MS-Spektren der Carbenkomplexe [54], [56]a/b - [57] sowie [62]a/b weisen alle den entsprechenden Molekülionenpeak auf, dessen Hochauflösung für die Chromkomplexe deren elementare Zusammensetzung bestätigt. Weiterhin zeigen die Spektren Fragmentionenpeaks aus der sukzessiven Abspaltung aller fünf Carbonylliganden, im Falle der kohlenhydratfunktionalisierten Komplexe jeweils auch den durch Abspaltung einer Methylgruppe generierten Peak [M⁺ - 15]. Im Spektrum von [62]b tritt ein Peak von m/z = 403 auf, der dem Fragmention entspricht, das nach Verlust einer Methylgruppe sowie aller fünf Carbonylliganden aus einer sich anschließenden Abspaltung der Keto-Gruppe des Cyclopentanonrings resultiert. Ein entsprechender Peak wurde bereits im Massenspektrum des entsprechenden zuckerfreien Produkts beobachtet.³⁵⁴

5.4 Röntgenstrukturanalyse

Entsprechend dem in Kap. C.2.4 beschriebenen Verfahren, wobei im Falle der kohlenhydratfreien Verbindung Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet wird, werden innerhalb von drei Monaten respektive vier Wochen Einkristalle der Komplexe [55] und [56]a erhalten.

5.4.1 Kristallstruktur von Pentacarbonyl[5-(3'-oxobutyl)-2-oxacyclopentyliden]chrom(0) [55]

Die Kristalle fallen in Form gelber, monokliner Kristalle der Raumgruppe $P2/c$ (Nr.13) an. Die Elementarzelle beinhaltet vier Moleküle.

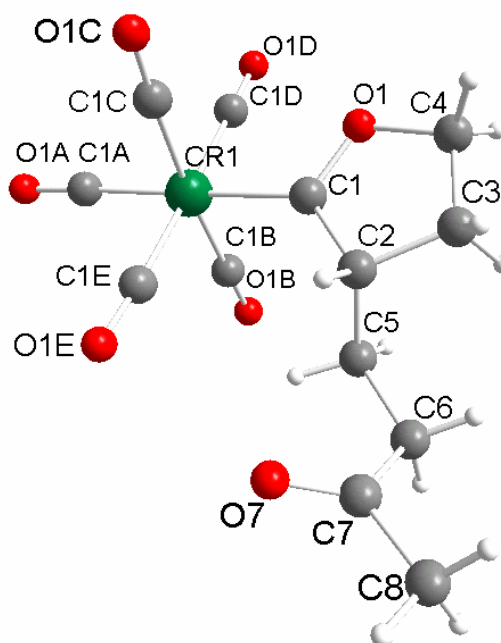


Abb. C-78: Struktur von Chromkomplex [55] im Kristall

Auffällig an der Struktur des Komplexes ist die nahezu vollständige Planarität des 2-Oxacyclopentylidenrings: Der Torsionswinkel C1-O1-C4-C3 beträgt lediglich $-0.1(5)^\circ$, und aus der von diesen Atomen aufgespannten Ebene ist Kohlenstoffatom C2 um nur ca. 2° herausgedreht. Der 2-Oxacyclopentylidenring ist ein wenig „auf Lücke“ zu den Carbonylliganden des Pentacarbonylchromfragment verdreht, der Torsionswinkel C1D-Cr-C1-O1 beträgt $23.3(2)^\circ$.

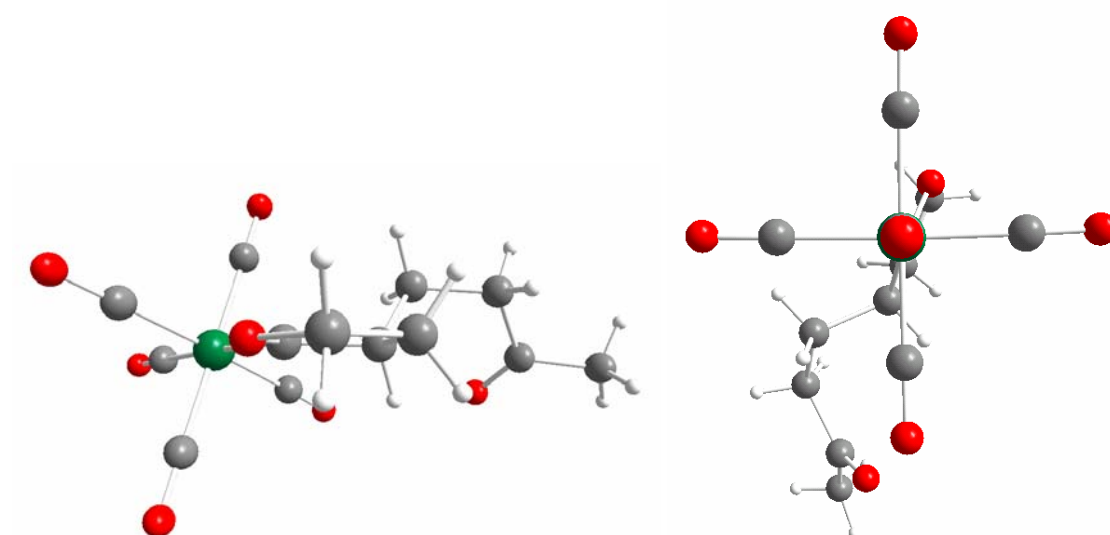


Abb. C-79: Struktur von Chromkomplex [55] im Kristall: alternative Perspektiven

Wie bereits in Kap. C.5.3.1 erwähnt, beträgt der Abstand des Keton-Kohlenstoffatoms zum Sauerstoffatom des *trans*-CO-Liganden eines Nachbarmoleküls mit 3.35 Å nur wenig mehr als die Summe der *Van-der-Waals*-Radien. Leider sind in der Literatur keine Röntgenstrukturdaten für das unsubstituierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom(0) zu finden. Ein Vergleich der Bindungslängen in den *trans*-Carbonylliganden der Komplexe [14], [16]R und [55] wurde ebenfalls bereits in Kap. C.5.3.1 angestellt. Die Bindungswinkel an der ketonischen Carbonylgruppe entsprechen den für eine solche Funktionalität üblichen Werten

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.025(3)	C1-C2	1.512(4)	O1-C4	1.479(4)
Cr-C1A	1.887(3)	C2-C3	1.534(4)	C2-C5	1.502(5)
C1-O1	1.299(3)	C3-C4	1.438(5)	C7-O7	1.209(4)

Tab. C-57: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung [55] in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
Cr-C1-O1	119.6(2)	C1-C2-C5	114.6(3)
Cr-C1-C2	131.2(2)	C2-C5-C6	112.9(3)
C1-C2-C3	104.2(3)	C6-C7-O7	120.8(3)
C3-C2-C5	114.6(3)	C6-C7-C8	115.5(3)
C1-C2-C5	114.6(3)	C8-C7-O7	123.7(4)

Tab. C-58: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [55] in [°]

5.4.2 Kristallstruktur von (3*R*,5*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3, 7, 9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4', 4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [56]a

Die intensiv gelben, orthorhombischen Kristalle besitzen die Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Da sich zwei nicht-äquivalente Strukturen des Komplexes - im folgenden als [56]a-1 und [56]a-2 bezeichnet - im Kristall auffinden lassen, enthält die Elementarzelle acht Moleküle.

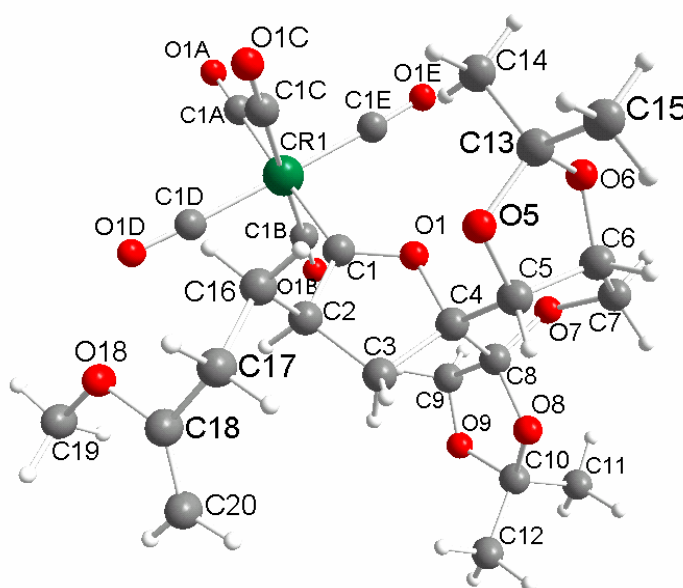


Abb. C-80: Struktur von Chromkomplex [56]a im Kristall (Struktur [56]a-1)

Die Chrom-Carbenkohlenstoffbindung ist mit 2.00 bzw. 2.02 Å kürzer, die Bindung des Zentralmetalls besonders zum *trans*-ständigen Carbonylliganden entsprechend länger als in den in Kapitel C.4 vorgestellten chromhaltigen Spirocyclobutan-Derivaten [42]a, [45]a, [47]b, [48]a, [50]a und [50]b. Dies steht im Einklang mit den IR-spektroskopischen Beobachtungen und ist ein weiterer Beleg für die Annahme, daß es in den Vieringverbindungen zu einer erhöhten sterischen Wechselwirkung zwischen Pentacarbonylmetallfragment und Carbenliganden kommt.

Der 2-Oxacyclopentylidenring in [56]a-1 liegt in einer leicht verdrillten ³E-, der in [56]a-2 in einer nahezu unverzerrten ²E-Envelope-Konformation vor; Kohlenstoffatom C3 bzw. C2 neigt um ca. 8° bzw. 6° aus der Ebene heraus. Die Unterschiede der Bindungslängen sowie der Bindungs- und Torsionswinkel im Kohlenhydratsubstituenten sind hingegen recht gering. In beiden Strukturen nimmt der seitenverknüpfte [1,3]Dioxolanring eine ⁰₆E-Envelope-Konformation ein, bei der Sauerstoffatom O6 um ca. 21° bzw. 22° aus der um wenig mehr als 7° verdrillten Ebene C6-C5-O5-C13 herausragt. Der zweite [1,3]Dioxolanring liegt in einer leicht verdrillten ¹⁰E- (in [56]a-1) bzw. ⁰₈E- (in [56]a-2) Envelope-Konformation vor, die Sesselkonformation des Pyranoserings ist jeweils leicht verzerrt.

Bindungslängen und -winkel der Enoletherfunktionalität der Seitenkette entsprechen den für eine solche Gruppierung zu erwartenden Werten. Auffällig hingegen ist der geringe Abstand des Sauerstoffatoms der Methoxygruppe zum Sauerstoffatom des *trans*-ständigen Carbenliganden, der in [56]a-1 3.27 Å, in [56]a-2 3.34 Å beträgt.

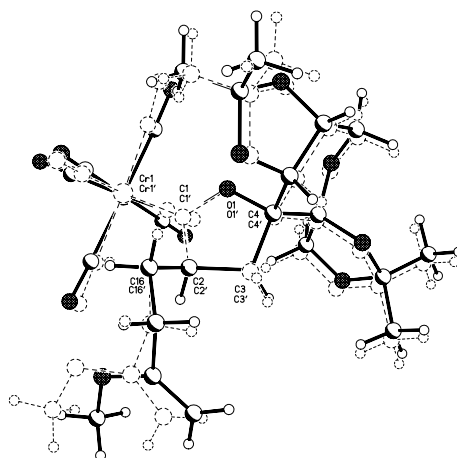


Abb. C-81: Strukturelle Unterschiede von [56]a-1 und [56]a-2 im Kristall

Bindung	[56]a-1 B.-länge	[56]a-2 B.-länge	Bindung	[56]a-1 B.-länge	[56]a-2 B.-länge
Cr-C1	2.001(3)	2.019(3)	C16-C17	1.542(5)	1.544(5)
Cr-C1A	1.890(4)	1.902(4)	C17-C18	1.500(5)	1.506(5)
C1-O1	1.307(4)	1.328(4)	C18-O18	1.364(4)	1.365(4)
C1-C2	1.531(4)	1.509(4)	O18-C19	1.418(4)	1.428(5)
C2-C16	1.531(4)	1.543(4)	C18-C20	1.312(5)	1.308(5)

Tab. C-59: Ausgewählte Bindungslängen in Chromkomplex [56]a in [Å]

Bindung	[56]a-1 B.-winkel	[56]a-2 B.-winkel	Bindung	[56]a-1 B.-winkel	[56]a-2 B.-winkel
Cr-C1-O1	122.3(2)	120.7(2)	C3-C2-C16	114.5(3)	113.7(3)
Cr-C1-C2	129.0(2)	130.1(2)	C2-C16-C17	112.1(3)	112.9(3)
O1-C1-C2	108.7(3)	109.1(3)	C17-C18-O18	109.4(3)	109.6(3)
C1-C2-C3	104.6(3)	106.0(2)	C17-C18-C20	124.3(4)	124.7(4)
C1-C2-C16	111.8(3)	110.6(3)	O18-C18-C20	126.3(4)	125.7(4)

Tab. C-60: Ausgewählte Bindungswinkel in Chromkomplex [56]a in [°]

Bindung	[56]a-1 T.-winkel	[56]a-2 T.-winkel	Bindung	[56]a-1 T.-winkel	[56]a-2 T.-winkel
C1E-Cr-C1-O1	-13.2(3)	-20.8(3)	C5-O5-C13-O6	15.4(3)	16.4(3)
Cr-C1-C2-C3	166.5(2)	167.4(3)	C6-O6-C13-O5	-33.6(3)	-35.5(3)
Cr-C1-C2-C16	-69.1(4)	-68.9(4)	C5-C6-O6-C13	37.6(3)	39.2(3)
O1-C1-C2-C3	-10.9(3)	-8.9(4)	O5-C5-C6-O6	-27.2(3)	-28.5(3)
C1-C2-C3-C4	14.1(3)	8.9(4)	C6-C5-O5-C13	7.3(3)	7.6(3)
C2-C3-C4-O1	-12.2(3)	-6.0(3)	C8-C9-O9-C10	-8.1(6)	-5.6(7)
C1-O1-C4-C3	6.0(3)	0.6(4)	C9-O9-C10-O8	17.3(6)	15.2(7)
C4-O1-C1-C2	3.1(4)	5.3(4)	C8-O8-C10-O9	-19.3(5)	-19.3(5)
C17-C18-O18-C19	173.4(3)	179.6(3)	C9-C8-O8-C10	14.8(3)	16.1(4)
C20-C18-O18-C19	-5.9(5)	-1.2(5)	O8-C8-C9-O9	-4.5(4)	-6.7(5)

Tab. C-61: Ausgewählte Torsionswinkel in Chromkomplex [56]a in [°]

5.5 Diskussion

Wie bereits mit dem zuckerfreien Komplex [20], so führt auch mit den kohlenhydratsubstituierten Komplexhomologen [28] und [29] eine Reaktion mit Methoxypropen nicht zur Bildung von Vierringprodukten, sondern zur Bildung seitenkettenverlängerter Derivate. Bei Reaktion von Chromkomplex [28] kann, je nach Methode der Aufarbeitung, mit mäßiger Diastereoselektivität von 25% d.e. das En-artige Produkt [56] - bei Auftragen der Substanz in gelöster Form auf die chromatographische Säule - oder aber das hydrolysierte Keton [58] - bei vorheriger Adsorption des Produktes auf Kieselgel - erhalten werden. Anhand einer Vorgehensweise gemäß ersterer Prozedur kann nun auch Enolether [54] aus [20] synthetisiert werden. Dagegen neigen die bei der analogen Umsetzung des Wolframeduktes [29] entstehenden Carbenkomplexe zur Dekomplexierung, so daß neben nur geringen Mengen des in einer formalen En-Reaktion entstandenen Wolframkomplexes [57] hauptsächlich Verbindungen mit Dihydrofuranstruktur spezifiziert werden. Wie bereits bei den in Kapitel C.4 beschriebenen Beispielen kommt es teilweise unter Einwirkung des Enolethers zu einer Dimerisierung des Carbenkomplexes, der sich ein zweifacher Demetallierungsschritt zum methylenverbrückten Dimer [61] anschließt, ohne daß das 2-Methoxypropen im Produkt zu finden ist. Die Isolierung des Wolframkomplexes [57] sowie des Ketons [59] wie auch das Auftreten des Molekülionenpeaks von [60] läßt jedoch erkennen, daß es auch zu einer der mit den chromhaltigen α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen analogen Reaktion kommt.

Die bei Enaminen im Vergleich zu Enolethern erhöhte Nucleophilie der C=C-Doppelbindung drückt sich in einer erheblich verkürzten Reaktionszeit von wenigen Sekunden bei Umsetzung mit α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenchromkomplexen aus. Wiederum lassen sich keine Cyclobutanderivate isolieren, vielmehr werden bei Reaktion von Komplex [28] mit 1-(4-Morpholino)cyclopenten in hoher Ausbeute und einem Diastereomerenüberschuß von 49% d.e. die beiden Diastereomere [62]a (als Hauptdiastereomer) und [62]b, formal die Hydrolyseprodukte der in einer *Stork*-Reaktion gebildeten Enamin-Komplexe, gebildet. Der Umstand allerdings, daß wiederum, analog der Reaktion mit dem zuckerfreien Chromkomplex [20], bei der Hydrolyse zum Keton lediglich eines der beiden denkbaren Enantiomerenpaare gebildet wird, läßt sich durch das Auftreten von *Coulomb*-Wechselwirkungen zwischen der negativen Teilladung am Chromatom sowie der positiven Teilladung am Stickstoffatom der durch nucleophilen

Angriff des Enamins an der exocyclischen Doppelbindung des Carbenkomplexes entstehenden zwitterionischen Zwischenstufe erklären. Eine solche Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen würde den daraus resultierenden achtgliedrigen Cyclus konformationell fixieren, so daß eine Seite des Systems für einen Angriff des zur Protonierung benötigten Lösungsmittelmoleküls sterisch blockiert ist. Die chirale Information des mit der Methylenbrücke verknüpften, zur Iminium-Funktionalität α -ständigen Kohlenstoffatoms in dieser Zwischenstufe würde somit die weitere Stereochemie der Reaktion festlegen. So besitzt die in Abb. C-82 schematisch dargestellte Zwischenstufe an diesem α -C-Atom (*R*)-Konfiguration; bei der Protonierung des Kohlenstoffatoms C-5 von oberhalb der Papierebene (also von der *re*-Seite) erhält dieses Atom folglich (*S*)-Konfiguration.

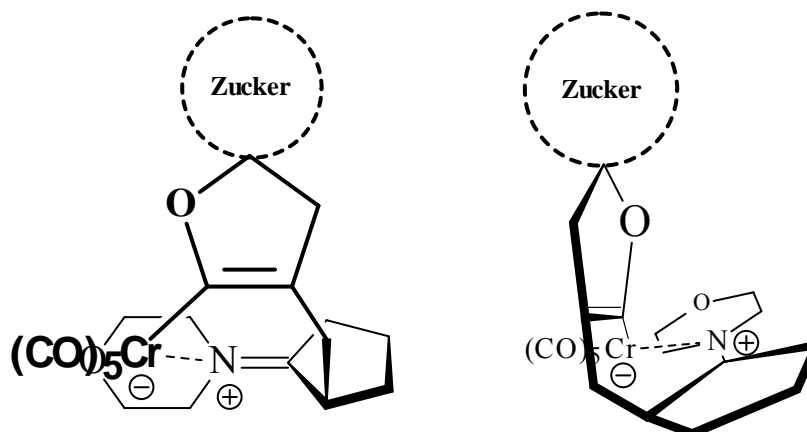


Abb. C-82: Verschiedene Perspektiven der möglichen zwitterionischen Zwischenstufe bei der Reaktion von [28] mit 1-(4-Morpholino)cyclopenten

Die Bildung einer derartigen *stabilen* zwitterionischen Zwischenstufe würde auch eine Erklärung für die Entstehung des Komplexes [63] aus der Reaktion von [20] mit 2-Methyl-1-(4-Morpholino)propen liefern. Das durch nucleophilen Angriff des Enamins am Carbenkomplex entstehende Zwitterion, welches aufgrund des Fehlens des entsprechenden Wasserstoffatoms nicht zu einem *Stork*-Produkt weiterreagieren kann, ist auch bei Entfernen des Lösungsmittels stabil; Beispiele für entsprechende aus Enaminen und α,β -ungesättigten Carbenkomplexen entstehende stabile, sogar isolierbare zwitterionischen Carbenkomplexe sind literaturbekannt¹⁰⁰ und wurden bereits in Kap. C.5.1 erwähnt. Die säurekatalysierte Hydrolyse erfolgt erst während der säulenchromatographischen Aufarbeitung, z. B. infolge der Gegenwart von Wasserspuren, wobei die - bekanntermaßen

bereitwillig bei Raumtemperatur auflaufende⁴²⁵ - Transformation der iminiumkationischen Funktion zu einer Carbonylgruppe führt.

6 Diastereoselektive *Diels-Alder*-Reaktionen kohlenhydrat-funktionalisierter α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe

6.1 Einführung

Nachdem die Bedeutung der nach ihren Entdeckern *O. Diels* und *K. Alder* benannten und erstmals im Jahre 1928⁴²⁶ publizierten [4+2]-Cycloaddition in den ersten Jahren noch verkannt worden war, hat diese hoch-regioselektiv sowie stereospezifisch im Sinne einer *syn*-Addition ablaufende Reaktion zwischen einem konjugierten Dien und einer Doppel- oder Dreifachbindung eines „Dienophils“ unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes, wobei bis zu vier neue Stereozentren gleichzeitig neu aufgebaut werden, seit geraumer Zeit sowohl in ihrer inter-⁴²⁷ als auch in der intramolekularen⁴²⁸ Variante ihren Platz als eines der unentbehrlichsten Synthesewerkzeuge in der Hand des präparativ arbeitenden Chemikers eingenommen; so stellt sie einen Schlüsselschritt bei der Synthese der verschiedensten Naturstoffe dar.⁴²⁹ Durch Verwendung chiraler *Lewis*-Säuren lassen sich bei der klassischen *Diels-Alder*-Reaktion teilweise hohe Diastereoselektivitäten erzielen.^{427d}

⁴²⁵ a) C. R. Hauser, D. Lednicher *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 46; Studien über den Mechanismus der Hydrolyse von Iminium-Kationen: b) G. Gopalakrishnan, J. L. Hogg *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 768.

⁴²⁶ O. Diels, K. Alder *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98.

⁴²⁷ Reviews und Monographien: a) R. Huisgen, R. Grashey, J. Sauer in *The Chemistry Of Alkenes* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1964**, Vol. 9, 94; b) A. Wasserman *Diels-Alder Reactions*, Elsevier, New York, **1965**; c) H. Wollweber *Diels-Alder-Reaktionen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1972**; d) W. Oppolzer *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 10; e) J. Sauer, R. Sustmann *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773; f) G. Brieger, J. N. Bennett *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 63; g) W. Oppolzer *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 840; h) W. Carruthers *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, **1990**, i) W. R. Roush *Adv. Cycloaddit.* **1990**, *2*, 91; j) I. Fleming *Pericyclic Reactions*, Oxford Univ. Press, Oxford, **1999**, 7.

⁴²⁸ Reviews und Monographien: a) A. G. Fallis *Can. J. Chem.* **1983**, *62*, 183, b) E. Ciganek *The Intramolecular Diels-Alder-Reaction in Chemical Reactions*, Vol. 32, Wiley, New York, **1984**; c) D. F. Taber *Intramolecular Diels-Alder Reactions and Alder Ene Reactions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1984**; d) M. S. Salakhov, S. A. Ismailov *Russ. Chem. Rev.* **1986**, *55*, 1145; e) P. Deslongchamps *Aldrichimica Acta* **1991**, *24*, 43.

⁴²⁹ Überblick über die *Diels-Alder*-Reaktion in der Totalsynthese: K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1668.

Kohlenhydrate haben auf verschiedene Weise in [4+2]-Cycloadditionen Anwendung gefunden, besonders jedoch als chirale Auxiliare.⁴³⁰ So wurde im Rahmen der Synthese einer Prostaglandin-Vorstufe ein α,β -ungesättigtes Esterderivat der offenkettigen Arabinose mit Cyclopentadien umgesetzt, wobei jedoch nur geringe Stereoselektivitäten erzielt werden konnten.⁴³¹ Bei Verwendung von Pyranoid-Enonen als Dienophile lassen sich in hohen Ausbeuten stereoselektiv Cyclohexopyranoside synthetisieren.⁴³² Mit Hilfe einer Kohlenhydrat-Matrix, in der sich Dienophil sowie *Lewis*-Säure-Katalysator definiert anordnen und ausrichten, kann der Angriff des Diens gesteuert und die Konfiguration des Hauptproduktes mit hoher Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden.⁴³³

Das Pentacarbonylmetallfragment α,β -ungesättigter *Fischer*-Carbenkomplexe bewirkt, verglichen mit den entsprechenden isolobalen α,β -ungesättigten Carbonsäureestern, auch für *Diels-Alder*-Reaktionen eine erhebliche Steigerung der Reaktivität ebenso wie der Regio- als auch der Stereoselektivität bei verbesserten Ausbeuten, vergleichbar mit den Ergebnissen *Lewis*-Säure-katalysierter Reaktionen. In der ersten Publikation über [4+2]-Cycloadditionen von *Fischer*-Carbenkomplexen^{143a} aus dem Jahr 1983 wird die Reaktion der unsubstituierten Vinyl(methoxy)carbene aller drei Metalle der Chromgruppe mit Isopren beschrieben und mit dem Verhalten des isolobal-analogen Acrylsäuremethylesters verglichen, wobei eine Beschleunigung um den Faktor 10^4 bei verbesserten Regioselektivitäten und Ausbeuten zu verzeichnen ist. Weiterhin wird bei Reaktion des Chrom- ebenso wie des Wolframkomplexes mit Cyclopentadien neben einer wesentlichen Verkürzung der Reaktionszeit eine verbesserte Stereoselektivität zugunsten des *endo*-Produktes beobachtet, die mit der der AlCl_3 -katalysierten Umsetzung des Acrylsäuremethylesters vergleichbar ist und die der unkatalysierten Variante weit übertrifft (Abb. C-83).

⁴³⁰ R. M. Giuliano in *Cycloaddition Reactions in Carbohydrate Chemistry* (Ed.: R. M. Giuliano), American Chemical Society, Washington, **1992**, 1.

⁴³¹ D. Horton, T. Machinami, Y. Takagi *Carbohydr. Res.* **1983**, *121*, 135.

⁴³² a) B. Freiser-Reid *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 347; b) N. L. Holder *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 287.

⁴³³ a) H. Kunz, B. Müller, D. Schanzenbach *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 269; b) T. K. M. Shing, P. Lloyd-Williams *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 423.

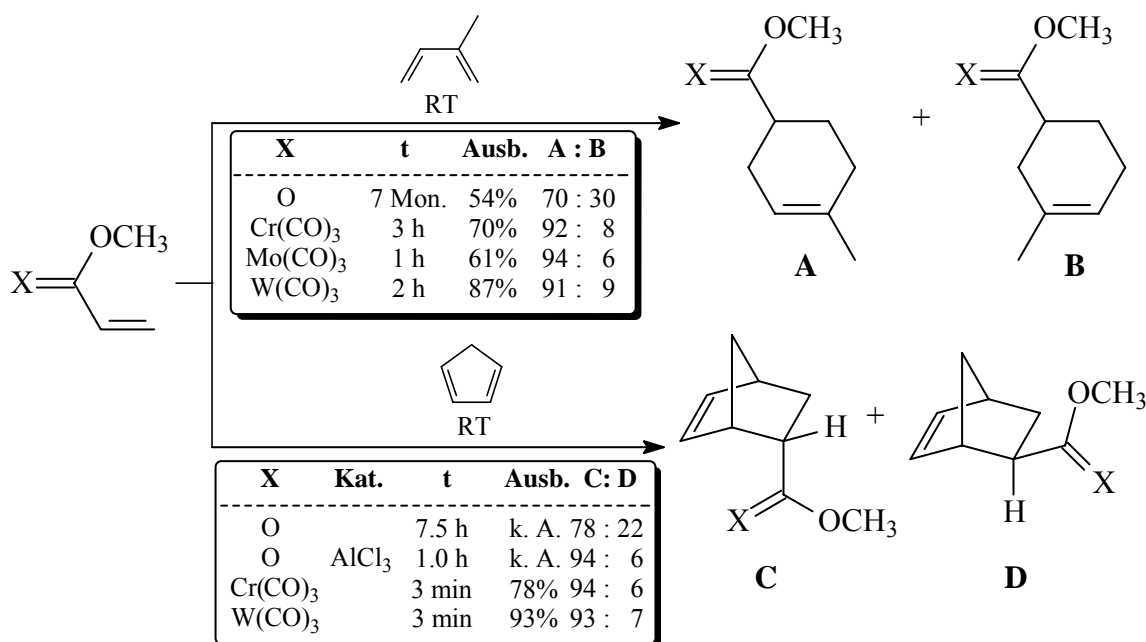


Abb. C-83: Einfluß des Dienophils auf Reaktionszeit und Produktverteilung bei Diels-Alder-Reaktionen mit Isopropen und Cyclopentadien

Seitdem konnte generell gezeigt werden, daß Chrom- und Wolframalkenyl(alkoxy)carbenkomplexe mit neutralen Dienen glatt bei Raumtemperatur *endo*-selektiv [4+2]-Cycloaddukte bilden⁴³⁴ und die entsprechenden Cycloadditionen der isolobal-analogen α,β -ungesättigten Carbonsäureester aufgrund kürzerer Reaktionszeiten bei niedrigeren Reaktionstemperaturen an Effizienz wesentlich übertreffen. Dabei reagieren die Wolframvertreter meist schneller als ihre Chromhomologen. Intramolekulare Varianten derartiger *Diels-Alder*-Reaktionen führen zu bicyclischen Verbindungen mit einer Carbenpentacarbonylmetall-Einheit.^{173,435}

Selbst captodative Vinyl(alkoxy)carbenkomplexe mit einer α -Alkoxy-Funktionalität besitzen noch eine genügend hohe Reaktivität für eine *endo*-selektive [4+2]-Cycloaddition unter normalen elektronischen Bedingungen.⁴³⁶ Allerdings sind auch [3+2]- und [4+1]-

⁴³⁴ a) K. H. Dötz, W. Kuhn, G. Müller, B. Huber, H. G. Alt *Angew. Chem.* **1986**, 98, 826; b) L. A. Paquette, M. Gugelchuk, Y.-L. Hsu *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 3864; c) N. H. T. Huy, F. Mathey *Organometallics* **1988**, 7, 2233; d) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3642; e) H. Adam, T. Albrecht, J. Sauer *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 557.

⁴³⁵ a) K. H. Dötz, R. Noack, G. Müller *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 302; b) K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller *Tetrahedron* **1990**, 46, 1235; c) G. Müller, G. Jas *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 4417; d) W. D. Wulff, T. S. Powers *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2381; e) K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 34.

⁴³⁶ M. A. Vázquez, L. Cessa, J. L. Vega, R. Miranda, R. Herrera, H. A. Jiménez-Vázquez, J. Tamariz, F. Delgado *Organometallics* **2004**, 23, 1918.

Cycloadditionen zwischen Chromalkenylcarbenkomplexen und neutralen Dienen zu Cyclopentenderivaten beschrieben.^{102h}

Eine unvermutete Chemospezifität zeigt sich bei der Reaktion von Cyclohex-1-enyl(methoxy)carbenkomplexen mit dem äußerst elektronenreichen *Danishesky*-Dien:⁴³⁷ während der Wolframkomplex das erwartete [4+2]-Cycloaddukt bildet, wird mit dem Chromhomologen neben dem [2+1]-Cycloaddukt ein aus einer Tandem-Cyclopropanierung/*Cope*-Umlagerung entstehender kondensierter Siebenring erhalten.^{102a}

Über eine analoge Cyclopropanierung und der sich unmittelbar anschließenden [3,3]-sigmatropen Umlagerung lassen sich aus Arylethenyl(methoxy)carbenchromkomplexen und elektronenreichen Dienen mit bemerkenswert hoher Stereoselektivität Cycloheptadiene synthetisieren.⁴³⁸

2-Amino-1,3-butadiene^{511,439} liefern zwar mit diversen organischen Dienophilen⁴⁴⁰ wie auch mit Vinylcarbenwolframkomplexen *endo*-sektiv^{142c,441} *Diels-Alder*-Produkte, mit den *Chrom*homologen agieren die Diene jedoch als aktivierte Enamine, und es kommt wiederum, in einer formalen [4+3]-Cycloaddition *via* einer Tandem-Cyclopropanierung/*Cope*-Umlagerung, zur Bildung von 2-Amino-1,3-heptadienen, die sich leicht zu Cycloheptandionen hydrolysieren lassen (Abb. C-84). Bei Verwendung chiraler Aminodiene sind dabei ausgezeichnete Stereoselektivitäten erreichbar.⁴⁴²

⁴³⁷ a) S. Danishesky *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 400; b) S. Danishesky *Chemtracts. Org. Chem.* **1989**, *2*, 273.

⁴³⁸ a) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 281; b) M. Hoffmann, M. Buchert, H.-U. Reißig *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 876.

⁴³⁹ Review über Synthese und [4+2]-Cycloadditionen chiraler heterosubstituierter 1,3-Butadiene: J. Barluenga, A. Suárez-Sobrino, L. A. López *Aldrichimica Acta* **1999**, *32*, 4.

⁴⁴⁰ J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, M.-P. Cabal *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6168.

⁴⁴¹ J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9323.

⁴⁴² a) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Salvadó, P. Pertierra *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 319; b) J. Barluenga, F. Aznar, C. Valdés, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4403; c) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, J. T. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9419

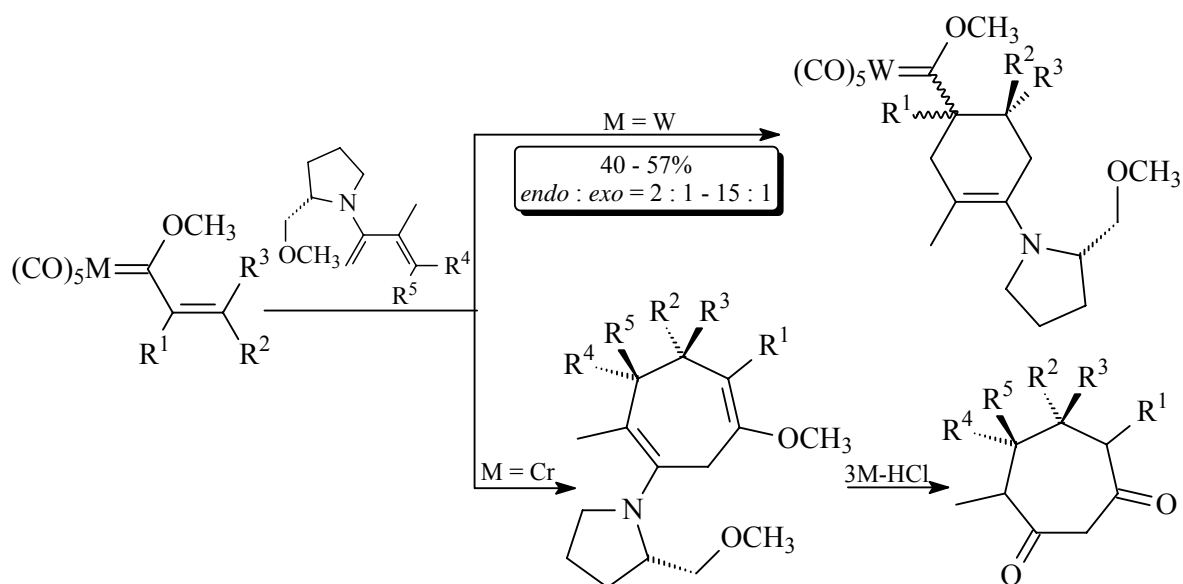


Abb. C-84: Reaktion von 2-Aminobutadienen mit Chrom- und Wolframvinylcarbenkomplexen

Cyclische BF₂-Addukte β-aminosubstituierter Chromvinylkomplexe jedoch reagieren mit chiralen 2-Amino-1,3-dienen wieder in asymmetrischen *Diels-Alder*-Reaktionen, die allerdings teilweise *exo*-selektiv verlaufen;^{142d,443} ebenso kommt es zwischen 2-Morpholino-1,3-butadienen und (*S*)-Pentacarbonyl-3-methyl-5-methylen-2-oxacyclopentylidenchrom(0) zu *exo*-spezifischen, teilweise mit vollständiger Diastereoselektivität verlaufenden [4+2]-Cycloadditionen (Abb. C-85).⁴⁴⁴

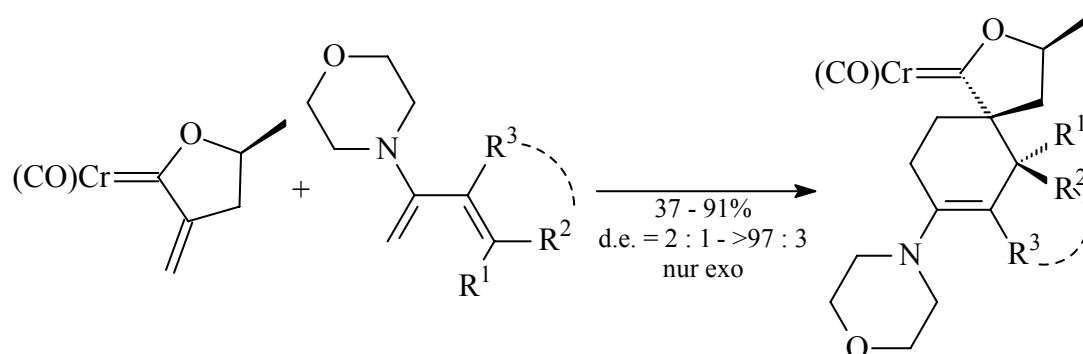


Abb. C-85: Stereoselektive *exo*-[4+2]-Cycloaddition zwischen Morpholinobutadienen und chiraalem α-*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenchromkomplex

⁴⁴³ J. Barluenga, R.-M. Canteli, J. Fórez, S. García-Granda, A. Gutiérrez-Rodríguez, E. Martín *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2514.

⁴⁴⁴ J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa *Synlett* **1997**, 1040.

Umsetzungen von Alkenylcarbenkomplexen mit Azadienen liefern, erneut in einer stereoselektiven formalen [4+3]-Cycloaddition, substituierte Dihydroazepine.^{511,445}

Bei Reaktion mit 2-Methyl-1,3-dimorpholino-1,3-butadien (quasi einem Bis-Enamin) kann es ebenfalls zu unerwarteten Reaktionen kommen, abhängig vom Substitutionsmuster des Carbenkomplexes;^{102g} eine [4+2]-Cycloaddition findet nur bei in β -Position mono- oder dialkylierten Vinylcarbenkomplexen statt.

Mit Donor-Akzeptor-substituierten 1,3-Dienen cocyclisieren Alkenylcarbenchromkomplexe in einer formalen [3+2]-Cycloaddition unter Bildung von Cyclopenten. Diese Transformation beginnt wahrscheinlich - im Sinne einer Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, bei der der Carbenkomplex (ein 1-Chrom-1,3-butadien) als Dien agiert - mit einer [4+2]-Cycloaddition des Ylidenkomplexes an die elektronenreichere Doppelbindung zum Chromacyclohexen, welches unter reduktiver Eliminierung des Metallfragmentes das Cyclopenten liefert (Abb. C-86).⁴³⁸

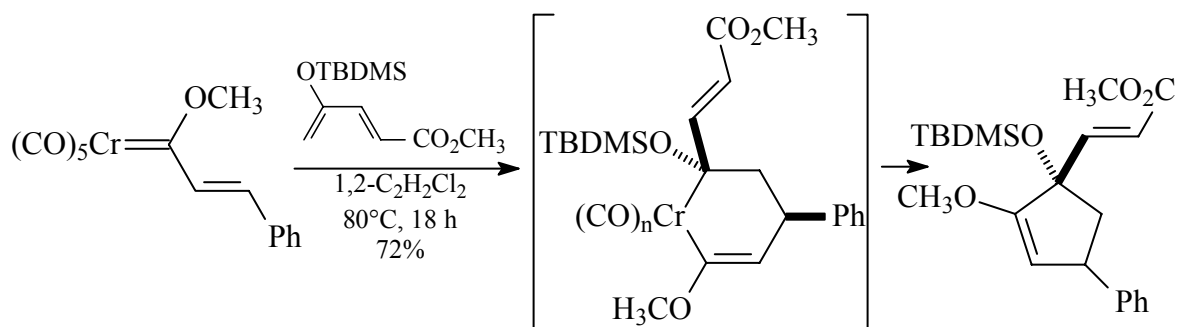


Abb. C-86: Cyclopenten-Bildung aus Donor-Akzeptor-substituierten Dienen über eine Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf

Einer *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf zwischen Pyranlylidenchromkomplexen und elektronenreichen Olefinen (Alkyl- und Silylenolethern Ketenacetalen sowie Enaminen) schließt sich spontan eine Retro-[4+2]-Cycloaddition unter Bildung substituierter Dihydrobenzole an.⁴⁴⁶

Alkenyl(amino)carbenkomplexe sind in *Diels-Alder*-Reaktionen weitaus weniger reaktiv als ihre korrespondierenden Alkoxykomplexe. Die Ursache liegt, neben der aufgrund der

⁴⁴⁵ a) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, F. López-Ortiz *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 321; b) J. Baluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, R. J. Carbajo, F. López-Ortiz, S. García-Granda, P. Pertierra *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 88; c) J. Barluenga, M. Tomás, A. Ballesteros, J. Santamaría, A. Suárez-Sobrio *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9229.

⁴⁴⁶ S. L. B. Wang, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4550.

im Vergleich zum Sauerstoff erhöhten π -Rückbindungsfähigkeit des Stickstoffatoms verringerten Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms und der daraus resultierenden verminderten Aktivierung der C-C-Mehrfachbindung durch das Metallfragment, offensichtlich auch daran, daß der Carbenkomplex zum großen Teil in für eine *Diels-Alder*-Reaktion unproduktiven Konformationen vorliegt, bei denen es aufgrund fehlender Planarität nur zu einer unzureichenden Konjugation zwischen den beiden π -Systemen kommt.⁴⁴⁷ Dementsprechend sind für viele derartiger Umsetzungen erhöhte Temperaturen notwendig, manche gelingen überhaupt nicht, wie das Beispiel der Reaktion der *E*- und *Z*-Isomere des *trans*-Propenyl(methylamino)carbenwolframkomplexes mit dem aufgrund seines Elektronenreichtums in *Diels-Alder*-Reaktionen für gewöhnlich außerordentlich reaktiven *Danishesky*-Dien zeigt. Überraschenderweise erweist sich das *Z*-Isomer bei 90°C als völlig inert, das *E*-Isomer liefert stereospezifisch das *exo*-Produkt (Abb. C-87), ebenso mit 1-Methoxybutadien - die ersten Beispiele einer *exo*-selektiven *Diels-Alder*-Reaktion eines sich von der Crotonsäure ableitenden Dienophils.⁴⁴⁷

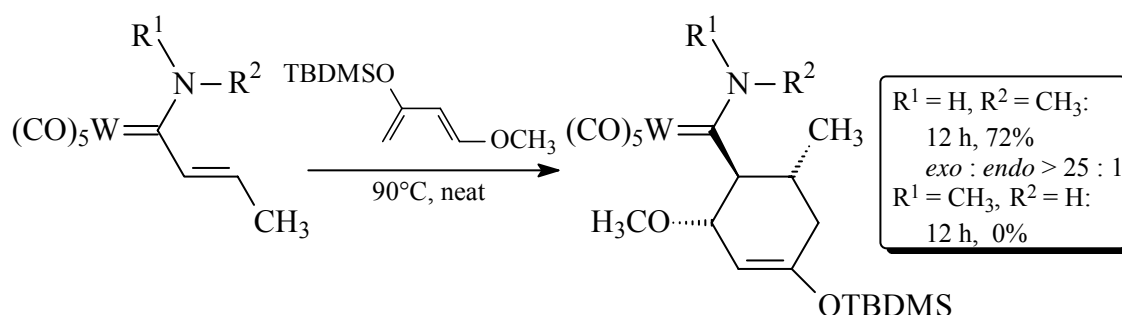


Abb. C-87: Unterschiedliches Reaktionsverhalten von *E*- und *Z*-Methylaminovinylcarbenkomplexen: *exo*-spezifische Reaktion des *E*-Isomers

Generell gibt es nur eine relativ geringe Anzahl an Berichten über *exo*-selektive [4+2]-Cycloadditionen; diese treten besonders bei α -substituierten⁴⁴⁸ oder in einer *s-cis*-

⁴⁴⁷ B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tribbitt, A. L. Rheingold *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10784.

⁴⁴⁸ a) J. G. Martin, R. K. Hill *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 537; b) Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6548; c) Y. Kobuke, T. Sugimoto, J. Furukawa, T. Fueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3633; d) K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuki, K. Maruyama *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3641; e) X. Creary, P. A. Inocencio, T. L. Underiner, R. Kostromin *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1932; f) K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miwa, H. Yamamoto *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481; g) E. J. Corey, T. P. Loh *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966; h) M. T. Reetz, F. Kayser, K. Harms *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3453; i) K. Ishihara, Q. Ga, H. Yamamoto *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10412; j) E. J. Corey, T. P. Loh *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3979.

Konformation⁴⁴⁹ eingeschränkten, seltener auch bei monosubstituierten⁴⁵⁰ Dienophilen auf, oder aber bei bestimmten Umsetzungen mit Furanen als Diene.⁴⁵¹ *Diels-Alder*-Reaktionen mit Alkoxy-carbenkomplexen sind hingegen - offensichtlich aufgrund sekundärer Orbitalwechselwirkungen des Diens mit der in einer *s-trans*-Konformation vorliegenden Vinylcarben-Einheit^{435d} - meist *endo*-selektiv. Eine Ausnahme - neben den oben bereits aufgeführten Beispielen - stellt die Reaktion von Pentacarbonyl-ethenyl(methoxy)-carbenwolfram(0) mit Isodicyclopentadien dar.^{434b} Dagegen lassen sich die aus Aminovinylcarbenkomplexen entstehenden *exo*-Produkte über eine Reaktion in *s-cis*-Konformation erklären.

Acylierung am N-Atom des Aminocarbenkomplexes mittels Benzoylbromid unter Bildung eines chelatisierten Tetracarbonylcarbenkomplexes beschleunigt die Reaktion erheblich. Auch dieser Acylaminocarbenkomplex bildet mit acyclischen Dienen ausschließlich die *exo*-Addukte. Mit dem cyclischen Cyclopentadien wird hingegen ein 1:1-Gemisch der *exo*- und *endo*-Addukte erhalten.⁴⁴⁷ Eine ebenfalls hoch *exo*-selektive *Diels-Alder*-Reaktion erfolgt zwischen Oxazolidinon- sowie Imidazolidinoncarbenkomplexen mit *trans*-1,3-Pentadien. Eine hoch-asymmetrische Reaktionsführung lässt sich durch Einbringen eines chiralen Imidazolidinonsubstituenten in den Carbenkomplex erzielen (Abb. C-88).¹⁴⁴

⁴⁴⁹ a) R. R. Sauers, T. R. Henderson *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1850; b) J. Mattay, J. Mertes, G. Maas *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 327; c) W. R. Roush, A. P. Essensfeld, J. S. Warmus, B. B. Brown *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7305; d) F. Fotiadu, F. Michel, G. Buono *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4863; e) S. G. Pyne, B. Dikic, P. A. Gordon, B. W. Skeleton, A. H. White *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1501; f) W. Adam, R. Albert, L. Hasemann, V. O. Nava Salgado, B. Nestler, E. M.; Peters, K. Peters, F. Prechtel, H. G. von Schnering *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5782; g) W. R. Roush, B. B. Brown *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3380; h) S. G. Pyne, G. J. Safaei, D. C. R. Hockless, B. W. Skeleton, A. N. Sobolev, A. H. White *Tetrahedron* **1994**, *50*, 941.

⁴⁵⁰ a) E. T. McBee, M. J. Keogh, R. P. Levek, E. P. Wessler *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 6332; b) H. Lamy-Schelkens, D. Giomi, L. Ghosez *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5887; c) H. Lamy-Schelkens, L. Ghosez *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5891; d) S. R. Gilbertson, X. Zhao, D. P. Dawson, K. L. Marshall *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8517.

⁴⁵¹ M. W. Lee, W. C. Herndon *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 518.

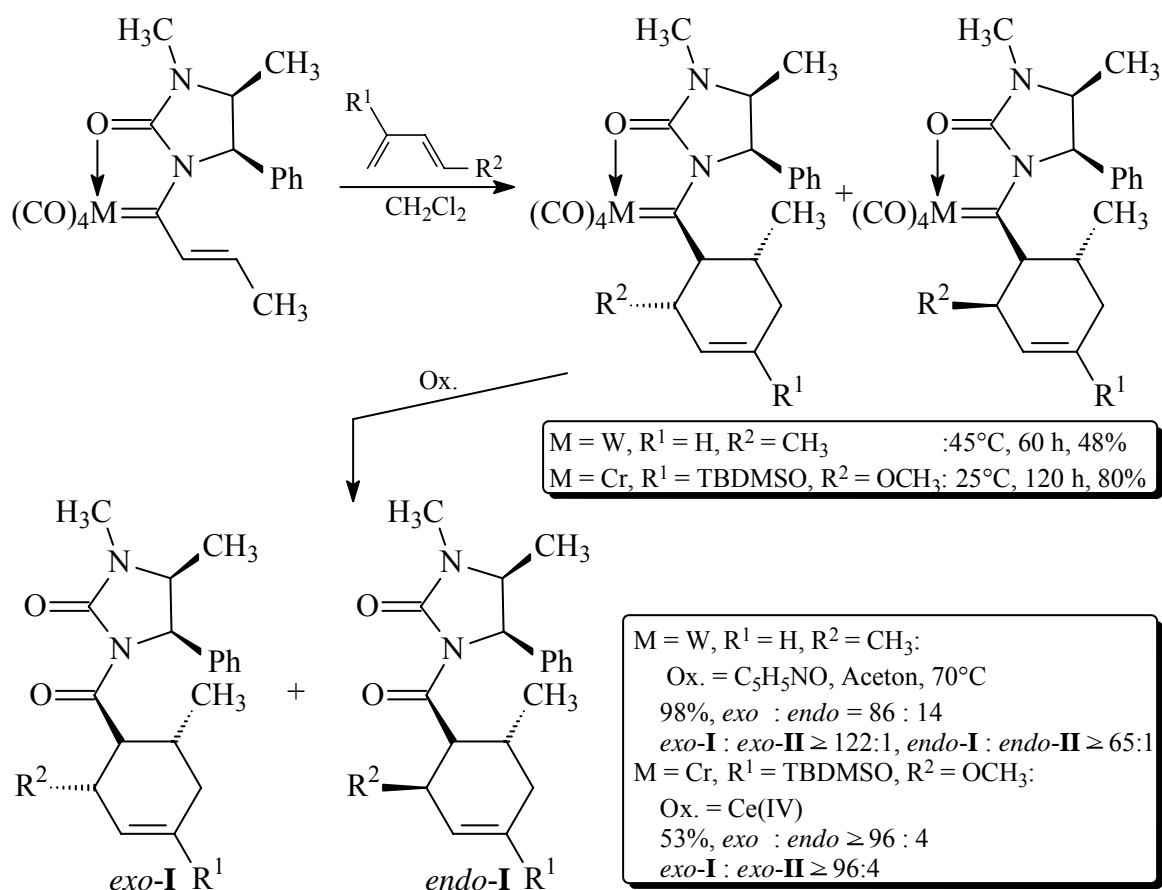


Abb. C-88: Asymmetrische *exo*-selektive Diels-Alder-Reaktion mit chiralen Imidazolidinoncarbenkomplexen

Wie im Jahre 1985 erstmals am Beispiel von Chromkomplexen gezeigt werden konnte (Abb. C-89),⁴⁵² verlaufen auch Diels-Alder-Reaktionen mit Alkynyl(alkoxy)carbenkomplexen wesentlich schneller, unter weitaus mildereren Bedingungen sowie mit besseren

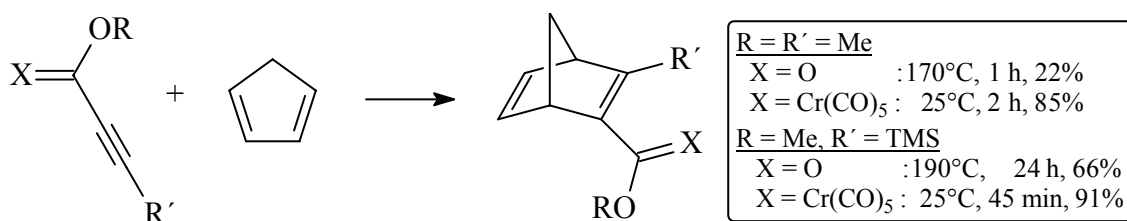


Abb. C-89: Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acetylen-carbonsäureestern und Alkynyl(alkoxy)carbenkomplexen

⁴⁵² W. D. Wulff, D. C. Yang *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7565.

Ausbeuten als mit den entsprechenden isolobalen Acetylen-carbonsäurederivaten.^{453,454}

Die dabei generierten Cyclohexadien-substituierten Carbenkomplexe besitzen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation zur Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung und lassen sich dementsprechend weiter umsetzen, so z. B. mit terminalen Alkinen im Sinne einer [3+2+1]-Benzanellierung zu Dihydronaphthalen-Derivaten oder bicyclischen 2,4-cyclohexadienonen;^{376,452} der Gesamtprozeß läßt sich auch in einem Eintopfverfahren als Tandem-Cycloaddition/Benzanellierung führen.

Weitere Beispiele für derartige Reaktionskaskaden sind die Umsetzungen von *Fischer*-Alkynylcarbenkomplexen mit 2-Amino-1,3-butadienen (Abb. C-90).⁴⁵⁵ Während alkyl- und silylsubstituierte Wolframkomplexe mit 2-Morpholino-1,3-butadienen die einfachen Cyclohexa-1,4-dienkomplexe bilden, die an Kieselgel zu den 1,3-Cyclohexadienen isomerisieren,⁴⁵² schließen sich der [4+2]-Cycloaddition von 2-Methyl-3-morpholino-1,3-butadien mit dem phenylsubstituierten Wolframkomplex ein Cyclisierungsschritt und Demetallierung unter einem [1,5]-*H*-Shift an, wodurch nahezu quantitativ ein Dihydrofluoren-Derivat in diastereomerenreiner Form generiert wird.⁴⁵⁶ In der sequentiellen Transformation vinylsubstituierter Alkynylcarbenkomplexe (M = Cr, W) folgt dem Pentanellierungsschritt eine erneute [4+2]-Cycloaddition eines zweiten Carbenkomplexmoleküls, so daß nach einer abschließenden Cyclisierung hochsubstituierte Tetracyclen vorliegen;⁴⁵⁷ mit einem Cyclohexenalkynylkomplex als Edukt kann an der neu gebildeten Cyclopentadien-Einheit des tetracyclischen Produktes ein drittes Molekül Carbenkomplex cycloaddieren, so daß sich insgesamt in einer Tandem-Triple-Cycloaddition/Cyclopentanellierung neun neue C-C-Bindungen und sieben stereogene Zentren unter Erhalt hochkomplexer Polycyclen ausbilden.⁴⁵⁵ Die Reaktion des 1-methoxymethylsubstituierten Diens mit dem Phenylalkynylcarbenwolframkomplex führt jedoch über eine *Michael*-Addition der enaminischen Doppelbindung zum offenkettigen Metallatetraen.

⁴⁵³ a) K. H. Dötz, W. Kuhn *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, C23, b) C. A. Merlic, D. Xu *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7418.

⁴⁵⁴ *Diels-Alder*-Reaktionen mit *Fischer*-Carbenkomplexen des Eisens: J. Park, S. Kang, D. Whang, K. Kim *Organometallics* **1991**, 10, 3413.

⁴⁵⁵ J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, M. Fernández, A. Martín, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2280.

⁴⁵⁶ J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1973.

⁴⁵⁷ a) R. Aumann, I. J. Göttker-Schnetmann, B. Wibbeling, R. Fröhlich *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 795; b) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín *Synlett* **1998**, 473.

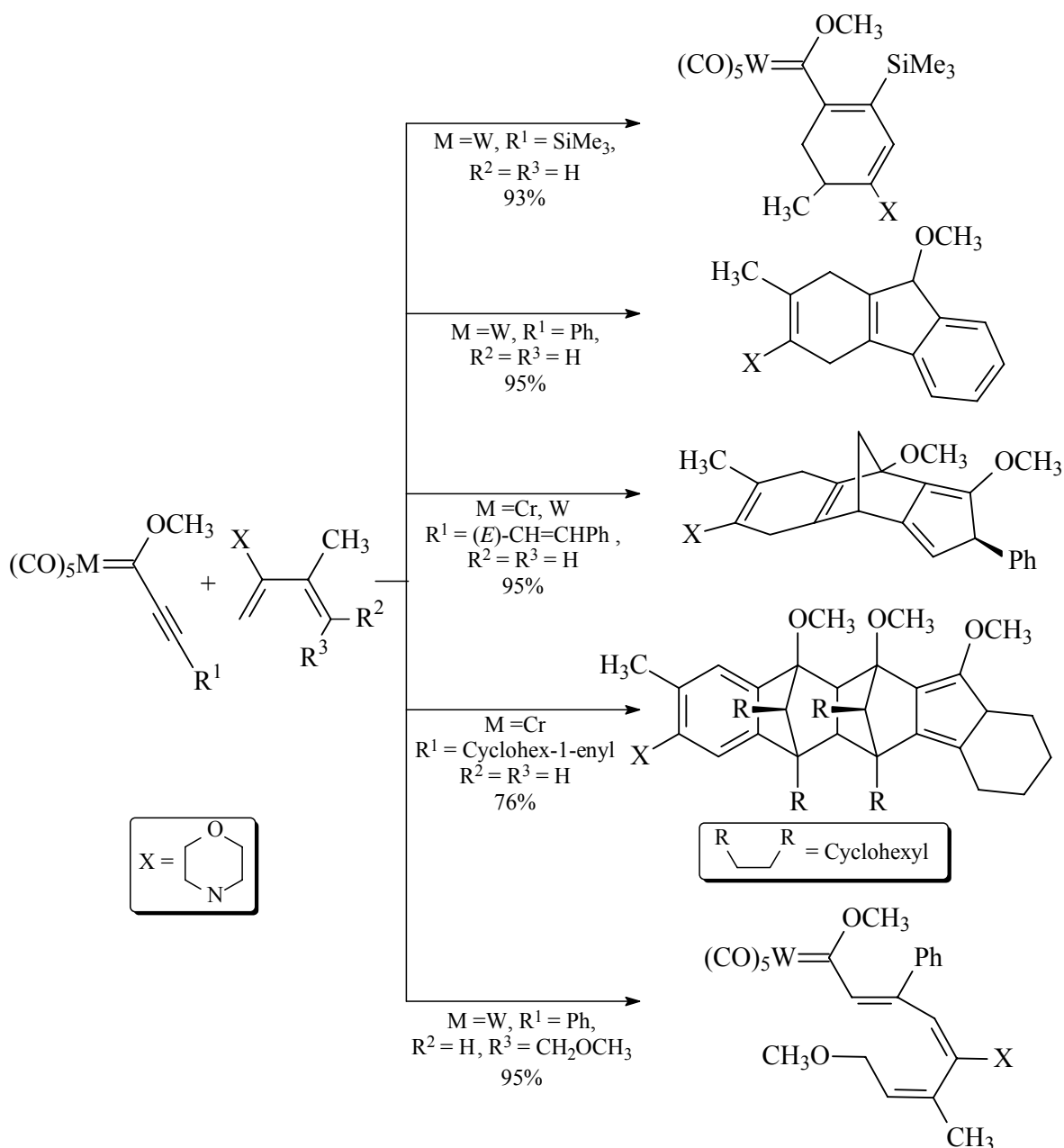


Abb. C-90: Produktpalette der Reaktionen von Alkynylcarbenkomplexen mit Morpholinobutadienen

In einem weiteren Tandem-Prozeß lassen sich allen vier Ringe eines steroidalen Phenols aus einem Triincarbonkomplex und einem Dien aufbauen.⁴⁵⁸ Die Darstellung von Azabicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien(bis)carbenkomplexen über eine Domino-[4+2]/[[2+2]-Cycloaddition zwischen einem Phenylethynylcarbenwolframkomplex und *N*-Alkenylimidaten wurde bereits in Kapitel C.4.1 erwähnt.

⁴⁵⁸ J. Bao, V. Dragisich, S. Wenglowky, W. D. Wulff *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9873.

Ebenso wie bei den Vinylcarbenkomplexen sind auch bei Alkynylcarbenkomplexen die Aminokomplexe in *Diels-Alder*-Reaktionen wesentlich unreaktiver als ihre korrespondierenden Alkoxykomplexe (Abb. C-91). So reagiert der Propinyl(methoxy)carbenchromkomplex in 2-molarer benzolischer Lösung⁴⁵⁹ mit *Danishesky's* Dien innerhalb von 10 Minuten bei Raumtemperatur quantitativ zum Cycloaddukt,⁴⁵² der Dimethylaminokomplex zeigt hingegen in reinem Dien auch nach 5 Tagen keinerlei Umsetzung.⁴⁴⁷ Der Phenylethynyl(methoxy)carbenwolframkomplex reagiert wiederum in 57% Ausbeute mit Cyclopentadien, mit dem entsprechenden Dimethylaminokomplex jedoch wird selbst bei 160°C im Autoklaven nach mehreren Stunden erneut keine Reaktion festgestellt. Der β -unsubstituierte Wolframkomplex allerdings zeigt eine wesentlich erhöhte Reaktivität, die Cycloaddition mit Cyclopentadien ist innerhalb 24 Stunden bei Raumtemperatur abgeschlossen (Abb. C-91).⁴⁶⁰

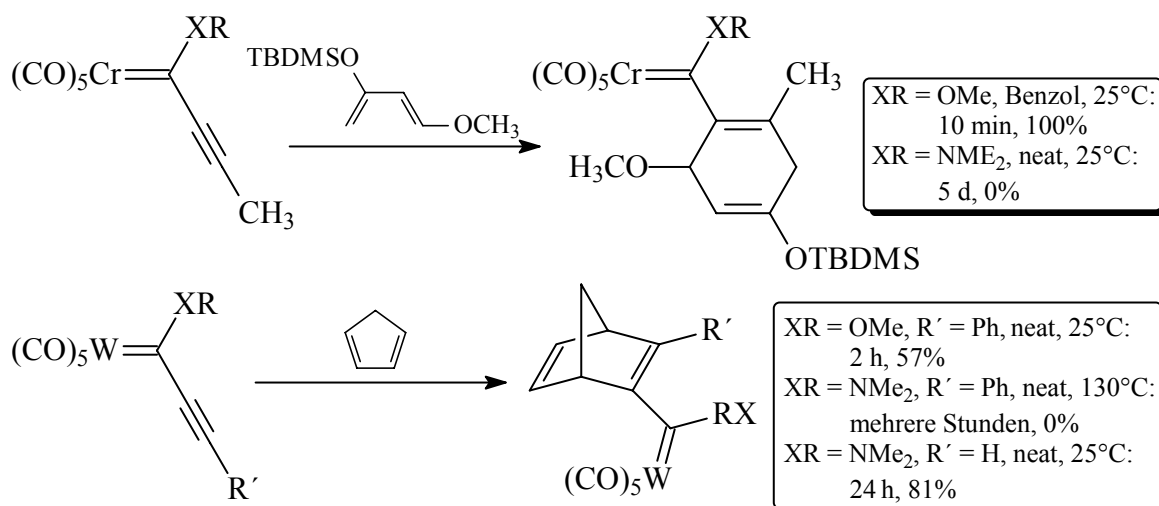


Abb. C-91: Vergleich der Reaktivitäten von Alkoxy- und Aminoalkynylcarbenkomplexen

Die [4+2]-Cycloaddition zwischen (Arylethynyl)ethoxycarbenen (M = Cr, Mo, W) und 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopenta-1,3-dien verläuft hochselektiv *anti*-stereofacial.⁴⁶¹

⁴⁵⁹ bei lösungsmittelfreier Umsetzung führt die stark exotherme Reaktion zu thermischer Zersetzung des Carbenkomplexes und somit zu erheblichen Ausbeuteverlusten

⁴⁶⁰ A. Rahm, W. D. Wulff, A. L. Rheingold *Organometallics* **1993**, *12*, 597.

⁴⁶¹ M. A. Vásquez, L. Reyes, R. Miranda, J. J. García, H. A. Jiménez-Vásquez, J. Tamariz, F. Delgado *Organometallics* **2005** ASAP.

Über *Diels-Alder-Reaktionen* acyclischer kohlenhydratfunktionalisierter Vinylcarbenkomplexe wurde bereits in Kapitel B.4.4 berichtet. [4+2]-Cycloadditionen der cyclischen zuckerfunktionalisierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenchromkomplexe verlaufen hoch-diastereoselektiv, so die des (*S*)- ebenso wie des (*R*)-Isomers von Komplex [22] mit 2,3-Dimethylbutadien (Abb. C-92).^{293,294} Ebenso reagiert Komplex [28] innerhalb 24 Stunden mit 2,3-Dimethylbutadien zum bis-spirocyclischen *Diels-Alder*-Addukt [64] ab (Abb. C-92),^{237a} dabei wird postuliert, daß aufgrund Abschirmung der *si*-Seite der *exo*-Methylenfunktionalität von [28] durch den Dioxolanring des Kohlenhydratsubstituenten ein bevorzugter *re*-Seitenangriff durch das Dien erfolgt.²⁹³

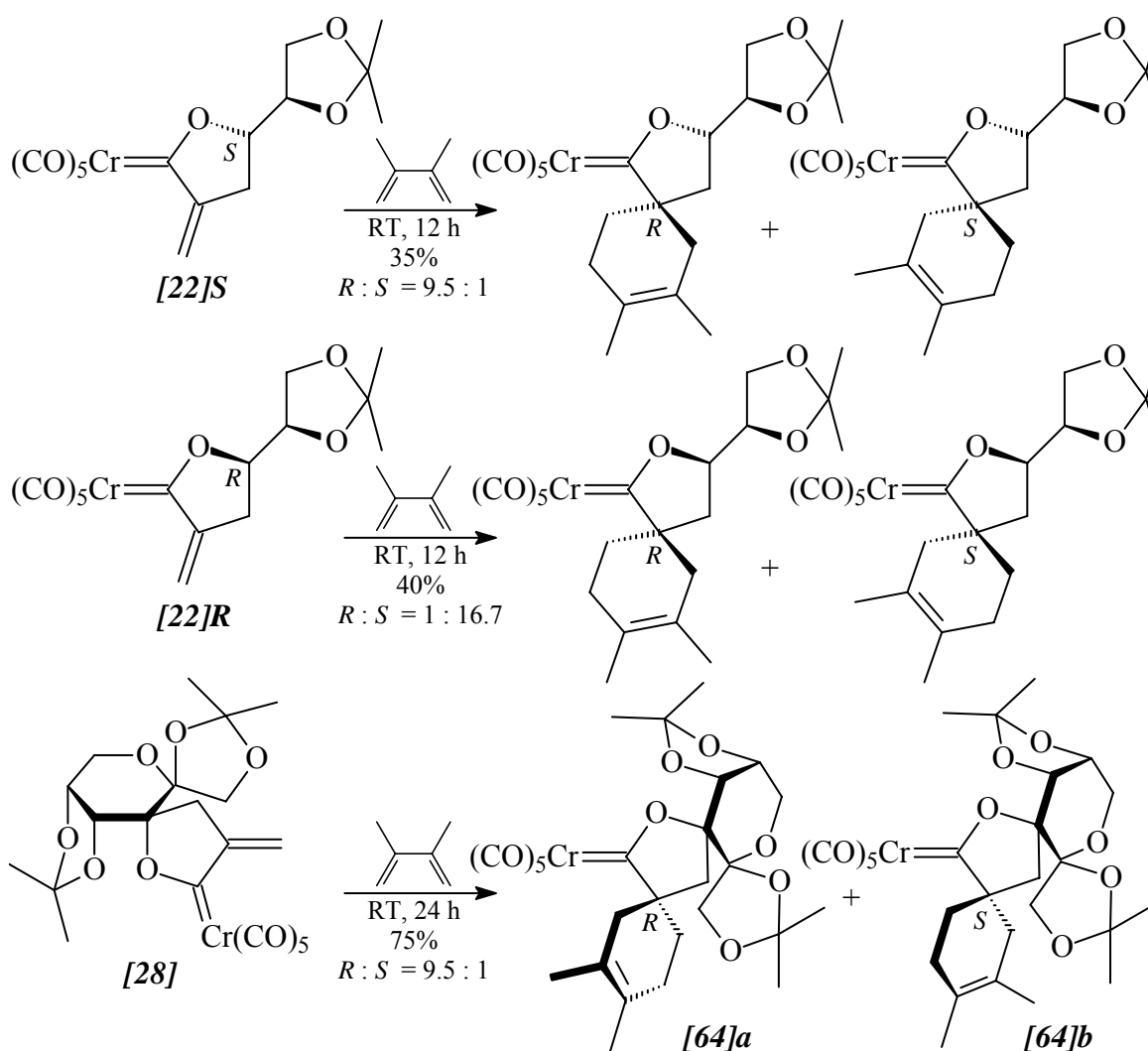


Abb. C-92: Diastereoselektive [4+2]-Cycloadditionen der Komplexe [22]*R/S* sowie [28]

Die aus der Reaktion zwischen den Komplexen [24]*R/S* mit Cyclopentadien jeweils nach lediglich 30 Minuten Reaktionszeit mit vollständiger Diastereoselektivität gewonnenen

Produkte lassen sich anhand Röntgenstrukturanalyse als die *exo*-Addukte identifizieren (Abb. C-93).²⁹⁴

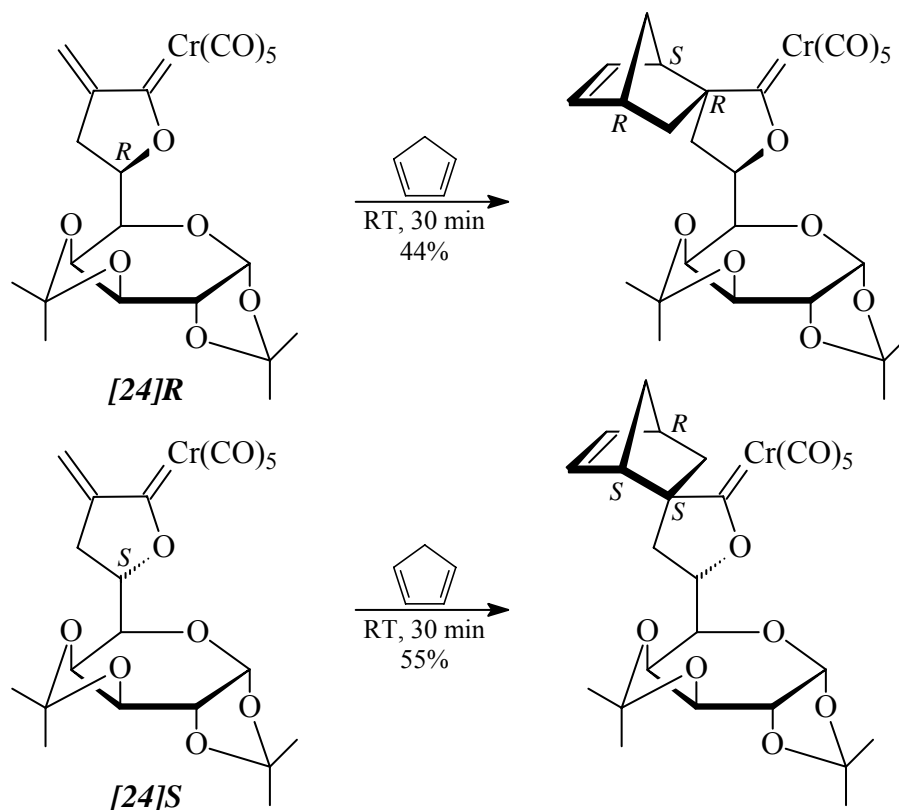


Abb. C-93: *Exo*-selektive [4+2]-Cycloadditionen der Komplexe [24]R/S

Auch in der Reaktion zwischen [24]R und *N*-(1-Cyclohexenyl-1-ethenyl)morpholin wird nur ein Diastereomer gebildet, von dem, entsprechend der oben beschriebenen [4+2]-Cycloaddition zwischen 2-Amino-1,3-butadienen mit Pentacarbonyl-3-methyl-5-methylen-2-oxacyclopentyliden-chrom(0), ebenfalls angenommen wird, daß es durch einen *exo*-Angriff des Diens an die vinyliche Doppelbindung des Carbenkomplexes entsteht.¹⁸⁴

6.2 Präparative Ergebnisse

0.1-molare Lösungen des Chromcarbenkomplexes [30] in THF werden mit 10 Äquivalenten 2,3-Dimethylbutadien (Abb. C-94) bzw. Cyclopentadien (Abb. C-95) bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Entstehung der Produkte, auch erkennbar an einer Farbänderung der Reaktionslösungen von dunkelrot nach gelb, jeweils dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Mit dem acyclischen Dien ist nach 4

Stunden, mit dem cyclischen bereits nach 30 Minuten kein Edukt mehr zu detektieren. Führt man die Reaktionen in reinem Dien, also ohne dem zusätzlichen Lösungsmittel THF, durch, so verkürzen sich die Reaktionszeiten erheblich auf fünf bzw. drei Minuten. Nach abschließender Säulenchromatographie erhält man jeweils ein Gemisch aus zwei diastereomeren spirocyclischen Komplexen als gelbe Feststoffe, wobei die Ausbeuten aus den Reaktionen in reinem Dien leicht höher sind. Die Bestimmung der Diastereomerenverhältnisse erfolgt mittels Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen H' ([65]a/b) bzw. H'' ([66]a/b). Von den beiden Hauptdiastereomeren [65]a und [66]a können Einkristalle erhalten werden, so daß eine Bestimmung der absoluten Konfiguration der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome in diesen Komplexen mittels Röntgenstrukturanalyse möglich ist. Der bevorzugte Angriff des Diens auf die exocyclische Doppelbindung des Eduktkomplexes [30] erfolgt erneut jeweils von der *si*-Seite. Gleichzeitig kann [66]a als das *exo*-Produkt identifiziert werden.

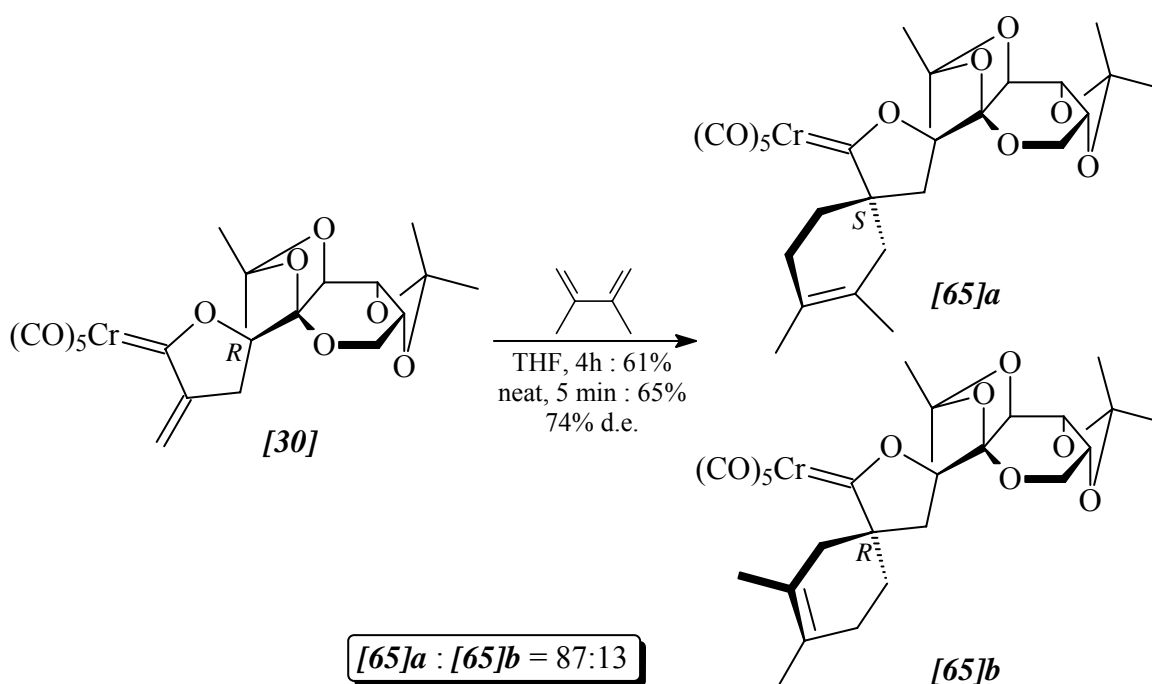


Abb. C-94: Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion von Chromkomplex [30] mit 2,3-Dimethylbutadien

Bei Minderdiastereomer [66]b könnte es sich zwar theoretisch auch um das durch *si*-Seitenangriff entstandene *endo*-Addukt handeln; da jedoch lediglich zwei Diastereomere bei der Reaktion zwischen [30] und Cyclopentadien gebildet werden und auch mit 2,3-Dimethylbutadien in nicht unerheblichen Mengen das durch *re*-Seitenangriff entstandene

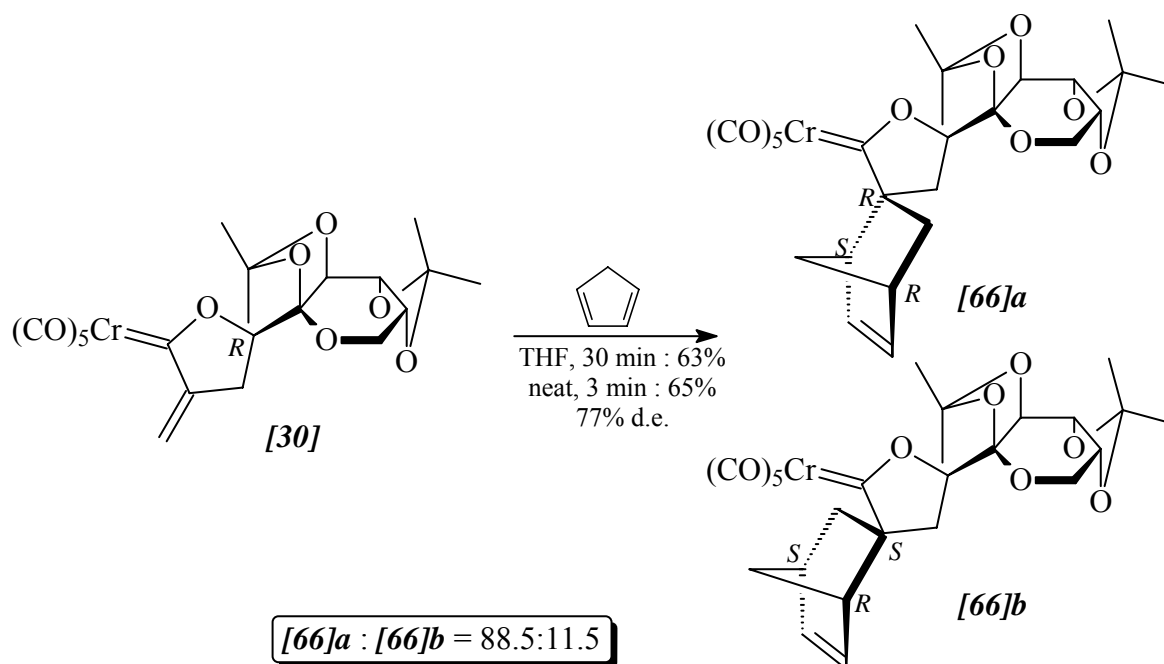


Abb. C-95: *Exo*-selektive [4+2]-Cycloaddition von **[30]** mit Cyclopentadien

Produkt entsteht, kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei **[66]b** um das aus einem *re*-Seitenangriff des Diens auf den Eduktcarbenkomplex resultierenden *exo*-Produkt handelt (Abb. C-95). Bei der [4+2]-Cycloaddition mit 2,3-Dimethylbutadien hingegen ist es irrelevant, ob es sich um eine *endo*- oder eine *exo*-Addition handelt, da beide zum identischen Produkt führen (Abb. C-94).

Exemplarisch für die in diesem Kapitel beschriebenen [4+2]-Cycloadditionsproduktgemische werden **[66]a** und **[66]b** via HPLC getrennt.

Rührt man Chromcarbenkomplex **[28]** in reinem Cyclopentadien bei Raumtemperatur, so ist die Reaktion nach 30 Minuten abgeschlossen, und man erhält mit guter Diastereoselektivität in nahezu quantitativer Ausbeute die beiden Diastereomere **[67]a/b** (Abb. C-96); die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses erfolgt *via* Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen H-2'.

Nach Wiederholung der Umsetzung von **[28]** mit 2,3-Dimethylbutadien (siehe Kap. C.6.1) wird für die säulenchromatographischen Aufarbeitung ein 5:1-Gemisch aus Petrolether und TBME gewählt. Dabei wird mit 76% Ausbeute eine Fraktion isoliert, die das Stereoisomer **[64]a** in isomerenreiner Form, also ohne Anteile des Diastereomers **[64]b**, enthält (keine Anzeichen eines zweiten Signalsatzes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, keine Detektion bei Durchführung einer analytischen HPLC). Es gelingt nunmehr, vom diesem Komplex Einkristalle zu erzeugen; die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Annahme eines

bevorzugten Angriffs des Diens von der *re*-Seite des *exo*-Methylengruppe von Komplex [28]. Somit kann für [67]a von einer (*S*)-Konfiguration an Kohlenstoffatom C-5 ausgegangen werden, und aufgrund der Resultate der Reaktionen von Cyclopentadien mit anderen kohlenhydratsubstituierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen sollte es sich wiederum um das *exo*-Addukt handeln.

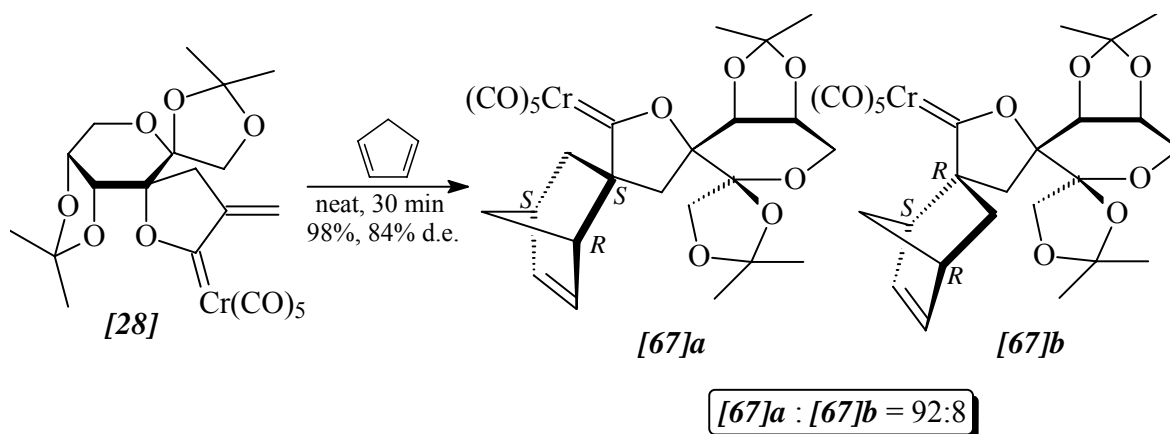


Abb. C-96: Synthese von [67]a/b aus [28] und Cyclopentadien

Rührt man hingegen [28] in reinem 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien oder in 1,3-Cyclooctadien bei Raumtemperatur, so lässt sich auch nach mehreren Tagen kein Umsatz erkennen. Auch bei Zugabe einiger ml THF findet keine Reaktion statt, und bei Erhöhung der Reaktion auf 50°C findet lediglich eine langsame Zersetzung des Eduktkomplexes statt (Abb. C-97).

Bei Austausch von Chrom durch Wolfram als Zentralatom in den kohlenhydratsubstituierten α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen finden *Diels-Alder*-Reaktionen unter vergleichbaren Bedingungen wesentlich schneller statt. Dabei werden, wie in Kapitel C.3 beschrieben, die α,β -ungesättigten Eduktkomplexe jeweils *in situ* in THF synthetisiert und ohne einer vorherigen Isolierung direkt mit 10 Äquivalenten des entsprechenden Diens weiter umgesetzt. Die Diastereomenüberschüsse werden, wenn nicht anders beschrieben, mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durch Vergleich der Integrale getrennt voneinander liegender äquivalenter Protonenresonanzen des neu gebildeten Cyclohexenrings ermittelt.

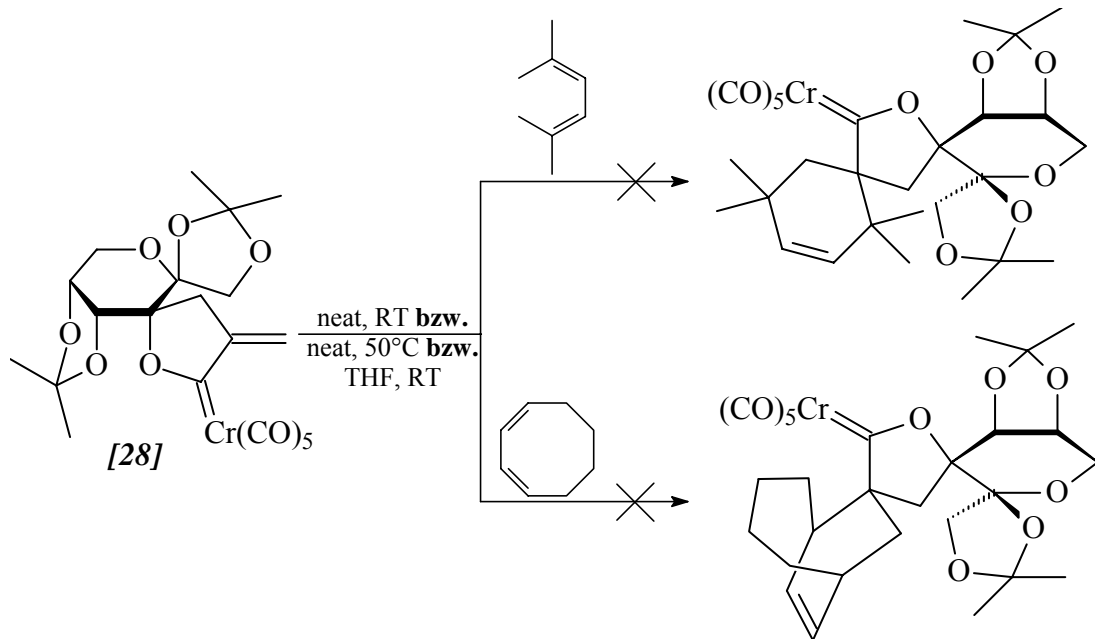


Abb. C-97: Versuch der Umsetzung von [28] mit weiteren Dienen

Aus der 30 Minuten dauernden Reaktion von [31] mit 2,3-Dimethylbutadien erhält man mit einer Diastereoselektivität von 71% d.e. die beiden Diastereomeren des [4+2]-Cycloadduktes [68] (Abb. C-98).

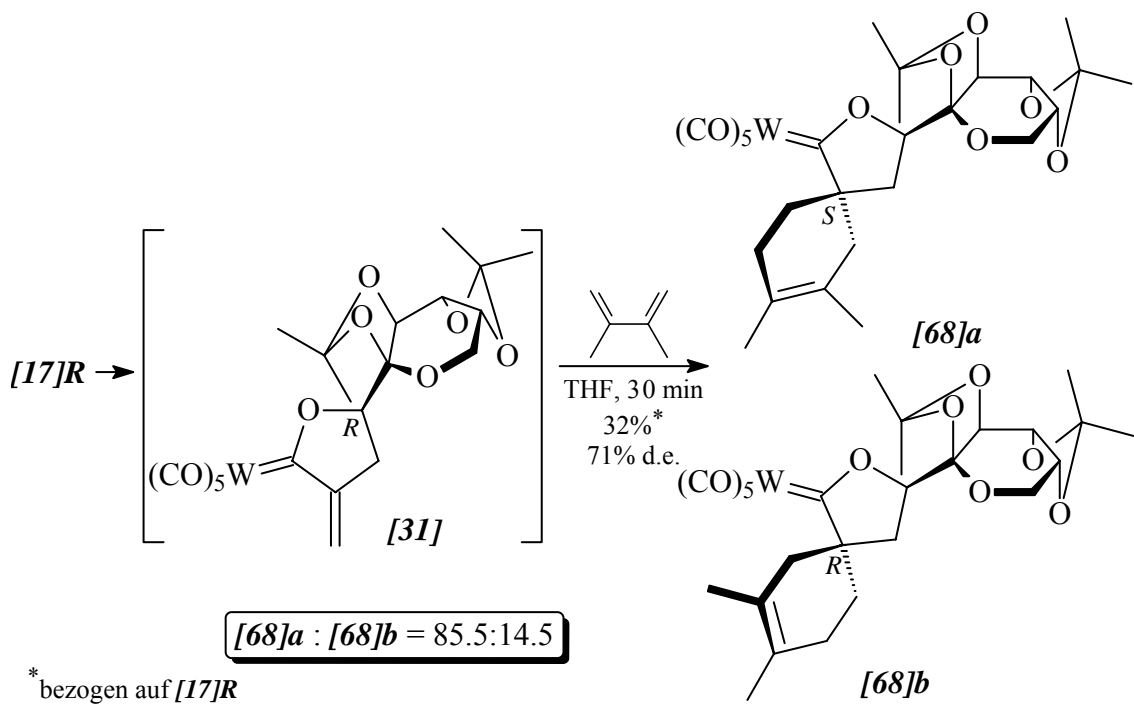


Abb. C-98: Diels-Alder-Reaktion von Wolframkomplex [31] mit 2,3-Dimethylbutadien

Ebenfalls zwei Diastereomere mit 76% Diastereoselektivität erhält man nach 10 Minuten Reaktionszeit mit Cyclopentadien. Dabei liegt die Vermutung nahe, und auch die NMR-spektroskopischen Befunde weisen darauf hin, daß es sich bei **[69]a** und **[69]b** um die Homologen der beiden aus der Umsetzung dieses cyclischen Diens mit **[30]** erhaltenen *exo*-Addukte handelt (Abb. C-99).

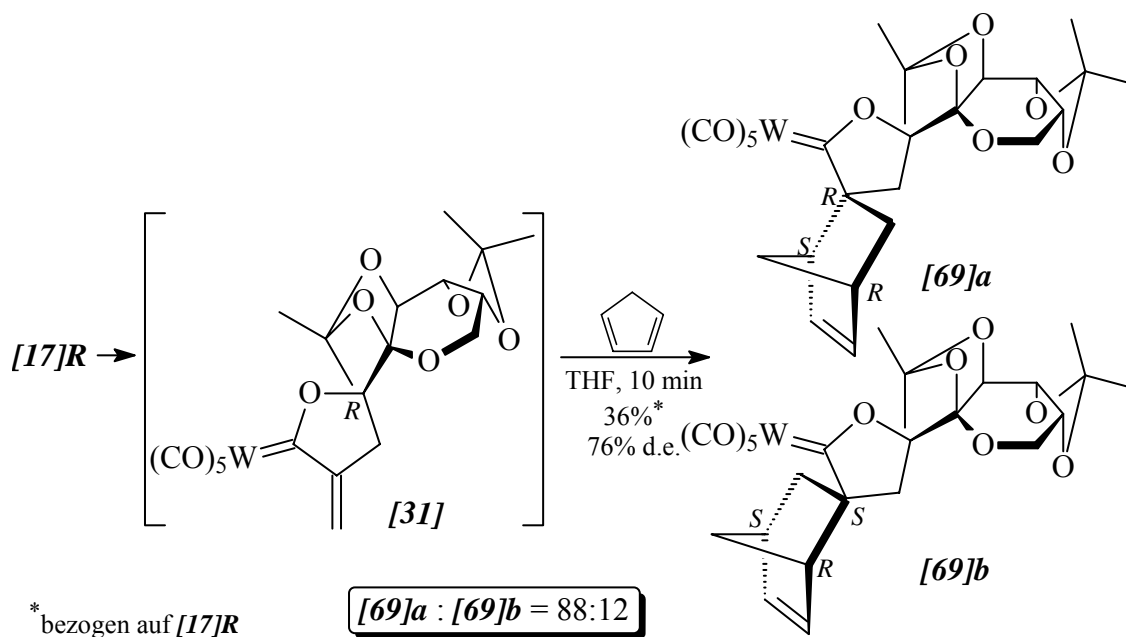


Abb. C-99: Diels-Alder-Reaktion von Wolframkomplex **[31]** mit Cyclopentadien

Eine wesentliche Verbesserung der Diastereoselektivitäten ist mit **[29]** als Eduktcarbenkomplex zu verzeichnen. So wird z.B. mit 2,3-Dimethylbutadien ein Diastereomenüberschuß von 93% zugunsten des durch einen *re*-Seitenangriff des Diens auf die exocyclische C=C-Doppelbindung von **[29]** generierten Produktes **[70]a** erzielt (Abb. C-100), von dem ebenfalls Einkristalle gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt werden.

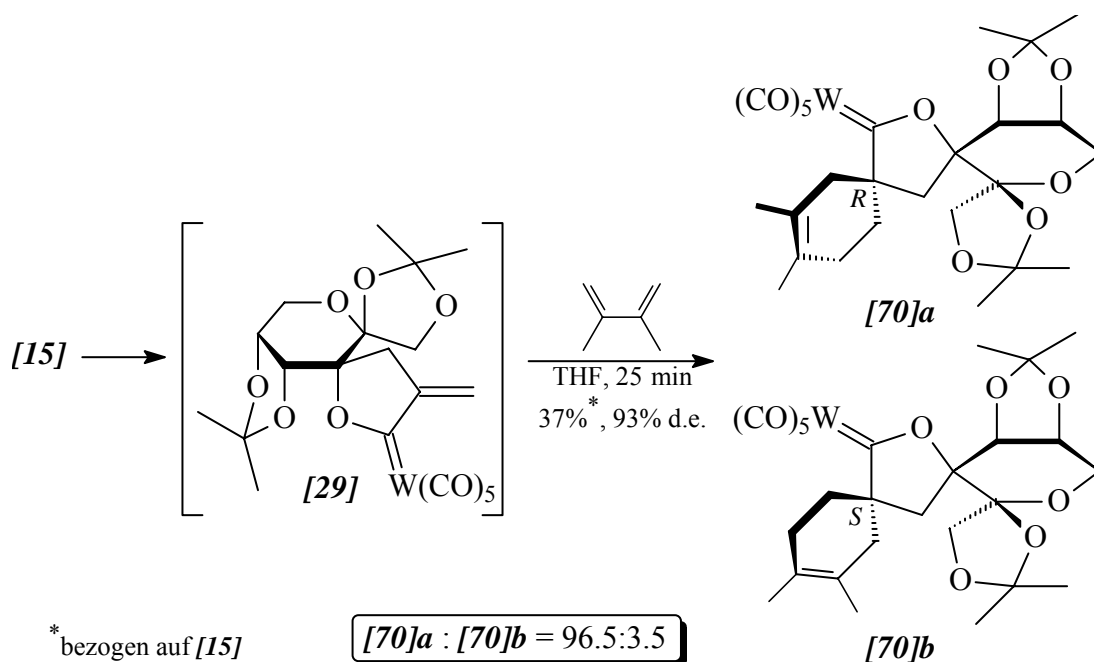


Abb. C-100: Reaktion von [29] mit 2,3-Dimethylbutadien

Mit Cyclopentadien findet die Cycloaddition mit ähnlicher Selektivität, jedoch wesentlich schneller innerhalb von nur 2 Minuten statt (Abb. C-101).

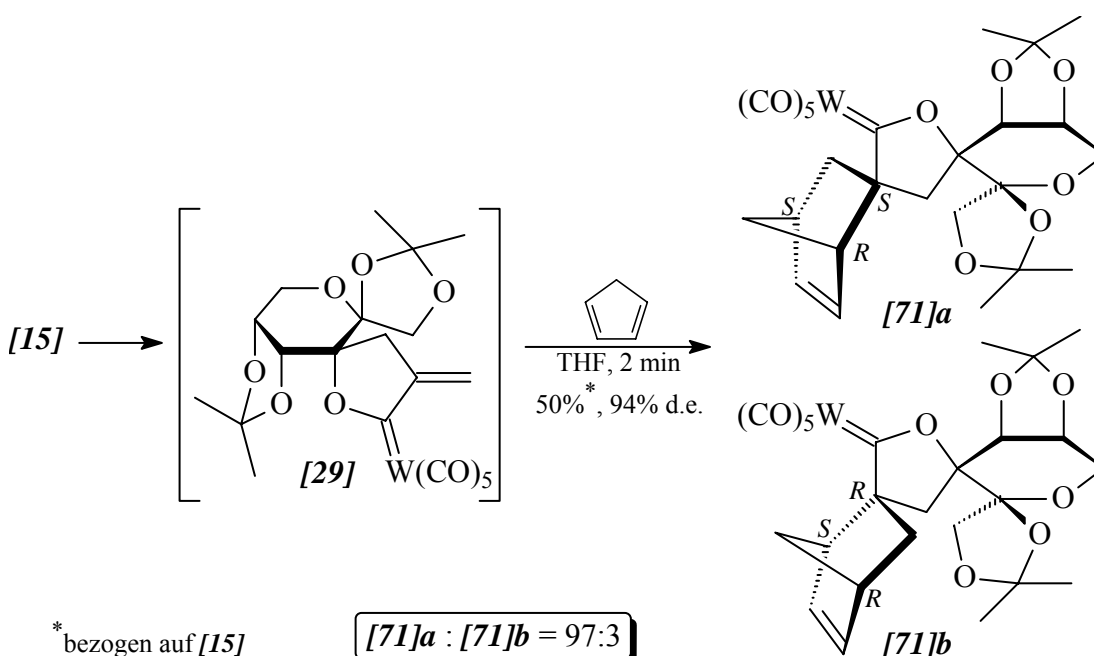


Abb. C-101: Äußerst schnell verlaufende *exo*-selektive [4+2]-Cycloaddition von [29] mit Cyclopentadien

Auch mit dem elektronenreichen 2,3-Dimethoxybutadien beträgt die Reaktionszeit bei Raumtemperatur nur wenige Minuten. Die Diastereoselektivität, die *via* analytischer HPLC bestimmt wird, ist im Vergleich zu den beiden vorherigen Beispielen allerdings mit 85% d.e. etwas vermindert (Abb. C-102).

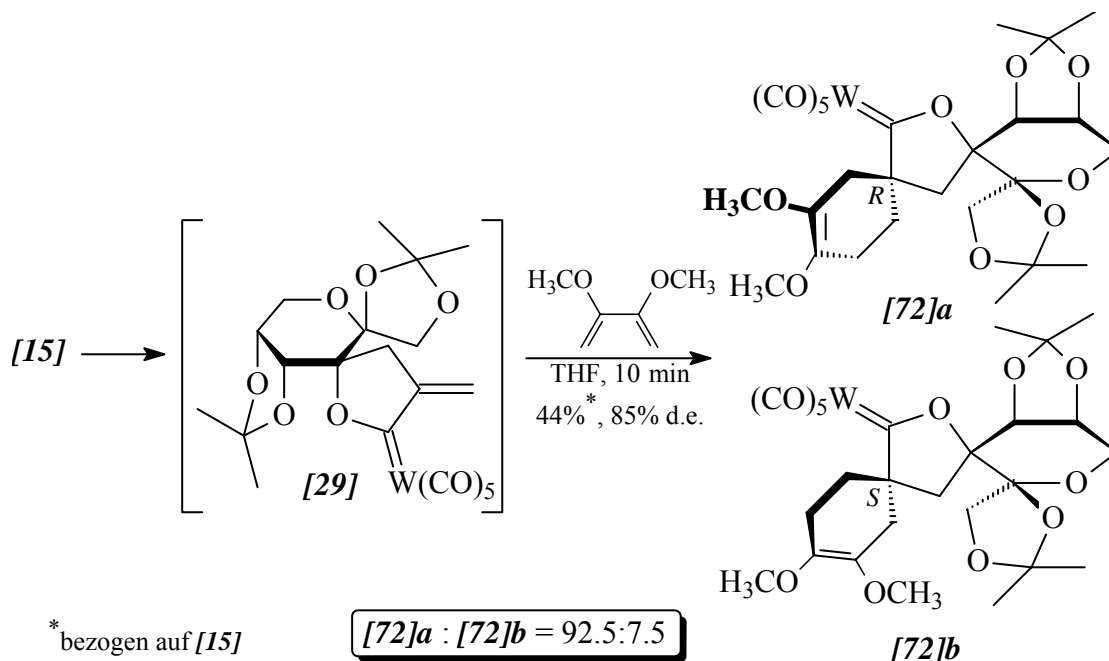


Abb. C-102: Diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion von [29] mit 2,3-Dimethoxybutadien

Erneut kann allerdings eine Cycloaddition mit 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden; bei einer Erhöhung der Temperatur auf 50°C erfolgt lediglich eine zügige Zersetzung des Eduktkomplexes (Abb. C-103).

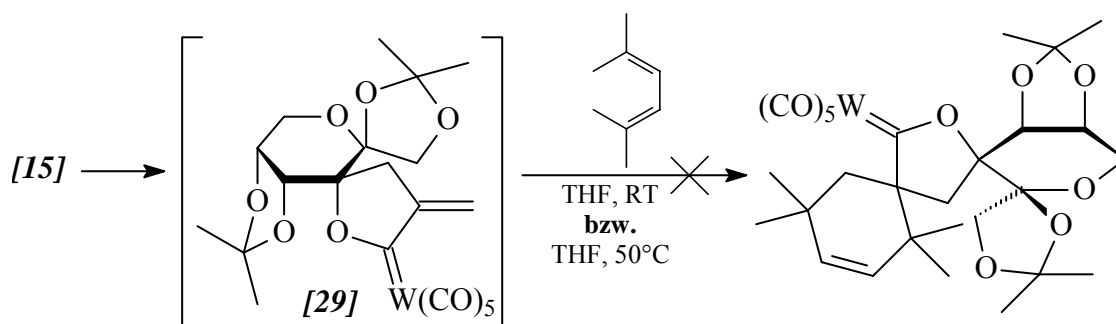


Abb. C-103: Versuch einer Diels-Alder-Reaktion von [29] mit 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien

Aufgrund seiner besonders hohen Instabilität erfolgt nach Darstellung des spiroketalischen Komplexes [27] die Zugabe des Diens bereits bei -25°C , danach wird sogleich das Kältebad entfernt. Die Reaktion ist mit 2,3-Dimethylbutadien nach 45 Minuten, mit Cyclopentadien bereits nach 20 Minuten beendet. Man erhält nach säulenchromatographischer Aufarbeitung jeweils ein Gemisch aus zwei Diastereomeren [73]a/b bzw [74]a/b im ungefähren Verhältnis von 1:1; in beiden Fällen lassen sich die Diastereomere weder säulenchromatographisch noch *via* HPLC trennen. Bei den Produkten aus der Reaktion mit Cyclopentadien sollte es sich erneut um die *exo*-Addukte [74]a/b mit (5*R*, 1'*R*, 4'*S*)- bzw. (5*S*, 1'*S*, 4'*R*)-Konfiguration handeln (Abb. C-104), gemäß den zuvor gemachten Erfahrungen mit den α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenchromkomplexen.

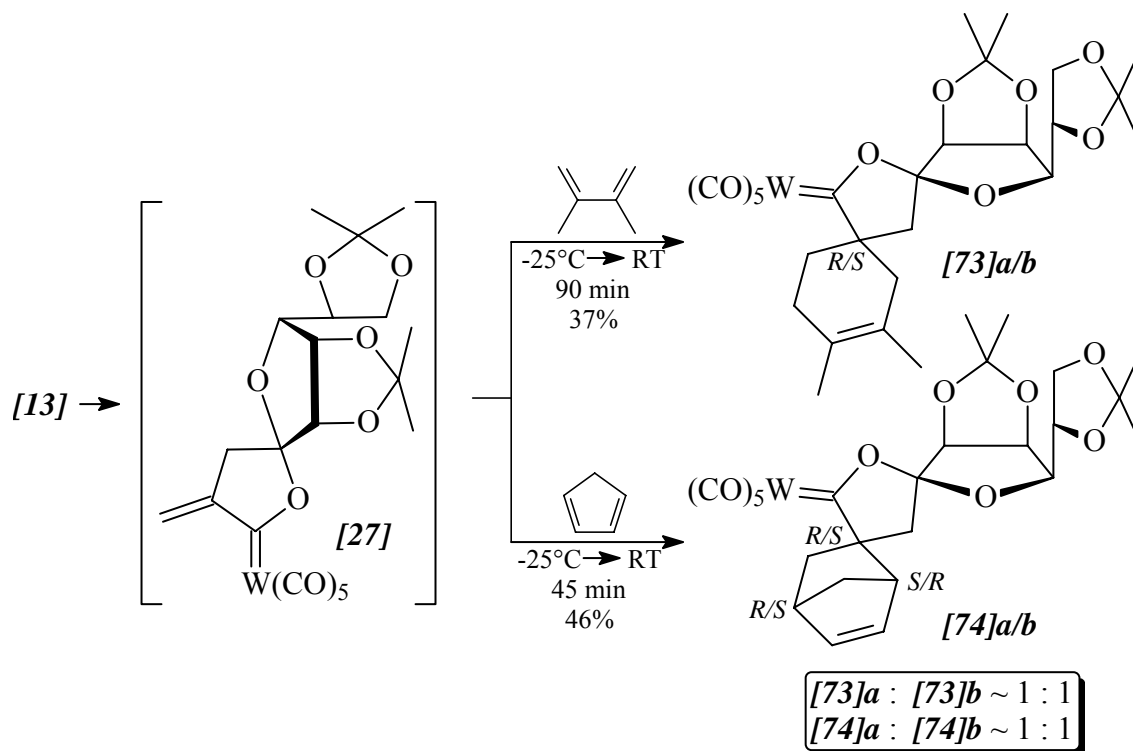


Abb. C-104: [4+2]-Cycloadditionen von [27]

6.3 Spektroskopie

6.3.1 IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der Diastereomergemische der neu synthetisierten Fischer-Carbenkomplexe [64] - [74] werden die typischen Absorptionsbanden der

Carbonylschwingungen beobachtet (Tab. C-62). Die Bandenlagen der CO-Absorptionen in den Spektren der exemplarisch getrennten Diastereomere des Komplexes [66] weisen keine Unterschiede auf. Erneut indizieren die Bandenlagen, speziell die der A_1^2 -Banden, bei verhältnismäßig niedrigen Wellenzahlen eine gewisse sterische Wechselwirkung zwischen Ylidenliganden und Pentacarbonylmetallfragment, auf die bereits in Kap. C.4.3.1 ausführlich eingegangen worden ist.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[65]a/b	2062 (m)	1986 (w)	1954 (vs)	1932 (s)
[66]a/b	2062 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1929 (s)
[67]a/b	2062 (m)	1988 (w)	1957 (sh); 1948 (vs)	1929 (s)
[68]a/b	2069 (m)	1981 (w)	1962 (vs)	1929 (s)
[69]a/b	2069 (m)	1983 (w)	1954 (vs)	1927 (s)
[70]a/b	2071 (m)	1986 (w)	1954 (vs); 1950 (sh)	1929 (s)
[71]a/b	2069 (m)	1984 (w)	1950 (vs)	1926 (s)
[72]a/b	2071 (m)	1984 (w)	1956 (vs); 1952 (vs)	1929 (s)
[73]a/b	2071 (m)	1984 (w)	1954 (vs)	1932 (s)
[74]a/b	2071 (m)	1983 (w)	1954 (vs); 1942 (sh)	1929 (s)

Tab. C-62: ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe [65] - [74] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

6.3.2 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Zuordnung der Signale der 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt wiederum mit Hilfe von HH-COSY-, CH-COSY- und DEPT-135-Experimenten. Da die Versuche einer Trennung der Diastereomere der Komplexe [73] sowie [74] fehlschlagen und die Isomere jeweils im Verhältnis 1:1 vorliegen, kann in diesen beiden Fällen keine gesicherte Zuordnung einer NMR-Resonanz zu einem der beiden Moleküle erfolgen. Die Resonanzen der Kohlenhydratsubstituenten entsprechen sowohl in den 1H - als auch in den ^{13}C -NMR-Spektren wieder weitgehend denen der Eduktkomplexe.

In den 1H -NMR-Spektren überlagern die intensiveren Signale der Hauptdiastereomere meist die der Minderdiastereomere, so daß zwar mit Hilfe einiger getrennt voneinander aufzufindenden Resonanzen *via* Integration eine Bestimmung der Diastereomerenüberschüsse erfolgen kann, jedoch eine vollständige Aufzählung der

Resonanzsignale der Minderdiastereomere nicht möglich ist. Lediglich für Komplex **[66]**, für den eine Diastereomerentrennung durchgeführt wurde, können auch die Werte des Minderdiastereomers **[66]b** angegeben werden. Im folgenden sollen besonders die NMR-Werte der Komplexe direkt miteinander verglichen werden, die aus einer [4+2]-Cycloaddition eines α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexes mit dem gleichen Dien hervorgegangen sind.

In den Spektren der durch [4+2]-Cycloaddition mit 2,3-Dimethylbutadien entstandenen Komplexe fallen die teilweise hohen Verschiebungsdifferenzen zwischen den Resonanzen der diastereotopen Wasserstoffatome am 2-Oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-ylidenliganden auf (Tab. C-63), die ein Ausdruck unterschiedlich starker sterischer sowie elektronischer Beeinflussung durch das Pentacarbonylmetallfragment sowie den Kohlenhydratsubstituenten sind. Bei den homologen Komplexen **[64]a** und **[70]a** mit spirocyclisch gebundenem Zuckerrest ist die Differenz der Protonensignale der H-Atome am C-4 wesentlich höher als bei den β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Vertretern, bei denen der Unterschied nur gering ausfällt. In den Spektren der letztgenannten Verbindungen finden sich auch die Signale der Protonen H-6a/b in höherem Feld als bei den Trisspirocarbenkomplexen.

	H-4a	H-4b	H-6a	H-6b	H-10a	H-10b
[64]a ⁴⁶²	1.43, d	2.12, d	1.83, d	3.10, d	1.64, ddd	2.72, ddd
[65]a	1.93, dd	2.00, d	1.33-1.37, m	2.77, d	1.59, ddd	2.68, dpt
[68]a	1.88, dd	1.99, dd	1.27-1.32, m	2.68, d	1.50-1.55, m	2.52, dpt
[70]a	1.49, d	2.04, d	1.91, d	2.96, d	1.59, ddd	2.62, ddd

Tab. C-63: Charakteristische ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der mit 2,3-Dimethylbutadien entstandenen Hauptdiastereomere; LM: C₆D₆

In den ¹H-NMR-Spektren der aus Reaktion mit Cyclopentadien generierten Produkte fallen ebenfalls die teilweise erheblichen Differenzen zwischen den Verschiebungen der Resonanzsignale diastereotoper Wasserstoffatome im Bicycloheptensubstituenten auf; dagegen ähneln sich diesmal die Resonanzverschiebungen von H-4a/b, die sich in den Hauptdiastereomeren nur um 0.1 - 0.2 ppm, in **[66]b** um 0.3 ppm unterscheiden. Besonders

⁴⁶² Zuvor ist Komplex **[64]a** lediglich in CDCl₃ vermessen worden. Da auch in diesem Fall die im chlorierten Lösungsmittel erhaltenen ¹H-NMR-Daten von denen aus C₆D₆ teilweise erheblich abweichen, wurde dieser Komplex erneut mit C₆D₆ als Lösungsmittel vermessen, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Komplexen zu ermöglichen.

ins Auge fällt das extrem hochfeldverschobene Signal von H-6'a, bei den Hauptdiastereomeren im Kontrast zum um mehr als 2 ppm größeren Betrag für das diastereotope H-6'b; bei **[66]b** dagegen ist der Unterschied mit ca. 1 ppm wesentlich geringer ausgeprägt (Tab. C-64). Bei den beiden Trisspirocarbenkomplexen **[67]a** und **[71]a** mit deutet die im Vergleich zu den Bisspirocarbenen um mehr als 0.5 ppm höhere Tieffeldverschiebung der Signale der Protonen H-4' auf eine wesentlich größere Nähe des Zuckersubstituenten hin.

	H-2'	H-3'	H-4'	H-6'a	H-6'b	H-7'a	H-7'b
[66]a	5.86, dd	5.66, dd	2.41-2.43, m	0.82, dd	3.09, dd	1.41-1.44, m	2.72, dpt
[66]b	5.71-5.75, m	5.66, dd	2.61-2.64, m	0.64, dd	1.64-1.68, m	1.41-1.44, m	3.01-3.04, m
[67]a	6.15, dd	6.02, dd	3.15-3.17, m	0.99, dd	3.01, dd	1.56-1.58, m	2.98-3.00, m
[69]a	5.88, dd	5.66, dd	2.34-2.37, m	0.82, dd	2.98, dd	1.41-1.44, m	2.72, dpt
[71]a	6.13, dd	6.01, dd	3.12-3.15, m	0.93, dd	2.97, dd	1.50-1.53, m	2.96-3.01, m

Tab. C-64: Charakteristische ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten von **[66]b** sowie der mit Cyclopentadien gebildeten Hauptdiastereomere; LM: C₆D₆

Die Verschiebungswerte der Protonen am C-6 und am C-10 des dimethoxysubstituierten Komplexes **[72]a** unterscheiden sich nicht so stark wie z. B. die des strukturverwandten **[70]a** und befinden sich auch im höheren Feld des Verschiebungsbereiches; die der Protonen H-4a/b sind hingegen in beiden Verbindungen nahezu identisch (Tab. C-65). Die Singulettensignale der Methoxygruppen finden sich bei 3.45 bzw. 3.47 ppm und damit im für diese Funktionalitäten üblichen Bereich.

H-4a	H-4b	H-6a	H-6b	H-10a	H-10b
1.50, d	2.06, d	1.50, d	2.19, d	1.45, ddd	2.29, dpt

Tab. C-65: Charakteristische ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten des dimethoxysubstituierten Wolframcarbenkomplexes **[72]a**; LM: C₆D₆

In den ¹³C-NMR-Spektren aller [4+2]-Cycloadditionsprodukte fällt besonders die starke Tieffeldverschiebung des Carbenkohlenstoffatoms auf, welche noch stärker als bei den [2+2]-Cycloaddukten ausfällt, mit den Erklärungen der Befunde des jeweiligen Infrarotspektrums im Einklang steht und aus einer Schwächung der π-Rückbindung vom

Zentralmetall zum Carbenkohlenstoffatom durch einer Vergrößerung des Bindungsabstandes, hervorgerufen durch sterische Wechselwirkung zwischen Ylidenliganden und $M(CO)_5$ -Fragment, resultiert.

Die Verschiebungswerte der Kohlenstoffatome C-10 der durch *Diels-Alder*-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien zustande gekommenen Komplexe sind für die Hauptdiastereomere jeweils um einige ppm größer, die des Kohlenstoffatoms C-6 hingegen um einige ppm kleiner als für die Minderdiastereomere (für **[73]a/b** kann aus oben genannten Gründen keine eindeutige Zuordnung der Signale erfolgen). Dies läßt sich zumindest für Komplexe **[65]** und **[68]** durch den relativen Abstand dieser Atome zum Zuckersubstituenten erklären, der für C-10 im Hauptdiastereomer geringer, für C-6 hingegen größer ist. Die Signale der olefinischen Doppelbindung unterscheiden sich in den Komplexen nur unwesentlich voneinander und finden sich im Verschiebungsbereich zwischen 121.6 und 125.9 ppm.

	C-4	C-5	C-6	C-10	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
[65]a	31.88	72.24	38.23	32.13	217.23	223.07	355.42
[65]b	31.50	72.34	41.71	29.91	217.23	223.09	355.33
[68]a	31.25	72.63	38.86	32.84	197.89	202.92	329.97
[68]b	26.52-31.00*	72.74	42.19	26.52-31.00*	197.94	202.96	330.08
[70]a	36.98	73.26	41.28	33.47	197.73	203.16	328.47
[70]b	36.82	75.68	43.47	31.98	197.43	203.28	328.31
[73]a/b*	35.08	71.48	39.91	31.91	197.72	203.51	327.92
	35.63	71.55	40.95	32.90	197.72	203.57	329.22

*keine genaue Zuordnung möglich

Tab. C-66: Ausgewählte ^{13}C -Verschiebungen der mit 2,3-Dimethoxybutadien synthetisierten Carbenkomplexe in ppm; LM: C_6D_6

In den Komplexen **[66]**, **[67]** und **[71]** fällt die Tieffeldverschiebung der Carbenkohlenstoffatome noch deutlicher aus (Tab. C-67), was sich durch den größeren sterischen Anspruch des Bicyclo[2.2.1]heptenfragments relativ zum Cyclohexenring erklärt. Auch die Werte des Spirozentrums C-5 liegen im wesentlich tieferen Feld, eine Auswirkung der im Bicyclus vorliegenden Ringspannung. Die aliphatischen Signale des bicyclischen Substituenten erfahren aus demselben Grund ebenfalls eine Tieffeldverschiebung. Die Signale der olefinischen Doppelbindung finden sich zwischen 134.1 und 136.5 ppm (C-3') bzw. zwischen 138.5 und 142.7 ppm (C-2').

	C-5	C-4'	C-6'	C-7'	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
[66]a	79.12	50.63	39.20	48.64	217.24	223.20	356.86
[66]b	77.81	50.70	36.53/37.02*	50.68	217.33	223.24	356.37
[67]a	80.44	53.88	44.53	49.30	217.07	223.37	355.37
[67]b	80.68	53.13	45.19	50.86	217.28	223.22	355.38
[69]a	75.58	50.35	40.15	49.16	198.16	202.87	331.32
[69]b	74.47	50.97	39.81	47.14	197.65	202.87	330.99
[71]a	80.07	53.55	45.22	49.64	197.99	203.15	330.68
[71]b	80.04	53.24	45.27	51.50	198.09	202.87	330.27
[74]a/b*	77.62 77.75	51.92 52.37	38.24 - 41.41*	49.88 49.97	197.99 198.09	203.42 203.45	327.07 329.31

*keine genaue Zuordnung möglich

Tab. C-67: Ausgewählte ^{13}C -Verschiebungen der mit Cyclopentadien synthetisierten Carbenkomplexe in ppm; LM: C_6D_6

In Tab. C-68 finden sich typische ^{13}C -NMR-Verschiebungswerte für Komplex [72]a. Die Resonanzen der beiden Methoxygruppen fallen zusammen und liegen bei 57.60 ppm.

C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
36.78	72.88	39.04	135.50; 138.43	
C-9	C-10	<i>cis</i> -CO	<i>trans</i> -CO	Carben-C
23.33	31.93	197.46	202.92	326.74

Tab. C-68: Ausgewählte ^{13}C -Verschiebungen des dimethoxysubstituierten Wolframcarbenkomplexes [72]a; LM: C_6D_6

6.3.3 Massenspektrometrie

6.3.3.1 EI-Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren aller Verbindungen lassen sich die Molekülionenpeaks, deren Hochauflösung die jeweilige elementare Zusammensetzung bestätigen, detektieren. Es sind die sukzessiven Abspaltungen der Carbonylliganden erkennbar, teilweise mit einer

vorherigen Abspaltung einer Methylgruppe aus dem Kohlenhydratsubstituenten. Meist lässt sich auch ein schwacher Peak erkennen, der aus einer [4+2]-Cycloreversion resultiert.

6.3.3.2 ESI-Massenspektrometrie

Eine schonende Ionisierung mittels des Elektronenspray-Ionisierungsverfahrens (siehe Kap. C.2.3.3.1) durch Zugabe geringer Mengen an Kaliumcyanid zu der in Acetonitril gelösten Probe gelingt nicht nur mit α -CH-aciden *Fischer*-Carbenkomplexen. Fehlt vielmehr eine acide Position im Komplex, so kann auch kein Anion $[M - H]^-$ gebildet werden. So lässt sich auch von Wolframkomplex **[72]a** ohne einer Cyanid-Zugabe kein Molekülpeak im ESI-Massenspektrum finden. Mit Cyanid hingegen erhält man das intensive Signal des Cyanid-Addukts; eine nennenswerte Fragmentierung ist im ESI-Massenspektrum nicht zu erkennen.³²⁵

6.4 Röntgenstrukturanalyse

Der in Kap. C.2.4 beschriebenen Vorgehensweise folgend, lassen sich aus konzentrierten etherischen Lösungen Einkristalle der Komplexe **[64]a**, **[65]a**, **[66]a** sowie **[70]a** erhalten, die den Ansprüchen einer röntgenographischen Untersuchung genügen.

6.4.1 Kristallstrukturen von *(3R,5R,1'R,4'S,6'R)*-Pentacarbonyl-*{7,8,8',8',2'',2''-hexamethyl-dispiro[3, 7, 9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden}*-chrom(0) **[64]a** und -wolfram(0) **[70]a**

Chromkomplex **[64]a** kristallisiert in Form gelber, tetragonaler Kristalle der Raumgruppe $P4_32_12$ (Nr. 96). Die Elementarzelle beinhaltet 8 Moleküle.

Kohlenhydratsubstituenten, ist bei in dieser Reihenfolge zunehmender Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge eine entgegengesetzte Tendenz in der Länge der Bindung vom Zentralatom zum *trans*-Carbonylliganden und demzufolge eine zunehmende Verschiebung der A_1^2 -Bande hin zu niedrigeren Wellenzahlen zu verzeichnen.

Komplex	Bindungslänge Cr-C(Carben) [Å]	Bindungslänge Cr-CO(<i>trans</i>) [Å]	Absorption A_1^2 -Bande (cm ⁻¹)
[14]	2.010(2)	1.905(3)	1942
[64]a	2.028(2)	1.896(2)	1931
[47]b	2.031(2)	1.864(3)	1923

Tab. C-69: Miteinander korrelierende Tendenzen bei Bindungslängen und IR-Bandenverschiebungen in den Komplexen [14], [64]a und [47]b

Die Wolfram-Carbenkohlenstoff- und Wolfram-CO(*trans*)-Bindungslänge in [70]a sind mit 2.171(5) Å bzw. 2.042(6) Å mit denen in den Komplexen [52]a und [53]b vergleichbar. Die Winkel C1X-M-C1Y zwischen benachbarten *cis*-Carbonylliganden weichen bedeutend stärker als im Chromkomplex vom in einer idealen oktaedrischen Struktur vorliegenden rechten Winkel ab.

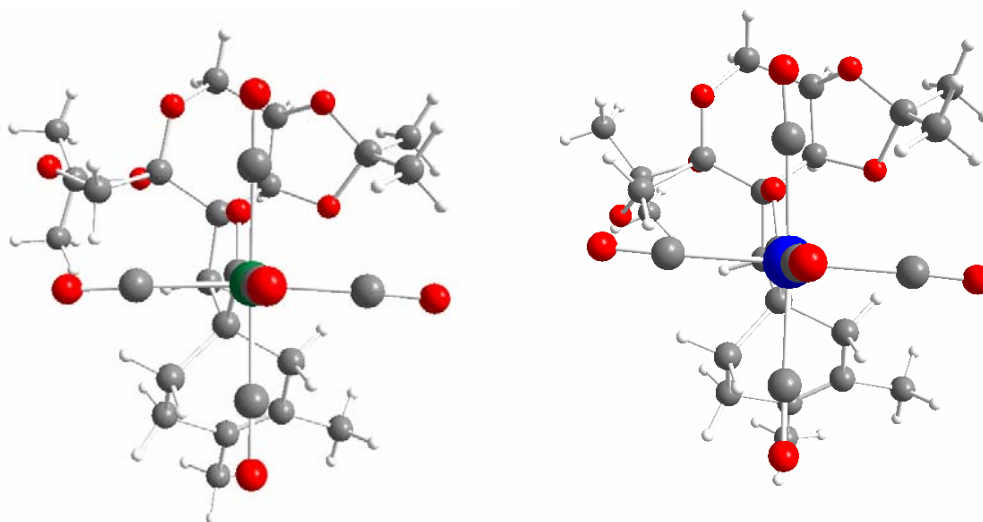


Abb. C-107: Ansichten der Strukturen von [64]a und [70]a entlang einer Geraden C1A-Zentralatom

Die Gestalt des Ylidenliganden in den Strukturen von [64]a und [70]a unterscheidet sich in manchen Bereichen kaum voneinander, es treten jedoch auch deutliche Unterschiede auf.

Der 2-Oxacyclopentylidenring hat jeweils eine verhältnismäßig planare Gestalt; in **[64]a** liegt er in einer leicht verdrillten ¹E-Envelope-Konformation vor, das Carbenkohlenstoff ist um ca. 6° aus der von C2-C3-C4-O1 (Torsionswinkel: -2.64(19)°) aufgespannten Ebene herausgeneigt. Der Torsionswinkel C1C-Cr-C1-O1 beträgt lediglich 2.26(12)°. Im Wolframkomplex ist die E₂-Konformation des Fünfringes noch weniger als eine solche zu erkennen (Torsionswinkel C1-O1-C4-C3: 0.6(5)°; C-2 um ca. 4° aus der Ebene herausragend). Der Torsionswinkel C1C-Cr-C1-O1 beträgt in diesem Komplex -4.0(4)°.

Der Kohlenhydratsubstituent von **[64]a** ähnelt erneut sehr stark dem in Komplex **[14]**: der Pyranosering liegt, ebenso wie im Wolframkomplex, in einer leicht verzerrten Sessel-Konformation ⁸C₆, der kantenverknüpfte [1,3]Dioxolanring in einer Twist-Konformation ⁰⁶T₆ vor. Der über C8 spirocyclisch verknüpfte Fünfring nimmt eine leicht verdrillten E₉-Envelope-Konformation (Torsionswinkel C8-O8-C10-O9: 4.74(16)°) ein.

Die Länge der C=C-Doppelbindung im Cyclohexenring von **[64]a**, in dem der Torsionswinkel C16-C17-C18-C19 lediglich 0.1(3)° beträgt, (C20 ragt oberhalb, C2 unterhalb der durch diese Atome aufgespannten Ebene heraus; die Form des Sechsrings lässt sich auch als verdrillte E₂-Envelope-Konformation beschreiben) entspricht mit 133 pm einem für unaktivierte Olefine typischen Wert; auch die Bindungswinkel zeigen keine für Alkene ungewöhnlichen Werte. Der Cyclohexenring orientiert sich derart vom Cr(CO)₅-Fragment als auch vom Kohlenhydratsubstituenten weg, daß die Ringebene ungefähr senkrecht zur durch die Atome C2 und C3 verlaufende Gerade ausgerichtet ist. In **[70]a** beträgt die Länge der C=C-Doppelbindung, welche ein wenig mehr als im Chromkomplex eine Verdrillung erfährt (Torsionswinkel C16-C17-C18-C19⁴⁶³ 4.5(8)°), 135 pm.

Während sich die Strukturdaten des seitenverknüpfte [1,3]-Dioxolanring in **[70]a** kaum von denen im Chrom-Homologen unterscheiden (ebenfalls ⁰⁶T₆-Konformation), sind die Unterschiede im zweiten Fünfring des Kohlenhydratsubstituenten dagegen erheblich: hier beträgt der Torsionswinkel C8-O8-C10-O9 -30.1(5)°, der Ring nimmt eine stark verdrillte ⁰⁹T₁₀-Twist-Konformation ein.

⁴⁶³ In diesem Kapitel wird die Bezifferung des Cyclohexenrings sowie der Carbonylliganden aus Gründen der Übersichtlichkeit im Wolframkomplex analog zu der im Chrom-Analogen verwendet; in den im Anhang aufgeführten Röntgenstrukturdaten beider Komplexe hingegen ist eine gegenläufige Zählrichtung im Sechsring sowie eine unterschiedliche Bezifferung der *cis*-Carbonylliganden zu beachten!

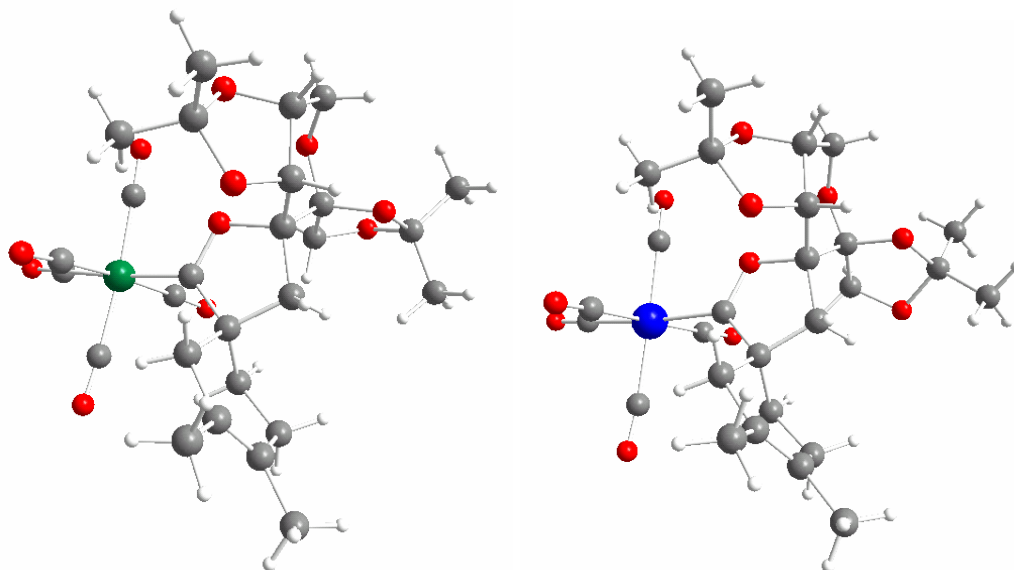


Abb. C-108: Alternative Ansichten der Strukturen von **[64]a** und **[70]a** im Kristall

Bindung	[64]a ^{*1} B.-länge	[70]a ^{*2} B.-länge	Bindung	[64]a ^{*1} B.-länge	[70]a ^{*2} B.-länge
M-C1	2.028(2)	2.036(6)	C2-C3	1.546(2)	1.545(7)
M-C1A	1.896(2)	2.042(6)	C2-C16	1.543(2)	1.524(7)
M-C1B	1.884(2)	2.045(6)	C2-C20	1.533(2)	1.538(7)
M-C1C	1.923(2)	2.060(6)	C16-C17	1.516(2)	1.530(8)
M-C1D	1.891(2)	2.036(6)	C17-C18	1.332(3)	1.350(7)
M-C1E	1.911(2)	2.088(6)	C18-C19	1.511(2)	1.491(8)
C1-C2	1.527(2)	1.528(7)	C19-C20	1.528(2)	1.525(7)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-70: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen **[64]a** und **[70]a** in [Å]

Bindung	[64]a ^{*1} B.-winkel	[70]a ^{*2} B.-winkel	Bindung	[64]a ^{*1} B.-winkel	[70]a ^{*2} B.-winkel
C1C-M-C1E	92.82(8)	95.3(2)	C1-C2-C20	114.40(13)	112.4(4)
C1E-M-C1B	86.93(8)	87.7(2)	C16-C2-C20	107.90(13)	107.2(5)
C1B-M-C1D	88.78(8)	91.9(3)	C16-C17-C18	122.43(16)	121.2(5)
C1D-M-C1C	92.04(8)	85.5(2)	C16-C17-C21	112.40(16)	112.9(5)
M-C1-O1	117.49(11)	117.8(3)	C17-C18-C19	122.13(15)	122.6(5)
M-C1-C2	133.33(11)	132.6(4)	C17-C18-C22	124.34(17)	124.2(5)
C1-C2-C3	104.58(13)	104.2(4)	C18-C17-C21	125.16(17)	125.9(5)
C1-C2-C16	107.41(13)	112.4(4)	C19-C18-C22	113.53(16)	113.2(5)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-71: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen **[64]a** und **[70]a** in [°]

6.4.2 Kristallstruktur von (3*R*,5*S*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}chrom(0) [65]a

Der Komplex kristallisiert in Form gelber, orthorhombischer Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Die Elementarzelle beinhaltet 4 Moleküle.

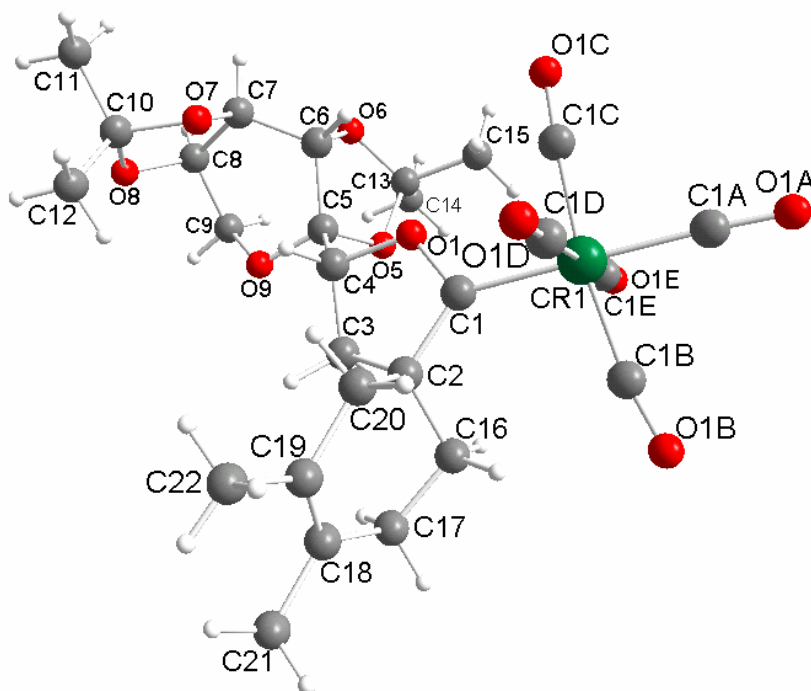


Abb. C-109: Struktur von [65]a im Kristall

Mit einem Wert von 2.017(3) Å ist die Länge der Metall-Carbenkohlenstoffbindung im Kristall von [65]a mit der im Eduktkomplex [16]R vergleichbar. Bindungslängen und -winkel im olefinischen Sechsring ähneln denen im Komplex [54]a, ebenso die Orientierung des Cyclohexen-Ringes im Raum. Allerdings dreht der 2-Oxacyclopentylidenring seinen spirocyclisch gebundenen Substituenten durch Einnahme einer leicht verdrillten E₃-Konformation (Torsionswinkel C4-O1-C1-C2 = -3.2(3)°) in Richtung seiner nicht durch den Zuckersubstituenten blockierten Seite.

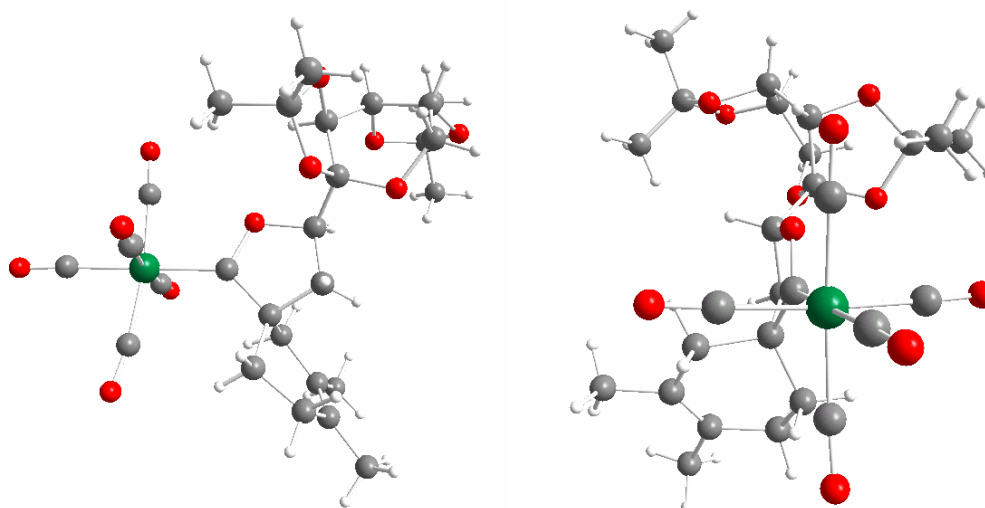


Abb. C-110: Alternative Ansichten der Struktur von [65]a im Kristall

Im Zuckersubstituenten liegen die beiden [1,3]Dioxolanringe in einer 6T_0 -Twist- bzw. einer verdrillten 0E -Envelope-, der Pyranosering in einer 9T_7 -Twist-Konformation vor.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.017(3)	Cr-C1E	1.888(4)	C2-C20	1.550(4)
Cr-C1A	1.900(4)	C1-O1	1.326(3)	C16-C17	1.519(4)
Cr-C1B	1.905(4)	C1-C2	1.531(4)	C17-C18	1.519(4)
Cr-C1C	1.894(4)	C2-C3	1.542(4)	C18-C19	1.331(4)
Cr-C1D	1.908(4)	C2-C16	1.528(4)	C19-C20	1.530(4)

Tab. C-72: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung [65]a in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
Cr-C1-O1	118.6(2)	C18-C19-C20	121.2(3)
Cr-C1-C2	134.6(2)	C20-C19-C22	112.2(3)
C1-C2-C3	103.3(2)	C17-C18-C19	122.9(3)
C1-C2-C16	116.7(3)	C19-C18-C21	123.1(3)
C1-C2-C20	106.8(2)	C18-C19-C22	126.6(3)
C16-C2-C20	107.8(2)	C17-C18-C21	113.9(3)

Tab. C-73: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [65]a in [°]

**6.4.3 Kristallstruktur von (3*R*,5*R*,1'*R*,4'*S*,1''*R*,2''*S*,5''*S*,9''*R*)-Pentacarbonyl-
{3-(4'',4'',11'',11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo-
[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclo-
pent]-1-yliden}chrom(0) [66]a**

Auch diese Verbindung bildet gelbe, orthorhombische Kristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr.19). Die Elementarzelle beinhaltet erneut 4 Moleküle.

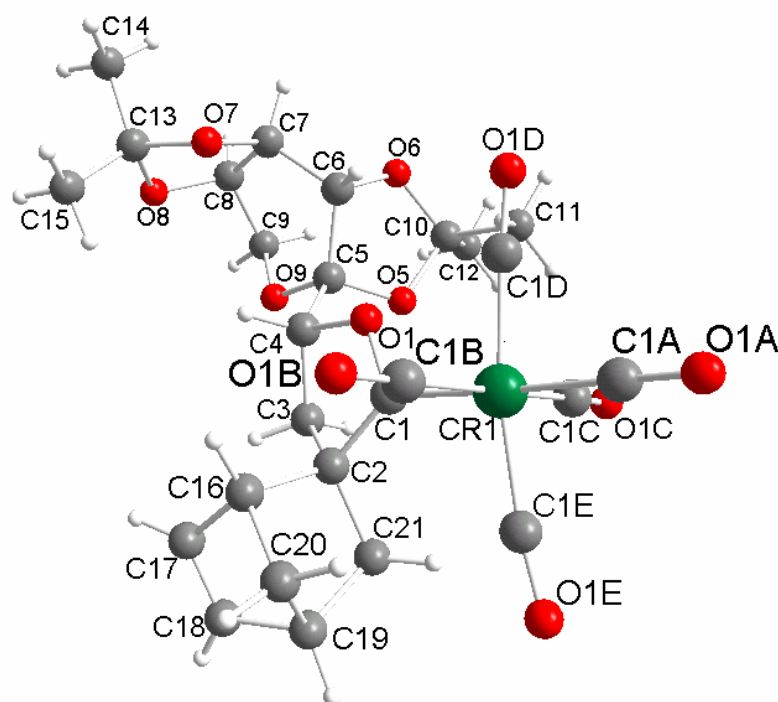


Abb. C-111: Struktur von [66]a im Kristall

Der im Vergleich zum Cyclohexenring erheblich erhöhte sterische Anspruch des Bicyclo[2.2.1]heptensubstituenten wirkt sich merklich auf die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindungslänge aus, die sich im Vergleich mit [16]R bzw. [65]a um ca. 3 pm vergrößert. Dies geht einher mit einer entsprechenden Verkürzung der Bindung des Metalls speziell zum *trans*-ständigen Carbonylliganden und korreliert mit der besonders starken Tieffeldverschiebung des Carbenkohlenstoffsignals von [66]a im ¹³C-NMR-Spektrum einerseits und mit den IR-spektroskopischen Daten andererseits. Ebenso lässt sich der ungewöhnlich hohe Verschiebungswert des Spirozentrums anhand der teilweise stark vom idealen Tetraederwinkel abweichenden Bindungswinkel CX-C2-CY interpretieren. Die Bindungswinkel innerhalb des Bicyclo[2.2.1]heptensubstituenten weichen ebenfalls stark

von den für einen spannungsfreien Zustand notwendigen Werten ab; dieser Umstand macht sich im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls durch eine Verschiebung der aliphatischen Kohlenstoffresonanzen des Bicyclus zum tiefen Feld bemerkbar. Anhand der Kristallstruktur wird auch der Grund für die starken Verschiebungsdifferenzen der Signale für die an C20 bzw. C21 gebundenen diastereotopen Wasserstoffatome deutlich: ein Proton an jedem der beiden Kohlenstoffatome weist direkt in Richtung des Pentacarbonylmetallfragments, das andere hingegen nicht.

Wie schon im Komplex **[65]a** weicht der spirocyclisch gebundene Substituent mit Hilfe einer E_3 -Envelope-Konformation des 2-Oxacyclopentylidenrings (Torsionswinkel C4-O1-C1-C2 = $-3.0(2)^\circ$) dem Zuckerrest aus.

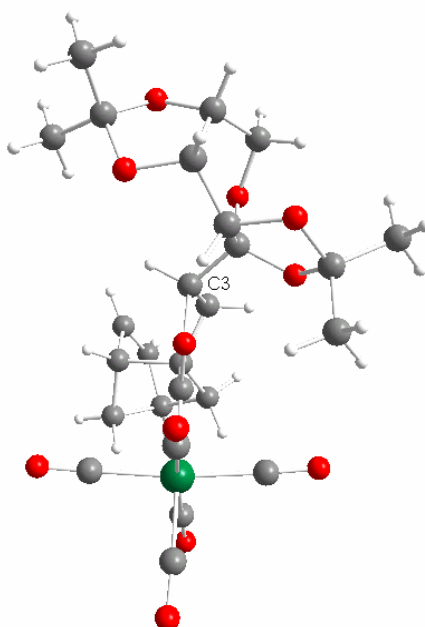


Abb. C-112: Blick parallel zur von C4-O1-C1-C2 aufgespannten Referenzebene: die E_3 -Konformation erlaubt ein Ausweichen des Bicyclo[2.2.1]heptenrestes

Der eine [1,3]-Dioxolanring der Zuckereinheit nimmt eine ${}^6T_{O6}$ -Twist-, der andere eine nahezu unverdrillte (Torsionswinkel O7-C7-O8-C8 = $1.0(2)^\circ$) E_{13} -Envelope-Konformation ein. Wie bereits in Komplex **[65]a** bildet der Pyranosering eine 9T_7 -Twist-Konformation.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.049(2)	Cr-C1D	1.899(3)	C2-C3	1.527(3)
Cr-C1A	1.871(2)	Cr-C1E	1.891(3)	C2-C16	1.601(3)
Cr-C1B	1.898(2)	C1-O1	1.312(2)	C2-C21	1.549(3)
Cr-C1C	1.907(3)	C1-C2	1.533(3)	C17-C18	1.324(3)

Tab. C-74: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung [66]a in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
Cr-C1-O1	115.19(14)	C2-C16-C20	101.51(18)
Cr-C1-C2	136.98(16)	C16-C2-C21	101.36(16)
C1-C2-C3	102.37(17)	C16-C17-C18	107.6(2)
C1-C2-C16	108.79(17)	C16-C20-C19	93.65(17)
C1-C2-C21	117.34(19)	C17-C18-C19	107.7(2)
C2-C16-C17	104.99(18)	C20-C19-C21	100.72(17)

Tab. C-75: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [66]a in [°]

6.5 Diskussion

Gegenstand der in diesem Kapitel behandelten Untersuchungen sind [4+2]-Cycloadditionen verschiedener Diene an diastereomerenreine kohlenhydratsubstituierte α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe. Bereits vor Beginn der Arbeiten ist über die erfolgreiche Bildung von Spirocyclohexenkomplexen mit teilweise ausgezeichneten Diastereoselektivitäten durch entsprechende Umsetzungen verschiedener Zucker-Chromkomplexe berichtet worden. Reaktionen entsprechender Wolfram-Vertreter hingegen werden an dieser Stelle erstmals beschrieben.

Umsetzungen mit 2,3-Dimethylbutadien, 2,3-Dimethoxybutadien sowie Cyclopentadien gelingen mit allen eingesetzten Carbenkomplexen bereits bei Raumtemperatur. Dabei werden mit den Komplexen [28] - [31] gute bis ausgezeichnete Diastereoselektivitäten erzielt. Auffallend ist die erheblich höhere Reaktivität der beiden Komplexe mit spirocyclisch gebundenem Kohlenhydratsubstituenten ([28] und [29]) im Vergleich mit den beiden β -D-1'-arabinopyranosylsubstituierten Edukten, erkennbar an wesentlich kürzeren Reaktionszeiten bei [4+2]-Cycloadditionen unter vergleichbaren Bedingungen.

Eine entsprechende Tendenz läßt sich zwar auch z. B. bei den in Kap. C.4 behandelten [2+2]-Cycloadditionen feststellen, die Unterschiede sind dort allerdings bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Weiterhin sind die in den *Diels-Alder*-Reaktionen dieser beiden Komplexe erzielten Diastereoselektivitäten - bis zu 94% d.e. im Falle des Wolframkomplexes [29] - höher als in Reaktionen mit [30] oder [31], bei denen nur Werte unterhalb von 80% d.e. erhalten werden.

Weiterhin verlaufen Cycloadditionen in reinem Dien, also ohne Zugabe eines weiteren Lösungsmittels, erheblich schneller als solche in THF-Lösung. Im Falle der Umsetzung von Chromkomplex [30] mit 2,3-Dimethylbutadien kann so die Reaktionszeit von vier Stunden (0.1-molare Lösung des Carbenkomplexes in THF, 10 Äquivalente des Diens) auf vier Minuten verkürzt werden!

Die *Diels-Alder*-Reaktionen mit Cyclopentadien verlaufen vollständig *exo*-selektiv, bedingt durch die in den α -*exo*-Methylenkomplexen vorliegende *s-cis*-Konformation.

Die, verglichen mit den in [2+2]-Cycloadditionen erzielten Resultaten, wesentlich besseren Diastereoselektivitäten bei [4+2]-Cycloadditionen der Komplexe [28] - [31] sind wahrscheinlich auf den konzertiert verlaufenden Mechanismus bei der Sechsringbildung zurückzuführen, für den vor Ausbildung der neuen Bindungen eine wesentlich stärkere Annäherung des Diens an die *exo*-Methylengruppe des Carbenkomplexes erforderlich ist, als dies für einen Enolether, der durch nucleophilen Angriff die Bildung einer zwitterionischen Zwischenstufe generiert, der Fall sein sollte. Im Übergangszustand der [4+2]-Cycloaddition befindet sich somit das Dien auch in einem erheblich geringeren Abstand zum Kohlenhydratsubstituenten, woraus eine höhere asymmetrische Induktion resultiert, da sich die beiden alternativen diastereomeren, infolge eines *re*- oder aber eines *si*-Seitenangriffs ausbildenden Übergangszustände energetisch stark unterscheiden.

Ein weiteres Indiz dafür, daß erhebliche mechanistische Unterschiede bei der [2+2]- und der [4+2]-Cycloaddition der untersuchten α -*exo*-Methylenkomplexe bestehen, stellt der Umstand dar, daß mit Dienen in keiner Umsetzung Anzeichen für die Bildung einer methylenverbrückten Dimer-Spezies zu finden sind, wie sie z. B. mit Chromkomplex [26] in Gegenwart von Enolethern beobachtet werden konnte.

Dies gilt auch für die Reaktion des zu diesem Edukt homologen Wolframcarbenkomplexes [27] mit verschiedenen Dienen, die ausschließlich unter Bildung des jeweiligen *Diels-Alder*-Produktes verläuft. Allerdings erfolgt keinerlei asymmetrische Induktion über den Zuckerrest; dieser erweist sich folglich als ungeeignet für eine Verwendung als chiraler

Substituent zur Steuerung diastereoselektiver Reaktionen mit α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen.

Für die Carbenkomplexe [28] - [31] jedoch läßt sich erneut feststellen, daß, mehr noch als dies für die untersuchten [2+2]-Cycloadditionen der Fall war, die Kombination der positiven Eigenschaften von Kohlenhydrat- und Organometallchemie mit gängigen Dien-*Diels-Alder*-Reaktionen unter äußerst milden Bedingungen und unter starker Beeinflussung der Stereochemie der gebildeten Produkte ermöglicht.

Die starke Aktivierung der exocyclischen Doppelbindung durch das Pentacarbonylmetallfragment reicht allerdings nicht aus, um die Cycloaddition eines Diens mit trisubstituierten Doppelbindungen zu ermöglichen. Auch bei Erhöhung der Temperatur einer Lösung des Chromcarbenkomplexes [28] in reinem 2,5-Dimethylhexa-2,4-dien auf 50°C führt zu keiner Reaktion. Auch mit 1,3-Cyclooctadien läßt sich auf diese Weise kein Umsatz erzwingen.

7 **Diastereoselektive thermische [2+2]-Cycloaddition chiraler Enolether an α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe**

7.1 **Einführung**

Während in den vorangegangenen Kapiteln die auf ihre Reaktivität zu untersuchenden α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe ausschließlich mit achiralen Verbindungen umgesetzt worden sind, somit eine asymmetrische Induktion nur vom Carbenkomplex ausgehen konnte, sollen nun chirale Enolether auf ihr Verhalten in thermischen [2+2]-Cycloadditionen an die metallorganischen Edukte untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf Reaktionen mit kohlenhydratsubstituierten Carbenkomplexen gelegt. In einem solchen Falle der doppelten Stereodifferenzierung⁴⁶⁴ kommt es zu einer Wechselwirkung zweier homochiraler Reaktanden, deren diastereofaciale Selektivitäten einander entgegen wirken können oder aber stereochemisch gleichsinnig wirken. Hat man nun z. B. beide Enantiomere des einen chiralen Substrats in den Händen, so läßt sich durch

⁴⁶⁴ a) A. Horeau, H. B. Kagan, J. P. Vigneron *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1968**, 3795; b) Y. Izumi, A. Tai in *Stereodifferentiating Reactions*, Academic Press, New York, **1977**, c) S. Masamune, W. Choy *Aldrichim. Acta* **1982**, 15, 47; d) S. Masamune *Heterocycles* **1984**, 21, 107; d) S. Masamune, W. Choy *Angew. Chem.* **1985**, 97, 1.

Reaktion mit einem chiralen Reagens ein bezüglich ihrer diastereofacialen Selektivität gleichsinniges Paar („matched pair“) und ein ungleichsinniges Paar („mismatched pair“) bestimmen. Als solche Substrate bietet sich eine Vielzahl an Verbindungen aus dem *chiral pool* an.

Eine Verbindung, deren Enantiomere beide als preisgünstige Ausgangsverbindungen zur Verfügung stehen, ist das Menthol, welches in der Natur in Form des (-)-Menthols als Hauptbestandteil des Pfefferminzöls vorkommt und früher auch über die Extraktion von Pfefferminzöl gewonnen wurde, inzwischen aber, ermöglicht durch die großen Forschungserfolge auf dem Gebiet der katalytischen asymmetrischen Hydrierung, im großtechnischen Maßstab synthetisch hergestellt wird.⁷ Das (+)- sowie das (-)-Enantiomer dieses Terpenalkohols wurden bereits in eine Vielzahl der unterschiedlichsten Verbindungen eingebaut, um die asymmetrische Induktion der Methoxygruppe in den verschiedensten stereoselektiven Umsetzungen auszunutzen.

7.2 Präparative Ergebnisse

Durch die Behandlung von (+)-Menthol sowie (-)-Menthol mit *n*-Butylvinylether unter Quecksilber(II)-acetat-Katalyse⁴⁶⁵ werden, in jeweils 78%iger Ausbeute, die beiden chiralen Menthylvinylether als farblose Flüssigkeiten synthetisiert.

16 Stunden nach Zugabe von 10 Äquivalenten (+)-Menthylvinylether zu einer 0.1-molaren Lösung des achiralen α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenchromkomplexes **[20]** in THF lässt sich kein Eduktspot mehr auf dem Dünnschichtchromatogramm detektieren. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man die infolge einer thermischen [2+2]-Cycloaddition im Verhältnis 71 : 29 gebildeten Diastereomere **[75]a** und **[75]b** in einer Gesamtausbeute von 37%. Die Trennung der Diastereomere erfolgt schließlich über HPLC. Durch röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls von **[75]a** lassen sich die absoluten Konfigurationen der asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome bestimmen. Es zeigt sich, daß der Enolether bevorzugt mit der *re*-Seite seiner Doppelbindung an die *si*-Seite der *exo*-Methylengruppe des Carbenkomplexes angreift. Das Minderdiastereomer entsteht entsprechend durch einen *si-re*-Angriff (Abb. C-113).

⁴⁶⁵ a) W. H. Watanabe, L. E. Conlon *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2828; b) G. Büchi, J. D. White *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2884; c) A. N. Boa, D. A. Dawkins, A. R. Hergueta, P. R. Jenkins *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1994**, 8, 953.

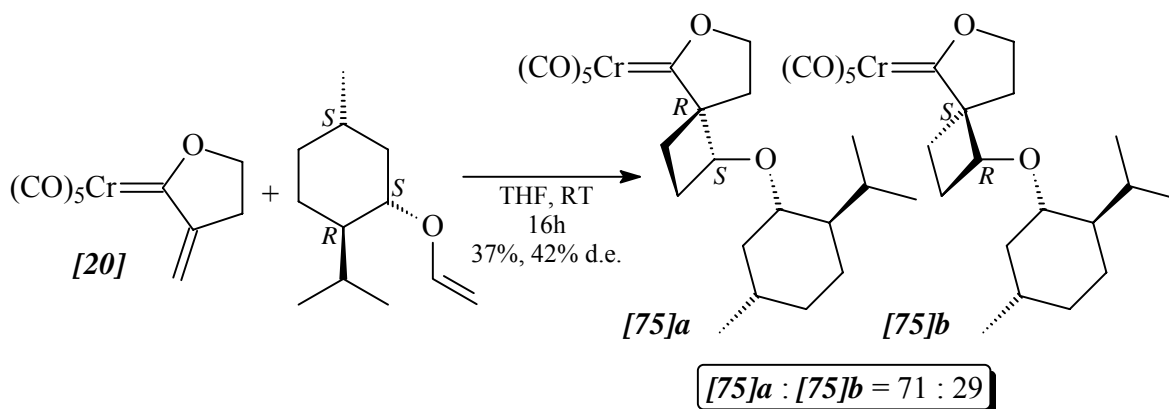


Abb. C-113: Bildung von [75]a und [75]b aus [20] und (+)-Menthylvinylether durch kombinierten re/si-Seitenangriff

In der Reaktion des (-)-Menthylvinylethers entstehen ganz analog die zu [75]a/b enantiomeren Carbenkomplexe [76]a/b (Abb. C-114), so daß man letztendlich alle vier Stereoisomere des [2+2]-Cycloaddukts in isomerenreiner Form vorliegen hat.

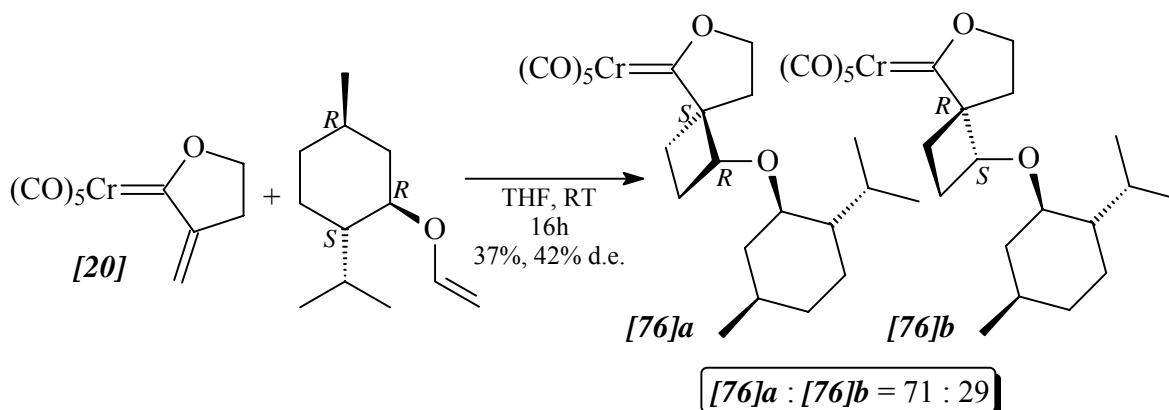


Abb. C-114: Bildung der Enantiomere von [75]a und [75]b aus [20] und (-)-Menthylvinylether

Die in analogen Reaktionen der beiden Menthylvinylether mit Carbenkomplex [21] entstehenden Wolframanaloga sind dagegen offensichtlich, im Gegensatz zu ihren Chrom-Gegenstücken, in Lösung instabil und zersetzen sich direkt nach ihrer Bildung wieder. Nach Zugabe von 10 Äquivalenten Menthylvinylether zu einer 0.1-molaren Lösung von [21] zeigen sich zwar bereits nach kurzer Zeit zwei unterschiedlich große gelbe Spots im Dünnschichtchromatogramm; im weiteren Verlauf der Reaktion nehmen diese aber an Intensität kaum zu, während eine größere Anzahl weiterer farbiger Spots in Erscheinung

tritt. Nach zwei Stunden ist kein Edukt-Spot mehr zu dektieren. Im Verlauf der anschließend durchgeführten Säulenchromatographie kann kein Pentacarbonylcarbenkomplex isoliert werden.

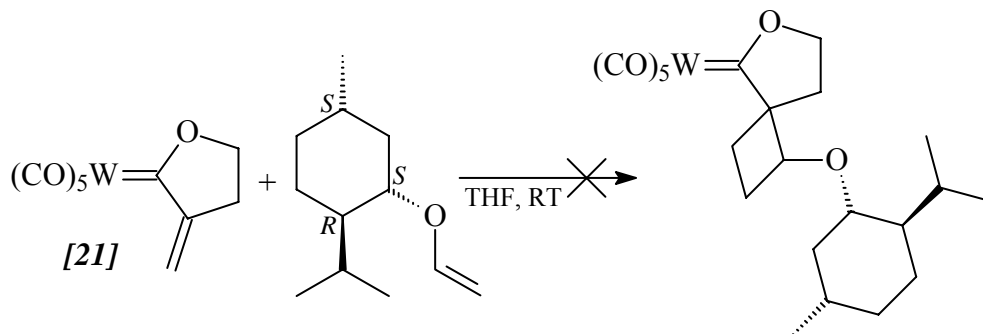


Abb. C-115: Versuch der Bildung von [2+2]-Cycloadditionsprodukten aus [21] und (+)-Menthylvinylether

Um die Wechselwirkungen zweier chiraler Reaktanden zu untersuchen, wird eine 0.1-molare Lösung des kohlenhydratsubstituierten Chromcarbenkomplexes [28] in THF zunächst mit 10 Äquivalenten (+)-Menthylvinylether versetzt. In der nach 15 Stunden beendeten Reaktion bilden sich in sehr guten Ausbeuten die beiden Diastereomere [77]a/b, die *via* HPLC getrennt werden, in nahezu zu gleichen Teilen (Abb. C-116). Von dem durch Angriff des Enolethers mit der *re*-Seite seiner Doppelbindung entstandenen Cycloaddukt [77]b wird ein Einkristall röntgenographisch untersucht.

Die unter analogen Bedingungen durchgeführte [2+2]-Cycloaddition von [29] mit (-)-Menthylvinylether dauert 5 Stunde länger und verläuft unter etwas geringeren Ausbeuten (Abb. C-117). Die Trennung der Diastereomere gelingt in diesem Fall säulenchromatographisch bei Verwendung eines 5:1-Gemisches aus Petrolether und *tert*-Butylvinylether als Eluent. Das Verhältnis der Diastereomere [78]a und [78]b wird gravimetrisch auf 67 : 33 bestimmt; das Hauptdiastereomer sollte eine (1*R*,4*S*)-Konfiguration aufweisen, da die diastereofaciale Selektivität beider Reaktanden die für die Bildung dieses Isomers erforderliche *si-re*-Annäherung präferiert.

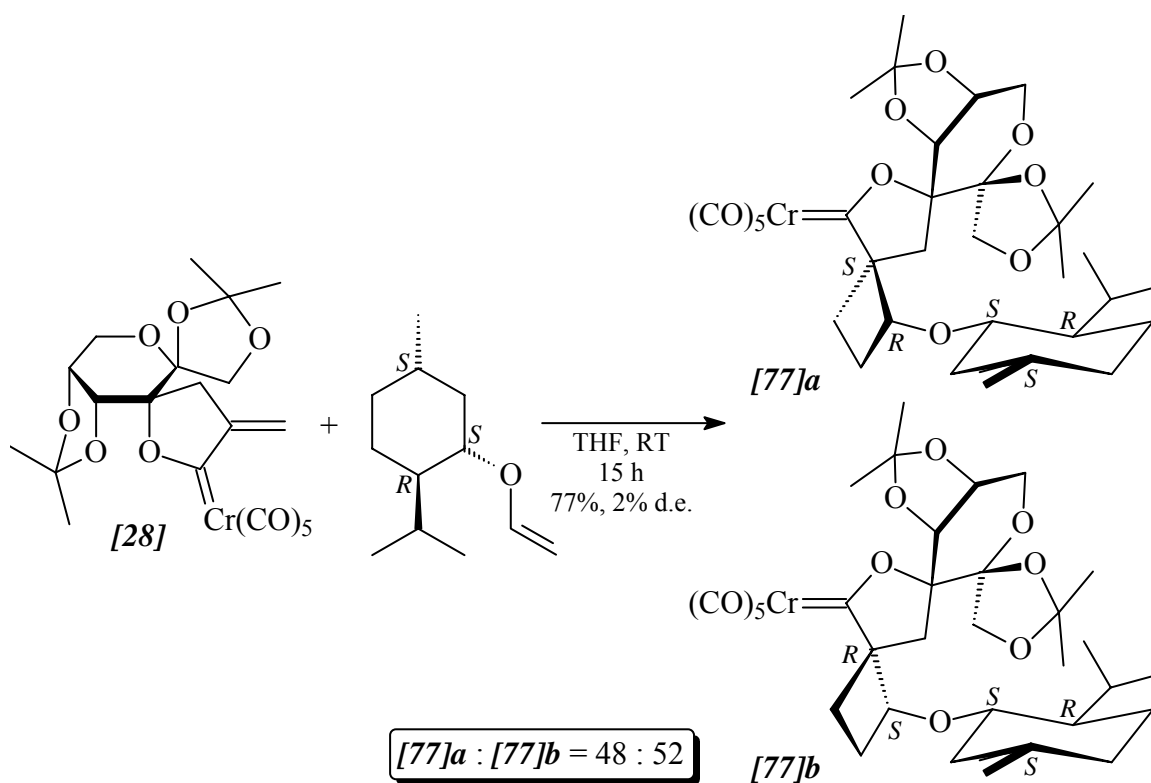


Abb. C-116: Bildung von [2+2]-Cycloadditionsprodukten aus **[28]** und (+)-Menthylvinylether

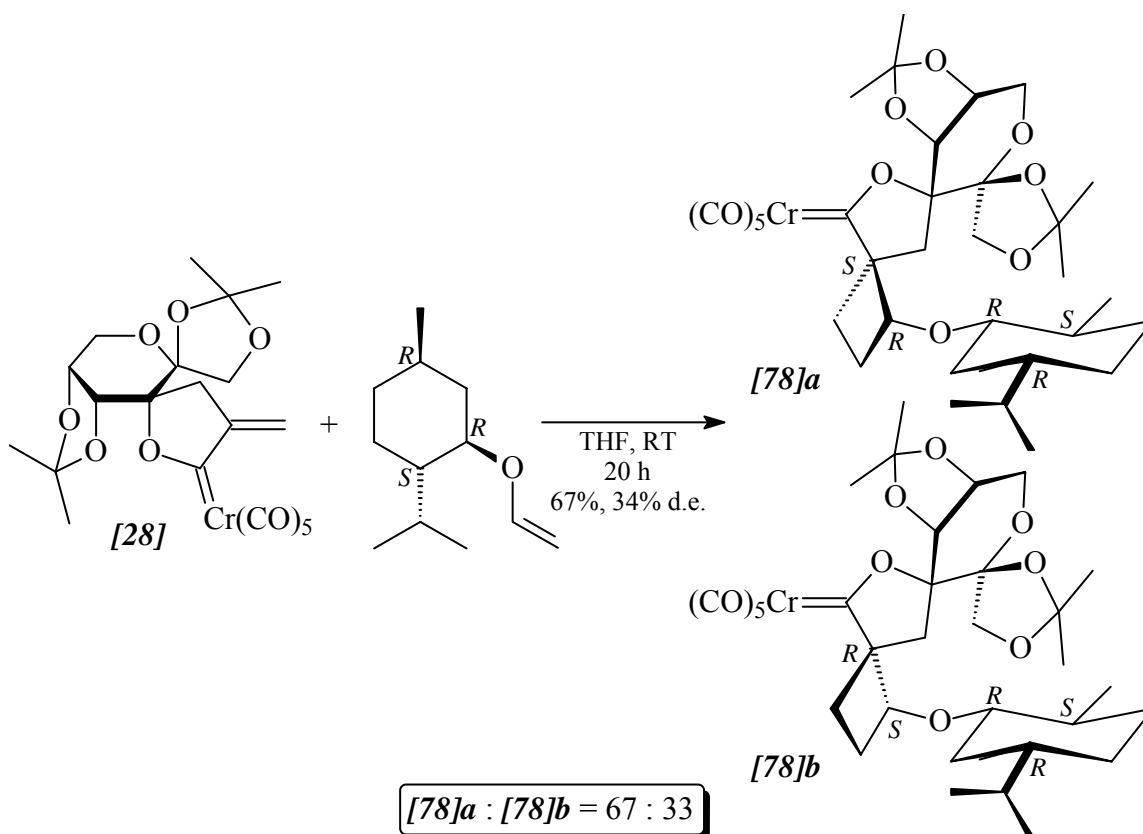


Abb. C-117: Diastereoselektive [2+2]-Cycloaddition von (-)-Menthylvinylether an **[28]**

Die entsprechenden Reaktionen des homologen Wolframkomplexes **[29]**, der erneut *in situ* nach seiner Erzeugung aus Titelkomplex **[15]** umgesetzt wird, verlaufen erheblich schneller und bedeutend selektiver. Mit (+)-Menthylvinylether ist die Umsetzung nach 80 Minuten beendet (Abb. C-118), die Trennung der entstandenen Diastereomere erfolgt erneut über HPLC. Die Konfiguration der beiden asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome im Cyclobutanring des mit 46% d. e. gebildeten Überschußisomers **[79]b** kann mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls erneut als (1*S*,4*R*)-Konfiguration bestimmt werden.

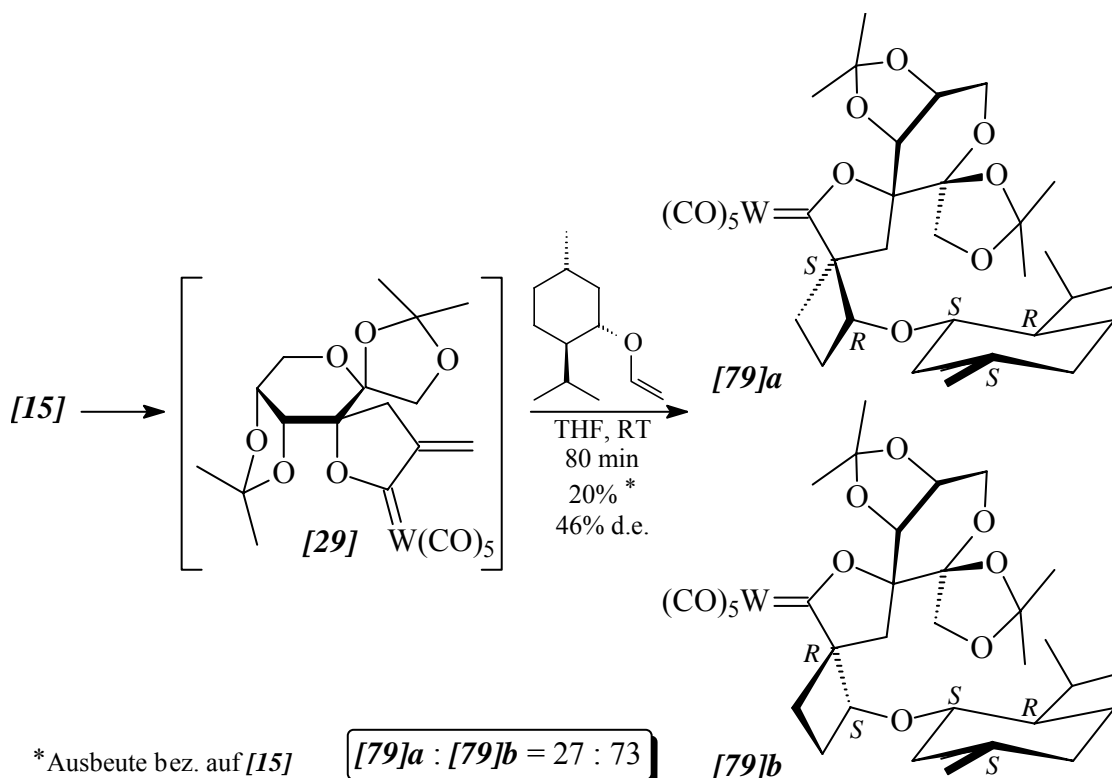


Abb. C-118: Diastereoselektive [2+2]-Cycloaddition von (+)-Menthylvinylether an **[29]**

Die stereochemisch gleichsinnig wirkenden diastereofacialen Selektivitäten beider Reaktanden bewirken bei der Reaktion mit (-)-Menthylvinylether eine starke Präferenz der Bildung des Diastereomers **[80]a** mit (1*R*,4*S*)-Konfiguration im neu gebildeten Vierring (Abb. C-119).

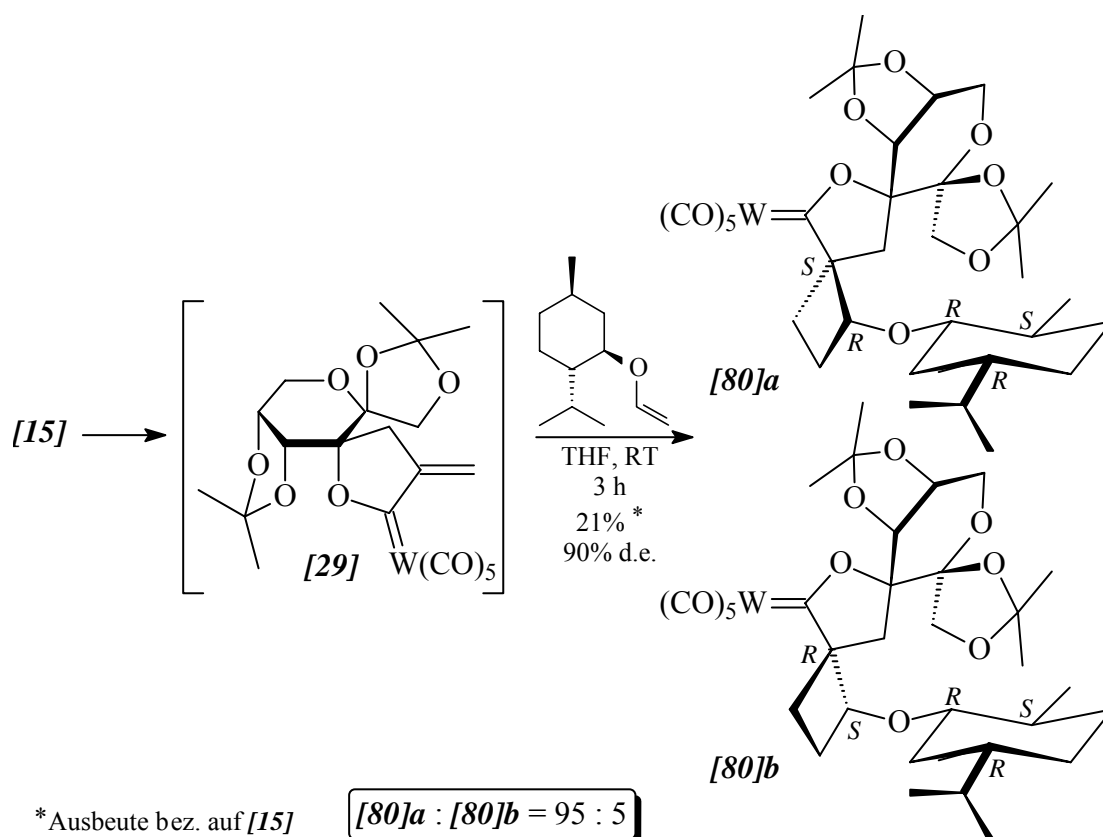


Abb. C-119: Hoch-diastereoselektive [2+2]-Cycloaddition von (-)-Menthylvinylether an Wolframcarbenkomplex [29]

Umsetzungen mit anderen chiralen Enolethern zeitigen hingegen keinen befriedigenden Erfolg. So wird als Beispiel für einen chiralen, aus dem *chiral pool* zugänglichen Enolether mit endocyclischer Doppelbindung das 3,4,6-Tri-*O*-Acetyl-D-glucal auf seine Reaktivität mit Chromkomplex [20] hin untersucht. Auch eine Woche nach Versetzen einer 0.1-molaren Lösung des Carbenkomplexes in THF liegt das Substanzgemisch unverändert vor. Auch eine Erhöhung der Temperatur auf 50°C führt zu keinerlei Reaktion (Abb. C-120).

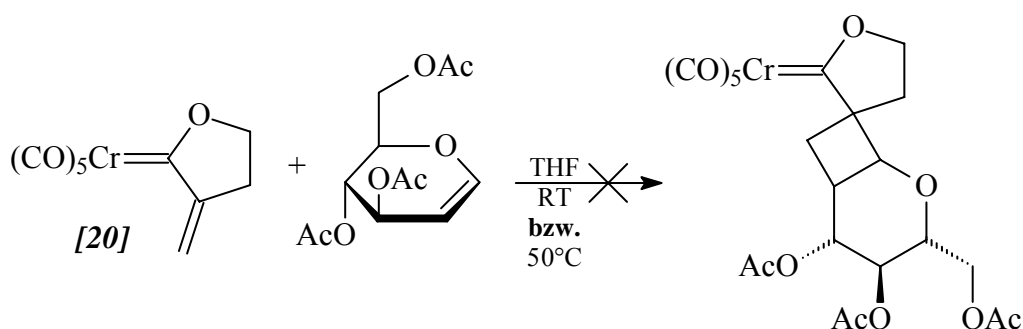


Abb. C-120: Versuch einer [2+2]-Cycloaddition mit einem acetylgeschützten Glucal

Die Bildung der beiden Diastereomere des [2+2]Cycloadditionsprodukts in der Reaktion in THF zwischen **[20]** und dem aus der D-Mannose synthetisierten 3,4:5,6-Di-O-isopropyliden-1-methylen-D-mannose mit exocyclischer Doppelbindung (10 Äquivalente) innerhalb von 9 Tagen in 33 % Ausbeute (Abb. C-121) kann IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch belegt werden. Eine Trennung der Diastereomere **[81]a/b** erfolgt *via* HPLC, die Bestimmung der Diastereoselektivität der Reaktion erfolgt gravimetrisch. Eine eindeutige NMR-spektroskopische Charakterisierung misslingt allerdings, da aufgrund langsamer Zersetzung im deuterierten Lösungsmittel keine befriedigende Auflösung des ^1H -NMR-Spektrums erzielt werden kann und im ^{13}C -NMR eine große Anzahl an von den Zersetzungsprodukten herrührende Signalen auftritt.

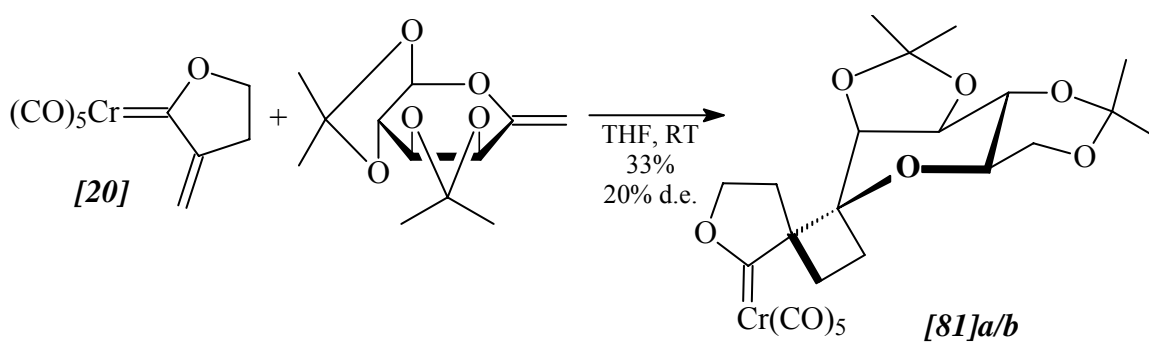


Abb. C-121: [2+2]-Cycloaddition von **[20]** mit einem chiralen exocyclischen Enoether

7.3 Spektroskopie

7.3.1 IR-Spektroskopie

In den IR-Spektren der [2+2]-Cycloadditionsprodukte werden die typischen Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen beobachtet.

In den Menthyl-Derivaten deuten die Werte der A_1^2 -Banden, die zum Teil bei noch niedrigeren Wellenzahlen zu finden sind als in den Spektren der *Diels-Alder*-Produkte (siehe Kap. C.6.3.1), erneut auf eine sterische Wechselwirkung zwischen Pentacarbonylmetallfragment und Carbenliganden hin, auf die bereits in Kap. C.4.3.1 ausführlich eingegangen worden ist.

Im IR-Spektrum des Komplexes **[81]** dagegen liegt die A_1^2 -Bande mit 1940 cm^{-1} im ungewöhnlich hohen Wellenzahlbereich.

	A ₁ ¹	B ₁	E	A ₁ ²
[75]a / [76]a	2064 (m)	1986 (w)	1957 (sh); 1950 (vs)	1929 (s)
[75]b / [76]b	2062 (m)	1986 (w)	1948 (vs)	1929 (s)
[77]a	2064 (m)	1992 (w)	1961 (sh); 1952 (vs)	1927 (s)
[77]b	2064 (m)	1988 (w)	1959 (sh); 1954 (vs)	1923 (s)
[78]a	2064 (m)	1992 (w)	1961 (sh); 1954 (vs)	1927 (s)
[78]b	2064 (m)	1992 (w)	1952 (vs)	1925 (s)
[79]a	2071 (m)	1988 (w)	1952 (vs)	1923 (s)
[79]b	2071 (m)	1988 (w)	1952 (vs)	1921 (s)
[80]a/b	2071 (m)	1988 (w)	1952 (vs)	1923 (s)
[81]a/b	2064 (m)	1986 (w)	1954 (vs)	1940 (s)

Tab. C-76: ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe [75] - [81] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

7.3.2 ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Zuordnung der Signale der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgt wiederum mit Hilfe von HH-COSY-, CH-COSY- und DEPT-135-Experimenten.

In den Spektren der verschiedenen Komplexe ähneln sich die Resonanzen der Atome des Menthyl-Substituenten sehr stark; bei den kohlenhydrat-substituierten Spezies gilt dies ebenso für die Resonanzen der Zuckergerüstatome. Größere Unterschiede treten lediglich bei den Resonanzen der Wasserstoffatome am das Sauerstoffatom tragenden Kohlenstoff des Menthyllings auf (H' bei [75] und [76], H''' bei [77] - [80]).

Da die Diastereomere [80]a/b nicht voneinander getrennt worden sind, sind im ¹H-NMR-Spektrum die Resonanzsignale des Minderdiastereomers von den weit intensiveren des Hauptdiastereomer stark überlagert und können daher meist nicht charakterisiert werden.

In den ¹H-NMR-Spektren der zuckerfreien Komplexe finden sich die Resonanzsignale der Wasserstoffatome am C-1 sowie am C-8 in höherem Feld als bei den Kohlenhydrat-Derivaten. In den kohlenhydrat-substituierten Komplexen sind bei den Diastereomeren mit (1*R*,4*S*)-Konfiguration die Verschiebungsdifferenzen zwischen den Resonanzen der an das Kohlenstoffatom C-4 gebundenen diastereotopen Protonen nur gering, bei den Komplexen mit (1*S*,4*R*)-Konfiguration betragen sie dagegen ca. 1.5 ppm.

Wie schon in einigen Spektren von in Reaktionen mit achiralen Enolethern entstandenen [2+2]-Cycloaddukten, so ist auch in den Spektren einiger Menthyl-Derivate eine ⁴J_{HH}-

Kopplung zwischen Wasserstoffatomen H-1 und H-3a zu erkennen. Bei den Komplexen [76]b und [77a] ist die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante zwischen H-3a und H-2b sehr klein und nicht aufgelöst.

	H-1	H-3a	H-3b	H-8a	H-8b	H-1' / ...
[75]a / [76]a	4.71, ddd	1.24, dddd	2.59, ddd	0.86, dpt	2.10, ddd	2.94, dpt
[75]b / [76]b	4.64, ddd	1.27, dddd	2.67, ddd	0.87, dpt	2.18, ddd	3.02, dpt
[77]a	5.02, pt	1.69, dpt	2.79, dpt	2.24, d	2.50, d	3.25, dpt
[77]b	5.38, pt	1.62, pt	2.55, dpt	1.48, d	2.98, d	3.12, dpt
[78]a	5.01, pt	1.67, pt	2.80, pq	2.25, d	2.40, d	3.12, dpt
[78]b	5.28, dpt	1.64, dpt	2.42, dpt	1.59, d	2.96, d	3.37, dpt
[79]a	4.99, pt	1.70-1.74, m	2.68, dpt	2.21, d	2.47, d	3.28, dpt
[79]b	5.29, dd	1.62-1.64, m	2.45, dpt	1.46, d	2.90, d	3.12, dpt
[80]a	5.20, ddd	1.68-1.72, m	2.13-2.18, m	2.22, d	2.43, d	3.40, dpt

Tab. C-77: Charakteristische ^1H -Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Komplexe [75] - [80]; LM: C_6D_6

Aufgrund der Ringspannung im Vierring und der damit verbundenen Abweichung der Bindungswinkel vom idealen Tetraederwinkel liegen, wie bei den in Kap. C.4 beschriebenen Vierringprodukten, die Signale des den Vier- mit dem Fünfring verknüpfenden Spirozentrums C-4 in weit tieferem Feld als die entsprechenden Resonanzen der *Diels-Alder*-Produkte oder gar die von Derivaten mit acylischen Substituenten am zum Carbenkohlenstoff α -ständigen C-Atom. Auch sonst ähneln die Werte des 6-Oxaspiro[3.4]octangerüsts denen in entsprechenden Cyclobutanen mit achiralen Alkoxy substituenten.

	C-1	C-3	C-4	C-8	cis-CO	trans-CO	Carben-C
[75]a / [76]a	74.98	24.18	79.38	28.13	217.28	223.22	345.41
[75]b / [76]b	75.76	24.59	79.35	30.70	217.31	223.20	345.35
[77]a	75.22	29.12	80.20	32.36	216.82	222.92	348.21
[77]b	71.78	29.59	78.75	33.38	216.87	222.96	348.35
[78]a	75.42	28.04	80.74	32.59	216.82	222.96	347.80
[78]b	74.40	29.81	79.57	33.94	216.88	222.89	347.63
[79]a	75.39	29.60	81.67	31.82	197.50	202.69	323.05
[79]b	72.15	29.67	79.68	32.55	197.58	202.99	323.03
[80]a	74.87	29.81	80.69	33.34	197.67	202.66	322.54
[80]b	72.98	29.73	77.95	35.90	197.51	202.60	324.74

Tab. C-78: Ausgewählte ^{13}C -Verschiebungen der Komplexe [75] - [80]; LM: C_6D_6

4.3.3 Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren aller [2+2]-Cycloaddukte werden die Molekülionenpeaks, anhand deren Hochauflösung die elementare Zusammensetzung des jeweiligen Komplexes verifiziert wird, detektiert. Es findet die für Pentacarbonylcarbenkomplexe charakteristische sukzessive Abspaltung der Carbonylliganden statt, bei den Zuckercarbenen jedoch kann die erste Fragmentierung des Moleküls alternativ auch mit der Abspaltung einer Methylgruppe aus den Isopropylidenschutzgruppen des Kohlenhydratsubstituenten beginnen.

Weiterhin gehen sämtliche Spirocyclobutane unter den Bedingungen der EI-Massenspektrometrie eine [2+2]-Cycloreversion unter Abspaltung des Enolethers ein.

Im Spektrum von **[81]a/b** ist der aus der Abspaltung aller fünf Carbonylliganden resultierende Peak $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ der erste sichtbare Fragmentierungspeak.

7.4 Röntgenstrukturanalyse

7.4.1 Kristallstrukturen der (+)-Menthoxy-substituierten Komplexe [75]a, [77]b und [79]b

Entsprechend dem in Kap. C.2.4 beschriebenen Verfahren werden Einkristalle der Komplexe [75]a, [77]b und [79]b erhalten. Alle drei Komplexe kristallisieren in Form gelber, monokliner Kristalle der Raumgruppe $P2_1$ (Nr.4). Die Elementarzelle beinhaltet jeweils 2 Moleküle.

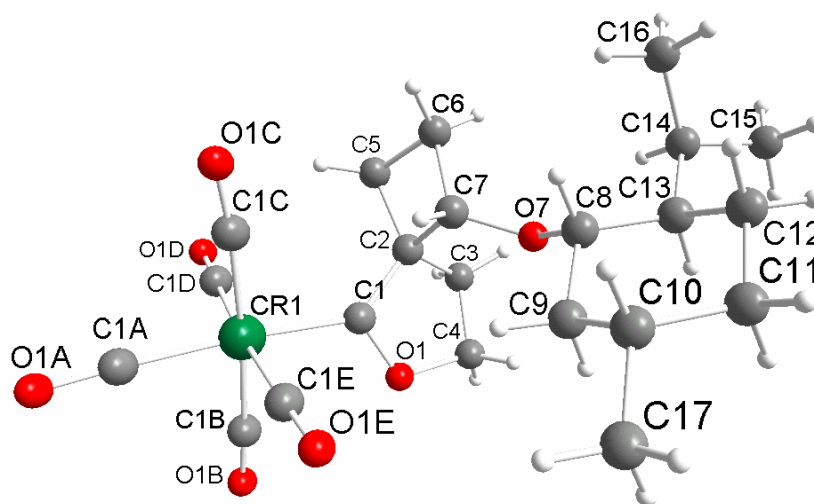


Abb. C-122: Struktur von [75]a im Kristall

Die Länge der Metall-Kohlenstoffbindung ähnelt denen in den Strukturen der zuvor besprochenen [2+2]-Cycloadditionsprodukte; in [77]b ist sie lediglich ca. 1 pm länger als im entsprechenden am zum Carbenkohlenstoff α -ständigen C-Atom unsubstituierten Komplex [14]. Folglich kommt es trotz des zusätzlichen MenthoxySpirocyclobutan-Fragments in [77]b zu keiner wesentlich stärkeren Wechselwirkung des Ylidenliganden mit dem Pentacarbonylchromfragment, an dem entsprechend, wie auch an den Pentacarbonylmetallfragmenten der beiden anderen menthoxy-substituierten Komplexe, keine außergewöhnlichen Deformationen zu erkennen sind.

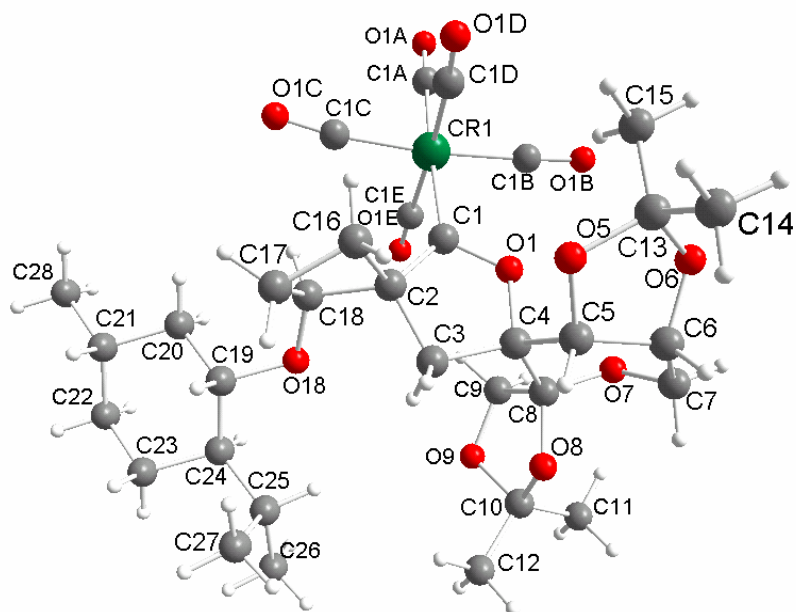


Abb. C-123: Struktur von [77]b im Kristall

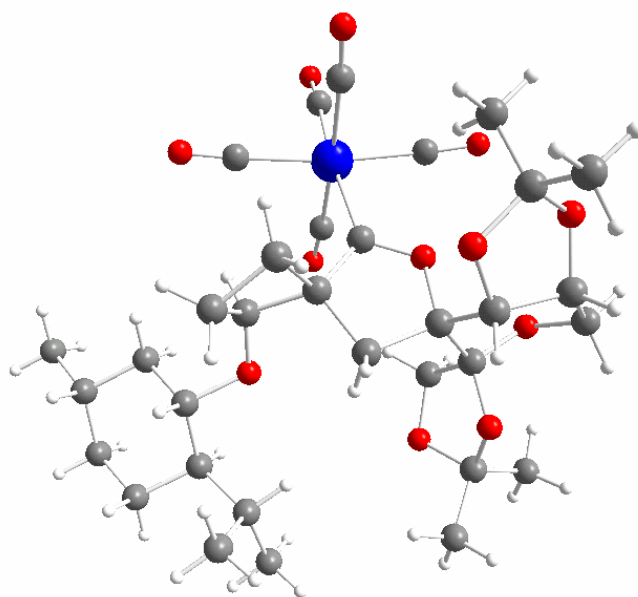


Abb. C-124: Struktur von [79]b im Kristall

Der Cyclohexanring des Menthoxysubstituenten liegt jeweils in einer Sessel-Konformation vor. Bindungslängen und -winkel sind in allen drei Strukturen sehr ähnlich und gleichen denen in anderen Menthol-Derivaten.

Die Cyclobutanringe sind dachförmig, wobei der Verdrillungswinkel zwischen zwei gegenüberliegende C-C-Bindungen in [75]a ca. 17°, in den kohlenhydratsubstituierten ca.

21°-22° beträgt. Der 2-Oxacyclopentylidenring nimmt in **[75]a** eine E₃-, in **[77]b** eine ³E- und in **[79]b** eine E₂-Envelope-Konformation ein.

Die Ringe des D-Psicose-konfigurierten Kohlenhydratsubstituenten in den Komplexen **[77]b** und **[79]b** ähneln sich in beiden Strukturen stark in ihrer Gestalt. Der seitenverknüpfte [1,3]Dioxolanring nimmt jeweils eine ⁰₆E-Envelope-Konformation ein, die in **[79]b** stärker verdrillt ist und alternativ auch als ⁰₆T₆-Twist-Konformation bezeichnet werden kann (Torsionswinkel C6-C5-O5-C13: 5.20(18)° bzw. 8.2(5)°). Der zweite Fünfring nimmt jeweils eine leicht verdrillte (Torsionswinkel O8-C8-C9-O9: 4.4(2)° bzw. 6.1(6)°) ¹⁰E-Envelope-, der Pyranosering eine leicht verzerrte Sessel-Konformation ein.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungslänge
Cr-C1	2.0245(14)	Cr-C1E	1.8994(17)	C5-C6	1.546(2)
Cr-C1A	1.8775(16)	C1-O1	1.3199(17)	C6-C7	1.546(2)
Cr-C1B	1.9121(16)	C1-C2	1.498(2)	C7-O7	1.4111(15)
Cr-C1C	1.8975(16)	C2-C5	1.5469(19)	O7-C8	1.4431(19)
Cr-C1D	1.9181(17)	C2-C7	1.575(2)		

Tab. C-79: Ausgewählte Bindungslängen in Verbindung **[75]a** in [Å]

Bindung	[77]b ^{*1} B.-länge	[79]b ^{*2} B.-länge	Bindung	[79]b ^{*2} B.-länge	[77]b ^{*1} B.-länge
M-C1	2.0242(18)	2.183(9)	C1-C2	1.503(3)	1.539(11)
M-C1A	1.895(2)	2.009(9)	C2-C16	1.569(2)	1.552(8)
M-C1B	1.910(2)	2.045(5)	C2-C18	1.552(3)	1.559(8)
M-C1C	1.887(2)	2.047(5)	C16-C17	1.543(3)	1.556(8)
M-C1D	1.895(2)	2.031(11)	C17-C18	1.535(3)	1.531(8)
M-C1E	1.902(2)	2.031(9)	C18-O18	1.4172(19)	1.408(6)
C1-O1	1.322(2)	1.287(9)	O18-C19	1.448(2)	1.469(10)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-80: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen **[77]b** und **[79]b** in [Å]

Bindung	Bindungswinkel	Bindung	Bindungswinkel
M-C1-O1	118.62(10)	C1-C2-C7	112.95(12)
M-C1-C2	133.49(10)	C2-C5-C6	89.78(11)
O1-C1-C2	107.86(12)	C2-C7-C6	88.75(11)
C1-C2-C3	103.93(12)	C5-C6-C7	88.75(11)
C1-C2-C5	123.16(12)	C5-C2-C7	87.67(11)
C3-C2-C5	115.95(13)	C2-C7-O7	113.74(11)

Tab. C-81: Ausgewählte Bindungswinkel in Verbindung [75]a in [°]

Bindung	[77]b ^{*1}	[79]b ^{*2}	Bindung	[77]b ^{*1}	[79]b ^{*2}
	B.-winkel	B.-winkel		B.-winkel	B.-winkel
M-C1-O1	118.46(13)	119.2(6)	C1-C2-C18	122.56(16)	122.6(6)
M-C1-C2	133.44(14)	130.5(5)	C2-C16-C17	88.67(14)	88.0(4)
O1-C1-C2	108.10(15)	110.0(7)	C2-C18-C17	89.56(14)	88.7(4)
C1-C2-C3	105.90(15)	104.9(5)	C16-C17-C18	87.26(14)	88.1(5)
C1-C2-C16	114.26(14)	114.1(5)	C16-C2-C18	85.74(14)	87.2(5)
C3-C2-C16	113.85(16)	114.3(5)	C2-C18-O18	114.77(14)	113.5(4)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-82: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen [77]b und [79]b in [°]

7.5 Diskussion

Die beiden Enantiomere des Menthylvinylethers reagieren mit α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen des Chroms als auch des Wolframs im Sinne einer diastereoselektiven [2+2]-Cycloaddition zu chiralen Spirocyclobutancarbenkomplexen.

Anhand der Reaktion beider terpenischen Enolether mit dem achiralen Chromcarbenkomplex [20], wobei alle vier möglichen Stereoisomere des [2+2]-cycloadditionsprodukt synthetisiert werden, läßt sich die Bevorzugung einer kombinierten *re-si*-Seitenannäherung feststellen.

Mit den kohlenhydratsubstituierten Carbenkomplexen [28] und [29] kommt es zu einer Wechselwirkung zweier chiraler Reaktanden und somit zu einer doppelten Stereodifferenzierung. Bei Reaktion des chromhaltigen Edukts mit (+)-Menthylvinylether erfolgt eine vollständige gegenseitige Auslöschung der diastereofacialen Selektivität,

während mit dem (-)-Enantiomer eine Diastereoselektivität zugunsten des (*1R,4S*)-konfigurierten Spirocyclobutans festgestellt wird; erstaunlicherweise liegt diese mit 34% d.e. im Wertebereich der mit achiralen Enolethern erzielten Selektivitäten (siehe Kap. C.4). Mit dem Wolframkomplex [29] werden weit höhere Selektivitäten erzielt. Anders als mit Chromkomplex [28] wird bei Reaktion des (+)-Menthylvinylethers mit 46% d.e. bevorzugt das (*1S,4R*)-konfigurierte Cycloaddukt gebildet, obwohl dessen Bildung das Resultat einer Annäherung des Enolethers an der Carbenkomplex von dessen *si*-Seite ist. Diese wird zwar vom Enolether präferiert, beim Komplex findet aber bevorzugt ein *re*-Seitenangriff statt. Der Umstand, daß dennoch dieses Stereoisomer mit nicht geringer Selektivität gebildet wird, läßt den Schluß zu, daß die [2+2]-Cycloaddition der Menthylvinylether mit dem achiralen Wolframkomplex [29], deren Produkte sich leider als instabil herausstellen, mit einer Diastereoselektivität ablaufen, die wesentlich höher sein muß als die der Cycloaddition mit dem homologen Chromkomplex, die bei 42% d.e. liegt.

Die Reaktion schließlich von [29] mit (-)-Menthylvinylether bildet die Cyclobutane mit 90% d.e. Somit bildet dieser Enolether mit den Zuckercarbenkomplexen jeweils bezüglich der doppelten Stereodifferenzierung gleichsinnige Paare („matched pairs“), während die Kombination des (+)-Menthylvinylethers mit diesen Komplexen ungleichsinnige Paare („mismatched pairs“) darstellt.

Anhand der Reaktion von Chromcarbenkomplex [20] mit 3,4:5,6-Di-*O*-Isopropyliden-1-methylen-D-mannose kann erstmals eine [2+2]-Cycloaddition eines 2-Oxacyclopentylidenkomplexes mit einem exocyclischen Enolether gezeigt werden, wobei in einem [2+2]-Cycloadditionsschritt zwei benachbarte Spirozentren gebildet werden.

8 **Synthese kohlenhydratfunktionalisierter Biscarbenkomplexe unter doppelter Stereodifferenzierung**

8.1 **Einführung**

Die Synthese des ersten strukturell korrekt aufgeklärten heteroatomstabilisierten Biscarbenkomplexes fällt in das Jahr 1969 und wurde erneut von *E. O. Fischer* publiziert.⁴⁶⁶ Analog der von ihm entwickelten Synthese des ersten voll charakterisierten

⁴⁶⁶ E. O. Fischer, E. Offhaus *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2549.

Carbenkomplexes¹² transformierte er $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ durch Reaktion mit Lithiumorganyle und anschließender Alkylierung der dadurch entstehenden Lithiumacylmetallate mittels *Meerwein*-Salz in homo-dimetallische Carbenkomplexe der Form $(\text{CO})_9\text{Mn}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}$. Doch eigentlich wiederholte sich auch hier in gewisser Weise die Geschichte der einkernigen Carbenkomplexe, denn auch der erste dimetallische heteroatomstabilisierte Carbenkomplex wurde bereits im Jahre 1963 - also ein Jahr vor der Publikation von $(\text{CO})_5\text{W}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ durch *Fischer* - synthetisiert,⁴⁶⁷ dessen tatsächliche Struktur jedoch auch hier nicht richtig erkannt: erst sieben Jahre später wurde die Struktur dieses *King*'s-Komplexes richtiggestellt.⁴⁶⁸

Seitdem sind homo- und hetero-di- und polymetallische *Fischer*-Carbenkomplexe in großer Zahl synthetisiert worden,⁴⁶⁹ und Weiterentwicklungen in diesem Bereich vollzogen sich oft parallel zu denen bei denen monometallischer Carbenkomplexe. Über ihre Anwendung in chemischen Umsetzungen hingegen wurde erst vermehrt in den letzten 15 Jahren berichtet, was im Zusammenhang mit dem wachsenden generellen Interesse an di- und polymetallischen Reagentien und Katalysatoren für die organische Synthese zu verstehen ist, seit erkannt wurde, daß die Kooperation zweier oder mehrerer Metalle in bestimmten katalytischen Transformationen zu wesentlichen Effizienzsteigerungen führen kann, oder auch überhaupt erst die Promotion neuartiger Prozessen bewirkt, die für die Metalle alleine unbekannt waren.⁴⁷⁰

Eine Klassifizierung zwei- und mehrkerniger *Fischer*-Carbenkomplexe kann generell über die Art und Weise erfolgen, in der ein neues Metallzentrum an die Metall-Carbenkohlenstoff-Doppelbindung geknüpft wird. Generell gibt es drei Varianten, die auch als „Klassen“ bezeichnet werden (Abb. C-125). Bei Vertretern der Klasse I besteht eine Verknüpfung über das Carbenkohlenstoffatom, entweder direkt oder über die Kohlenstoffseitenkette des Carbenliganden. Bei Klasse II-Komplexen ist ein weiteres Metall direkt oder über eine Kettenverlängerung („spacer“) an das Carbenzentrum stabilisierende Heteroatom geknüpft, und bei Spezies der Klasse III schließlich erfolgt die Verknüpfung über das Zentralmetall, entweder in Form einer Metall-Metall-Bindung oder aber über einen bidentaten (oder auch polydentaten) Liganden.

⁴⁶⁷ R. B. King *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1922.

⁴⁶⁸ C. P. Casey *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1220.

⁴⁶⁹ Review: M. A. Sierra *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591.

⁴⁷⁰ a) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290; b) W. A. Herrmann, B. Cornils *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074; c) E. K. van der Beuken, B. L. Feringa *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985; d) E. M. Vogl, H. Gröger, M. Shibasaki *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1672.

⁴⁷¹ a) D. W. Macomber, M.-H. Hung, A. G. Verma, R. D. Rogers *Organometallics* **1988**, *7*, 2072; b) D. W. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang, R. D. Rogers *Organometallics* **1991**, *10*, 737; c) D. W. Macomber, P. Madhukar, R. D. Rogers *Organometallics* **1991**, *10*, 2121.

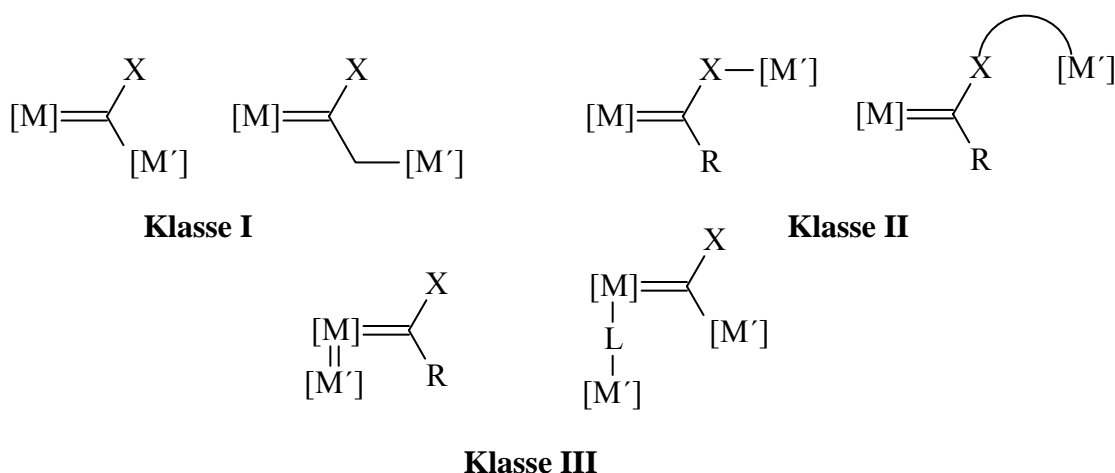


Abb. C-125: Die drei Klassen di- und polymetallischer Fischer-Carbenkomplexe

Das erste Beispiel einer Synthese eines bimetallichen Biscarbenkomplexes über den nucleophilen Angriff eines α -deprotonierten Carbenkomplexes an ein Carben-Elektrophil wurde bei der Reaktion zwischen dem Anion von 2-Oxacyclopentylidenchromkomplex [18] und Formaldehyd protokolliert. Anstelle des erwarteten α -*exo*-Methylenkomplexes [20] wurde als einziges Produkt das methylenverbrückte Dimer von [18] isoliert, welches das Produkt einer *Michael*-Addition des Carbanions an den tatsächlich zuerst entstandenen α,β -ungesättigten Komplex darstellt (Abb. C-126).¹⁸² Der gleichen Biscarbenkomplex bildet sich als Hauptprodukt in der analogen Reaktion des Anions von [18] mit dem Formaldehyd-Äquivalent $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$.

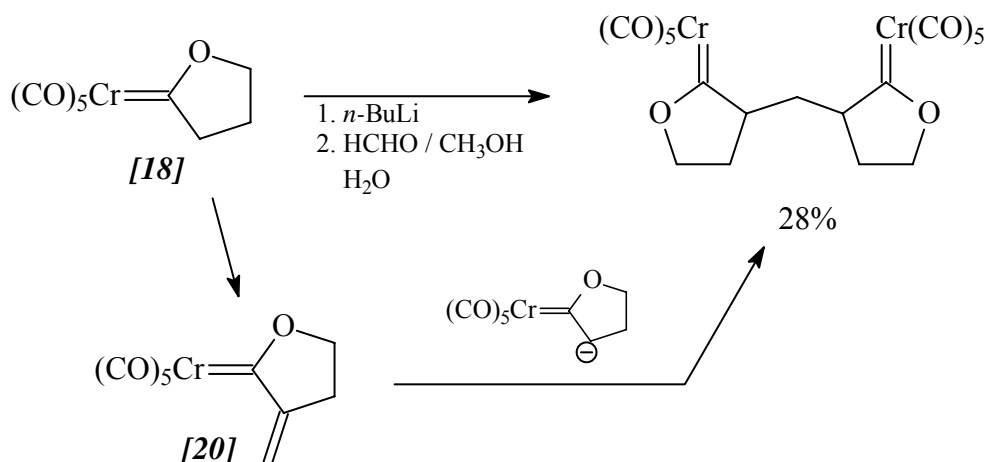


Abb. C-126: *Michael*-Addition eines deprotonierten Carbenkomplexes mit dem α,β -ungesättigten Intermediat zum homodimetallischen Biscarbenkomplex

Eine allgemeine Syntheseroute für die Darstellung von $[\mu\text{-Biscarben}]$ diwolframkomplexen wurde schließlich durch die *Michael*-Addition α -deprotonierter an α,β -ungesättigte Carbenkomplexe und anschließendem Abfangen des dabei generierten Lithiumenolats mit einem Elektrophil entwickelt,⁴⁷¹ ist aber auch auf Synthesen homodimetallischer Bischromcarbenkomplexe sowie heterodimetallischer Spezies anwendbar (Abb. C-127). Die Synthese von $[\mu\text{-Bis(aminocarben)}]$ -diwolframkomplexen gelingt auch in der Reaktion von α -deprotonierten Aminocarbenkomplexen mit Diiodalkanen.⁴⁷²

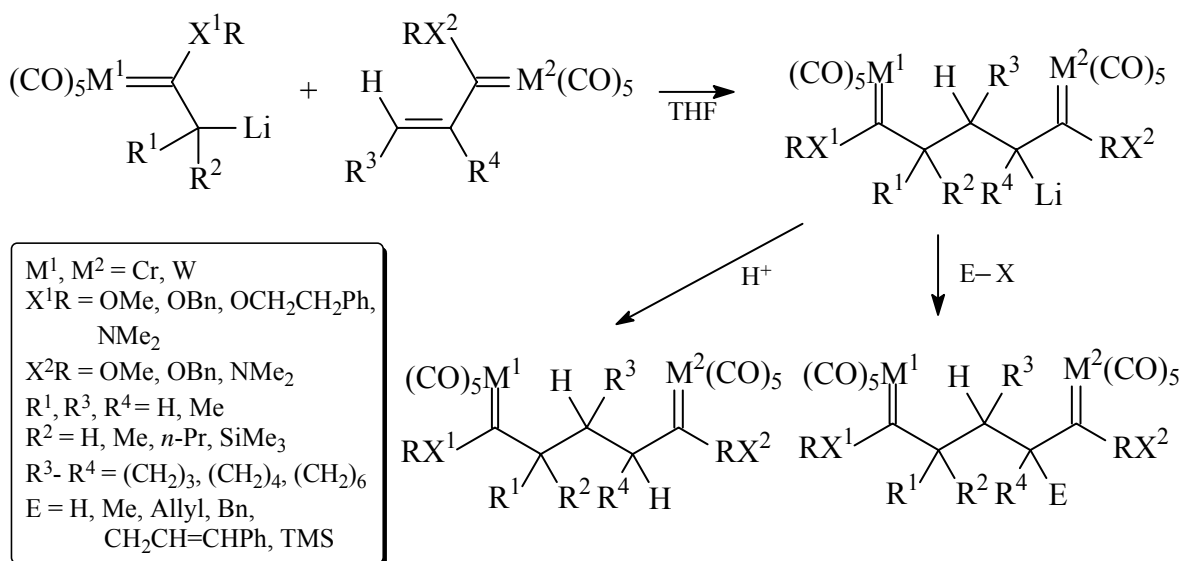


Abb. C-127: Genereller Zugang zu homo- und heterodimetallischen Biscarbenkomplexen über *Michael*-Addition

Bei dem gescheiterten Versuch einer Aminierung des 3,3-dimethylsubstituierten Analogons von **[18]** mit *N,N*-Dimethyl-*O*-(diphenylphosphinyl)hydroxylamin wurden ebenfalls geringe Mengen eines methylenverbrückten dinuclearen Bisyridenkomplexes isoliert.¹⁸⁴

Im folgenden soll das Konzept der doppelten Stereodifferenzierung mit der Synthese homo- und heterodimetallischer Biscarbenkomplexe über eine *Michael*-Addition durch die entsprechende Umsetzung zweier chiraler *Fischer*-Carbenkomplexe verknüpft werden.

⁴⁷² D. W. Macomber, P. Madhukar *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 279.

8.2 Präparative Ergebnisse

Äquimolare Mengen (jeweils 0.5 mmol) der kohlenhydratsubstituierten 2-Oxacyclopentylidenchromkomplexe [14] und [28] werden in getrennten Reaktionsgefäßen in jeweils 10 ml THF gelöst und diese Lösungen auf -78°C gekühlt. Die Lösung der gesättigten Komponente wird sodann durch tropfenweise Zugabe mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, wobei die gelbe Farbe der Lösung merklich verblasst. Nach weiteren 20 min wird die kalte Lösung des α -*exo*-Methylenkomplexes über eine Umdrucknadel in das Gefäß mit der deprotonierten Spezies überführt. Die für α,β -ungesättigte Fischer-Carbenkomplexe charakteristische tiefrote Farbe verschwindet augenblicklich, die Farbe der Lösung geht in eine intensiv-oranger Tönung über. Nach Entfernen des Kältebades wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet. Es lassen sich, in unterschiedlichen Mengen, zwei gelbe Substanzen isolieren, die als Diastereomere des methylenverbrückten Biscarbenkomplexes [82] identifiziert werden können. Dabei ist das Laufverhalten der beiden Produkte im verwendeten Eluent (PE / TBME 1 : 1) und somit die jeweilige Retentionszeit auf der stationären Phase bemerkenswert unterschiedlich. Durch das Auftreten des doppelten Signalsatzes in seinen NMR-Spektren kann das in geringeren Mengen gebildete Produkt [82]b als das unsymmetrische (*R,S*)-Isomer identifiziert werden. Tatsächlich weisen die Spektren des Hauptproduktes [82]a lediglich den für symmetrische Verbindungen zu erwartenden halben Signalsatz auf, und nachdem durch langsames Abdampfen von Diethylether bei -30°C aus einer konzentrierten Lösung dieses Komplexes Einkristalle erzeugt werden können, erlaubt eine Röntgenstrukturanalyse die Identifizierung der Verbindung als das (*R,R*)-Stereoisomer (Abb. C-128).

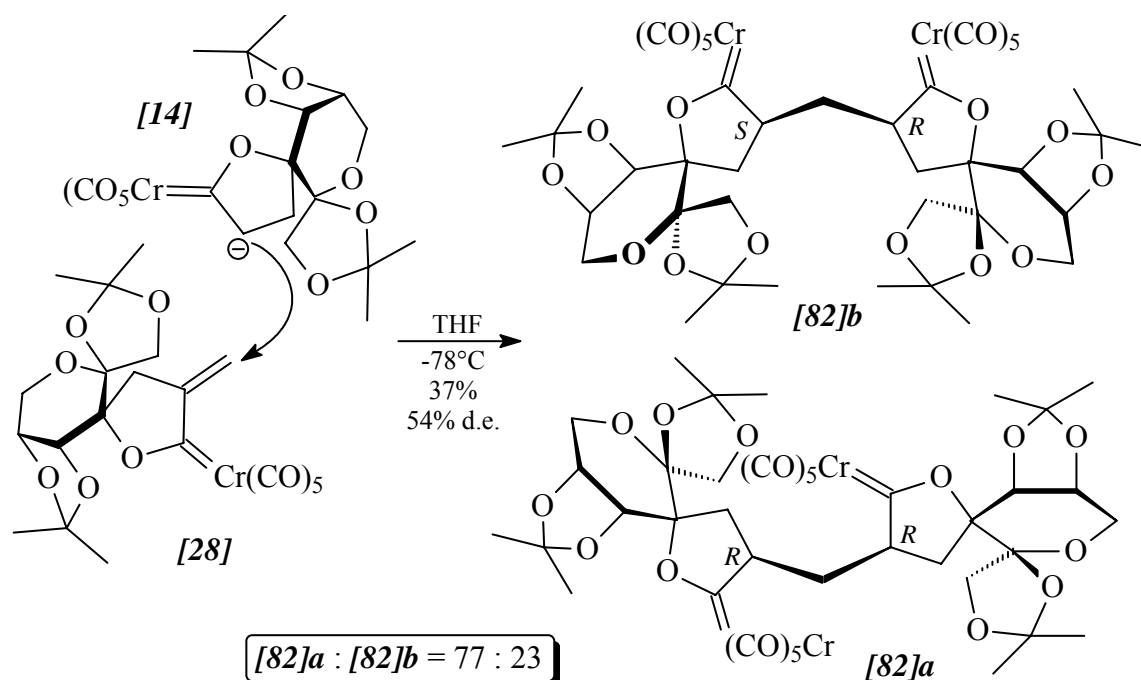


Abb. C-128: Bildung methylenverbrückter Biscarbenkomplexe durch diastereoselektive konjugierte 1,4-Addition des Anions von [14] an [28]

Aufgrund der in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Beobachtung, daß Wolframkomplexe, speziell Wolframkomplex [29], in stereoselektiven Umsetzungen bessere Resultate bezüglich der Diastereoselektivitäten liefern als ihre Chromhomologen, soll nun das Chromatom schrittweise durch das voluminösere Wolfram substituiert werden. Für die Verbrückung der beiden 2-Oxacyclopentylidenringe zum heterodimetallischen Biscarbenkomplex über, wie oben beschrieben, eine *Michael*-analoge 1,4-Addition ist dabei eine Reaktion zwischen Chromkomplex [14] und Wolframkomplex [29] oder aber zwischen Wolframkomplex [15] und Chromkomplex [28] möglich. Aufgrund der negativen Erfahrungen mit der Stabilität und somit der Handhabbarkeit von α -*exo*-Methylenkomplexen des Wolframs wird daher der letztgenannte Weg eingeschlagen.

Die Reaktion wird vollkommen analog zu der oben beschriebenen Umsetzung durchgeführt. Auch in diesem Fall verschwindet die intensive Rotfärbung der Lösung des ungesättigten Carbenkomplexes schlagartig im Augenblick ihrer Überführung in die Lösung mit der deprotonierten Wolfram-Spezies. Bei der sich anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung kann lediglich eines der vier theoretisch möglichen Diastereomere des über die beiden α -Kohlenstoffatome verbrückten zweikernigen Komplexes detektiert und mit 32 % Ausbeute isoliert werden (Abb. C-129).

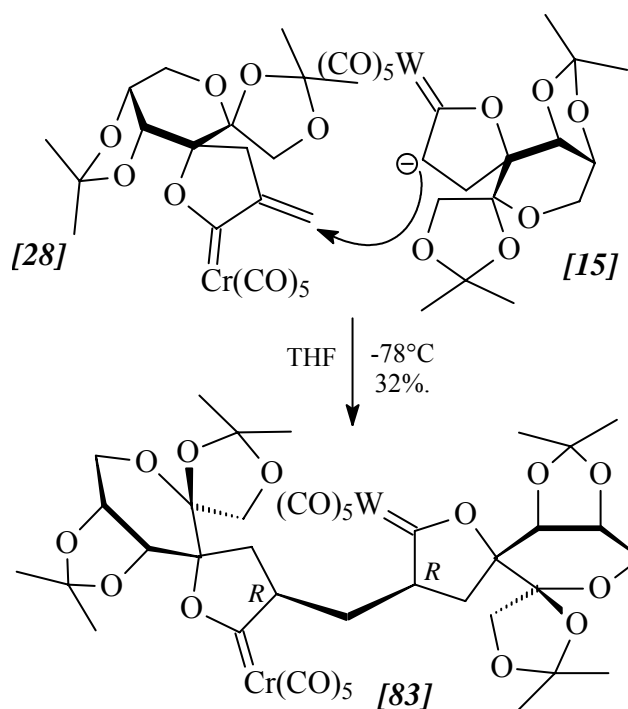


Abb. C-129: Stereospezifischer Verlauf der Bildung des gemischten Biscarbenkomplexes [83]

Aufgrund der gleichsinnigen diastereofacialen Selektivität beider Eduktkomplexe kommt bei Frage nach der Konfiguration der beiden Brückenkopfatome im Titelkomplex [83] als Antwort nur die (*R,R*)-Kombination in Betracht. Alle Bemühungen, diese Annahme durch Kristallisation der Verbindung und eine bei Erhalt von Einkristallen möglich werdende röntgenographische Analyse der Struktur zu belegen, scheitern jedoch. Um die Hypothese anderweitig zu untermauern, sollen nun die Chromatome in beiden Ausgangsverbindungen der ursprünglichen Reaktion durch ihre höheren Homologe ausgetauscht werden. In der Synthese des Bis-Wolframcarbenkomplexes kann die α -*exo*-Methylen-Komponente nicht *in situ* erzeugt und ohne vorheriger Isolierung direkt mit dem Anion von [15] weiter umgesetzt werden, da in diesem Fall anstelle des Biscarbenkomplexes durch selektive Reaktion des Anions mit überschüssigem *Eschenmoser* Salz nur weiterer Komplex [29] gebildet wird. Komplex [29] ist jedoch weitaus stabiler als die α -*exo*-Methylenwolframkomplexe mit anderen Zucker-Substituenten, und erleidet daher bei sorgfältiger und besonders zügiger Aufarbeitung nur im geringen Umfang eine Zersetzung. Auch die Reaktion zwischen deprotoniertem Wolframkomplex [15] und *exo*-Methylenwolframkomplex [29] ist nach wenigen Sekunden abgeschlossen. Im

anschließenden säulenchromatographischen Reinigungsprozeß wird erneut nur ein Isomer des methylenverbrückten Biscarbens **[84]** isoliert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt nur den halben Signalsatz, und die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls der Verbindung belegt schließlich die (*R*)-Konfiguration beider α -Kohlenstoffatome (Abb. C-130).

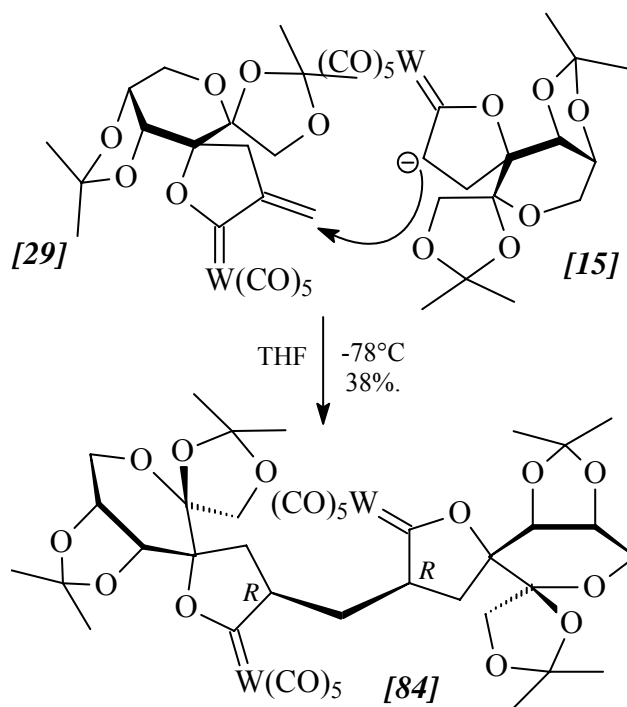


Abb. C-130: Selektive Bildung des C_2 -symmetrischen (*R,R*)-Diastereomers **[84]**

8.3 Spektroskopie

8.3.1 IR-Spektroskopie

Die Lagen der Carbonylvalenzschwingungsbanden in den IR-Spektren der Komplexe **[82]** - **[84]** weisen keine Ungewöhnlichkeiten auf. Jedoch überrascht der Umstand, daß in den Spektren beider Diastereomere des Bischromcarbenkomplexes im Wellenzahlenbereich zwischen 1925 und 1970 cm^{-1} , statt der üblichen zwei bzw. - bei Aufhebung der Entartung der E-Bande - auch drei, nun vier Banden starker Intensität auftreten, von denen jeweils die drei sich im höheren Wellenzahlenbereich befindenden Absorptionen dicht beieinander und von der vierten ein wenig separiert liegen.

Im IR-Spektrum des Biswolframkomplexes ist eine entsprechende Beobachtung nicht zu machen. Im Spektrum des heterometallischen Biscarbenkomplexes sind die A_1^1 - und die E-Absorptionen des Pentacarbonylchromfragments neben denen der entsprechenden Wolframfunktionalität separiert zu finden; die B- und die A_1^2 -Banden hingegen fallen zusammen.

	A_1^1	B_1	E	A_1^2
[82]a	2065 (m)	1992 (w)	1963 (vs), 1956 (vs); 1950 (s); 1929 (s)	
[82]b	2067 (m)	1988 (w)	1967 (vs); 1956 (vs); 1946 (s); 1930 (s)	
[83]	2073 (m) 2065 (m)	1990 (w)	1957 (vs); 1950 (vs)	1942 (s)
[84]	2062 (m)	-	1957 vs)	1946 (s)

Tab. C-83: ν_{CO} -Absorptionen der Carbenkomplexe [82] - [84] in cm^{-1} ; LM: PE 40/60

8.3.2 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Alle Signale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der vier Biscarbenkomplexe befinden sich im zu erwartenden Verschiebungsbereich, besonders die Resonanzen der Kohlenhydratsubstituenten unterscheiden sich kaum von den für dieses Zuckergerüst üblichen Werten.

In den homodimetallischen Komplexen [82]a und [84] sind durch die C_2 -Symmetrie des Molekülgerüsts jeweils zwei Protonen chemisch äquivalent. Dies findet auch im ^{13}C -NMR eine Entsprechung in Form des - mit Ausnahme des Signals für die Methylenbrücke - halbierten Signalsatzes. In den 1H -NMR-Spektren dieser beiden symmetrischen Biscarbenkomplexe ist es interessant zu beobachten, daß die beiden Wasserstoffatome der Methylenbrücke zwar selbstverständlich isochron und somit chemisch äquivalent sind und daher auch im Spektrum durch ein gemeinsames Signal repräsentiert werden. Es besteht jedoch, ähnlich wie zwischen den Protonen eines $HH'XX'$ -Systems, zwischen den beiden Atomen keine magnetische Äquivalenz, da, von jedem dieser beiden H-Atome aus betrachtet, zwei unterschiedliche $^3J_{HH}$ -Kopplungen mit den beiden an die Brückenkopfatom gebundenen Protonen bestehen. Das Signal der Methylenbrücken-Protonen stellt folglich ein Dublett von Dubletts dar.

Auch in den beiden Verbindungen **[82]b** und **[83]** ohne C₂-Symmetrie ähneln sich sowohl in den ¹H- als auch den ¹³C-NMR-Spektren die Resonanzen der sich in jeweils gleicher Positionen der beiden Molekül-„Hälften“ befindenden Atome aufgrund äußerst ähnlicher chemischer Umgebungen meist sehr stark. Dennoch gelingt es für Komplex **[83]** mit Hilfe

	[82]a	[82]b	[83]	[84]
H-1	3.28-3.36, m	3.81-3.89, m	3.84, dddd	3.65, dd
H-1		3.66-3.71, m	3.64, dddd	
H-5a	1.91, d	1.64, dd	1.99, dd	2.02, dd
H-5a		2.19-2.03, m	2.05, dd	
H-5b	1.91, d	2.15, dd	2.21, dd	2.22, dd
H-5b		2.19-2.03, m	2.21, dd	
H-a(Brücke)	2.56, dd	1.98, ddd	2.44, ddd	2.51, dd
H-b(Brücke)		2.00, ddd	2.61, ddd	

Tab. C-84: Charakteristische ¹H-Verschiebungen (in ppm) und Signalmultiplizitäten der Biscarbenkomplexe **[82]** - **[84]**; LM: C₆D₆ (**[82]a/b**), CDCl₃ (**[83]** und **[84]**)

	[82]a	[82]b	[83]	[84]
C-1	70.33	71.03	70.10	32.21
C-1		72.33	71.98	
C-5	32.76	35.29	32.20	32.21
C-5		36.90	32.08	
C(Brücke)	34.94	32.52	35.60	36.09
cis-CO	216.44	222.82	196.79	196.79
cis-CO		223.06	215.89	
trans-CO	222.86	216.61	203.12	203.09
trans-CO		216.61	222.52	
Carben-C	346.82	346.45	319.07	318.94
Carben-C		348.45	346.28	

Tab. C-85: ¹³C-Verschiebungen der Biscarbenkomplexe **[82]** - **[84]** in ppm; LM: C₆D₆ (**[82]a/b**), CDCl₃ (**[83]** und **[84]**)

von HH-COSY- und CH-COSY-Experimenten, Atome in Teilstrukturen im Molekül aus miteinander verbundenen CH_x-Gruppen den zugehörigen ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen eindeutig zuzuordnen.⁴⁷³

8.3.2 Massenspektrometrie

8.3.2.1 EI-Massenspektrometrie

In den EI-Massenspektren lassen sich alle vier Biscarbenkomplexe über die Molekülionenpeaks identifizieren. Nicht sämtliche Peaks der sukzessiven Abspaltung der Carbonylliganden sind zu erkennen, in allen vier Spektren allerdings die Peaks [M - 5CO]⁺ und [M - 10CO]⁺. Ebenso ist in den Spektren erneut der alternative Beginn der Fragmentierung durch Verlust einer Methylgruppe der Isopropylidenschutzgruppen des Kohlenhydratsubstituenten erkennbar.

8.3.2.2 ESI-Massenspektrometrie

Der heterometallische Biscarbenkomplex [83] kann in Acetonitril-Lösung sowohl im positiven als auch im negativen Ionenmodus über die schonende Elektro-Spray-Ionisierungsmethode in messbare Ionen überführt werden. Im positiv-Ionen-Modus kann neben dem Signal für das Molekülionenaddukt [M + K]⁺ (Abb. C-131) auch das Signal eines Molekülions [M + CH₃CN - CO]⁺, bei dem ein Carbonylligand durch ein Lösungsmittelmolekül substituiert wurde, detektiert werden (Abb. C-132).

⁴⁷³ An dieser Stelle sowie bei der vollständigen Auflistung der Protonen- und Kohlenstoffatom-Resonanzen im „Experimentellen Teil“ werden jeweils die Atome an gleicher Position in den „Hälften“ der Biscarbenkomplexe ohne C₂-Symmetrie dadurch unterschieden, daß das Kürzel des einen Atoms in Kursivschrift wiedergegeben wird. Eine entsprechende Auswahl muß dabei natürlich willkürlich erfolgen, es wird für Komplex [83] jedoch darauf geachtet, daß eine Zugehörigkeit mehrerer Atome zu einer Teilstruktur, die anhand der 3D-NMR-Experimente abgesichert werden konnte, entsprechend berücksichtigt wird.

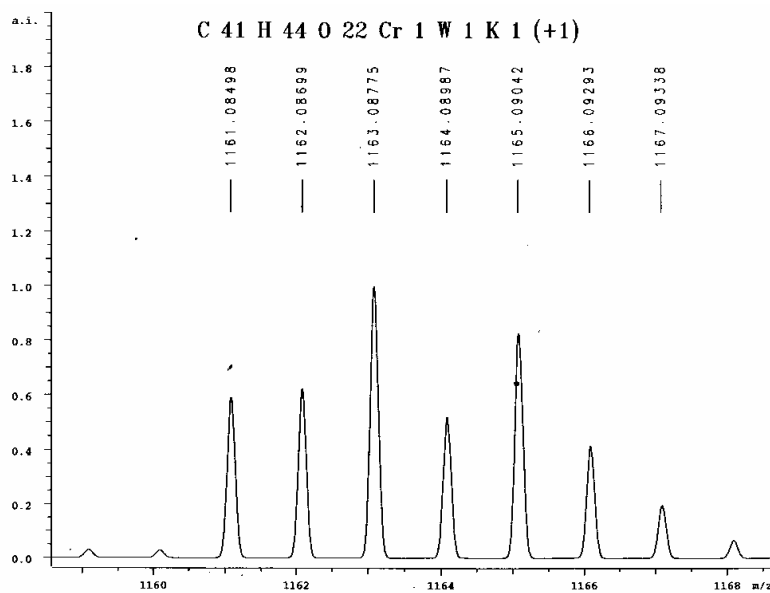


Abb. C-131: Isotopenmuster des Signals $[M + K]^+$ im ESI-Massenspektrum von [83], positiv-Ionen-Modus

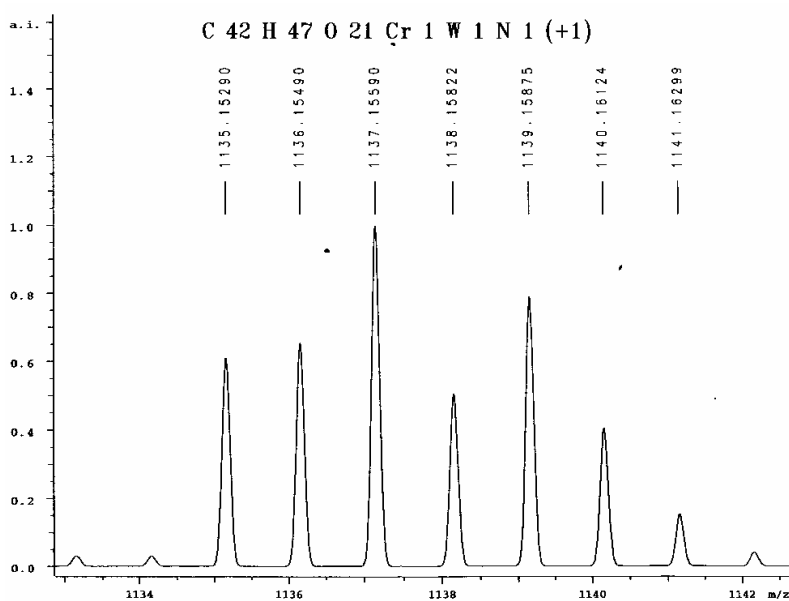


Abb. C-132: Isotopenmuster des Signals $[M + CH_3CN - CO]^+$ im ESI-Massenspektrum von [83], positiv-Ionen-Modus

Im negativ-Ionen-Modus wird das Signal $[M - H]^-$ des deprotonierten Moleküls aufgefunden (Abb. C-133).

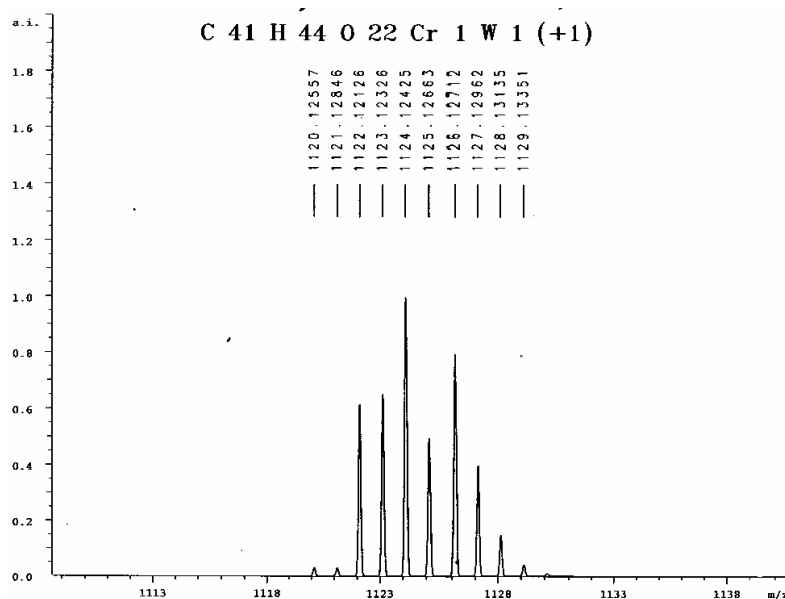


Abb. C-133: Isotopenmuster des Signals $[M - H]^-$ im ESI-Massenspektrum von [83], negativ-Ionen-Modus

8.4 Röntgenstrukturanalyse

8.4.1 Kristallstruktur von Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-(1'R,4'S,5'R,6'R)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(1R)-3-oxacyclopent]-2-yliden}chrom(0)-bzw. wolfram(0)]methan [82]a und [84]

Durch Anwendung des in Kap. C.2.4 beschriebenen Verfahrens, jedoch unter Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel anstelle von Diethylether, in dem die zweikernigen Carbenkomplexe eine nur geringe Löslichkeit zeigen, lassen sich von [82]a sowie [84] Einkristalle erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

Die beiden C_2 -symmetrischen Biscarbenkomplexe kristallisieren in Form gelber, orthorhombischer Kristalle, die Struktur besitzt jeweils die Raumgruppe $C2/2/2_1$ (Nr. 20). In beiden Kristallgittern beinhaltet die Elementarzelle vier Moleküle.

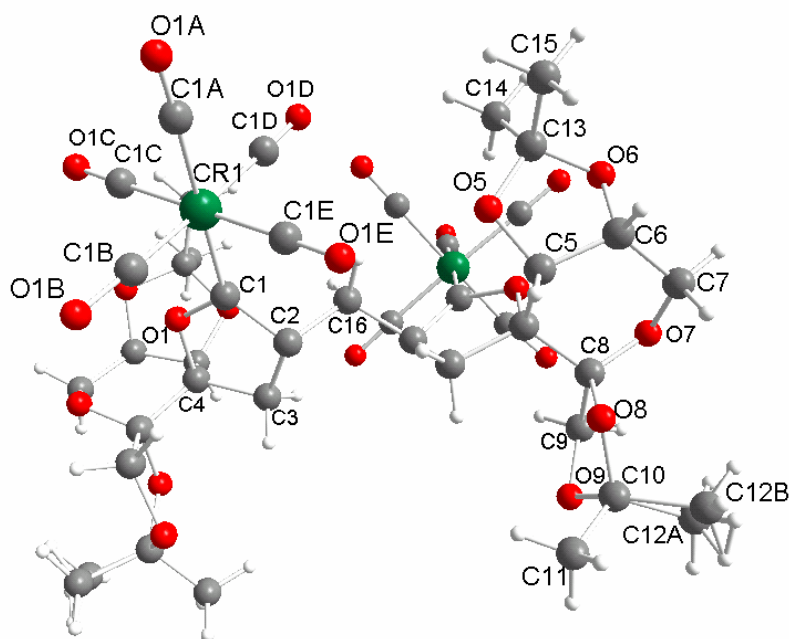


Abb. C-134: Struktur von **[82]a** im Kristall

Die Bisylidenliganden in beiden Strukturen besitzen eine bemerkenswert ausgeprägte Ähnlichkeit. So weichen die Werte der Torsionswinkel innerhalb der 2-Oxacyclopentylidenringe, die eine nahezu planare Konformation einnehmen, in beiden Verbindungen um maximal 0.5° voneinander ab, und auch beim seitenverknüpften [1,3]Dioxolanring des Kohlenhydratsubstituenten, jeweils erneut in einer ${}^0\text{T}_6$ -Twist-Konformation vorliegend, bewegen sich die Unterschiede zwischen den Torsionswinkeln in beiden Strukturen mit einer Ausnahme, die auch nur gerade einmal 1.2° beträgt, unterhalb von 0.7° . Der Bindungswinkel zwischen den beiden α -ständigen Kohlenstoffatomen und der Methylenbrücke beträgt $113.7(7)^\circ$ in **[82]a** bzw. $111.7(7)^\circ$ in **[84]**, der Winkel Metallatom(1)-Brückenkohlenstoff-Metallatom(2) 141.9° bzw. 141.0° , der Abstand zwischen den beiden Carbenkohlenstoffatomen 4.96 \AA bzw. 4.99 \AA . Der intramolekulare Abstand zwischen den beiden Metallzentren beträgt in **[82]a** 7.05 \AA und in **[84]** 7.20 \AA .

Die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungen sind auffallend kurz: mit $1.997(8) \text{ \AA}$ bzw. $2.156(7) \text{ \AA}$ stellen diese Werte den jeweils kürzesten aller in dieser Dissertation vorgestellten Kristallstrukturen des jeweiligen Metalls dar. Diese geringen Abstände lassen auf eine äußerst geringe sterische Wechselwirkung zwischen den Ylidenliganden und den Pentacarbonylmetallfragmenten schließen, was auch die Geometrie der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Funktionalitäten unterstreicht: Die Winkel C1X-M-C1Y zwischen benachbarten Carbonylliganden (*cis/cis* sowie *cis/trans*) weichen in beiden Strukturen, bis auf je eine

Ausnahme mit gerade mal 87.9° , durchgehend um weniger als 1.5° vom rechten Winkel ab.

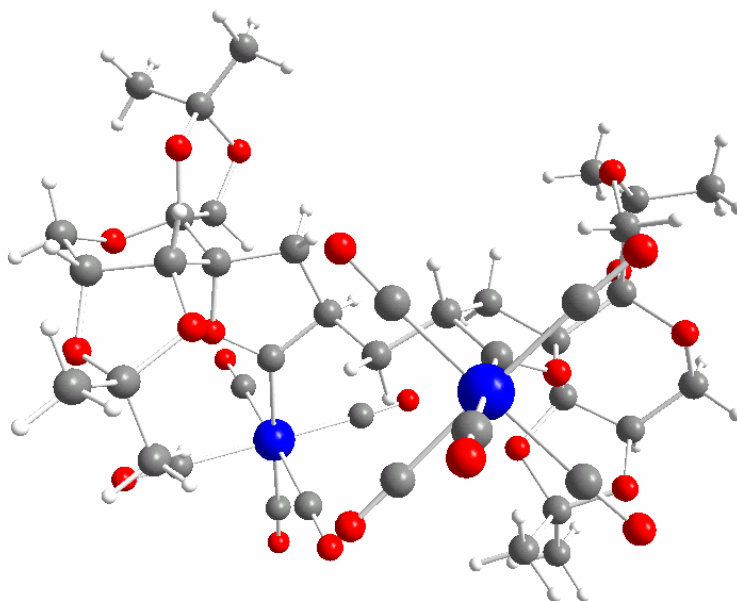


Abb. C-135: Struktur von [84] im Kristall

Bindung	[82]a ^{*1} B.-länge	[84] ^{*2} B.-länge	Bindung	[82]a ^{*1} B.-länge	[84] ^{*2} B.-länge
M-C1	1.997(8)	2.156(7)	C1-C2	1.500(10)	1.520(8)
M-C1A	1.906(9)	2.044(8)	C2-C3	1.527(9)	1.510(10)
C1-O1	1.358(9)	1.313(8)	C2-C16	1.542(8)	1.550(8)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-86: Ausgewählte Bindungslängen in den Verbindungen [82]a und [82]a in [Å]

Bindung	[82]a ^{*1} B.-winkel	[84] ^{*2} B.-winkel	Bindung	[82]a ^{*1} B.-winkel	[84] ^{*2} B.-winkel
C1C-M-C1D	91.3(4)	91.0(3)	C1D-M-C1A	89.1(3)	88.9(3)
C1D-M-C1E	91.4(3)	90.1(3)	C1A-M-C1	177.6(4)	178.3(3)
C1E-M-C1B	89.4(4)	91.0(3)	M-C1-O1	120.3(5)	120.6(4)
C1B-M-C1C	87.9(4)	87.9(3)	M-C1-C2	132.3(6)	130.7(5)
C1C-M-C1A	88.5(5)	89.5(3)	C1-C2-C3	108.0(6)	106.3(6)
C1E-M-C1A	89.1(4)	90.1(3)	C1-C2-C16	109.3(5)	108.7(5)
C1B-M-C1A	89.3(4)	88.6(3)	C2-C16-C2	113.7(7)	111.7(7)

^{*1} M = Cr; ^{*2} M = W

Tab. C-87: Ausgewählte Bindungswinkel in den Verbindungen [64]a und [70]a in [°]

8.5 Diskussion

Durch den nucleophilen Angriff des Anions eines kohlenhydratsubstituierten 2-Oxacyclopentylidenchrom- bzw. -wolframkomplexes an einen entsprechenden α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenmetallkomplex bei -78°C lassen sich hochdiastereoselektiv methylenverbrückte Homo- und Heterometallbiscarbenkomplexe synthetisieren. Da die diastereofacialen Selektivitäten der eingesetzten Reaktanden [14], [15], [28] und [29] stereochemisch alle gleichsinnig sind, kommt es bei jeder möglichen Kombination von nucleophilem Carbenkomplex-Anion und elektrophilem α,β -ungesättigtem Carbenkomplex zu einem sehr hohen Grad der asymmetrischen Induktion, im Sinne des Konzepts der doppelten Stereodifferenzierung kommt es ausschließlich zu Reaktionen zwischen Partnern gleichsinniger Paare („matched pairs“). Die asymmetrische Induktion ist, wie schon bei den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen Reaktionen zu sehen war, bei den Wolframkomplexen höher als bei den entsprechenden Chromhomologen. Während daher bei Reaktion zweier Chromkomponenten neben dem favorisierten Diastereomer mit (*R*)-Konfiguration beider Brückenkopfatome als Nebenprodukt auch noch das (*R,S*)-Isomer gebildet wird, der (*S,S*)-konfigurierte Biscarbenkomplex jedoch bereits nicht mehr detektiert werden kann, ist bei Einsatz mindestens eines Wolfram-Reaktanden die Reaktion stereospezifisch, so daß ausschließlich das (*R,R*)-konfigurierte Produkt isoliert wird. Am Beispiel des homodimetallischen Wolframbisylidenkomplexes kann das Vorliegen dieser Stereochemie im Produkt anhand einer Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden

Somit ist die Bildung besonders der Komplexe [83] und [84] eine weitere eindrucksvolle Demonstration des Potentials, das in der Kombination metallorganischer Verbindungen des *Fischer*-Carben-Typs mit geeigneten, einen Chiralitätstransfer bewirkenden Kohlenhydratsubstituenten für den Aufbau hochkomplexer Strukturen in asymmetrischen Synthesen steckt.

Zu prinzipiell gleichen Ergebnissen sollte eine der in Kap. C.8.1 beschriebenen Umsetzung von *Casey* analogen Reaktion der Carben-Anionen mit Formaldehyd führen, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde. Auch sind auf diese Weise natürlich keine hetero-dimetallischen Biscarbenkomplexe zu gewinnen.

D Zusammenfassung und Ausblick

1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit kombiniert zwei bedeutende Teilbereiche der Organischen Chemie, die metallorganische und die Kohlenhydratchemie, wobei die synthetischen Arbeiten in acht Kapitel unterteilt sind.

Das erste Kapitel beschreibt die Darstellung zuckerfunktionalisierter Butinole durch eine *Grignard*-Addition von Allenylmagnesiumbromid an von Kohlenhydraten abgeleitete Carbonylverbindungen, die in diastereomerenreiner Form entstehen, wenn die Carbonylfunktion integrierter Teil des Kohlenhydratringes ist. Andernfalls, nämlich wenn die Addition an eine Aldehyd-Funktion erfolgt, entstehen Diastereomeregemische. Neben den Alkinolen [1] - [5], welche als gewünschte Zielverbindungen einer weiteren Umsetzung zugeführt werden, werden auch das durch Verlust einer Isopropylidenschutzgruppe während der säulenchromatographischen Aufarbeitung entstandene Butinol [6] sowie das Produkt einer doppelten *Grignard*-Addition [7] isoliert. Von diesen beiden Nebenprodukten sowie von Butinol [4] werden Einkristalle erhalten und röntgenographisch charakterisiert.

Diese chiralen Butinole [1] - [5] werden nun, beschrieben im nächsten Kapitel, in guten bis sehr guten Ausbeuten, durch eine Pentacarbonylmetalltemplat-induzierte Cycloisomerisierung in 2-Oxacyclopentylidenkomplexe sowohl des Chroms als auch des Wolframs überführt, welche am Kohlenstoffatom C-3 entweder spirocyclisch oder über eine frei drehbare C-C-Einfachbindung mit einem Kohlenhydratsubstituenten verknüpft sind. Bezüglich der Zucker erfolgen die Verknüpfung in 1-, 3- oder auch 6-Position. Auf dieser Stufe werden Diastereomeregemische, welche aus den Transformationen der nicht isomerenreinen Butinole erhalten werden, säulenchromatographisch getrennt. Es werden Einkristalle des bis-spirocyclischen Chromkomplexes [14] sowie der homologen Komplexe [16]R und [17]R gewonnen und einer Röntgenstrukturanalyse zugeführt.

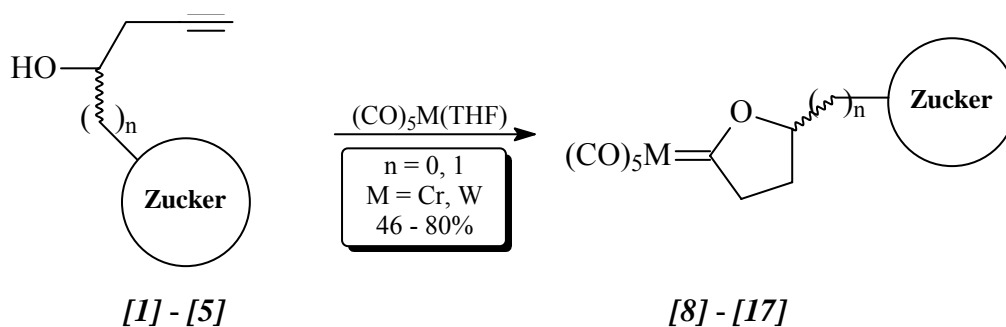


Abb. C-136: Darstellung der kohlenhydratfunktionalisierten 2-Oxacyclopentylidenkomplexe [8] - [17]

Im dritten Kapitel wird die Funktionalisierung dieser Komplexe - mit Ausnahme der (5*S*)-konfigurierten Minderdiastereomere von [16] und [17] - mit einer exocyclischen Methylenfunktionalität beschrieben, welche durch Reaktion des α -Anions mit dem chloranalogen *Eschenmoser* Salz gelingt. Von den erhaltenen α -*exo*-Methylenkomplexen [22] - [31] erweisen sich jedoch die Wolframkomplexe als recht instabil und zersetzen sich groÙenteils, im Falle der Komplexe [23]*R/S* sowie [27] sogar vollständig wdhrend der Aufarbeitung. Die Ausbeuten der Chromcarbenkomplexe sind mit 35 - 96% hingegen durchweg gut bis ausgezeichnet. Mit Titelkomplex [28] ldt sich erstmals ein kohlenhydratfunktionalisierter α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplex kristallisieren und rdtgenographisch untersuchen.

Das vierte Kapitel behandelt die diastereoselektive Bildung von Spirocyclobutan-Derivaten in thermischen [2+2]-Cycloadditionen acyclischer Alkylvinylether bzw. von 2,3-Dihydrofuran an die exocyclische Doppelbindung zuckersubstituierter α -*exo*-Methylenkomplexe bei Raumtemperatur. Zuerst wird allerdings der achirale Wolframkomplex [21] mit *n*-Butyl- sowie mit Ethylvinylether mit 46 bzw. 68 % in die Cyclobutane uberfuhrt, um anhand der verkurzten Reaktionszeiten im Vergleich zu denen des Chromanalogons [20] in den analogen Umsetzungen die erhhte Reaktivitdt des Wolframkomplexes zu demonstrieren.

Die in den Reaktionen mit den kohlenhydratfunktionalisierten α,β -ungesdttigten Carbenkomplexen erzielten Diastereoselektivitdten hngen stark vom Zentralmetall sowie der Natur des Zuckersubstituenten, aber auch von der Art der Substitution des Enolethers ab; sie sind aber generell meist mit Werten unter 50 % d.e. nur gering.

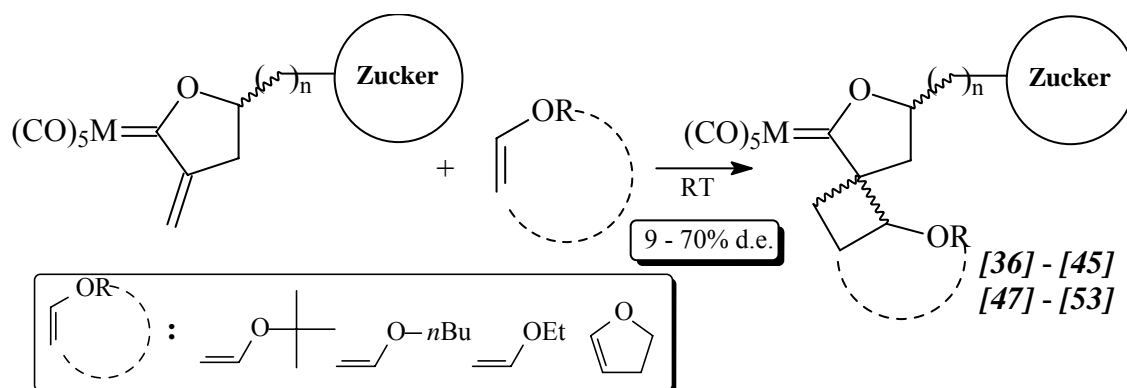


Abb. C-137: Diastereoselektive thermische [2+2]-Cycloaddition achiraler Enolether

Lediglich bei der Addition von *tert*-Butylvinylether an $[22]S$ bzw. an $[25]R$ werden mit 70 bzw. 64 % d.e. bessere Selektivitäten erzielt - in ersterem Falle allerdings nur bei Reaktion des Carbenkomplexes in reinem Enolether. In THF-Lösung wird dagegen anstelle eines Cycloadditionsprodukts Komplex $[35]$ isoliert.

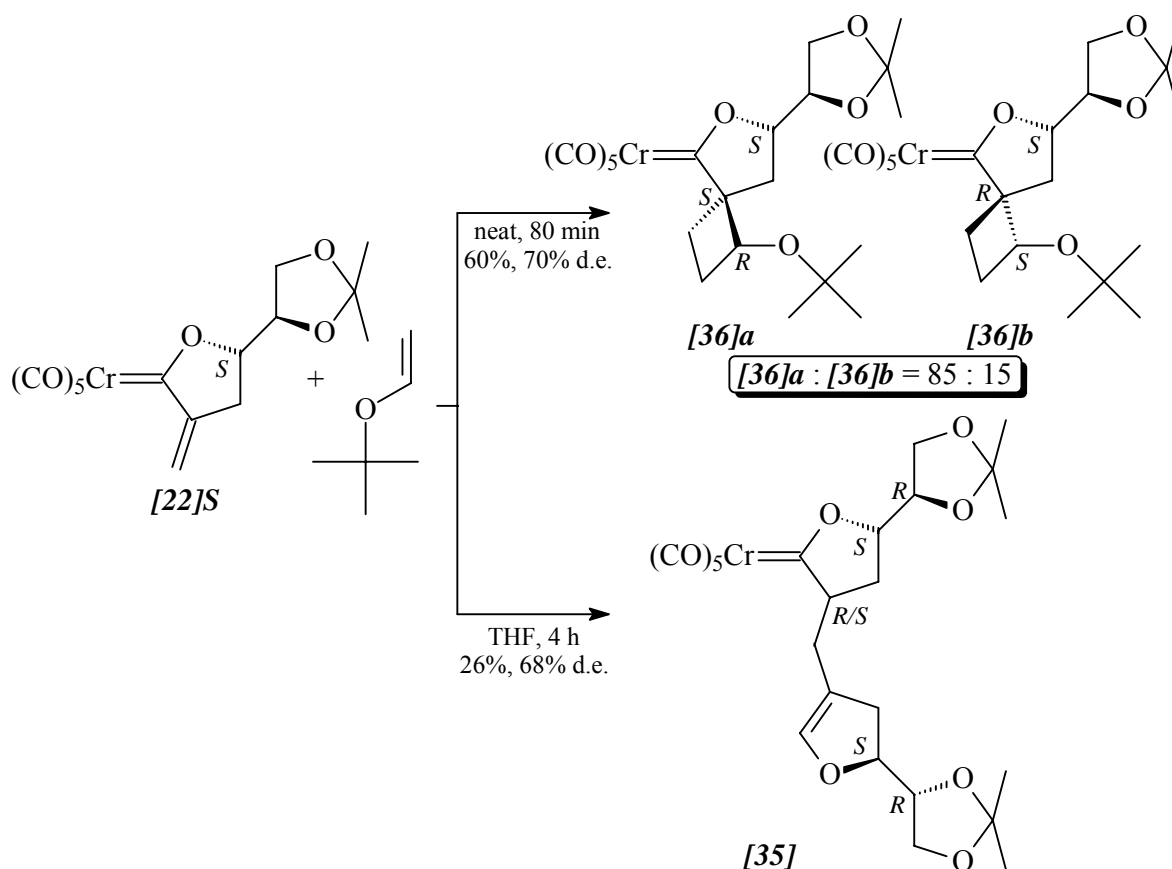


Abb. C-138: Unterschiedliche Produktbildung aus $[22]S$ und *tert*-Butylvinylether

Die Bestimmung der absoluten Konfigurationen der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den Haupt- und Minderdiastereomeren der aus den Komplexen [28] - [31] erhaltenen [2+2]-Cycloadditionsprodukte gelingt mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse von neun verschiedenen Verbindungen.

Aus Komplex [26] entsteht bei Zugabe eines Enolethers anstelle eines Spirocyclobutan-Derivates das C₂-symmetrische methylenverbrückte Bisdihydrofuran [46]. Die Umsetzung von [20] mit einem cyclischen Silylenolether führte weder bei Raumtemperatur noch bei 50°C zur Bildung eines definierten Produktes.

Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß es im Falle anderer Substitutionsmuster des Alkylenolethers mit α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen anstelle einer [2+2]-Cycloaddition auch zu einer En-Reaktion kommen kann. Entsprechende Umsetzungen beobachtet man bei der Reaktion von 2-Methoxypropen mit den Chromkomplexen [20] und [28]. Die Diastereoselektivität der Reaktion mit dem kohlenhydratsubstituierten Carbenkomplex ist wiederum nur gering. Die entstehenden En-Produkte lassen sich durch Hydrolyse an Kieselgel in den entsprechenden ketonischen Carbenkomplex überführen.

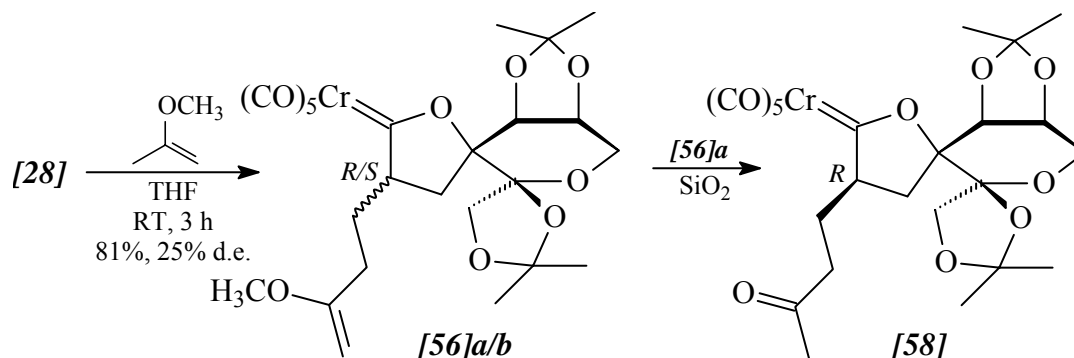


Abb. C-139: En-Reaktion mit 2-Methoxypropen und Hydrolyse zum Keton

Die Bildung des En-Produktes in der Reaktion des Enolethers mit Wolframkomplex [29] wird massenspektrometrisch nachgewiesen.

Bei Reaktion von [28] mit 1-(4-Morpholino)cyclopenten erhält als Folge einer diastereoselektiven, äußerst schnell ablaufenden *Stork*-Reaktion, gefolgt von einer stereospezifischen Hydrolyse während der säulenchromatographischen Aufarbeitung, in sehr guter Ausbeute nur zwei der vier theoretisch denkbaren Stereoisomere von Komplex [62].

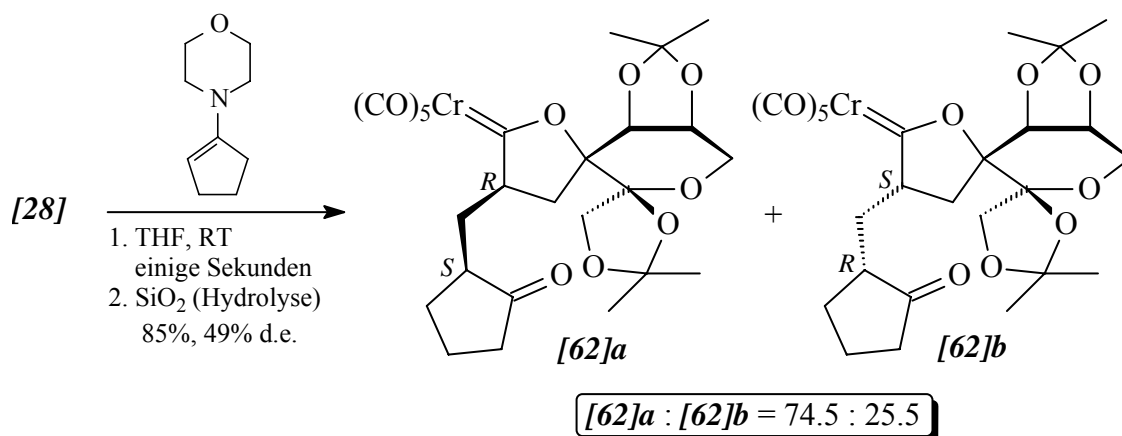


Abb. C-140: Diastereoselektive Stork-Reaktion mit Enaminen und anschließende stereospezifische Hydrolyse

Auch bei Einsatz eines nicht zu einer Stork-Reaktion befähigten Enamins kommt es nicht zur Bildung von Spirocyclobutankomplexen. Vielmehr scheint bei Reaktion von 2-Methyl-1-(4-Morpholino)propen mit Komplex [20] zunächst ein Zwitterion zu entstehen, welches während der säulenchromatographischen Aufarbeitung zum seitenkettenverlängerten ketonischen Komplex [63] hydrolysiert wird.

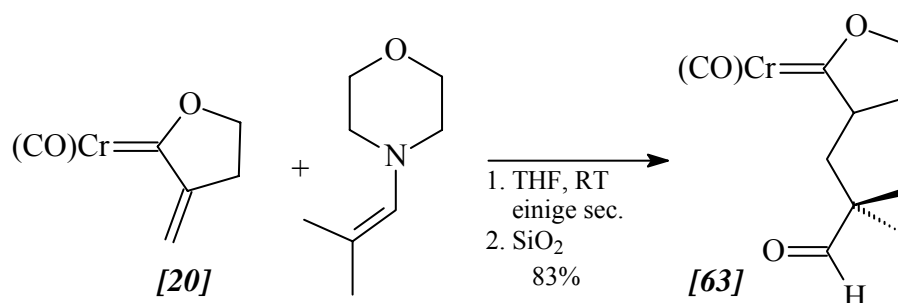


Abb. C-141: Bildung des Carbenkomplexes [63]

Das sechste Kapitel widmet sich der Umsetzung kohlenhydratfunktionalisierter α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe in mit teilweise exzellenten Ausbeuten verlaufenden Diels-Alder-Reaktionen mit acyclischen und cyclischen Dienen bei Raumtemperatur. Dabei werden mit den homologen Komplexen [30] und [31] gute Diastereoselektivitäten zwischen 70 und 80 % d.e. erzielt, welche von [28] und [29] noch übertroffen werden.

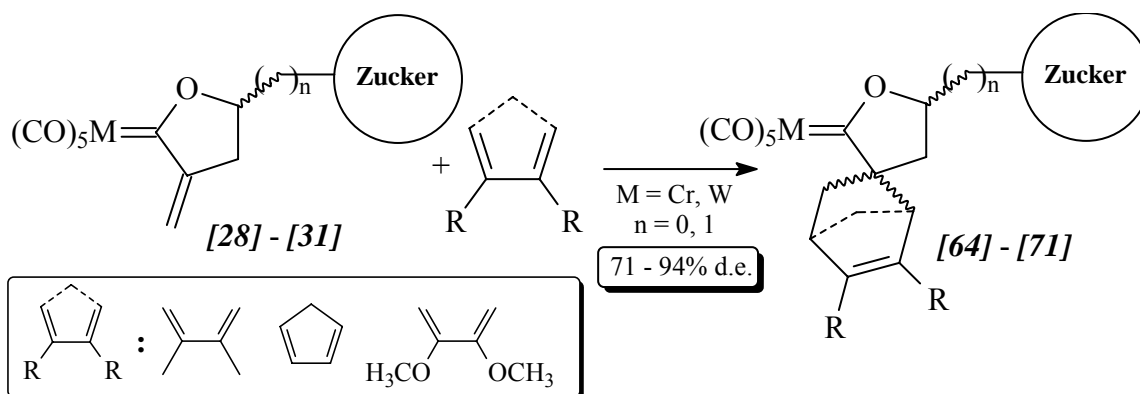


Abb. C-142: Diastereoselektive [4+2]-Cycloadditionen der Komplexe [28] - [31]

Wie anhand der Röntgenstrukturanalyse von [66]a gezeigt werden kann, erfolgt die *Diels-Alder*-Reaktion mit Cyclopentadien jeweils unter einem für [4+2]-Cycloadditionen generell nicht üblichen *exo*-Angriff des Diens.

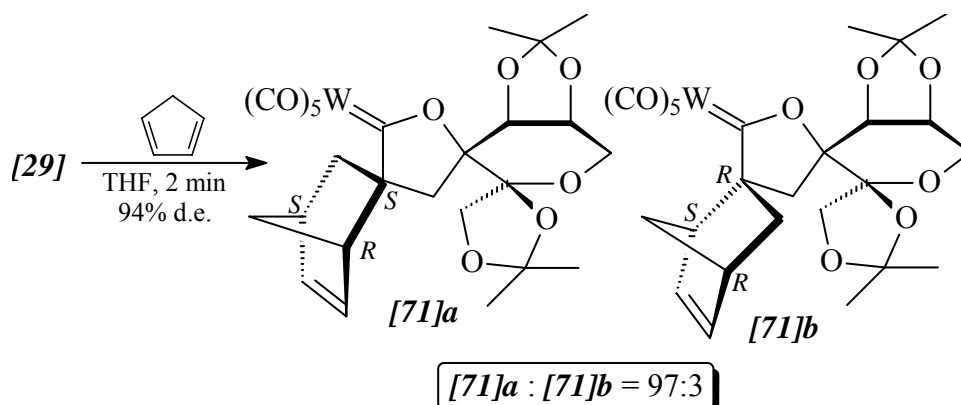


Abb. C-143: Exoselektive *Diels-Alder*-Reaktion von Cyclopentadien mit Komplex [31]

Auch von drei weiteren [4+2]-Cycloaddukten lassen sich Einkristalle für eine röntgenographische Untersuchung gewinnen.

Bei [4+2]-Cycloadditionen von Carbenkomplex [27] mit 2,3-Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien konnte keine Diastereoselektivität festgestellt werden. Diene mit trisubstituierten Doppelbindungen ebenso wie 1,3-Cyclooctadien lassen sich auch nicht durch eine Erhöhung der Temperatur auf 50°C zu einer [4+2]-Cycloaddition mit Carbenkomplex [28] zwingen.

Im siebten Kapitel werden chirale Enolether mit α -*exo*-Methylenkomplexen in thermischen [2+2]-Cycloadditionen umgesetzt. Anhand der Röntgenstrukturanalyse des aus der Reaktion zwischen (+)-Menthylvinylether und dem achiralen Carbenkomplex [20] hervorgegangenen Hauptdiastereomers [75]a läßt sich zeigen, daß der Enolether bevorzugt mit der *re*-Seite seiner Doppelbindung an die *si*-Seite der *exo*-Methylengruppe des Carbenkomplexes angreift; beim enantiomeren (-)-Menthylvinylether verhält es sich entsprechend umgekehrt. Bei Reaktion der einen Angriff von der *re*-Seite ihrer exocyclischen Doppelbindung präferierenden homologen Carbenkomplexe [28] und [29] mit dem (-)-Menthylvinylether besteht eine Gleichsinnigkeit der vorherrschenden diastereofacialen Selektivitäten, woraus im Falle des Wolframkomplexes eine Bildung der [2+2]-Cycloaddukte mit einer Diastereoselektivität von 90 % d.e. resultiert.

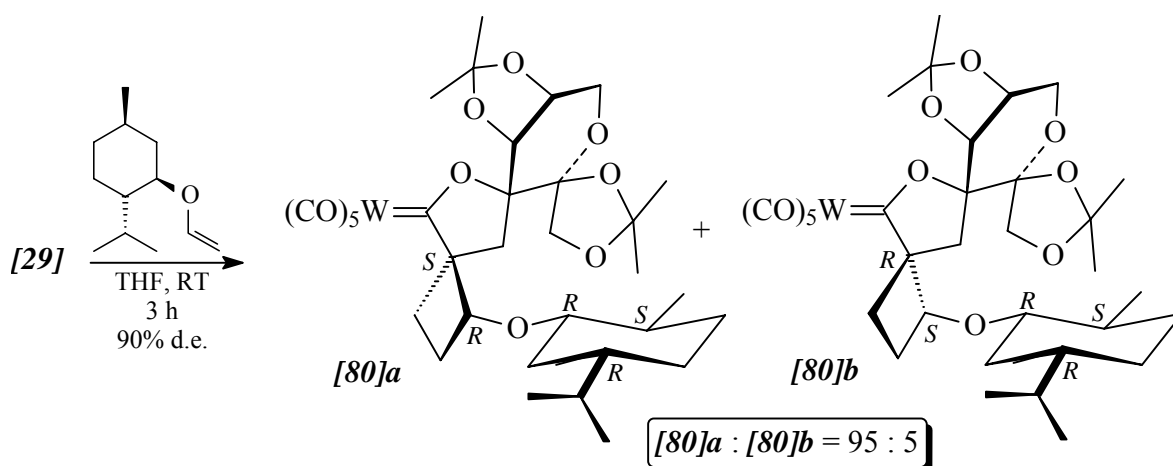


Abb. C-144: Diastereoselektive [2+2]-Cycloaddition von (-)-Menthylvinylether an Wolframkomplex [29]

Mit (+)-Menthylvinylether bilden die Reaktanden dagegen bezüglich ihrer diastereofacialen Selektivitäten ungleichsinnige Paare; bei Reaktion zwischen diesem Enolether und Chromkomplex [28] kommt es nahezu zu einer gegenseitigen Auslöschung der jeweiligen asymmetrischen Induktion, und die beiden entstehenden diastereomeren Spirocyclobutankomplexe werden in einem ungefähren Verhältnis von 1 : 1 gebildet.

Weiterhin kann anhand der Reaktion von [20] mit 3,4:5,6-Di-*O*-Isopropyliden-1-methylen-D-mannose gezeigt werden, daß auch [2+2]-Cycloadditionen mit exocyclischen Enolethern prinzipiell möglich sind.

Im achten und letzten Kapitel schließlich wird über die hoch-diastereoselektiv verlaufende Synthese der dimetallischen Biscarbenkomplexe [82] - [84] durch die *Michael*-Addition des α -Anions von [14] bzw. [15] an den α,β -ungesättigten Carbenkomplex [28] bzw. [29] berichtet. Die Gleichsinnigkeit der diastereofacialen Selektivitäten der Reaktionspartner bevorzugt die Bildung der Diastereomere mit (*R*)-Konfiguration beider Brückenkopfatom. Die führt dazu, daß, wenn zumindest eines der Reaktanden ein Wolframkomplex ist, dieses Diastereomer ausschließlich gebildet wird. Bei der Reaktion von deprotoniertem [14] mit [28] tritt dagegen auch noch das (*R,S*)-konfigurierte Diastereomer in Erscheinung.

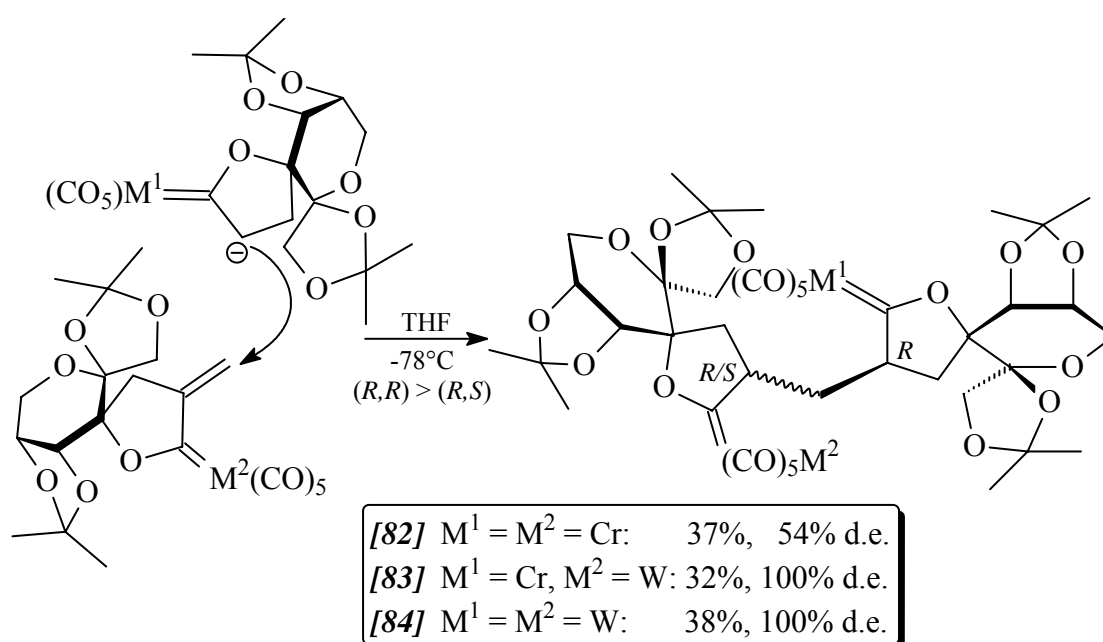


Abb. C-145: Synthese der dimetallischen Biscarbenkomplexe [82] - [84] durch hoch diastereoselektive *Michael*-Addition

2 Ausblick

Ein Schwerpunkt weiterer Untersuchungen kohlenhydratfunktionalisierter α -*exo*-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexe sollte in ihrer Umsetzung mit weiteren chiralen Reagentien bestehen. So bieten sich z. B. verschiedene Möglichkeiten an, zwei Kohlenhydrate miteinander zu verknüpfen. So sollten sich weitere von cyclischen Zuckerstrukturen ableitende Enoether mit exocyclischer Doppelbindung über eine [2+2]-Cycloaddition an die Carbenkomplexe addieren lassen. Ebenso sind *Diels-Alder*-

Reaktionen mit sich von Kohlenhydraten ableitenden Dien⁴⁷⁴ denkbar. Ebenso sollte eine *Michael*-Addition mit Lithium-Glycalen die Bildung von C-Glycosiden ermöglichen. Des weiteren sollte versucht werden, die Chromcarbenkomplexe mit zuckerfunktionalisierten terminalen Alkinen in einer photochemisch induzierten [3+2]-Benzanellierung umzusetzen.

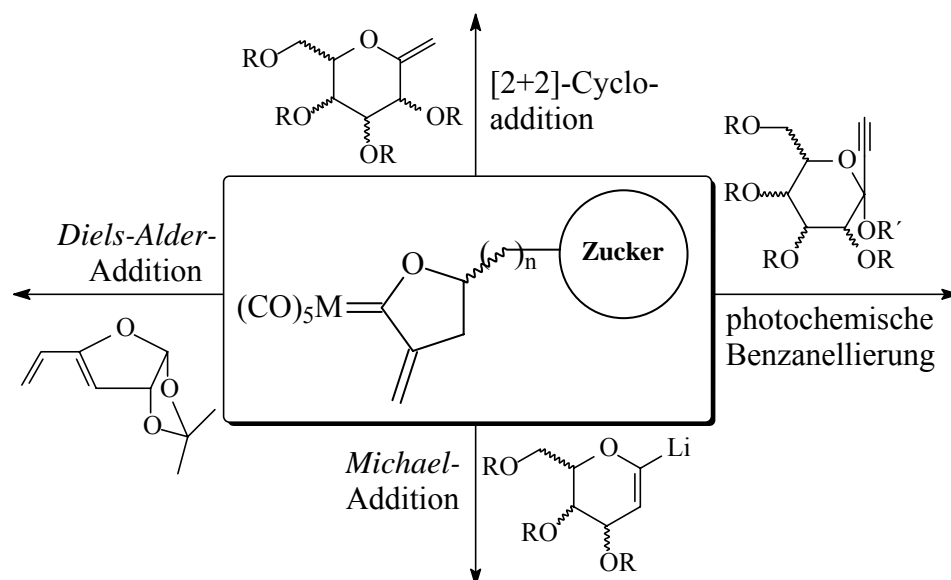


Abb. C-146: Verschiedene Möglichkeiten zur Verknüpfung kohlenhydratfunktionalisierter α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplexen mit einer weiteren Zuckereinheit

Des weiteren bieten sich die aus den Reaktionen der α -exo-Methylenkomplexe hervorgegangenen Produkte ebenfalls für weitere Umsetzungen an. Besonders hervorzuheben ist dabei die baseninduzierte Dekomplexierung unter Bildung von 2,3-Dihydrofuran-Derivaten. Diese wiederum lassen sich z. B. als Bausteine in der Synthese neuartiger Polyethergerüststrukturen verwenden.

⁴⁷⁴ a) S. Achab, B. C. Das *Synth. Commun.* **1982**, *12*, 931; b) K. M. Sun, B. Fraser-Reid *Synthesis* **1982**, *1*, 28.

E Experimenteller Teil

1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen unter Beteiligung metallorganischer Reagenzien werden unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Argon als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurde nach Standardverfahren destilliert, getrocknet, mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molsieb 4 Å gelagert. Als Trockenmittel dienten dabei Calciumhydrid für Methylenchlorid, Lithiumaluminiumhydrid für Diethylether und Petrolether sowie Kalium für Tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran wurde jedes Mal vor seiner Verwendung frisch destilliert. Die für die metallorganischen Produkte verwendeten deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 und C_6D_6) sowie alle flüssigen Edukte, welche in Reaktionen mit metallorganischen Substanzen eingesetzt wurden, wurden durch wiederholte Entgasungszyklen („freeze, pump and thaw“) von Sauerstoff befreit und mit Argon gesättigt.

Bei Temperaturen mit Tieftemperaturangabe bezieht sich diese immer auf die Temperatur des Kältebades.

2 Chromatographische Verfahren

2.1 Dünnschichtchromatographie

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumkarten der Firma *Merck* (Typ 60 F₂₅₄) verwendet.

2.2 Säulenchromatographie

Alle Verbindungen wurden bei Raumtemperatur aufgearbeitet. Als stationäre Phase wurde Kieselgel der Firma *Merck* vom Typ 60 (Korngröße 0.063 – 0.200 mm) verwendet. Bei Reinigung metallorganischer Verbindungen wurde das Kieselgel zuvor im Vakuum entgast und unter Argon aufbewahrt; die Säulenchromatographie erfolgte dann unter Argonatmosphäre.

2.3 Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC)

Analytische und semipräparative Trennungen wurden an zwei Systemen der Firma *Knauer* mit einem variablen Eluentengemisch (Diethylether / *n*-Hexan / TBME) durchgeführt:

System A (analytisch): Gerät der Firma *Knauer* aus der Serie *Wellchrom*:

manuelles Injektionsventil (6 Port) *A0258*, 4-Kanal Online Degasser,

externe dynamische Mischkammer,

UV-Detektor *K-2600* mit nachgeschaltetem chiralen Detektor (Chiralyzer) der Firma *IBZ-Meßtechnik*,

nichtchirale Säule des Typs *Eurospher 100 RP-C18* (4 x 250 mm) der Firma *Knauer*.

System B (semipräparativ): Gerät der Firma *Knauer* aus der Serie *Wellchrom*:

2 Pumpen des Typs *K-501*, manuelles Injektionsventil (6 Port) *A0258*,

externe dynamische Mischkammer,

variabler UV-Wavelength Detektor,

nichtchirale Säule des Typs *Eurospher 100 RP-C18* (4 x 250 mm) der Firma *Knauer*.

Die Datenverarbeitung erfolgte über die *Knauer ChromGate Software* (Vers. 3.1).

3 Analytische Verfahren

3.1 IR-Spektroskopie

Die Messung der IR-Spektren erfolgte anhand der in PE 40/60 gelösten Probe durch Auftragen als Lösungsfilm in einer Natriumchlorid-Küvette. Als FT-IR-Spektrometer findet ein Gerät des Fabrikats *Nicolet 550* Verwendung. Zur Charakterisierung der Banden in den Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

w:	weak (schwach)	vs:	very strong (sehr stark)
m:	middle (mittel)	sh:	shoulder (Schulter)
s:	strong (stark)		

3.2 NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen sowie die DEPT-, CH-COSY- und HH-COSY-Experimente erfolgten an Spektrometern der Typen *DRX 500*, *AMX 500*, *DPX 400* und *DPX 300* der Firma *Bruker*. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte gegen undeuterte Lösungsmittelanteile. Die Interpretation der Signale in den ^1H -NMR-Spektren erfolgte unter Verwendung folgender Abkürzungen:

s:	Singulett	sxt:	Sextett
d:	Dublett	sep:	Septett
t:	Triplett	m:	Multiplett (nicht aufgelöst)
q:	Quartett	dd:	Dubletts von Dubletts usw.
qui:	Quintett	pt:	Pseudotriplett usw.

3.3 Massenspektrometrie

Bei Anwendung des Elektronenstoß-Ionisationsverfahrens (EI-MS) mit Hochauflösung erfolgten die Messungen an einem Gerät *MS 50* (70 eV) der Firma *Kratos*. Massenbestimmungen über Fast-Atom-Bombardement-Experimente (FAB) wurden mit einem *Concept IH*-Spektrometer der Firma *Kratos* durchgeführt. Die massenspektrometrischen Charakterisierungen über die Elektrospray-Ionisationstechnik (ESI) erfolgten an einem FT-ICR-Massenspektrometer *APEX IV* der Firma *Bruker*.

3.4 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden in der *Röntgenographischen Abteilung* der *Chemischen Institute der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* an einem Gerät vom Typ *Kappa-CCD* der Firma *Enraf-Nonius* durchgeführt.

4 Syntheseliste literaturbekannter Verbindungen

Allenylmagnesiumbromid²⁸²

1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-D-mannitol^{290b}

2,3-*O*-Isopropyliden-D-glyceraldehyd^{290b}

6-Aldehydo-1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden- α -D-galactopyranose^{291b}

Di-*O*-isopropyliden- γ -mannolacton^{291b}

1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-erythro-hexo-2,3-diulo-2,6-pyranose^{291b}

1-Aldehydo-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden- β -D-fructopyranose^{291b}

(1*R*/S,4'*R*)-2',2'-Dimethyl-1-(4'-[1',3']dioxacyclopentyl)but-3-in-1-ol [1]*R/S*²⁹³

(6*R*/S)-1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-*C*-(3'-prop-1'-inyl)- α -D-galacto-1,5-pyranose
[2]*R/S*²⁹⁴

2,3:5,6-Di-*O*-isopropyliden-1-*C*-(2-propinyl)- β -D-mannofuranose [3]^{288,295}

1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-3-*C*-(2-propinyl)- β -D-psicopyranose [4]^{288,295}

(3*R*/S,4'*R*)-Pentacarbonyl{3-(2',2'-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [8]*R/S*²⁹³

(3*R*/S,4'*R*)-Pentacarbonyl{3-(2',2'-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0) [9]*R/S*²⁹³

(3*R*/S,1'*S*,2'*R*,6'*R*,8'*R*,9'*S*)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [10]*R/S*²⁹⁴

(3*S*,1'*S*,5'*R*,6'*R*,4''*R*)-Pentacarbonyl{3',3'-dimethyl-6'-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',3-2-oxacyclopentyliden}chrom(0)
[12]²⁹⁵

(3*S*,1'*S*,5'*R*,6'*R*,4''*R*)-Pentacarbonyl{3',3'-dimethyl-6'-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',3-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0)
[13]²⁹⁵

(3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [14]^{288,295}

Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom(0) [18]^{176c}

Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)wolfram(0) [19]^{176c}

Pentacarbonyl(5-methylen-2-oxacyclopentyliden)chrom(0) [20]¹⁸⁴

Pentacarbonyl(5-methylen-2-oxacyclopentyliden)wolfram(0) [21]^{354b}

(3R/S,4'R)-Pentacarbonyl{3-(2',2'-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [22]R/S²⁹³

(3R/S,1'S,2'R,6'R,8'R,9'S)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopentyliden}chrom(0)
[24]R/S²⁹⁴

(3S,1'S,5'R,6'R,4'R)-Pentacarbonyl{3',3'-dimethyl-6'-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',3-5-methylen-2-oxacyclopentyliden}-chrom(0) [26]²⁹⁵

(3R,1'R,4'S,6'R)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-methylen-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [28]

(1R*,4S*)-Pentacarbonyl{(1-n-butoxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}-chrom(0) [34]

2-Methyl-1-(4-morpholino)propen⁴⁷⁵

(+)-Menthylvinylether^{465c}

(-)-Menthylvinylether^{465c}

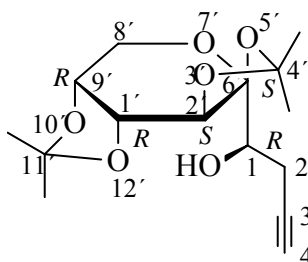
⁴⁷⁵ R. Benzing *Angew. Chem.* **1959**, *15*, 521.

5 Synthese und Identifizierung der beschriebenen Verbindungen

5.1 (1*R*/5*S*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-1-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-but-3-in-1-ol [5]*R/S*

Zu einer Lösung von 14.2 g (55.0 mmol) 1-Aldehydo-2,3:4,5-di-*O*-isopropyliden- β -D-fructopyranose in 250 ml Diethylether werden bei -78°C 27.5 ml (1.25 eq.) einer Allenylmagnesiumbromidlösung (2.5-molar in Diethylether) zugetropft. Nach 10 Minuten wird das Kältebad entfernt, und man läßt für eine Stunde weiter rühren. Anschließend wird die Reaktionslösung mit einer wässrigen Ammoniumchloridlösung neutralisiert, daraufhin die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakkum. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/TBME (1:1) als Eluent liefert 14.4 g (48.4 mmol, 88%) [5]*R/S* in Form eines farblosen Öls, das die beiden Diastereomere in einem Verhältnis von 3.2:1 enthält. Das Diastereomerenverhältnis wird über die Integration der ¹H-NMR-Signale der Wasserstoffatome H-2' bestimmt. Durch wiederholte Säulenchromatographie mit PE/TBME als Eluent in einem Mischungsverhältnis von 5:1 läßt sich eine vollständige Diastereomerentrennung bewerkstelligen.

[5]*R*:

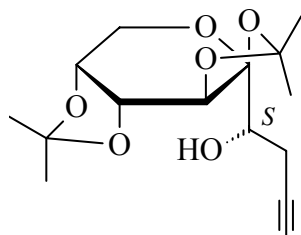


Summenformel:	C ₁₅ H ₂₂ O ₆
Molare Masse:	298.34 g/mol
R_f-Wert:	0.65 (PE/TBME = 1.1)

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.74 (pt, ⁴J = 2.73 Hz, 1 H, H-4), 2.14 (d, ²J = 6.78, 1 H, OH), 2.70 (ddd, ²J = 17.14 Hz, ³J = 9.51 Hz, ⁴J = 2.73 Hz, 1 H, H-2a), 3.03 (dpt, ²J = 17.14 Hz, ³J = 2.83 Hz, ⁴J = 2.83 Hz, 1 H, H-2b), 3.61 (dd, ²J = 12.81 Hz, ³J = 0.75 Hz, 1 H, H-8'a), 3.73 (dd, ²J = 12.81 Hz, ³J = 2.07 Hz, 1 H, H-8'b), 3.80 (ddd, ³J = 7.91 Hz, ³J = 1.88 Hz, ³J = 0.75 Hz, 1 H, H-9'), 4.06 (ddd, ³J = 9.56 Hz, ⁴J = 6.64 Hz, ³J = 2.97 Hz, 1 H, H-1), 4.45 (dd, ³J = 7.82 Hz, ³J = 2.73 Hz, 1 H, H-1'), 4.70 (d, ³J = 2.64 Hz, 1 H, H-2') ppm.

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 22.12 (C-2), 24.15 (CH₃), 25.72 (CH₃), 26.08 (CH₃), 26.68 (CH₃), 61.67 (C-8'), 70.45, 70.83, 71.29, 71.62 (C-1, C-1', C-2', C-9'), 74.44 (C-4), 81.99 (C-3), 103.97, (C-6'), 108.67, 109.03 (C-4', C-11') ppm.

[5]S:



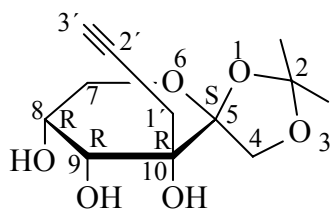
Summenformel: C₁₅H₂₂O₆
Molare Masse: 298.34 g/mol
R_f-Wert: 0.61 (PE/TBME = 1.1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (pt, ⁴J = 2.58 Hz, 1 H, H-4), 2.66 (ddd, ²J = 17.01 Hz, ³J = 10.06 Hz, ⁴J = 2.61 Hz, 1 H, H-2a), 2.81 (dpt, ²J = 16.95 Hz, ³J = 2.56 Hz, ⁴J = 2.56 Hz, 1 H, H-2b), 3.41 (d, ²J = 4.77 Hz, 1 H, OH), 3.61 (d, ²J = 13.01 Hz, 1 H, H-8'a), 3.66 (dd, ²J = 13.13 Hz, ³J = 1.69 Hz, 1 H, H-8'b), 3.84 (dd, ³J = 7.75 Hz, ³J = 1.29 Hz, 1 H, H-9'), 3.92 (ddd, ³J = 10.01 Hz, ²J = 4.59 Hz, ²J = 2.51 Hz, 1 H, H-1), 4.33 (d, ³J = 2.38 Hz, 1 H, H-2'), 4.36 (dd, ³J = 7.80 Hz, ³J = 2.43 Hz, 1 H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 22.63 (C-2), 23.76 (CH₃), 25.36 (CH₃), 25.58 (CH₃), 6.38 (CH₃), 61.11 (C-8'), 69.87, 70.18, 70.82, 71.80 (C-1, C-1', C-2', C-9'), 74.11 (C-4), 82.96 (C-3), 104.82 (C-6'), 108.39, 109.08 (C-4', C-11') ppm.

**5.2 (5*S*,8*R*,9*R*,10*R*)-2,2-Dimethyl-10-prop-2-ynyl-1,3,6-trioxa-spiro[4.5]-
decan-8,9,10-triol [6]**

Zu einer Lösung von 8.93 g (34.6 mmol) 1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden- β -D-erythro-hexo-2,3-diulo-2,6-pyranose in 150 ml Diethylether werden bei -78°C 17.3 ml (1.25 eq.) einer Allenylmagnesiumbromidlösung (2.5-molar in Diethylether) zugetropft. Die weitere Durchführung ist der aus Ansatz **5.1** analog. Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petrolether/TBME (2:1) als Eluent liefert neben 8.34 g (28.0 mmol, 81%) des gewünschten Butinols **[4]** auch 1.07 g (4.2 mmol, 12%) des einfach entschützten Butinols **[6]** als farblosen Feststoff. Kristallisation der Verbindung aus Diethylether bei -30°C liefert farblose Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden.



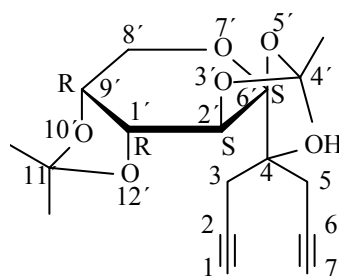
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$
Molare Masse: 258.27 g/mol
 R_f -Wert: 0.43 (PE/TBME = 1.1)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.75 (pt, $^4J = 2.83$ Hz, 1 H, H-3'), 2.58 (dd, $^2J = 17.33$ Hz, $^4J = 2.83$ Hz, 1 H, H-1'a), 2.71 (dd, $^2J = 17.33$ Hz, $^4J = 2.83$ Hz, 1 H, H-1'b), 3.37-3.42 (m, 1H, H-8), 3.57 (dd, $^2J = 12.43$ Hz, $^3J = 1.88$ Hz, 1 H, 3.62-3.68 (m, 1 H, H-9), 3.66 (dd, $^2J = 12.43$ Hz, $^3J = 1.70$ Hz, 1 H, 4.05 (d, $^2J = 9.61$ Hz, 1 H, H-4a), 4.59 (d, $^2J = 9.61$ Hz, 1 H, H-4b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 24.22 (C-1'), 25.68 (CH_3), 26.49 (CH_3), 64.23 (C-7), 69.27, 69.78 (C-8, C-9), 72.16 (C-3'), 72.61 (C-4), 74.96 (C-10), 80.62 (C-2'), 107.93 (C-5), 112.42 (C-2) ppm.

5.3 (1'R,2'S,6'S,9'R)-4-(4',4',11',11'-Tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-hepta-1,6-dien-4-ol [7]

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der im Absatz 5.1 beschriebenen Reaktion werden neben dem gewünschten Produkt [5]R/S auch 1.3 g (3.85 mmol, 75%) des Dialkins [7] in Form eines farblosen Feststoffs isoliert. Kristallisation der Substanz aus Diethylether bei -30°C liefert farblose Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden.



Summenformel: C₁₈H₂₄O₆
Molare Masse: 336.38 g/mol
R_f-Wert: 0.53 (PE/TBME = 1.1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.03 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (pt, ⁴J = 2.68 Hz, 1 H, H-1), 1.83 (pt, ⁴J = 2.77 Hz, 1 H, H-7), 2.88 (dd, ²J = 17.19 Hz, ⁴J = 2.68 Hz, 1 H, H-3/H-5), 3.05 (s, 1 H, OH), 3.07 (dd, ²J = 17.14 Hz, ⁴J = 2.83 Hz, 1 H, H-3/H-5), 3.17 (dd, ²J = 16.84 Hz, ⁴J = 3.03 Hz, 1 H, H-3/H-5), 3.18 (dd, ²J = 17.29 Hz, ⁴J = 2.98 Hz, 1 H, H-3/H-5), 3.63 (dd, ²J = 12.96 Hz, ³J = 0.65 Hz, 1 H, H-8'a), 3.68 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 1.99 Hz, 1 H, H-8'b), 3.70 (ddd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 1.94 Hz, ³J = 0.66 Hz, 1 H, H-9'), 4.34 (dd, ³J = 8.04 Hz, ³J = 2.28 Hz, 1 H, H-1'), 4.81 (d, ³J = 2.28 Hz, H-2') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.29 (CH₃), 25.35 (CH₃), 26.08 (CH₃), 26.58 (C-3/5), 26.92 (CH₃), 7.85 (C-3/5), 61.04 (C-8'), 70.39, 70.48, 70.54 (C-1', C-2', C-9'), 72.00, 72.22 (C-1, C-7), 72.97 (C-4), 80.86, 81.08 (C-2, C-6), 107.42 (C-6'), 108.40, 108.66 (C-6', C-11') ppm.

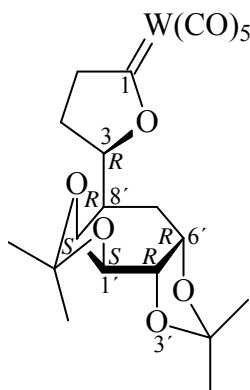
5.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)metall(0)-Komplexe [11]R/S, [14], [15], [16]R/S und [17]R/S

Eine Lösung von 10 mmol Metallhexacarbonyl in 400 ml THF wird in einer speziellen Quarzglasapparatur auf -10°C abgekühlt und über einen Zeitraum von 5 h mit einer Quecksilberdampfampe belichtet. Während der Bestrahlung wird ein leichter Argonstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um entstehendes Kohlenmonoxid zu entfernen. Dabei tritt bereits nach kurzer Zeit ein Farbumschlag der Lösung von blassgelb in ein kräftiges Orange ein. Nach Entfernen der Kühlung und Zugabe von 15 mmol (1.5 eq.) des entsprechenden Butinols engt man auf 1/3 des Reaktionsvolumens ein und läßt für ca. 16 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch mit Petrolether/TBME (1:1) auf.

5.4.1 (3R/S,1'S,2'R,6'R,8'R,9'S)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0) [11]R/S

Man erhält 2.94 g (4.6 mmol, 46%) eines gelb-orangen Schaumes, der [11]R/S als ein Gemisch von Diastereomeren im Verhältnis 3.4 : 1 enthält. Durch eine erneute Säulenchromatographie an Kieselgel mit PE/TBME (3:1) läßt sich eine vollständige Trennung der beiden Diastereomere erreichen. Beide Isomere fallen in Form gelb-oranger, ölige Schäume an, die allmählich viskose Öle bilden.

[11]R:



Summenformel: $C_{20}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 622.24 g/mol
R_f-Wert: 0.79 (PE/TBME = 2.1)
0.75 (PE/Et₂O = 2.1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.02 (s, 3 H, CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.21-1.25 (m, 1 H, H-4a), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.87 (ddpt, ²J = 12.96 Hz, ³J = 9.83 Hz, ³J = 5.09 Hz, 1 H, H-4b), 2.74 (ddd, ²J = 20.61 Hz, ³J = 9.79 Hz, ³J = 5.36 Hz, 1 H, H-5a), 3.06 (ddd, ²J = 20.66 Hz, ³J = 9.39 Hz, ³J = 6.76 Hz, 1 H, H-5b), 3.84 (dd, ³J = 7.70 Hz, ³J = 1.54 Hz, 1 H, H-9'), 3.92-3.96 (m, 1 H, H-8'), 4.03 (dd, ³J = 4.52 Hz, ³J = 2.24 Hz, 1 H, H-2'), 4.36 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 2.14 Hz, 1 H, H-1'), 4.76 (ddd, ³J = 8.12 Hz, ³J = 5.19 Hz, ³J = 3.05 Hz, 1 H, H-3), 5.22 (d, ³J = 4.57 Hz, 1 H, H-6') ppm.

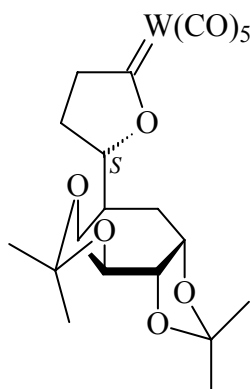
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 22.13 (C-4), 23.92, 24.75, 25.80, 26.07 (4 C, 4 x CH₃), 64.22 (C-5), 68.13 (C-8'), 70.81 (C-2'), 71.06 (C-1'), 71.09 (C-9'), 96.38 (C-6'), 98.80 (C-3), 108.98, 109.62 (2 C, C-4', C-11'), 197.57 (*cis*-CO), 204.76 (*trans*-CO), 314.02 (*Yliden*-C) ppm

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1949.7 (vs, E), 1938.1 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 622.0 (17) [M⁺], 607.0 (12) [M⁺ - CH₃], 566.0 (3) [M⁺ - 2CO], 538.0 (7) [M⁺ - 3CO], 523.0 (4) [M⁺ - 3CO - CH₃], 510.0 (18) [M⁺ - 4CO], 482.0 (2) [M⁺ - 5CO], 366.0 (3) [M⁺ - Zucker - CO], 338.0 (4) [M⁺ - Zucker - 2CO], 324.0 (7) [W(CO)₅]⁺, 310.0 (5) [M⁺ - Zucker - 3CO], 299.2 (62) [MH⁺ - W(CO)₅], 298.0 (17) [M⁺ - W(CO)₅], 296.0 (18) [W(CO)₄]⁺, 268.0 (22) [W(CO)₃]⁺, 240.0 (10) [W(CO)₂]⁺, 212.0 (12) [W(CO)]⁺, 184.0 (5) [W]⁺, 85.1 (15), 73.2 (100), 57.2 (46).

HR-MS: *ber.:* 620.0644 für [M⁺]; C₂₀H₂₂O₁₁¹⁸²W
gef.: 620.0629.

[11]S:



Summenformel: $C_{20}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 622.24 g/mol
R_f-Wert: 0.63 (PE/TBME = 2.1)
 0.55 (PE/Et₂O = 2.1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.79-0.88 (m, 1 H, H-4a), 1.06 (s, 3 H, CH₃), 1.16 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.97 (ddd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 7.45 Hz, ³J = 6.71 Hz, ³J = 4.00 Hz, 1 H, H-4b), 2.61 (ddd, ²J = 19.40 Hz, ³J = 7.77 Hz, ³J = 6.78 Hz, 1 H, H-5a), 3.32 (ddd, ²J = 19.42 Hz, ³J = 9.51 Hz, ³J = 4.02 Hz, 1 H, H-5b), 3.69 (dd, ³J = 8.15 Hz, ³J = 1.59 Hz, 1 H, H-9'), 3.69 (dd, ³J = 7.75 Hz, ³J = 1.49 Hz, 1 H, H-8'), 4.12 (dd, ³J = 4.72 Hz, ³J = 2.24 Hz, 1 H, H-2'), 4.46 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 1.84 Hz, 1 H, H-1'), 4.53 (pq, ³J = 7.75 Hz, 1 H, H-3), 5.39 (d, ³J = 4.67 Hz, 1 H, H-6') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 24.37 (C-4), 24.82, 24.91, 26.15, 26.22 (4 C, 4 x CH₃), 64.22 (C-5), 69.13 (C-8'), 71.03 (C-2'), 71.26 (C-9'), 71.32 (C-1'), 96.75 (C-6'), 98.80 (C-3), 109.11, 109.40 (2 C, C-4', C-11'), 197.57 (*cis*-CO), 204.76 (*trans*-CO), 313.95 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1949.7 (vs, E), 1938.1 (s, A₁²) cm⁻¹.

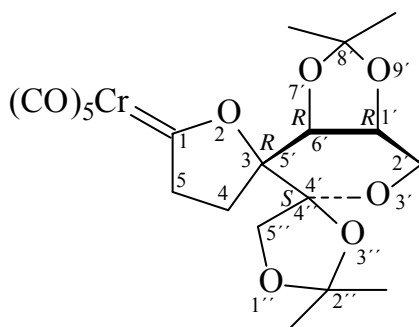
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 622.0 (46) [M⁺], 607.0 (22) [M⁺ - CH₃], 566.0 (5) [M⁺ - 2CO], 538.0 (13) [M⁺ - 3CO], 523.0 (11) [M⁺ - 3CO - CH₃], 510.0 (45) [M⁺ - 4CO], 482.0 (3) [M⁺ - 5CO], 85.0 (17), 73.0 (100), 57.0 (41).

HR-MS: ber.: 620.0644 für $[M^+]$; $C_{20}H_{22}O_{11}^{182}W$
 gef.: 620.0642.

5.4.2 (3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-5-yliden}chrom(0) [14]

Man erhält 4.05 g (8.0 mmol, 80%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines gelben Feststoffes. Dieser kristallisiert bei -30°C aus Diethylether, die gelben Kristalle werden einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen.

Die Verbindung ist bereits in der Literatur beschrieben,²⁹⁵ so daß hier lediglich die Werte der in C_6D_6 aufgenommenen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wiedergegeben werden.



Summenformel: $C_{20}H_{22}CrO_{11}$

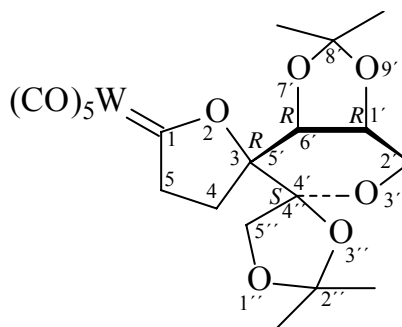
Molare Masse: 490.38 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ (ddd, $^2J = 13.11$ Hz, $^3J = 10.43$ Hz, $^3J = 5.66$ Hz, 1 H, H-4a), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.24 (s, 3 H, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.65 (ddd, $^2J = 13.11$ Hz, $^3J = 10.23$ Hz, $^3J = 6.36$ Hz, 1 H, H-4b), 3.12 (ddd, $^2J = 20.96$ Hz, $^3J = 10.43$ Hz, $^3J = 6.36$ Hz, 1 H, H-5a), 3.22 (ddd, $^2J = 20.96$ Hz, $^3J = 10.28$ Hz, $^3J = 5.71$ Hz, 1 H, H-5b), 3.63 (dd, $^2J = 12.96$ Hz, $^3J = 3.82$ Hz, 1 H, H-2'), 3.70 (ddd, $^3J = 6.61$ Hz, $^3J = 3.87$ Hz, $^3J = 2.43$ Hz, 1 H, H-1'), 3.74 (d, $^3J = 6.66$ Hz, 1 H, H-6'), 3.86 (dd, $^2J = 12.96$ Hz, $^3J = 2.33$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.08 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.13 (d, $^2J = 9.83$ Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.01, 25.25, 26.45, 26.72$ (4 x CH_3), 27.29 (C-4), 61.23 (C-2'), 62.81 (C-5), 71.94 (C-1'), 72.19 (C-5''), 76.51 (C-6'), 103.67, 105.38, 110.56, 111.50 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2''), 216.60 (*cis*-CO), 223.40 (*trans*-CO), 343.69 (*Yliden*-C) ppm.

5.4.3 **(3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-5-yliden}wolfram(0) [15]**

Man erhält 4.40 g (6.9 mmol, 69%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines gelben Feststoffes.



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{W}$
Molare Masse: 622.24 g/mol
 R_f -Wert: 0.48 (PE/TBME 2:1)
 0.31 (PE/TBME 3:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (ddd, $^2J = 13.21$ Hz, $^3J = 10.68$ Hz, $^3J = 5.31$ Hz, 1 H, H-4a), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.24 (s, 3 H, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 1.60 (ddd, $^2J = 13.16$ Hz, $^3J = 10.33$ Hz, $^3J = 6.51$ Hz, 1 H, H-4b), 2.78 (ddd, $^2J = 21.06$ Hz, $^3J = 10.68$ Hz, $^3J = 6.51$ Hz, 1 H, H-5a), 2.95 (ddd, $^2J = 21.09$ Hz, $^3J = 10.31$ Hz, $^3J = 5.29$ Hz, 1 H, H-5b), 3.64 (dd, $^2J = 12.77$ Hz, $^3J = 3.82$ Hz, 1 H, H-2'), 3.67 (ddd, $^3J = 6.66$ Hz, $^3J = 3.87$ Hz, $^3J = 1.69$ Hz, 1 H, H-1'), 3.75 (d, $^3J = 6.46$ Hz, 1 H, H-6'), 3.88 (dd, $^2J = 12.91$ Hz, $^3J = 1.59$ Hz, 1 H, H-2'b), 3.99 (d, $^2J = 9.83$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.04 (d, $^2J = 9.83$ Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.18, 25.29, 26.56, 27.00$ (4 x CH_3), 27.90 (C-4), 62.42 (C-2'), 63.80 (C-5), 71.87 (C-1'), 72.41 (C-5'), 76.30 (C-6'), 104.12, 105.34, 110.54, 111.87 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2'), 197.47 (*cis*-CO), 204.22 (*trans*-CO), 315.46 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2073.1$ (m, A_1^1), 1986.4 (w, B), 1957.4 (sh), 1953.6 (vs, E), 1938.1 (s, A_1^2) cm^{-1} .

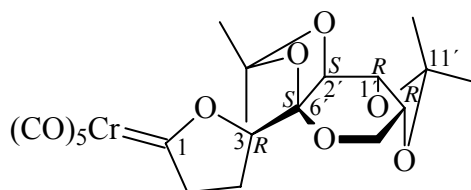
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 622.0 (67) [M^+], 607.0 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 594.0 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 566.0 (10) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 551.0 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{CH}_3$], 538.0 (19) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 523.0 (7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$], 510.0 (26) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 480.0 (12) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 452.0 (14) [$\text{M}^+ - 4\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 366.0 (38), 338.0 (26), 184.1 (77) [W^+], 133.1 (85), 105.1 (100), 91.0 (91).

HR-MS: ber.: 620.0644 für [M^+]; $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$
gef.: 620.0654.

5.4.4 (3*R*/5*S*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden}chrom(0) [**16**]*R/S*

Man erhält 2.75 g (5.6 mmol, 56%) eines gelben Öls, welches die beiden Diastereomere [**16**]*R/S* im Verhältnis 3.2 : 1 enthält. Durch eine erneute Säulenchromatographie an Kieselgel mit PE/TBME (5:1) läßt sich eine vollständige Trennung der beiden Diastereomere erreichen. Während das Minderdiastereomer [**16**]*S* eine ölige Konsistenz aufweist, ist das Hauptdiastereomer [**16**]*R* ein Feststoff, welcher durch Kristallisation aus Diethylether bei -30°C gelbe Einkristalle liefert, welche einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

[16]R:



Summenformel: C₂₀H₂₂CrO₁₁
Molare Masse: 490.38 g/mol
R_f-Wert: 0.66 (PE/TBME 4:1)
 0.47 (PE/TBME 5:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (dddd, ²J = 13.21 Hz, ³J = 9.85 Hz, ³J = 8.40 Hz, ³J = 5.01 Hz, 1 H, H-4a), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.88 (ddpt, ²J = 12.96 Hz, ³J = 9.98 Hz, ³J = 7.23 Hz, 1 H, H-4b), 2.78 (ddd, ²J = 20.71 Hz, ³J = 9.98 Hz, ³J = 7.15 Hz, 1 H, H-5a), 3.24 (ddd, ²J = 20.68 Hz, ³J = 10.02 Hz, ³J = 5.10 Hz, 1 H, H-5b), 3.57 (d, ²J = 12.82 Hz, 1 H, H-8'a), 3.69 (dd, ²J = 12.77 Hz, ³J = 1.94 Hz, 1 H, H-8'b), 3.76 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 1.54 Hz, 1 H, H-9'), 4.35 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 2.83 Hz, 1 H, H-1'), 4.82 (d, ³J = 2.83 Hz, 1 H, H-2'), 5.02 (dd, ³J = 8.49 Hz, ³J = 7.30 Hz, 1 H, H-3) ppm.

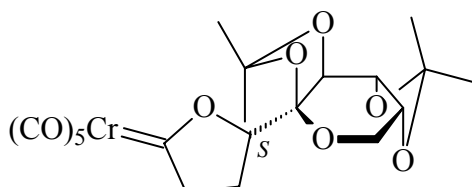
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 21.74 (C-4), 23.85 (CH₃), 25.96 (CH₃), 26.06 (CH₃), 26.45 (CH₃), 61.29 (C-8'), 62.02 (C-5), 70.23, 70.93, 71.08 (C-1', C-2', C-9'), 97.91 (C-3), 101.91 (C-6'), 109.97, 109.44 (C-4', C-11'), 216.82 (*cis*-CO), 223.56 (*trans*-CO), 345.45 (*yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A₁¹), 1951.6 (vs, E), 1942.0 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 490 (27) [M⁺], 475 (18) [M⁺ - CH₃], 378 (70) [M⁺ - 3CO], 363 (16) [M⁺ - 4CO - CH₃], 350 (27) [M⁺ - 5CO], 335 (43) [M⁺ - 5CO - CH₃], 294 (32), 234 (47) [MH⁺ - Zucker - CO], 206 (53) [MH⁺ - Zucker - 2CO], 178 (100) [MH⁺ - Zucker - 3CO], 52 (22) [Cr⁺].

HR-MS: ber.: 490.0567 für $[M^+]$
gef.: 490.0568.

[16]S:



Summenformel: C₂₀H₂₂CrO₁₁
Molare Masse: 490.38 g/mol
R_f-Wert: 0.55 (PE/TBME 4:1)
 0.36 (PE/TBME 4:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.22-1.28 (m, 1 H, H-4a), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.39 (s, 3 H, CH₃), 1.98 (dpq, ²J = 13,19 Hz, ³J = 9.07 Hz, 1 H, H-4b), 2.61 (ddd, ²J = 20.41 Hz, ³J = 9.64 Hz, ³J = 9.14 Hz, 1 H, H-5a), 3.46 (ddd, ²J = 20.49 Hz, ³J = 9.36 Hz, ³J = 3.75 Hz, 1 H, H-5b), 3.61 (d, ²J = 13.11 Hz, 1 H, H-8'a), 3.72 (dd, ²J = 12.62 Hz, ³J = 1.99 Hz, 1 H, H-8'b), 4.22 (dd, ³J = 7.95 Hz, ³J = 2.38 Hz, 1 H, H-9'), 4.45 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 2.73 Hz, 1 H, H-1'), 4.70 (d, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-2'), 4.81 (pt, ³J = 8.44 Hz, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 22.08 (C-4), 23.29 (CH₃), 25.37 (CH₃), 26.15 (CH₃), 26.67 (CH₃), 61.02 (C-5), 61.59 (C-8'), 70.35, 70.77, 71.70 (C-1', C-2', C-9'), 98.63 (C-3), 103.98 (C-6'), 108.69, 109.00 (C-4', C-11'), 216.64 (*cis*-CO), 223.47 (*trans*-CO), 345.47 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A₁¹), 1986.4 (w, B), 1963.2 (sh), 1951.6 (vs, E), 1942.0 (s, A₁²) cm⁻¹.

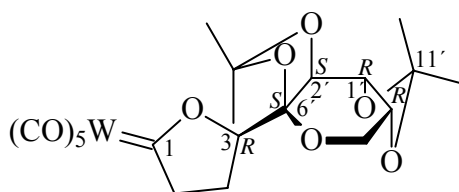
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 491.0 (3) $[MH^+]$, 490.0 (13) $[M^+]$, 475.0 (8) $[M^+ - CH_3]$, 406.1 (9) $[M^+ - 3CO]$, 378.1 (20) $[M^+ - 4CO]$, 350.1 (15) $[M^+ - 5CO]$, 335.1 (17) $[M^+ - 5CO - CH_3]$, 283.2 (100), 234.1 (24) $[MH^+ - \text{Zucker} - CO]$, 229.2 (78) [Zuckerrest], 171.2 (60) [Zuckerrest - $(CH_3)_2CO$], 84.2 (76), 52.1 (76) $[Cr^+]$.

HR-MS: *ber.:* 490.0567 für $[M^+]$
gef.: 490.0563.

5.4.5 (3*R*/5*S*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0) [17]*R/S*

Man erhält 3.55 g (5.7 mmol, 57%) eines gelb-orangen, schaumigen Öls, welches die beiden Diastereomere [17]*R/S* im Verhältnis 3.2 : 1 enthält. Durch eine erneute Säulenchromatographie an Kieselgel mit PE/TBME (3:1) läßt sich eine vollständige Trennung der beiden Diastereomere erreichen. Ebenso wie beim Chromhomologen ist das Minderdiastereomer [17]*S* ein oranges Öl und das Hauptdiastereomer [17]*R* ein gelber Feststoff. Kristallisation von [17]*R* aus Diethylether bei -30°C liefert gelbe Einkristalle, welche röntgenographisch untersucht werden.

[17]*R*:



Summenformel: $C_{20}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 622.24 g/mol
 R_f -Wert: 0.79 (PE/TBME 2:1)
0.51 (PE/TBME 3:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.12 (s, 3 H, CH_3), 1.22-1.28 (m, 1 H, H-4a), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.88 (ddpt, $^2J = 13.10$ Hz, $^3J = 10.05$ Hz, $^3J = 6.68$ Hz, 1 H, H-4b), 2.54 (ddd, $^2J = 20.79$ Hz, $^3J = 9.96$ Hz, $^3J = 6.73$ Hz, 1 H, H-5a), 2.95

(ddd, $^2J = 20.71$ Hz, $^3J = 10.08$ Hz, $^3J = 5.36$ Hz, 1 H, H-5b), 3.56 (d, $^2J = 12.82$ Hz, 1 H, H-8'a), 3.67 (dd, $^2J = 12.82$ Hz, $^3J = 1.99$ Hz, 1 H, H-8'b), 3.71 (dd, $^3J = 7.85$ Hz, $^3J = 1.29$ Hz, 1 H, H-9'), 4.35 (dd, $^3J = 7.80$ Hz, $^3J = 2.83$ Hz, 1 H, H-1'), 4.75 (d, $^3J = 2.88$ Hz, 1 H, H-2'), 4.98 (dd, $^3J = 8.59$ Hz, $^3J = 6.90$ Hz, 1 H, H-3) ppm.

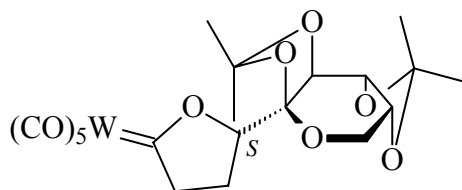
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.15$ (C-4), 23.89, 26.09, 26.12, 26.44 (4 C, 4 x CH_3), 62.03 (C-8'), 63.71 (C-5), 70.21 (C-1'), 70.91 (C-9'), 70.97 (C-2'), 98.21 (C-3), 101.90 (C-6'), 109.08, 109.40 (2 C, C-4', C-11'), 197.65 (*cis*-CO), 203.89 (*trans*-CO), 317.29 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2073.1$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1938.1 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 622.0 (43) [M^+], 607.1 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 566.1 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 551.1 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{CH}_3$], 538.1 (33) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 510.1 (19) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 480.0 (14) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 467.0 (10) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 133.0 (43), 107.0 (100), 91.0 (43).

HR-MS: *ber.:* 620.0644 für [M^+]; $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$
gef.: 620.0631.

[17]S:



Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{W}$
Molare Masse: 622.24 g/mol
R_f-Wert: 0.72 (PE/TBME 2:1)
0.45 (PE/TBME 3:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.01$ (s, 3 H, CH_3), 1.24 (dddd, $^2J = 13.37$ Hz, $^3J = 9.52$ Hz, $^3J = 8.35$ Hz, $^3J = 4.11$ Hz, 1 H, H-4a), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.37 (s, 3 H, CH_3), 1.56 (s, 3 H, CH_3), 1.99 (ddpt, $^2J = 13.16$ Hz, $^3J = 9.37$ Hz, $^3J = 8.58$ Hz, 1 H, H-4b), 2.34 (ddd, $^2J =$

20.71 Hz, $^3J = 9.61$ Hz, $^3J = 8.56$ Hz, 1 H, H-5a), 3.19 (ddd, $^2J = 20.71$ Hz, $^3J = 9.42$ Hz, $^3J = 4.13$ Hz, 1 H, H-5b), 3.59 (d, $^2J = 13.23$ Hz, 1 H, H-8'a), 3.63 Hz (dd, $^3J = 8.02$ Hz, $^3J = 2.10$ Hz, 1 H, H-9'), 3.68 (dd, $^2J = 13.08$ Hz, $^3J = 2.18$ Hz, 1 H, H-8'b), 3.97 (d, $^3J = 2.34$ Hz, 1 H, H-2'), 4.21 (dd, $^3J = 7.94$ Hz, $^3J = 2.34$ Hz, 1 H, H-1'), 4.77 (pt, $^3J = 8.41$ Hz, 1 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.93$ (C-4), 23.30, 25.44, 26.14, 26.51 (4 C, 4 x CH_3), 61.05 (C-8'), 63.48 (C-5), 69.86 (C-9'), 70.15 (C-2'), 70.36 (C-1'), 98.96 (C-3), 103.87 (C-6'), 108.73, 108.92 (2 C, C-4', C-11'), 197.35 (*cis*-CO), 204.06 (*trans*-CO), 316.95 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2073.1$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1940.1 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 622.1 (13) [M^+], 607.1 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 538.0 (5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 510.0 (4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 467.0 (3) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 407.9 (23), 323.9 (38) [$\text{W}(\text{CO})_5^+$], 295.9 (48) [$\text{W}(\text{CO})_4^+$], 267.9 (43) [$\text{W}(\text{CO})_3^+$], 239.9 (23) [$\text{W}(\text{CO})_2^+$], 211.9 (26) [$\text{W}(\text{CO})^+$], 183.9 (9) [W^+], 171.0 (20), 84.0 (100), 57.1 (45) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$].

HR-MS: **ber.: 620.0644 für [M^+]; $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$**
gef.: 620.0643.

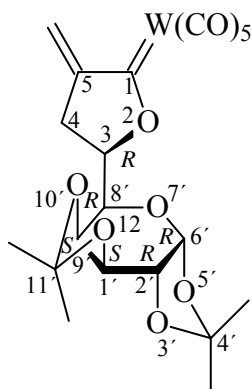
5.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexe [23]*R/S*, [25]*R/S*, [27] und [29] - [31]

Eine Lösung von 2 mmol 2-Oxacyclopentylidenkomplex in 60 ml Tetrahydrofuran wird auf -78°C gekühlt und sodann innerhalb von 5 min mit 1.4 ml (1.1 eq. einer 1.6-molaren Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach weiteren 30 min wird ein größerer Überschuß (ca. 5 eq. ~ 10 mmol ~ 1 g) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid zugegeben und - in Abwandlung älterer Synthesevorschriften für α -*exo*-Methylenkomplexe - sogleich das Kältebad entfernt. Im Verlauf des Erwärmungsvorgangs auf Raumtemperatur nimmt die zuvor blassgelbe Reaktionslösung eine tiefrote Farbe an. Man läßt weitere 30 min rühren und entfernt danach das Lösungsmittel im Vakuum. Dabei zersetzt sich Komplex

[27] vollständig. Für die übrigen Umsetzungen wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/TBME (1:1) als Eluent aufgearbeitet. Hierbei findet eine vollständige Zersetzung der Wolframkomplexe [23]R sowie [23]S statt.

5.5.1 (3*R*,1'*S*,2'*R*,6'*R*,8'*R*,9'*S*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-5-methylen-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0) [25]R

Man erhält 100 mg (0.16 mmol, 8%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines tiefroten Öls. Anhand einer vollständigen gelben Verfärbung des Kieselgels läßt sich annehmen, daß der größte Teil des in der Reaktion entstandenen Produktes während der säulenchromatographischen Aufarbeitung zersetzt wurde. Aufgrund dieser geringen Menge an isoliertem Komplex [25]R, der noch weiter umgesetzt werden soll, und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß er offensichtlich auch in Lösung zu einer allmählichen Zersetzung neigt, wird, abgesehen von der Aufnahme eines EI-Massenspektrums mit Hochauflösung, auf eine Charakterisierung des Carbenkomplexes verzichtet.



Summenformel: C₂₁H₂₂O₁₁W

Molare Masse: 634.25 g/mol

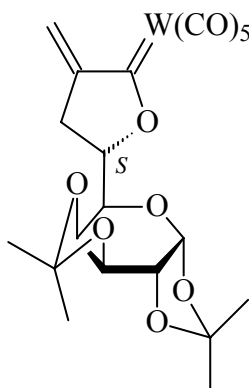
R_F-Wert: 0.57 (PE/TBME 2:1)

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 634 (5) [M⁺], 619 (3) [M⁺ - CH₃], 578 (1) [M⁺ - 2CO], 550 (4) [M⁺ - 3CO], 535 (1) [M⁺ - 3CO - CH₃], 522 (6) [M⁺ - 4CO], 494 (1) [M⁺ - 5CO], 215 (24) [Zuckerrest - CH₃], 91 (100), 73 (56), 57 (38).

HR-MS: ber.: 632.0644 für $[M^+]$; $C_{21}H_{22}O_{11}^{182}W$
gef.: 632.0638.

5.5.2 (3*S*,1'*S*,2'*R*,6'*R*,8'*R*,9'*S*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-5-methylen-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-2-oxacyclopentyliden}wolfram(0) [25]*S*

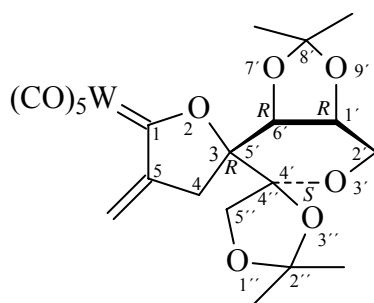
Man erhält 76 mg (0.12 mmol, 6%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines tiefroten Öls. Wie beim diastereomeren [25]*R* hat sich offensichtlich der Großteil des gebildeten Produktes während der Säulenchromatographie zersetzt. Aufgrund der geringen Menge an isoliertem Komplex [25]*S*, welcher noch weiter umgesetzt werden soll, wird von einer Charakterisierung des Komplexes gänzlich abgesehen.



Summenformel: $C_{21}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 634.25 g/mol
R_f-Wert: 0.45 (PE/TBME 2:1)

5.5.3 (3*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-methylen-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}wolfram(0) [29]

Man erhält 266 mg (1.68 mmol, 21%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines tiefroten Feststoffes.



Summenformel: $C_{21}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 634.25 g/mol
 R_f -Wert: 0.36 (PE/TBME 2:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.24 (s, 3 H, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.42 (s, 3 H, CH_3), 1.78 (dpt, 2J = 16.73 Hz, 4J = 2.59 Hz, 1 H, H-4a), 2.67 (dpt, 2J = 16.73 Hz, 4J = 2.35 Hz, 1 H, H-4b), 3.51 (dd, 2J = 13.11 Hz, 3J = 3.52 Hz, 1H, H-2'a), 3.66 (ddd, 3J = 6.63 Hz, 3J = 3.55 Hz, 3J = 2.08 Hz, 1 H, H-1'), 3.73 (d, 3J = 6.75 Hz, 1 H, H-6'), 3.78 (dd, 2J = 13.11 Hz, 3J = 3.52 Hz, 1 H, H-2'b), 4.09 (d, 2J = 9.88 Hz, 1 H, H-5'a), 4.42 (d, 2J = 9.88 Hz, 1 H, H-5'b), 5.60 (pt, 4J = 2.30 Hz, 1 H, H_{vinyl}), 6.40 (pt, 4J = 2.69 Hz, 1 H, H_{vinyl}) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 25.15 (2 C, 2 x CH_3), 26.49 (CH_3), 26.74 (CH_3), 32.58 (C-4), 63.25 (C-2'), 72.22 (C-1'), 72.47 (C-5'), 76.43 (C-6'), 100.63, 105.23, 110.89, 111.15 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2'), 133.80 (C_{vinyl}), 160.81 (C-5), 197.57 (*cis*-CO), 204.03 (*trans*-CO), 297.47 (*Yliden*-C) ppm.

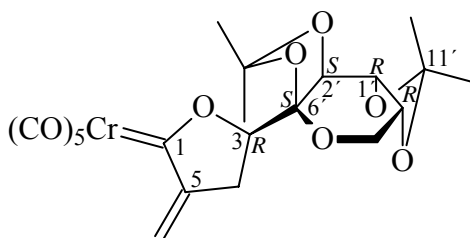
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A_1^1), 1959.1 (sh), 1953.6 (vs, E), 1942.0 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 634.2 (19) [M^+], 619.1 (5) [M^+ - CH_3], 522.1 (3) [M^+ - 4CO], 494.1 (2) [M^+ - 5CO], 351.9 (70), 324.0 (4) [$W(CO)_5^+$], 296.0 (29) [$W(CO)_4^+$], 277.1 (83), 268.0 (100) [$W(CO)_3^+$], 240.0 (47) [$W(CO)_2^+$], 212.0 (36) [$W(CO)^+$], 184.0 (18) [W^+], 84.1 (22).

HR-MS: ber.: 632.0644 für [M^+]; $C_{21}H_{22}O_{11}^{182}W$
gef.: 632.0637.

5.5.4 **(3*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodecan-6'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopent-1-yliden}chrom(0) [30]**

Man erhält 266 mg (1.68 mmol, 79%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines tiefroten Öls.



Summenformel:	C ₂₁ H ₂₂ CrO ₁₁
Molare Masse:	502.40 g/mol
R_f-Wert:	0.66 (PE/TBME 3:1) 0.42 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 2.12 (ddpt, ²J = 16.62 Hz, ³J = 8.78 Hz, ⁴J = 2.16 Hz, 1 H, H-4a), 2.79 (ddpt, ²J = 16.57 Hz, ³J = 5.88 Hz, ⁴J = 2.55 Hz, 1 H, H-4b), 3.58 (d, ²J = 12.52 Hz, 1 H, H-8'a), 3.67-3.72 (m, 1 H, H-9'), 3.70 (dd, ²J = 13.16 Hz, ³J = 1.74 Hz, 1 H, H-8'b), 4.36 (dd, ³J = 7.80 Hz, ³J = 2.63 Hz, 1 H, H-1'), 4.85 (d, ³J = 2.68 Hz, 1 H, H-2'), 5.00 (dd, ³J = 8.54 Hz, ³J = 6.16 Hz, 1 H, C-3), 5.41 (pt, ⁴J = 2.38 Hz, 1 H, H_{vinyl}), 6.34 (pt, ⁴J = 2.28 Hz, 1 H, H_{vinyl}) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.84 (CH₃), 25.98 (CH₃), 26.01 (CH₃), 26.46 (CH₃), 28.43 (C-4), 62.05 (C-8'), 70.18, 70.66, 70.93 (C-1', C-2', C-9'), 94.46 (C-3), 101.97 (C-6'), 109.08, 109.43 (C-4', C-11'), 131.91 (C_{vinyl}), 158.22 (C-5), 217.55 (*cis*-CO), 224.09 (*trans*-CO), 327.00 (Yliden-C) ppm.

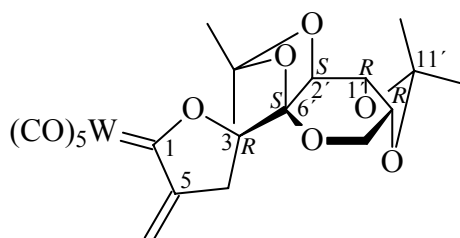
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1957.4 (vs, E), 1945.9 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 502.8 (8) [M^+], 487.0 (5) [$M^+ - CH_3$], 390.0 (27) [$M^+ - 4CO$], 362.1 (38) [$M^+ - 5CO$], 347.1 (14) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 295.1 (15), 219.9 (67), 174.0 (23), 162.0 (18), 108.0 (57) [$Cr(CO)_2^+$], 80.0 (82) [$Cr(CO)^+$], 52.0 (100) [Cr^+].

HR-MS: *ber.:* 502.0567 für [M^+]
362.0821 für [$M^+ - 5CO$]
gef.: 362.0805.

5.5.5 (3*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodecan-6'-yl)-5-methylen-2-oxacyclopent-1-yliden}wolfram(0) [31]

Man erhält 89 mg (0.14 mmol, 7%) des diastereomerenreinen Komplexes in Form eines tiefroten Öls. Auch in diesem Fall hat sich offensichtlich der Großteil des gebildeten Produktes während der Säulenchromatographie zersetzt. Aufgrund der geringen Menge an isoliertem Komplex [31], welche für eine weitere Umsetzung benötigt werden, wird von einer Charakterisierung des Komplexes gänzlich abgesehen.



Summenformel: C₂₁H₂₂O₁₁W
Molare Masse: 634.25 g/mol
R_F-Wert: 0.65 (PE/TBME 2:1)

- 5.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexen mit achiralen Enolethern

Variante 6-A:

Durch Lösen von 0.5 mmol des Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes in 5 ml Tetrahydrofuran wird eine 0.1-molare Eduktlösung hergestellt. Nach Zugabe von 20 mmol (40 eq.) des Enolethers läßt man bei Raumtemperatur rühren und verfolgt den Verlauf der Reaktion, während dessen sich die Lösung von Dunkelrot nach Gelb verfärbt, mittels Dünnschichtchromatographie. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

Variante 6-B:

0.5 mmol Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplex wird in 3 ml des Enolethers gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht, die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von Dunkelrot nach Gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Enolether im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

Variante 6-C:

0.5 mmol des entsprechenden Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes wird entsprechend dem unter Kapitel 5.5 beschriebenen Verfahren in den α -*exo*-Methylenkomplex überführt. Statt Isolierung des α,β -ungesättigten Komplexes durch Säulenchromatographie wird die Reaktionslösung im Vakuum auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens eingengt und sodann unter Rühren mit 20 mmol des Enolethers versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht, die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von Dunkelrot nach Gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

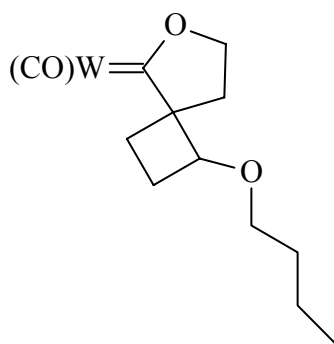
5.6.1 (1*R,4*S**)-Pentacarbonyl{(1-*n*-butoxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}wolfram(0) [32]**

Durchführung: Variante 6-A; jedoch 0.05-molare Lösung in THF und 50°C
Reaktionstemperatur

Reaktionsdauer: 3.5 h

PE:TBME: 1:1

Man erhält 91 mg (46%, 0.23 mmol) eines orange-gelben Öls.



Summenformel: C₁₆H₁₈O₇W

Molare Masse: 506.16 g/mol

R_F-Wert: 0.68 (PE/CH₂Cl₂ 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, ³J = 7.40 Hz, 3 H, CH₃), 1.28-1.38 (m, 2 H, H-3'a/b), 1.49 (pqui, ³J = 6.85 Hz, 2 H, H-2'a/b), 1.73 (dddd, ²J = 11.41 Hz, ³J = 9.92 Hz, ³J = 1.45 Hz, ⁴J = 0.83 Hz, 1 H, H-3a), 1.86 (ddd, ²J = 12.72 Hz, ³J = 8.69, ³J = 7.70 Hz, 1 H, H-8a), 2.11 (ddpt, ²J = 10.68 Hz, ³J = 10.68 Hz, ³J = 10.10 Hz, ³J = 8.87 Hz, 1 H, H-2a), 2.49 (dddd, ²J = 11.06 Hz, ³J = 8.36 Hz, ³J = 7.66 Hz, ³J = 1.83 Hz, 1 H, H-2b), 2.56 (ddd, ²J = 11.50 Hz, ³J = 10.51 Hz, ³J = 8.32 Hz, 1 H, H-3b), 2.56 (ddd, ²J = 12.84 Hz, ³J = 8.17 Hz, ³J = 5.69 Hz, 1 H, H-8b), 3.14 (dt, ²J = 9.34 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-1'a), 3.34 (dt, ²J = 9.40 Hz, ³J = 6.51 Hz, 1 H, H-1'b), 4.58 (dt, ³J = 7.72 Hz, ⁴J = 0.86 Hz, 1 H, H-1), 4.72 (dpt, ²J = 9.79 Hz, ³J = 7.95 Hz, 1 H, H-7a), 4.85 (ddd, ²J = 9.71 Hz, ³J = 8.77 Hz, ³J = 5.73 Hz, 1 H, H-7b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.82$ (C-4'), 19.25 (C-3'), 25.21 (C-3), 27.10 (C-2), 27.21 (C-8), 31.74 (C-2'), 69.40 (C-1'), 77.12 (C-1), 80.19 (C-4), 84.41 (C-7), 197.17 (*cis*-CO), 203.17 (*trans*-CO), 320.73 (*Yliden*-C) ppm

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2070$ (m, A_1^1), 1985 (w, B), 1950 (vs, E), 1927 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 506 (47) [M^+], 478 (45), [$M^+ - \text{CO}$], 450 (15) [$M^+ - 2\text{CO}$], 422 (8) [$M^+ - 3\text{CO}$], 406 (16) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 378 (46) [$M_{406} - \text{CO}$], 366 (4) [$M^+ - 5\text{CO}$], 350 (18) [$M_{406} - 2\text{CO}$], 322 (25) [$M_{406} - 3\text{CO}$], 294 (13) [$M_{406} - 4\text{CO}$], 266 (12) [$M_{366} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 182 (16), 109 (100), 81 (28), 56 (22).

HR-MS: *ber.:* 504.0535 für [M^+]; $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_7^{182}\text{W}$
gef.: 504.0547.

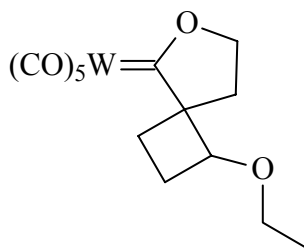
5.6.2 (*1R**,*4S**)-Pentacarbonyl{(1-ethoxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}-wolfram(0) [33]

Durchführung: Variante 6-A; jedoch 0.05-molare Lösung in THF

Reaktionsdauer: 28 h

PE:TBME: 1:1

Man erhält 110 mg (0.34 mmol, 68%) eines orange-gelben Öls.



Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{W}$

Molare Masse: 478.11 g/mol

R_f -Wert: 0.65 (PE/ CH_2Cl_2 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (t, ³J = 7.00 Hz, 3 H, CH₃), 1.70-1.75 (m, 1 H, H-3a), 1.87 (ddd, ²J = 12.81 Hz, ³J = 8.64 Hz, ³J = 7.45 Hz, 1 H, H-8a), 2.12 (dpq, ²J = 10.12 Hz, ³J = 10.12 Hz, ³J = 8.49 Hz, 1 H, H-2a), 2.50 (dddd, ²J = 10.70 Hz, ³J = 8.47 Hz, ³J = 7.53 Hz, ³J = 1.64 Hz, 1 H, H-2b), 2.51-2.56 (m, 1 H, H-3b), 2.55 (ddd, ²J = 12.64 Hz, ³J = 8.22 Hz, ³J = 5.84 Hz, 1 H, H-8b), 3.20 (dq, ²J = 9.51 Hz, ³J = 7.04 Hz, 1 H, CHHCH₃), 3.41 (dq, ²J = 9.49 Hz, ³J = 7.00 Hz, 1 H, CHHCH₃), 4.61 (ddd, ³J = 8.52 Hz, ³J = 7.62 Hz, ⁴J = 1.07, 1 H, H-1), 4.73 (ddd, ²J = 9.83 Hz, ³J = 8.20 Hz, ³J = 7.85 Hz, 1 H, H-7a), 4.84 (ddd, ²J = 9.81 Hz, ³J = 8.62 Hz, ³J = 5.89 Hz, 1 H, H-7b) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 15.19 (CH₃), 25.12 (C-3), 27.12 (C-2), 27.23 (C-8), 64.95 (CH₂CH₃), 76.92 (C-1), 80.32 (C-4), 84.32 (C-7), 197.16 (*cis*-CO), 203.13 (*trans*-CO), 320.75 (C-1) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2072$ (m, A₁¹), 1985 (w, B), 1950 (vs, E), 1926 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 478 (9) [M⁺], 406 (7), 378 (39) [M₄₀₆ - CO], 350 (23) [M₄₀₆ - 2CO], 322 (35) [M₄₀₆ - 3CO]; 294 (20) [M₄₀₆ - 4CO], 266 (19) [M₄₀₆ - 5CO], 109 (100).

HR-MS: ber.: 476.0222 für [M⁺]; C₁₄H₁₄O₇¹⁸²W
gef.: 476.0223.

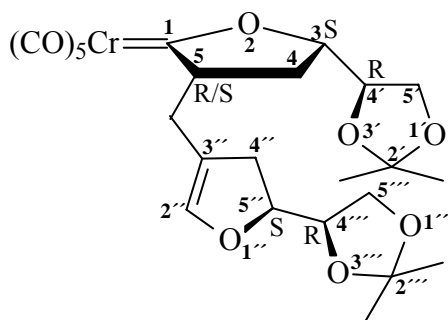
5.6.3 (3*S*,5*R*/*S*,4'*R*,5''*S*,4'''*R*)-Pentacarbonyl{2',2',2''',2''''-tetramethyl-3-(1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-5-[5''-(1,3-dioxacyclopent-4'''-yl)-oxacyclopent-2-en-3''-ylmethyl]-2-oxacyclopent-1-yliden}chrom(0) [35]a/b

Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 4 h

PE:TBME: 1:1

Man erhält 71 mg (0.13 mmol, 26%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [35]a und [35]b (Verhältnis: 84 : 16) erfolgt über HPLC.



[35]a: gelbes Öl

Summenformel: $C_{24}H_{28}CrO_{11}$
Molare Masse: 544.48 g/mol
 R_f -Wert: 0.63 (PE/TBME 2:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.07 (ddd, 2J = 12.91 Hz, 3J = 7.90 Hz, 3J = 4.91 Hz, 1 H, H-4a), 1.13 (s, 3 H, CH_3), 1.26 (s, 3 H, CH_3), 1.28 (ddd, 2J = 13.06 Hz, 3J = 8.69 Hz, 3J = 6.56 Hz, 1 H, H-4b), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.54 (ddd, 2J = 14.11 Hz, 3J = 11.71 Hz, 4J = 0.50 Hz, 1 H, Ha-Methylenbrücke), 2.33 (ddd, 2J = 15.10 Hz, 3J = 10.31 Hz, 4J = 1.47 Hz, 1 H, H-4''a), 2.41 (ddpt, 2J = 15.10 Hz, 3J = 6.70 Hz, 4J = 1.47 Hz, 1 H, H-4''b), 2.90 (ddd, 2J = 14.11 Hz, 3J = 3.37 Hz, 4J = 1.61 Hz, 1 H, Hb-Methylenbrücke), 3.42 (dd, 2J = 8.64 Hz, 3J = 5.27 Hz, 1 H, H-5'a), 3.48 (dddd, 3J = 11.87 Hz, 3J = 8.49 Hz, 3J = 4.79 Hz, 3J = 3.65 Hz, 1 H, H-5), 3.61 (dd, 2J = 8.64 Hz, 3J = 6.76 Hz, 1 H, H-5'b), 3.66 (dpt, 3J = 8.64 Hz, 3J = 5.04 Hz, 1 H, H-4'), 3.78 (dd, 2J = 8.25 Hz, 3J = 5.47 Hz, 1 H, H-5''a), 3.86 (dd, 2J = 8.15 Hz, 3J = 6.26 Hz, 1 H, H-5''b), 3.90 (dpt, 3J = 6.61 Hz, 3J = 5.36 Hz, 1 H, H-4''), 4.27 (ddd, 3J = 7.85 Hz, 3J = 6.71 Hz, 3J = 4.92 Hz, 1 H, H-3), 4.38 (dpt, 3J = 10.31 Hz, 3J = 6.61 Hz, 1 H, H-5'), 5.75 (dpq, 4J = 1.83 Hz, 3J = 0.45 Hz, 1 H, H-2') ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.81, 25.11, 26.37, 26.65 (4 C, 4 x CH_3), 27.66 (C-4), 29.44 (Methylenbrücke), 33.77 (C-4'), 66.02 (C-5'), 66.73 (C-5''), 68.94 (C-5), 75.97 (C-4'), 76.73 (C-4''), 81.57 (C-5'), 96.75 (C-3), 109.63 (C-3'), 110.03, 110.14 (2 C, C-2', C-2''), 141.70 (C-2'), 216.18 (cis-CO), 223.07 (trans-CO), 347.02 (Yliden-C) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 24.71, 25.34, 26.35, 26.94 (4 C, 4 x CH_3), 27.11 (C-4), 29.63 (Methylenbrücke), 33.63 (C-4'), 65.69 (C-5'), 67.08 (C-5''), 69.31 (C-5), 75.89 (C-

4'), 77.18 (C-4''), 81.93 (C-5''), 97.14 (C-3), 109.59 (C-3''), 110.08, 110.20 (2 C, C-2', C-2''), 142.02 (C-2''), 216.91 (*cis*-CO), 223.35 (*trans*-CO), 346.94 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2065$ (m, A_1^1), 1988 (w, B), 1965 (sh), 1956 (vs, E), 1938 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 544.0 (17) [M^+], 529.0 (19) [$M^+ - \text{CH}_3$], 460.1 (6) [$M^+ - 3\text{CO}$], 432.1 (6) [$M^+ - 4\text{CO}$], 417.1 (5) [$M^+ - \text{CH}_3 - 4\text{CO}$], 404.1 (100) [$M^+ - 5\text{CO}$], 353.1 (13), 149.0 (17), 101.1 (11).

HR-MS: *ber.:* 544.1037 für [M^+]
gef.: 544.1015.

[35]b: gelbes Öl

Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{CrO}_{11}$
Molare Masse: 544.48 g/mol
R_f-Wert: 0.56 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.10$ (ddd, $^2J = 13.98$ Hz, $^3J = 10.26$ Hz, $^3J = 8.27$ Hz, 1 H, H-4a), 1.12 (s, 3 H, CH_3), 1.26 (s, 3 H, CH_3), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.36-1.41 (m, 1 H, H-4b), 1.44 (s, 3 H, CH_3), 2.03 (dd, $^2J = 14.21$ Hz, $^3J = 11.62$ Hz, 1 H, Ha-Methylenbrücke), 2.40 (dddd, $^2J = 15.16$ Hz, $^3J = 10.12$ Hz, $^4J = 2.15$ Hz, $^4J = 1.20$ Hz, 1 H, H-4''a), 2.46 (dddd, $^2J = 15.16$ Hz, $^3J = 6.74$ Hz, $^4J = 1.73$ Hz, $^4J = 0.98$ Hz, 1 H, H-4''b), 2.84 (dddd, $^3J = 11.65$ Hz, $^3J = 9.49$ Hz, $^3J = 8.15$ Hz, $^3J = 3.50$ Hz, 1 H, H-5), 3.31 (ddpq, $^2J = 14.43$ Hz, $^3J = 3.28$ Hz, $^4J = 1.64$ Hz, 1 H, Hb-Methylenbrücke), 3.41 (dd, dd, $^2J = 8.69$ Hz, $^3J = 5.61$ Hz, 1 H, H-5''a), 3.63 (dd, $^2J = 8.64$ Hz, $^3J = 6.66$ Hz, 1 H, H-5''b), 3.71 (dpt, $^3J = 6.59$ Hz, $^3J = 5.59$ Hz, 1 H, H-4'), 3.89 (dd, $^2J = 8.44$ Hz, $^3J = 5.46$ Hz, 1 H, H-5'a), 3.93 (dd, $^2J = 8.44$ Hz, $^3J = 6.06$ Hz, 1 H, H-5'b), 3.99 (dpt, $^3J = 7.52$ Hz, $^3J = 5.74$ Hz, 1 H, H-4''), 4.05 (dpt, $^3J = 8.10$ Hz, $^3J = 5.43$ Hz, 1 H, H-3), 4.40 (dpt, $^3J = 10.10$ Hz, $^3J = 7.28$ Hz, 1 H, H-5'), 5.82 Hz (dpq, $^4J = 1.90$ Hz, $^4J = 0.60$ Hz, 1 H, H-2') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.98, 25.17, 26.50, 26.69$ (4 C, 4 x CH_3), 28.20 (C-4), 31.10 (*Methylenbrücke*), 33.92 (C-4''), 66.54 (C-5'), 66.82 (C-5'''), 69.76 (C-5), 76.17 (C-4'''), 76.79 (C-4'), 81.57 (C-5''), 97.53 (C-3), 109.58 (C-3''), 110.42, 110.59 (2 C, C-2', C-2'''), 141.26 (C-2''), 216.34 (*cis*-CO), 223.01 (*trans*-CO), 347.38 (*Yliden*-C) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.88, 25.35, 26.42, 27.03$ (4 C, 4 x CH_3), 27.52 (C-4), 31.19 (*Methylenbrücke*), 34.56 (C-4''), 66.31 (C-5'), 67.27 (C-5'''), 70.08 (C-5), 75.85 (C-4'''), 77.29 (C-4'), 82.12 (C-5''), 97.92 (C-3), 109.59 (C-3''), 110.25, 110.58 (2 C, C-2', C-2'''), 141.54 (C-2''), 217.06 (*cis*-CO), 223.26 (*trans*-CO), 247.07 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C=O})} = 2065$ (m, A_1^1), 1988 (w, B), 1965 (sh), 1956 (vs, E), 1938 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 544.0 (13) [M^+], 529.0 (14) [$M^+ - \text{CH}_3$], 460.1 (7) [$M^+ - 3\text{CO}$], 432.1 (2) [$M^+ - 4\text{CO}$], 404.1 (52) [$M^+ - 5\text{CO}$], 368.1 (21), 293.1 (26), 267.1 (34), 167.0 (15), 149.0 (45), 101.1 (43).

HR-MS: *ber.: 544.1037 für [M^+]*
gef.: 544.1012

5.6.4 *(1R/S,4S/R,7S,4'R)*-Pentacarbonyl{7-(2',2'-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [36]a/b

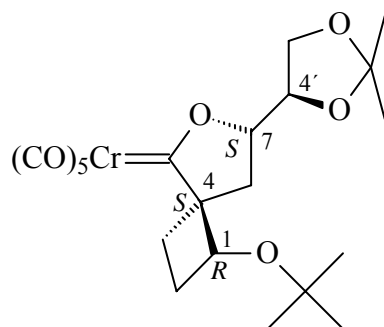
Durchführung: Variante 6-B

Reaktionsdauer: 80 min

PE:TBME: 1:1

Man erhält 71 mg (0.13 mmol, 60%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [36]a und [36]b (Verhältnis: 85 : 15) erfolgt über HPLC.

[36]a: gelbes Öl

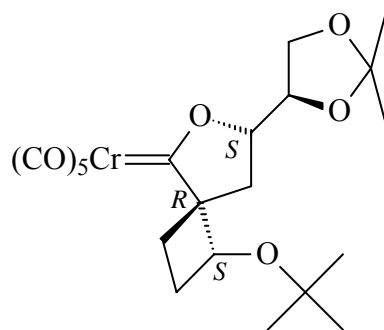


Summenformel: C₂₁H₂₆CrO₉
Molare Masse: 474.43 g/mol
R_F-Wert: 0.55 (PE/TBME 2:1)

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 23.71 (C-8), 25.17 (CH₃), 26.55 (CH₃), 28.13 (3 C, C(CH₃)₃), 28.90, 30.33 (C-2, C-3), 66.26 (C-5'), 70.22 (C-1), 74.78 (C(CH₃)₃), 76.67 (C-4'), 80.40 (C-4), 96.42 (C-7), 110.77 (C-2'), 216.55 (*cis*-CO), 223.12 (*trans*-CO), 347.84 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2062 (m, A₁¹), 1984 (w, B), 1954 (vs, E), 1929 (s, A₁²) cm⁻¹.

[36]b: gelbes Öl



Summenformel: C₂₁H₂₆CrO₉
Molare Masse: 474.43 g/mol
R_F-Wert: 0.48 (PE/TBME 2:1)

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 24.38 (C-8), 25.17 (CH₃), 26.67 (CH₃), 28.47 (3 C, C(CH₃)₃), 30.58, 30.97 (C-2, C-3), 66.55 (C-5'), 68.77 (C-1), 74.89 (C(CH₃)₃), 76.31 (C-4'), 96.54 (C-7), 110.02 (C-2'), 216.44 (*cis*-CO), 222.94 (*trans*-CO), 347.61 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2062$ (m, A_1^1), 1984 (w, B), 1954 (vs, E), 1929 (s, A_1^2) cm^{-1} .

5.6.5 (1*S*,4*R*,7*R*,1'*S*,2'*R*,6'*R*,8'*R*,9'*S*)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}wolfram(0) [37]a/b

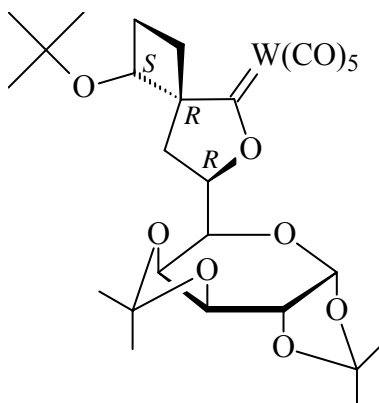
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 3.5 h

PE:TBME: 1:1

Man erhält 132 mg (0.18 mmol, 35%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [37]a und [37]b (Verhältnis: 82 : 12) erfolgt über HPLC.

[37]a: gelbes Öl



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{W}$

Molare Masse: 734.41 g/mol

R_f-Wert: 0.54 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.99$ (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.03 (s, 3 H, CH_3), 1.06 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.59 (dpt, $^2\text{J} = 10.95$ Hz, $^3\text{J} = 10.95$ Hz, $^3\text{J} = 1.82$ Hz, 1 H, H-3a), 1.94 (dpq, $^2\text{J} = 10.70$ Hz, $^3\text{J} = 10.70$ Hz, $^3\text{J} = 8.62$ Hz, 1 H, H-2a), 2.09 (dd, $^2\text{J} = 12.96$ Hz, $^3\text{J} = 8.30$ Hz, 1 H, H-8a), 2.21 (dddd, $^2\text{J} = 10.65$ Hz, $^3\text{J} = 8.37$ Hz, $^3\text{J} = 7.62$ Hz, $^3\text{J} = 2.16$ Hz, 1 H, H-2b), 2.76 (dpt, $^2\text{J} = 11.37$ Hz, $^3\text{J} = 11.37$ Hz, $^3\text{J} = 8.54$ Hz, 1 H, H-3b), 2.88 (dd, $^2\text{J} = 13.01$ Hz, $^3\text{J} = 7.55$ Hz, 1 H, H-8b), 3.98 (dd, $^3\text{J} = 7.85$ Hz, $^3\text{J} = 1.79$ Hz, 1 H, H-9'), 4.08 (dd, $^3\text{J} = 4.92$ Hz, $^3\text{J} = 2.43$ Hz, 1 H, H-2'), 4.13-4.18 (m, 1

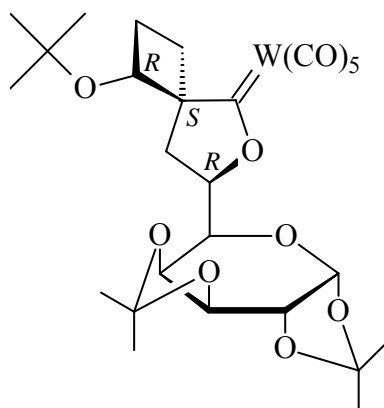
H, H-8'), 4.41 (dd, $^3J = 8.00$ Hz, $^3J = 2.53$ Hz, 1 H, H-1'), 4.74 (pt, $^3J = 7.85$ Hz, 1 H, H-1), 5.10 (dpt, $^3J = 7.87$ Hz, $^3J = 4.11$ Hz, 1 H, H-7), 5.33 (d, $^3J = 4.97$ Hz, 1 H, H-6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.99, 24.69, 25.87, 26.05$ (4 C, 4 x CH_3), 26.20 (C-8), 28.14 (3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.63, 30.87 (2 C, C-2, C-3), 68.10 (C-8'), 70.56 (C-1), 70.84 (C-2'), 71.19, 71.23 (2 C, C-1', C-9'), 74.67 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 82.71 (C-4), 96.58 (C-6'), 97.65 (C-7), 108.92, 109.63 (2 C, C-4', C-11'), 197.79 (*cis*-CO), 203.50 (*trans*-CO), 320.38 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734 (23) [M^+], 719 (26) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 678 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 650 (3) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 634 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 622 (13) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 594 (11) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 550 (22), 536 (9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 522 (21), 410 (83) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 279 (29), 171 (25), 107 (30), 81 (35), 57 (100).

[37]b: gelbes Öl



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{W}$

Molare Masse: 734.41 g/mol

R_f-Wert: 0.49 (PE/TBME 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.03$ (s, 3 H, CH_3), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.17 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.67-1.72 (m, 1 H, H-3a), 1.83 (dd, $^2J = 13.56$ Hz, $^3J = 7.00$ Hz, 1 H, H-8a), 1.89 (dpq, $^2J = 11.35$ Hz, $^3J = 11.35$ Hz, $^3J = 8.33$ Hz, 1 H, H-2a), 2.13-2.18 (m, 1 H, H-3b), 2.36 (ddpt, $^2J = 11.75$ Hz, $^3J = 8.15$ Hz, $^3J = 3.60$ Hz, 1 H, H-2b), 2.62 (dd, $^2J = 13.66$ Hz, $^3J = 10.18$ Hz, 1 H, H-8b), 3.89-4.03 (m, 1 H, H-9'), 4.17 (dd,

$^3J = 4.97$ Hz, $^3J = 2.38$ Hz, 1 H, H-2'), 4.31 (dd, $^3J = 7.90$ Hz, $^3J = 1.94$ Hz, 1 H, H-8'), 4.45 (dd, $^3J = 7.90$ Hz, $^3J = 2.33$ Hz, 1 H, H-1'), 5.26 (pt, $^3J = 7.60$ Hz, 1 H, H-1), 5.48 (ddd, $^3J = 9.64$ Hz, $^3J = 8.15$ Hz, $^3J = 7.05$ Hz, 1 H, H-7), 5.49 (d, $^3J = 4.97$ Hz, 1 H, H-6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.24, 24.27, 24.84$ (3 C, 3 x CH_3), 26.28 (C-8), 27.65 (CH_3), 28.62 (3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.33, 32.52 (C-2 und C-3), 68.42 (C-8'), 69.70, 1.12, 71.33, 71.36 (4 C, C-1, C-1', C-2', C-9'), 74.54 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.33 (C-4), 96.44, 96.88 (2 C, C-7, C-6'), 108.41, 110.77 (2 C, C-4', C-11'), 197.76 (*cis*-CO), 203.07 (*trans*-CO), 321.08 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734 (2) [M^+], 719 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 678 (1) 678 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 634(6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 622 (3) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 594 (1) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 550 (5), 536 (7) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 522 (3), 410 (85) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 395 (28) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 279 (32), 171 (24), 57 (11).

5.6.6 (1*S*,4*R*,5*S*,7*S*,1'*S*,2'*R*,6'*R*,8'*R*,9'*S*)-Pentacarbonyl{7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-8'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}wolfram(0) [39]a/b

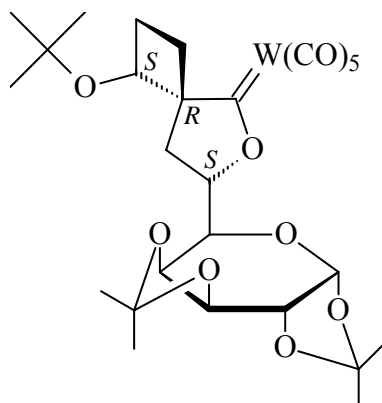
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 3.5 h

PE:TBME: 1:1

Man erhält 136 mg (0.19 mmol, 37%) eines gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [39]a und [39]b (Verhältnis: 26 : 74) erfolgt über HPLC.

[39]a: gelb-oranges Öl



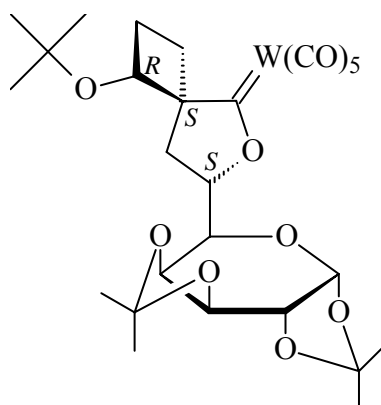
Summenformel: C₂₇H₂₂O₁₁W
Molare Masse: 734.41 g/mol
R_f-Wert: 0.60 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.15 (s, 3 H, CH₃), 1.19 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.27 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.67-1.72 (m, 1 H, H-3a), 1.89 (dpq, ³J = 10.41 Hz, ³J = 10.41 Hz, ³J = 8.42 Hz, 1 H, H-2a), 2.06 (dd, ²J = 13.11 Hz, ³J = 7.74 Hz, 1 H, H-8a), 2.13-2.18 (m, 1 H, H-3b), 2.39 (dd, ²J = 12.91 Hz, ³J = 7.95 Hz, 1 H, H-8b), 2.44 (dddd, ²J = 11.00 Hz, ³J = 8.82 Hz, ³J = 6.76 Hz, ³J = 2.08 Hz, 1 H, H-2b), 3.77 (dd, ³J = 8.30 Hz, ³J = 1.94 Hz, 1 H, H-9'), 4.34 (dd, ³J = 4.92 Hz, ³J = 2.53 Hz, 1 H, H-2'), 4.35 (dd, ³J = 7.40 Hz, ³J = 2.43 Hz, 1 H, H-8'), 4.60 (dd, ³J = 8.00 Hz, ³J = 2.33 Hz, 1 H, H-1'), 5.06 (pq, ³J = 8.08 Hz, 1 H, H-7), 5.51 (pt, ³J = 8.51 Hz, 1 H, H-1), 5.62 (d, ³J = 4.77 Hz, 1 H, H-6') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 24.40, 24.81, 25.91 (3 C, 3 x CH₃), 26.20 (C-8), 28.12 (C-2 oder C-3), 28.30 (CH₃), 28.52 (3 C, C(CH₃)₃), 30.97 (C-2 oder C-3), 68.95 (C-8'), 70.45, 70.53, 70.82, 70.94 (4 C, C-1, C-1', C-2', C-9'), 71.81 (C(CH₃)₃), 79.84 (C-4), 95.88 (C-6'), 97.20 (C-7), 109.04, 109.79 (2 C, C-4', C-11'), 197.06 (*cis*-CO), 203.46 (*trans*-CO), 320.88 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2069.3 (m, A₁¹), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

[39]b: gelb-oranges Öl



Summenformel: $C_{27}H_{22}O_{11}W$
Molare Masse: 734.41 g/mol
 R_f -Wert: 0.54 (PE/TBME 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.09 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.19 (s, 3 H, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.44 (s, 3 H, CH_3), 1.49 (s, 3 H, CH_3), 1.74 (dpt, $^2J = 11.60$ Hz, $^3J = 11.60$ Hz, $^3J = 2.38$ Hz, 1 H, H-3a), 2.03-2.09 (m, 1 H, H-8a), 2.12 (dpq, $^2J = 10.75$ Hz, $^3J = 10.75$ Hz, $^3J = 8.49$ Hz, 1 H, H-2a), 2.37 (dddd, $^2J = 10.89$ Hz, $^3J = 8.66$ Hz, $^3J = 6.69$ Hz, $^3J = 2.52$ Hz, 1 H, H-2b), 2.77 (dpt, $^2J = 11.37$ Hz, $^3J = 11.37$ Hz, $^3J = 8.58$ Hz, 1 H, H-3b), 2.94 (dd, $^2J = 12.27$ Hz, $^3J = 6.51$ Hz, 1 H, H-8b), 3.85 (dd, $^3J = 8.00$ Hz, $^3J = 1.84$ Hz, 1 H, H-9'), 4.27 (dd, $^3J = 7.85$ Hz, $^3J = 1.89$ Hz, 1 H, H-8'), 4.38 (dd, $^3J = 4.92$ Hz, $^3J = 2.63$ Hz, 1 H, H-2'), 4.49 (pt, $^3J = 8.05$ Hz, 1 H, H-1), 4.66 (dd, $^3J = 8.00$ Hz, $^3J = 2.63$ Hz, 1 H, H-1'), 5.01 (ddd, $^3J = 10.46$ Hz, $^3J = 7.92$ Hz, $^3J = 6.53$ Hz, 1 H, H-7), 5.63 (d, $^3J = 4.97$ Hz, 1 H, H-6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): δ = 24.34 (CH_3), 24.63 (C-8), 24.86, 25.76, 25.94 (3 C, 3 x CH_3), 28.01 (3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.84, 30.54 (2 C, C-2, C-3), 69.87, 70.07, 70.10, 70.57, 70.79 (5 C, C-1, C-1', C-2', C-8', C-9'), 74.81 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 81.56 (C-4), 96.08 (C-6'), 97.15 (C-7), 109.05, 109.83 (2 C, C-4', C-11'), 197.17 (*cis*-CO), 203.76 (*trans*-CO), 319.56 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734 (5) [M^+], 719(4) [$M^+ - CH_3$], 706 (1) [$M^+ - CO$], 678 (2) [$M^+ - 2CO$], 650 (1) [$M^+ - 3CO$], 634 (14) [$M^+ - C_6H_{12}O$], 622 (4) [$M^+ - 4CO$], 594 (5) [$M^+ - 5CO$], 579 (6) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 550 (4), 536 (2) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 522 (4), 410 (32) [$M^+ - W(CO)_5$], 171 (24), 127 (21), 107 (25), 81 (35), 71 (29), 57 (100).

HR-MS: ber.: 732.1533 für [M^+]; $C_{27}H_{34}O_{12}^{182}W$
gef.: 732.1542.

5.6.7 (1*S*/*R*,4*R*/*S*,7*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{1-(dimethylethoxy)-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]-dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [**40**]*a/b*

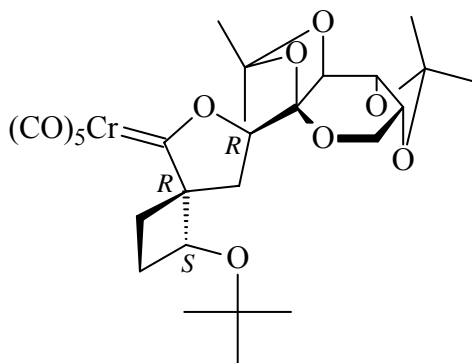
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 3 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 139 mg (0.23 mmol, 46%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [**40**]*a* und [**40**]*b* (Verhältnis: 59.5 : 40.5) erfolgt über HPLC.

[**40**]*a*: gelbes Öl



Summenformel: $C_{27}H_{34}CrO_{12}$

Molare Masse: 602.56 g/mol

R_f-Wert: 0.71 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.96 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.46–1.52 (m, 1 H, H-3a), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (ddpt, ²J = 11.06 Hz, ³J = 10.63 Hz, ³J = 8.18 Hz, 1 H, H-2a), 2.13 (dd, ²J = 12.72 Hz, ³J = 10.13 Hz, 1 H, H-8a), 2.20 (dddd, ²J = 11.31 Hz, ³J = 8.75 Hz, ³J = 7.34 Hz, ³J = 2.45 Hz, 1 H, H-2b), 2.88 (ddd, ²J = 12.00 Hz, ³J = 10.51 Hz, ³J = 8.82 Hz, 1 H, H-3b), 3.09 (dd, ²J = 12.62 Hz, ³J = 6.95 Hz, 1 H, H-8b), 3.64 (d, ²J = 12.42 Hz, 1 H, H-8'a), 3.74 (dd, ³J = 7.65 Hz, ³J = 1.99 Hz, 1 H, H-9'), 3.77 (dd, ²J = 12.62 Hz, ³J = 1.89 Hz, 1 H, H-8'b), 4.39 (dd, ³J = 7.65 Hz, ³J = 2.88 Hz, 1 H, H-1'), 4.72 (ddd, ³J = 8.07 Hz, ³J = 7.57 Hz, ⁴J = 0.52 Hz, 1 H, H-1), 4.98 (d, ³J = 2.88 Hz, 1 H, H-2'), 5.19 (dd, ³J = 10.08 Hz, ³J = 6.90 Hz, 1 H, H-7) ppm.

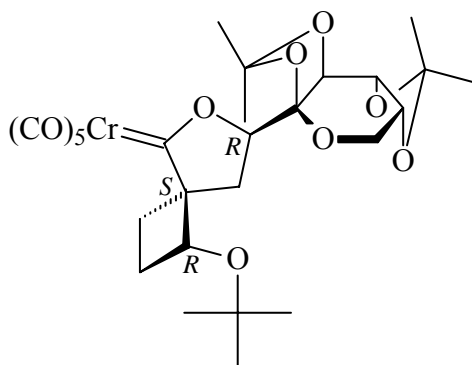
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.88 (CH₃), 25.86 (C-8), 26.12, 26.20, 26.55 (3 C, 3 x CH₃), 28.16 (3 C, C(CH₃)₃), 29.14, 31.30 (C-2, C-3), 61.96 (C-8'), 70.27 (C-1'), 70.79, 71.05, 71.12 (C-1, C-2', C-9'), 74.62 (C(CH₃)₃), 80.21 (C-4), 97.37 (C-7), 101.83 (C-6'), 109.03, 109.35 (C-4', C-11'), 217.21 (*cis*-CO), 222.90 (*trans*-CO), 348.96 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2061.6$ (m, A₁¹), 1982.5 (w, B), 1955.5 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.2 (8) [M⁺], 587.2 (10) [M⁺ - CH₃], 502.2 (8) [M⁺ - C₆H₁₂O], 490.2 (11) [M⁺ - 4CO], 462.2 (58) [M⁺ - 5CO], 418.1 (12) [M⁺ - C₆H₁₂O - 3CO], 411.2 (37) [MH⁺ - Cr(CO)₅], 390.1 (57) [M⁺ - C₆H₁₂O - 4CO], 362.1 (43) [M⁺ - C₆H₁₂O - 5CO], 279.2 (25), 272.1 (18) [M⁺ - C₆H₁₂O - Zucker], 242.0 (30), 229.1 (55) [Zuckerrest], 171.1 (65) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 149.0 (100), 71.1 (28), 57.1 (78) [C₄H₉⁺].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M⁺]
 gef.: 602.1455.

[40]b: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄CrO₁₂
Molare Masse: 602.56 g/mol
R_f-Wert: 0.64 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.11 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.19-1.25 (m, 1 H, H-3a), 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.85 (dpq, ²J = 10.22 Hz, ³J = 10.22 Hz, ³J = 8.67 Hz, 1 H, H-2a), 1.95 (dd, ²J = 13.31 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-8a), 2.14 (dpt, ²J = 10.33 Hz, ³J = 10.33 Hz, ³J = 9.07 Hz, 1 H, H-3b), 2.24 (dddd, ²J = 10.21 Hz, ³J = 8.72 Hz, ³J = 7.77 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1 H, H-2b), 2.89 (dd, ²J = 12.91 Hz, ³J = 11.52 Hz, 1 H, H-8b), 3.62 (dd, ²J = 13.21 Hz, ³J = 0.99 Hz, 1 H, H-8'a), 3.71-3.76 (m, 2 H, H-8'b und H-9'), 4.40 (dd, ³J = 7.55 Hz, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-1'), 5.00 (d, ³J = 2.88 Hz, 1 H, H-2'), 5.06 (dd, ³J = 11.03 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-7), 5.42 (pt, ³J = 7.90 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.93, 25.95, 26.06, 26.52 (4 x CH₃), 27.23, 27.86 (C-2 und C-8), 28.49 (3 C, C(CH₃)₃), 30.80 (C-3), 61.93 (C-8'), 68.68, 70.35, 71.00, 71.37 (C-1, C-1', C-2', C-9'), 74.53 (C(CH₃)₃), 79.95 (C-4), 95.21 (C-7), 101.97 (C-6'), 109.07, 109.44 (C-4', C-11'), 217.07 (*cis*-CO), 222.76 (*trans*-CO), 349.19 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1984.4 (w, B), 1955.5 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 603.2 (4) [MH⁺], 602.2 (13) [M⁺], 587.2 (15) [M⁺ - CH₃], 502.2 (15) [M⁺ - C₆H₁₂O], 490.2 (21) [M⁺ - 4CO], 462.2 (83) [M⁺ - 5CO], 447.2 (5) [M⁺ - 5CO - CH₃], 390.1 (100) [M⁺ - C₆H₁₂O - 4CO], 362.1 (76) [M⁺ - C₆H₁₂O - 5CO], 279.2 (17), 242.0 (22), 229.0 (23) [Zuckerrest], 171.1 (32) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 149.1 (52), 57.1 (50) [C₄H₉⁺].

HR-MS: ber.: 602.1455 für $[M^+]$
gef.: 602.1449.

5.6.8 (1*S*/4*R*/5*R*,7*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{1-*n*-butoxy-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]-dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [41]a/b

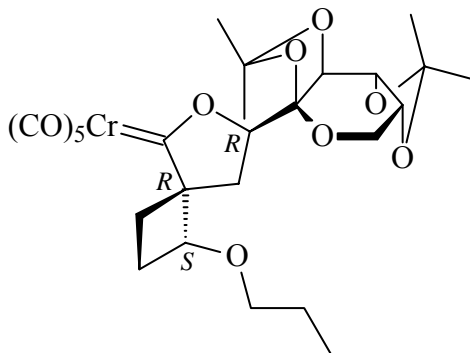
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 6 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 124 mg (0.21 mmol, 41%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [41]a und [41]b (Verhältnis: 54.5 : 45.5) erfolgt über HPLC.

[41]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄CrO₁₂

Molare Masse: 602.56 g/mol

R_f-Wert: 0.73 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.75 (t, ³J = 7.40 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.19 (psxt, ³J = 7.60 Hz, 1 H, H-3''a), 1.20 (psxt, ³J = 7.45 Hz, 1 H, H-3''b), 1.30-1.37 (m, 2 H, H-2''a/b), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.41-1.46 (m, 1 H, H-a), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.79 (dpq, ²J = 10.75 Hz, ³J = 10.75 Hz, ³J = 8.92 Hz, 1 H, H-2a), 2.13 (dd, ²J = 13.10 Hz, ³J = 9.47 Hz, 1 H, H-8a), 2.22 (ddpt, ²J = 11.05 Hz, ³J = 8.21 Hz, ³J = 2.36 Hz, 1 H, H-2b), 2.83 (ddd, ²J = 11.61 Hz, ³J = 10.96 Hz, ³J = 8.69 Hz, 1 H, H-3b), 2.95 (dd, ²J = 13.04 Hz, ³J = 7.72 Hz, 1 H, H-8b), 2.98 (dpt, ²J = 9.30 Hz, ³J = 6.58, 1 H, H-1''a), 3.13 (dpt, ²J = 9.21 Hz, ³J = 6.49 Hz, 1 H, H-1''b), 3.63 (d, ²J = 12.59 Hz, 1 H, H-

8'a), 3.69-3.78 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.39 (dd, $^3J = 7.91$ Hz, $^3J = 2.85$ Hz, 1 H, H-1'), 4.57 (pt, $^3J = 8.11$ Hz, 1 H, H-1), 4.97 (d, $^3J = 2.85$ Hz, 1 H, H-2'), 5.19 dd, $^3J = 9.21$ Hz, $^3J = 7.91$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

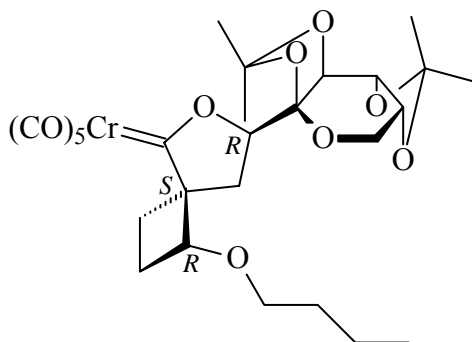
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.87$ (C-4''), 19.56 (C-3''), 23.89, 26.03, 26.09 (3 C, 3 x CH_3), 26.37 (C-3), 26.54 (CH_3), 27.46 (C-2), 28.78 (C-8), 32.01 (C-2''), 62.01 (C-8'), 69.55 (C-1''), 70.29 (C-1'), 71.00 (C-9'), 71.14 (C-2'), 78.55 (C-1), 80.02 (C-4), 97.26 (C-7), 101.92 (C-6'), 109.07, 109.45 (C-4', C-11'), 217.17 (*cis*-CO), 222.93 (*trans*-CO), 348.44 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2061.6$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.2 (13) [M^+], 587.0 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 490.1 (7) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 462.1 (48) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 410.2 (66) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 395.2 (59) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 390.0 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 362.0 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 229.1 (72) [Zuckerrest], 209.1 (47), 171.1 (100) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M^+]
gef.: 602.1446.

[41]b: gelbes Öl



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 602.56 g/mol
 R_f -Wert: 0.62 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (t, ³J = 7.33 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.13-1.20 (m, 2 H, H-3''a/b), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.33-1.36 (m, 1 H, H-4a), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.45-1.54 (m, 2 H, H-2''a/b), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.83 (dd, ²J = 13.56 Hz, ³J = 7.33 Hz, 1 H, H-8a), 1.84-1.91 (m, 1 H, H-2a), 2.19-2.29 (m, 2 H, H-2b, H-3b), 2.69 (dd, ²J = 13.43 Hz, ³J = 10.57 Hz, 1 H, H-8b), 3.18-3.28 (m, 2 H, H-1''a/b), 3.61 (d, ²J = 12.72 Hz, 1 H, H-8'a), 3.70-3.76 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.40 (dd, ³J = 7.53 Hz, ³J = 2.47 Hz, 1 H, H-1'), 5.00 (d, ³J = 2.60 Hz, 1 H, H-2'), 5.07 (pt, ³J = 7.98 Hz, 1 H, H-1), 5.14 dd, ³J = 10.32 Hz, ³J = 7.59 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 14.03 (C-4''), 19.61 (C-3''), 23.88, 25.84, 26.03, 26.54 (4 C, 4 x CH₃), 27.18, 27.36, 27.59 (C-2, C-3, C-8), 31.95 (C-2''), 62.01 (C-8'), 69.06 (C-1''), 70.30 (C-1'), 70.94 (C-9'), 71.33 (C-2'), 76.80 (C-1), 79.16 (C-4), 95.44 (C-7), 102.08 (C-6'), 109.09, 109.33 (C-4', C-11'), 217.04 (*cis*-CO), 222.81 (*trans*-CO), 348.58 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.1 (5) [M⁺], 587.1 (7) [M⁺ - CH₃], 490.1 (11) [M⁺ - 4CO], 462.1 (63) [M⁺ - 5CO], 411.2 (23) [MH⁺ - Cr(CO)₅], 395.2 (43) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 390.1 (25), 362.1 (20) [M⁺ - C₆H₁₂O - 5CO], 310.1 (100) [M⁺ - C₆H₁₂O - Cr(CO)₅], 229.1 (32) [Zuckerrest], 215.1 (60), 171.1 (27) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M⁺]

gef.: 602.1427.

5.6.9 (1*S*/*R*,4*R*/*S*,7*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{1-ethoxy-7-(4',4',11',-11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [42]*a/b*

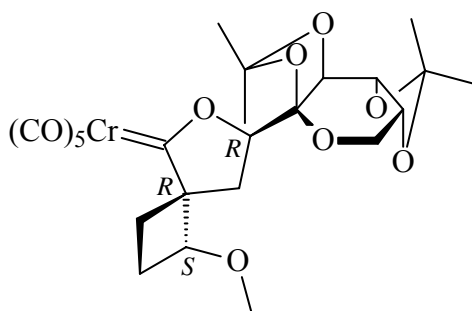
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 17 h

PE:TBME: 2:1

Man erhält x mg (0.x mmol, 46%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [42]*a* und [42]*b* (Verhältnis: 57 : 43) erfolgt über HPLC. Von [42]*a* werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[42]*a*: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₅H₃₀CrO₁₂

Molare Masse: 574.50 g/mol

R_F-Wert: 0.65 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.91 (pt, ³J = 7.01 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.08 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.42-1.48 (m, 1 H, H-3a), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.78 (ddpt, ²J = 11.16 Hz, ³J = 10.83 Hz, ³J = 8.56 Hz, 1 H, H-2a), 2.12 (dd, ²J = 13.10 Hz, ³J = 9.73 Hz, 1 H, H-8a), 2.20 (dddd, ²J = 11.32 Hz, ³J = 8.50 Hz, ³J = 7.95 Hz, ³J = 2.24 Hz, 1 H, H-2b), 2.82 (ddd, ²J = 11.94 Hz, ³J = 10.70 Hz, ³J = 8.63 Hz, 1 H, H-3b), 2.94 (dd, ²J = 13.04 Hz, ³J = 7.59 Hz, 1 H, H-8b), 2.99 (dt, ²J = 9.34 Hz, ³J = 7.01 Hz, 1 H, H-1''a), 3.11 (dt, ²J = 9.34 Hz, ³J = 7.01 Hz, 1 H, H-1''b), 3.63 (d, ²J = 12.20 Hz, 1 H, H-8'a), 3.74 (dd, ³J = 7.69 Hz, ³J = 1.82 Hz, 1 H, H-9'), 3.76 (dd, ²J = 12.33 Hz, ³J = 1.95 Hz, 1 H, H-8'b), 4.39 (dd, ³J = 7.79 Hz, ³J = 2.72 Hz, 1 H, H-1'), 4.53 (dpt, ³J = 8.14 Hz, ⁴J = 0.74 Hz, 1 H, H-1), 4.97 (d, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-2'), 5.17 (dd, ³J = 9.67 Hz, ³J = 7.59 Hz, 1 H, H-7) ppm.

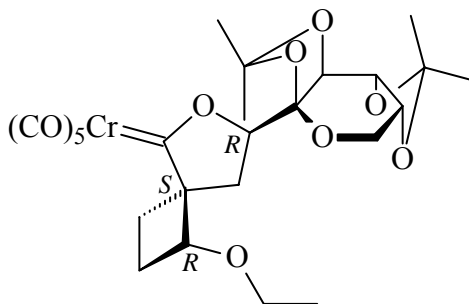
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.18$ (C-2''), 23.90, 25.99, 26.04 (3 C, 3 x CH_3), 26.10 (C-3), 26.55 (CH_3), 27.52 (C-2), 28.89 (C-8), 61.99 (C-8'), 65.14 (C-1''), 70.27 (C-1'), 71.01 (C-9'), 71.15 (C-2'), 78.42 (C-1), 80.05 (C-4), 97.09 (C-7), 101.83 (C-6'), 109.08, 109.47 (C-4', C-11'), 217.15 (*cis*-CO), 222.95 (*trans*-CO), 348.44 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2061.6$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.2 (13) [M^+], 559.1 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 490.2 (6) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 462.2 (16) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 434.2 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 419.2 (10) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 390.1 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 4\text{CO}$], 362.1 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 5\text{CO}$], 347.1 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 244.1 (40), 171.1 (27) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 149.0 (26).

HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M^+]
gef.: 574.1134.

[42]b: gelber Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 574.50 g/mol
 R_f -Wert: 0.56 (PE/TBME 3:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.07$ (pt, $^3\text{J} = 6.94$ Hz, 3 H, OCH_2CH_3), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.14-1.20 (m, 1 H, H-3a), 1.29 (s, 3 H, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.45 (s, 3 H, CH_3), 1.81 (dd, $^2\text{J} = 13.62$ Hz, $^3\text{J} = 7.66$ Hz, 1 H, H-8a), 1.82-1.91 (m, 1 H, H-2a), 2.22-2.39 (m, 2 H, H-2b, H-3b), 2.71 (dd, $^2\text{J} = 13.62$ Hz, $^3\text{J} = 10.25$ Hz, 1 H, H-8b), 3.20 (dt, $^2\text{J} = 8.99$ Hz, $^3\text{J} = 6.94$ Hz, 1 H, H-1''a), 3.24 (dt, $^2\text{J} = 9.12$ Hz, $^3\text{J} = 6.88$ Hz, 1 H, H-1''b), 3.62 (d, $^2\text{J} = 12.07$ Hz, 1 H, H-8'a), 3.71-3.76 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.39 (dd, $^3\text{J} = 7.66$ Hz, $^3\text{J} = 2.85$

Hz, 1 H, H-1'), 4.98 (d, $^3J = 2.85$ Hz, 1 H, H-2'), 5.01-5.05 (m, 1 H, H-1), 5.15 (dd, $^3J = 10.12$ Hz, $^3J = 7.66$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.99$ (C-2'), 23.88, 25.78, 26.03, 26.48 (4 C, 4 x CH_3), 27.22, 27.42, 27.75 (3 C, C-2, C-3, C-8), 62.02 (C-8'), 64.49 (C-1'), 70.30, 70.95, 71.34 (3 C, C-1', C-2', C-9'), 76.75 (C-1), 79.24 (C-4), 95.59 (C-7), 102.06 (C-6'), 109.10, 109.30 (2 C, C-4', C-11'), 217.03 (*cis*-CO), 222.82 (*trans*-CO), 348.63 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2061.4$ (m, A_1^1), 1983.7 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1929.0 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.2 (10) [M^+], 559.1 (18) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 518.1 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 502.1 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$], 462.2 (34) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 434.2 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 419.1 (18) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 390.1 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 4\text{CO}$], 362.1 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 5\text{CO}$], 171.1 (44) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 149.0 (43).

HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M^+]
gef.: 574.1141.

5.6.10 (1*S*/*R*,4*R*/*S*,7*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{1-(dimethylethoxy)-7-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]-dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}wolfram(0) [43]a/b

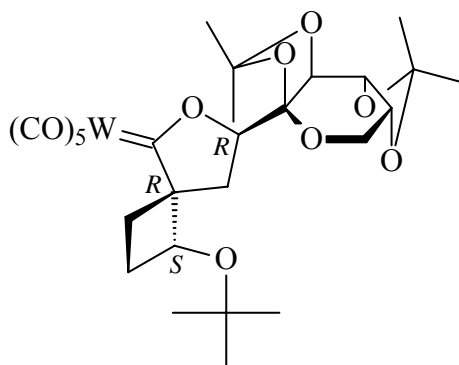
Durchführung: Variante 6-C

Reaktionsdauer: 1.5 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 140 mg (0.19 mmol, 38%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [43]a und [43]b (Verhältnis: 72 : 28) erfolgt über HPLC.

[43]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄O₁₂W
Molare Masse: 734.41 g/mol
R_f-Wert: 0.73 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.97 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.44-1.54 (m, 1 H, H-3a), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.85 (ddpt, ²J = 10.90 Hz, ³J = 10.90 Hz, ³J = 10.68 Hz, ³J = 8.35 Hz, 1 H, H-2a), 2.16 (dd, ²J = 12.85 Hz, ³J = 9.60 Hz, 1 H, H-8a), 2.20 (dddd, ²J = 11.26 Hz, ³J = 8.73 Hz, ³J = 7.40 Hz, ³J = 2.43 Hz, 1 H, H-2b), 2.75 (ddd, ²J = 11.84 Hz, ³J = 10.87 Hz, ³J = 8.60 Hz, 1 H, H-3b), 3.06 (dd, ²J = 12.75 Hz, ³J = 9.60 Hz, 1 H, H-8b), 3.64 (d, ²J = 12.59 Hz, 1 H, H-8'a), 3.74 (dd, ³J = 7.53 Hz, ³J = 1.95 Hz, 1 H, H-9'), 3.75 (dd, ²J = 12.65 Hz, ³J = 1.88 Hz, 1 H, H-8'b), 4.39 (dd, ³J = 7.85 Hz, ³J = 2.79 Hz, 1 H, H-1'), 4.72 (dd, ³J = 8.11 Hz, ³J = 7.59 Hz, 1 H, H-1), 4.92 (d, ³J = 2.86 Hz, 1 H, H-2'), 5.19 (dd, ³J = 9.60 Hz, ³J = 7.40 Hz, 1 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.90, 26.22, 26.33 (3 C, 3 x CH₃), 26.50 (C-8), 26.52 (CH₃), 28.16 (3 C, C(CH₃)₃), 28.42, 30.93 (2 C, C-2, C-3), 61.99 (C-8'), 70.29 (C-1'), 71.04 (C-9'), 71.09 (C-1), 71.19 (C-8'), 74.71 (C(CH₃)₃), 81.69 (C-4), 98.02 (C-7), 101.83 (C-6'), 109.06, 109.35 (2 C, C-4', C-11'), 197.86 (*cis*-CO), 202.50 (*trans*-CO), 324.23 (*Yliden*-C) ppm.

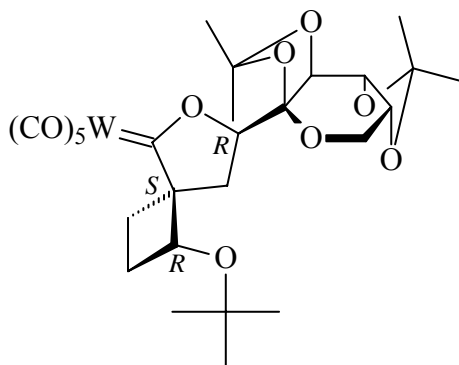
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2069.3 (m, A₁¹), 1982.5 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1924.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.3 (30) [M⁺], 719.3 (17) [M⁺ - CH₃], 706.3 (3) [M⁺ - CO], 678.3 (10) [M⁺ - 2CO], 650.3 (3) [M⁺ - 3CO], 634.2 (94) [M⁺ - C₆H₁₂O], 622.2 (15) [M⁺ - 4CO], 619.2 (20) [M⁺ - C₆H₁₂O - CH₃], 594.3 (5) [M⁺ - 5CO], 578.2 (10) [M⁺ - C₆H₁₂O -

2CO], 550.2 (95) [$M^+ - C_6H_{12}O - 3CO$], 522.2 (11) [$M^+ - C_6H_{12}O - 4CO$], 494.2 (10) [$M^+ - C_6H_{12}O - 5CO$], 479.2 (8) [$M^+ - C_6H_{12}O - 2CO - CH$], 410.3 (54) [$M^+ - W(CO)_5$], 395.3 (42) [$M^+ - W(CO)_5 - CH_3$], 279.2 (36), 229.1 [Zuckerrest], 209.2 (30), 171.1 (96) [Zuckerrest - $(CH_3)_2CO$], 143.1 (58), 117.1 (27), 115.1 (29), 107.1 (39), 91.1 (27), 81.1 (25), 57.1 (100) [$C_4H_9^+$].

HR-MS: **ber.: 732.1533 für $[M^+]$; $C_{27}H_{34}O_{12}^{182}W$**
gef.: 732.1531.

[43]b: gelber Feststoff



Summenformel: $C_{27}H_{34}O_{12}W$
Molare Masse: 734.41 g/mol
 R_f -Wert: 0.68 (PE/TBME 2:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.13 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.20-1.28 (m, 1 H, H-3a), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.48 (s, 3 H, CH₃), 1.89 (dpq, 2J = 10.54 Hz, 3J = 10.54 Hz, 3J = 8.19 Hz, 1 H, H-2a), 1.93 (dd, 2J = 13.43 Hz, 3J = 6.81 Hz, 1 H, H-8a), 2.10 (dpt, 2J = 10.61 Hz, 3J = 10.61 Hz, 3J = 8.61 Hz, 1 H, H-3b), 2.24 (dddd, 2J = 10.90 Hz, 3J = 8.63 Hz, 3J = 7.66 Hz, 3J = 2.17 Hz, 1 H, H-2b), 2.89 (dd, 2J = 13.36 Hz, 3J = 11.16 Hz, 1 H, H-8b), 3.61 (d, 2J = 12.59 Hz, 1 H, H-8'a), 3.70-3.75 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.40 (dd, 3J = 7.79 Hz, 3J = 2.73 Hz, 1 H, H-1'), 4.97 (d, 3J = 2.72 Hz, 1 H, H-2'), 5.07 (dd, 3J = 10.90 Hz, 3J = 6.88 Hz, 1 H, H-7), 5.30 (pt, 3J = 7.85 Hz, 1 H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 23.98, 26.06, 26.09, 26.54 (4 C, 4 x CH₃), 27.48, 27.82 (2 C, C-2, C-8), 28.48 (3 C, C(CH₃)₃), 30.23 (C-3), 61.98 (C-8'), 69.21, 70.38, 70.99 (3 C, C-1, C-1', C-9'), 71.39 (C-2'), 74.65 (C(CH₃)₃), 81.19 (C-4), 95.93 (C-7), 102.07 (C-6'),

109.10, 109.42 (2 C, C-4', C-11'), 197.76 (*cis*-CO), 202.31 (*trans*-CO), 323.99 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.1 (12) [M^+], 719.1 (8) [$M^+ - \text{CH}_3$], 706.3 (2) [$M^+ - \text{CO}$], 678.1 (3) [$M^+ - 2\text{CO}$], 634.1 (42) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 622.1 (9) [$M^+ - 4\text{CO}$], 619.1 (13) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CH}_3$], 594.3 (3) [$M^+ - 5\text{CO}$], 578.1 (6) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 550.5 (38) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 522.1 (9) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 494.1 (5) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 410.3 (37) [$M^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 395.2 (45) [$M^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 370.2 (15), 310.2 (100) [$M^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 295.2 (14) [$M^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CH}_3$], 279.2 (22), 237.2 (23), 229.2 (71) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 209.2 (22), 171.2 (77) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 149.1 (26), 143.2 (40), 117.2 (15), 115.2 (21), 107.1 (28), 57.2 (88) [C_4H_9^+].

HR-MS: ber.: 732.1533 für [M^+]; $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}^{182}\text{W}$

gef.: 732.1537.

5.6.11 (1*S*,4*R*,5*R*,7*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{1-butoxy-7-(4',4',11',-11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}wolfram(0) [44]a/b

Durchführung: Variante 6-C

Reaktionsdauer: 3.5 h

PE:TBME: 3:1

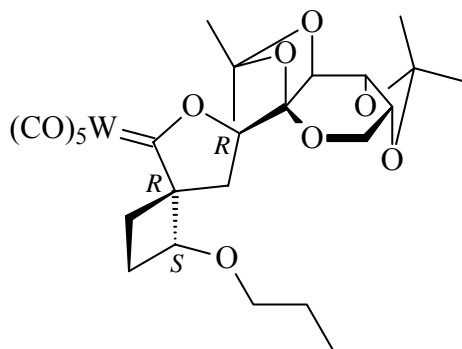
Man erhält 125 mg (0.17 mmol, 34%) eines gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [44]a und [44]b (Verhältnis: 65 : 35) erfolgt über HPLC.

[44]a: gelber Feststoff

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}\text{W}$

Molare Masse: 734.41 g/mol

R_f-Wert: 0.76 (PE/TBME 3:1)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.75$ (t, $^3\text{J} = 7.33$ Hz, 3 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0.82-0.91 (m, 2 H, H-3''a/b), 1.10 (s, 3 H, CH_3), 1.17-1.29 (m, 2 H, H-2''a/b), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.46-1.53 (m, 1 H, H-3a), 1.49 (s, 3 H, CH_3), 1.82 (dddd, $^2\text{J} = 11.05$ Hz, $^3\text{J} = 10.80$ Hz, $^3\text{J} = 10.77$ Hz, $^3\text{J} = 8.59$ Hz, 1 H, H-2a), 2.17 (dd, $^2\text{J} = 13.26$ Hz, $^3\text{J} = 8.72$ Hz, 1 H, H-8a), 2.22 (dddd, $^2\text{J} = 11.34$ Hz, $^3\text{J} = 8.43$ Hz, $^3\text{J} = 7.64$ Hz, $^3\text{J} = 2.18$ Hz, 1 H, H-2b), 2.69 (ddd, $^2\text{J} = 11.81$ Hz, $^3\text{J} = 10.80$ Hz, $^3\text{J} = 8.46$ Hz, 1 H, H-3b), 2.89 (dd, $^2\text{J} = 13.20$ Hz, $^3\text{J} = 8.15$ Hz, 1 H, H-8b), 2.98 (dpt, $^2\text{J} = 9.22$ Hz, $^3\text{J} = 6.44$ Hz, 1 H, H-1''a), 3.15 (dpt, $^2\text{J} = 9.26$ Hz, $^3\text{J} = 6.35$ Hz, 1 H, H-1''b), 3.63 (dd, $^2\text{J} = 13.26$ Hz, $^3\text{J} = 1.26$ Hz, 1 H, H-8'a), 3.75 (dd, $^2\text{J} = 13.20$ Hz, $^3\text{J} = 2.08$ Hz, 1 H, H-8'b), 3.75 (ddd, $^3\text{J} = 7.67$ Hz, $^3\text{J} = 1.99$ Hz, $^3\text{J} = 1.23$ Hz, 1 H, H-9'), 4.39 (dd, $^3\text{J} = 7.64$ Hz, $^3\text{J} = 2.84$ Hz, 1 H, H-1'), 4.57 (ddd, $^3\text{J} = 8.68$ Hz, $^3\text{J} = 7.67$ Hz, $^4\text{J} = 0.85$ Hz, 1 H, H-1), 4.92 (d, $^3\text{J} = 2.91$ Hz, 1 H, H-2'), 5.21 (pt, $^3\text{J} = 8.46$ Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.86$ (C-4''), 19.58 (C-3''), 23.92, 26.05, 26.23, 26.51 (4 C, 4 x CH_3), 26.98 (C-2), 27.26 (C-3), 28.02 (C-8), 31.99 (C-2''), 62.02 (C-8'), 69.42 (C-1''), 70.29 (C-1'), 70.98 (C-9'), 71.08 (C-2'), 78.94 (C-1), 81.16 (C-4), 97.88 (C-7), 101.92 (C-6'), 109.09, 109.43 (2 C, C-4', C-11'), 197.80 (*cis*-CO), 202.69 (*trans*-CO), 323.35 (*Yliden*-C) ppm.

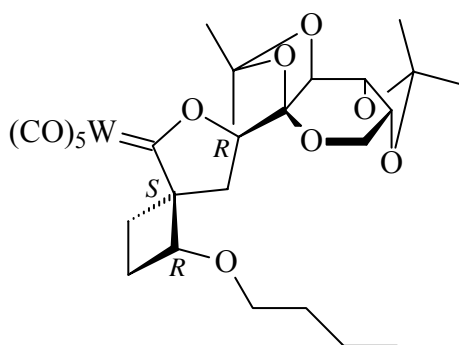
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.2 (12) [M^+], 719.1 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 706.2 (5) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 678.1 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 650.1 (7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 634.1 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 619.1 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CH}_3$], 578.1 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 550.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 522.1 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 494.1 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 464.1 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 410.3 (15) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 395.2 (22) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 279.2 (19),

229.2 (64) [Zuckerrest], 203.2 (24), 171.2 (67) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 143.2 (39), 117.1 (25), 115.1 (27), 107.1 (46), 91.1 (24), 81.1 (23), 57.2 (23) [C₄H₉⁺].

HR-MS: ber.: 732.1533 für [M⁺]; C₂₇H₃₄O₁₂¹⁸²W
gef.: 732.1535.

[44]b: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄O₁₂W
Molare Masse: 734.41 g/mol
R_f-Wert: 0.71 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (t, ³J = 7.40 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.20-1.38 (m, 3 H, H-3a, H-3''a/b), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.48 (s, 3 H, CH₃), 1.50 (dpqui, ²J = 10.43 Hz, ³J = 6.62 Hz, 1 H, H-2''a), 1.51 (dpqui, ²J = 10.30 Hz, ³J = 6.54 Hz, 1 H, H-2''b), 1.82 (dd, ²J = 13.62 Hz, ³J = 7.53 Hz, 1 H, H-8a), 1.89 (ddpt, ²J = 10.75 Hz, ³J = 10.72 Hz, ³J = 9.62 Hz, ³J = 9.10 Hz, 1 H, H-2a), 2.13 (dpt, ²J = 10.80 Hz, ³J = 10.80 Hz, ³J = 8.26 Hz, 1 H, H-3b), 2.24 (ddpt, ²J = 10.99 Hz, ³J = 8.00 Hz, ³J = 1.86 Hz, 1 H, H-2b), 2.69 (dd, ²J = 13.69 Hz, ³J = 10.32 Hz, 1 H, H-8b), 3.22 (dpt, ²J = 8.87 Hz, ³J = 6.55 Hz, 1 H, H-1'a), 3.25 (dd, ²J = 8.91 Hz, ³J = 6.58 Hz, 1 H, H-2'b), 3.61 (d, ²J = 12.33 Hz, 1 H, H-8'a), 3.70-3.74 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.39 (dd, ³J = 7.79 Hz, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-1'), 4.96 (d, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-6'), 4.98 (ddd, ³J = 8.69 Hz, ³J = 7.91 Hz, ⁴J = 0.65 Hz, 1 H, H-1), 5.12 (dd, ³J = 10.25 Hz, ³J = 7.53 Hz, 1 H, H-7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.02$ (C-4''), 19.58 (C-3''), 23.90, 25.94, 26.04, 26.51 (4 C, 4 x CH_3), 26.83, 27.04, 27.80 (3 C, C-2, C-3, C-8), 31.95 (C-2''), 62.02 (C-8'), 69.04 (C-1''), 70.31, 70.92 (2 C, C-1', C-9'), 71.28 (C-2'), 77.33 (C-1), 80.17 (C-4), 96.06 (C-7), 102.14 (C-6'), 109.09, 109.32 (2 C, C-4', C-11'), 197.69 (*cis*-CO), 202.56 (*trans*-CO), 323.15 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.2 (14) [M^+], 719.2 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 706.2 (9) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 678.2 (6) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 650.2 (9) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 634.1 (51) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 619.1 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CH}_3$], 594.1 (5) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 578.1 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 550.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 522.2 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 494.1 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 464.1 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 411.2 (18) [$\text{MH}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 410.2 (17) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 395.2 (25) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 279.2 (13), 229.1 (65) [Zuckerrest], 171.1 (47) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 143.1 (17), 117.1 (13), 115.1 (12), 107.1 (16), 91.1 (10), 57.1 (23) [C_4H_9^+].

HR-MS: ber.: 732.1533 für [M^+]; $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}^{182}\text{W}$
gef.: 732.1540.

5.6.12 (3*R*,5*R*/*S*,1'*S*/*R*,5'*R*/*S*,1''*R*,2''*S*,6''*S*,9''*R*)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',-11'',11''-tetramethyl-3,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}wolfram(0) [45]a/b

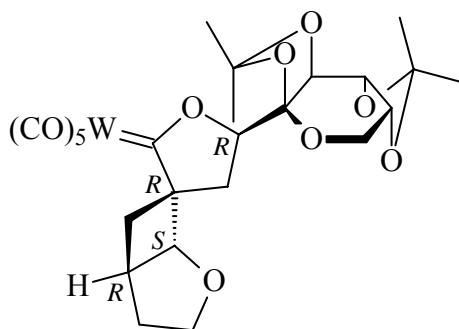
Durchführung: Variante 6-C

Reaktionsdauer: 3 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 166 mg (0.24 mmol, 47%) eines orange-gelben Feststoffes. Die Trennung der Diastereomere [45]a und [45]b (Verhältnis: 62 : 38) erfolgt über Säulenchromatographie. Von [45]a werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[45]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₅H₂₈O₁₂W
Molare Masse: 704.34 g/mol
R_f-Wert: 0.35 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.96 (ddpt, ²J = 12.20 Hz, ³J = 5.50 Hz, ³J = 1.25 Hz, 1 H, H-4'a), 1.05 (s, 3 H, CH₃), 1.13 (dd, ²J = 13.70 Hz, ³J = 5.76 Hz, 1 H, H-6'a), 1.24 (ddpt, ²J = 12.56 Hz, ³J = 10.56 Hz, ³J = 7.98 Hz, 1 H, H-4'b), 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (dd, ²J = 13.08 Hz, ³J = 8.88 Hz, 1 H, H-4a), 2.52 (dd, ²J = 13.08 Hz, ³J = 7.32 Hz, 1 H, H-4b), 3.01 (ddd, ²J = 13.66 Hz, ³J = 9.07 Hz, ⁴J = 2.37 Hz, 1 H, H-6'b), 3.23-3.30 (m, 1 H, H-5'), 3.33 (ddd, ³J = 10.51 Hz, ²J = 9.17 Hz, ³J = 5.68 Hz, 1 H, H-3'a), 3.63 (d, ²J = 12.14 Hz, 1 H, H-8'a), 3.67-3.72 (m, 2 H, H-3'b, H-9''), 3.74 (dd, ²J = 12.14 Hz, ³J = 1.71 Hz, 1 H, H-8'b), 4.38 (dd, ³J = 7.79 Hz, ³J = 2.80 Hz, 1 H, H-1'), 4.65 (dd, ³J = 6.07 Hz, ⁴J = 2.34 Hz, 1 H, H-1'), 4.90 (d, ³J = 2.80 Hz, 1 H, H-2''), 5.11 (dd, ³J = 8.88 Hz, ³J = 7.32 Hz, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.84, 25.98, 26.32, 26.56 (4 C, 4 x CH₃), 29.34 (C-4), 31.17 (C-4'), 33.72 (C-6'), 36.56 (C-5'), 61.97 (C-8'), 69.41 (C-3'), 70.20, 70.88 (2 C, C-1'', C-9''), 71.23 (C-2''), 76.73 (C-5), 81.50 (C-1'), 96.47 (C-3), 101.61 (C-6''), 109.24, 109.50 (2 C, C-4'', C-11''), 197.68 (*cis*-CO), 202.20 (*trans*-CO), 324.48 (*Yliden*-C) ppm.

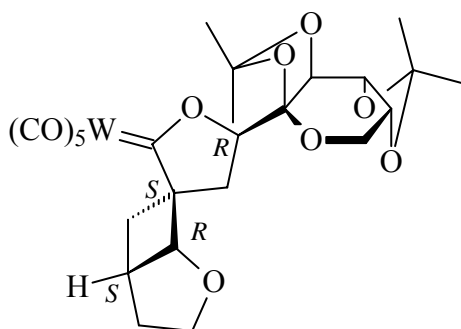
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2069.3 (m, A₁¹), 1982.5 (m, B), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 704.1 (35) [M⁺], 689.1 (25) [M⁺ - CH₃], 676.2 (6) [M⁺ - CO], 648.1 (27) [M⁺ - 2CO], 634.1 (51) [M⁺ - C₄H₆O], 619.1 (6) [M⁺ - C₄H₆O - CH₃], 578.1 (25) [M⁺ - C₄H₆O - 2CO], 550.1 (93) [M⁺ - C₄H₆O - 3CO], 522.1 (28) [M⁺ - C₄H₆O - 4CO], 494.1 (23) [M⁺ - C₄H₆O - 5CO], 464.1 (8) [M⁺ - C₄H₆O - 5CO - CH₂O], 381.2 (37)

[MH⁺ - W(CO)₅], 380.2 (61) [M⁺ - W(CO)₅], 365.2 (83) [M⁺ - W(CO)₅ - CH₃], 229.1 (55) [Zuckerrest], 179.1 (45), 171.1 (100) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 149.1 (40), 143.1 (30), 97.1 (30), 95.1 (31), 83.1 (27), 81.1 (26), 69.1 (30) [C₄H₅O⁺], 57.1 (30) [C₃H₅O⁺], 55.1 (31) [C₃H₃O⁺].

HR-MS: **ber.: 702.1063 für [M⁺]; C₂₅H₂₈O₁₂¹⁸²W**
gef.: 702.1058.

[45]b: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₅H₂₈O₁₂W
Molare Masse: 704.34 g/mol
R_f-Wert: 0.21 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.93 (dd, ²J = 13.17 Hz, ³J = 5.64 Hz, 1 H, H-6'), 1.02 (ddpt, ²J = 12.43 Hz, ³J = 5.64 Hz, ³J = 1.18 Hz, 1 H, H-4'a), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.29 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (ddpt, ²J = 12.54 Hz, ³J = 10.64 Hz, ³J = 7.98 Hz, 1 H, H-4'b), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.52 (dd, ²J = 13.49 Hz, ³J = 8.17 Hz, 1 H, H-4a), 2.67 (ddd, ²J = 13.17 Hz, ³J = 9.15 Hz, ⁴J = 2.27 Hz, 1 H, H-6'b), 2.79 (dd, ²J = 13.49 Hz, ³J = 8.04 Hz, 1 H, H-4b), 3.29-3.36 (m, 1 H, H-5'), 3.34 (ddd, ³J = 10.61 Hz, ²J = 9.24 Hz, ³J = 5.74 Hz, 1 H, H-3'a), 3.61 (d, ²J = 12.07 Hz, 1 H, H-8'a), 3.70-3.73 (m, 1 H, H-8'b), 3.71 (dd, ³J = 7.66 Hz, ³J = 1.69 Hz, 1 H, H-9'), 3.74 (ddd, ²J = 9.21 Hz, ³J = 7.91 Hz, ³J = 1.43 Hz, 1 H, H-3'b), 4.38 (dd, ³J = 7.66 Hz, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-1'), 4.89 (d, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-2'), 5.05 (dd, ³J = 6.10 Hz, ⁴J = 2.47 Hz, 1 H, H-1'), 5.08 (pt, ³J = 8.17 Hz, 1 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.87, 26.11, 26.33, 26.48$ (4 C, 4 x CH_3), 29.51 (C-4), 31.50 (C-4'), 35.81 (C-6'), 36.65 (C-5'), 62.03 (C-8''), 68.86 (C-3'), 70.31 (C-1''), 70.96 (C-9''), 71.15 (C-2''), 76.21 (C-5), 81.71 (C-1'), 96.66 (C-3), 101.70 (C-6''), 109.01, 109.53 (2 C, C-4'', C-11''), 197.66 (*cis*-CO), 202.12 (*trans*-CO), 324.47 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1982.5 (m, B), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

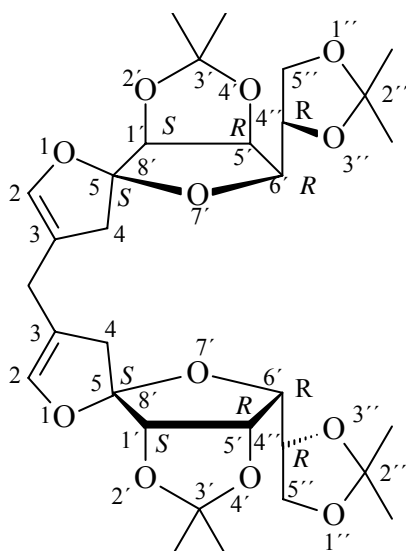
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 704.0 (7) [M^+], 689.0 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 676.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 648.0 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 634.0 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$], 619.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - \text{CH}_3$], 578.0 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 2\text{CO}$], 550.0 (41) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 3\text{CO}$], 522.0 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 4\text{CO}$], 494.0 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 5\text{CO}$], 464.0 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 418.0 (3) [$\text{M}^+ - \text{Zuckerrest} - 2\text{CO}$], 380.2 (25) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 365.2 (5) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 229.2 (72) [Zuckerrest], 179.1 (31), 171.2 (100) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 143.2 (21), 81.2 (18), 59.2 (12).

HR-MS: *ber.:* 702.1063 für [M^+]; $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{12}^{182}\text{W}$
gef.: 702.1058.

5.6.13 **Bis{(5*S*,1'*S*,5'*R*,6'*R*,4''*R*)-3',3'-dimethyl-6'-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclopent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',5-oxacyclopent-2-en-3-yl]}methan [46]**

Durchführung: Variante 6-C
Reaktionsdauer: 5 min bei Zugabe von *tert*-Butylvinylether
25 min bei Zugabe von *n*-Butylvinylether
35 min bei Zugabe von 2,3-Dihydrofuran
PE:TBME: 1:1

Bei Zugabe von *tert*-Butylvinylether erhält man 70 mg (0.12 mmol, 23%), von *n*-Butylvinylether 76 mg (0.13 mmol, 25%) und von 2,3-Dihydrofuran 213 mg (0.35 mmol, 70%) eines gelben Feststoffes.



Summenformel: C₃₁H₄₄O₁₂

Molare Masse: 608.68 g/mol

R_f-Wert: 0.48 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.29 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.34 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.41 (s, 6 H, 2 x CH₃), 2.45-2.49 (m, 2 H, *Methylenbrücke*), 2.59 (ddpt, ²J = 17.09 Hz, ⁴J = 1.81 Hz, ⁴J = 0.91 Hz, 2 H, 2 x H-4a), 3.07 (ddpt, ²J = 17.05 Hz, ⁴J = 2.45 Hz, ⁴J = 1.20 Hz, 2 H, 2 x H-4b), 4.08 (dd, ²J = 8.58 Hz, ³J = 6.40 Hz, 2 H, 2 x H-5''a), 4.14 (dd, ²J = 8.45 Hz, ³J = 5.63 Hz, 2 H, 2 x H-5''b), 4.22 (dd, ³J = 7.30 Hz, ³J = 3.58 Hz, 2 H, 2 x H-6'), 4.45 (d, ³J = 5.76 Hz, 2 H, 2 x H-1'), 4.55 (ddd, ³J = 7.10 Hz, ³J = 6.34 Hz, ³J = 5.82 Hz, 2 H, 2 x H-4'), 4.56 (dd, ³J = 5.76 Hz, ³J = 3.46 Hz, 2 H, 2 x H-5'), 5.95 (dpt (⁴J = 4.97 Hz, ⁴J = 1.54 Hz, 2 H, 2 x H-2) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.13 (*Methylenbrücke*), 24.65, 25.62, 26.12, 27.03 (8 C, 4 x 2 CH₃), 37.68 (2 C, 2 x C-4), 67.28 (2 C, 2 x C-5'), 73.44 (2 C, 2 x C-4'), 80.38 (2 C, 2 x C-4'), 80.73 (2 C, 2 x C-6'), 85.19 (2 C, 2 x C-1'), 109.05, 112.18, 112.45, 117.59 (8 C, 2 x C-3, 2 x C-5, 2 x C-3', 2 x C-2'), 139.09 (2 C, 2 x C-2) ppm.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 608 (42) [M⁺], 593 (100) [M⁺ - CH₃], 539 (10), 481 (5), 419 (29), 379 (3), 232 (12), 141 (24), 101 (66), 85 (9), 59 (16).

5.6.14 (1*R*/5*S*,4*S*/*R*,7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(dimethylethoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [47]a/b

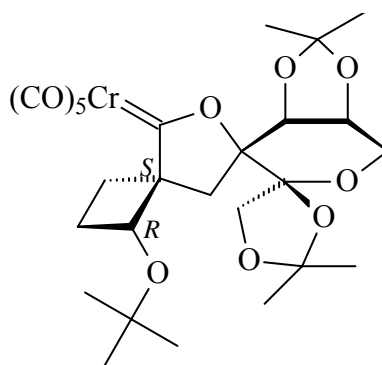
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 90 min

PE:TBME: 1:1

Man erhält 271 mg (0.45 mmol, 90%) eines orangefarbenen Öls. Die Trennung der Diastereomere [47]a und [47]b (Verhältnis: 66.5 : 33.5) erfolgt über HPLC. Von [47]b werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[47]a: gelb-oranges Öl



Summenformel: C₂₇H₃₄CrO₁₂

Molare Masse: 602.56 g/mol

R_f-Wert: 0.87 (PE/TBME 1:1)

0.57 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.01 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.15 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.60 (dpt, ²J = 10.83 Hz, ³J = 10.83 Hz, ³J = 2.12 Hz, 1 H, H-3a), 1.75 (dpq, ²J = 10.70 Hz, ³J = 10.70 Hz, ³J = 8.54 Hz, 1 H, H-2a), 2.25 (dddd, ²J = 10.95 Hz, ³J = 8.84 Hz, ³J = 7.10 Hz, ³J = 1.99 Hz, 1 H, H-2b), 2.29 (d, ²J = 12.91 Hz, 1 H, H-8a), 2.35 (d, ²J = 12.82 Hz, 1 H, H-8b), 2.93 (ddd, ²J = 11.32 Hz, ³J = 11.13 Hz, ³J = 8.74 Hz, 1 H, H-3b), 3.48 (dd, ²J = 13.21 Hz, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-2'a), 3.63 (dd, ²J = 13.11 Hz, ³J = 1.89 Hz, 1 H, H-2'b), 3.94 (dpt, ³J = 6.85 Hz, ³J = 2.36 Hz, 1 H, H-1'), 4.36 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'a), 4.49 (d, ³J = 7.05 Hz, 1 H, H-6'), 4.89 (pt, ³J = 7.60 Hz, 1 H, H-1), 5.11 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

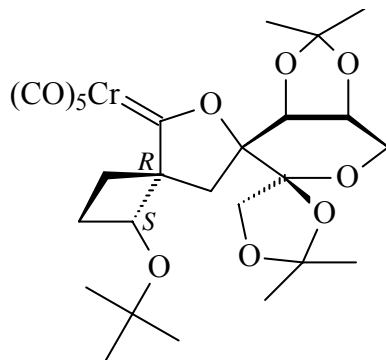
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.28, 25.54, 26.59, 26.69$ (4 C, 4 x CH_3), 27.75 (C-3), 28.31 (3 C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.06 (C-2), 32.41 (C-8), 64.46 (C-2'), 69.96 (C-1), 73.17 (C-5''), 73.99 (C-9'), 75.12 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 77.65 (C-6'), 80.63 (C-4), 103.46, 105.04, 110.36, 111.12 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2''), 216.84 (*cis*-CO), 223.03 (*trans*-CO), 347.51 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1992.1 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1953.6 (vs, E), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.0 (2) [M^+], 587.1 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 502.1 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 490.1 (3) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 487.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CH}_3$], 462.1 (9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 446.1 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 434.1 (4), 418.0 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 406.1 (4), 390.1 (35) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 84.1 (100), 57.2 (56) [C_4H_9^+].

HR-MS: **ber.: 602.1455 für [M^+]**
gef.: 602.1454.

[47]b: gelber Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 602.56 g/mol
R_f-Wert: 0.90 (PE/TBME 1:1)
0.62 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.12 (s, 12 H, 1 x CH₃ und C(CH₃)₃), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.51 (d, ²J = 13.91 Hz, 1 H, H-8a), 1.53-1.58 (m, 1 H, H-3a), 1.60 (s, 3 H, CH₃), 1.78 (pqui, ²J = 9.78 Hz, ³J = 9.78 Hz, 1 H, H-2a), 2.23 (dddd, ²J = 10.15 Hz, ³J = 8.73 Hz, ³J = 7.66 Hz, ³J = 1.70 Hz, 1 H, H-2b), 2.59 (dpt, ²J = 10.93 Hz, ³J = 10.93 Hz, ³J = 8.81 Hz, 1 H, H-3b), 3.04 (d, ²J = 13.91 Hz, 1 H, H-8b), 3.84 (m, 1 H, H-1'), 3.88 (dd, ²J = 12.72 Hz, ³J = 4.27 Hz, 1 H, H-2'a), 3.96 (d, ³J = 6.26 Hz, 1 H, H-7'), 4.03 (d, ²J = 9.24 Hz, 1 H, H-5''a), 4.05 (d, ²J = 9.24 Hz, 1 H, H-5''b), 4.13 (dd, ²J = 12.77 Hz, ³J = 1.34 Hz, 1 H, H-2'b), 5.29 (pt, ³J = 7.55 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 24.90, 26.14, 26.80, 27.23 (4 C, 4 x CH₃), 28.53 (3 C, C(CH₃)₃), 30.42 (C-3), 32.17 (C-2), 33.41 (C-8), 61.38 (C-2'), 69.14 (C-1), 71.14 (C-9'), 72.37 (C-5''), 75.13 (C(CH₃)₃), 75.86 (C-6'), 79.73 (C-4), 103.47, 105.74, 109.84, 112.96 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2''), 216.89 (*cis*-CO), 222.92 (*trans*-CO), 348.09 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2063.5 (m, A₁¹), 1990.2 (w, B), 1959.4 (s, sh), 1951.6 (vs, E), 1922.7 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.0 (1) [M⁺], 587.1 (1) [M⁺ - CH₃], 502.0 (3) [M⁺ - C₆H₁₂O], 490.0 (2) [M⁺ - 4CO], 487.0 (2) [M⁺ - C₆H₁₂O - CH₃], 462.1 (4) [M⁺ - 5CO], 446.0 (1) [M⁺ - C₆H₁₂O - 2CO], 434.1 (3), 418.0 (5) [M⁺ - C₆H₁₂O - 3CO], 390.1 (10) [M⁺ - C₆H₁₂O - 4CO], 362.1 (2) [M⁺ - C₆H₁₂O - 5CO], 321.2 (10), 84.1 (100), 57.2 (23) [C₄H₉⁺].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M⁺]
gef.: 602.1452.

5.6.15 (1*R*/5*S*/7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-*n*-butoxy-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [48]a/b

Durchführung: Variante 6-A

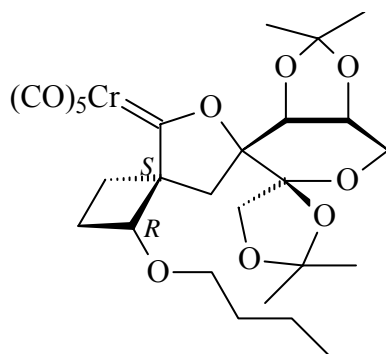
Reaktionsdauer: 4 h

PE:TBME: 2:1

Man erhält 270 mg (0.45 mmol, 90%) eines gelben Feststoffs. Die Trennung der Diastereomere [48]a und [48]b (Verhältnis: 62.5 : 37.5) erfolgt mittels einer zweiten Säulenchromatographie mit PE/TBME (4:1) als Eluent.

Von [48]a werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[48]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄CrO₁₂

Molare Masse: 602.56 g/mol

R_f-Wert: 0.83 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.86 (t, ³J = 7.35 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.29-1.36 (m, 2 H, H-3'''a/b), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.46-1.53 (m, 2 H, H-2'''a/b), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.61 (dpt, ²J = 10.83 Hz, ³J = 10.83 Hz, ³J = 1.72 Hz, 1 H, H-3a), 1.85 (dpq, ²J = 10.85 Hz, ³J = 10.85 Hz, ³J = 8.92 Hz, 1 H, H-2a), 1.98 (d, ²J = 13.81 Hz, 1 H, H-8a), 2.32 (ddpt, ²J = 11.39 Hz, ³J = 8.18 Hz, ³J = 2.05 Hz, 1 H, H-2b), 2.39 (d, ²J = 13.71 Hz, 1 H, H-8b), 2.73 (dpt, ²J = 11.23 Hz, ³J = 11.23 Hz, ³J = 8.51 Hz, 1 H, H-3b), 3.16 (dpt, ²J = 8.94 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-1'''a), 3.24 (dpt, ²J = 8.94 Hz, ³J = 6.61 Hz, 1 H, H-1'''b), 3.70 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 3.73 Hz, 1 H, H-2'a), 3.81 (ddd, ³J = 6.51 Hz, ³J = 3.78 Hz, ³J = 1.59 Hz, 1 H, H-1'), 3.94 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 1.54 Hz, 1 H,

H-2'b), 4.03 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''a), 4.05 (d, $^3J = 6.56$ Hz, 1 H, H-6'), 4.08 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''b), 4.82 (pt, $^3J = 8.30$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.10$ (C-4'''), 19.53 (C-3'''), 25.06 (2 C, 2 x CH_3), 26.53, 26.78 (2 C, 2 x CH_3), 27.50 (C-2), 29.36 (C-3), 32.10 (C-2'''), 32.33 (C-8), 62.51 (C-2'), 69.20 (C-1'''), 71.97 (C-1'), 72.68 (C-5'''), 76.10 (C-6'), 77.79 (C-1), 79.76 (C-4), 103.35, 105.21, 110.22, 111.88 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 216.80 (*cis*-CO), 223.06 (*trans*-CO), 347.94 (*Yliden*-C) ppm.

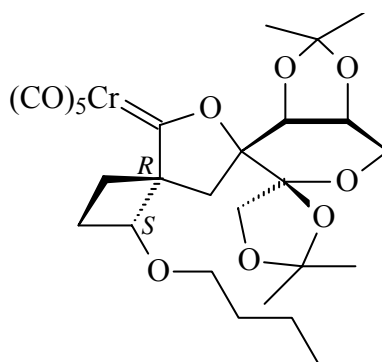
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1990.2 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1949.7 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 601.9 (17) [M^+], 587.0 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 574.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 546.0 (84) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 518.1 (5) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 502.0 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 490.1 (18) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 462.0 (97) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 418.0 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 390.1 (95) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 362.0 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 321.1 (90), 244.1 (45), 188.0 (38), 141.1 (39), 84.1 (43), 56.2 (66), 43.1 (100) [C_3H_7^+].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M^+]

gef.: 602.1456.

[48]b: gelber Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{CrO}_{12}$

Molare Masse: 602.56 g/mol

R_f -Wert: 0.70 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.86 (t, ³J = 7.38 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.32-1.38 (m, 2 H, H-3''a/b), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.43 (d, ²J = 14.01 Hz, 1 H, H-8a), 1.45-1.54 (m, 3 H, H-3a, H-2''a/b), 1.49 (s, 3 H, CH₃), 1.82 (ddpt, ²J = 10.87 Hz, ³J = 10.87 Hz, ³J = 10.25 Hz, ³J = 8.56 Hz, 1 H, H-2a), 2.32 (dddd, ²J = 11.10 Hz, ³J = 8.49 Hz, ³J = 7.55 Hz, ³J = 2.24 Hz, 1 H, H-2b), 2.49 (ddd, ²J = 11.30 Hz, ³J = 11.05 Hz, ³J = 8.57 Hz, 1 H, H-3b), 2.90 (d, ²J = 13.91 Hz, 1 H, H-8b), 3.28 (dpt, ²J = 9.14 Hz, ³J = 6.36 Hz, 1 H, H-1''a), 3.31 (dpt, ²J = 9.11 Hz, ³J = 6.46 Hz, 1 H, H-1''b), 3.77 (dd, ²J = 12.57 Hz, ³J = 4.22 Hz, 1 H, H-2'a), 3.81 (ddd, ³J = 6.61 Hz, ³J = 4.12 Hz, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-1'), 3.94 (d, ³J = 6.56 Hz, 1 H, H-6'), 3.98 (dd, ²J = 12.52 Hz, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-2'b), 4.16 (d, ²J = 9.54 Hz, 1 H, H-5'a), 4.28 (d, ²J = 9.54 Hz, 1 H, H-5'b), 5.09 (ddd, ³J = 8.32 Hz, ³J = 7.67 Hz, ⁴J = 0.67 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 13.99 (C-4''), 19.57 (C-3''), 24.84, 25.86, 26.55, 27.07 (4 C, 4 x CH₃), 27.48 (C-2), 29.70 (C-3), 32.05, 33.62 (2 C, C-8, C-2''), 62.39 (C-2'), 68.74 (C-111), 71.81 (C-1'), 72.34 (C-5'), 76.09, 76.43 (2 C, C-1, C-6'), 79.08 (C-4), 102.47, 105.51, 110.35, 112.24 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'), 216.34 (*cis*-CO), 223.00 (*trans*-CO), 347.53 (*Yliden*-C) ppm

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2063.5 (m, A₁¹), 1990.2 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 602.0 (5) [M⁺], 587.0 (6) [M⁺ - CH₃], 546.0 (2) [M⁺ - 2CO], 518.1 (4) [M⁺ - 3CO], 502.1 (10) [M⁺ - C₆H₁₂O], 490.2 (40) [M⁺ - 4CO], 462.1 (62) [M⁺ - 5CO], 418.0 (21) [M⁺ - C₆H₁₂O - 3CO], 390.1 (91) [M⁺ - C₆H₁₂O - 4CO], 362.1 (18) [M⁺ - C₆H₁₂O - 5CO], 321.2 (100), 244.0 (50), 188.0 (45), 149.2 (60), 57.2 (78) [C₄H₉⁺].

HR-MS: *ber.:* 602.1455 für [M⁺]
gef.: 602.1441.

5.6.16 **(1*R*/5*S*,4*S*/*R*,7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-ethoxy-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [49]a/b**

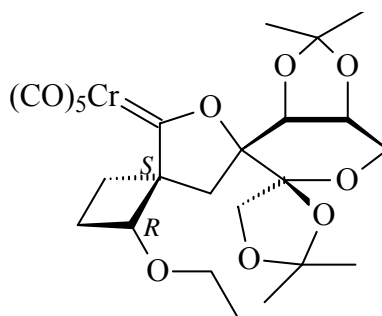
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 7 h

PE:TBME: 3:1

Das Laufverhalten der beiden Diastereomere im für die Säulenchromatographie verwendeten Eluent ist so unterschiedlich, daß eine vollständige Diastereomerentrennung bereits während dieses Reinigungsprozesses stattfindet. Man erhält die beiden Diastereomere [49]a und [49]b, welche beide orange, hochviskose Öle darstellen, im Verhältnis 67.5 : 32.5 in eine Gesamtausbeute von 261 mg (0.46 mmol, 91%).

[49]a:



Summenformel: C₂₅H₃₀CrO₁₂

Molare Masse: 574.50 g/mol

R_f-Wert: 0.82 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (t, ³J = 6.90 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.08 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.60 (dpt, ²J = 10.83 Hz, ³J = 10.83 Hz, ³J = 1.72 Hz, 1 H, H-3a), 1.83 (dpq, ²J = 10.76 Hz, ³J = 10.76 Hz, ³J = 9.07 Hz, 1 H, H-2a), 1.97 (d, ²J = 13.71 Hz, 1 H, H-8a), 2.30 (ddpt, ²J = 11.23 Hz, ³J = 8.22 Hz, ³J = 2.04 Hz, 1 H, H-2b), 2.41 (d, ²J = 13.71 Hz, 1 H, H-8b), 2.74 (dpt, ²J = 11.23 Hz, ³J = 11.23 Hz, ³J = 8.44 Hz, 1 H, H-3b), 3.17 (dq, ²J = 8.92 Hz, ³J = 6.89 Hz, 1 H, OCHHCH₃), 3.21 (dq, ²J = 8.87 Hz, ³J = 7.07 Hz, 1 H, OCHHCH₃), 3.72 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 3.83 Hz, 1 H, H-2'a), 3.80 (ddd, ³J = 6.36 Hz, ³J = 3.83 Hz, ³J = 1.49 Hz, 1 H, H-1'), 3.94 (dd,

$^2J = 13.01$ Hz, $^3J = 1.49$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.05 (d, $^3J = 6.26$ Hz, 1 H, H-6'), 4.06 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''a), 4.10 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''b), 4.79 (pt, $^3J = 8.20$ Hz, 1H, H-1) ppm.

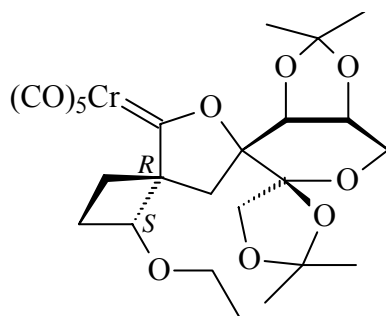
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.01$ (OCH_2CH_3), 24.99, 25.08, 26.62, 26.68 (4 C, 4 x CH_3), 27.57 (C-2), 29.25 (C-3), 32.32 (C-8), 62.58 (C-2'), 64.74 (CH_2CH_3), 71.96 (C-1'), 2.66 (C-5''), 76.09 (C-6'), 77.66 (C-1), 79.85 (C-4), 103.29, 105.21, 110.20, 111.86 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2''), 216.78 (*cis*-CO), 223.05 (*trans*-CO), 347.85 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1990.2 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1949.7 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.1 (17) [M^+], 559.1 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 531.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$], 502.0 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$], 462.1 (27) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 434.2 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 418.0 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 3\text{CO}$], 390.2 (69) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 4\text{CO}$], 362.1 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O} - 5\text{CO}$], 293.2 (50), 288.2 (50), 244.1 (50), 188.1 (47), 141.1 (19), 85.1 (21), 72.1 (27), 59.2 (20).

HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M^+]
gef.: 574.1143.

[49]b:



Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 574.50 g/mol
 R_f -Wert: 0.66 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (t, ³J = 6.97 Hz, 3 H, OCH₂CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.31 (s, 3 H, CH₃), 1.39 (d, ²J = 13.74 Hz, 1 H, H-8a), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.44-1.49 (m, 1 H, H-3a), 1.48 (s, 3 H, CH₃), 1.83 (ddpt, ²J = 10.95 Hz, ³J = 10.54 Hz, ³J = 8.68 Hz, 1 H, H-2a), 2.31 (dddd, ²J = 11.13 Hz, ³J = 8.63 Hz, ³J = 7.62 Hz, ³J = 2.31 Hz, 1 H, H-2b), 2.50 (dpt, ²J = 11.20 Hz, ³J = 11.20 Hz, ³J = 8.57 Hz, 1 H, H-3b), 2.90 (d, ²J = 13.93 Hz, 1 H, H-8b), 3.24 (dpq, ²J = 9.16 Hz, ³J = 7.01 Hz, 1 H, CHHCH₃), 3.29 (dq, ²J = 9.14 Hz, ³J = 6.97 Hz, 1 H, CHHCH₃), 3.74 (dd, ²J = 12.72 Hz, ³J = 4.11 Hz, 1 H, H-2'a), 3.79 (ddd, ³J = 6.71 Hz, ³J = 3.40 Hz, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-1'), 3.92 (d, ³J = 6.73 Hz, 1 H, H-6'), 3.95 (dd, ²J = 12.76 Hz, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-2'b), 4.17 (d, ²J = 9.80 Hz, 1 H, H-5'a), 4.32 (d, ²J = 9.82 Hz, 1 H, H-5'b), 5.06 (dd, ³J = 8.32 Hz, ³J = 7.85 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 15.14 (OCH₂CH₃), 24.82, 25.87, 26.49, 27.00 (4 C, 4 x CH₃), 27.58 (C-2), 29.76 (C-3), 33.58 (C-8), 62.48 (C-2'), 64.48 (OCH₂CH₃), 71.97 (C-1'), 72.40 (C-5''), 76.06, 76.58 (C-1, C-6'), 79.18 (C-4), 102.49, 105.41, 110.44, 112.12 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 216.83 (*cis*-CO), 223.01 (*trans*-CO), 347.48 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2063.5 (m, A₁¹), 1992.1 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.0 (1) [M⁺], 559.0 (1) [M⁺ - CH₃], 546.0 (1) [M⁺ - CO], 518.0 (1) [M⁺ - 2CO], 501.9 (2) [M⁺ - C₄H₈O], 462.1 (9) [M⁺ - 4CO], 434.1 (8) [M⁺ - 5CO], 418.0 (3) [M⁺ - C₄H₈O - 3CO], 406.0 (2), 382.1 (17) [M⁺ - Cr(CO)₅], 367.1 (22) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 293.1 (100), 242.1 (20), 184.1 (40), 149.1 (71), 141.1 (43), 57.2 (44) [C₄H₉⁺].

HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M⁺]
gef.: 574.1150.

5.6.17 (3*R*,5*S*/*R*,1'*R*/*S*,5'*S*/*R*,1''*R*,4''*S*,6''*R*)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}chrom(0) [50]a/b

Durchführung: Variante 6-A

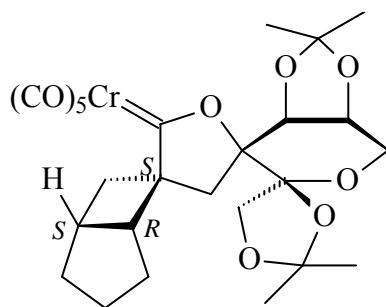
Reaktionsdauer: 3.5 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 183 mg (0.32 mmol, 64%) eines orange-gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [50]a und [50]b (Verhältnis: 56 : 44) erfolgt über HPLC.

Von [50]a werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[50]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₅H₂₈CrO₁₂

Molare Masse: 572.49 g/mol

R_f-Wert: 0.32 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.02-1.08 (m, 1 H, H-4'a), 1.05 (s, 3 H, CH₃), 1.16 (dd, ²J = 13.66 Hz, ³J = 5.58 Hz, 1 H, H-6'a), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.34-1.39 (m, 1 H, H-4'b), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.43 (s, 3 H, CH₃), 1.96 (d, ²J = 13.28 Hz, 1 H, H-4a), 2.08 (d, ²J = 13.27 Hz, 1 H, H-4b), 3.15 (ddd, ²J = 13.58 Hz, ³J = 9.16 Hz, ⁴J = 2.14 Hz, 1 H, H-6'b), 3.31 (dpt, ²J = 9.62 Hz, ³J = 9.62 Hz, ³J = 5.90 Hz, 1 H, H-3'a), 3.36-3.42 (m, 1 H, H-5'), 3.60 (dd, ²J = 2.97 Hz, ³J = 3.51 Hz, 1 H, H-2'a), 3.72 (dpt, ²J = 8.47 Hz, ³J = 8.47 Hz, ³J = 1.98 Hz, 1 H, H-3'b), 3.76 (dd, ²J = 12.97 Hz, ³J = 2.60 Hz, 1 H, H-2'b), 3.82 (dpt, ³J = 6.41 Hz, ³J = 6.41 Hz, ³J = 3.16 Hz, 1 H, H-1'), 4.06 (d, ³J = 6.71 Hz, 1 H, H-6'), 4.24 (d, ²J = 9.91 Hz, 1 H, H-5''a), 4.59 (d, ²J = 9.92 Hz, 1 H, H-5''b), 4.82 (dd, ³J = 6.11 Hz, ⁴J = 1.99 Hz, 1 H, H-1') ppm.

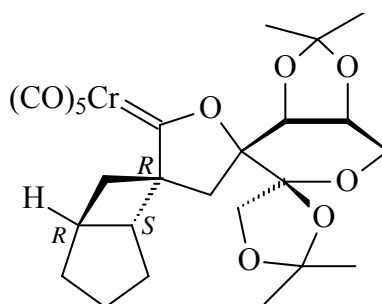
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.89, 25.38, 26.62, 26.74$ (4 C, 4 x CH_3), 31.62 (C-4'), 34.37 (C-4), 34.98 (C-6'), 36.51 (C-5'), 63.68 (C-2''), 69.03 (C-3'), 72.64 (C-5'''), 72.80 (C-1''), 76.14 (C-5), 76.77 (C-6''), 81.50 (C-1'), 102.28, 105.03, 110.93, 110.99 (4 C, C-3, 4'', C-8'', C-2'''), 216.71 (*cis*-CO), 222.84 (*trans*-CO), 348.47 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1990.2 (w, B), 1961.3 (s, sh), 1951.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 571.9 (42) [M^+], 556.9 (23) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 501.9 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$], 487.9 (12) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 459.9 (68) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 432.0 (87) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 417.9 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 3\text{CO}$], 390.0 (94) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O} - 4\text{CO}$], 381.1 (24), 360.0 (34), 291.1 (66), 286.1 (63), 269.0 (37), 258.0 (65), 188.1 (59), 70.1 (100) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$].

HR-MS: *ber.:* 572.0986 für [M^+]
gef.: 572.1010.

[50]b: oranges Öl



Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 572.49 g/mol
 R_f -Wert: 0.43 (PE/TBME 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.05\text{-}1.13$ (m, 2 H, H-4'a, H-6'a), 1.12 (s, 3 H, CH_3), 1.30 (d, 1 H, $^2\text{J} = 13.94$ Hz, H-4a), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.36-1.42 (m, 1 H, H-4'b), 1.38 (s, 3 H, CH_3), 1.55 (s, 3 H, CH_3), 2.72 (d, $^2\text{J} = 13.78$ Hz, 1 H, H-4b), 3.02 (dd, $^2\text{J} = 12.42$ Hz, $^3\text{J} = 10.02$ Hz, 1 H, H-6'b), 3.31-3.38 (m, 1 H, H-5'), 3.39 (dpt, $^2\text{J} = 9.22$ Hz, $^3\text{J} = 9.22$ Hz, $^3\text{J} = 6.52$ Hz, 1 H, H-3'a), 3.76 (dpt, $^2\text{J} = 8.54$ Hz, $^3\text{J} = 8.54$ Hz, $^3\text{J} = 1.55$ Hz, 1 H, H-3'b), 3.79-

3.86 (m, 2 H, H-1'', H-2''a), 3.92 (d, $^3J = 6.09$ Hz, 1 H, H-6''), 4.03 (d, $^2J = 9.14$ Hz, 1 H, H-5''a), 4.05 (d, $^2J = 10.74$ Hz, 1 H, H-2''), 4.15 (d, $^2J = 9.30$ Hz, 1 H, H-5''b), 5.12 (d, $^3J = 5.77$ Hz, 1 H, H-1') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.92, 26.03, 26.45, 27.02$ (4 C, 4 x CH_3), 31.87 (C-4'), 35.69 (C-4), 36.69 (C-5'), 37.62 (C-6'), 61.89 (C-2''), 69.19 (C-3'), 71.53 (C-1''), 72.27 (C-5'''), 75.50 (C-5), 76.08 (C-6''), 81.35 (C-1'), 102.82, 105.26, 110.16, 112.51 (4 C, C-3, 4'', C-8'', C-2'''), 216.68 (*cis*-CO), 222.65 (*trans*-CO), 348

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1990.2 (w, B), 1959.4 (s, sh), 1949.7 (vs, E), 1926.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 571.9 (5) [M^+], 556.9 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 501.9 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$], 487.9 (2) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 459.9 (16) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 431.9 (8) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 381.1 (30) [$\text{MH}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 291.1 (18), 269.0 (58), 70.1 (100) [$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$].

HR-MS: ber.: 572.0986 für [M^+]
gef.: 572.0977.

5.6.18 (1*R*/5*S*/4*R*/7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(dimethylethoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [51]a/b

Durchführung: Variante 6-C

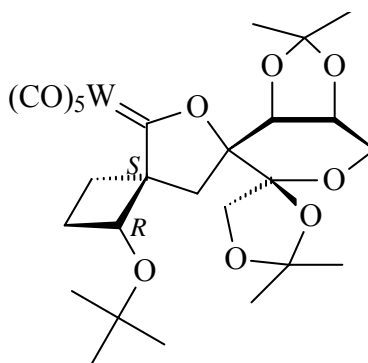
Reaktionsdauer: 5 min

PE:TBME: 2:1

Man erhält 114 mg (0.16 mmol, 31%) eines gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [51]a und [51]b (Verhältnis: 69 : 31) erfolgt über HPLC.

Von [51]b werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[51]a: gelbes Öl



Summenformel: C₂₇H₃₄O₁₂W
Molare Masse: 734.41 g/mol
R_f-Wert: 0.70 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.04 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.13 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.60 (dddd, ²J = 11.85 Hz, ³J = 9.90 Hz, ³J = 1.99 Hz, ⁴J = 0.67 Hz, 1 H, H-3a), 1.81 (ddpt, ²J = 11.05 Hz, ³J = 10.20 Hz, ³J = 8.54 Hz, 1 H, H-2a), 2.25 (d, ²J = 12.91 Hz, 1H, H-8a), 2.26 (dddd, ²J = 11.08 Hz, ³J = 8.64 Hz, ³J = 7.10 Hz, ³J = 2.24 Hz, 1 H, H-2b), 2.37 (d, ²J = 12.82 Hz, 1 H, H-8b), 2.80 (ddd, ²J = 11.65 Hz, ³J = 11.00 Hz, ³J = 8.57 Hz, 1 H, H-3b), 3.49 (dd, ²J = 13.21 Hz, ³J = 2.89 Hz, 1 H, H-2'a), 3.67 (dd, ²J = 13.21 Hz, ³J = 1.79 Hz, 1H, H-2'b), 3.88 (ddd, ³J = 6.95 Hz, ³J = 2.88 Hz, ³J = 1.79 Hz, 1 H, H-1'), 4.28 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'a), 4.42 (d, ³J = 6.85 Hz, 1 H, H-6'), 4.89 (ddd, ³J = 8.37 Hz, ³J = 7.28 Hz, ⁴J = 0.99 Hz, 1 H, H-1), 4.92 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

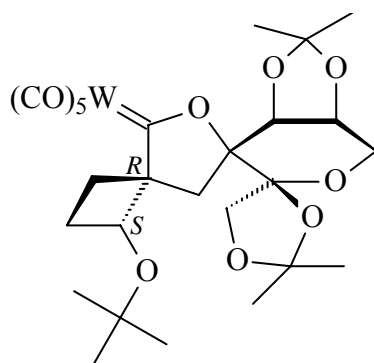
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 25.21, 25.37, 26.64, 26.76 (4 C, 4 x CH₃), 28.38 (3C, C(CH₃)₃), 28.48 (C-3), 31.70 (C-2), 31.92 (C-8), 64.06 (C-2'), 70.13 (C-1), 73.12 (C-5'), 73.72 (C-1'), 75.18 (C(CH₃)₃), 77.35 (C-6'), 82.10 (C-4), 104.34, 105.00, 110.58, 111.02 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'), 197.48 (*cis*-CO), 202.89 (*trans*-CO), 322.44 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1922.7 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.3 (16) $[M^+]$, 719.2 (9) $[M^+ - CH_3]$, 706.2 (2) $[M^+ - CO]$, 678.2 (2) $[M^+ - 2CO]$, 650.2 (1) $[M^+ - 3CO]$, 634.2 (4) $[M^+ - C_6H_{12}O]$, 606.2 (4) $[M^+ - C_6H_{12}O - CO]$, 594.2 (5) $[M^+ - 5CO]$, 578.1 (8) $[M^+ - C_6H_{12}O - 2CO]$, 564.1 (15), 550.1 (18) $[M^+ - C_6H_{12}O - 3CO]$, 522.1 (20) $[M^+ - C_6H_{12}O - 4CO]$, 494.1 (16) $[M^+ - C_6H_{12}O - 5CO]$, 464.1 (15) $[M^+ - C_6H_{12}O - 5CO - CH_2O]$, 406.0 (11) $[W(CO)_5C_5H_6O^+]$, 378.0 (25) $[W(CO)_4C_5H_6O^+]$, 350.0 (23) $[W(CO)_3C_5H_6O^+]$, 321.1 (30), 145.0 (30), 117.0 (32), 57.0 (58) $[C_4H_9^+]$.

HR-MS: *ber.:* 732.1532 für $[M^+]$; $C_{27}H_{34}O_{12}^{182}W$
gef.: 732.1521.

[51]b: gelber Feststoff



Summenformel: $C_{27}H_{34}O_{12}W$
Molare Masse: 734.41 g/mol
R_r-Wert: 0.73 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.13 (s, 3 H, CH_3), 1.13 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.37 (s, 3 H, CH_3), 1.55 (d, $^2J = 14.05$ Hz, 1H, H-8a), 1.60 (s, 3 H, CH_3), 1.60 (dddd, $^2J = 11.55$ Hz, $^3J = 9.70$ Hz, $^3J = 1.55$ Hz, $^4J = 0.46$ Hz, 1 H, H-3a), 1.83 (ddpt, $^2J = 11.02$ Hz, $^3J = 11.02$ Hz, $^3J = 9.82$ Hz, $^3J = 8.48$ Hz, 1 H, H-2a), 2.24 (dddd, $^2J = 11.02$ Hz, $^3J = 8.72$ Hz, $^3J = 6.71$ Hz, $^3J = 2.15$ Hz, 1 H, H-2b), 2.49 (dpt, $^2J = 11.21$ Hz, $^3J = 11.21$ Hz, $^3J = 8.53$ Hz, 1H, H-3b), 3.00 (d, $^2J = 14.05$ Hz, 1 H, H-8b), 3.80 (ddd, $^3J = 6.19$ Hz, $^3J = 4.35$ Hz, $^3J = 1.76$ Hz, 1 H, H-1'), 3.88 (dd, $^2J = 13.05$ Hz, $^3J = 4.35$ Hz, 1H, H-2'a), 3.96 (d, $^3J = 6.36$ Hz, 1 H, H-6'a), 4.00 (d, $^2J = 9.20$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.03 (d, $^2J = 9.20$ Hz, 1 H, H-5'b), 4.14 (dd, $^2J = 13.05$ Hz, $^3J = 1.76$ Hz, 1 H, H-2'b), 5.22 (ddd, ddd, $^2J = 8.28$ Hz, $^3J = 6.94$ Hz, $^4J = 0.59$ Hz, 1H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.06, 26.12, 26.76, 27.46$ (4 C, 4 x CH_3), 28.55 (3C, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30.61 (C-3), 31.92 (C-2), 32.81 (C-8), 61.01 (C-2'), 69.53 (C-1), 71.12 (C-1'), 72.50 (C-5'), 75.14 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 75.61 (C-6'), 80.75 (C-4), 104.10, 105.62, 109.82, 113.18 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'), 197.65 (*cis*-CO), 202.82 (*trans*-CO), 322.97 (Yliden-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2071.2$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1920.8 (vs, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.3 (11) [M^+], 719.3 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 706.3 (5) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 678.3 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 650.3 (2) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 634.2 (83) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 606.2 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CO}$], 594.3 (4) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 578.3 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 564.3 (11), 550.3 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 522.3 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 494.2 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO}$], 464.1 (12), 406.1 (9) [$\text{W}(\text{CO})_5\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 378.1 (25) [$\text{W}(\text{CO})_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 350.1 (25) [$\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 149.0 (58), 117.1 (46), 57.1 (100) [C_4H_9^+].

HR-MS: *ber.: 732.1532 für $[\text{M}^+]$; $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}^{182}\text{W}$*
gef.: 732.1526.

5.6.19 *(1R/S,4S/R,7R,1'R,4'S,6'R)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-1-(n-butoxy)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [52]a/b*

Durchführung: Variante 6-C

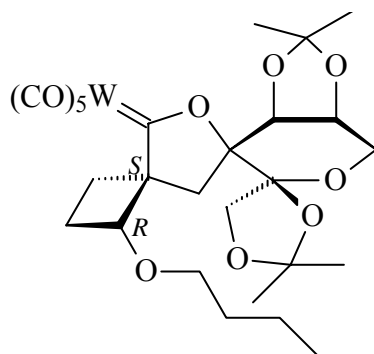
Reaktionsdauer: 5 min

PE:TBME: 2:1

Man erhält 88 mg (0.12 mmol, 24%) eines orangen Öls. Die Trennung der Diastereomere [52]a und [52]b (Verhältnis: 64.5 : 35.5) erfolgt über HPLC.

Von [52]a werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[52]a: oranger Feststoff



Summenformel: C₂₇H₃₄O₁₂W

Molare Masse: 734.41 g/mol

R_f-Wert: 0.74 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.88 (t, ³J = 7.40 Hz, 3 H, O(CH₂)₃CH₃), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.26 (s, 3 H, CH₃), 1.29-1.38 (m, 2 H, H-3''a/b), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.52 (s, 3 H, CH₃), 1.53 (ptpt, ³J = 7.80 Hz, ³J = 6.71 Hz, 2 H, H-2''a/b), 1.64 (dddd, ²J = 11.32 Hz, ³J = 10.56 Hz, ³J = 1.61 Hz, ⁴J = 0.82 Hz, 1 H, H-3a), 1.91 (ddpt, ²J = 11.15 Hz, ³J = 11.15 Hz, ³J = 10.15 Hz, ³J = 9.09 Hz, 1 H, H-2a), 1.97 (d, ²J = 13.81 Hz, 1 H, H-8a), 2.33 (ddpt, ²J = 11.44 Hz, ³J = 8.11 Hz, ³J = 1.90 Hz, 1 H, H-2b), 2.42 (d, ²J = 13.81 Hz, 1 H, H-8b), 2.66 (dpt, ²J = 11.25 Hz, ³J = 11.25 Hz, ³J = 8.41 Hz, 1 H, H-3b), 3.18 (dpt, ²J = 8.91 Hz, ³J = 6.71 Hz, 1 H, H-1''a), 3.28 (dpt, ²J = 8.94 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-1''b), 3.69 (dd, ²J = 12.91 Hz, ³J = 3.68 Hz, 1 H, H-2'a), 3.74 (ddd, ³J = 6.18 Hz, ³J = 3.70 Hz, ³J = 0.92 Hz, 1 H, H-1'), 3.96 (d, ²J = 9.93 Hz, 1 H, H-2'b), 3.96 (dd, ²J = 12.82 Hz, ³J = 0.99 Hz, 1 H, H-5'a), 4.04 (d, ³J = 6.16 Hz, 1 H, H-6'), 4.08 (d, ²J = 9.93 Hz, 1 H, H-5'b), 4.80 (ddd, ³J = 8.97 Hz, ³J = 7.87 Hz, ⁴J = 0.87 Hz, 1 H, H-1) ppm.

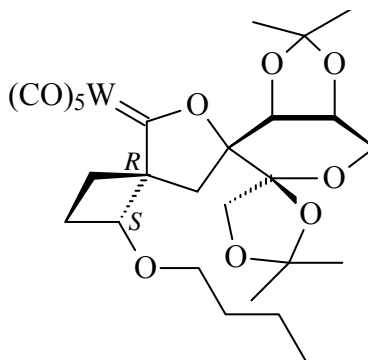
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 14.21 (C-4'''), 19.60 (C-3'''), 25.05, 25.24, 26.62, 26.94 (4 C, 4 x CH₃), 27.41 (C-2), 29.95 (C-3), 31.82 (C-8), 32.19 (C-2'''), 62.22 (C-2'), 69.32 (C-1'''), 71.87 (C-1'), 72.81 (C-5'''), 75.90 (C-6'), 78.50 (C-1), 80.81 (C-4), 103.87, 105.10, 110.17, 112.08 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 197.47 (*cis*-CO), 202.95 (*trans*-CO), 322.66 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1955.5 (vs, E), 1924.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.0 (4) [M^+], 719.0 (3) [$M^+ - CH_3$], 706.0 (2) [$M^+ - CO$], 678.0 (2) [$M^+ - 2CO$], 634.0 (22) [$M^+ - C_6H_{12}O$], 606.0 (2) [$M^+ - C_6H_{12}O - CO$], 578.0 (4) [$M^+ - C_6H_{12}O - 2CO$], 550.0 (6) [$M^+ - C_6H_{12}O - 3CO$], 522.0 (6) [$M^+ - C_6H_{12}O - 4CO$], 492.0 (6), 464.0 (5) [$M^+ - C_6H_{12}O - 5CO - CH_2O$], 352.0 (24), 321.1 (85), 296.0 (17) [$W(CO)_4^+$], 267.9 (38) [$W(CO)_3^+$], 240.0 (17) [$W(CO)_2^+$], 212.1 (15) [$W(CO)^+$], 184.1 (43) [W^+], 57.1 (100) [$C_4H_9^+$].

HR-MS: *ber.:* 732.1532 für [M^+]; $C_{27}H_{34}O_{12}^{182}W$
gef.: 732.1560.

[52]b: oranges Öl



Summenformel: $C_{27}H_{34}O_{12}W$
Molare Masse: 734.41 g/mol
 R_f -Wert: 0.61 (PE/TBME 2:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.87$ (t, $^3J = 7.30$ Hz, 3 H, $O(CH_2)_3CH_3$), 1.10 (s, 3 H, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.33-1.39 (m, 2 H, H-3''a/b), 1.36 (s, 3 H, CH_3), 1.47-1.53 (m, 2 H, H-2''a/b), 1.48 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8a), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 1.58 (pt, $^2J = 10.43$ Hz, $^3J = 10.43$ Hz, 1 H, H-3a), 1.79-1.88 (m, 1 H, H-2a), 2.29 (ddpt, $^2J = 10.71$ Hz, $^3J = 7.80$ Hz, $^3J = 1.57$ Hz, 1 H, H-2b), 2.38 (dpt, $^2J = 10.90$ Hz, $^3J = 10.90$ Hz, $^3J = 8.51$ Hz, 1 H, H-3b), 2.82 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8b), 3.28 (dpt, $^2J = 8.91$ Hz, $^3J = 6.53$ Hz, 1 H, H-1''a), 3.33 (dpt, $^2J = 9.14$ Hz, $^3J = 6.38$ Hz, 1 H, (H-1''b)), 3.74-3.82 (m, 2 H, H-1' und H-2'a), 3.93 (d, $^3J = 6.06$ Hz, 1 H, H-6'), 4.03 (d, $^2J = 12.42$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.11 (s, 2 H, H-5''a/b), 5.01 (pt, $^3J = 7.65$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.99$ (C-4'''), 19.56 (C-3'''), 24.97, 25.74, 26.55 (3 C, 3 x CH_3), 27.30 (C-2), 27.37 (CH_3), 29.60 (C-3), 32.08 (C-2'''), 33.16 (C-8), 61.77 (C-2'), 68.78 (C-1'''), 71.55 (C-1'), 72.51 (C-5'), 76.02 (C-6'), 76.65 (C-1), 80.16 (C-4), 103.05, 105.53, 110.16, 112.59 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 197.60 (*cis*-CO), 202.87 (*trans*-CO), 322.15 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2071.2$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1955.5 (vs, E), 1949.7 (s, sh), 1924.6 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 734.0 (13) [M^+], 719.0 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 706.0 (15) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 678.1 (4) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 650.0 (3) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 633.9 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$], 606.0 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - \text{CO}$], 578.0 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 2\text{CO}$], 550.0 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 3\text{CO}$], 521.9 (29) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 4\text{CO}$], 491.2 (24), 463.9 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 377.9 (31) [$\text{W}(\text{CO})_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 349.9 (23) [$\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 321.1 (79) [$\text{W}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 184.0 (23) [W^+], 145.0 (31), 117.0 (28).

HR-MS: *ber.:* 732.1532 für [M^+]; $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{12}^{182}\text{W}$
gef.: 732.1522.

5.6.20 (3*R*,5*S*/*R*,1'*R*/*S*,5'*S*/*R*,1''*R*,4''*S*,6''*R*)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2''''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[2-oxabicyclo[3.2.0]heptan-7',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}wolfram(0) [53]a/b

Durchführung: Variante 6-C

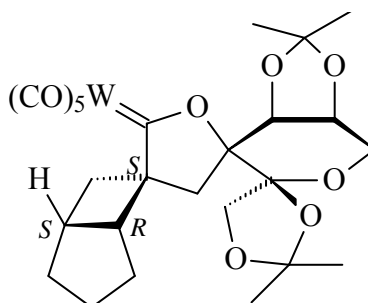
Reaktionsdauer: 10 min

PE:TBME: 2:1

Man erhält 88 mg (0.12 mmol, 24%) eines orangen, schaumigen Öls. Die Trennung der Diastereomere [53]a und [53]b (Verhältnis: 70 : 30) erfolgt über HPLC.

Von [53]b werden Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[53]a: oranges Öl



Summenformel: C₂₅H₂₈O₁₂W
Molare Masse: 704.34 g/mol
R_f-Wert: 0.51 (PE/TBME 1:1)
 0.23 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.03-1.07 (m, 1 H, H-4'a), 1.04 (s, 3 H, CH₃), 1.13 (dd, ²J = 13.66 Hz, ³J = 5.91 Hz, 1 H, H-6'a), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (ddpt, ²J = 12.55 Hz, ³J = 10.56 Hz, ³J = 7.82 Hz, 1 H, H-4'b), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.91 (d, ²J = 13.41 Hz, 1 H, H-4a), 2.13 (d, ²J = 13.31 Hz, 1 H, H-4b), 3.07 (ddd, ²J = 13.54 Hz, ³J = 9.06 Hz, ⁴J = 2.41 Hz, 1 H, H-6'b), 3.29 (ddd, ³J = 10.65 Hz, ²J = 8.97 Hz, ³J = 5.69 Hz, 1 H, H-3'a), 3.34-3.41 (m, 1 H, H-5'), 3.60 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 3.58 Hz, 1 H, H-2''a), 3.73 (ddd, ³J = 6.61 Hz, ³J = 3.63 Hz, ³J = 2.28 Hz, 1 H, H-1'), 3.74 (ddd, ²J = 9.11 Hz, ³J = 7.87 Hz, ³J = 1.42 Hz, 1 H, H-3'b), 3.78 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 2.19 Hz, 1 H, H-2''b), 4.03 (d, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-6''), 4.20 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'''a), 4.44 (d, ²J = 9.93 Hz, 1 H, H-5'''b), 4.80 (dd, ³J = 5.96 Hz, ⁴J = 2.38 Hz, 1 H, H-1') ppm.

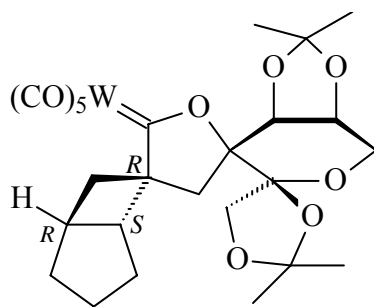
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 24.93, 25.26, 26.67, 26.86 (4 C, 4 x CH₃), 31.43 (C-4'), 34.11 (C-4), 35.50 (C-6'), 36.40 (C-5'), 63.25 (C-2''), 68.84 (C-3'), 72.53 (C-1''), 72.70 (C-5'''), 76.53 (C-6''), 76.87 (C-5), 81.61 (C-1'), 103.06, 105.05, 110.77, 111.22 (4 C, C-3, 4'', C-8'', C-2'''), 197.43 (*cis*-CO), 202.50 (*trans*-CO), 323.23 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1990.2 (w, B), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (vs, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 704.3 (21) [M^+], 689.2 (6) [$M^+ - CH_3$], 676.2 (4) [$M^+ - CO$], 648.3 (3) [$M^+ - 2CO$], 634.1 (100) [$M^+ - C_4H_6O$], 619.1 (7) [$M^+ - C_4H_6O - CH_3$], 606.1 (5) [$M^+ - C_4H_6O - CO$], 578.2 (8) [$M^+ - C_4H_6O - 2CO$], 550.1 (24) [$M^+ - C_4H_6O - 3CO$], 522.1 (42) [$M^+ - C_4H_6O - 4CO$], 494.1 (23) [$M^+ - C_4H_6O - 5CO$], 464.1 (26) [$M^+ - C_4H_6O - 5CO - CH_2O$], 436.0 (11) [$M^+ - C_4H_6O - 5CO - (CH_3)_2CO$], 406.0 (11), 378.0 (41) [$W(CO)_4C_5H_6O^+$], 349.9 (33) [$W(CO)_3C_5H_6O^+$], 291.1 (41), 267.9 (13) [$W(CO)_3^+$], 235.0 (17), 184.0 (23) [W^+], 171.0 (32), 145.0 (57), 128.0 (45), 117.0 (62), 114.9 (37), 90.9 (42), 59.0 (27).

HR-MS: *ber.:* 702.1063 für [M^+]; $C_{25}H_{28}O_{12}^{182}W$
gef.: 702.1065.

[53]b: gelber Feststoff



Summenformel: $C_{25}H_{28}O_{12}W$
Molare Masse: 704.34 g/mol
R_f-Wert: 0.48 (PE/TBME 1:1)
 0.21 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.05 (ddpt, 2J = 12.50 Hz, 3J = 5.91 Hz, 3J = 1.78 Hz, 1 H, H-4'a), 1.11 (dd, 2J = 13.44 Hz, 3J = 5.66 Hz, 1 H, H-6'a), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (d, 2J = 14.01 Hz, 1H, H-4a), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (ddpt, 2J = 12.65 Hz, 3J = 10.13 Hz, 3J = 8.13 Hz, 1 H, H-4'b), 1.55 (s, 3 H, CH₃), 2.69 (d, 2J = 13.91 Hz, 1 H, H-4b), 2.92 (ddd, 2J = 13.44 Hz, 3J = 9.11 Hz, 4J = 2.11 Hz, 1 H, H-6'b), 3.29-33.35 (m, 1 H, H-5'), 3.37 (ddd, 3J = 10.13 Hz, 2J = 9.26 Hz, 3J = 5.89 Hz, 1 H, H-3'a), 3.75-3.82 (m, 3 H, H-3'b, H-1'', H-2''a), 3.92 (d, 3J = 6.16 Hz, 1 H, H-6''), 3.98 (d, 2J = 9.44 Hz, 1 H, H-5'''a), 4.01-4.05 (m, 1 H, H-2''b), 4.12 (d, 2J = 9.34 Hz, 1 H, H-5'''b), 5.07 (dd, 3J = 6.11 Hz, 4J = 2.24 Hz, 1 H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 25.04, 25.94, 26.47, 27.22 (4 C, 4 x CH₃), 31.74 (C-4'), 35.31 (C-4), 36.50 (C-5'), 37.83 (C-6'), 61.62 (C-2''), 69.09 (C-3'), 71.51 (C-1''), 72.42 (C-5'''), 75.91 (C-6''), 76.03 (C-5), 81.86 (C-1'), 103.41, 105.17, 110.14, 112.66 (4 C, C-3, 4'', C-8'', C-2'''), 197.42 (*cis*-CO), 202.40 (*trans*-CO), 322.44 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1987.9 (w, B), 1955.5 (s, sh), 1949.7 (vs, E), 1924.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 704.2 (23) [M⁺], 689.2 (15) [M⁺ - CH₃], 676.2 (6) [M⁺ - CO], 648.2 (13) [M⁺ - 2CO], 634.1 (100) [M⁺ - C₄H₆O], 619.2 (7) [M⁺ - C₄H₆O - CH₃], 606.2 (8) [M⁺ - C₄H₆O - CO], 578.2 (14) [M⁺ - C₄H₆O - 2CO], 550.2 (43) [M⁺ - C₄H₆O - 3CO], 522.1 (41) [M⁺ - C₄H₆O - 4CO], 494.1 (39) [M⁺ - C₄H₆O - 5CO], 464.1 (33) [M⁺ - C₄H₆O - 5CO - CH₂O], 436.1 (15) [M⁺ - C₄H₆O - 5CO - (CH₃)₂CO], 406.1 (17), 378.1 (53) [W(CO)₄C₅H₆O⁺], 350.1 (52) [W(CO)₃C₅H₆O⁺], 322.1 (24) [W(CO)₂C₅H₆O⁺], 296.1 (28) [W(CO)₄⁺], 291.2 (65), 268.0 (43) [W(CO)₃⁺], 240.0 (21) [W(CO)₂⁺], 235.2 (28), 184.1 (39) [W⁺], 171.1 (37), 145.1 (77), 117.1 (68), 91.0 (53).

HR-MS: *ber.: 702.1063 für [M⁺]; C₂₅H₂₈O₁₂¹⁸²W*
gef.: 702.1055.

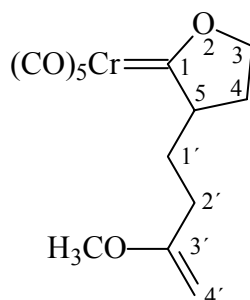
5.6.21 Pentacarbonyl[5-(3'-methoxybut-3'-enyl)-2-oxacyclopentyliden]-chrom(0) [54]

Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 20 h

PE:TBME: 3:1

Das Auftragen des aufzureinigende Reaktionsrückstandes auf das Kieselgel erfolgt, indem man diesen mit einigen ml des Eluents aufnimmt und in gelöster Form vorsichtig mittels einer Spritze in die chromatographische Säule injiziert. Man isoliert 164 mg (0.48 mmol, 95%) eines gelben Feststoffs.



Summenformel: $C_{14}H_{14}CrO_7$
Molare Masse: 346.26 g/mol
 R_f -Wert: 0.57 (PE/TBME 2:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.54 (ddpt, 2J = 12.48 Hz, 3J = 8.21 Hz, 3J = 12.48 Hz, 1 H, H-4a), 0.96 (ddpt, 2J = 12.58 Hz, 3J = 8.52 Hz, 3J = 6.92 Hz, 1 H, H-4b), 1.07 (dddd, 2J = 13.39 Hz, 3J = 11.50 Hz, 3J = 7.48 Hz, 3J = 4.92 Hz, 1 H, H-1'a), 1.78 (dpt, 2J = 14.17 Hz, 3J = 8.10 Hz, 1 H, H-2'a), 2.03 (ddd, 2J = 14.18 Hz, 3J = 7.82 Hz, 3J = 4.89 Hz, 1 H, H-2'b), 2.61 (ddpt, 2J = 13.44 Hz, 3J = 8.27 Hz, 3J = 3.08 Hz, 1 H, H-1'b), 2.92 (dddd, 3J = 11.40 Hz, 3J = 8.59 Hz, 3J = 5.76 Hz, 3J = 2.93 Hz, 1 H, H-5), 3.22 (s, 3 H, OCH₃), 3.60 (ddd, 2J = 9.79 Hz, 3J = 8.59 Hz, 3J = 6.56 Hz, 1 H, H-3a), 3.72 (ddd, 2J = 9.79 Hz, 3J = 8.20 Hz, 3J = 6.95 Hz, 1 H, H-3b), 3.84 (d, 2J = 2.09 Hz, 1 H, H-4'a), 3.85 (d, 2J = 2.09 Hz, 1 H, H-4'b) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 25.47 (C-4), 29.27 (C-1'), 33.37 (C-2'), 54.50 (OCH₃), 70.06 (C-5), 81.75 (C-4'), 83.89 (C-3), 162.35 (C-3'), 217.06 (*cis*-CO), 223.57 (*trans*-CO), 347.44 (*yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1961.3 (sh, E), 1953.6 (vs, E), 1942.0 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 346.0 (22) [M⁺], 290.0 (2) [M⁺ - 2CO], 262.0 (23) [M⁺ - 3CO], 234.0 (25) [M⁺ - 3CO], 206.0 (88) [M⁺ - 5CO], 176.0 (10), 170.1 (21), 148.0 (10), 136.0 (9), 85.0 (100), 72.1 (24), 51.9 (28) [Cr⁺].

HR-MS: *ber.:* 346.0145 für [M⁺]
gef.: 346.0147.

5.6.22 (3*R*,5*R*/S,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [56]a/b

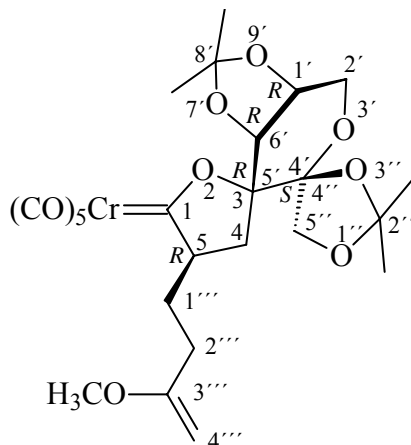
Durchführung: Variante 6-A

Reaktionsdauer: 3 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 233 mg (0.41 mmol, 81%) eines gelben Feststoffes. Die Trennung der Diastereomere [56]a und [56]b (Verhältnis: 62.5 : 37.5) erfolgt über HPLC.

[56]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₅H₃₀CrO₁₂

Molare Masse: 574.50 g/mol

R_f-Wert: 0.82 (PE/TBME 1:1)

0.44 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.22 (dd, ²J = 13.73 Hz, ³J = 5.29 Hz, 1 H, H-4a), 1.26 (s, 3 H, CH₃), 1.33 (s, 3 H, CH₃), 1.50 (s, 3 H, CH₃), 1.72 (dddd, ²J = 13.17 Hz, ³J = 11.67 Hz, ³J = 7.99 Hz, ³J = 4.84 Hz, 1 H, H-1'''a), 2.01 (dd, ²J = 13.78 Hz, ³J = 10.30 Hz, 1 H, H-4b), 2.02 (dpt, ²J = 14.10 Hz, ³J = 8.10 Hz, 1 H, H-2'''a), 2.19 (ddd, ²J = 14.09 Hz, ³J = 8.41 Hz, ³J = 4.87 Hz, 1 H, H-2'''b), 2.88 (ddpt, ²J = 13.33 Hz, ³J = 8.26 Hz, ³J = 2.98 Hz, 1 H, H-1'''b), 3.19 (s, 3H, OCH₃), 3.44 (dddd, ³J = 11.63 Hz, ³J = 10.06 Hz, ³J = 5.05 Hz, ³J = 3.02 Hz, 1 H, H-5), 3.73 (ddd, ³J = 6.22 Hz, ³J = 4.05 Hz, ³J = 0.90 Hz, 1 H, H-1'), 3.78 (dd, ²J = 12.83 Hz, ³J = 4.05 Hz, 1 H, H-2'a), 3.84 (d, ²J = 2.36 Hz, 1 H, H-4''a), 3.84 (d, ³J = 5.96 Hz, 1 H, H-6'), 3.91 (d, ²J = 9.90 Hz, 1 H, H-5'a),

3.92 (d, $^2J = 2.03$ Hz, 1 H, H-4''b), 4.05 (dd, $^2J = 12.83$, $^3J = 0.90$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.12 (d, $^2J = 9.90$ Hz, 1H, H-5'b) ppm.

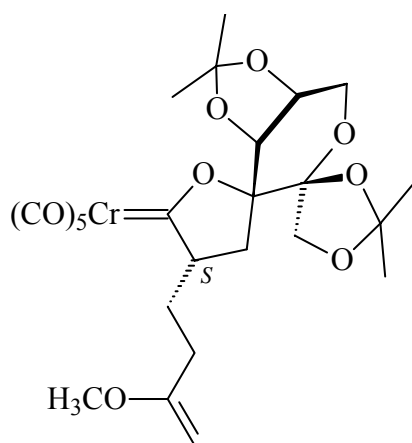
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.10$, 25.17, 26.54, 26.76 (4 C, 4 x CH_3), 32.05 (C-1'''), 32.47 (C-4), 33.76 (C-2'''), 54.52 (OCH_3), 61.86 (C-2'), 71.42 (C-5), 71.43 (C-1'), 72.59 (C-5''), 75.91 (C-6'), 81.75 (C-4''), 103.85, 105.74, 110.14, 112.22 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2''), 162.65 (C-3'''), 216.68 (*cis*-CO), 223.28 (*trans*-CO), 348.79 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2065.4$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1959.4 (s, E), 1949.7 (vs, E), 1942.0 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.2 (23) [M^+], 559.2 (14) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 490.1 (26) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 462.1 (6) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 436.1 (10), 434.1 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 419.1 (7) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 392.1 (9), 383.1 (26) [$\text{MH}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 367.1 (4) [$\text{M}^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 344.0 (4), 295.0 (17), 260.0 (44), 255.9 (12), 219.9 (8), 205.9 (16), 167.0 (23), 148.9 (8), 126.0 (7), 99.9 (7), 84.9 (31), 72.0 (11) [$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^+$], 59.0 (7), 52.0 (4) [Cr^+].

HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M^+]
gef.: 574.1145.

[56]b: gelber Feststoff



Summenformel: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 574.50 g/mol
 R_f -Wert: 0.73 (PE/TBME 1:1)
0.38 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.22 (dd, ²J = 12.48 Hz, ³J = 10.56 Hz, 1 H, H-4a), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.43 (s, 3 H, CH₃), 1.74 (ddpt, ²J = 12.18 Hz, ³J = 12.18 Hz, ³J = 6.93 Hz, ³J = 5.27 Hz, 1 H, H-1''a), 1.96 (dd, ²J = 12.87 Hz, ³J = 6.98 Hz, 1 H, H-4b), 2.03 (dpt, ²J = 15.14 Hz, ³J = 7.58 Hz, 1 H, H-2''a), 2.28 (ddd, ²J = 14.24 Hz, ³J = 7.14 Hz, ³J = 5.22 Hz, 1 H, H-2''b), 3.11 (dddd, ²J = 12.69 Hz, ³J = 8.78 Hz, ³J = 7.73 Hz, ³J = 2.96 Hz, 1 H, H-1''b), 3.27 (s, 3 H, OCH₃), 3.36 (dddd, ³J = 11.54 Hz, ³J = 10.32 Hz, ³J = 6.86 Hz, ³J = 2.74 Hz, 1 H, H-5), 3.42 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 2.69 Hz, 1 H, H-2'a), 3.62 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 2.69 Hz, 1 H, H-2'b), 3.69 (dpt, ³J = 6.70 Hz, ³J = 3.14 Hz, 1 H, H-1'), 3.74 (d, ³J = 6.91 Hz, 1 H, H-6'), 3.90 (d, ²J = 1.54 Hz, 1 H, H-4''a), 3.96 (d, ²J = 1.28 Hz, 1 H, H-4''b), 4.26 (d, ²J = 9.98 Hz, 1 H, H-5'a), 4.88 (d, ²J = 9.98 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 24.98, 25.50, 26.50, 26.52 (4 C, 4 x CH₃), 31.98 (C-1''), 31.99 (C-4), 33.73 (C-2''), 54.59 (OCH₃), 64.29 (C-2'), 71.23 (C-5), 72.62 (C-5'), 73.35 (C-1'), 77.66 (C-6'), 81.82 (C-4'''), 103.35, 104.84, 110.56, 111.40 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2'), 162.57 (C-3'''), 216.78 (*cis*-CO), 223.45 (*trans*-CO), 348.65 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1942.0 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 574.2 (10) [M⁺], 559.2 (5) [M⁺ - CH₃], 490.2 (8) [M⁺ - 3CO], 462.1 (9) [M⁺ - 4CO], 434.1 (100) [M⁺ - 5CO], 419.1 (2) [M⁺ - 5CO - CH₃], 383.1 (3) [MH⁺ - Cr(CO)₅], 367.1 (3) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 279.1 (24), 260.0 (11), 219.9 (7), 166.9 (34), 148.9 (93), 113.0 (6), 84.9 (7), 57.0 (8) [C₃H₅O⁺], 52.0 (3) [Cr⁺].

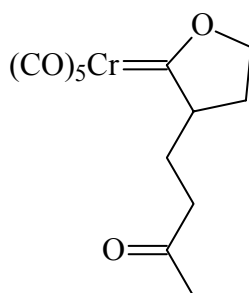
HR-MS: *ber.:* 574.1142 für [M⁺]
 gef.: 574.1133.

5.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3-oxobutylsubstituierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)chrom(0)-Komplexe [55] und [58] durch Hydrolyse an Kieselgel

Eine Lösung von 0.2 mmol des entsprechenden Carbenvorläufers [54] bzw. [56]a in 10 ml Diethylether wird auf -40°C abgekühlt. Sodann gibt man 5 ml Kieselgel (Typ 60, Korngröße 0.063 - 0.200 mm, Firma *Merck*), entfernt das Kältebad und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Kieselgel mit dem absorbierten Carbenkomplex wird daraufhin auf eine chromatographische Säule aufgetragen und das Produkt mit reinem TBME eluiert.

5.7.1 Pentacarbonyl[5-(3'-oxobutyl)-2-oxacyclopentyliden]chrom(0) [55]

Man isoliert 64 mg (0.19 mmol, 95%) des Carbenkomplexes als gelben Feststoff. Die Verbindung wurde bereits ausführlich charakterisiert,^{354b} deshalb werden an dieser Stelle lediglich die bisher nicht publizierten NMR-spektroskopischen Daten der Vermessung des Komplexes in C_6D_6 aufgeführt. Weiterhin liefert Kristallisation der Verbindung aus Diethylether bei -30°C Einkristalle, die röntgenographisch untersucht werden.



Summenformel: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CrO}_7$
Molare Masse: 332.23 g/mol
R_f-Wert: 0.69 (PE/ CH_2Cl_2 1:1)

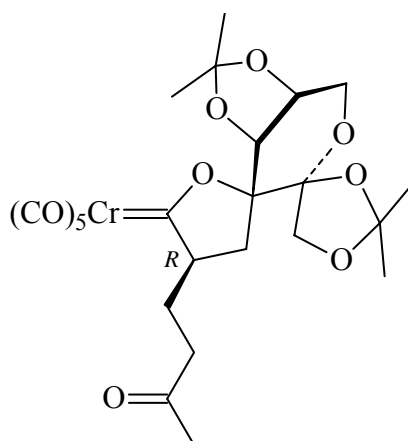
¹H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.46 (ddpt, ^2J = 12.55 Hz, ^3J = 8.05 Hz, ^3J = 6.28 Hz, 1 H, H-4a), 0.83 (ddpt, ^2J = 12.57 Hz, ^3J = 6.87 Hz, ^3J = 8.42 Hz, 1 H, H-4b), 1.25 (ddpt, ^2J = 13.78 Hz, ^3J = 10.63 Hz, ^3J = 6.83 Hz, 1 H, H-1'a), 1.62 (s, 3 H, CH_3), 1.70 (pt, ^3J = 7.20 Hz, 2 H, H-2'a/b), 2.36 (ddpt, ^2J = 14.01 Hz, ^3J = 7.70 Hz, ^3J = 3.61 Hz, 1 H, H-1'b), 2.74

(dddd, $^3J = 10.54$ Hz, $^3J = 8.05$ Hz, $^3J = 6.15$ Hz, $^3J = 3.79$ Hz, 1 H, H-5), 3.57 (ddd, $^2J = 9.79$ Hz, $^3J = 8.44$ Hz, $^3J = 6.51$ Hz, 1 H, H-3a), 3.72 (ddd, $^2J = 9.76$ Hz, $^3J = 8.07$ Hz, $^3J = 6.88$ Hz, 1 H, H-3b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.35, 25.87$ (2 C, C-4, C-1'), 29.09 (C-4'), 40.89 (C-2'), 69.89 (C-5), 83.86 (C-3), 204.88 (C-3'), 217.01 (*cis*-CO), 223.35 (*trans*-CO), 346.94 (*Yliden*-C) ppm.

5.7.2 **(3*R*,5*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-5-(3'''-oxobutyl)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [58]**

Man isoliert 89 mg (0.16 mmol, 79%) eines gelben Öls.



Summenformel: $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 560.48 g/mol
 R_f -Wert: 0.46 (TBME)
 0.24 (PE/TBME 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.09$ (s, 3 H, CH_3), 1.19 (dd, $^2J = 13.81$ Hz, $^3J = 5.27$ Hz, 1 H, H-4a), 1.28 (s, 3 H, CH_3), 1.32 (s, 3 H, CH_3), 1.51 (s, 3 H, CH_3), 1.69 (s, 3 H, C-4'' H_3), 1.87 (dddd, $^2J = 13.73$ Hz, $^3J = 10.23$ Hz, $^3J = 8.22$ Hz, $^3J = 5.59$ Hz, 1 H, H-1''a), 1.89 (dd, $^2J = 13.66$ Hz, $^3J = 10.38$ Hz, 1 H, H-4b), 1.94 (ddd, $^2J = 17.06$ Hz, $^3J = 8.02$ Hz, $^3J = 5.54$ Hz, 1 H, H-2''a), 2.00 (ddd, $^2J = 17.34$ Hz, $^3J = 7.95$ Hz, $^3J = 7.15$ Hz, 1 H, H-2''b), 2.64 (dddd, $^2J = 13.76$ Hz, $^3J = 8.12$ Hz, $^3J = 6.88$ Hz, $^3J = 3.35$ Hz, 1 H, H-1''b),

3.20 (ddpt, $^3J = 10.23$ Hz, $^3J = 5.22$ Hz, $^3J = 3.43$ Hz, 1 H, H-5), 3.74 (ddd, $^3J = 6.26$ Hz, $^3J = 4.17$ Hz, $^3J = 1.39$ Hz, 1 H, H-1'), 3.79 (dd, $^2J = 13.01$ Hz, $^3J = 4.07$ Hz, 1 H, H-2'a), 3.82 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''a), 3.86 (d, $^3J = 6.26$ Hz, 1 H, H-6'), 4.06 (dd, $^2J = 13.01$ Hz, $^3J = 1.39$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.11 (d, $^2J = 9.93$ Hz, 1 H, H-5''b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.06, 25.14, 26.53, 26.78$ (4 C, 4 x CH_3), 27.67 (C-1'''), 29.15 (C-4'''), 32.15 (C-4), 41.30 (C-2'''), 61.74 (C-2'), 71.17 (C-5), 71.31 (C-1'), 72.51 (C-5''), 75.78 (C-6'), 103.98, 105.69, 110.07, 112.34 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2''), 205.06 (C-3'''), 216.62 (*cis*-CO), 223.08 (*trans*-CO), 346.64 (*Yliden*-C) ppm.

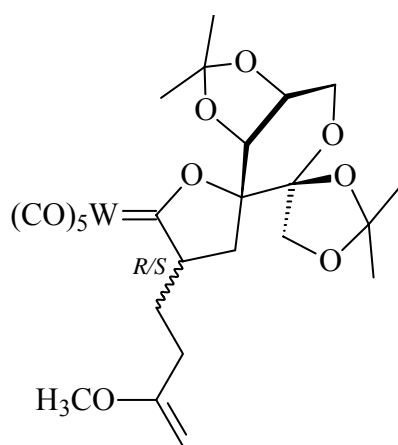
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2065.4$ (m, A_1^1), 1961.3 (sh), 1951.6 (vs, E), 1934.3 (s, A_1^2) cm^{-1} .

5.8 Umsetzung des kohlenhydratsubstituierten Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)wolfram(0)-Komplexes [29] mit 2-Methoxypropen

Eine Lösung von 0.5 mmol von [15] in 15 ml Tetrahydrofuran wird auf -78°C gekühlt und sodann innerhalb von 5 min mit 0.35 ml (1.1 eq. einer 1.6-molaren Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium versetzt. Nach weiteren 30 min werden ca. 250 mg (ca. 5 eq., ~ 2.5 mmol) *N,N*-Dimethylmethyleniminiumchlorid zugegeben. Man entfernt das Kältebad, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und daraufhin weitere 30 min rühren. Dann engt man die Lösung im Vakuum auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens ein und gibt 40 eq. (20 mmol, 1.44 g, 1.9 ml) 2-Methoxypropen zu. Die Farbe der Lösung schlägt innerhalb weniger Minuten von Dunkelrot nach gelb um. Nach 15 min ist im Dünnschichtchromatogramm kein Edukt-Spot mehr zu detektieren. Man entfernt das Lösungsmittel und den überschüssigen Enolether im Vakuum und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/TBME (3:1) auf. Neben geringer Mengen des Wolframcarbenkomplex [57] wird eine Mischfraktion von 121 mg isoliert, die laut NMR-spektroskopischem Befund die beiden metallfreien Dihydrofurane-Derivate [59] und [61] im Verhältnis von ca. 2 : 1 enthält. Anhand des Gesamtgewichts der Fraktion und dem Verhältnis der Signalintensitäten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lassen sich die Ausbeuten dieser Verbindungen auf 36% für das Keton [59] und 17% für das C_2 -symmetrische [61] errechnen.

5.8.1 (3*R*,5*R*/*S*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{5-(3'''-methoxybut-3-enyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxacyclopent]-1-yliden}wolfram(0) [57]a/b

Man erhält 21 mg (0.03 mmol, 6%) eines gelben Öls. Da das Produkt offensichtlich in Lösung instabil ist, was eine verlässliche NMR-spektroskopische Charakterisierung ausschließt, erfolgt lediglich eine IR-spektroskopische sowie massenspektrometrische Untersuchung. Eine Diastereomerentrennung wird nicht durchgeführt. Somit läßt sich keine Aussage über die Diastereoselektivität der Reaktion treffen.



Summenformel: C₂₅H₃₀O₁₂W

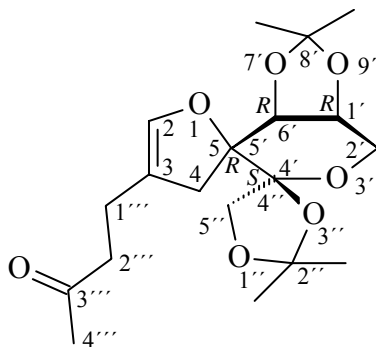
Molare Masse: 706.36 g/mol

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2071.2$ (m, A₁¹), 1951.6 (vs, E), 1930.0 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 706.1 (1) [M⁺], 692.1 (1) [MH⁺ - CH₃], 679.1 (1) [MH⁺ - CO], 664.1 (1) [MH⁺ - CO - CH₃], 650.1 (1) [M⁺ - 2CO], 636.1 (7) [MH⁺ - 2CO - CH₃], 622.1 (1) [M⁺ - 3CO], 594.1 (1) [M⁺ - 4CO], 580.1 (1) [MH⁺ - 4CO - CH₃], 566.1 (1) [M⁺ - 5CO], 552.1 (1) [MH⁺ - 5CO - CH₃], 293.2 (16), 279.1 (15), 167.0 (26), 149.0 (82), 125.1 (27), 123.1 (23), 111.1 (59), 109.1 (32), 97.1 (68), 95.1 (42), 84.1 (65), 71.1 (77), 69.1 (67), 57.1 (100) [C₃H₅O⁺], 55.1 [C₃H₃O⁺].

5.8.2 (5*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)- 8',8',2'',2''-tetramethyl-3-(3'''-oxobutyl)-dispiro-3, 7, 9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',5-oxacyclopent-2-en [59]

Nach den oben erwähnten Berechnungen bilden sich 66 mg (0.18 mmol, 36%) des 3-oxobutylsubstituierten Dihydrofuranerivates.



Summenformel: C₁₉H₂₈O₇

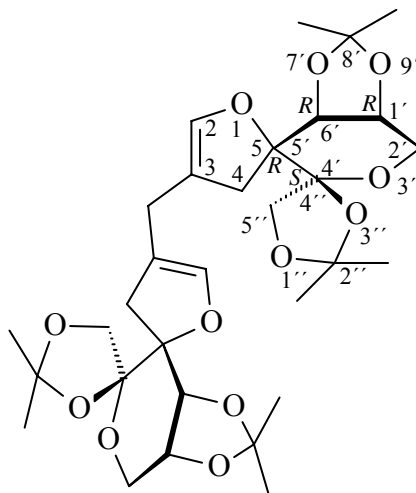
Molare Masse: 368.43 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.26 (s, 3 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.47 (s, 3 H, CH₃), 1.58 (s, 3 H, CH₃), 1.63 (s, 3 H, C-4''H₃), 1.93-1.98 (m, 2 H, H-1'''a, H-2'''a), 2.05-2.10 (m, 2 H, H-1'''b, H-2'''b), 2.28 (ddpt, ²J = 15.61 Hz, ⁴J = 1.83 Hz, ⁴J = 1.01 Hz, 1 H, H-4a), 2.86 (ddpt, ²J = 15.68 Hz, ⁴J = 2.02 Hz, ⁴J = 0.98 Hz, 1 H, H-4b), 3.81-3.86 (m, 1 H, H-1'), 3.87 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 3.58 Hz, 1 H, H-2'a), 4.01 (dd, ²J = 12.96 Hz, ³J = 1.04 Hz, 1 H, H-2'b), 4.09 (d, ³J = 6.16 Hz, 1 H, H-6'), 4.21 (d, ²J = 9.34 Hz, 1 H, H-5'a), 4.47 (d, ²J = 9.34 Hz, H-5'b), 5.80 (pqui, ⁴J = 1.74 Hz, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 20.52 (C-1'''), 25.75, 25.95, 26.32, 26.75 (4 C, 4 x CH₃), 29.30 (C-4'''), 39.72 (C-4), 41.59 (C-2'''), 61.77 (C-2'), 72.19 (C-1'), 72.75 (C-5'), 77.86 (C-6'), 85.01 (C-5), 106.66 (C-3), 109.85, 111.27, 112.24 (3 C, C-4', C-8', C-2''), 140.01 (C-2), 205.60 (C-3''') ppm.

5.8.3 Bis{(5*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxa-bicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',5-oxacyclopent-2-en-3-yl]}methan [61]

Die Berechnungen ergeben die Bildung von 52 mg (0.08 mmol, 16%) der methylenverbrückten Bis-Dihydrofuran-Spezies.



Summenformel: C₃₁H₄₄O₁₂

Molare Masse: 608.68 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.25 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.42 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.39 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.55 (s, 6 H, 2 x CH₃), 2.43-2.45 (m, 2 H, *Methylenbrücke*), 2.37 (dpt, ²J = 15.75 Hz, ⁴J = 0.79 Hz, 2 H, 2 x H-4a), 2.97 (ddd, ²J = 15.62 Hz, ⁴J = 1.07 Hz, ⁴J = 0.77 Hz, 2 H, 2 x H-4b), 3.86 (dd, ²J = 12.12 Hz, ³J = 3.58 Hz, 2 H, 2 x H-2'a), 3.92 (ddd, ³J = 6.06 Hz, ³J = 3.33 Hz, ³J = 1.24 Hz, 2 H, 2 x H-1'), 4.02 (dd, ²J = 12.32 Hz, ³J = 1.89 Hz, 2 H, 2 x H-2'b), 4.16 (d, ³J = 6.26 Hz, 2 H, 2 x H-6'), 5.92-5.95 (m, 2 H, 2 x H-2) ppm.

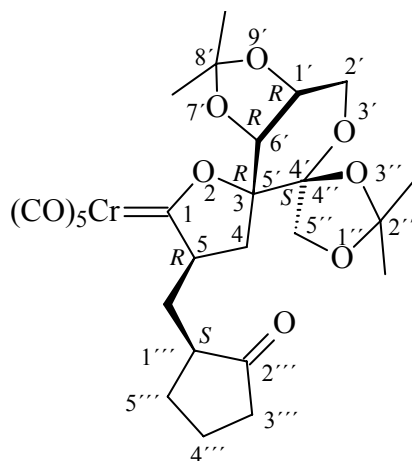
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 22.91 (*Methylenbrücke*), 25.75, 25.88, 26.36, 26.80 (8 C, 4 x 2 CH₃), 39.35 (2 C, 2 x C-4), 61.96 (2 C, 2 x C-2'), 72.39 (2 C, 2 x C-1'), 72.90 (2C, 2 x C-5'), 78.09 (2 C, 2 x C-6'), 84.57 (2 C, 2 x C-5), 106.66 (2 C, 2 x C-3), 109.78, 111.31, 113.26 (6 C, 2 x C-4', 2 x C-8', 2 x C-2''), 140.92 (2 C, 2 x C-2) ppm.

5.9 Umsetzung von Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-chrom(0)-Komplexen mit Enaminen

5.9.1 (3*R*,5*R*/*S*,1'*R*,4'*S*,6'*R*,1''*S*/*R*)-Pentacarbonyl{5-(2'''-oxacyclopentylmethyl)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]-nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxapent]-1-yliden}chrom(0) [62]*a/b*

Eine Lösung vom 251 mg (0.5 mmol) α -*exo*-Methylenkomplex [28] in 5 ml THF wird mit 2 eq. (1.0 mmol, 153 mg, 1.01 ml) 1-(4-Morpholino)cyclopenten versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich innerhalb weniger Sekunden von Tiefrot auf Gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit reinem TBME als Eluent aufgearbeitet. Man erhält 248 mg (0.43 mmol, 85%) einer Diastereomerenmischung von [62]*a/b*. Die Trennung der beiden Diastereomere erfolgt *via* HPLC, das Verhältnis [62]*a* zu [62]*b* wird gravimetrisch auf 74.5 : 25.5 bestimmt.

[62]*a*: gelber Feststoff



Summenformel: C₂₆H₃₀CrO₁₂
Molare Masse: 586.51 g/mol
R_F-Wert: 0.76 (TBME)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.21 (dddpt, ²J = 12.58 Hz, ³J = 10.53 Hz, ³J = 8.50 Hz, ³J = 6.31 Hz, 1 H, H-4''a), 1.24-1.28 (m, 1 H, H-4a), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.33-1.37 (m, 1 H, H-5''a), 1.50 (s, 3 H, CH₃), 1.49-1.52 (m, 1 H, H-4''b), 1.53-1.56 (m, 1 H, H-1'''), 1.67 (ddd, ²J = 18.83 Hz, ³J = 10.18 Hz, ³J = 8.84 Hz, 1 H, H-3''a), 1.76 (dptpt, ³J = 10.17 Hz, ²J = 8.12 Hz, ³J = 8.12 Hz, ³J = 1.94 Hz, ⁴J = 1.94

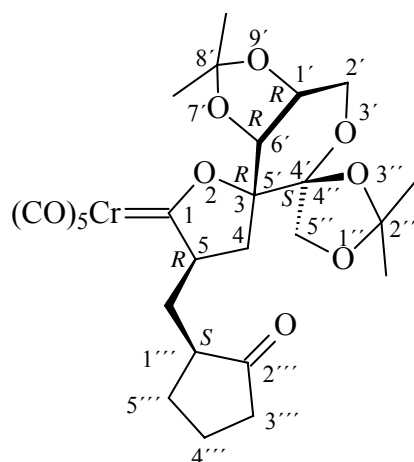
Hz, 1 H, H-5''b), 1.91 (ddpt, $^2J = 18.73$ Hz, $^3J = 8.23$ Hz, $^3J = 1.19$ Hz, $^4J = 1.18$ Hz, 1 H, H-3''b), 2.03 (dd, $^2J = 13.52$ Hz, $^3J = 10.10$ Hz, 1 H, H-4b), 2.17 (ddd, $^3J = 13.56$ Hz, $^3J = 12.23$ Hz, 3.85 Hz, 1 H, Ha-Methylenbrücke), 2.35 (ddd, $^2J = 13.62$ Hz, $^3J = 10.04$ Hz, $^3J = 2.97$ Hz, 1 H, Hb-Methylenbrücke), 3.44 (dddd, $^3J = 12.21$ Hz, $^3J = 9.88$ Hz, $^3J = 4.84$ Hz, $^3J = 2.75$ Hz, 1 H, H-5), 3.76-3.81 (m, 2 H, H-1', H-2'a), 3.96 (d, $^3J = 5.98$ Hz, 1 H, H-6'), 4.03 (d, $^2J = 10.15$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.04 (dd, $^2J = 13.36$ Hz, $^3J = 2.78$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.15 (d, $^2J = 9.83$ Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.65$ (C-4'''), 25.06 (2 C, 2 x CH_3), 26.54, 26.75 (2 C, 2 x CH_3), 29.43 (C-5'''), 32.50 (C-4), 34.39 (Methylenbrücke), 37.51 (C-3'''), 47.98 (C-1'''), 62.04 (C-2'), 70.87 (C-5), 71.50 (C-1'), 72.61 (C-5'), 75.95 (C-6'), 104.09, 105.76, 110.32, 112.20 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2''), 216.70 (*cis*-CO), 217.08 ($\text{C}_{\text{Carbonyl}}$), 223.09 (*trans*-CO), 347.72 (Yliden-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2065.4$ (m, A_1^1), 1992.1 (w, B), 1963.2 (s, sh), 1953.6 (vs, E), 1932.4 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 586.3 (22) [M^+], 571.2 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 474.2 (4) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 446.2 (100) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 431.1 (29) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 388.1 (23), 378.1 (10) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 363.2 (9) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3$], 330.1 (50), 328.1 (18), 305.0 (22), 300.0 (28), 289.1 (26) 272.0 (25), 242.0 (22) 219.1 (7), 207.9 (27), 184.0 (8), 173.1 (8), 141.0 (10), 123.0 (7), 95.0 (7), 91.0 (7), 67.0 (6), 59.0 (7).

HR-MS: *ber.:* 586.1142 für [M^+]
gef.: 586.1141.



Summenformel: $C_{26}H_{30}CrO_{12}$

Molare Masse: 586.51 g/mol

R_f -Wert: 0.81 (TBME)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.00-1.04 (m, 1 H, H-5''a), 1.11 (s, 3 H, CH_3), 1.18-1.23 (m, 1 H, H-4''a), 1.29-1.31 (m, 1 H, H-4a), 1.30 (s, 3 H, CH_3), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 1.44-1.52 (m, 1 H, H-4''b), 1.53 (s, 3 H, CH_3), 1.56-1.68 (m, 3 H, Ha-Methylenbrücke, H-1'', H-2''b), 1.73 (dpt, 2J = 18.62, 3J = 9.27 Hz, 1 H, H-3''a), 1.86 (ddd, 2J = 18.62 Hz, 3J = 8.39 Hz, 3J = 3.59 Hz, 1 H, H-3''b), 2.19 (dd, 2J = 13.50 Hz, 3J = 10.30 Hz, 1 H, H-4b), 2.88 (ddd, 2J = 13.54 Hz, 3J = 8.35 Hz, 3J = 2.71 Hz, 1 H, Hb-Methylenbrücke), 3.71-3.81 (m, 2 H, H-1', H-2'a), 3.89-3.99 (m, 1 H, H-5), 3.93 (d, 2J = 6.26 Hz, 1 H, H-6'), 3.99 (d, 2J = 9.92 Hz, 1 H, H-5'a), 4.05 (d, 2J = 12.82 Hz, 1 H, H-2'b), 4.14 (d, 2J = 9.77 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 20.73 (C-4''), 25.14, 25.23, 26.53, 26.83 (4 C, 4 x CH_3), 30.21 (C-5''), 33.02 (C-4), 34.12 (Methylenbrücke), 37.54 (C-3''), 46.79 (C-1''), 61.84 (C-2'), 70.25 (C-5), 71.51 (C-1'), 72.58 (C-5'), 76.06 (C-6'), 104.06, 105.70, 110.19, 112.33 (4 C, C-4'; C-5', C-8', C-2''), 216.69 (cis-CO), 217.37, (C_{Carbonyl}), 223.18 (trans-CO), 348.51 (Yliden-C) ppm.

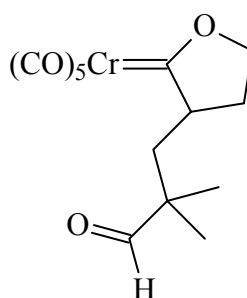
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.5 (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1961.3 (sh), 1951.6 (vs, E), 1936.2 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 586.1 (10) [M^+], 571.1 (8) [$M^+ - CH_3$], 474.1 (4) [$M^+ - 4CO$], 446.1 (100) [$M^+ - 5CO$], 431.1 (11) [$M^+ - 5CO - CH_3$], 403.1 (7) [$M^+ - 5CO - CH_3 - CO$], 388.1 (7), 378.2 (25) [$M^+ - 5CO - (CH_3)_2CO$], 363.2 (23) [$M^+ - 5CO - (CH_3)_2CO - CH_3$], 330.1 (49), 305.2 (29), 300.2 (22), 289.2 (49), 272.1 (35), 262.1 (25), 242.1 (38), 219.2 (17), 184.1 (23), 149.1 (26), 141. (23), 123.2 (33), 95.2 (24), 85.2 (16), 59.2 (12), 57.2 (10), 55.2 (9) [$C_3H_3O^+$].

HR-MS: **ber.: 586.1142 für [M^+]**
 gef.: 586.1145.

5.9.2 Pentacarbonyl[5-(2',2'-dimethyl-3'-oxopropyl)-2-oxacyclopentyliden]- chrom(0) [63]

Eine Lösung vom 137 mg (0.5 mmol) α -*exo*-Methylenkomplex [20] in 5 ml THF wird mit 2 eq. (1.0 mmol, 141 mg) 2-Methyl-1-(4-Morpholino)propen versetzt. Innerhalb weniger Sekunden findet ein Farbumschlag der Reaktionslösung von Dunkelrot nach Gelb statt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rückstands erhält man 144 mg (0.42 mmol, 83%) des seitenkettenverlängerten Carbenkomplexes [63] als gelben Feststoff.



Summenformel: $C_{14}H_{14}CrO_7$
Molare Masse: 346.26 g/mol
R_f-Wert: 0.70 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (dpq, ²J = 12.59 Hz, ³J = 8.03 Hz, 1 H, H-4a), 0.72 (s, 3 H, CH₃), 0.82 (s, 3 H, CH₃), 0.84 (ddpt, ²J = 12.69 Hz, ³J = 8.06 Hz, ³J = 5.19 Hz, 1 H, H-4b), 1.09 (dd, ²J = 14.27 Hz, ³J = 11.80 Hz, 1 H, H-1'a), 2.43 (dd, ²J = 14.34 Hz, ³J = 2.40 Hz, 1 H, H-1'b), 2.54 (ddpt, ³J = 11.66 Hz, ³J = 7.99 Hz, 1 H, H-5), 3.44 (dpt, ²J = 9.74 Hz, ³J = 8.03 Hz, 1 H, H-3a), 3.76 (ddd, ²J = 9.78 Hz, ³J = 8.47 Hz, ³J = 5.32 Hz, 1 H, H-3b), 9.01 (s, 1 H, H-3') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 19.66 (CH₃), 23.39 (CH₃), 27.16 (C-4), 38.95 (C-1'), 45.61 (C-2'), 67.47 (C-5), 84.24 (C-3), 203.74 (C-3'), 217.09 (*cis*-CO), 223.20 (*trans*-CO), 346.98 (*Yliden*-C) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 20.05 (CH₃), 23.67 (CH₃), 27.69 (C-4), 38.10 (C-1'), 46.02 (C-2'), 67.22 (C-5), 84.24 (C-3), 205.10 (C-3'), 216.37 (*cis*-CO), 222.87 (*trans*-CO), 347.18 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A₁¹), 1990.2 (w, B), 1961.3 (s) + 1953.6 (vs, E), 1936.2 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 346.1 (9) [M⁺], 290.1 (8) [M⁺ - 2CO], 262.1 (7) [M⁺ - 3CO], 234.1 (12) [M⁺ - 4CO], 206.1 (100) [M⁺ - 5CO], 191.1 (25), 177.1 (16), 122.0 (30), 91.0 (7), 84.1 (8), 52.0 (25) [Cr⁺].

HR-MS: *ber.:* 346.0145 für [M⁺]
 gef.: 346.0146.

- 5.10 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung der kohlenhydratfunktionalisierten Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexen in *Diels-Alder*-Reaktionen

Variante 10-A:

Durch Lösen von 0.5 mmol des Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes in 5 ml Tetrahydrofuran wird eine 0.1-molare Eduktlösung hergestellt. Nach Zugabe von 5 mmol (5 eq.) des Diens läßt man bei Raumtemperatur rühren und verfolgt den Verlauf der Reaktion, während dessen sich die Lösung von Dunkelrot nach Gelb verfärbt, mittels Dünnschichtchromatographie. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

Variante 10-B:

0.5 mmol Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplex wird in 3 ml des Diens gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht, die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von Dunkelrot nach Gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Enolether im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

Variante 10-C:

0.5 mmol des entsprechenden Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes wird entsprechend dem unter Kapitel 5.5 beschriebenen Verfahren in den α -*exo*-Methylenkomplex überführt. Statt Isolierung der α,β -ungesättigten Spezies durch Säulenchromatographie wird die Reaktionslösung im Vakuum auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens eingengt und sodann unter Rühren mit 2 mmol des Enolethers versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht, die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von Dunkelrot nach Gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

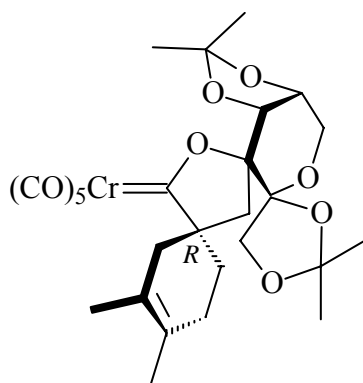
5.10.1 (3*R*,5*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{7,8,8',8',2'',2''-hexamethyl-dispiro-[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxa-spiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden}chrom(0) [64]a

Durchführung: Variante 10-B

Reaktionsdauer: 12 h

PE:TBME: 5:1

Es gelingt, 222 mg (0.38 mmol, 76%) Cycloaddukt [64]a in diastereomerenreiner Form zu isolieren. Die Verbindung ist literaturbekannt²⁹⁵ und entsprechend charakterisiert; daher werden hier nur die durch Vermessung des Komplexes in C₆D₆ erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten wiedergegeben. Weiterhin ermöglicht ein erfolgreich durchgeführter Kristallisationsansatz eine röntgenographische Untersuchung der Kristallstruktur dieser Spezies.



Summenformel: C₂₇H₃₂CrO₁₁

Molare Masse: 584.54 g/mol

R_F-Wert: 0.54 (PE/TBME 5:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.06 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.43 (d, ²J = 13.41 Hz, 1 H, H-4a), 1.46, 1.49 (2 x s, 2 x 3 H, C7-CH₃ und C8-CH₃), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.64 (ddd, ²J = 12.39 Hz, ³J = 5.093 Hz, ³J = 2.21 Hz, 1 H, H-10a), 1.76-1.84 (m, 2 H, H-9a und H-9b), 1.83 (d, ²J = 16.69 Hz, 1 H, H-6a), 2.12 (d, ²J = 13.41 Hz, 1 H, H-4b), 2.72 (ddd, ²J = 12.49 Hz, ³J = 11.40 Hz, ³J = 6.98 Hz, 1H, H-10b), 3.10 (d, ²J = 16.79 Hz, 1 H, H-6b), 3.63 (dd, ²J = 12.86 Hz, ³J = 3.92 Hz, 1 H H-2'a), 3.69 (ddd, ³J = 6.61 Hz, ³J = 3.78 Hz, ³J = 2.68 Hz, 1H, H-1'), 3.89 (dd, ²J = 12.82 Hz, ³J = 2.48 Hz, 1 H, H-2'b), 4.00 (d, ³J = 6.66 Hz, 1 H, H-6'), 4.20 (d, ³J = 9.93 Hz, 1H, H-5'a), 4.34 (d, ³J = 9.93 Hz, 1H, H-5'b) ppm.

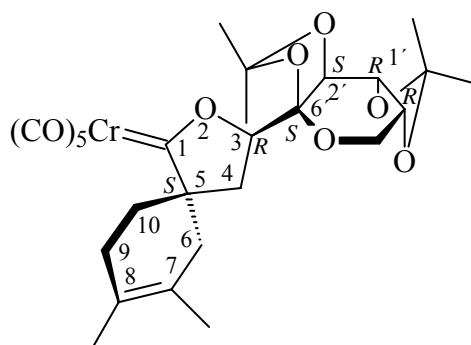
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.76, 19.32$ (2 C, $\text{H}_3\text{C-C7-C8-CH}_3$), 24.87, 25.22, 26.55, 26.99 (4 C, 4 x CH_3), 28.76 (C-9), 32.41 (C-10), 37.62 (C-4), 41.30 (C-6), 62.85 (C-2'), 72.06 (C-1'), 72.80 (C-5), 72.91 (C-5''), 77.13 (C-6'), 103.17, 105.55, 110.69, 111.79 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2''), 122.26, 125.85 (2 C, C7, C-8), 217.01 (*cis*-CO), 223.05 (*trans*-CO), 353.92 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.2 (3*R*,5*S*/*R*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}chrom(0) [65]a/b

<u>Durchführung:</u>	Ansatz 1: Variante 10-A	Ansatz 2: Variante 10-B
<u>Reaktionsdauer:</u>	Ansatz 1: 4 h	Ansatz 2: 5 min
<u>PE:TBME:</u>	3:1	

Die Gesamtausbeute aus Ansatz 1 beträgt 178 mg (0.31 mmol, 61%), aus Ansatz 2 190 mg (0.33 mmol, 65 %). Das Diastereomenverhältnis [65]a : [65]b läßt sich in beiden Fällen durch Integration isoliert stehender Resonanzsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf 87 : 13 bestimmen. Für das Minderdiastereomer sind nur die eindeutig charakterisierbaren Protonenresonanzen aufgelistet. Es lassen sich Einkristalle des Überschußdiastereomers [65]a erhalten, die eine Charakterisierung mittels Röntgenstrukturanalyse erlauben.

[65]a



Summenformel:	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{CrO}_{11}$
Molare Masse:	584.54 g/mol
R_f-Wert:	0.81 (PE/TBME 1:1) 0.74 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.10 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.32 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.33-1.37 (m, 1 H, H-6a), 1.34 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.36 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.38 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.56 (s, 3 H, C(CH₃)₂), 1.59 (ddd, ²J = 14.06 Hz, ³J = 5.31 Hz, ³J = 2.14 Hz, 1 H, H-10a), 1.67-1.75 (m, 2 H, H-9a und H-9b), 1.93 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 7.60 Hz, 1 H, H-4a), 2.00 (dd, ²J = 13.06 Hz, ³J = 9.98 Hz, 1 H, H-4b), 2.68 (dpt, ²J = 13.68 Hz, ³J = 13.68 Hz, ³J = 5.93 Hz, 1 H, H-10b), 2.77 (d, ²J = 16.59 Hz, 1 H, H-6b), 3.60 (d, ²J = 12.12 Hz, 1 H, H-8'a), 3.74-3.78 (m, 2 H, H-8'b und H-9'), 4.42 (dd, ³J = 7.70 Hz, ³J = 2.73 Hz, 1 H, H-1'), 5.02 (d, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-6'), 5.26 (dd, ³J = 9.93 Hz, ³J = 7.55 Hz, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 18.71, 19.09 (2 C, 2 x =C-CH₃), 23.82, 26.02, 26.12, 26.58 (4 x C(CH₃)₂), 28.40 (C-9), 31.88 (C-4), 32.13 (C-10), 38.23 (C-6), 61.99 (C-8'), 70.29 (C-1'), 70.93 (C-9'), 71.24 (C-2'), 72.24 (C-5), 96.14 (C-3), 101.87 (C-6'), 109.09, 109.56 (C-4', C-11'), 121.72, 125.87 (C-7, C-8), 217.23 (*cis*-CO), 223.07 (*trans*-CO), 355.42 (*Yliden*-C) ppm.

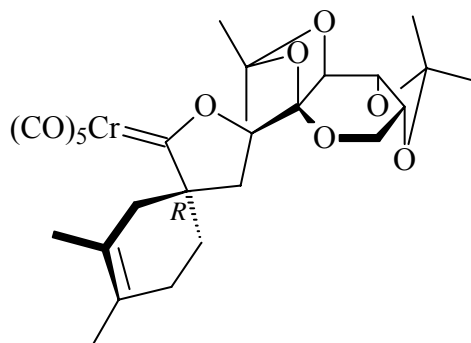
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1986.4 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1932.4 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 585.0 (11) [MH⁺], 584.0 (26) [M⁺], 569.0 (18) [M⁺ - CH₃], 502.1 (6) [M⁺ - C₆H₁₀], 501.1 (18) [MH⁺ - 3CO], 500.1 (46) [M⁺ - 3CO], 473.1 (28) [MH⁺ - 4CO], 472.1 (82) [M⁺ - 4CO], 445.1 (33) [MH⁺ - 5CO], 444.1 (100) [M⁺ - 5CO], 429.1 (20) [M⁺ - 5CO - CH₃], 393.2 (6) [MH⁺ - Cr(CO)₅], 392.2 (19) [M⁺ - Cr(CO)₅], 377.2 (9) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₃], 236.1 (31), 178.1 (37).

HR-MS: *ber.:* 584.1350 für [M⁺]
gef.: 584.1347.

[65]b:

Summenformel: C₂₇H₃₂CrO₁₁
Molare Masse: 584.54 g/mol
R_f-Wert: 0.81 (PE/TBME 1:1)
0.74 (PE/TBME 2:1)



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.12 (s, 3 H, CH_3), 1.33 (s, 3 H, CH_3), 1.41 (s, 3 H, CH_3), 1.83 (d, ^2J = 17.29 Hz, 1 H, H-6a), 2.25 (ddd, ^2J = 12.59 Hz, ^3J = 11.90 Hz, ^3J = 6.38 Hz, 1 H, H-10a), 3.39 (d, ^2J = 16.89 Hz, 1 H, H-6b), 3.59 (d, ^2J = 12.52 Hz, 1 H, H-8'a), 4.42 (dd, ^3J = 7.85 Hz, ^3J = 2.88 Hz, 1 H, H-1'), 4.98 (d, ^3J = 2.78 Hz, 1 H, H-2'), 5.25 (pt, ^3J = 8.69 Hz, 1 H, H-3) ppm.

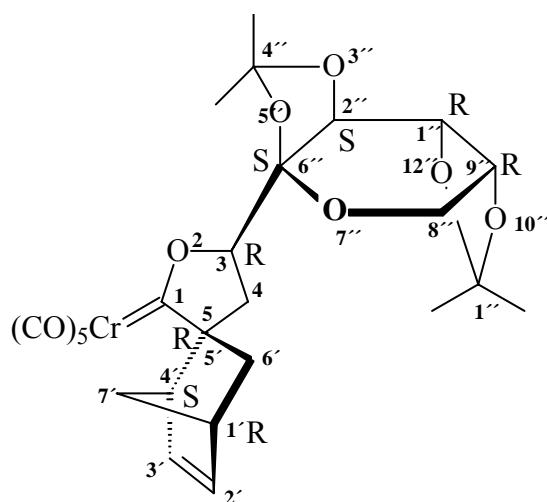
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 18.62, 19.21 (2 C, 2 x =C- CH_3), 23.82, 26.18, 26.54, 27.08 (4 x C(CH_3) $_2$), 28.49 (C-9), 29.91 (C-10), 31.50 (C-4), 41.71 (C-6), 61.96 (C-8'), 70.29 (C-1'), 70.93 (C-9'), 71.24 (C-2'), 72.34 (C-5), 96.93 (C-3), 101.78 (C-6'), 109.09, 109.56 (C-4', C-11'), 123.01, 124.70 (C-7, C-8), 217.23 (*cis*-CO), 223.09 (*trans*-CO), 355.33 (*yliden*-C) ppm.

5.10.3 **(3*R*,5*R*/S,1'*R*/S,4'*S*/*R*,1''*R*,2''*S*,5''*S*,9''*R*)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',11'',-11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}chrom(0) [66]a/b**

<u>Durchführung:</u>	Ansatz 1: Variante 10-A	Ansatz 2: Variante 10-B
<u>Reaktionsdauer:</u>	Ansatz 1: 30 min	Ansatz 2: 3min
<u>PE:TBME:</u>	1:1	

Man erhält aus Ansatz 1 179 mg (0.32 mmol, 63%), aus Ansatz 2 185mg (0.33 mmol, 65 %) jeweils ein gelbes Öl, welches die beiden Diastereomere [66]a/b im Verhältnis 88.5 : 11.5 enthält. Die Diastereomere werden *via* HPLC getrennt; von [66]a werden Einkristalle hergestellt und röntgenographisch untersucht.

[66]a:



Summenformel: C₂₆H₂₈CrO₁₁
Molare Masse: 568.50 g/mol
R_F-Wert: 0.41 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.82 (dd, ²J = 12.72 Hz, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-6'a), 1.10 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.41–1.44 (m, 1 H, H-7'a), 1.63 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (dd, ²J = 13.26 Hz, ²J = 5.71 Hz, 1 H, H-4a), 1.89 (dd, ²J = 13.31 Hz, ³J = 10.83 Hz, 1 H, H-4b), 2.41–2.43 (m, 1 H, H-4'), 2.72 (dpt, ²J = 12.72 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1 H, H-7'b), 2.81–2.84 (m, 1 H, H-1'), 3.09 (dd, ²J = 12.77 Hz, ³J = 3.73 Hz, 1 H, H-6'b), 3.59 (d, ²J = 12.62 Hz, 1 H, H-8'a), 3.71 (dd, ³J = 7.90 Hz, ³J = 1.94 Hz, 1 H, H-9'), 3.74 (dd, ²J = 12.62 Hz, ³J = 1.89 Hz, 1 H, H-8'b), 4.40 (dd, ³J = 7.75 Hz, ³J = 2.89 Hz, 1 H, H-1'), 4.96 (dd, ³J = 10.73 Hz, ³J = 5.76 Hz, 1 H, H-3), 5.02 (d, ³J = 2.78 Hz, 1 H, H-2'), 5.66 (dd, ³J = 5.56 Hz, ³J = 3.08 Hz, 1H, H-3'), 5.86 (dd, ³J = 5.56 Hz, ³J = 3.08 Hz, 1H, H-2') ppm.

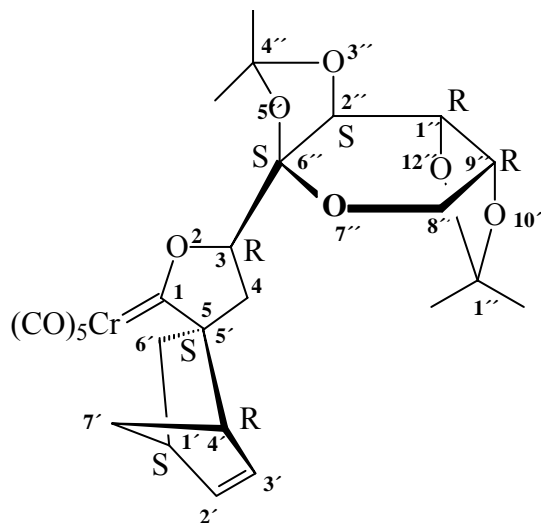
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.83, 25.99, 26.14, 26.62 (4 C, 4 x CH₃), 35.69 (C-4), 39.20 (C-6'), 43.65 (C-1'), 48.64 (C-7'), 50.63 (C-4'), 61.84 (C-8'), 70.22 (C-1'), 70.95 (C-9'), 71.26 (C-2'), 79.12 (C-5), 93.77 (C-3), 101.36 (C-6'), 109.04, 109.76 (2 C, C-4', C-11'), 134.91 (C-3'), 141.37 (C-2'), 217.24 (*cis*-CO), 223.20 (*trans*-CO), 356.87 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 568.1 (5) [M^+], 553.1 (3) [$M^+ - CH_3$], 540.1 (5) [$M^+ - CO$], 525.1 (4) [$M^+ - CO - CH_3$], 504.1 (13), 502.1 (5) [$M^+ - C_5H_6$], 456.1 (38) [$M^+ - 4CO$], 428.2 (20) [$M^+ - 5CO$], 392.2 (42) [$M_{504} - 4CO$], 376.3 (35) [$M^+ - Cr(CO)_5$], 362.2 (35) [$M^+ - C_5H_6 - 5CO$], 349.1 (27) [$M_{504} - 5CO - CH_3$], 236.1 (73), 178.1 (72) [$M^+ - (CH_3)_2CO$], 171.1 (48) [Zuckerrest - $(CH_3)_2CO$], 109.1 (62), 84.2 (75), 66.2 (100) [$C_5H_6^+$].

HR-MS: *ber.: 568.1037 für $[M^+]$*
gef.: 568.1016.

[66]b:



Summenformel: $C_{26}H_{28}CrO_{11}$
Molare Masse: 568.50 g/mol
 R_f -Wert: 0.41 (PE/TBME 3:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.64 (dd, $^2J = 11.77$ Hz, $^3J = 2.83$ Hz, 1 H, H-6'a), 1.08 (s, 3 H, CH_3), 1.31 (s, 3 H, CH_3), 1.39 (s, 3 H, CH_3), 1.41-1.44 (m, 1 H, H-7'a), 1.57 (dd, $^2J = 12.17$ Hz, $^3J = 4.92$ Hz, 1 H, H-4a), 1.64-1.68 (m, 1 H, H-6'b), 1.69 (s, 3 H, CH_3), 1.87 (pt, $^2J = 12.07$ Hz, $^3J = 12.07$ Hz, 1 H, H-4b), 2.61-2.64 (m, 1 H, H-4'), 2.65-2.69 (m, 1 H, H-1'), 3.01-3.04 (m, 1 H, H-7'b), 3.58 (d, $^2J = 12.62$ Hz, 1 H, H-8''-a), 3.69-3.73 (m, 1 H, H-9''), 3.75 (dd, $^2J = 12.72$ Hz, $^3J = 1.74$ Hz, 1 H, H-8''-b), 4.37 (dd, $^3J = 7.95$ Hz, $^3J = 2.88$ Hz, 1 H, H-1''), 4.82 (dd, $^3J = 11.42$ Hz, $^3J = 4.97$ Hz, 1 H, H-3), 4.91 (d, $^3J = 2.78$ Hz, 1 H, H-2''), 5.71-5.75 (m, 2 H, H-2', H-3') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.83, 26.04, 26.28, 26.61$ (4 C, 4 x CH_3), 36.53, 37.02 (2 C, C-4, C-6'), 43.27 (C-1'), 50.68 (C-7'), 50.70 (C-4'), 61.76 (C-8''), 70.21, 70.93, 71.51 (3 C, C-1'', C-2'', C-9''), 77.81 (C-5), 93.17 (C-3), 97.93 (C-6''), 109.02, 110.01 (2 C, C-4'', C-11''), 136.49 (C-3'), 138.51 (C-2'), 217.33 (*cis*-CO), 223.24 (*trans*-CO), 356.36 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2061.6$ (m, A_1^1), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 568.2 (12) [M^+], 553.2 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 525.2 (5) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$], [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 484.2 (7) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 456.2 (66) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 428.2 (33) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 391.2 (22), 236.1 (35), 171.1 (40) [Zuckerrest - $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 149.1 (87), 111.6 (66), 97.1 (89), 69.1 (85), 57.1 (100) [$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$].

5.10.4 **(3*R*,5*S*/*R*, 1'*S*/*R*, 4'*R*/*S*,1''*R*,4''*S*,6''*R*)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}chrom(0) [67]a/b**

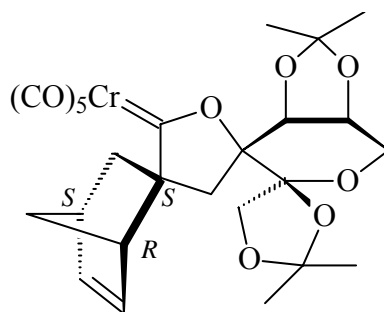
Durchführung: Variante 10-B

Reaktionsdauer: 30 min

PE:TBME: 1:1

Man erhält das Gemisch der aus einer *exo*-selektiven [4+2]-Cycloaddition resultierenden Diastereomere als intensiv-orangen Schaum in nahezu quantitativer Ausbeute (279 mg, 0.49 mmol, 98%). Das Diastereomereverhältnis [67]a/b wird durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen H-2' auf 92 : 8 bestimmt. Für das Minderdiastereomer sind nur die eindeutig charakterisierbaren Protonenresonanzen aufgelistet.

[67]a



Summenformel: C₂₆H₂₈CrO₁₁
Molare Masse: 568.50 g/mol
R_f-Wert: 0.76 (PE/TBME 1:1)
 0.17 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.99 (dd, ²J = 12.61 Hz, ³J = 2.89 Hz, 1 H, H-6'), 1.15 (s, 3 H, CH₃), 1.23 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.56-1.58 (m, 1 H, H-5'a), 1.57 (d, ²J = 14.21 Hz, 1 H, H-4a), 1.70 (d, ²J = 14.21 Hz, 1 H, H-4b), 2.94-2.96 (m, 1 H, H-1'), 2.98-3.00 (m, 1 H, H-7'b), 3.01 (dd, ²J = 12.43 Hz, ³J = 3.26 Hz, 1 H, H-6'b), 3.15-3.17 (m, 1 H, H-4'), 3.76 (dd, ²J = 12.88 Hz, ³J = 4.01 Hz, 1 H, H-2''a), 3.81 (ddd, ³J = 6.30 Hz, ³J = 4.11 Hz, ³J = 1.55 Hz, 1 H, H-1''), 3.90 (d, ³J = 6.41 Hz, 1 H, H-6''), 3.99 (dd, ²J = 12.98 Hz, ³J = 1.44 Hz, 1 H, H-2''b), 4.09 (d, ²J = 10.04 Hz, 1 H, H-5'''a), 4.17 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5''b), 6.02 (dd, ³J = 5.56 Hz, ³J = 3.10 Hz, 1 H, H-3'), 6.15 (dd, ³J = 5.56 Hz, ³J = 3.10 Hz, 1 H, H-2') ppm.

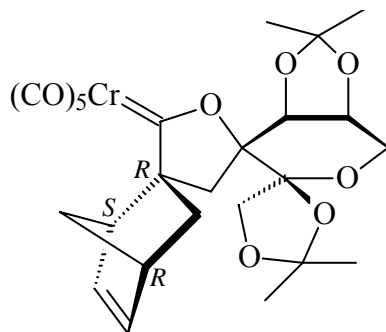
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 25.09, 25.19, 26.46, 26.88 (4 C, 4 x CH₃), 41.76 (C-4), 44.53 (C-6'), 44.65 (C-1'), 49.30 (C-7'), 53.88 (C-4'), 62.25 (C-2''), 71.75 (C-1''), 72.68 (C-5'''), 76.52 (C-6''), 80.44 (C-5), 101.16, 105.67, 110.30, 112.08 (4 C, C-3, C-4'', C-8'', C-2'''), 136.01 (C-3'), 142.43 (C-2'), 217.07 (*cis*-CO), 223.37 (*trans*-CO), 355.74 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1955.5 (s, sh), 1947.8 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 569.2 (12) [MH⁺], 568.2 (25) [M⁺], 553.2 (10) [M⁺ - CH₃], 540.2 (7) [M⁺ - CO], 525.2 (12) [M⁺ - CO - CH₃], 502.1 (31) [M⁺ - C₅H₆], 487.2 (14) [M⁺ - C₅H₆ - CH₃], 484.2 (14) [M⁺ - 3CO], 456.1 (95) [M⁺ - 4CO], 428.1 (100) [M⁺ - 5CO], 418.1 (17) [M⁺ - C₅H₆ - 3CO], 390.1 (97) [M⁺ - C₅H₆ - 4CO], 362.1 (28) [M⁺ - C₅H₆ - 5CO], 347.0 (17) [M⁺ - C₅H₆ - 5CO - CH₃], 187.9 (45), 84.0 (53), 66.0 (54).

HR-MS: **ber.: 568.1037 für [M⁺]**
gef.: 568.1039.

[67]b



Summenformel: C₂₆H₂₈CrO₁₁
Molare Masse: 568.50 g/mol
R_F-Wert: 0.76 (PE/TBME 1:1)
0.17 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.18 (s, 3 H, CH₃), 1.39 (s, 3 H, CH₃), 1.47 (s, 3 H, CH₃), 1.58 (s, 3 H, CH₃), 4.05 (d, ²J = 9.51 Hz, 1 H, H-5''a), 4.64 (d, ²J = 9.40 Hz, 1 H, H-5''b), 5.93 (dd, ³J = 5.50 Hz, ³J = 3.05 Hz, 1 H, H-3'), 6.07 (dd, ³J = 5.61 Hz, ³J = 3.050 Hz, 1 H, H-2') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 25.52, 25.88, 26.03, 27.09 (4 C, 4 x CH₃), 42.45 (C-4), 44.23 (C-1'), 45.19 (C-6'), 50.86 (C-7'), 53.13 (C-4'), 59.80 (C-2''), 71.88 (C-1''), 72.56 (C-5'''), 76.05 (C-6''), 80.68 (C-5), 101.27, 105.74, 110.12, 112.70 (4 C, C-3, C-4'', C-8'', C-2'''), 136.01 (C-3'), 140.61 (C-2'), 217.28 (*cis*-CO), 223.22 (*trans*-CO), 355.38 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.5 (3*R*,5*S*,1'*R*,2'*S*,6'*S*,9'*R*)-Pentacarbonyl{7,8-dimethyl-3-(4',4',11',11'-tetramethyl-3',5',7',10',12'-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6'-yl)-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0) [68]a/b

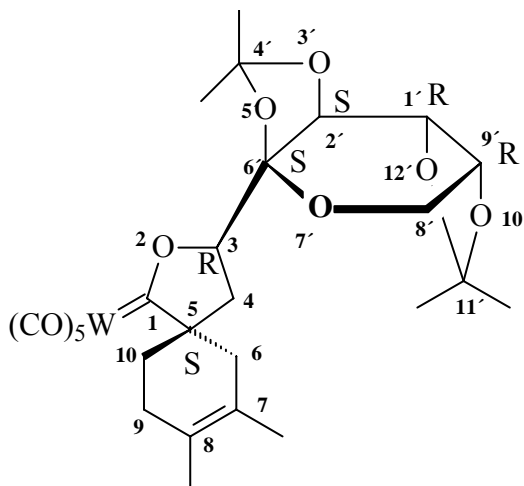
Durchführung: Variante 10-C

Reaktionsdauer: 30 min

PE:TBME: 3:1

Man erhält die Diastereomere [68]a/b in einem Verhältnis von 85.5 : 14.5, mit einer Gesamtausbeute von 115 mg (0.16 mmol, 32%), als gelben Feststoff. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses erfolgt durch Integration der Signale der Wasserstoffatome H-2'; für [68]b sind nur einige eindeutig zu identifizierenden ¹H-NMR-Signale aufgelistet.

[68]a:



Summenformel: C₂₇H₃₂O₁₁W

Molare Masse: 716.39 g/mol

R_f-Wert: 0.84 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.27-1.32 (m, 1 H, H-6a), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.50-1.74 (m, 3 H, H-9a/b, H-10a), 1.55 (s, 3 H, CH₃), 1.88 (dd, ²J = 13.10 Hz, ³J = 7.53 Hz, 1 H, H-4a), 1.99 (dd, ²J = 13.14 Hz, ³J = 9.83 Hz, 1 H, H-4b), 2.52 (dpt, ²J = 11.97 Hz, ³J = 6.10 Hz, 1 H, H-10b), 2.68 (d, ²J = 16.22 Hz, 1 H, H-6b), 3.59 (d, ²J = 12.33 Hz, 1 H, H-8'a), 3.72-3.77 (m, 2 H, H-8'b, H-9'), 4.41 (dd, ³J = 7.85 Hz, ³J = 2.79 Hz, 1 H, H-1'), 4.96 (d, ³J = 2.85 Hz, 1 H, H-2'), 5.23 (dd, ³J = 9.73 Hz, ³J = 7.53 Hz, 1 H, H-3) ppm.

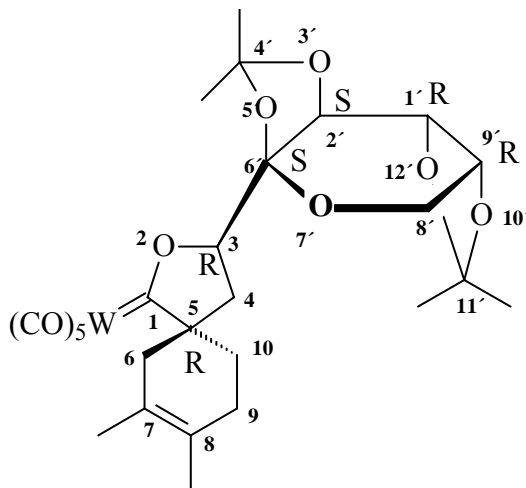
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.71, 19.10$ (2 C, 2 x =C-CH₃), 23.89, 26.07, 26.30, 26.56 (4 C, 4 x CH₃), 28.36 (C-9), 31.25 (C-4), 32.84 (C-10), 38.87 (C-6), 62.01 (C-8'), 70.31 (C-1'), 70.93 (C-9'), 71.20 (C-2'), 72.63 (C-5), 96.83 (C-3), 101.88 (C-6'), 109.11, 109.56 (2 C, C-4', C-11'), 121.61, 125.89 (C-7, C-8), 197.86 (*cis*-CO), 202.92 (*trans*-CO), 329.97 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1980.6 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 716.1 (17) [M^+], 701.1 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 660.1 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 630.1 (100), 602.1 (5), 574.1 (13), 559.1 (4), 419.1 (5), 171.2 (10) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 119.2 (50), 107.2 (17), 91.2 (15), 59.2 (8).

HR-MS: ber.: 714.1427 für [M^+]; $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$
gef.: 714.1416.

[68]b:



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{W}$

Molare Masse: 716.39 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.13$ (s, 3 H, CH₃), 1.29 (s, 6 H, 2 x =C-CH₃), 1.37 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.52 (s, 3 H, CH₃), 2.18 (dpt, $^2\text{J} = 12.23$ Hz, $^3\text{J} = 6.31$ Hz, 1 H, H-10b), 4.93 (d, $^3\text{J} = 2.85$ Hz, 1 H, H-2') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.64, 19.21$ (2 C, 2 x =C-CH₃), 24.46, 24.89, 26.38, 26.41 (4 C, 4 x CH₃), 26.52, 30.84, 31.00 (3 C, C-4, C-9, C-10), 42.19 (C-6), 60.52 (C-8'), 70.42 (C-1'), 70.47 (C-9'), 71.29 (C-2'), 72.74 (C-5), 97.72 (C-4), 101.78 (C-6'), 109.11, 109.53 (2 C, C-4', C-11'), 122.85, 124.80 (2 C, C-7, C-8), 197.94 (*cis*-CO), 202.96 (*trans*-CO), 330.08 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.6 (3*R*,5*R*/S,1'*R*/S,4'*S*/R,1''*R*,2''*S*,5''*S*,9''*R*)-Pentacarbonyl{3-(4'',4'',11'',11''-tetramethyl-3'',5'',7'',10'',12''-pentaoxatricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodec-6''-yl)-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2'-en-5',5-2-oxacyclopent]-1-yliden}wolfram(0) [69]a/b

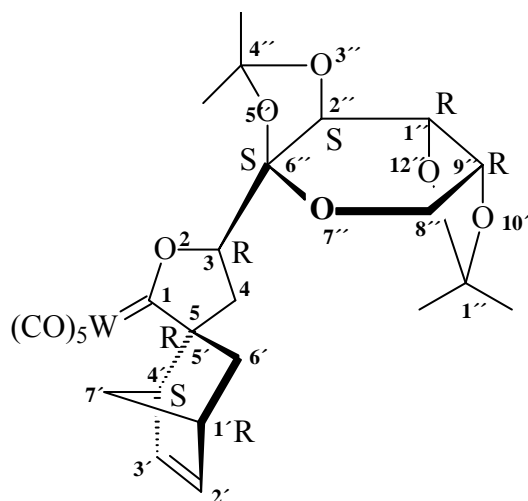
Durchführung: Variante 10-C

Reaktionsdauer: 10 min

PE:TBME: 3:1

Man erhält 126 mg (0.18 mmol, 36%) eines oranges Öl, das sich aus den diastereomeren *exo*-Addukten [69]a/b im Verhältnis 88 : 12 zusammensetzt.

[69]a:



Summenformel: C₂₆H₂₈O₁₁W

Molare Masse: 700.35 g/mol

R_f-Wert: 0.83 (PE/TBME 1:1)

0.64 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.80-0.83 (dd, 1 H, ²J = 12.67 Hz, ³J = 3.11 Hz, H-6'a), 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.41-1.44 (m, 1 H, H-7'a), 1.61 (s, 3 H, CH₃), 1.81 (dd, ²J = 13.37 Hz, ³J = 5.74 Hz, 1 H, H-4a), 1.91 (dd, ²J = 13.46 Hz, ³J = 10.83 Hz, 1 H, H-4b), 2.34-2.37 (m, 1 H, H-4'), 2.72 (dpt, ²J = 8.92 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1 H, H-7'b), 2.79-2.82 (m 1 H, H-1'), 2.99 (dd, ²J = 12.63 Hz, ³J = 3.68 Hz, 1 H, H-6'b), 3.58 (d, ²J = 12.19 Hz, 1 H, H-8'a), 3.72 (dd, ³J = 7.59 Hz, ³J = 2.15 Hz, 1 H, H-9'), 3.73 (dd, ²J = 12.50 Hz, ³J = 2.06 Hz, 1 H, H-8'b), 4.40 (dd, ³J = 7.80 Hz, ³J = 2.81 Hz, 1 H, H-1'), 4.93 (dd, ³J = 10.70 Hz, ³J = 5.79 Hz, 1 H, H-3), 4.98 (d, ³J = 2.81 Hz, 1 H, H-2'), 5.66 (dd, ³J = 5.57 Hz, ³J = 3.11 Hz, 1 H, H-3'), 5.88 (dd, ³J = 5.61 Hz, ³J = 3.16 Hz, 1 H, H-2'), ppm.

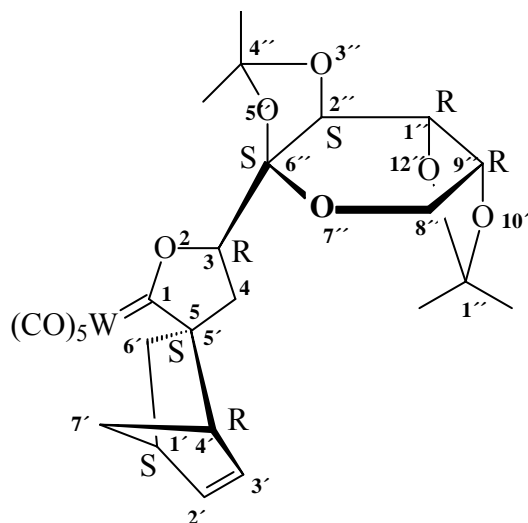
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 23.87, 26.05, 26.28, 26.59 (4 C, 4 x CH₃), 35.20 (C-4), 40.15 (C-6'), 43.59 (C-1'), 49.16 (C-7'), 50.35 (C-4'), 61.86 (C-8'), 70.28 (C-9'), 70.96 (C-1''), 71.24 (C-2''), 75.58 (C-5), 94.50 (C-3), 101.46 (C-6'), 109.06, 109.73 (2 C, C-4'', C-11''), 134.70 (C-3'), 141.50 (C-4'), 198.16 (*cis*-CO), 202.87 (*trans*-CO), 331.32 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2069.3 (m, A₁¹), 1982.5 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 700.1 (7) [M⁺], 685.1 (4) [M⁺ - CH₃], 634.0 (33) [M⁺ - C₅H₆], 619.0 (11) [M⁺ - C₅H₆ - CH₃], 578.1 (5) [M⁺ - C₅H₆ - 2CO], 550.0 (45) [M⁺ - C₅H₆ - 3CO], 535.0 (4) [M⁺ - C₅H₆ - 3CO - CH₃], 522.0 (13) [M⁺ - C₅H₆ - 4CO], 494.0 (6) [M⁺ - C₅H₆ - 5CO], 464.0 (4) [M⁺ - C₅H₆ - 5CO - CH₂O], 392.1 (22), 377.1 (75) [MH⁺ - W(CO)₅], 327.1 (64), 311.1 (31) [MH⁺ - C₅H₆ - W(CO)₅], 269.1 (92), 229.1 (84) [Zuckerrest], 211.1 (43), 193.1 (50), 171.1 (100) [Zuckerrest - (CH₃)₂CO], 145.1 (42), 117.1 (40), 97.0 (69), 91.1 (43), 85.0 (24), 66.1 (78) [C₅H₆⁺], 59.1 (30).

HR-MS: *ber.:* 698.1114 für [M⁺]; C₂₆H₂₈O₁₁¹⁸²W
gef.: 698.1123.

[69]b:



Summenformel: $C_{26}H_{28}O_{11}W$

Molare Masse: 700.35 g/mol

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.76-0.80 (m, 1 H, H-6'a), 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.35 (s, 3 H, CH_3), 1.41-1.44 (m, 1 H, H-7'a), 1.46 (s, 3 H, CH_3), 1.47 (s, 3 H, CH_3), 2.01 (dd, 2J = 13.59 Hz, 3J = 7.72 Hz, 1 H, H-4a), 2.33 (dd, 2J = 13.68 Hz, 3J = 6.23 Hz, 1 H, H-4b), 2.40 (dpt, 2J = 8.48 Hz, 3J = 1.62 Hz, 1 H, H-7'b), 2.57-2.59 (m, 1 H, H-4'), 2.61-2.64 (m, 1 H, H-1'), 2.90-2.94 (m, 1 H, H-6'b), 3.62 (dd, 2J = 12.76 Hz, 3J = 0.75 Hz, 1 H, H-8'a), 3.73 (dd, 2J = 12.54 Hz, 3J = 2.02 Hz, 1 H, H-8'b), 3.77 (ddd, 3J = 7.85 Hz, 3J = 1.93 Hz, 3J = 0.75 Hz, 1 H, H-9'), 4.42 (dd, 3J = 7.89 Hz, 3J = 2.72 Hz, 1 H, H-1'), 4.59 (dd, 3J = 7.80 Hz, 3J = 6.40 Hz, 1 H, H-3), 4.67 (d, 3J = 2.72 Hz, 1 H, H-2'), 5.77 (dd, 3J = 5.79 Hz, 3J = 2.72 Hz, 1 H, H-3'), 5.97 (dd, 3J = 5.74 Hz, 3J = 3.03 Hz, 1 H, H-4') ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 24.08, 26.19, 26.66, 27.09 (4 C, 4 x CH_3), 35.37 (C-4), 39.81 (C-6'), 43.29 (C-1'), 47.14 (C-7'), 50.98 (C-4'), 61.67 (C-8'), 70.58 (C-1'), 71.09 (C-2'), 71.17 (C-9'), 74.47 (C-5), 93.86 (C-3), 101.42 (C-6'), 108.97, 109.73 (2 C, C-4', C-11'), 134.14 (C-3'), 140.37 (C-4'), 197.65 (*cis*-CO), 202.87 (*trans*-CO), 330.99 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.7 (3*R*,5*R*/*S*,1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{7,8,8',8'',2'',2''-hexamethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0) [70]a/b

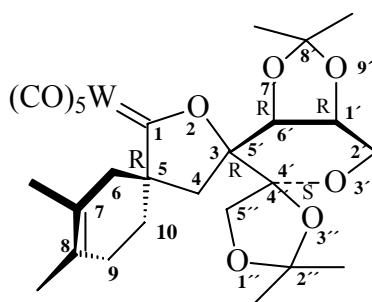
Durchführung: Variante 10-C

Reaktionsdauer: 25 min

PE:TBME: 3:1

Man erhält 133 mg (0.19 mmol, 37%) eines gelben Öls, die Diastereomere [70]a/b liegen in einem Verhältnis von 96.5 : 3.5 vor.

[70]a:



Summenformel: C₂₇H₃₂O₁₁W

Molare Masse: 716.39 g/mol

R_f-Wert: 0.67 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.08 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.49 (s, 3 H, =C-CH₃), 1.49 (d, ²J = 13.61 Hz, 1 H, H-4a), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.59 (ddd, ²J = 12.59 Hz, ³J = 7.53 Hz, ³J = 2.11 Hz, 1 H, H-10a), 1.72-1.85 (m, 2 H, H-9a/b), 1.91 (d, ²J = 16.69 Hz, 1 H, H-6a), 2.04 (d, ²J = 13.71 Hz, 1 H, H-4b), 2.62 (ddd, ²J = 12.47 Hz, ³J = 11.47 Hz, ³J = 6.66 Hz, 1H, H-10b), 2.96 (d, ²J = 16.79 Hz, 1 H, H-6b), 3.65-3.68 (m, 1 H, H-1'), 3.68 (dd, ²J = 12.27 Hz, ³J = 4.02 Hz, 1 H, H-2'a), 3.93-3.97 (m, 1 H, H-2'b), 3.97 (d, ³J = 6.46 Hz, 1 H, H-6'), 4.16 (s, 2 H, H-5'a/b) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 18.77, 19.31 (2 C, 2 x =C-CH₃), 25.02, 25.15, 26.58, 27.28 (4 C, 4 x CH₃), 28.79 (C-9), 33.47 (C-10), 36.98 (C-4), 41.28 (C-6), 62.17 (C-2'), 71.78 (C-1'), 73.00 (C-5'), 73.26 (C-5), 76.49 (C-6'), 104.01, 105.54, 110.44, 112.25 (4

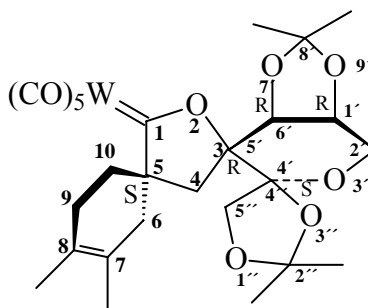
C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 122.12, 125.81 (2C, C-7, C-8), 197.73 (*cis*-CO), 203.16 (*trans*-CO), 328.47 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2071.2$ (m, A_1^1), 1986.4 (w, B), 1953.6 (vs, E), 1949.7 (s, sh), 1928.5 (vs, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 716.0 (35) [M^+], 700.9 (5) [$M^+ - \text{CH}_3$], 660.0 (3) [$M^+ - 2\text{CO}$], 630.0 (82), 602.0 (100), 574.0 (18), 559.0 (4), 119.0 (23), 91.0 (10), 84.0 (22), 59.0 (6).

HR-MS: ber.: 714.1427 für [M^+]; $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$
gef.: 714.1419.

[70]b:



Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{W}$
Molare Masse: 716.39 g/mol
 R_f -Wert: 0.67 (PE/TBME 2:1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.89, 19.49$ (2 C, 2 x =C- CH_3), 25.08, 26.51, 27.08, 27.15 (4 C, 4 x CH_3), 28.12 (C-9), 31.98 (C-10), 36.82 (C-4), 43.47 (C-6), 62.43 (C-2'), 72.09 (C-1'), 73.17 (C-5''), 75.68 (C-5), 77.06 (C-6'), 104.46, 105.32, 110.63, 112.04 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 123.03, 125.20 (2C, C-7, C-8), 197.43 (*cis*-CO), 203.28 (*trans*-CO), 328.31 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.8 (3*R*,5*S*/*R*,1'*S*/*R*,4'*R*/*S*,1''*R*,4''*S*,6''*R*)-Pentacarbonyl{8'',8'',2''',2'''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4'',4'''-1,3-dioxacyclopentan-5'',3]-spiro[bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5',5]-2-oxacyclopent-1-yliden}wolfram(0) [71]a/b

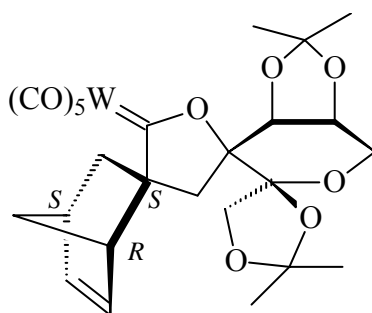
Durchführung: Variante 10-C

Reaktionsdauer: 2 min

PE:TBME: 2:1

Man erhält 175 mg (0.25 mmol, 50%) eines gelb-orangen Schaums, in dem das Diastereomenverhältnis [71]a/b 97 : 3 beträgt.

[71]a:



Summenformel: C₂₆H₂₈O₁₁W

Molare Masse: 700.35 g/mol

R_f-Wert: 0.58 (PE/TBME 2:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.93 (dd, ²J = 12.52 Hz, ³J = 2.98 Hz, 1 H, H-6'a), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.20 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.50-1.53 (m, 1 H, H-7'a), 1.52 (s, 3 H, CH₃), 1.61 (d, ²J = 14.21 Hz, 1 H, H-4a), 1.71 (d, ²J = 14.21 Hz, 1 H, H-4b), 2.89-2.92 (m, 1 H, H-1'), 2.96-3.01 (m, 1 H, H-7'b), 2.97 (dd, ²J = 12.42 Hz, ³J = 3.68 Hz, 1 H, H-6'b), 3.12-3.15 (m, 1 H, H-4'), 3.71-3.74 (m, 1 H, H-1''), 3.73 (dd, ²J = 14.06 Hz, ³J = 3.63 Hz, 1 H, H-2''a), 3.89 (d, ³J = 5.76 Hz, 1 H, H-6''), 4.02 (dd, ²J = 14.26 Hz, ³J = 2.88 Hz, 1 H, H-3''b), 4.03 (d, ²J = 9.88 Hz, 1 H, H-5''a), 4.18 (d, ²J = 9.93 Hz, 1 H, H-5''b), 6.01 (dd, ³J = 5.56 Hz, ³J = 3.08 Hz, 1 H, H-3'), 6.13 (dd, ³J = 5.61 Hz, ³J = 3.13 Hz, 1 H, H-2') ppm.

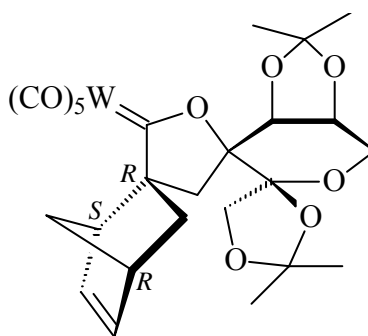
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.08, 25.19, 26.47, 27.03$ (4 C, 4 x CH_3), 41.15 (C-4), 44.61 (C-1'), 45.22 (C-6'), 49.64 (C-7'), 53.55 (C-4'), 61.86 (C-2''), 71.61 (C-1''), 72.93 (C-5'''), 76.13 (C-6''), 80.07 (C-5), 101.62, 105.62, 110.25, 112.31 (4 C, C-3, C-4'', C-8'', C-2'''), 197.99 (*cis*-CO), 203.15 (*trans*-CO), 330.68 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2069.3$ (m, A_1^1), 1984.4 (w, B), 1949.7 (vs, E), 1926.0 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 699.9 (1) [M^+], 684.9 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 671.9 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 633.9 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$], 618.9 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - \text{CH}_3$], 605.9 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - \text{CO}$], 578.0 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 2\text{CO}$], 549.9 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 3\text{CO}$], 522.0 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 4\text{CO}$], 494.0 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 5\text{CO}$], 463.9 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6 - 5\text{CO} - \text{CH}_2\text{O}$], 377.9 (3) [$\text{W}(\text{CO})_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 349.4 (4) [$\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_6\text{O}^+$], 287.1 (2), 235.1 (3), 66.1 (100) [C_5H_6^+].

HR-MS: ber.: 698.1114 für [M^+]; $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{11}^{182}\text{W}$
gef.: 698.1109.

[71]b:



Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{11}\text{W}$

Molare Masse: 700.35 g/mol

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.01, 26.61, 26.80, 27.08$ (4 C, 4 x CH_3), 42.02 (C-4), 44.21 (C-1'), 45.27 (C-6'), 51.50 (C-7'), 53.24 (C-4'), 62.28 (C-2''), 72.86 (C-5'''), 75.19 (C-1''), 75.83 (C-6''), 80.04 (C-5), 105.76, 108.62, 110.07, 114.41 (4 C, C-3, C-4'', C-8'', C-2'''), 135.89 (C-3'), 140.62 (C-2'), 198.09 (*cis*-CO), 202.87 (*trans*-CO), 330.27 (*Yliden*-C) ppm.

5.10.9 (3*R*,5*R*/*S*, 1'*R*,4'*S*,6'*R*)-Pentacarbonyl{7,8-dimethoxy-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en-1-yliden}wolfram(0)
[72]a/b

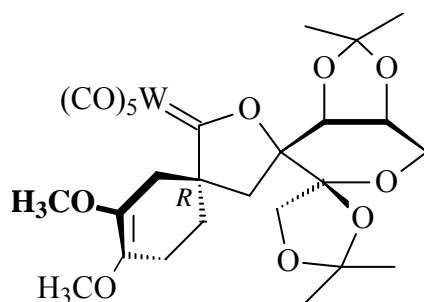
Durchführung: Variante 10-C

Reaktionsdauer: 10 min

PE:TBME: 1:1

Man erhält 165 mg (0.22 mmol, 44%) eines orangen Schaums, in dem das Verhältnis der Diastereomere [72]a/b 92.5 : 7.5 beträgt.

[72]a:



Summenformel: C₂₇H₃₂O₁₃W

Molare Masse: 748.39 g/mol

R_f-Wert: 0.45 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.22 (s, 3 H, CH₃), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.45 (ddd, ²J = 12.98 Hz, ³J = 8.28 Hz, ³J = 1.87 Hz, 1 H, H-10a), 1.50 (d, ²J = 13.86 Hz, 1 H, H-4a), 1.50 (d, ²J = 16.66 Hz, 1 H, H-6a), 1.50 (s, 3 H, CH₃), 1.95 (ddd, ²J = 17.27 Hz, ³J = 11.53 Hz, ³J = 5.81 Hz, 1 H, H-9a), 2.06 (d, ²J = 13.70 Hz, 1 H, H-4b), 2.08 (ddd, ²J = 17.10 Hz, ³J = 6.31 Hz, ³J = 1.40 Hz, 1 H, H-9b), 2.19 (d, ²J = 16.04 Hz, 1 H, H-6b), 2.29 (dpt, ²J = 12.24 Hz, ³J = 12.24 Hz, ³J = 6.33 Hz, 1 H, H-10b), 3.45 (s, 3 H OCH₃), 3.47 (s, 3 H, OCH₃), 3.58 (dd, ²J = 13.16 Hz, ³J = 3.66 Hz, 1 H, H-2'a), 3.69 (ddd, ³J = 6.38 Hz, ³J = 3.81 Hz, ³J = 1.79 Hz, 1 H, H-1'), 3.87 (dd, ²J = 13.23 Hz, ³J = 1.71 Hz, 1 H, H-2'b), 3.90 (d, ³J = 6.54 Hz, 1 H, H-6'), 4.14 (d, ²J = 9.96 Hz, 1 H, H-5'a), 4.29 (d, ²J = 9.96 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.33$ (C-9), 25.08 (2 C, 2 x CH_3), 26.44 (CH_3), 27.11 (CH_3), 31.93 (C-10), 36.78 (C-4), 39.04 (C-6), 57.60 (OCH_3), 57.66 (OCH_3), 62.43 (C-2'), 72.09 (C-1'), 72.88 (C-5), 73.03 (C-5'), 77.01 (C-6'), 104.58, 105.22, 110.69, 112.10 (4 C, C-3, C-4', C-8', C-2'), 135.50, 138.43 (2 C, 2 x OCH_3), 197.46 (*cis*-CO), 202.92 (*trans*-CO), 326.74 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2071.2$ (m, A_1^1), 1984.4 (w, B), 1955.5 (vs, E), 1951.6 (vs, E), 1928.5 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 747.9 (3) [M^+], 732.9 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 719.9 (35) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 691.9 (2) [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$], 663.9 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 648.9 (8) [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$], 607.9 (2) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 592.9 (5) [$\text{M}^+ - 5\text{CO} - \text{CH}_3$].

5.10.10 **(3*S*,5*R*/*S*,1'*S*,5'*R*,6'*R*,4''*R*)-Pentacarbonyl{3',3'-dimethyl-6''-(2'',2''-dimethyl-1,3-dioxacyclo-pent-4''-yl)-spiro[2,4,7-trioxabicyclo[3.3.0]octan-8',3-2-oxaspiro[4.5]dec-7-en]-1-yliden}wolfram(0) [73]a/b**

Durchführung: modifizierte Variante 10-C: Zugabe des Diens bereits bei -25°C

Reaktionsdauer: 90 min

PE:TBME: 3:1

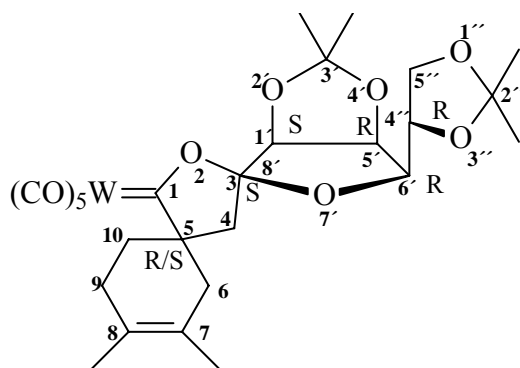
Man erhält 132 mg (0.19 mmol, 37%) des Diastereomergemisches, in dem die Isomere [73]a/b in einem ungefähren Verhältnis von 1:1 vorliegen. Da eine Diastereomerentrennung weder durch Säulenchromatographie noch durch HPLC gelingt, lassen sich die Signale in den NMR-Spektren keinem der beiden Verbindungen eindeutig zuordnen; daher werden lediglich die $^{13}\text{C-NMR}$ -Werte des doppelten Signalsatzes aufgeführt.

Summenformel: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_{11}\text{W}$

Molare Masse: 716.39 g/mol

R_f -Wert: 0.83 (PE/TBME 1:1)

0.75 (PE/TBME 2:1)



$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 18.63, 18.71, 19.07, 19.18$ (4 C, 4 x =C- CH_3), 24.14, 24.30, 25.48, 25.62, 25.64, 25.76, 26.72, 26.75 (8 C, 8 x CH_3), 28.43, 28.53 (2 C, 2 x C-9), 31.91, 32.90 (2 C, 2 x C-10), 35.08, 35.63 (2 C, 2 x C-4), 39.91, 40.95 (2 C, 2 x C-6), 66.64, 66.93 (2 C, 2 x C-5''), 71.48, 71.55 (2 C, 2 x C-5), 72.87, 72.97, 79.32, 79.64, 82.97, 83.04, 85.00, 85.14 (8 C, 2 x C-1', 2 x C-5', 2 x C-6', 2 x C-4'), 109.30, 109.40, 113.10, 113.34 (4 C, 2 x C-3', 2 x C-2'), 122.33, 122.55, 125.28, 125.41 (4 C, 2 x C-7, 2 x C-8), 129.38, 129.62 (2 C, 2 x C-3), 197.72 (8 C, 2 x 4 *cis*-CO), 203.51, 203.57 (2 C, 2 x *trans*-CO), 327.92, 329.22 (2 C, 2 x *Yliden*-C) ppm.

5.11 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung von Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexen mit (+)- und (-)-Menthylvinylether

Variante 11-A

Durch Lösen von 0.5 mmol des Pentacarbonyl(α -*exo*-methylen-2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes in 5 ml Tetrahydrofuran wird eine 0.1-molare Eduktlösung hergestellt. Nach Zugabe von 5 mmol (10 eq.) des Menthylvinylethers läßt man bei Raumtemperatur rühren und verfolgt den Verlauf der Reaktion, während dessen sich die Lösung von Dunkelrot nach Gelb verfärbt, mittels Dünnschichtchromatographie. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

Variante 11-B

0.5 mmol des entsprechenden Pentacarbonyl(2-oxacyclopentyliden)-metall(0)-Komplexes wird entsprechend dem unter Kapitel 5.5 beschriebenen Verfahren in den α -*exo*-Methylenkomplex überführt. Statt Isolierung der α,β -ungesättigten Spezies durch Säulenchromatographie wird die Reaktionslösung im Vakuum auf 1/3 ihres ursprünglichen Volumens eingengt und sodann unter Rühren mit 5 mmol (10 eq.) des Enolethers versetzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie überwacht, die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von Dunkelrot nach Gelb. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Petrolether/*tert*-Butylvinylether-Gemischen als Eluent aufgearbeitet.

5.11.1 **(1*S*,4*R*,1'*S*,2'*R*,5'*S*)-Pentacarbonyl{1-(5'-methyl-2'-methylethyl-cyclohexyloxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [75]a/b** sowie
(1*R*,4*S*,1'*R*,2'*S*,5'*R*)-Pentacarbonyl{1-(5'-methyl-2'-methylethyl-cyclohexyloxy)-6-oxaspiro[3.4]oct-5-yliden}chrom(0) [76]a/b

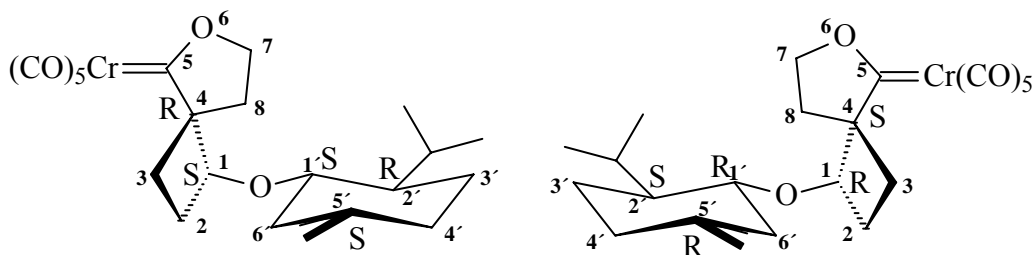
Durchführung: Variante 11-A

Reaktionsdauer: 16 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 84 mg (0.19 mmol, 37%) eines gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [75]a/b erfolgt mittels HPLC; das Verhältnis wird gravimetrisch auf 71 : 29 bestimmt. Mit dem zu [75]a/b enantiomeren Diastereomerenpaar [76]a/b wird analog verfahren. Es werden Einkristalle von [75]a erhalten, die einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen werden.

[75]a / [76]a: gelbe Feststoffe



Summenformel: C₂₂H₂₈CrO₇
Molare Masse: 456.46 g/mol
R_f-Wert: 0.80 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.60-0.74 (m, 1 H, H-4'a), 0.75 (d, ³J = 6.66 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.76-0.80 (m, 1 H, H-3'a), 0.84-0.93 (m, 1 H, H-2'), 0.85 (d, ³J = 6.58 Hz, 3 H, CH₃), 0.86 (dpt, ²J = 12.34 Hz, ³J = 8.79 Hz, 1 H, H-8a), 0.90 (d, ³J = 7.41 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.06-1.16 (m, 2 H, H-5', H-6'a), 1.24 (dddd, ²J = 11.57 Hz, ³J = 10.82 Hz, ³J = 1.52 Hz, ⁴J = 0.89 Hz, 1 H, H-3a), 1.41-1.49 (m, 2 H, H-3'b, H-4'b), 1.72 (dpq, ²J = 10.73 Hz, ³J = 10.73 Hz, ³J = 8.45 Hz, 1 H, H-2a), 1.84-1.88 (m, 1 H, H-6'b), 2.10 (ddd, ²J = 12.32 Hz, ³J = 7.69 Hz, ³J = 4.47 Hz, 1 H, H-8b), 2.13 (dsep, ³J = 7.14 Hz, ³J = 2.62 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.24 (dddd, ²J = 11.02 Hz, ³J = 8.74 Hz, ³J = 7.26 Hz, ³J = 2.31 Hz, 1 H, H-2b), 2.59 (ddd, ²J = 11.74 Hz, ³J = 10.70 Hz, ³J = 8.53 Hz, 1H, H-3b), 2.94 (dpt, ³J = 10.57 Hz, ³J = 4.24 Hz, 1 H, H-1'), 3.83 (dpt, ²J = 9.05 Hz, ³J = 9.05 Hz, ³J = 4.44 Hz, 1 H, H-7a), 4.01 (ddd, ²J = 9.31 Hz, ³J = 8.75 Hz, ³J = 7.67 Hz, 1 H, H-7b), 4.71 (ddd, ³J = 8.17 Hz, ³J = 7.61 Hz, ⁴J = 0.58 Hz, 1 H, H-1), ppm.

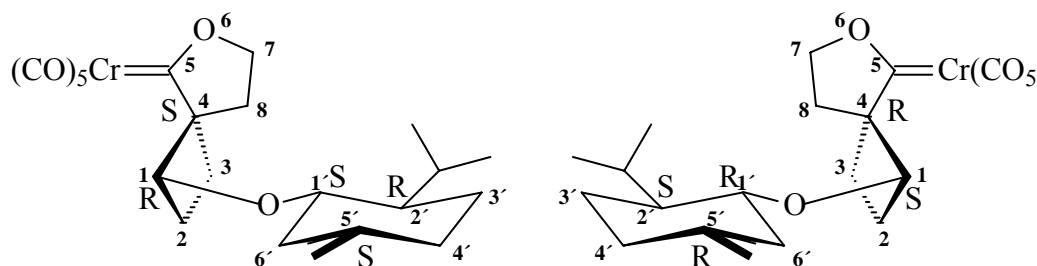
¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 16.23, 21.04 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.24 (CH₃), 23.47 (C-3'), 24.18 (C-3), 26.07 (CH(CH₃)₂), 27.62 (C-2), 28.13 (C-8), 31.49 (C-5'), 34.55 (C-4'), 41.20 (C-6'), 48.50 (C-2'), 74.98 (C-1), 78.91 (C-1'), 79.38 (C-4), 84.05 (C-7), 217.28 (*cis*-CO), 223.22 (*trans*-CO), 345.41 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2063.5 (m, A₁¹), 1986.4 (w, B), 1957.4 (sh), 1949.7 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 456.0 (17) [M⁺], 372.0 (3) [M⁺ - 3CO], 344.0 (20) [M⁺ - 4CO], 316.0 (100) [M⁺ - 5CO], 288.0 (8), 273.9 (35) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃], 264.0 (12) [M⁺ - Cr(CO)₅], 245.9 (32), 217.9 (49), 206.0 (71), 189.9 (11) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 3CO], 162.0 (15) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 4CO], 139.1 (21) [*Menth*⁺], 134.1 (16), 109.0 (25), 97.0 (6), 83.0 (35), 69.0 (11) [C₄H₅O⁺], 55.1 (15) [C₃H₃O⁺].

HR-MS: *ber.:* 456.1240 für [M⁺]
gef.: 456.1243.

[75]b / [76]b: gelbe Feststoffe



Summenformel: $C_{22}H_{28}CrO_7$
Molare Masse: 456.46 g/mol
R_f-Wert: 0.77 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.59-0.69 (m, 1H, H-4'a), 0.71 (d, ³J = 6.92 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.71-0.76 (m, 1H, H-3'a), 0.82 (d, ³J = 6.56 Hz, 3 H, CH₃), 0.82-0.89 (m, 1 H, H-2'), 0.87 (d, ³J = 7.10 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.87 (dpt, ²J = 12.39 Hz, ³J = 9.14 Hz, 1 H, H-8a), 1.07–1.14 (m, 2 H, H-5', H-6'a), 1.27 (dddd, ²J = 11.87 Hz, ³J = 10.11 Hz, ³J = 2.11 Hz, ⁴J = 0.75 Hz, 1 H, H-3a), 1.38-1.47 (m, 2 H, H-3'b, H-4'b), 1.82 (dpq, ²J = 10.73 Hz, ³J = 10.73 Hz, ³J = 8.63 Hz, 1 H, H-2a), 1.90 (ddd, ²J = 12.35 Hz, ³J = 3.95 Hz, ³J = 1.85 Hz, 1 H, H-6'b), 2.00 (dsep, ³J = 2.71 Hz, ³J = 7.04 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.18 (ddd, ²J = 12.42 Hz, ³J = 7.41 Hz, ³J = 3.77 Hz, 1 H, H-8b), 2.26 (dddd, ²J = 11.10 Hz, ³J = 8.68 Hz, ³J = 7.24 Hz, ³J = 2.32 Hz, 1 H, H-2b), 2.67 (ddd, ²J = 11.86 Hz, ³J = 10.67 Hz, ³J = 8.58 Hz, 1 H, H-3b), 3.02 (dpt, ³J = 4.26 Hz, ³J = 10.47 Hz, 1 H, H-1'), 3.89 (dpt, ²J = 9.18 Hz, ³J = 9.18 Hz, ³J = 3.79 Hz, 1 H, H-7a), 4.08 (dpt, ²J = 9.36 Hz, ³J = 9.36 Hz, ³J = 7.42 Hz, 1 H, H-7b), 4.64 (ddd, ³J = 8.32 Hz, ³J = 7.30 Hz, ⁴J = 1.00 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 15.89, 21.26 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.43 (CH₃), 22.97 (C-3'), 24.59 (C-3), 25.80 (CH(CH₃)₂), 27.69 (C-2), 30.70 (C-8), 31.42 (C-5'), 34.48 (C-4'), 42.58 (C-6'), 48.57 (C-2'), 75.76 (C-1), 79.31 (C-4), 80.01 (C-1'), 84.33 (C-7), 217.31 (*cis*-CO), 223.20 (*trans*-CO), 345.35 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2061.6 (m, A₁¹), 1986.4 (B), 1947.8 (vs, E), 1928.5 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 456 (10) $[M^+]$, 372 (2) $[M^+ - 3CO]$, 344 (18) $[M^+ - 4CO]$, 316 (88) $[M^+ - 5CO]$, 288 (11), 274 (42) $[M^+ - MenthOC_2H_3]$, 246 (43) $[M^+ - MenthOC_2H_3 - CO]$, 218 (72) $[M^+ - MenthOC_2H_3 - 2CO]$, 206 (100), 190 (19) $[M^+ - MenthOC_2H_3 - 3CO]$, 177 (16), 162 (30) $[M^+ - MenthOC_2H_3 - 4CO]$, 139 (15) $[Menth^+]$, 134 (31), 109 (38), 95 (18), 83 (67), 69 (23) $[C_4H_5O^+]$, 55 (25) $[C_3H_3O^+]$.

HR-MS: *ber.:* 456.1240 für $[M^+]$
gef.: 456.1249.

5.11.2 (1*R*/5*S*/7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*,1''*S*,2''*R*,5''*S*)-Pentacarbonyl{1-(5''-methyl-2''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [77]a/b

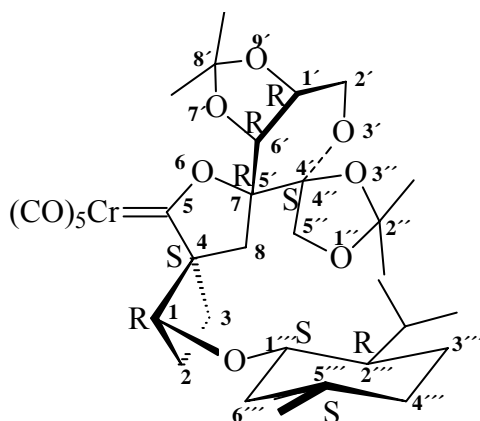
Durchführung: Variante 11-A

Reaktionsdauer: 15 h

PE:TBME: 3:1

Man erhält 263 mg (0.39 mmol, 77%) eines gelben Öls. Die Trennung der Diastereomere [75]a/b erfolgt mittels HPLC; das Verhältnis wird gravimetrisch auf 48 : 52 bestimmt. Es werden Kristalle von Komplex [77]b erhalten, die röntgenographisch untersucht werden.

[77]a: gelbes Öl



Summenformel: C₃₃H₄₄CrO₁₂
Molare Masse: 684.70 g/mol
R_f-Wert: 0.81 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.67-0.73 (m, 1 H, H-4''a), 0.78-0.82 (m, 1 H, H-3''a), 0.85 (d, ³J = 6.95 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.86 (d, ³J = 6.56 Hz, 3 H, C-5''-CH₃), 0.92-0.99 (m 1 H, H-6''a), 0.94 (d, ³J = 7.05 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.18 (s, 3 H, CH₃), 1.19-1.24 (m, 2 H, H-2'', H-5''), 1.32 (s, 3 H, CH₃), 1.44 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.46-1.51 (m, 2 H, H-3''b, H-4''b), 1.69 (dpt, ²J = 10.78 Hz, ³J = 10.78 Hz, ³J = 1.89 Hz, 1 H, H-3a), 1.87 (dpq, ²J = 10.78 Hz, ³J = 10.78 Hz, ³J = 8.59 Hz, 1 H, H-2a), 2.00 (dpt, ²J = 11.94 Hz, ³J = 3.73 Hz, 1 H, H-6''b), 2.23 (dsep, ³J = 7.03 Hz, ³J = 2.76 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.24 (d, ²J = 13.11 Hz, 1 H, H-8a), 2.36 (dddd, ²J = 11.00 Hz, ³J = 8.79 Hz, ³J = 7.00 Hz, ³J = 2.01 Hz, 1 H, H-2b), 2.50 (d, ²J = 13.01 Hz, 1 H, H-8b), 2.79 (dpt, ²J = 11.20 Hz, ³J = 11.20 Hz, ³J = 8.71 Hz, 1 H, H-3b), 3.25 (dpt, ³J = 10.48 Hz, ³J = 4.24 Hz, 1 H, H-1''), 3.53 (dd, ²J = 13.16 Hz, ³J = 2.93 Hz, 1 H, H-2'a), 3.71 (dd, ²J = 13.16 Hz, ³J = 1.64 Hz, 1 H, H-2'b), 3.92 (ddd, ³J = 6.93 Hz, ³J = 2.96 Hz, ³J = 1.71 Hz, 1 H, H-1'), 4.27 (d, ²J = 9.93 Hz, 1 H, H-5'a), 4.34 (d, ³J = 6.95 Hz, 1 H, H-6'), 4.81 (d, ²J = 9.83 Hz, 1 H, H-5'b), 5.02 (pt, ³J = 7.70 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 16.21, 21.59 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.47 (C-5''-CH₃), 23.08 (C-3''), 25.12, 25.27 (2 C, 2 x CH₃), 25.74 (CH(CH₃)₂), 26.63, 26.66 (2 C, 2 x CH₃), 29.12, 30.93 (2 C, C-2, C-3), 31.58 (C-5''), 32.36 (C-8), 34.47 (C-4''), 43.17 (C-6''), 49.19 (C-2''), 63.90 (C-2'), 73.04 (C-5'), 73.48 (C-1'), 75.22 (C-1), 77.45 (C-6'), 79.37 (C-1''), 80.20 (C-4), 103.95, 105.08, 110.69, 111.08 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'), 216.82 (*cis*-CO), 222.92 (*trans*-CO), 348.21 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2063.5 (m, A₁¹), 1992.1 (w, B), 1961.3 (sh), 1951.6 (vs, E), 1926.6 (vs, A₁²) cm⁻¹.

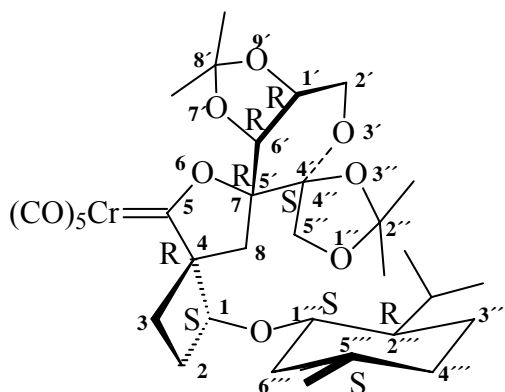
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 684.2 (41) [M⁺], 669.2 (39) [M⁺ - CH₃], 600.2 (4) [M⁺ - 3CO], 572.2 (3) [M⁺ - 4CO], 544.1 (18) [M⁺ - 5CO], 502.0 (20) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃], 477.2 (5), 446.0 (11) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 2CO], 418.0 (17) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 3CO], 403.1 (53) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 3CO - CH₃], 390.0 (100) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 4CO], 362.0 (11) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 5CO], 312.0 (3), 274.0 (5), 272.0 (4), 248.0 (11), 243.9 (23), 242.0 (11),

215.9 (7), 188.0 (11), 139.1 (10) [$Menth^+$], 97.1 (6), 95.1 (5), 83.1 (24), 55.1 (14) [$C_3H_3O^+$].

HR-MS: **ber.: 684.2238 für $[M^+]$**

gef.: 684.2243.

[77]b: gelber Feststoff



Summenformel: $C_{33}H_{44}CrO_{12}$

Molare Masse: 684.70 g/mol

R_f -Wert: 0.72 (PE/TBME 3:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.69$ (dpq, $^2J = 12.51$ Hz, $^3J = 12.51$ Hz, $^3J = 2.84$ Hz, 1 H, H-4''a), 0.80 (d, $^3J = 7.01$ Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.80-0.83 (m, 1 H, H-3''a), 0.88 (d, $^3J = 7.01$ Hz, 3 H, C-5'''-CH₃), 0.93-0.98 (m 1 H, H-6'''a), 0.96 (d, $^3J = 6.85$ Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.13 (s, 3 H, CH₃), 1.13-1.15 (m, 1 H, H-5'''), 1.22-1.31 (m, 1 H, H-2'''), 1.38 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.43-1.49 (m, 2 H, H-3''b, H-4''b), 1.48 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8a), 1.58 s, 3 H, CH₃), 1.62 (pt, $^2J = 10.59$ Hz, $^3J = 10.59$ Hz, 1 H, H-3a), 1.71 (dpq, $^2J = 9.86$ Hz, $^3J = 9.86$ Hz, $^3J = 9.42$ Hz, 1 H, H-2a), 2.27-2.32 (m, 2 H, H-2b, H-6''b), 2.35 (dsep, $^3J = 6.85$ Hz, $^3J = 2.09$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.55 (dpt, $^2J = 10.55$ Hz, $^3J = 10.55$ Hz, $^3J = 9.03$ Hz, 1 H, H-3b), 2.98 (d, $^2J = 13.86$ Hz, 1 H, H-8b), 3.13 (dpt, $^3J = 10.43$ Hz, $^3J = 4.05$ Hz, 1 H, H-1'''), 3.89-3.94 (m, 2 H, H-1', H-2'a), 4.03 (d, 1 H, $^3J = 6.54$ Hz, 1 H, H-6'), 4.04 (d, $^2J = 9.37$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.10 (d, $^2J = 9.34$ Hz, 1 H, H-5'b), 4.16 (dd, $^2J = 13.94$ Hz, $^3J = 4.28$ Hz, 1 H, H-2'b), 5.38 (pt, $^3J = 7.71$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 15.80, 21.39$ (2 C, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.31 (C-5'''- CH_3), 23.06 (C-3'''), 24.87, 25.48 (2 C, 2 x CH_3), 25.74 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.69, 27.23 (2 C, 2 x CH_3), 27.59 (C-2), 29.59 (C-3), 31.62 (C-5'''), 33.38 (C-8), 34.40 (C-4'''), 40.47 (C-6'''), 48.16 (C-2'''), 61.86 (C-2'), 71.18 (C-1'), 71.78 (C-1), 72.19 (C-5'), 75.73 (C-1'''), 75.87 (C-6'), 78.75 (C-4), 103.10, 105.78, 109.91, 112.60 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 216.87 (*cis*-CO), 222.96 (*trans*-CO), 348.35 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1959.4 (sh), 1953.6 (vs, E), 1922.7 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 684.2 (24) [M^+], 669.2 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 656.2 (8) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 600.2 (3) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 572.2 (45) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 544.2 (31) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 516.2 (14), 502.0 (20) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3$], 487.0 (7) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - \text{CH}_3$], 446.0 (3) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 2\text{CO}$], 418.0 (31) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 3\text{CO}$], 403.2 (62) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 3\text{CO} - \text{CH}_3$], 390.0 (94) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 4\text{CO}$], 362.0 (10) [$\text{M}^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 5\text{CO}$], 274.0 (10), 272.0 (9), 246.0 (13), 244.0 (27), 216.0 (10), 184.0 (19), 139.1 (27) [Menth^+], 97.1 (25), 95.0 (31), 83.1 (100), 69.1 (39) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$], 57.1 (21), 55.1 (27) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$].

HR-MS: *ber.:* 684.2238 für [M^+]
gef.: 684.2240.

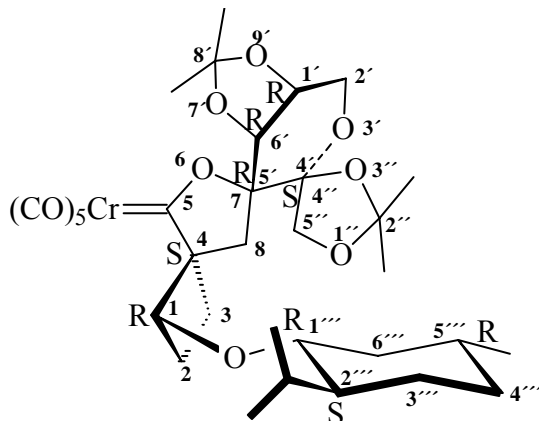
5.11.3 **(1*R*,4*S*,7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*,1''*R*,2''*S*,5''*R*)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0) [78]a/b**

Durchführung: Variante 11-A
Reaktionsdauer: 20 h
PE:TBME: 3:1

Man erhält 229 mg (0.34 mmol, 67%) eines orangen Öls. Die Diastereomerentrennung gelingt mit Hilfe eines weiteren säulenchromatographischen Durchgang unter Verwendung

eines 5:1-Gemisches PE/TBME als Eluent, das Diastereomerenverhältnis [78]a/b wird gravimetrisch auf 67 : 33 bestimmt.

[78]a: oranges Öl



Summenformel:	$C_{33}H_{44}CrO_{12}$
Molare Masse:	684.70 g/mol
R_F-Wert:	0.83 (PE/TBME 3:1)
	0.70 (PE/TBME 5:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.70 (dpq, 2J = 11.97 Hz, 3J = 11.97 Hz, 3J = 2.54 Hz, 1 H, H-4''a), 0.76-0.82 (m, 1 H, H-3''a), 0.80 (d, 3J = 6.92 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.84-0.87 (m, 1 H, H-6''a), 0.88 (d, 3J = 6.61 Hz, 3 H, C-5'''-CH₃), 0.91 (d, 3J = 7.05 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.14-1.18 (m, 2 H, H-2''', H-5'''), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.43-1.49 (m, 2 H, H-3'''b, H-4'''b), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.67 pt, 2J = 10.43 Hz, 3J = 10.43 Hz, 1 H, H-3a), 1.73-1.84 (m, 1 H, H-2a), 2.07-2.14 (m, 1 H, H-6'''b), 2.19 (dsep, 3J = 8.85 Hz, 3J = 2.09 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.25 (d, 2J = 13.01 Hz, 1 H, H-8a), 2.36 (pq, 2J = 8.64 Hz, 3J = 8.64 Hz, 1 H, H-2b), 2.40 (d, 2J = 13.01 Hz, 1 H, H-8b), 2.80 (pq, 2J = 10.00 Hz, 3J = 10.00 Hz, 1 H, H-3b), 3.12 (dpt, 3J = 10.03 Hz, 3J = 3.74 Hz, 1 H, H-1'''), 3.53 (dd, 2J = 12.86 Hz, 3J = 2.14 Hz, 1 H, H-2'a), 3.68 (d, 2J = 13.11 Hz, 1 H, H-2'b), 3.91-3.94 (m, 1 H, H-1'), 4.31 (d, 2J = 9.93 Hz, 1 H, H-5''a), 4.45 (d, 3J = 6.76 Hz, 1 H, H-6'), 4.89 (d, 2J = 10.03 Hz, 1 H, H-5''b), 5.01 (pt, 3J = 7.80 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 16.18, 21.17 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.33 (C-5'''-CH₃), 23.38 (C-3'''), 25.19, 25.45 (2 C, 2 x CH₃), 26.15 (CH(CH₃)₂), 26.65 (2 C, 2 x CH₃), 28.04 (C-3), 28.64 (C-2), 31.56 (C-5'''), 32.59 (C-8), 34.59 (C-4'''), 42.03 (C-6'''), 49.22 (C-

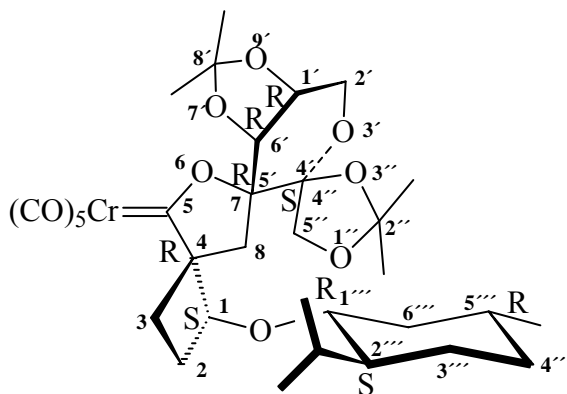
2'''), 64.00 (C-2'), 72.82 (C-5''), 73.54 (C-1'), 75.42 (C-1), 77.43 (C-6'), 79.22 (C-1'''), 80.74 (C-4), 103.52, 105.01, 110.60, 111.04 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 216.82 (*cis*-CO), 222.96 (*trans*-CO), 347.80 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1992.1 (w, B), 1961.1 (sh), 1953.6 (s, E), 1926.6 (vs, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 684.1 (17) [M^+], 669.1 (21) [$M^+ - \text{CH}_3$], 572.1 (1) [$M^+ - 4\text{CO}$], 544.1 (23) [$M^+ - 5\text{CO}$], 501.9 (21) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3$], 446.0 (2) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 2\text{CO}$], 418.0 (22) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 3\text{CO}$], 403.1 (24) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 3\text{CO} - \text{CH}_3$], 390.0 (72) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 4\text{CO}$], 362.0 (9) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 5\text{CO}$], 347.0 (2) [$M^+ - \text{MenthOC}_2\text{H}_3 - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 312.0 (3), 274.0 (7), 272.0 (6), 246.0 (8), 244.0 (15), 216.0 (7), 188.0 (10), 149.0 (9), 139.1 (35) [Menth^+], 138.1 (23), 111.1 (18), 97.1 (40), 95.1 (42), 83.1 (100), 81.1 (43), 70.1 (57), 57.1 (56), 55.1 (62) [$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$].

HR-MS: *ber.:* 684.2238 für [M^+]
gef.: 684.2246.

[78]b: oranges Öl



Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{CrO}_{12}$
Molare Masse: 684.70 g/mol
R_f-Wert: 0.71 (PE/TBME 3:1)
0.60 (PE/TBME 5:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.72$ (dpq, $^2J = 12.50$ Hz, $^3J = 12.50$ Hz, $^3J = 3.44$ Hz, 1 H, H-4''a), 0.85 (d, $^3J = 7.01$ Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.85-0.87 (m, 1 H H-3''a), 0.88 (d, $^3J = 6.49$ Hz, 3 H, C-5''-CH₃), 0.93-1.01 (m, 1 H, H-6''a), 0.97 (d, $^3J = 7.01$ Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.16-1.23 (m, 1 H, H-5'''), 1.24-1.32 (m, 1 H, H-2'''), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.47-1.55 (m, 2 H, H-3''b, H-4''b), 1.51 (s, 3 H, CH₃), 1.59 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8a), 1.64 (dpt, $^2J = 10.70$ Hz, $^3J = 10.70$ Hz, $^3J = 2.00$ Hz, 1 H, H-3a), 1.93 (dpq, $^2J = 10.28$ Hz, $^3J = 10.28$ Hz, $^3J = 8.54$ Hz, 1 H, (H-2a), 2.05 (dpt, $^3J = 11.72$ Hz, $^3J = 4.22$ Hz, 1 H, H-6''b), 2.30 (dsep, $^3J = 67.01$ Hz, $^3J = 2.73$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.34 (dddd, $^2J = 12.98$ Hz, $^3J = 8.53$ Hz, $^3J = 6.97$ Hz, $^3J = 1.98$ Hz, 1 H, H-2b), 2.42 (dpt, $^2J = 10.87$ Hz, $^3J = 10.87$ Hz, $^3J = 8.87$ Hz, 1 H, H-3b), 2.96 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8b), 3.37 (dpt, $^3J = 10.38$ Hz, $^3J = 4.28$ Hz, 1 H, H-1'''), 3.88 (ddd, $^3J = 6.16$ Hz, $^3J = 4.48$ Hz, 1 H, H-2'a), 3.88 (dd, $^2J = 13.69$ Hz, $^3J = 4.35$ Hz, 1 H, H-1'), 3.98 (d, $^3J = 6.10$ Hz, 1 H, H-6'), 4.01 (d, $^2J = 9.47$ Hz, 1 H, H-5''a), 4.09 (d, $^2J = 13.62$ Hz, 1 H, H-2'b), 4.09 (d, $^2J = 9.47$ Hz, 1 H, H-5''b), 5.28 (pt, $^3J = 7.53$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.75$, 21.61 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.61 (C-5''-CH₃), 22.97 (C-3'''), 24.85 (CH₃), 25.32 (CH(CH₃)₂), 25.88, 26.71, 27.18 (3 C, 3 x CH₃), 29.81 (C-3), 30.91 (C-2), 31.61 (C-5'''), 33.94 (C-8), 34.59 (C-4'''), 43.34 (C-6'''), 49.11 (C-2'''), 61.84 (C-2'), 71.31 (C-1'), 72.41 (C-5'''), 74.40 (C-1), 75.93 (C-6'), 79.50 (C-1'''), 79.57 (C-4), 102.60, 105.82, 109.95, 112.74 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 216.88 (*cis*-CO), 222.89 (*trans*-CO), 347.63 (Yliden-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2063.5$ (m, A₁¹), 1992.1 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1924.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 684.2 (5) [M⁺], 669.2 (12) [M⁺ - CH₃], 656.2 (2) [M⁺ - CO], 602.1 (5), 572.2 (5) [M⁺ - 4CO], 544.2 (39) [M⁺ - 5CO], 502.2 (3) [M⁺ - MenthOC₂H₃], 492.2 (5) [M⁺ - Cr(CO)₅], 462.1 (11) [M⁺ - Cr(CO)₅ - CH₂O], 418.0 (11) [M⁺ - MenthOC₂H₃ - 3CO], 403.2 (100) [M⁺ - MenthOC₂H₃ - 3CO - CH₃], 362.0 (2) [M⁺ - MenthOC₂H₃ - 5CO], 279.1 (6), 248.0 (4), 242.0 (26), 184.0 (26), 149.0 (22), 141.0 (6), 139.0 (5) [Menth⁺], 97.1 (3), 83.1 (12), 55.1 (6) [C₃H₃O⁺].

HR-MS: ber.: 684.2238 für [M⁺]

gef.: 684.2227.

5.11.4 (1*R*/5*S*,4*S*/*R*,7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*,1''*S*,2''*R*,5''*S*)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyldispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro-[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [79]a/b

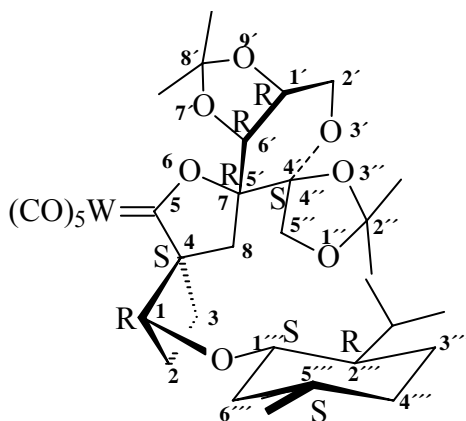
Durchführung: Variante 11-B

Reaktionsdauer: 80 min

PE:TBME: 2:1

Man isoliert 82 mg (0.10 mmol, 20%) feste Substanz und unterzieht das Diastereomergemisch einer Trennung mittels HPLC. Das Verhältnis [79]a/b wird gravimetrisch auf 27 : 73 bestimmt. Vom Überschußisomer [79]b können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

[79]a: gelber Feststoff



Summenformel: C₃₃H₄₄O₁₁W

Molare Masse: 816.56 g/mol

R_f-Wert: 0.78 (PE/TBME 3:1)

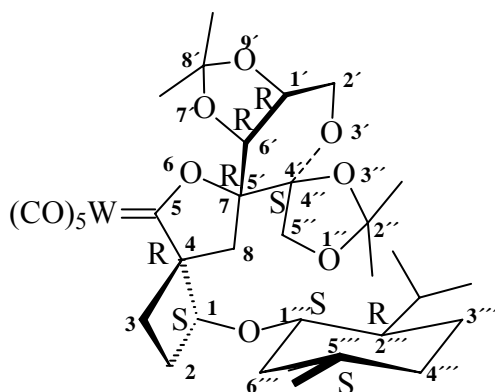
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.65-0.74 (m, 1 H, H-4'''a), 0.79-0.86 (m, 1 H, H-3'''a), 0.87 (d, ³J = 6.92 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.87 (d, ³J = 6.61 Hz, 3 H, C-5'''-CH₃), 0.90-0.98 (m, 1 H, H-6'''a), 0.95 (d, ³J = 7.05 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.15-1.18 (m, 2 H, H-2'', H-5''), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.44 (s, 3 H, CH₃), 1.45-1.52 (m, 2 H, H-3'''b, H-4'''b), 1.66 (s, 3 H, CH₃), 1.70-1.74 (m, 1 H, H-3a), 1.92 (dpq (²J = 10.68 Hz,

$^3J = 10.68$ Hz, $^3J = 8.73$ Hz, 1 H, H-2a), 2.01-2.07 (m, 1 H, H-6''b), 2.21 (d, $^2J = 13.03$ Hz, 1 H, H-8a), 2.25 (dsep, $^3J = 7.03$ Hz, $^3J = 2.62$ Hz, 1 H, $CH(CH_3)_2$), 2.36 (dddd, $^2J = 10.71$ Hz, $^3J = 8.74$ Hz, $^3J = 6.87$ Hz, $^3J = 1.91$ Hz, 1 H, H-2b), 2.47 (d, $^2J = 13.03$ Hz, 1 H, H-8b), 2.68 (dpt, $^2J = 11.27$ Hz, $^3J = 11.27$ Hz, $^3J = 8.60$ Hz, 1 H, H-3b), 3.28 (dpt, $^3J = 10.38$ Hz, $^3J = 4.41$ Hz, 1 H, H-1'''), 3.51 (dd, $^2J = 13.28$ Hz, $^3J = 3.02$ Hz, 1 H, H-2'a), 3.71 (dd, $^2J = 13.19$ Hz, $^3J = 1.35$ Hz, 1 H, H-2'b), 3.85 (ddd, $^3J = 6.85$ Hz, $^3J = 2.82$ Hz, $^3J = 1.34$ Hz, 1 H, H-1'), 4.22 (d, $^2J = 9.95$ Hz, 1 H, H-5''a), 4.31 (d, $^3J = 6.86$ Hz, 1 H, H-6'), 4.72 (d, $^2J = 9.88$ Hz, 1 H, H-5''b), 4.99 (pt, $^3J = 7.81$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.31$, 21.55 (2 C, $CH(CH_3)_2$), 22.46 (C-5'''- CH_3), 23.13 (C-3'''), 25.10 (CH_3), 25.16 ($CH(CH_3)_2$), 25.87, 26.74, 27.08 (3 C, 3 x CH_3), 29.60, 30.78 (2 C, C-2, C-3), 31.56 (C-5'''), 31.82 (C-8), 34.48 (C-4'''), 42.97 (C-6'''), 49.03 (C-2'''), 63.67 (C-2'), 73.01 (C-5'), 73.35 (C-1'), 75.39 (C-1), 77.28 (C-6'), 79.54 (C-1'''), 81.67 (C-4), 104.68, 104.99, 110.76, 111.04 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 197.50 (*cis*-CO), 202.70 (*trans*-CO), 323.05 (Yliden-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2071.2$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1922.7 (s, A_1^2) cm^{-1} .

[79]b: gelber Feststoff



Summenformel: $C_{33}H_{44}O_{11}W$

Molare Masse: 816.56 g/mol

R_f -Wert: 0.71 (PE/TBME 3:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.67$ (ddpt, $^2J = 12.72$ Hz, $^3J = 12.72$ Hz, $^3J = 11.95$ Hz, $^3J = 3.12$ Hz, 1 H, H-4''a), 0.79 (d, $^3J = 6.98$ Hz, 3 H, $CH(CH_3)(CH_3)$), 0.80 (m, 1 H, H-3''a), 0.89 (d, $^3J = 6.61$ Hz, 3 H, C-5'''- CH_3), 0.95 (m, 1 H, H-6''a), 0.97 (d, $^3J = 7.06$

Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.11 (m, 1 H, H-5'''), 1.12 (s, 3 H, CH₃), 1.25 (m, 1 H, H-2'''), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.38 (s, 3 H, CH₃), 1.42-1.52 (m, 2 H, H-3''b, H-4''b), 1.46 (d, ²J = 14.04 Hz, 1 H, H-8a), 1.61 (s, 3 H, CH₃), 1.62-1.64 (m, 1 H, H-3a), 1.70 (dpq, ²J = 10.17 Hz, ³J = 10.17 Hz, ³J = 8.34 Hz, 1 H, H-2a), 2.26 (dddd, ²J = 10.35 Hz, ³J = 8.63 Hz, ³J = 6.82 Hz, ³J = 1.90 Hz, 1 H, H-2b), 2.31 (m, 1 H, H-6''b), 2.37 (dsep, ³J = 6.98 Hz, ³J = 2.63 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.45 (dpt, ²J = 10.85 Hz, ³J = 10.85 Hz, ³J = 8.59 Hz, 1 H, H-3b), 2.90 (d, ²J = 13.97 Hz, 1 H, H-8b), 3.12 (dpt, ³J = 10.51 Hz, ³J = 4.16 Hz, 1 H, H-1'''), 3.78 (ddd, ³J = 6.16 Hz, ³J = 4.32 Hz, 1 H, H-1'), 3.87 (dd, ²J = 13.14 Hz, ³J = 4.21 Hz, 1 H, H-2'a), 3.96 (d, ³J = 6.23 Hz, 1 H, H-6'), 4.05 (d, ²J = 9.24 Hz, 1 H, H-5''a), 4.07 (d, ²J = 9.31 Hz, 1 H, H-5''b), 4.16 (dd, ²J = 13.10 Hz, ³J = 1.61 Hz, 1 H, H-2'b), 5.29 (dd, ³J = 8.00 Hz, ³J = 6.95 Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 15.72, 21.40 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.35 (C-5'''-CH₃), 22.87 (C-3'''), 25.05 (CH₃), 25.38 (CH(CH₃)₂), 25.70, 26.61 (2 C, 2 x CH₃), 27.43 (C-2), 27.51 (CH₃), 29.67 (C-3), 31.51 (C-5'''), 32.55 (C-8), 34.26 (C-4'''), 40.44 (C-6'''), 47.97 (C-2'''), 60.98 (C-2'), 71.00 (C-1'), 72.15 (C-1), 72.33 (C-5'), 75.43 (C-6'), 75.50 (C-1'''), 79.68 (C-4), 103.77, 105.54, 109.71, 112.86 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'), 197.46 (*cis*-CO), 202.99 (*trans*-CO), 323.03 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1920.8 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 816.2 (8) [M⁺], 801.2 (3) [M⁺ - CH₃], 788.2 (6) [M⁺ - CO], 760.2 (1) [M⁺ - 2CO], 732.2 (1) [M⁺ - 3CO], 704.2 (2) [M⁺ - 4CO], 676.2 (1) [M⁺ - 5CO], 634.0 (100) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃], 619.0 (8) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - CH₃], 606.0 (4) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - CO], 578.0 (7) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 2CO], 564.0 (7), 550.0 (11) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 3CO], 522.1 (10) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 4CO], 494.0 (10) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 5CO], 492.0 (10) [M⁺ - W(CO)₅], 403.2 (41), 378.0 (15), 350.0 (14), 321.9 (6), 145.0 (12), 139.1 (15) [*Menth*⁺], 97.0 (10), 83.0 (33), 69.0 (11) [C₄H₅O⁺].

HR-MS: ber.: 814.2315 für [M⁺]; C₃₃H₄₄O₁₁¹⁸²W
gef.: 814.2302.

5.11.5 (1*R*/5*S*/7*R*,1'*R*,4'*S*,6'*R*,1'''*R*,2'''*S*,5'''*R*)-Pentacarbonyl{1-(5'''-methyl-2'''-methylethylcyclohexyloxy)-8',8',2'',2''-tetramethyl-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',7-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}wolfram(0) [80]a/b

Durchführung: Variante 11-B

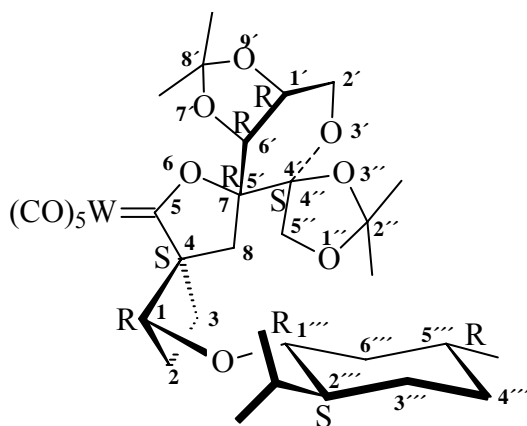
Reaktionsdauer: 3 h

PE:TBME: 2:1

Man erhält 86 mg (0.11 mmol, 21%) des Diastereomergemisches [80]a/b, in welchem, wie man durch Analyse geeigneter Signalintegrale im ¹H-NMR-Spektrum des Substanzgemisches ermittelt, die Komplexe [80]a und [80]b im Verhältnis 95 : 5 vorliegen. Von einer Diastereomerentrennung wird in diesem Fall abgesehen.

Vom Minderdiastereomer werden nur die ¹H-NMR-Signale aufgelistet, deren Charakterisierung eindeutig ist.

[80]a:



Summenformel: C₃₃H₄₄O₁₁W

Molare Masse: 816.56 g/mol

R_f-Wert: 0.71 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.72 (dpq, ²J = 12.73 Hz, ³J = 12.73 Hz, ³J = 3.68 Hz, 1 H, H-4'''a), 0.79-0.84 (m, 1 H, H-3'''a), 0.88 (d, ³J = 7.05 Hz, 3 H, C-5'''-CH₃), 0.89-0.92 (m, 1 H, H-5'''), 0.90 (d, ³J = 7.25 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.98-1.02 (m, 1 H, H-6'''a), 1.00 (d, ³J = 7.05 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.30-1.33 (m, 1 H, H-2'''), 1.36 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.47-1.52 (m, 2 H, H-3'''b, H-4'''b), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.62 (d, ²J

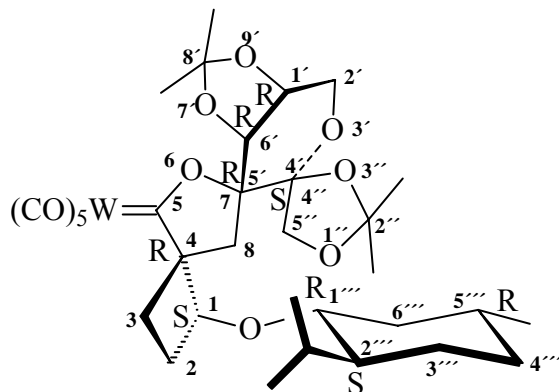
= 14.11 Hz, 1 H, H-8a), 1.68-1.72 (m, 1 H, H-3a), 1.92-1.98 (m, 1 H, H-2a), 2.08 (ddd, $^2J = 11.97$ Hz, $^3J = 4.99$ Hz, $^3J = 2.19$ Hz, 1 H, H-6''b), 2.13-2.18 (m, 1 H, H-3b), 2.29-2.34 (m, 1 H, H-2b), 2.38 (dsep, $^3J = 6.95$ Hz, $^3J = 2.32$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.92 (d, $^2J = 14.01$ Hz, 1 H, H-8b), 3.41 (dpt, $^3J = 10.43$ Hz, $^3J = 4.30$ Hz, 1 H, H-1'''), 3.80 (ddd, $^3J = 6.32$ Hz, $^3J = 4.27$ Hz, $^3J = 2.14$ Hz, 1 H, H-1'), 3.87 (dd, $^2J = 12.96$ Hz, $^3J = 4.22$ Hz, 1 H, H-2'a), 3.95 (d, $^3J = 6.26$ Hz, 1 H, H-6'), 3.96 (d, $^2J = 9.44$ Hz, 1 H, H-5'a), 4.10 (d, $^2J = 9.44$ Hz, 1 H, H-5'b), 4.12 (dd, $^2J = 12.82$ Hz, $^3J = 2.09$ Hz, 1 H, H-2'b), 5.20 (dd, $^3J = 8.44$ Hz, $^3J = 6.95$ Hz, 1 H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): $\delta = 15.76$, 21.56 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.61 (C-5'''-CH₃), 22.95 (C-3'''), 25.01 (CH₃), 25.43 (CH(CH₃)₂), 25.82, 26.71, 27.49 (3 C, 3 x CH₃), 29.81, 30.73 (2 C, C-2, C-3), 31.60 (C-5'''), 33.34 (C-8), 34.59 (C-4'''), 43.34 (C-6'''), 49.08 (C-2'''), 61.25 (C-2'), 71.19 (C-1'), 72.64 (C-5'), 74.87 (C-1), 75.62 (C-6'), 79.60 (C-1'''), 80.69 (C-4), 103.24, 105.78, 109.84, 113.03 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2''), 197.67 (*cis*-CO), 202.66 (*trans*-CO), 322.54 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2071.2$ (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1922.7 (s, A₁²) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 816.2 (29) [M⁺], 801.2 (10) [M⁺ - CH₃], 788.1 (35) [M⁺ - CO], 760.2 (6) [M⁺ - 2CO], 732.1 (7) [M⁺ - 3CO], 704.1 (20) [M⁺ - 4CO], 676.2 (1) [M⁺ - 5CO], 634.0 (42) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃], 619.0 (3) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - CH₃], 606.0 (2) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - CO], 578.0 (3) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 2CO], 550.0 (5) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 3CO], 522.0 (4) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 4CO], 494.0 (5) [M⁺ - *Menth*OC₂H₃ - 5CO], 492.2 (19) [M⁺ - W(CO)₅], 403.1 (100), 377.9 (6), 353.1 (19), 139.1 (11) [*Menth*⁺], 97.0 (10), 83.0 (38), 69.0 (14) [C₄H₅O⁺], 55.1 (16) [C₃H₃O⁺].

[80]b:



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 0.84 (d, ³J = 7.01 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 0.87 (d, ³J = 7.25 Hz, 3 H, C-5'''-CH₃), 0.94 (d, ³J = 7.05 Hz, 3 H, CH(CH₃)(CH₃)), 1.11 (s, 3 H, CH₃), 1.26 (s, 6 H, CH₃), 1.40 (s, 3 H, CH₃), 1.71 (s, 3 H, CH₃), 2.50 (dsep, ³J = 7.03 Hz, ³J = 2.48 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 3.04 (dpt, ³J = 13.01 Hz, ³J = 3.28 Hz, 1 H, H-1'''), 3.78 (dd, ²J = 13.01 Hz, ³J = 3.28 Hz, 1 H, H-2'a), 3.85 (ddd, ³J = 6.61 Hz, ³J = 3.68 Hz, ³J = 1.39 Hz, 1 H, H-1'), 3.94 (dd, ²J = 13.08 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1 H, H-2'b), 4.21 (d, ³J = 6.56 Hz, 1 H, H-6'), 4.27 (d, ²J = 9.19 Hz, 1 H, H-5'a), 4.59 (d, ²J = 9.19 Hz, 1 H, H-5'b), ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 16.32, 21.45 (2 C, CH(CH₃)₂), 22.52 (C-5'''-CH₃), 23.12 (C-3'''), 25.38 (CH(CH₃)₂), 25.87 (CH₃), 26.52 (CH₃), 26.77 (CH₃), 27.08 (CH₃), 29.73 (C-3), 31.78 (C-5'''), 34.83 (C-4'''), 36.13 (C-2), 41.10 (C-6'''), 48.80 (C-2'''), 62.49 (C-2'), 72.37 (C-1'), 72.79 (C-5'), 72.98 (C-1), 77.47 C-6'), 77.55 (C-1'''), 77.95 (C-4), 102.99, 106.62, 110.14, 117.62 (4 C, C-4', C-5', C-8', C-2'''), 197.51 (*cis*-CO), 202.60 (*trans*-CO), 322.54 (*Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2071.2 (m, A₁¹), 1988.3 (w, B), 1951.6 (vs, E), 1922.7 (s, A₁²) cm⁻¹.

5.12 (1*R*/5*S*, 4*S**R*, 1'*S*, 4'*R*, 8'*R*, 9'*S*)-Pentacarbonyl{6',6',11',11'-tetramethylspiro[2,5,7,10,12-pentaoxatricyclo[7.4.0.0^{4,8}]tridecan-3',1-6-oxaspiro[3.4]oct]-5-yliden}chrom(0)[81]a/b

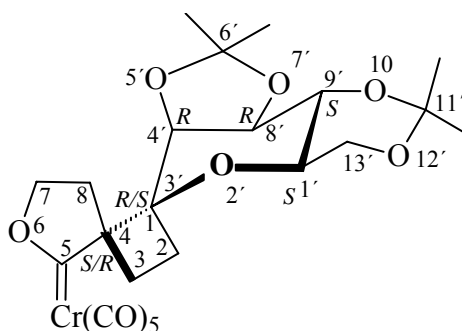
137 mg (0.5 mmol) α -*exo*-Methylenkomplex [20] werden in 5 ml THF gelöst und sodann mit 1.28 g (10 eq, 5 mmol) 3,4:5,6-Di-*O*-Isopropyliden-1-methylen-D-mannose versetzt. Die Reaktion wird fortwährend gerührt, der Verlauf der Reaktion

dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einiger Zeit treten die zwei dicht beianander liegenden Spots der beiden diastereomeren Cycloaddukte auf. Nach 9 Tagen ist kein Edukt mehr zu detektieren, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit PE/TBME als Eluent (2:1) säulenchromatographisch aufgearbeitet. Man erhält 88 mg (0.17 mmol, 33%) eines gelben Öls der Diastereomere **[81]a/b**. Die Entstehung des [2+2]-Cycloadditionsprodukts kann massenspektrometrisch nachgewiesen werden; eine NMR-spektroskopische Untersuchung liefert jedoch Spektren, die aufgrund Zersetzung des Komplexes in Lösung keine verwertbaren Resultate liefert.

Summenformel: $C_{23}H_{26}CrO_{11}$

Molare Masse: 530.45 g/mol

R_f-Wert: 0.76 (**[81]a**), 0.64 (**[81]b**) (PE/TBME 2:1)



FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 2063.5$ (m, A_1^1), 1953.6 (vs, E), 1940.1 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 530.0 (22) [M^+], 390.1 (27) [$M^+ - 5CO$], 360.1 (19), 332.1 (100) [$M^+ - 5CO - C_3H_6O$], 274.0 (12) [$M^+ - C_6H_{20}O_5$], 244.1 (19), 202.1 (19), 167.1 (24), 149.1 (57), 141.1 (25), 97.1 (20), 66.1 (34), 52.0 (57) [Cr^+].

HR-MS: **ber.: 530.0880**
gef.: 530.0887.

5.13 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Synthese der kohlenhydrat-funktionalisierten homo- und heterodimetallischen Biscarbenkomplexe [82]a/b - [84]

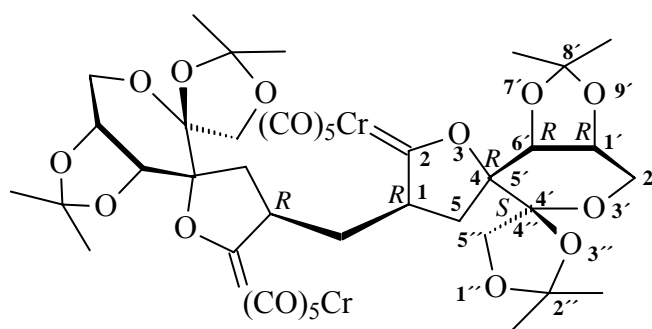
0.5 mmol 2-Oxacyclopentylidenkomplex und 0.5 mmol α -exo-Methylen-2-oxacyclopentylidenkomplex werden jeweils in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst und beide Lösungen auf -78°C gekühlt. Sodann gibt man tropfenweise über einen Zeitraum von 5 min 0.35 ml (1.1 eq. einer 1.6-molaren Lösung in *n*-Hexan) *n*-Butyllithium zur Lösung des gesättigten Komplexes. Nach weiteren 20 min vereint man beide Lösungen durch Überführen der Lösung des α,β -ungesättigten Komplexes in das Gefäß mit der deprotonierten Spezies über eine Umdrucknadel. Die tiefrote Lösung der derart transferierten Lösung verschwindet augenblicklich, die Farbe der Lösung geht in eine intensiv-orange Tönung über. Man entfernt das Kältebad, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit PE/TBME-Gemischen aufgearbeitet.

5.13.1 (*1R,1R/S*)-Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-(1'R,4'S,5'R,6'R)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-3-oxacyclopent]-2-yliden}chrom(0)]methan [82]a/b

PE:TBME: 1:1

Da die beiden Diastereomere in dem verwendeten Laufmittelgemisch ein genügend unterschiedliches Laufverhalten zeigen, erhält man 132 mg [82]a und 39 mg [82]b jeweils als gelben Feststoff in diastereomerenreiner Form (Gesamtausbeute 171 mg; 0.19 mmol; 37%). Vom Hauptdiastereomer [82]a werden durch Kristallisation aus Dichlormethan bei -30°C Einkristalle erhalten, die röntgenographisch vermessen werden.

[82]a:



Summenformel: $C_{41}H_{44}Cr_2O_{22}$
Molare Masse: 992.78 g/mol
 R_f -Wert: 0.76 (PE/TBME 1:1)

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.26 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.37 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.40 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.65 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.91 (d, 3J = 7.53 Hz, 2 H, 2 x H-5a), 1.91 (d, 3J = 4.67 Hz, 2 H, 2 x H-5b), 2.56 (dd, 3J = 9.15 Hz, 3J = 5.64 Hz, 2 H, *Methylenbrücke*), 3.28-3.36 (m, 2H, 2 x H-1), 3.79 (d, 2J = 9.99 Hz, 2 H, 2 x H-5''a), 3.80 (ddd, 3J = 6.26 Hz, 3J = 4.25 Hz, 3J = 1.27 Hz, 2 H, 2 x H-1''), 3.90 (dd, 2J = 13.10 Hz, 3J = 4.15 Hz, 2 H, 2 x H-2''a), 4.16 (d, 2J = 12.98 Hz, 2 H, 2 x H-2''b), 4.19 (d, 2J = 9.99 Hz, 2 H, 2 x H-5''b), 4.24 (d, 3J = 6.36 Hz, 2 H, 2 x H-6') ppm.

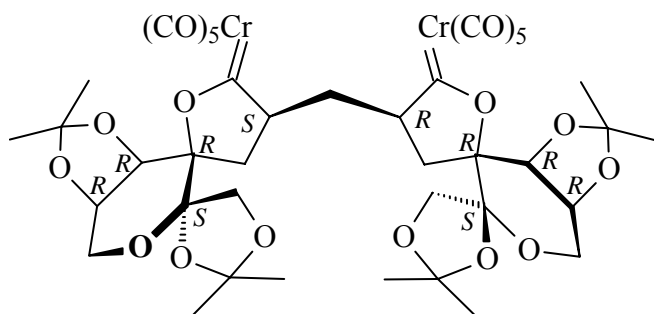
^{13}C -NMR (125.7 MHz, C_6D_6): δ = 24.82, 25.10, 26.64, 26.70 (8 C, 4 x 2 CH_3), 32.76 (2 C, 2 x C-5), 34.94 (*Methylenbrücke*), 61.08 (2 C, 2 x C-2'), 70.33 (2 C, 2 x C-1), 70.65 (2 C, 2 x C-1'), 72.79 (2 C, 2 x C-5''), 75.23 (2 C, 2 x C-6'), 104.14, 105.90, 110.25, 113.04 (8 C, 2 x C-4, 2 x C-4', 2 x C-8', 2 x C-2''), 216.44 (8 C, *cis*-CO), 222.86 (2 C, *trans*-CO), 346.82 (2 C, *Yliden*-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2065.4 (m, A_1^1), 1992.1 (w, B), 1963.2 (vs), 1955.5 (vs), 1949.7 (s), 1928.5 (s) ($E + A_1^2$) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 992.2 (4) [M^+], 977.2 (2) [$M^+ - CH_3$], 852.3 (10) [$M^+ - 5CO$], 712.3 (100) [$M^+ - 10CO$], 660.4 (21) [$M^+ - 10CO - (CH_3)_2CO$], 645.3 (8) [$M^+ - 10CO - (CH_3)_2CO - CH_3$], 608.4 (8) [$M^+ - 2Cr(CO)_5$], 593.4 (9) [$M^+ - 2Cr(CO)_5 - CH_3$], 535.4 (21) [$M^+ - 2Cr(CO)_5 - (CH_3)_2CO - CH_3$], 519.3 (22), 477.3 (2) [$M^+ - 2Cr(CO)_5 - 2(CH_3)_2CO -$

CH₃], 378.1 (10), 299.2 (19), 241.1 (32), 220.0 (39), 141.1 (12), 107.9 (20) [Cr(CO)₂⁺], 80.0 (23) [Cr(CO)⁺], 52.0 (16) [Cr⁺].

[82]b:



Summenformel: C₄₁H₄₄Cr₂O₂₂
Molare Masse: 992.78 g/mol
R_f-Wert: 0.28 (PE/TBME 1:1)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ = 1.09 (s, 3 H, CH₃), 1.18 (s, 3 H, CH₃), 1.30 (s, 3 H, CH₃), 1.34 (s, 3 H, CH₃), 1.35 (s, 3 H, CH₃), 1.36 (s, 3 H, CH₃), 1.43 (s, 3 H, CH₃), 1.59 (s, 3 H, CH₃), 1.64 (dd, ²J = 14.26 Hz, ³J = 3.43 Hz, 1 H, H-5a), 1.91-2.03 (m, 2 H, H-5a, H-5b), 1.98 (ddd, ²J = 11.62 Hz, ³J = 8.97 Hz, ³J = 3.45 Hz, 1 H, H-a (Methylenbrücke)), 2.00 (ddd, ²J = 11.76 Hz, ³J = 7.60 Hz, ³J = 3.30 Hz, 1 H, H-b (Methylenbrücke)), 2.15 (dd, ²J = 13.55 Hz, ³J = 10.12 Hz, 1 H, H-5b), 3.66 (dd, ²J = 12.52 Hz, ³J = 3.92 Hz, 1 H, H-2'a), 3.66-3.71 (m, 1 H, H-1), 3.73 (ddd, ³J = 6.24 Hz, ³J = 4.28 Hz, ³J = 1.78 Hz, 1 H, H-1'), 3.79 (dd, ²J = 12.47 Hz, ³J = 4.77 Hz, 1 H, H-2'a), 3.80-3.89 (m, 2 H, H-1, H-2'b), 3.90 (d, ³J = 6.46 Hz, 1 H, H-6'), 3.94 (ddd, ³J = 6.76 Hz, ³J = 4.67 Hz, ³J = 2.53 Hz, 1 H, H-1'), 3.97 (d, ³J = 6.75 Hz, 1 H, H-6'), 4.00 (d, ²J = 10.07 Hz, 1 H, H-5'a), 4.11 (dd, ²J = 13.11 Hz, ³J = 1.57 Hz, 1 H, H-2'b), 4.16 (d, ²J = 10.07 Hz, 1 H, H-5'b), 4.28 (d, ²J = 10.27 Hz, 1 H, H-5'a), 4.55 (d, ²J = 10.27 Hz, 1 H, H-5'b) ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, C₆D₆): δ = 24.82, 24.96, 25.86, 26.32, 26.47, 26.57, 26.79, 27.07 (8 C, 8 x CH₃), 32.24 (Methylenbrücke), 35.59, 36.90 (2 C, C-5, C-5), 61.67, 64.36 (2 C, C-2', C-2), 70.34, 70.90 (2 C, C-1', C-1), 71.03, 71.16 (2 C, C-1, C-1), 72.33, 72.43 (2 C, C-5'', C-5'), 75.85, 77.60 (2 C, C-6', C-6), 102.25, 103.68, 105.04, 105.72, 110.57, 111.06, 111.43, 112.58 (8 C, C-4, C-4, C-4', C-4', C-8', C-8', C-5'', C-5'), 216.61 (8 C,

cis-CO), 222.82 (1 C, *trans*-CO), 223.06 (1 C, *trans*-CO), 346.74 (1 C, *Yliden*-C), 348.45 (1 C, *Yliden*-C) ppm.

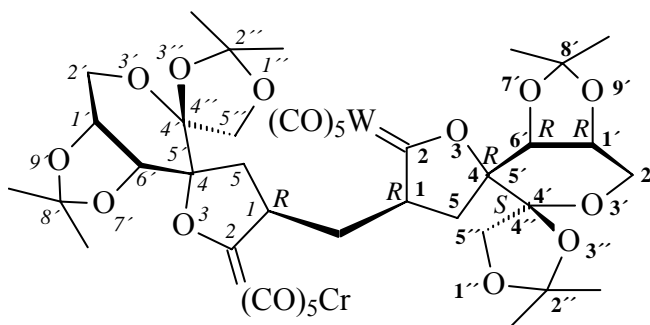
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)} = 20674$ (m, A_1^1), 1988.3 (w, B), 1967.1 (vs), 1955.5 (vs), 1945.9 (s), 1930.4 (s) ($E + A_1^2$) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 992.2 (19) [M^+], 977.1 (12) [$M^+ - \text{CH}_3$], 852.2 (25) [$M^+ - 5\text{CO}$], 800.2 (12) [$M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5$], 785.2 (11) [$M^+ - \text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 740.2 (2) [$M^+ - 9\text{CO}$], 712.2 (4) [$M^+ - 10\text{CO}$], 660.3 (100) [$M^+ - 10\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$], 645.2 (3) [$M^+ - 10\text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3$], 608.3 (49) [$M^+ - 2\text{Cr}(\text{CO})_5$], 593.3 (46) [$M^+ - 2\text{Cr}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 535.2 (79) [$M^+ - 2\text{Cr}(\text{CO})_5 - (\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3$], 519.2 (81), 477.2 (11) [$M^+ - 2\text{Cr}(\text{CO})_5 - 2(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CH}_3$], 219.9 (83), 141.0 (12), 117.1 (12), 108.0 (56) [$\text{Cr}(\text{CO})_2^+$], 85.1 (17) [$\text{Cr}(\text{CO})^+$], 58.7 (18), 51.0 (57).

5.13.2 [Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1'R,4'S,5'R,6'R)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(*IR*)-3-oxacyclopent]-2-yliden}chrom(0)], [Pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl(1'R,4'S,5'R,6'R)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-(*IR*)-3-oxacyclopent]-2-yliden}-wolfram(0)]methan [83]

PE:TBME: 3:1

Man erhält 180 mg (0.16 mmol, 32%) eines gelben Feststoffs.



Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{CrO}_{22}\text{W}$

Molare Masse: 1124.63 g/mol
R_f-Wert: 0.59 (PE/TBME 3:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.41 (s, 3 H, CH₃), 1.42 (s, 3 H, CH₃), 1.45 (s, 3 H, CH₃), 1.46 (s, 3 H, CH₃), 1.52 (s, 6 H, 2 x CH₃), 1.53 (s, 3 H, CH₃), 1.54 (s, 3 H, CH₃), 1.99 (dd, ²J = 14.08 Hz, ³J = 2.66 Hz, 1 H, H-5a), 2.05 (dd, ²J = 14.34 Hz, ³J = 2.53 Hz, 1 H, H-5a), 2.21 (dd, ²J = 13.88 Hz, ³J = 10.25 Hz, 1 H, H-5b), 2.21 (dd, ²J = 13.88 Hz, ³J = 10.25 Hz, 1 H, H-5b), 2.44 (ddd, ²J = 13.10 Hz, ³J = 12.36 Hz, ³J = 1.43 Hz, 1 H, H-a(Methylenbrücke)), 2.61 (ddd, ²J = 12.98 Hz, ³J = 12.59 Hz, ³J = 1.56 Hz, 1 H, H-b(Methylenbrücke)), 3.64 (dddd, ²J = 12.12 Hz, ³J = 9.07 Hz, ³J = 2.26 Hz, ³J = 0.73 Hz, 1 H, H-1), 3.75 (d, ²J = 9.99 Hz, 1 H, H-5''a), 3.77 (d, ²J = 10.12 Hz, 1 H, H-5''a), 3.84 (dddd, ²J = 12.05 Hz, ³J = 10.04 Hz, ³J = 2.36 Hz, ³J = 0.71 Hz, 1 H, H-1), 4.09 (d, ²J = 9.99 Hz, 1 H, H-5''b), 4.10 (d, ²J = 10.12 Hz, 1 H, H-5''b), 4.29 (dd, ²J = 13.17 Hz, ³J = 4.35 Hz, 1 H, H-2'a), 4.29 (dd, ²J = 13.36 Hz, ³J = 3.89 Hz, 1 H, H-2'a), 4.34 (dd, ²J = 13.36 Hz, ³J = 3.89 Hz, 1 H, H-2'b), 4.32-4.37 (m, 3 H, H-1', H-1', H-3'), 4.37 (d, ³J = 6.75 Hz, 2 H, H-7', H-7') ppm.

¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃): δ = 24.97 (CH₃), 25.04 (2 x CH₃), 25.09 (CH₃), 26.34 (CH₃), 26.50 (2 x CH₃), 26.53 (CH₃), 32.08 (C-5), 32.20 (C-5), 35.60 (Methylenbrücke), 61.13, 61.32 (2 C, C-2', C-2'), 70.10 (C-1), 70.54, 70.60 (2 C, C-1'; C-1'), 72.00 (C-1), 72.30, 72.50 (2 C, C-5'', C-5''), 74.75, 74.89 (2 C, C-6'; C-6'), 103.71, 104.06, 105.23, 105.41, 110.10, 110.18, 112.97, 113.14 (8 C, C-4, C-4, C-4', C-4', C-8', C-8', C-5'', C-5''), 196.79 (W-cis-CO), 203.12 (W-trans-CO), 215.89 (Cr-cis-CO), 222.52 (Cr-trans-CO), 319.07 (W-Yliden-C), 346.28 (Cr-Yliden-C) ppm.

FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(C=O)}$ = 2073.1 (m, A₁¹), 2065.4 (m, A₁¹), 1990.2 (w, B), 1957.4 (vs, E), 1949.7 (vs, E), 1926.6 (s, A₁²) cm⁻¹.

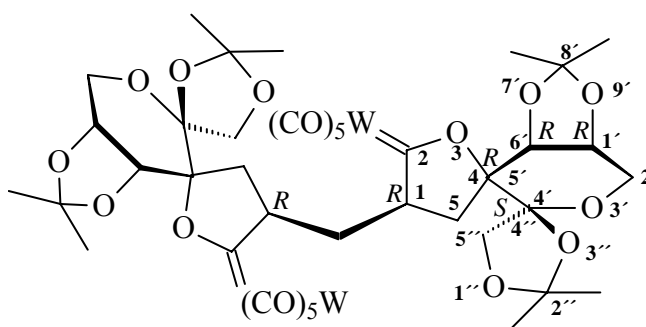
MS (EI, 70 eV); m/z (%): 1124 (36) [M⁺], 1109 (39) [M⁺ - CH₃], 984 (13) [M⁺ - 5CO], 932 (6) [M⁺ - Cr(CO)₅], 900 (3) [M⁺ - 8CO], 872 (3) [M⁺ - 9CO], 844 (1) [M⁺ - 10CO], 800 (1) [M⁺ - W(CO)₅], 785 (4) [M⁺ - W(CO)₅ - CH₃], 772 (2) [M⁺ - W(CO)₅ - CO], 744 (2) [M⁺ - W(CO)₅ - 2CO], 688 (5) [M⁺ - W(CO)₅ - 4CO], 660 (37) [M⁺ - W(CO)₅ - 5CO], 645 (10) [M⁺ - W(CO)₅ - 5CO - CH₃], 608 (22) [M⁺ - Cr(CO)₅ - W(CO)₅], 593 (32) [M⁺ - Cr(CO)₅ - W(CO)₅ - CH₃], 535 (45), 519 (72), 502 (100), 352 (46) [W(CO)₆⁺], 324 (5)

$[\text{W}(\text{CO})_5^+]$, 296 (23) $[\text{W}(\text{CO})_4^+]$, 268 (60) $[\text{W}(\text{CO})_3^+]$, 240 (24) $[\text{W}(\text{CO})_2^+]$, 220 (26), 212 (22) $[\text{W}(\text{CO})^+]$, 184 (12) $[\text{W}^+]$, 149 (27).

5.13.3 (1*R*,1*R*)-Bis[pentacarbonyl{8',8',2'',2''-tetramethyl-(1'*R*,4'*S*,5'*R*,6'*R*)-dispiro[3,7,9-trioxabicyclo[4.3.0]nonan-4',4''-1,3-dioxacyclopentan-5',4-3-oxacyclopent]-2-yliden} wolfram(0)]methan [84]

PE:TBME: 3:1

Man isoliert 239 mg (0.19 mmol, 38%) eines gelben Feststoffs. Durch langsames Abdampfen von Dichlormethan bei -30°C aus einer konzentrierten Lösung des Biscarbenkomplexes werden Kristalle erhalten, die röntgenographisch untersucht werden.



Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{O}_{22}\text{W}_2$
Molare Masse: 1256.49 g/mol
 R_f -Wert: 0.57 (PE/TBME 3:1)

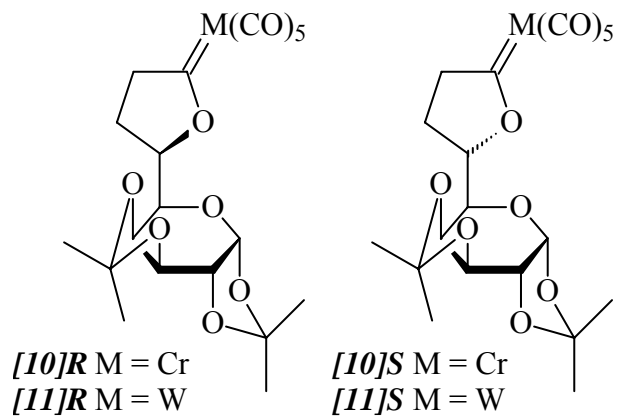
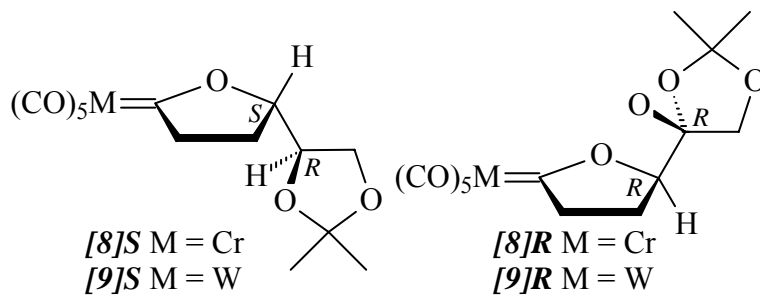
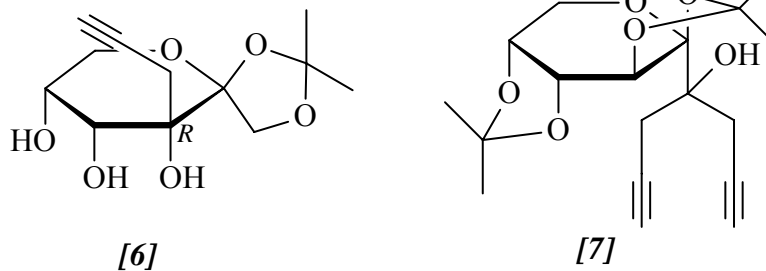
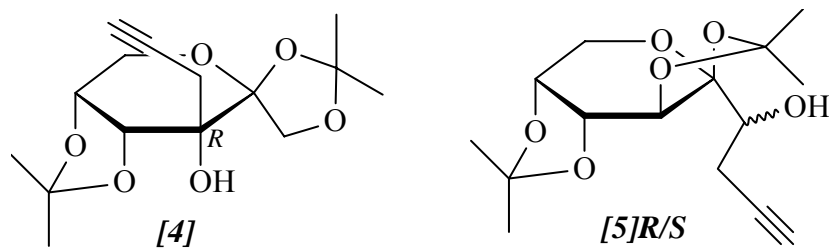
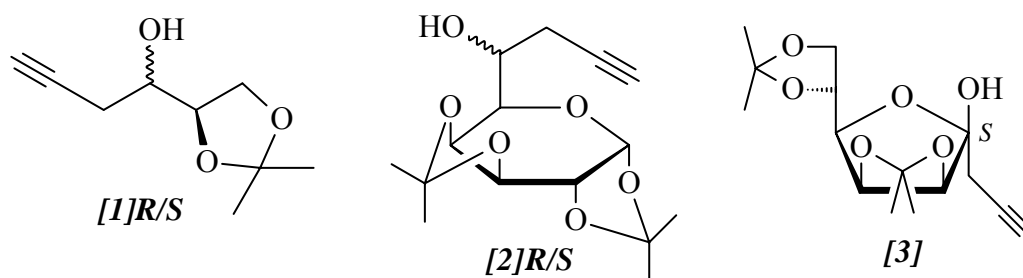
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.42 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.47 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.53 (s, 6 H, 2 x CH_3), 1.56 (s, 6 H, 2 x CH_3), 2.02 (dd, $^2\text{J} = 14.14$ Hz, $^3\text{J} = 2.86$ Hz, 2 H, 2 x H-5a), 2.22 (dd, $^2\text{J} = 14.01$ Hz, $^3\text{J} = 10.12$ Hz, 2 H, 2 x H-5b), 2.51 (dd, $^3\text{J} = 9.15$ Hz, $^3\text{J} = 5.64$ Hz, 2 H, *Methylenbrücke*), 3.65 (ddpt, $^3\text{J} = 9.49$ Hz, $^3\text{J} = 5.78$ Hz, $^3\text{J} = 2.86$ Hz, 2 H, 2 x H-1), 3.76 (d, $^2\text{J} = 9.99$ Hz, 2 H, 2 x H-5''a), 4.09 (d, $^2\text{J} = 9.99$ Hz, 2 H, 2 x H-5''b), 4.29 (dd, $^2\text{J} = 13.43$ Hz, $^3\text{J} = 3.96$ Hz, 2 H, 2 x H-2'a), 4.34 (dd, $^2\text{J} = 13.49$ Hz, $^3\text{J} = 1.04$ Hz, 2 H, 2 x H-2'b), 4.34 (ddd, $^3\text{J} = 5.84$ Hz, $^3\text{J} = 4.02$ Hz, $^3\text{J} = 1.14$ Hz, 2 H, 2 x H-1'), 4.39 (d, $^3\text{J} = 5.97$ Hz, 2 H, 2 x H-6')

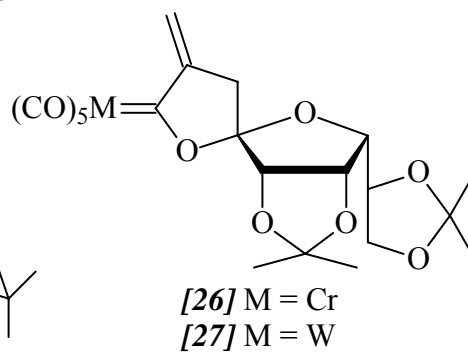
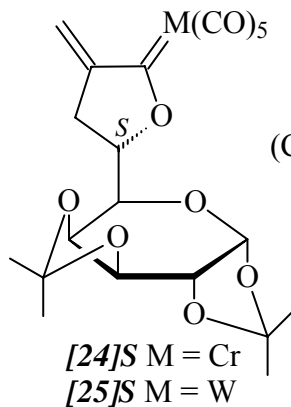
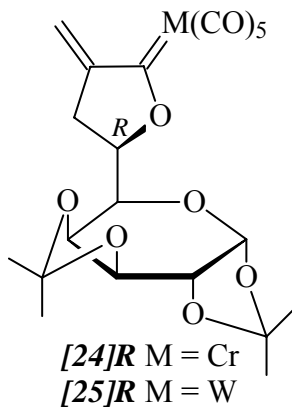
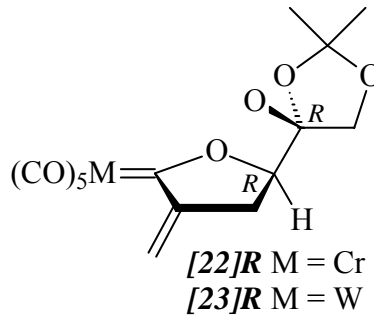
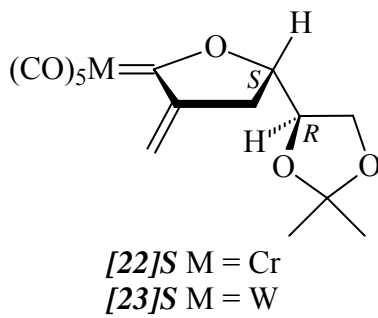
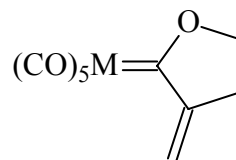
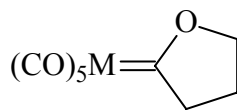
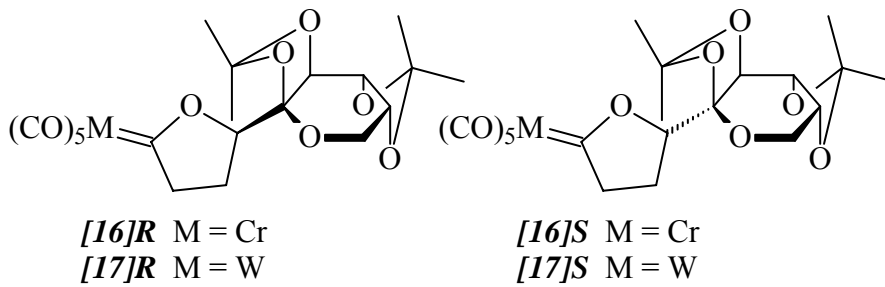
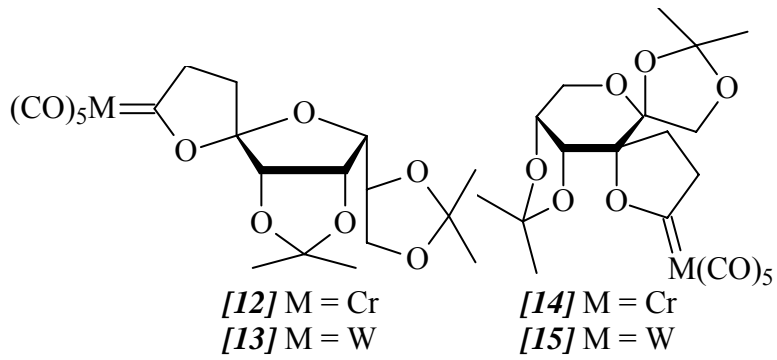
$^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.02, 25.10, 26.49, 26.54$ (8 C, 4 x 2 CH_3), 32.21 (2 C, 2 x C-5), 36.09 (*Methylenbrücke*), 61.12 (2 C, 2 x C-2'), 70.59 (2 C, 2 x C-1'), 71.92 (2 C, 2 x C-1), 72.49 (2 C, 2 x C-5'), 74.77 (2 C, 2 x C-6'), 104.12, 105.22, 110.16, 113.13 (8 C, 2 x C-4, 2 x C-4', 2 x C-8', 2 x C-2'), 196.79 (8 C, *cis*-CO), 203.09 (2 C, *trans*-CO), 318.94 (2 C, *Yliden*-C) ppm.

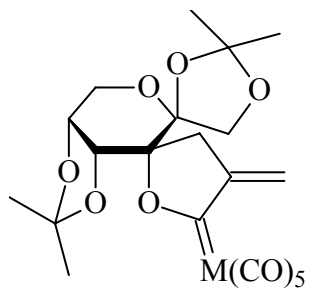
FT-IR (PE): $\tilde{\nu}_{(\text{C}=\text{O})} = 2071.0$ (m, A_1^1), 1987.4 (w, B), 1957.6 (vs, E), 1948.5 (s, E), 1925.2 (s, A_1^2) cm^{-1} .

MS (EI, 70 eV); m/z (%): 1256.2 (9) [M^+], 1241.2 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 1238.2 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 1060.1 (2) [$\text{M}^+ - 7\text{CO}$], 932.2 (12) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$], 917.2 (8) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 904.2 (8) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CO}$], 889.2 (2) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$], 876.2 (4) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 2\text{CO}$], 848.2 (4) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 3\text{CO}$], 820.2 (3) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 4\text{CO}$], 805.2 (2) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 4\text{CO} - \text{CH}_3$], 792.2 (2) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 5\text{CO}$], 779.1 (4), 777.1 (3) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5 - 5\text{CO} - \text{CH}_3$], 749.1 (3), 736.1 (2), 608.3 (22) [$\text{M}^+ - 2\text{W}(\text{CO})_5$], 593.2 (36) [$\text{M}^+ - 2\text{W}(\text{CO})_5 - \text{CH}_3$], 535.2 (13), 527.3 (37), 519.2 (98), 351.9 (78) [$\text{W}(\text{CO})_6^+$], 323.9 (11) [$\text{W}(\text{CO})_5^+$], 295.9 (43) [$\text{W}(\text{CO})_4^+$], 267.9 (100) [$\text{W}(\text{CO})_3^+$], 239.9 (39) [$\text{W}(\text{CO})_2^+$], 211.9 (37) [$\text{W}(\text{CO})^+$], 183.9 (23) [W^+].

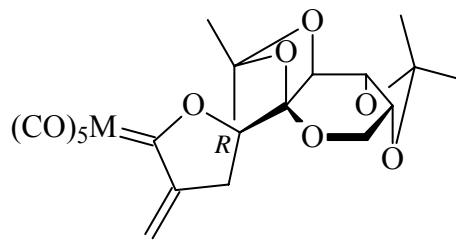
F Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



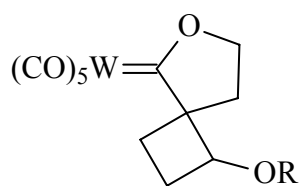




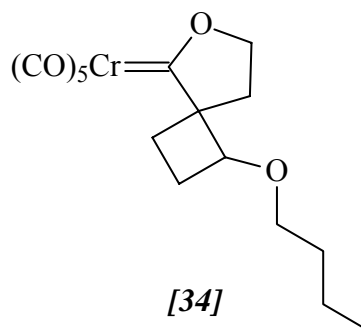
[28] M = Cr
[29] M = W



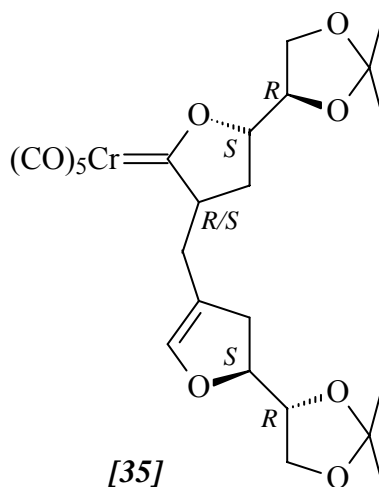
[30] M = Cr
[31] M = W



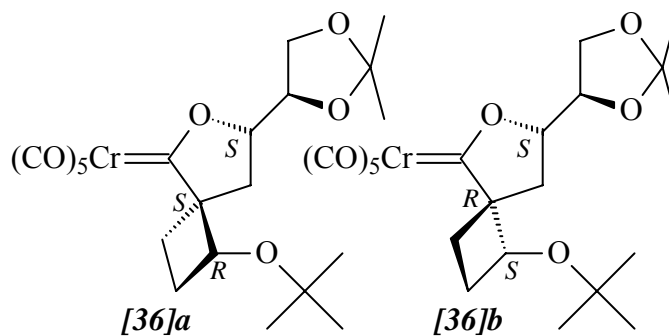
[32]: R = *n*-Bu
[33]: R = Et



[34]

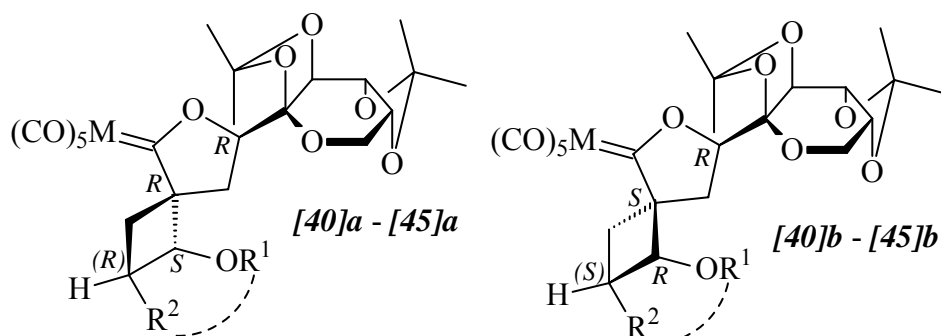
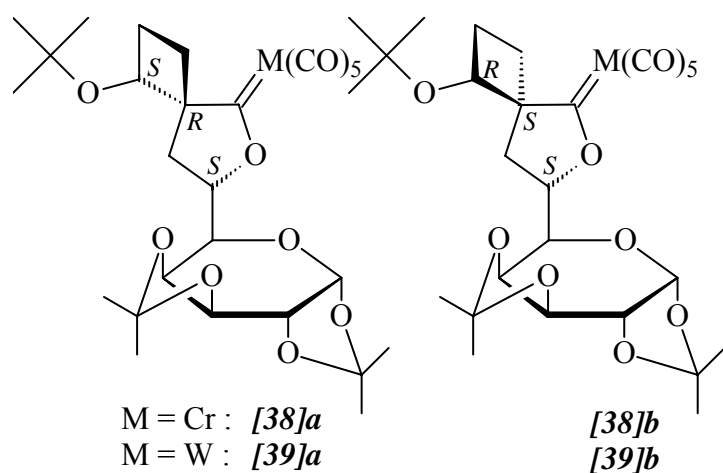
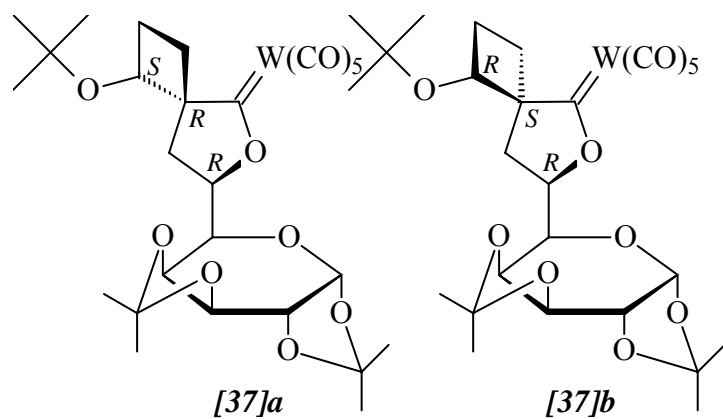


[35]

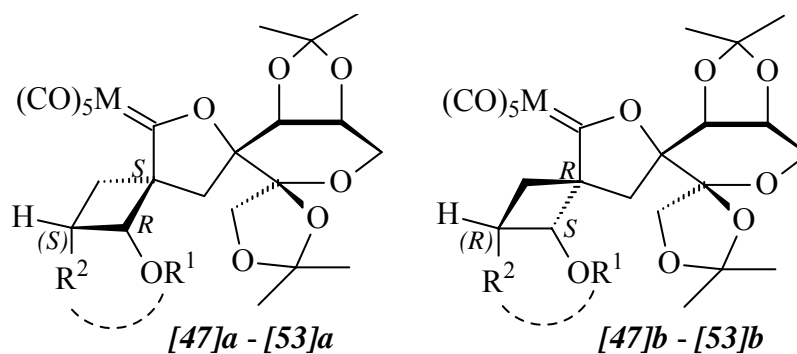
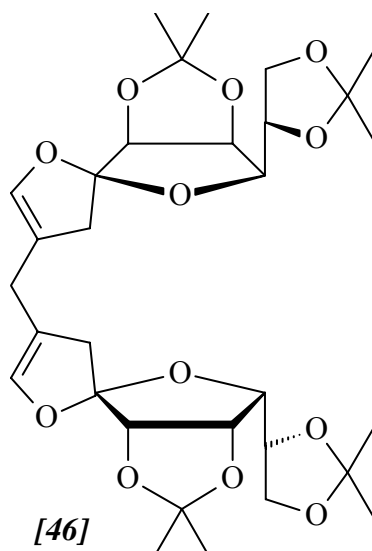


[36]a

[36]b



[40]: M = Cr, R¹ = *t*-Butyl, R² = H **[43]:** M = W, R¹ = *t*-Butyl, R² = H
[41]: M = Cr, R¹ = *n*-Butyl, R² = H **[44]:** M = W, R¹ = *n*-Butyl, R² = H
[42]: M = Cr, R¹ = Et, R² = H **[45]:** M = W, R¹-R² = (CH₂)₂



[47]: M = Cr, R¹ = *t*-Butyl, R² = H

[48]: M = Cr, R¹ = *n*-Butyl, R² = H

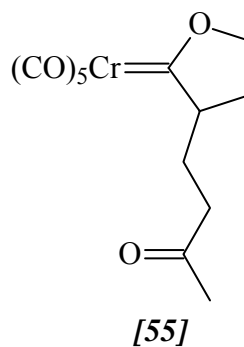
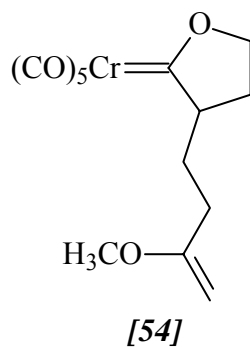
[49]: M = Cr, R¹ = Et, R² = H

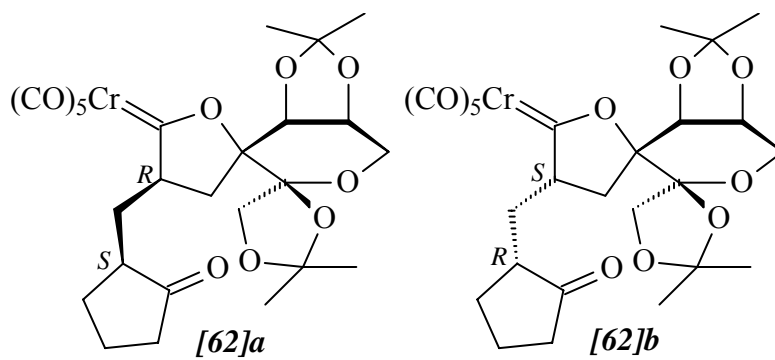
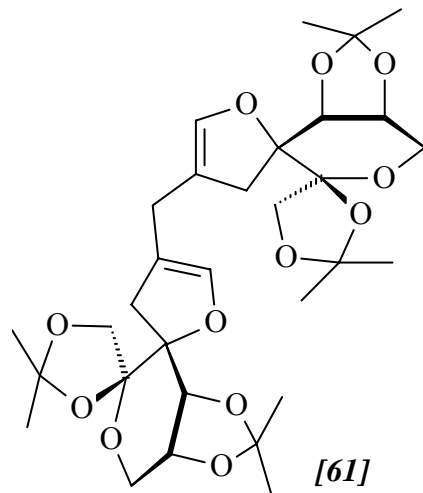
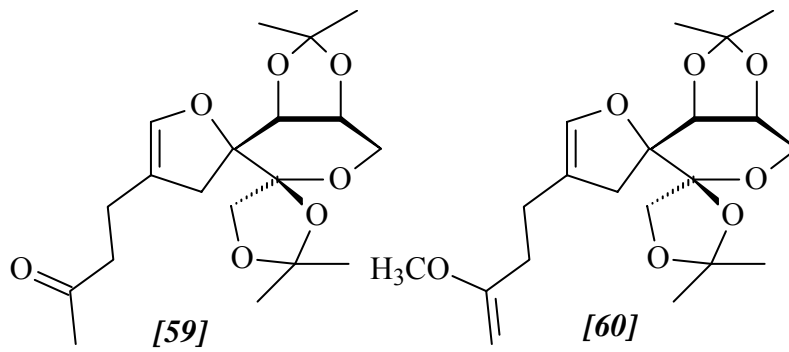
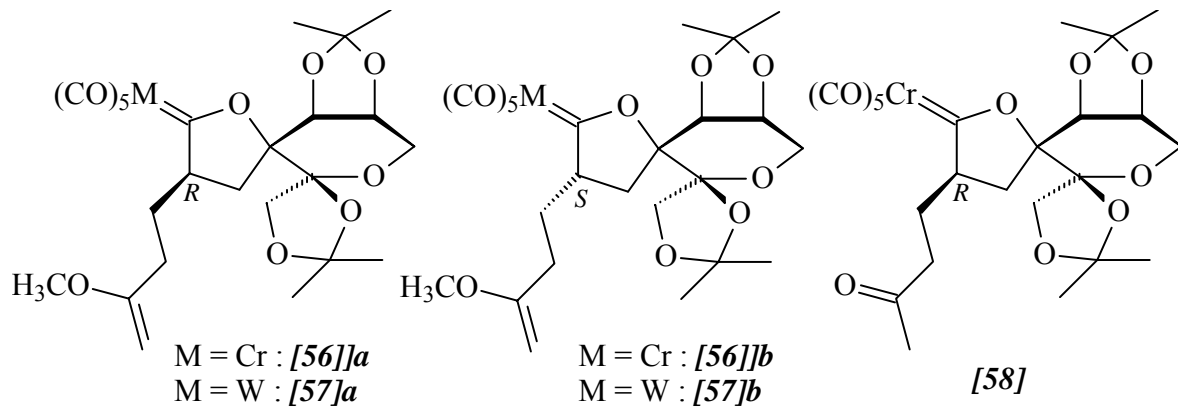
[50]: M = Cr, R¹-R² = (CH₂)₂

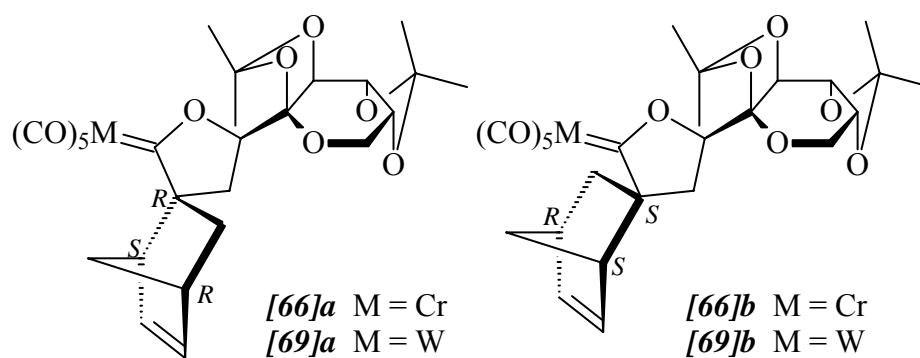
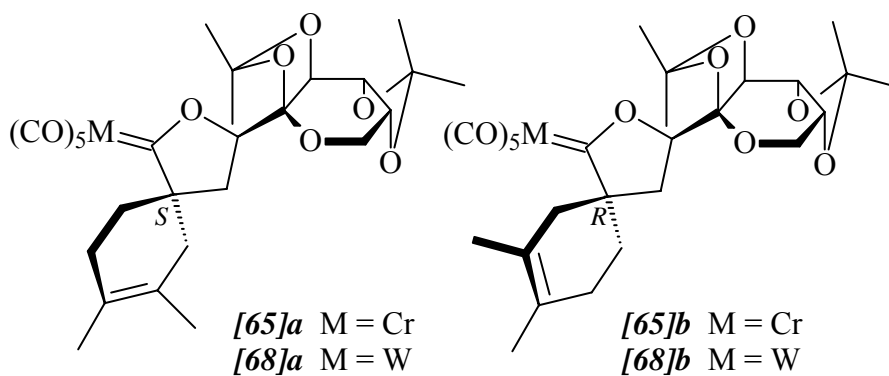
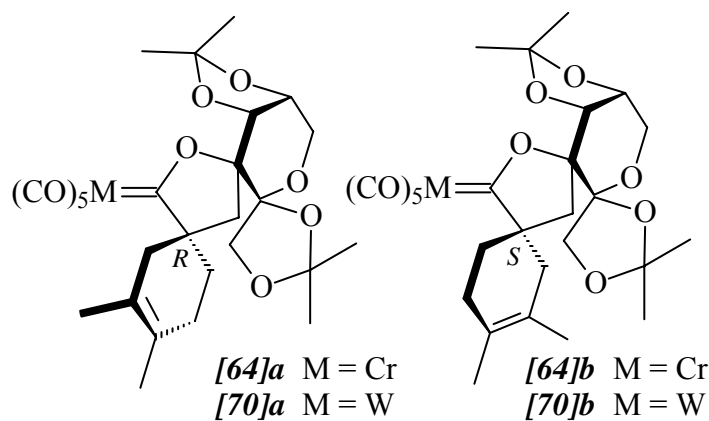
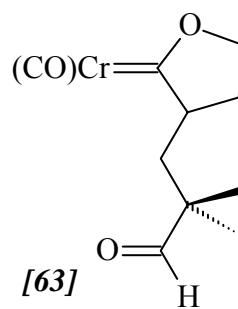
[51]: M = W, R¹ = *t*-Butyl, R² = H

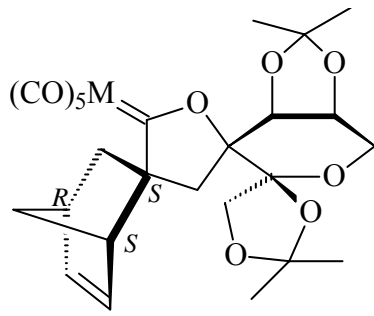
[52]: M = W, R¹ = *n*-Butyl, R² = H

[53]: M = W, R¹-R² = (CH₂)₂

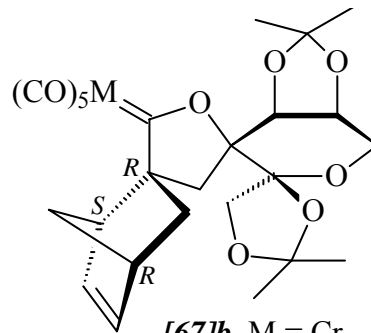




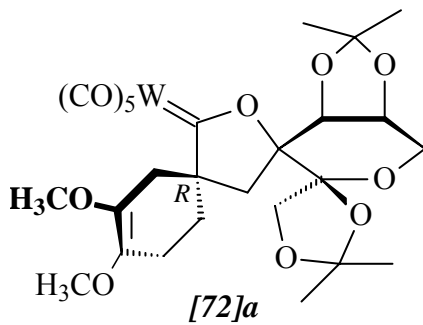




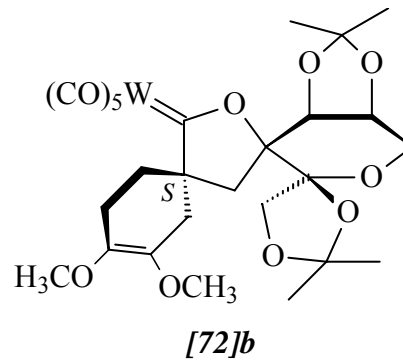
[67]a M = Cr
[71]a M = W



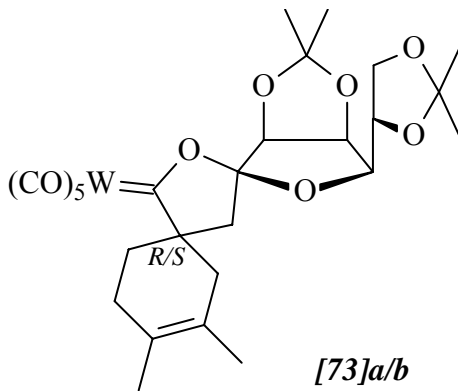
[67]b M = Cr
[71]b M = W



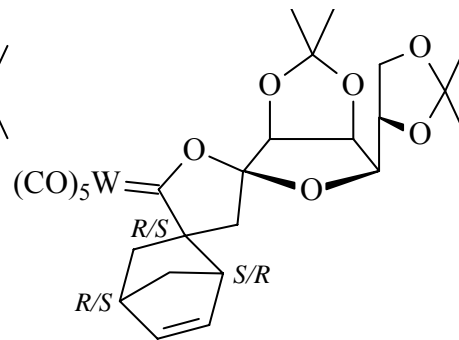
[72]a



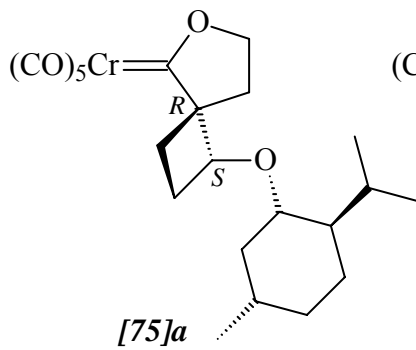
[72]b



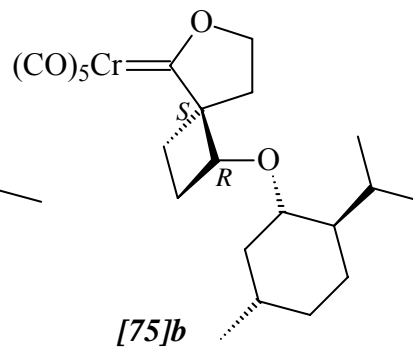
[73]a/b



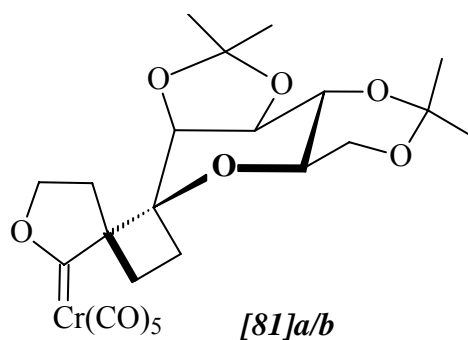
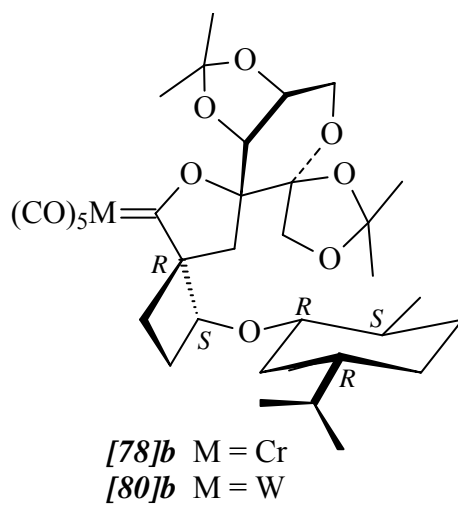
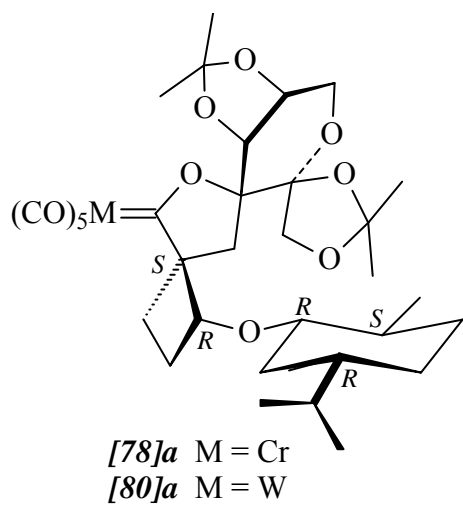
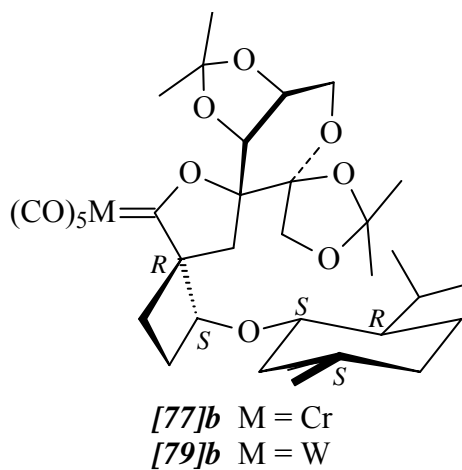
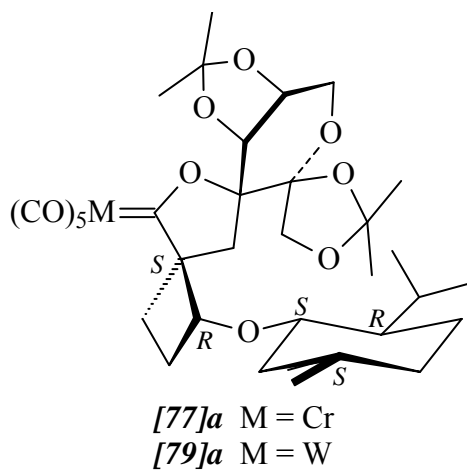
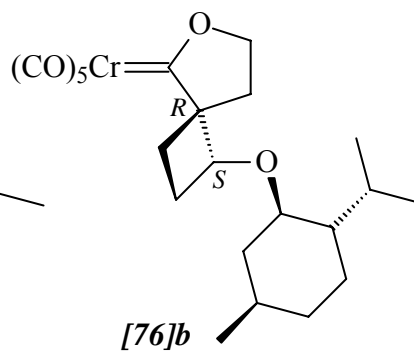
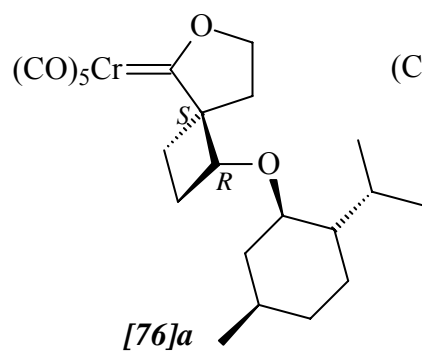
[74]a/b

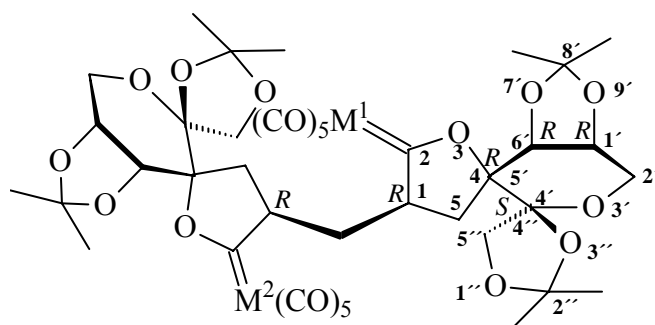


[75]a



[75]b

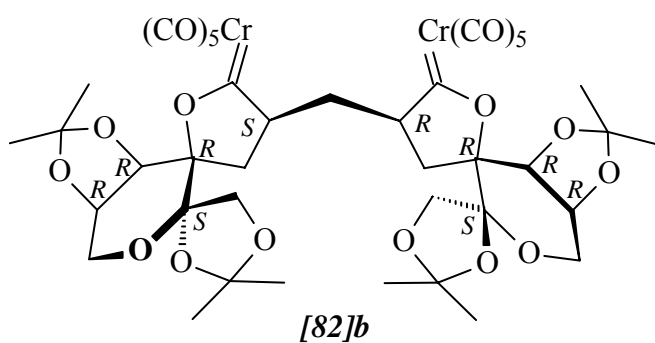




[82]a $M^1 = M^2 = \text{Cr}$

[83] $M^1 = \text{Cr}, M^2 = \text{W}$

[84] $M^1 = M^2 = \text{W}$



[82]b

G Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Alexander Koch
Geburtsdatum, -ort: 1969, München
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975-1978 Katholische Grundschule Edith-Stein in Bonn-Hardtberg
1978-1979 Grundschule in Ramstein-Miesenbach
1979-1980 Gymnasium Landstuhl
1980-1988 Antoniuskolleg in Neunkirchen-Seelscheid
Juni 1988 Abitur

Studium

24.09.1990 Immatrikulation in den Diplomstudiengang Chemie an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Mai 1993 Diplom-Chemiker-Vorprüfung (Vordiplom)
April 1998 Diplom-Chemiker-Hauptprüfungen
Mai 1998-Februar 1999 Diplomarbeit: *Thermische [2+2]Cycloaddition mit Carbenkomplexen des Chroms und Wolframs* unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz
12.02.1999 Verleihung des akademischen Grades Diplom-Chemiker
März 1999 Beginn der Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. K. H. Dötz

Berufliche Tätigkeiten

01.09.1988-30.04.1990 Zivildienst
Mai 1998-Februar 1999 Studentische Hilfskraft
seit März Wissenschaftlicher Angestellter des Kékule-Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn