

Modifikationen von Anwendungen, Konformationen und Selektivitäten von Titanocenen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

Der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Der Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Tim Krebs

aus Stade

Bonn, 2022

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

Erstgutachter: Prof. Dr. Andreas Gansäuer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Sigurd Höger

Datum der Disputation: 24.02.2023

Erscheinungsjahr: 2023

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2018 bis November 2022 am Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn unter Leitung von Herr Prof. Dr. Andreas Gansäuer angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Isomerie	1
2	Allgemeiner Teil	5
2.1	Bedeutung der stereoselektiven Synthese	5
2.2	Enantioselektive Methoden	7
2.2.1	Enantiomerentrennung	7
2.2.2	Enantioselektive Syntheseansätze mit Hilfe des <i>chiral pools</i>	8
2.2.3	Stereoselektive Übergangsmetallkatalyse	11
2.2.4	Metallkatalysierte Racematspaltung	13
2.3	Radikale in der organischen Chemie	20
2.3.1	Radikale in der organischen und enantioselektiven Synthese	21
2.4	Titanverbindungen in der Organischen Synthese	26
2.4.1	Titanocenvermittelte Radikalreaktion	27
2.4.2	Enantiomerenreine Titanocene in der radikalischen Epoxidöffnung	35
2.5	REO - Regiodivergente Epoxidöffnungen	38
2.5.1	REO in der Synthese von 1,3- und 1,4-Diolen	40
2.6	Photoredoxkatalyse mit Titanocenkomplexen	46
2.6.1	Photoredoxkatalyse	46
2.6.2	Photoredoxkatalyse in titanocenvermittelten Reaktionen	48
2.6.3	Titanocene als Photoredoxkatalysatoren	51
3	Chirale Titanocene in der Photochemie	54
3.1	Zielsetzung und Motivation	54
3.2	REO mit Hilfe von PR-Katalysatoren	55
3.2	DEO - Diastereodivergente Epoxidöffnung	62
3.4	Chirale Titanocene als Photokatalysatoren in der REO	67
3.4.1	REO-Katalysen mit Sulfonamid-F ₂	71
3.4.2	REO-Katalysen mit Sulfonamid-H ₂	76
3.5	Synthese der REO und DEO-Substrate	79

3.5.1	Retrosynthetische Betrachtung	79
3.5.2	Synthese des β -Epoxyalkoholvorläufers	80
3.5.3	Synthese der <i>syn</i> - und <i>anti</i> -REO- β -Epoxyalkohole.....	82
3.5.4	Synthese der DEO- β -Epoxyalkohole.....	84
3.5.5	Derivatisierung der freien Alkoholfunktion.....	85
4	Stereochemische Aspekte von Titanocenen	88
4.1	Zielsetzung und Motivation	88
4.2	Generelle Syntheserouten für Titanocene	89
4.3	Stereoinformationen an Titanocenen.....	91
4.3.1	Synthese von Titanocenen mit Ti-zentrierter Chiralität.....	91
4.3.2	Topologie von Liganden	92
4.3.3	Homotope und enantiotope Liganden.....	93
4.4	Enantio- und diastereomerenreine Titanocene durch dynamische Konformationshinderung.....	101
4.4.1	Konformere einheitlich substituierter Titanocendichloride.....	101
4.4.2	Asymmetrische gegeniongesteuerter Katalyse	106
4.4.3	Rotationshinderung durch enantiomerenreine Anionen.....	108
4.4.4	Strukturaufklärung der Titanocendicamphersulfonate.....	110
4.4.5	Stereoselektive Komplexbildung.....	116
4.4.6	Cp-Substituenteneffekte auf die Stereochemie.....	122
4.5	Synthese substituierten Titanocendichloride	130
4.5.1	Synthese von einheitlich substituierten Titanocenen	130
4.5.2	Synthese von unterschiedlich substituierten Titanocenen	134
5	Hydrosilylierung	137
5.1	Titanocen katalysierte Hydrosilylierung von Epoxiden	137
5.1.1	Synthese von linearen, aliphatischen Alkoholen	140
5.2	Zielsetzung und Motivation	142
5.3	Hydrosilylierung mit Silyl-substituierten Titanocenen	143
6	Zusammenfassung und Ausblick	161

7	Experimenteller Teil	166
7.1	Materialien und Methoden.....	166
7.1.1	Allgemeine Arbeitsweise	166
7.1.2	Verwendete Lösungsmittel und Reagenzien	167
7.1.3	Chromatographie	171
7.1.4	Analytik.....	172
7.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	175
7.3	REO/DEO-Substratsynthese.....	182
7.3.1	Substratsynthese für regiodivergente Epoxidöffnung	182
7.3.2	Substratsynthese für diastereodivergente Epoxidöffnung.....	191
7.4	Regio- und Diastereodivergente Epoxidöffnung (REO/DEO)	196
7.4.1	Regiodivergente Epoxidöffnung zu 1,3-Diolen.....	196
7.4.2	Regiodivergente Epoxidöffnung zu 1,4-Diolen.....	203
7.4.3	Diastereodivergente Epoxidöffnungen	207
7.5	Alkyl-substituierte Titanocendichloride	209
7.5.1	Synthese der Fulvene	209
7.5.2	Synthese der Alkyl-substituierten Cyclopentadiene	211
7.5.3	Synthese der Alkyl-substituierten Titanocendichloride.....	214
7.6	Silyl-substituierte Titanocendichloride.....	225
7.6.1	Synthese der Silyl-substituierten Cyclopentadiene.....	225
7.6.2	Synthese Silyl-substituierter Titanocene.....	234
7.7	Synthese von chiralen Titanocenderivaten.....	244
7.7.1	Synthese von substituierten Titanocendicamphersulfonaten	244
7.7.2	Synthese weiterer chiraler Titankomplexe.....	266
7.8	Hydrosilylierung	267
7.8.1	Hydrosilylierung von Dodecenoxid.....	267
8	Kristallstrukturdaten	268
9	Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis	286
10	Abbildungsverzeichnis	291

11	Tabellenverzeichnis	299
12	Literaturverzeichnis	300
13	Kurzzusammenfassung	311

1. Einleitung

1.1 Isomerie

Nagel und Algen, Palme und Ampel, Regal und Lager; Anagramme wie diese Wortpaare werden mit den gleichen Buchstaben geschrieben, aber bekommen durch unterschiedliche Aneinanderreihung eine andere Bedeutung. Analog dazu existieren in der Chemie Moleküle und Komplexe, die dieselbe Summenformel besitzen, also aus den gleichen Atomen im selben Verhältnis bestehen, jedoch aufgrund verschiedener Konnektivitäten und räumlicher Anordnung vollkommen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften (z.B. Schmelzpunkt, Reaktivität, Löslichkeit) aufweisen.^[1]

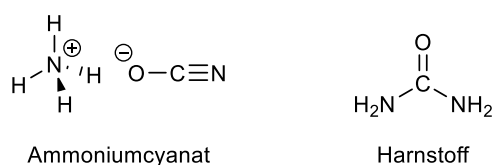


Abbildung 1: Konstitutionsisomere Strukturen von Ammoniumcyanat und Harnstoff.^[2]

Dieses Phänomen wurde zwischen 1831-1832 von *Berzelius* mit dem Begriff Isomer (*gr.: gleiche Teile*) beschrieben, nachdem unter anderen, *Wöhler* 1828 aus dem anorganischen Salz Ammoniumcyanat die organische Verbindung Harnstoff ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) herstellte (Abbildung 1).^[2,3]

Neben dieser sogenannten Konstitutionsisomerie gibt es auch weitere Formen der Isomerie, bei denen die Bindungspartner im Molekül gleich sind, die sich aber in der räumlichen Ausrichtung unterscheiden. Diese Stereoisomerie lässt sich wiederum in Konformationsisomerie und Konfigurationsisomerie unterteilen.

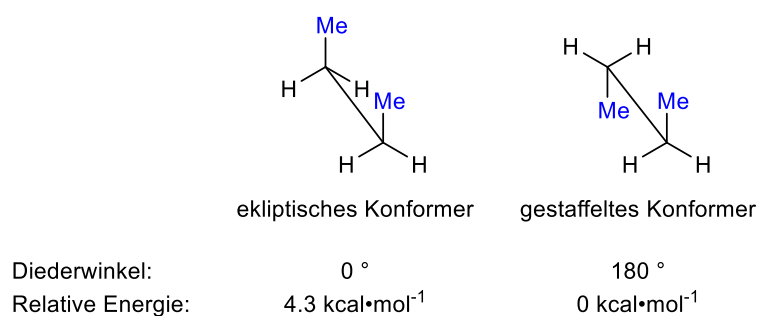


Abbildung 2: Ekliptisches und gestaffeltes Konformationsisomer von *n*Butan.^[1]

Bei der Konformationsisomerie können zwei Moleküle durch Rotation oder Ringinversion um eine oder mehrere Achsen ohne Bindungsbruch ineinander überführt werden. Die Konformere haben aber beispielsweise durch sterische Abstoßung verschiedene relative energetische

1. Einleitung

Niveaus, sodass, wie im Falle von *n*-Butan für die Überführung von einer gestaffelten in eine ekliptische Konformation eine Energiebarriere von $4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ überwunden werden muss (Abbildung 2). Im Gegensatz dazu können Konfigurationsisomere nur durch Bindungsbruch in die andere Form überführt werden. Diese lassen sich wiederum in die zwei Unterkategorien Enantiomere und Diastereomere unterteilen.^[4]

Enantiomere sind chirale Moleküle, die sich spiegelbildlich (σ : Spiegelebene) verhalten und sich nicht durch Symmetrieoperationen ineinander überführen lassen. Zur Unterscheidung der Enantiomere wird die Konfiguration mit Hilfe der *Cahn-Ingold-Prelog* Konvention (*CIP*) bestimmt.^[5] Dazu wird die Substituentenrelevanz nach *CIP* bestimmt. Eine Anordnung im Uhrzeigersinn wird mit dem Präfix (*R*) und eine gegen den Uhrzeiger mit dem Präfix (*S*) notiert. Es kann zwischen zentraler, planarer, axialer und helikaler Chiralität (Abbildung 3) unterschieden werden.^[4]

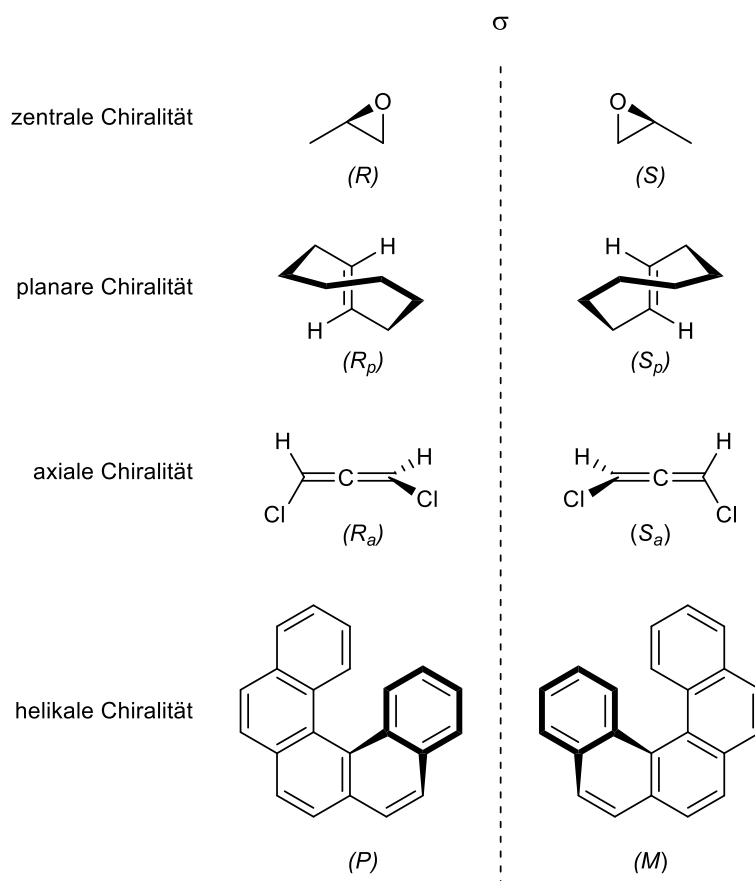


Abbildung 3: Enantiomere mit verschiedenen Chiralitätselementen und Deskriptoren.^[4]

Obwohl sich Enantiomere bei der Aktivität gegenüber polarisiertem Licht im Vorzeichen des Drehwerts unterscheiden, besitzen sie sonst identische chemische und physikalische Eigenschaften. In achiralen Umgebungen sind sie daher nicht zu differenzieren, können sich jedoch

in chiralen Umfeldern wie in Organismen unterschiedlich verhalten. Ein äquimolares Gemisch zweier Enantiomere wird Racemat genannt. Stereoisomere, die sich nicht spiegelbildlich zu einander verhalten, werden als Diastereomere bezeichnet. Sie können auch chiral sein, was allerdings kein notwendiges Kriterium ist. Im Vergleich zu Enantiomeren unterscheiden sich Diastereomere in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

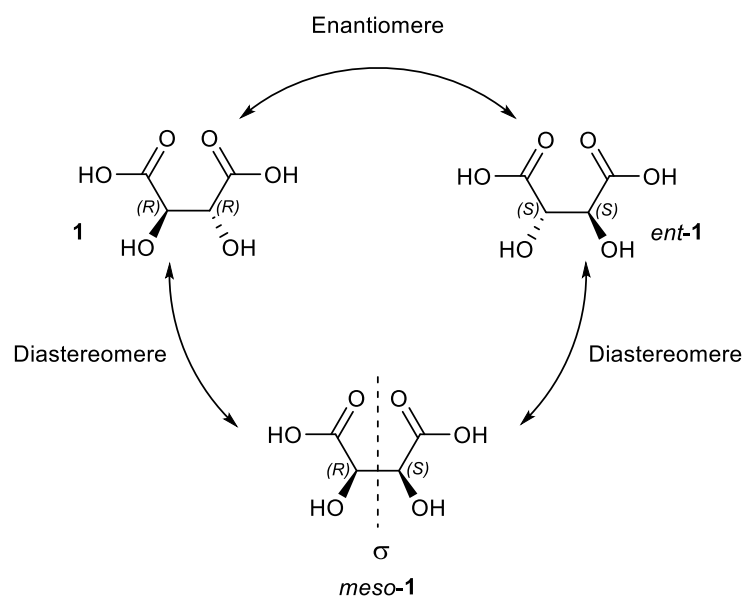


Abbildung 4: Vergleich der Konfigurationsisomere der Weinsäure: (*R,R*)-Enantiomer **1** (links), (*S,S*)-Enantiomer *ent-1* (rechts) und *meso* Diastereomer *meso-1* (unten).^[4]

Zu den in Abbildung 4 gezeigten Enantiomere der Weinsäure existiert außerdem die *meso*-Weinsäure, welche ein Diastereomer der beiden Enantiomere darstellt und aufgrund einer Spiegelebene im Molekül achiral ist.^[4]

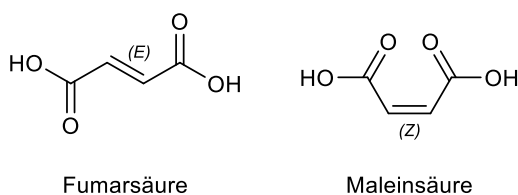


Abbildung 5: *E/Z*-Isomeren der But-2-endisäure. Fumarsäure (*(E)*-But-2-endisäure) und Maleinsäure (*(Z)*-But-2-endisäure).

Bei den *E/Z*-(oder auch *cis/trans*)-Isomeren, einer Unterkategorie der Diastereomere, verhindert eine π -Bindung die Rotation um die Doppelbindungsachse wie in Abbildung 5 anhand der Fumar- und Maleinsäure gezeigt. Bei Alkenen mit mehreren und/oder verschiedenen Substituenten der Doppelbindung werden die Substituenten eines C-Atoms ebenfalls mit Hilfe der

1. Einleitung

CIP-Regeln priorisiert. Liegen die ranghöchsten Substituenten auf entgegengesetzten Seiten wird (*E*) und bei nebeneinanderliegen der (*Z*)-Präfix benutzt.^[4,5]

2 Allgemeiner Teil

2.1 Bedeutung der stereoselektiven Synthese

Ein bekanntes Beispiel, um die unterschiedlichen Wirkungen von verschiedenen Enantiomeren auf Organismen zu verdeutlichen, sind die verschiedenen Gerüche der natürlichen Terpene (*R*)- und (*S*)-Limonen (Abbildung 6).

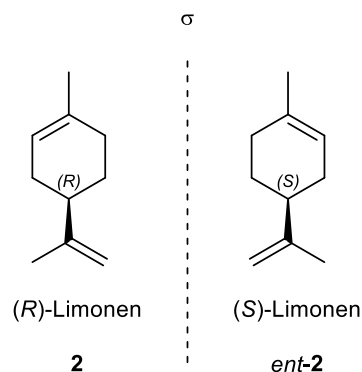


Abbildung 6: Strukturen von (*R*)- und (*S*)-Limonen.

Das (*R*)-Enantiomer **2** riecht typisch orangenartig und ist unter anderem Bestandteil von Mandarinen-, Orangen- und Zitronenöl^[6], wohingegen das (*S*)-Enantiomer *ent-2* minzig bis terpenartig riecht.^[4]

Durch die unterschiedlichen Aktivitäten von Enantiomeren in chiralen Umgebungen wie lebenden Organismen, vor allem in Bezug auf Pharmakologie, Toxikologie, Pharmakokinetik und Metabolisierung, ist die Synthese von enantiomerenreinen chemischen Erzeugnissen besonders für die Pharma- und Agrarindustrie aus physiologischer und ökonomischer Sicht relevant.^[7] Die Enantiomere eines (Wirk)Stoffes können unterschiedliche Effekte oder Wirksamkeiten besitzen.

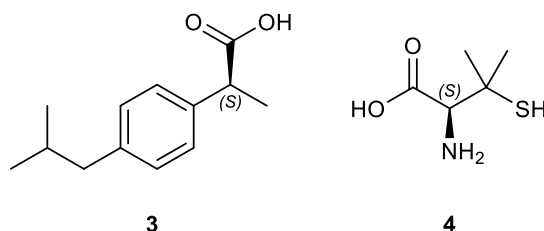


Abbildung 7: Struktur von (*S*)-Ibuprofen (**3**) und (*S*)-Penicillamin (**4**).

Beispiele dafür sind (*S*)-Ibuprofen **3** und (*S*)-Penicillamin **4** (Abbildung 7). Im Falle des Ibuprofens, welches meistens als Racemat verabreicht wird, ist nur das (*S*)-Ibuprofen (**3**)

2. Allgemeiner Teil

analgetisch wirksam, während das (*R*)-Enantiomer keine Wirksamkeit aufweist.^[4] Dadurch kann mit der halben Dosis des reinen (*S*)-Ibuprofens ein im Vergleich zum Racemat der gleicher Effekt erzielt werden und somit Ressourcen gespart und die physiologische Belastung gesenkt werden.^[8,9]

Im Vergleich dazu ist das (*S*)-Penicillamin **4** ein wirksames Antirheumatikum und wird auch als Gegengift bei Schwermetallvergiftungen eingesetzt, wohingegen das (*R*)-Penicillamin eine sehr toxische Wirkung hat.^[4] Diese schwerwiegende unterschiedlichen Aktivitäten machen deutlich, wie wichtig die Entwicklung stereoselektiver Synthesestrategien ist.

2.2 Enantioselektive Methoden

2.2.1 Enantiomerentrennung

Wie bereits in Abschnitt 1.1 erwähnt, besitzen Enantiomere dieselben chemischen und physikalischen Eigenschaften, sodass die gängigen Methoden zur Stofftrennung wie Destillation oder Säulenchromatographie nicht angewendet werden können und auf folgende Methoden zurückgegriffen werden muss.

- Kristallauslese: Eine mühsame Methode bei der enantiomorphe Kristalle voneinander getrennt werden.
- Impfmethode: Bei dieser Methode wird eine Lösung eines Racemat mit einem enantiomerenreinen Kristall geimpft, sodass anschließend ein Enantiomer auskristallisiert und abgetrennt werden kann, während das andere in Lösung bleibt und so ebenfalls erhalten werden kann.
- Überführung in ein Diastereomer: Hierbei wird das Racemat mit einem enantiomerenreinen Additiv umgesetzt, sodass sich zwei Diastereomere bilden, die anschließend auf herkömmliche Arten getrennt werden können. Anschließend wird das Additiv abgespalten oder abgetrennt.
- Chromatographie an chiralen Phasen: Durch diastereomere Wechselwirkungen der chiralen Phase mit beiden Enantiomeren können diese aufgetrennt werden.

Eine weitere Methode ist die kinetische Racematspaltung, bei der durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten eines der Enantiomere schneller mit einem enantiomerenreinen Reagens reagiert als das andere.^[4]

Nachteil all dieser Methoden ist, dass die maximale Ausbeute eines Enantiomers 50 % nicht überschreiten kann.

2. Allgemeiner Teil

2.2.2 Enantioselektive Syntheseansätze mit Hilfe des *chiral pools*

2.2.2.1 *Chiral pool*

Die direkteste Methode um zuverlässig enantiomerenreine Verbindungen zu synthetisieren ist die *ex chiral pool* Synthese, welche auf natürlich vorkommende Substanzen wie Terpene, Aminosäuren, Aminoalkohole, Alkaloide, Hydroxysäuren und Monosaccharide, zurückgreift.^[10,11]

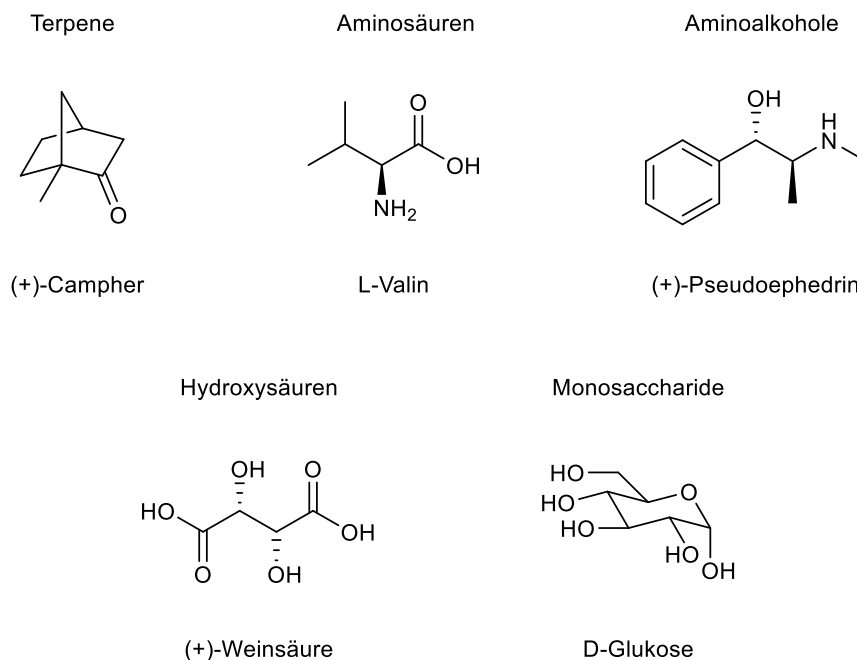


Abbildung 8: Beispiele für Substanzen aus dem *chiral pool*.^[10,12]

Bekannte Vertreter von Molekülen aus dem *chiral pool* sind in Abbildung 8 gezeigt. Diese können enantiomerenrein und kostengünstig erhalten werden, um als Ausgangsstoffe oder chirale Auxiliare für enantioselektive Synthese zu dienen.^[10,12]

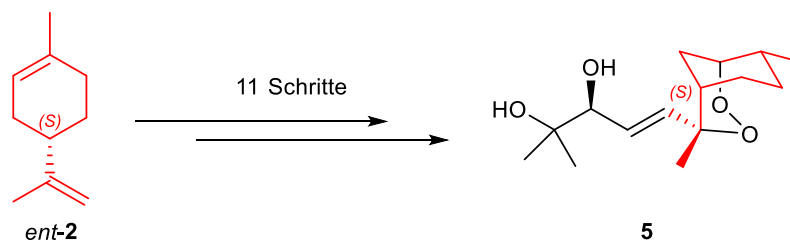


Abbildung 9: Synthese von (+)-Yingzhaosu A ausgehend von (S)-Limonen.^[13]

Die in der traditionellen chinesischen Medizin gegen Malaria verwendete Pflanze *Artabotrys uncinatus* enthält den Naturstoff (+)-Yingzhaosu A (**5**) (Abbildung 9). Dieser kann ausgehend von (S)-Limonen (*ent-2*) über elf Schritte hergestellt werden, wobei die Konfiguration des Stereozentrums von *ent-2* erhalten bleibt.^[9,14]

Diese Methode der selektiven Synthese ist jedoch nur anwendbar, wenn während der Syntheseschritte keine Racemisierung erfolgt.^[1] Einen weiteren Nachteil stellt die Zugänglichkeit beider Enantiomere dar, da dies wie im Falle der Aminosäuren nicht gegeben ist.^[15]

2.2.2.2 Chirale Auxiliare

Die Anwendung von chiralen Auxiliaren ermöglicht eine weitere Methode der enantioselektiven Synthese. Für diesen Ansatz werden enantiomerenreine Auxiliare in das Molekül eingeführt, welche dann die Stereoinformation in das Zielmolekül übertragen. Die resultierenden Produkte sind in der Regel vor Abspaltung des Auxiliars Diastereomere und können durch gängige Methoden getrennt werden. *Myers et al.* entwickelten eine selektive Synthesemethode von Carbonsäuren, Alkoholen, Aldehyden und Ketonen unter Verwendung des in Abbildung 10 gezeigten Pseudoephedrins **6**.^[16]

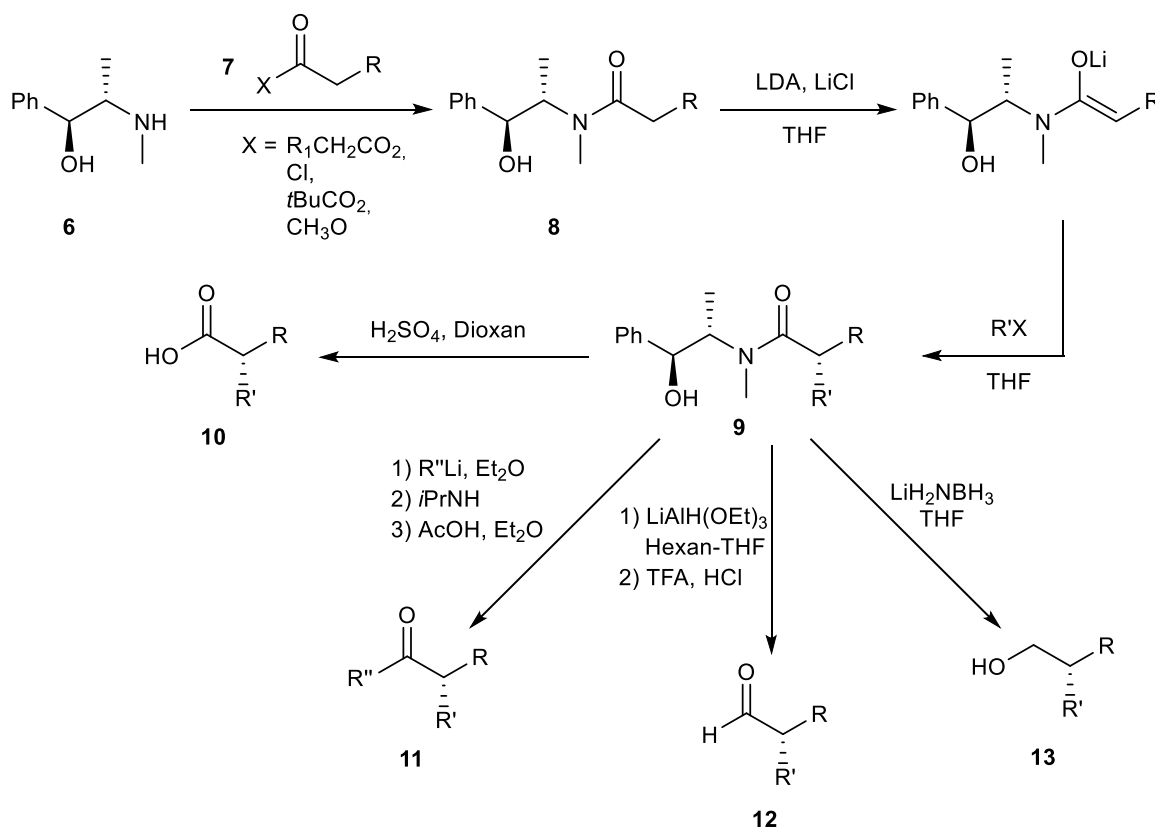


Abbildung 10: Enantioselektive Alkylierung von Pseudoephedrinamiden.^[16]

Im ersten Schritt wird das Auxiliar **6** an das Acylierungsmittel **7** gekoppelt. **8** wird anschließend deprotoniert und diastereoselektiv zum enantiomerenreinen Produkt **9** alkyliert. Im letzten Schritt kann das Auxiliar unter verschiedenen Bedingungen vom **9** abgespalten werden, sodass eine breite Palette an enantiomerenangereicherten Produkten wie selektiv α -alkylierte

2. Allgemeiner Teil

Carbonsäuren (**10**) Ketone (**11**), Aldehyde (**12**) und Alkohole (**13**) generiert werden kann. Der Nachteil dieser Reaktion ist die stöchiometrische Verwendung des Auxiliars.

2.2.3 Stereoselektive Übergangsmetallkatalyse

Katalytische Methoden haben gegenüber anderen (stöchiometrischen) Synthesemethoden, besonders im Hinblick auf Energiebedarf, Atomökonomie und Müllvermeidung, entscheidende Vorteile.^[17,18] Katalytische Verfahren zur Racematspaltung oder der Inkooperation von Stereoinformation stellen deshalb eine attraktive Methode dar. Die enantioselective Katalyse kann in drei Unterkategorien eingeteilt werden: Die Biokatalyse, die Organokatalyse und die Metallkatalyse. Bei der Biokatalyse werden Enzyme oder Zellen^[12] und in der Organokatalyse organische Moleküle (z.B. Prolin siehe *chiral pool*) als Katalysatoren eingesetzt.^[19] Im Bereich der Organokatalyse wurden *List* und *MacMillan* 2021 für ihre Forschung an dem Thema der asymmetrischen Organokatalyse mit dem Nobelpreis geehrt.^[20] Die letzte Methode, die (Über-)Metallkatalyse, nutzt enantiomerenreine Metallkomplexe.

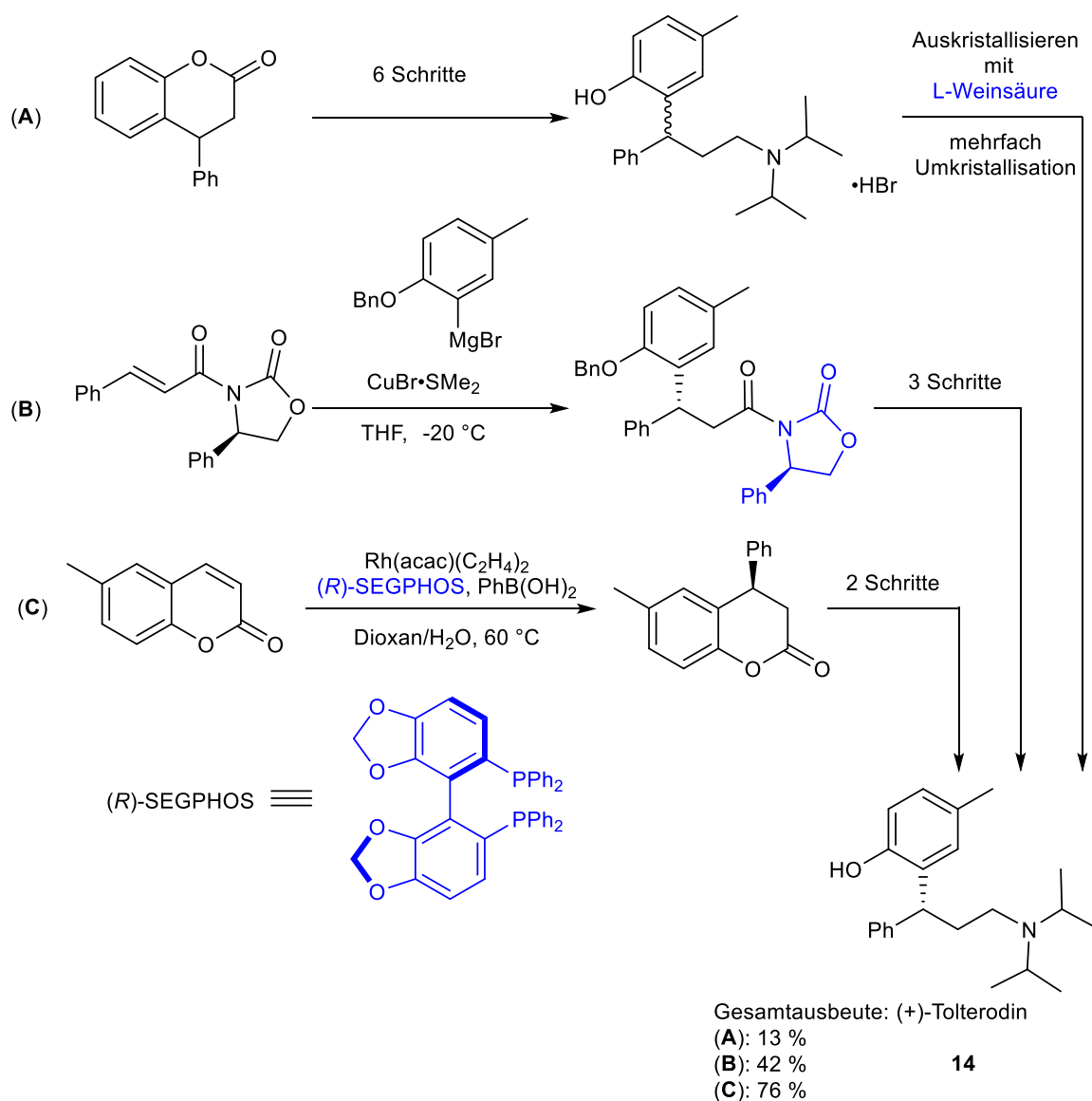


Abbildung 11: Enantioselective Schritte in der Synthese von (+)-Tolterodin (**14**).^[21–24]

2. Allgemeiner Teil

Ein Vergleich der bisher behandelten Methoden zu enantioselektiven Synthese zur enantioselektiven Katalyse ist in Abbildung 11 gezeigt. Dargestellt sind die selektivitätsbestimmenden Schritte der drei Synthesevarianten des Arzneistoffes (+)-Tolterodin (**14**), welches gegen Blasen Schwäche eingesetzt wird. In der Syntheseroute **A** wird zunächst das racemische Tolterodin synthetisiert. Durch anschließende Kristallisation mit Hilfe von (*R,R*)-Weinsäure (**1**) und mehrfaches Umkristallisieren kann **14** in enantiomerenangereicherter Form mit einer Gesamtausbeute von 13 % über sieben Schritte erhalten werden. Diese Route ist durch die unselektive Synthese, viele Syntheseschritte und lösungsmittelaufwendige Trennung der racemischen Endstufe im Hinblick auf Nachhaltigkeit nicht effizient.^[23]

Im Vergleich dazu verwenden *Anderson et al.* im ersten Schritt der Synthese ein chirales Auxiliär, um mit hoher Diastereoselektivität das Stereozentrum aufzubauen (Route **B**). Die verbesserte Syntheseroute **B** erhöht damit nicht nur die Selektivität, sondern auch die Ausbeute von **14** über sechs Stufen auf 42 %. Die größten Nachteile dieser Route sind, wie schon zuvor angemerkt, die stöchiometrische Verwendung und der zusätzliche Schritt der Abspaltung des Auxiliärs.

Das beste Ergebnis kann mit der von *Hayashi et al.* entwickelten Syntheseroute **C** erzielt werden. In einer Rhodium(I)-katalysierten 1,4-Addition kann das Produkt **14** mit sehr guter Enantioselektivität erhalten werden. Die Gesamtausbeute dieser dreistufigen Synthese beträgt 76 %. Um die Routen zu vergleichen, kann die Reaktionsmaterialinkooperation (RMI) genutzt werden (Tabelle 1).^[23]

Tabelle 1: Vergleich der Routen zur Synthese von (+)-Tolterodin.^[23]

$$\text{RMI} = \frac{\text{Gesamtmasse (Edukte)}}{\text{Masse Produkt}}$$

Route	Anzahl Schritte	RMI	Ausbeute [%]	Selektivität
A	7	32	13	Keine Selektivität
B	6	21	42	95 % <i>de</i>
C	4	6	76	99.6 % <i>ee</i>

Es wird deutlich, dass die katalysierte Route **C** mit weniger Schritten die beste Ausbeute und Selektivität liefert sowie den niedrigsten und somit den besten RMI zeigt.

Enantiomerenreine Metallkomplexe eröffnen verschiedene Möglichkeiten, um enantioselektive Stereozentren aufzubauen. Prominente Beispiele sind katalytische Racematspaltungen oder Dihydroxylierungs-^[25], Hydrierungs-^[26–31], Epoxidierungs-^[32–34], Kreuzkupplungs-^[35] und Additionsreaktionen^[36–41] an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen.

2.2.4 Metallkatalysierte Racematspaltung

2.2.4.1 Metallkatalysierte kinetische Racematspaltung

Wie in 2.2.1 bereits erläutert ist die Trennung von Racematen mit Hilfe der kinetischen Racematspaltung (KR) möglich.

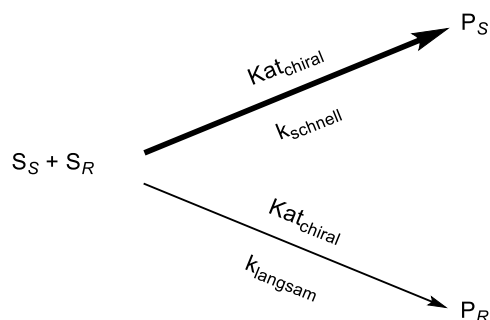


Abbildung 12: Schematischer Verlauf der kinetischen Racematspaltung.^[42]

Während klassische Racematspaltungen stöchiometrische Mengen eines chiralen Trennungsmittels benötigen, wird bei den meisten modernen Methoden ein chiraler Katalysator genutzt. Das zugrundeliegende Prinzip der KR ist, dass ein Enantiomer eines Racemats schneller reagiert als das andere (Abbildung 12) und infolgedessen abgetrennt werden kann. Der größte Nachteil dieses Vorgehens ist die maximale Ausbeute von 50 %, weshalb sich die KR besonders bei kostengünstigen Racematen oder am Anfang einer Syntheseroute anbietet.^[42]

Ein Beispiel für eine metallkatalysierte kinetische Racematspaltung ist die von *Jacobsen* entwickelte hydrolytische kinetische Racematspaltung (HKR) aus Abbildung 13.

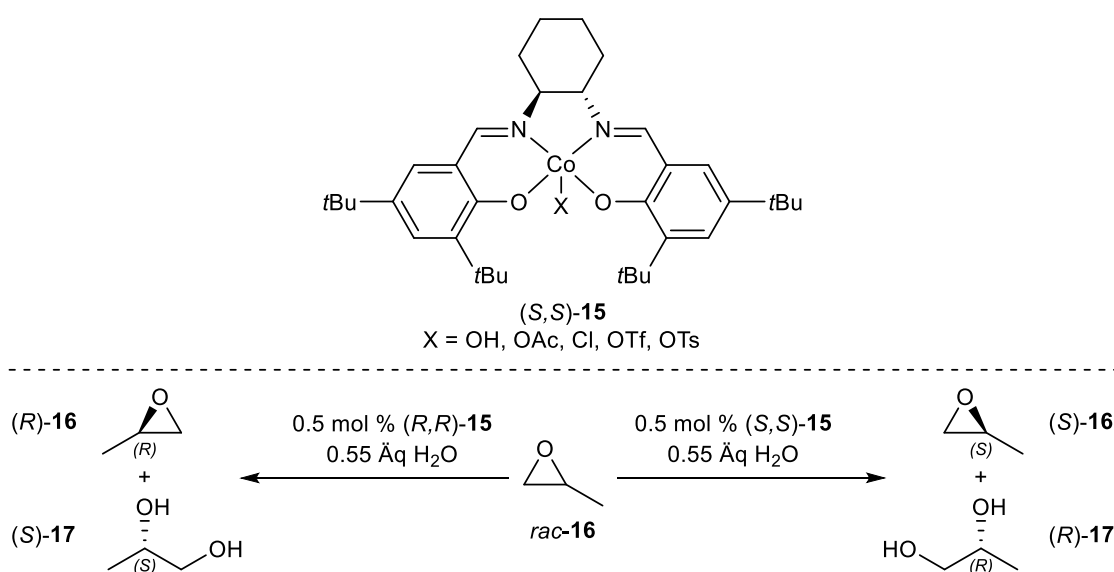


Abbildung 13: Reaktion von *rac*-16 in der hydrolytischen kinetischen Racematspaltung.^[43,44]

2. Allgemeiner Teil

Die Reaktion öffnet terminale Epoxide zu 1,2-Diolen mit Wasser unter Verwendung eines chiralen Co^{III} -Salen Katalysators (**15**). **15** erfüllt hierbei eine Doppelrolle, in dem es zum einen als *Lewis*-Säure die C-O-Bindung des Epoxids schwächt und zum anderen Wasser für den nukleophilen Angriff aktiviert. Die Selektivität basiert nicht auf einer selektiven Öffnung des Epoxids, sondern auf den unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Epoxidenantiomere. Eine unterstöchiometrische Zugabe von Wasser bestimmt den Umsatz und somit auch den Enantiomerenüberschuss, da nur das schneller reagierende Epoxid zum Diol **17** oder *ent*-**17** umgesetzt wird. Das hat zur Folge das nur maximal 50 % Ausbeute möglich sind. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Folge des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in dem zwei chirale Katalysatormoleküle gleichzeitig mit einem Epoxidmolekül interagieren. Durch die Stereoinformation am Epoxid kommt es zum *matched* oder *mismatched* Fall abhängig von der Anordnung der Katalysatormoleküle um das Epoxid und der resultierenden sterischen Abstoßung innerhalb dieser Komplexe. Der Ligand von **15** kann durch eine simple Kondensationsreaktion zwischen substituiertem Salicylaldehyd und Cyclohexandiamin synthetisiert werden, wobei anhand der Wahl des Enantiomers des Cyclohexandiamingerüsts bestimmt werden kann welches Enantiomer schneller reagiert.^[43,44]

2.2.4.2 Dynamische kinetische Racematspaltung

Im Gegensatz zur kinetischen Racematspaltung kann in der dynamischen kinetischen Racematspaltung (DKR) theoretisch eine Ausbeute von 100 % erzielt werden (Abbildung 14).

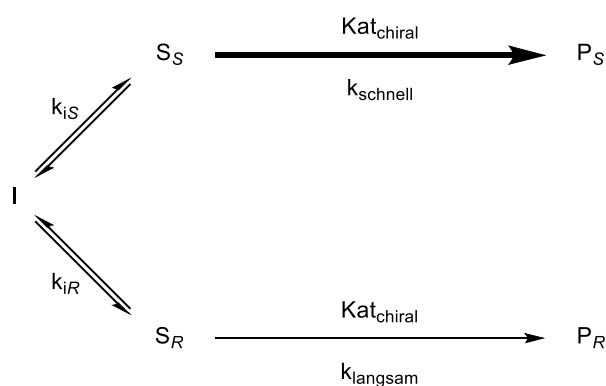


Abbildung 14: Schematischer Verlauf der DKR.^[42]

In der DKR liegt ein Racemisierungsgleichgewicht zwischen den beiden Enantiomeren vor, welches schneller sein muss als die Reaktionsgeschwindigkeit des schneller reagierenden Enantiomers in der Reaktion mit $\text{Kat}^{\text{chiral}}$ (Abb. 14).^[42]

Die von *Noyori* entwickelte Ruthenium-katalysierte asymmetrische Hydrierung kann in der DKR eingesetzt werden und ist in Abbildung 15 dargestellt.^[45]

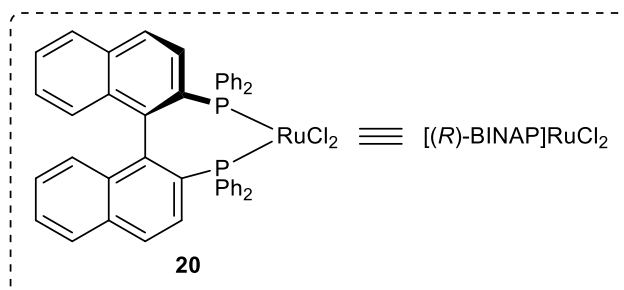
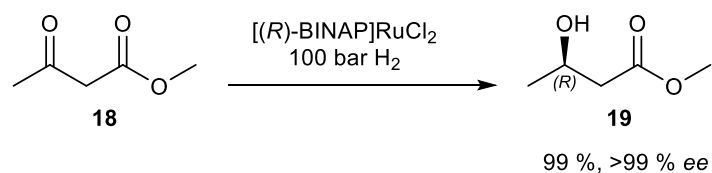


Abbildung 15: Asymmetrische Hydrierung von β -Ketoester nach *Noyori*.^[45]

Zuerst wird in dieser Reaktion der Ru^{II}-Komplex **20** durch die Carbonylfunktionen von **18** chelatisiert und anschließend wird das Keton enantioselektiv hydriert. Die chirale Information wird hierbei durch den enantiomerenreinen BINAP-Liganden in das Zielmolekül induziert und der β -Hydroxyester **19** wird in exzellenten Ausbeuten und Enantioselektivitäten erhalten.

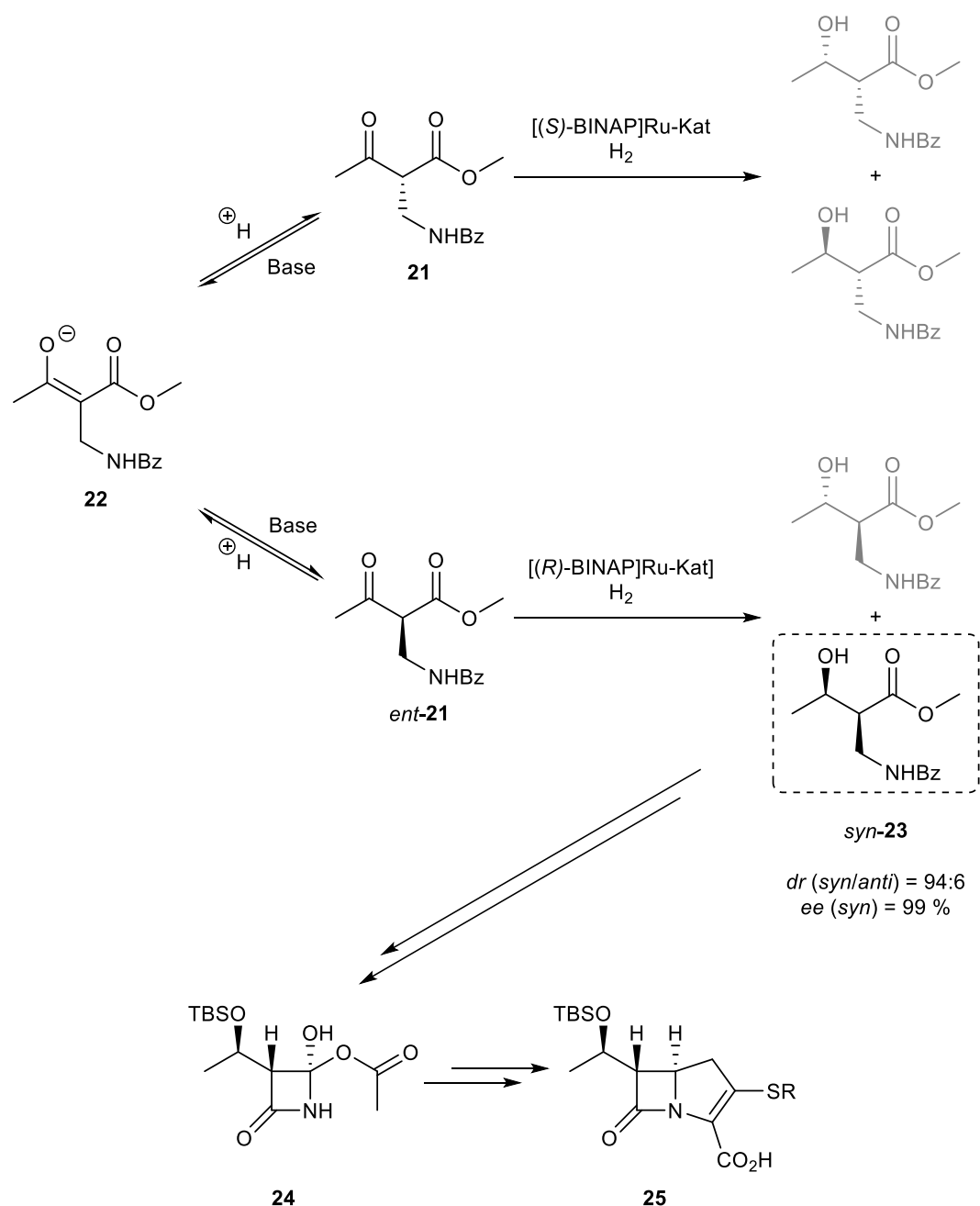


Abbildung 16: DKR der asymmetrischen Reduktion von α -substituierten β -Ketoester *rac*-**21** nach Noyori.^[42,46]

Abbildung 16 zeigt ein Beispiel für eine DKR mit großer Relevanz für die Industrie bei der Synthese des Carbapenem Antibiotikums (**25**). Mit Hilfe dieser Reaktion lässt sich das Schlüsselintermediat, das Azetidinon (**24**), in einem industriellen Maßstab (120 t/Jahr) herstellen. Nach der basenkatalysierten Racemisierung von **21** über das Intermediat **22** wird der schneller reagierende β -Ketoester enantioselektiv hydriert. Die Reduktion kann zur Bildung von vier Stereoisomeren führen, wobei Bedingungen gefunden wurden, die ein einziges Stereoisomer (**23**, $d.r. = 94:6$, $ee = 99\%$) mit hoher Selektivität liefern.^[42,46]

2.2.4.3 Parallele kinetische Racematspaltung und regiodivergente Katalyse

Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten kinetischen Racematspaltungen, wo die Selektivität auf unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten beruht, basiert die parallele kinetische Racematspaltung (PKR) auf der parallelen Umsetzung zweier Enantiomere S_R und S_S zu verschiedenen Produkten P_R und Q_S . Beide Produkte können dabei mit wesentlich verbessertem *ee* erhalten werden. Die PKR kann in chemodivergente, stereodivergente und regiodivergente PKR unterteilt werden und wird am Beispiel der regiodivergenten PKR im Weiteren erläutert. Bei regiodivergenten Reaktionen und Katalysen wird ein Substrat in zwei unterschiedliche Konstitutionsisomere überführt. Die divergierende funktionelle Gruppe reagiert hierbei je nach Reaktionskontrolle zu zwei Regioisomeren.^[47,48] Hierbei müssen Reaktionszentren eine ähnliche Reaktivität aufweisen, da sonst nur eine einfache kinetische Racematspaltung auftritt.^[47,49] Geeignete Gruppen sind Alkine, Alkene, Aziridine, 1,2-Diole und Epoxide.^[49]

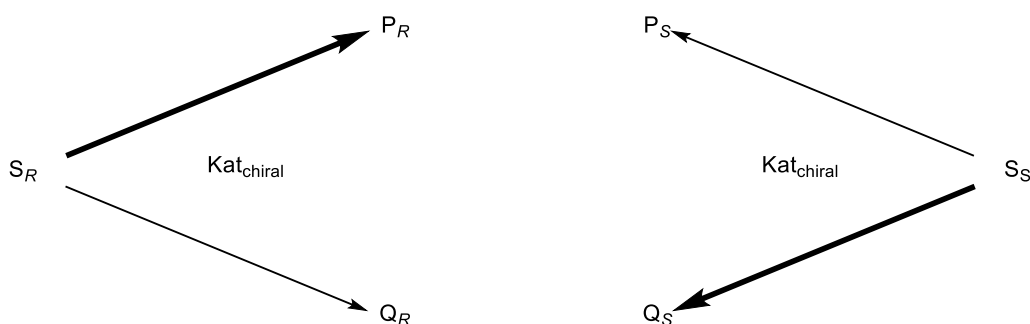


Abbildung 17: Prinzip der katalytischen parallelen Racematspaltung von zwei Enantiomeren.^[48–50]

In der PKR wird das Substrat mit einem chiralen Katalysator oder Reagenz umgesetzt. Dabei können Racemate, enantiomerenreine oder -angereicherte Substrate eingesetzt werden. Im Falle eines Racemats wie in Abbildung 17 reagiert **S** bevorzugt zum Produkt **P_R** während das Enantiomer *ent*-**S** mit dem gleichen Katalysator zum Produkt **Q_S** umgesetzt wird. Beide Produkte können in sehr hohen optischen Reinheiten erhalten werden und sind oftmals einfach voneinander trennbar.^[51] Der Anteil des Enantiomers am Racemat spiegelt sich in der maximalen Ausbeute des jeweiligen Regioisomers wider.^[48,52]

2. Allgemeiner Teil

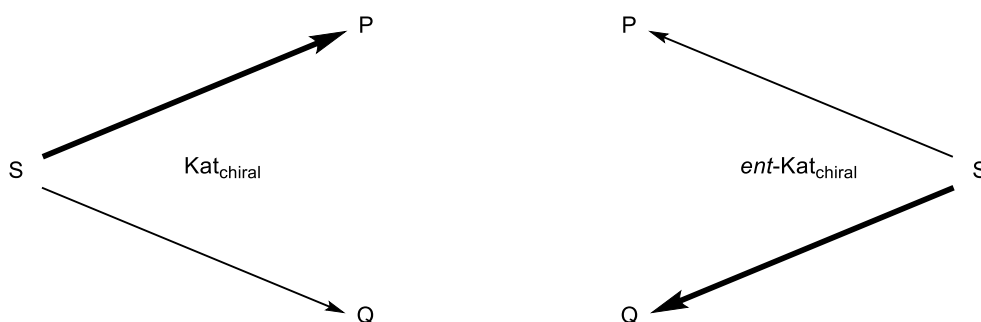


Abbildung 18: Prinzip der regiodivergenten Katalyse von enantiomerenreinen Substraten.^[50]

Dieses Prinzip kann auch umgekehrt werden, indem ein enantiomerenreines Substrat mit den beiden Enantiomeren eines optisch reinen Katalysators umgesetzt wird. In Abbildung 18 wird ein enantiomerenreines Substrat **S** mit einem chiralen Katalysator **Kat_{chiral}** oder dessen Enantiomer **ent-Kat_{chiral}** in zwei verschiedenen Reaktionen regiodivergent umgesetzt. **S** reagiert dabei mit **Kat_{chiral}** bevorzugt zum Produkt **P** und mit **ent-Kat_{chiral}** zum regioisomeren Produkt **Q**.

Coates et al. entwickelten eine regiodivergente Carbonylierung von *cis*-1,2-Epoxiden zu β -Lactonen. Der eingesetzte Katalysator (*R*)-**26** ist ein enantiomerenreiner Aluminium Salenkomplex mit einem Bisnaphtyldiimingerüst und einem Carbonylcobalt-Anion.

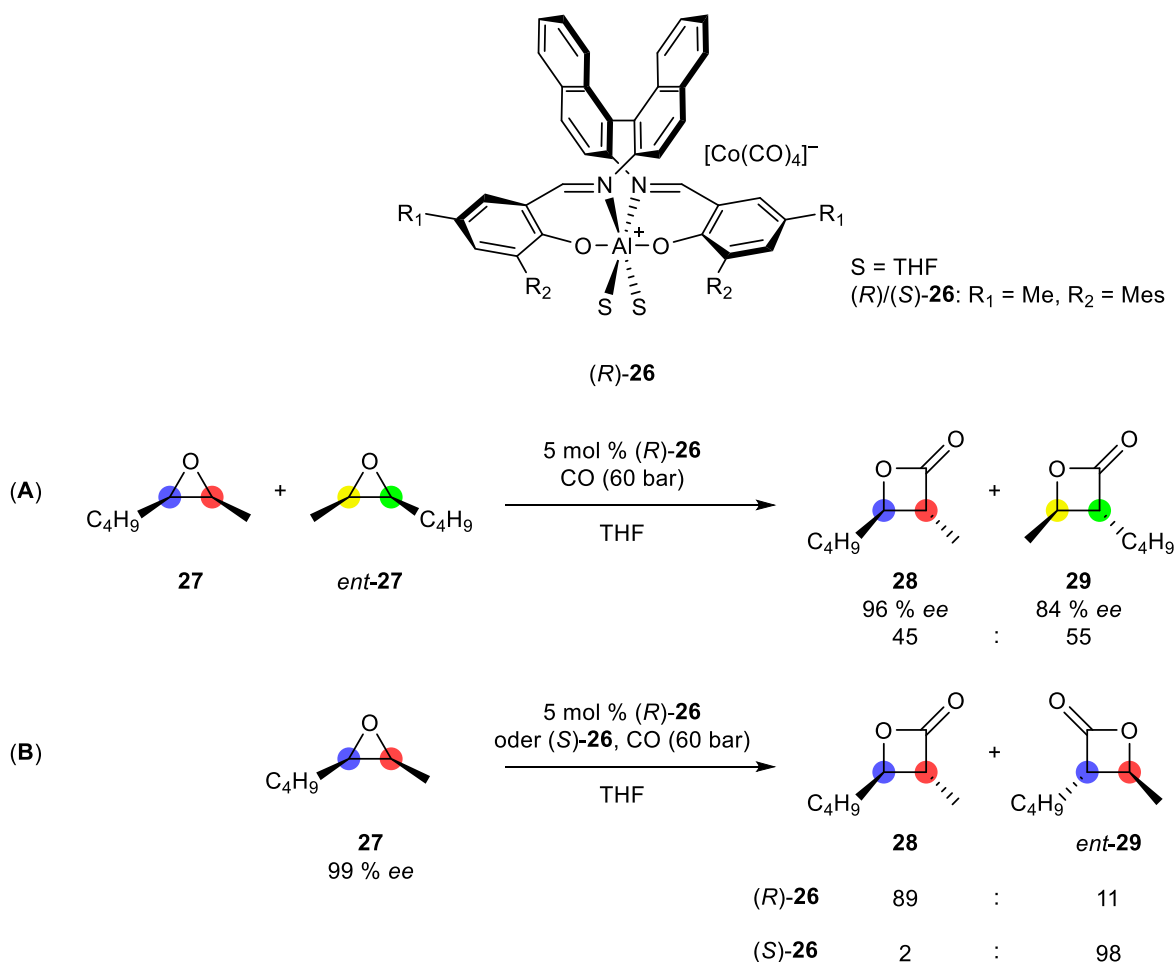


Abbildung 19: Regiodivergente Carbonylierung von *cis*-1,2-Epoxiden zu β -Lactonen von Coates *et al.*^[53]

In der Reaktion aktiviert der chirale *Lewis*-saure Aluminiumkomplex von **26** das Epoxid für den regioselektiven nukleophilen Angriff des Co(CO)^- . Unter CO-Druck reagiert das geöffnete Epoxid zum β -Lactonen in hohen Selektivitäten. In der oberen Reaktion (**A**) ist die parallele Racematspaltung von *rac*-**27** zu den beiden Regioisomeren **28** und **29** dargestellt und können enantiomerenangereicht in kombinierten Umsatz von 96 % erhalten werden. **28** wird dabei jedoch in einer höheren optischen Reinheit von 96 % *ee* im Vergleich zum Regioisomer **29** mit 84 % *ee* erhalten. Ein analoges Verhalten ist auch bei der Reaktion (**B**) zu beobachten. Beim Umsatz des enantiomerenreinen Epoxids mit (R)- oder (S)-**26** werden unterschiedliche Verhältnisse der Regioisomere **28** und *ent*-**29** erhalten. Bei einer idealen Katalysatorkontrolle sollten die Verhältnisse der Regioisomere sich exakt umkehren, jedoch weichen die Selektivitäten hier voneinander ab. Grund dafür ist ein *matched/mismatched* Fall. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den sterischen sowie elektronischen Eigenschaften des Nukleophils und dem Substitutionsmuster des Epoxids abhängig.^[53–55]

Eine schnellere Epoxidöffnung durch höhere Reaktivität würde diesen Effekten entgegenwirken, was sich jedoch möglicherweise auf eine Verminderung der Katalysatorkontrolle

2. Allgemeiner Teil

auswirken könnte. Eine Umgehung dieses Problems der mechanistischen Limitierungen ist der Einsatz von Radikalen anstelle von Nukleophilen, da sie die Epoxidöffnung und anschließende Bindungsknüpfung voneinander entkoppeln und damit den Einfluss sterischer Faktoren auf die Regioselektivität verringern.^[56,57]

2.3 Radikale in der organischen Chemie

Als Radikale werden Moleküle oder Atome mit ungepaarten Elektronen bezeichnet. Sie galten bis zur zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts als unselektive und hochreaktive Verbindungen und wurden deshalb oft in der organischen Synthese nur als letztes Mittel in Betracht gezogen, nachdem etablierte Methoden nicht erfolgreich waren. Heutzutage sind radikalische Reaktionen oftmals standardmäßiger Bestandteil in der Syntheseplanung, wobei neben Entwicklung, Nutzung, Anwendung und Abfangen von Radikalen auch die Effizienz und Selektivität im Fokus der Forschung steht. Das große Interesse an Radikalen basiert auf deren besonderen Eigenschaften. Die hohe Toleranz von Radikalen gegenüber funktionellen Gruppen, die hohe Reaktivität, die schwachen Lösungsmittel- und Solvatationseffekte, das Wegfallen von Gegenionen/Gegenioneneffekten, Reaktionen in neutralen Medien und die einfache Generierung sind signifikante Vorteile von Radikalen gegenüber ionisch eingeleiteten Reaktionen wie der S_N2 -Reaktion. Radikale können eine große Bandbreite an Reaktionen eingehen und dabei oxidiert und reduziert werden, sowie Atome und sogar funktionelle Gruppen abstrahieren.^[58–62] Die Radikalchemie hat sich sogar so weit entwickelt, dass sie als gleichwertig mit der klassischen Zwei-Elektronen-Redoxchemie angesehen werden kann.^[63]

2.3.1 Radikale in der organischen und enantioselektiven Synthese

Um Radikalreaktionen zu starten müssen diese zuerst generiert werden. Diese Radikalgenerierung kann durch verschiedene Prozesse wie der Thermolyse, Photolyse, Oxidation, Reduktion, ionisierender Strahlung (Röntgen-, Gammastrahlung) oder Reaktion mit anderen Radikalen geschehen.^[62] Die thermische und photochemische Erzeugung sind hierbei häufig eingesetzte Radikalgenerierungsmethoden. Oftmals werden hier schwache C-Het oder Het-Het-Bindungen (Het = N, O, Si, S, Br, I), wie sie zum Beispiel in Azo- und Hydrazinverbindungen, Peroxiden, Silanen, Disulfiden, und Halogenen vorhanden sind, homolytisch gespalten.^[62]

Ein weit verbreiteter Initiator zur Radikalerzeugung ist Azobisisobutyronitril (AIBN), welches in der organischen Synthese häufig zusammen mit Tri-*n*butylzinnhydrid (Bu_3SnH) als H-Atomdonor (HAD) bei der Reduktion von Halogenalkanen verwendet wird.

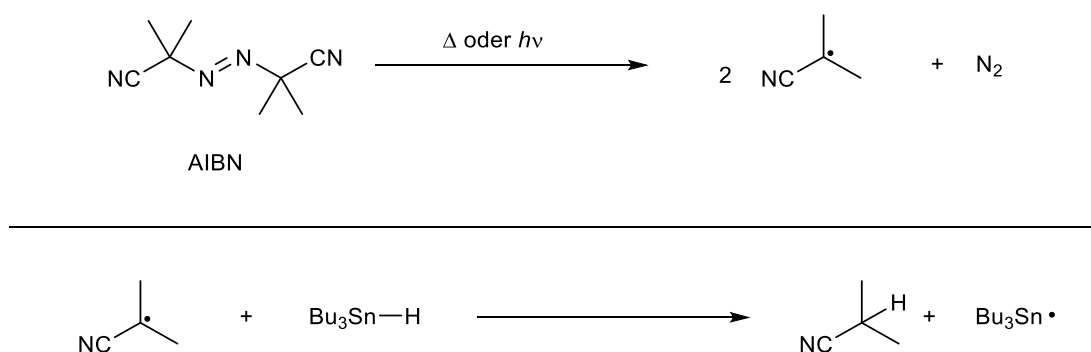


Abbildung 20: Zerfall von AIBN unter photochemischen oder thermischen Homolysebedingungen (oben) und Start der radikalischen Kettenreaktion (unten).^[64]

Die Reaktion wird durch photochemischen oder thermischen homolytischen Zerfall von AIBN gestartet. Dabei werden zwei Radikale und Stickstoff generiert (Abbildung 20 oben).^[64] Diese initiieren die radikalische Kettenreaktion, indem ein H-Atom vom Hauptreaktanden Bu_3SnH abstrahiert wird (Abbildung 20 unten).^[65]

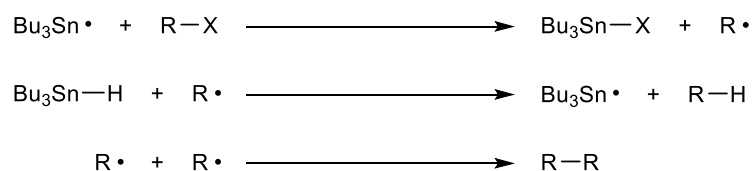


Abbildung 21: Propagation und Terminierung freier radikalischer Kettenreaktionen.^[65]

In der Kettenpropagation abstrahiert das gebildete Zinnradikal das Halogen von R-X , da die stärkere Zinn-Halogenbindung gebildet wird und ein tertiäres C-zentriertes Radikal entsteht. Dieses kann entweder mit Bu_3SnH oder mit einem weiteren C-zentrierten Radikal reagieren.

2. Allgemeiner Teil

Durch Reaktion mit Zinnhydrid wird das Radikal reduziert und das gebildete Zinnradikal kann die Kettenreaktion fortführen. Die sehr unwahrscheinliche Rekombination terminiert die Reaktion, da kein weiteres Radikal entsteht.^[62]

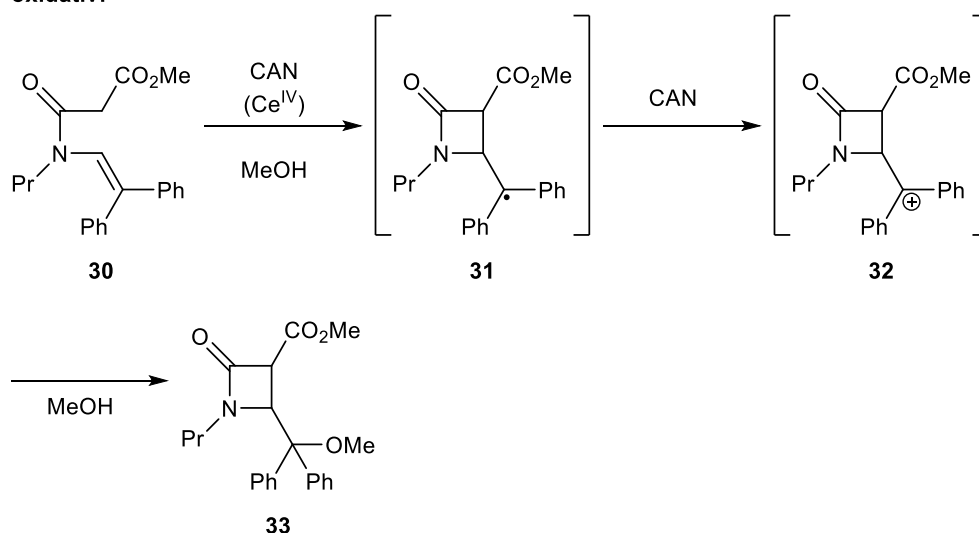
In dieser Reaktion wird Bu_3SnH in stöchiometrischen und AIBN in unterstöchiometrischen Mengen eingesetzt. Eine geringe Konzentration an freien Radikalen hält die gewünschte Kettenfortpflanzung aufrecht und vermindert die Terminierungs- und Nebenproduktbildungswahrscheinlichkeit, welche bei höheren Konzentrationen häufiger ablaufen.^[65] Das Reaktionssystem, bestehend aus AIBN und Bu_3SnH kann für eine Vielzahl von Alkylhalogeniden herangezogen werden, um zuverlässig Kohlenstoff zentrierte Radikale zu generieren. Von Nachteil ist jedoch, dass bei dieser Reaktion stöchiometrische Mengen giftiger Zinnabfälle anfallen.^[66-68]

Die Generierung von Radikalen kann neben den zuvor gezeigten thermischen und photolytischen Wegen auch wie oben erwähnt durch Oxidations- und Reduktionsprozesse geschehen. Redoxreaktionen zur Erzeugung von Radikalen haben den großen Vorteil, dass ein durch einen Oxidations- oder Reduktionsprozess entstandenes Radikal durch den gegenläufigen Prozess wieder aufgenommen wird. Somit wird die Radikalkonzentration niedrig gehalten und mit ihr einhergehend die Terminierungs- und Nebenproduktbildungsgeschwindigkeit verringert.

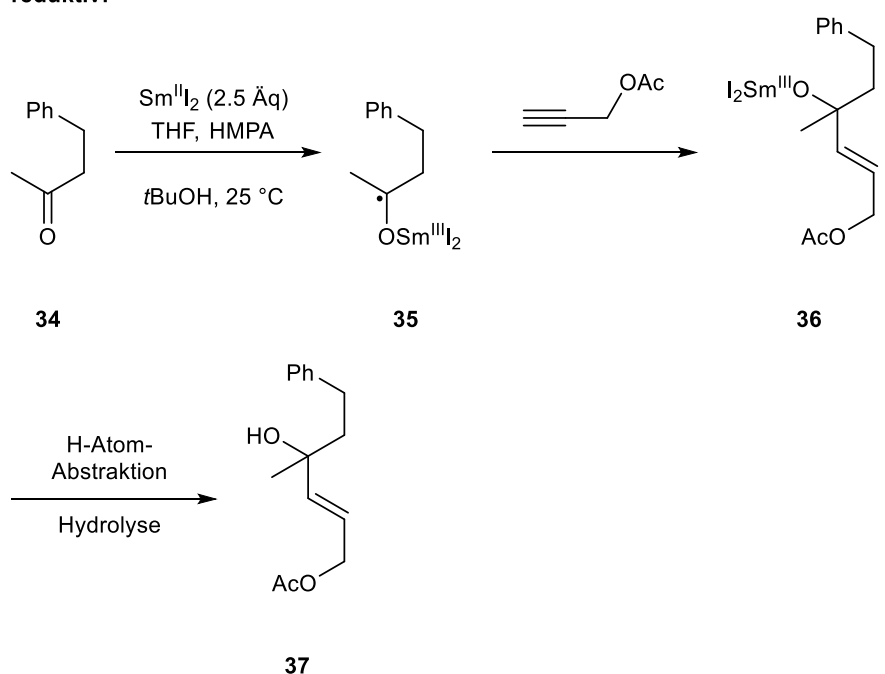
Im oxidativen Ein-Elektrontransfer wird aus elektronenreichen Substraten wie enolisierbaren Carbonylverbindungen und Carbonsäurederivaten ein Elektron zur Radikalbildung abstrahiert. Metallsalze von Ce^{IV} , Fe^{III} , Cu^{II} , Mn^{III} , Pb^{IV} und Ag^{II} zeigten sich als effektive Oxidationsmittel.^[58,69-74]

Im Gegensatz dazu werden bei der reduktiven Radikalgenerierung elektronenarmer Verbindungen wie Halogenalkane, Epoxide Carbonylverbindungen, Aryl-Diazoniumsalze, Imine, Hydroxylamine und Sulfone durch Oxidation eines Übergangsmetallkomplexes oder-salzes mit Zentralatomen wie $\text{Ti}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ru}(\text{II})$ und $\text{Sm}(\text{II})$ zu Radikalen reduziert.^[58] Diese Variante hat ein größeres synthetisches Potential als die Oxidation, da sie eine größere Bandbreite an Vorläufern und reduzierenden Übergangsmetallen zulässt und eine Toleranz gegenüber oxidationsempfindlichen funktionellen Gruppen aufweist.^[58,75]

oxidativ:



reduktiv:

**Abbildung 22:** Oxidative (oben) und reduktive (unten) Radikalgenerierung.^[58]

In Abbildung 22 sind die beiden Möglichkeiten an zwei Beispielen illustriert. Im oxidativen Weg wird das Enamid **30** von Ammoniumcer(IV)nitrat (CAN) oxidiert und formt in einer 4-*exo-trig* Zyklisierung das β -Lactam **31**. Das doppelbenzylich stabilisierte Radikal wird erneut durch CAN oxidiert und das stabile Kation **32** durch Reaktion mit Methanol zum Produkt **33** umgesetzt.

Im reduktiven Weg nach *Inanaga et al.* wird das Keton **34** in einem Ein-Elektronentransfer (engl.: *Single-Electron-Transfer*, SET) durch Samarium(II)iodid reduziert. Das gebildete Radikal **35** wird vom Alkin abgefangen und bildet das reaktive Vinylradikal **36** welches schneller

2. Allgemeiner Teil

vom Lösungsmittel THF ein Wasserstoffatom abstrahiert als erneut von $\text{Sm}^{\text{II}}\text{I}_2$ reduziert zu werden, wodurch das Produkt **37** erhalten wird.^[76,77]

Das populäre, erstmals von *Kagan et al.* verwendete Reagenz $\text{Sm}(\text{II})\text{I}_2$ ist eines der am häufigsten eingesetzten Ein-Elektronenreduktionsmittel, welches zur Reduktion von vielen funktionellen Gruppen eingesetzt wird.^[78] Das hohe Reduktionsvermögen und die hohe Oxo- und Aza-philie führt durch Chelateffekte häufig zu einer guten relativen Stereokontrolle, welche durch Zugabe von Additiven wie Hexamethylphosphoramid (HMPA), Methanol, oder NiI_2 feinjustiert werden.^[79] SmI_2 wurde aufgrund dieser ausschlaggebenden Eigenschaften schon in vielen Totalsynthesen mit großen Erfolg verwendet.^[80,81]

Trotz seiner starken karzinogenen und genetisch verändernden Eigenschaften kam HMPA oft als Additiv zum Einsatz, da es das Reduktionsvermögen und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und in manchen Reaktionen sogar beeinflusst, ob ein *inner*- oder *outer-sphere* SET abläuft.^[58,68,82,83]

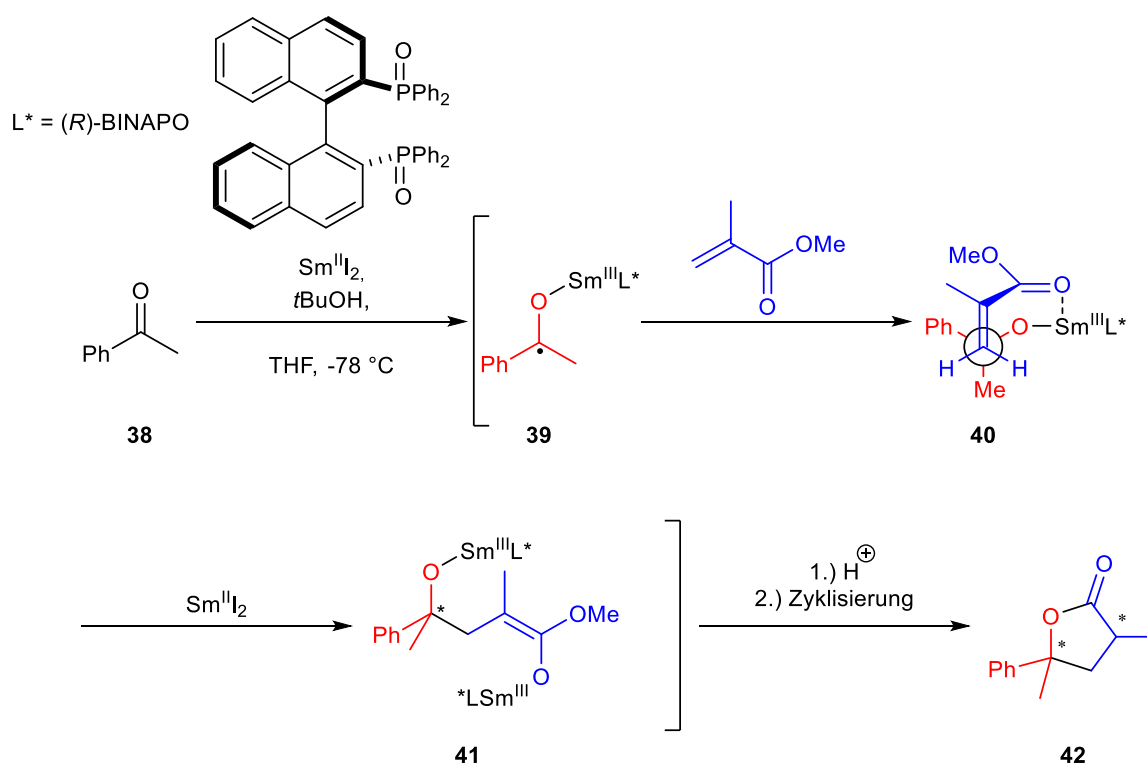


Abbildung 23: Enantioselektive Samarium(II)-vermittelte reduktive Kupplung von Ketonen und ungesättigten Estern.^[62,84]

SmI_2 hat jedoch den Nachteil, dass die Funktionalisierung der Ligandensphäre schwierig ist und somit die meisten Reaktionen nicht reagenz- sondern substratkontrolliert ablaufen.^[85]

Eine der wenigen reagenzkontrollierten Samariumreaktionen ist in Abbildung 23 dargestellt.^[84,86] In der von *Mikami et al.* entwickelten Reaktion werden eine limitierte Auswahl an Arylketonen mit Acrylaten unter Einsatz des $(R)\text{-BINAPO}$ -Liganden in mäßigen Ausbeuten und

schlechter Diastereoselektivität gekuppelt.^[84,86] Unter Einsatz von zwei Äquivalenten $\text{Sm}^{\text{II}}\text{I}_2$ und dem enantiomerenreinen BINAPO-Liganden wird das Keton **38** durch ein Äquivalent $\text{Sm}(\text{II})\text{I}_2$ zunächst zum Ketylradikal **39** reduziert. Dieses greift die Doppelbindung des Acrylat an und durchläuft dabei den Übergangszustand **40**. Das zweite Äquivalent SmI_2 bildet das Samariumenolat **41** und die Aufarbeitung und Lactonisierung ergibt das Produkt **42** in 89 % *ee* für das *cis*-Hauptisomer mit einem *d.r.* = 66:34 und 42 % Ausbeute.

Andere Versuche wie die enantioselektive Zyklisierung von *Skrydstrup et al.* unter Verwendung enantiomerenreiner Bisphosphoramid Liganden blieben erfolglos.^[87]

Der größte Nachteil ist neben den gefährlichen Additiven, dass häufig das teure und luft- und feuchtigkeitsempfindliche Seltene-Erden-Metallsalz $\text{Sm}(\text{II})\text{I}_2$ und die verwendeten Liganden in (über)stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden müssen.^[88] Es gibt aber auch Ansätze von *Procter et al.* zum katalytischen Samarium Einsatz unter Verwendung von unedlen Metallen wie Magnesium, Aluminium, Zink und Mischmetall oder in Kaskadenreaktionen, wo $\text{Sm}(\text{II})\text{I}_2$ als Radikalstarter regeneriert wird.^[83,86,89,90]

Der Wechsel von Samarium zu besseren Alternativen ist trotz seiner Vorteile von auf lange Sicht im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Umweltverträglichkeit erstrebenswert.^[17]

Als Alternativen bieten sich vor allem Eisen- und Titanverbindungen an. Diese kommen in der Erdkruste häufig vor, sind toxikologisch unbedenklich und stehen kostengünstig zur Verfügung.^[91-94] Im Weiteren soll es vor allem um Titanverbindungen der Oxidationsstufen (III)/(IV) gehen.

2.4 Titanverbindungen in der Organischen Synthese

Titanverbindungen werden in der organischen Synthese für vielerlei Reaktionen verwendet. Beispielsweise dienen in der Industrie als Polymerkatalysatoren für die Synthese von Polyethylen und Polypropylen.^[95] Aufgrund der geringen Giftigkeit und Biokompatibilität werden Titanverbindungen ebenfalls bevorzugt in der Synthese von Feinchemikalien eingesetzt.^[93]

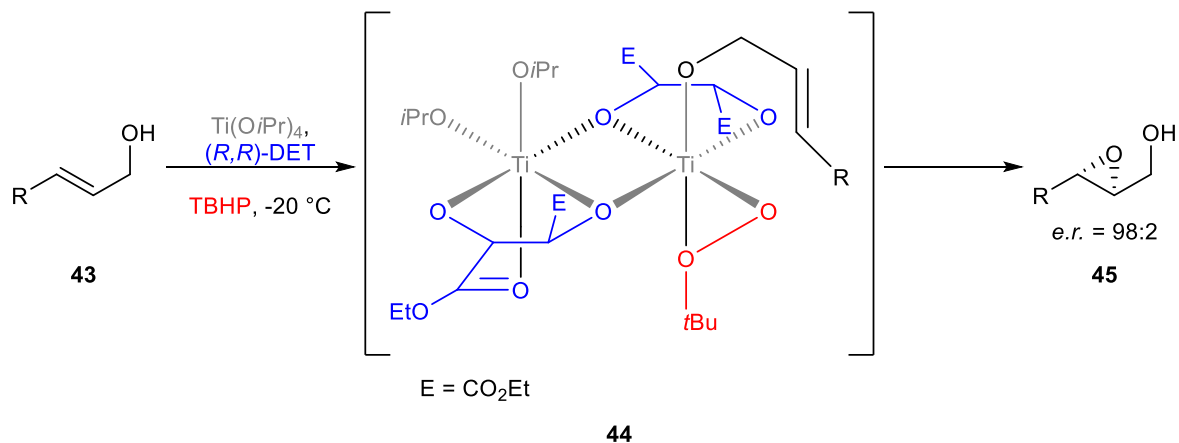


Abbildung 24: Sharpless Epoxidierung mit Hilfe eines Titankomplexes.^[96,97]

Auch in der enantioselektiven Synthese wie zum Beispiel in der von *Sharpless* entwickelten asymmetrischen Epoxidierung von Allylalkoholen finden Titankomplexe Anwendung. Der *in situ* aus Titanisopropanolat und das aus dem *chiral pool* stammende (*R,R*)-Diethyltartrat bilden einen zweikernigen enantiomerenreinen Titankomplex. Durch Koordination des Allylalkohols **43** und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP), wie im Übergangszustand **44** dargestellt, erfolgt die Sauerstoffaddition an der Doppelbindung selektiv von einer Seite, sodass das gebildete Epoxid **45** in einer hohen optischen Reinheit gewonnen werden kann.

2.4.1 Titanocenvermittelte Radikalreaktion

Titankomplexe sind oftmals starke *Lewis*-Säuren und zeigen hohe Reaktivitäten in vielfältigen Bindungsaktivierungsreaktionen, reduktiven Kupplungen und Radikalreaktionen.^[93]

Ein oft genutzter Titankomplex ist das Dicyclopentadienyltitandichlorid ($\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$; Cp = Cyclopentadienyl) **46**. Dieser Komplex lässt sich mit Zink, Mangan oder Magnesium zum Titanocenchlorid ($\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$) **47** reduzieren.^[98,99]

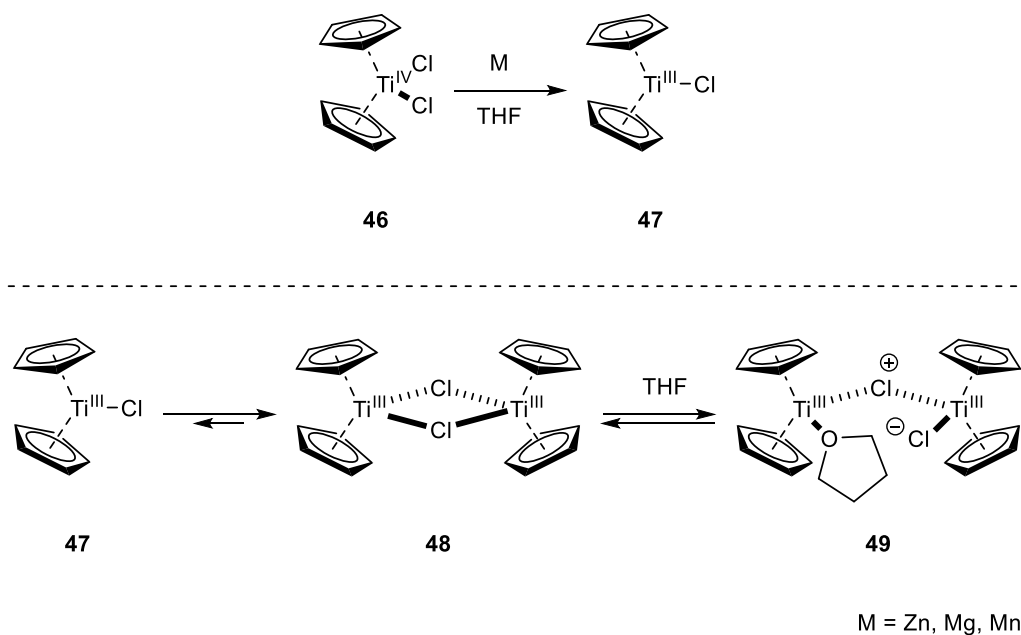


Abbildung 25: Generierung von Cp_2TiCl und Strukturen in THF.^[98,99]

Cp_2TiCl bildet in Lösung eine stabile, Chlorid-verbrückte, dimere Struktur (**48**), welche mit koordinierenden Lösungsmitteln wie THF weitere Komplexe (**49**) bildet.^[98,99]

RajanBabu und *Nugent* nutzten Cp_2TiCl um die C-O- σ -Bindung von Epoxiden homolytisch in Ein-Elektronenschritten zu spalten.^[100] Das eröffnete verschiedene Folgereaktionen wie Additions-, Zyklisierungs- und Reduktionsreaktionen.^[100]

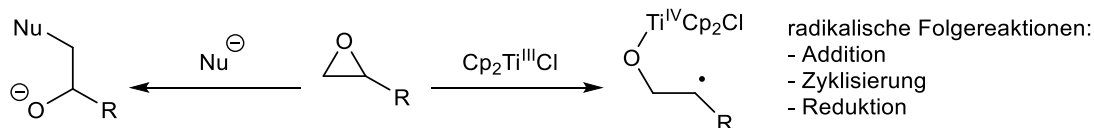


Abbildung 26: Regioselektivität der nukleophilen Öffnung zum Alkoholat und homolytische Epoxidöffnung zum β -Titanoxylradikal.^[57,100–102]

Während bei $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktionen an Epoxiden aus sterischen Gründen hauptsächlich das *Markownikow*-Produkt gebildet wird, wird bei der radikalischen Öffnung durch elektronische Effekte bevorzugt das *anti-Markownikow*-Produkt gebildet. Bei der Epoxidöffnung zum β -

2. Allgemeiner Teil

Titanoxyradikal wird die weniger substituierte C-O-Bindung gespalten und das höher substituierte kohlenstoffzentrierte Radikal gebildet.^[102]

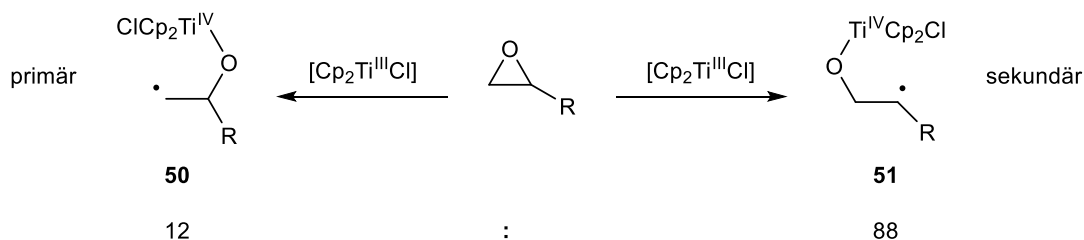


Abbildung 27: Mögliche homolytische C-O-Bindungsspaltung zum β -Titanoxyradikalbildungen.^[57,103]

Das sekundäre Radikal **50** wird im Verhältnis von 88:12 zum primären Radikal **51** gebildet, da das Radikal am höher substituierten C-Atom durch Hyperkonjugation stabilisiert wird.^[57,102] Die daraus von *RajanBabu* und *Nugent* entwickelte Methode zur Epoxidöffnung weist immer noch einige Nachteile wie den stöchiometrische Einsatz von Cp_2TiCl und dessen geringe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit auf.^[101]

Gansäuer *et al.* entwickelten auf Basis der Untersuchungen von *RajanBabu* und *Nugent* die erste katalytische Variante, welche in Abbildung 28 dargestellt ist.

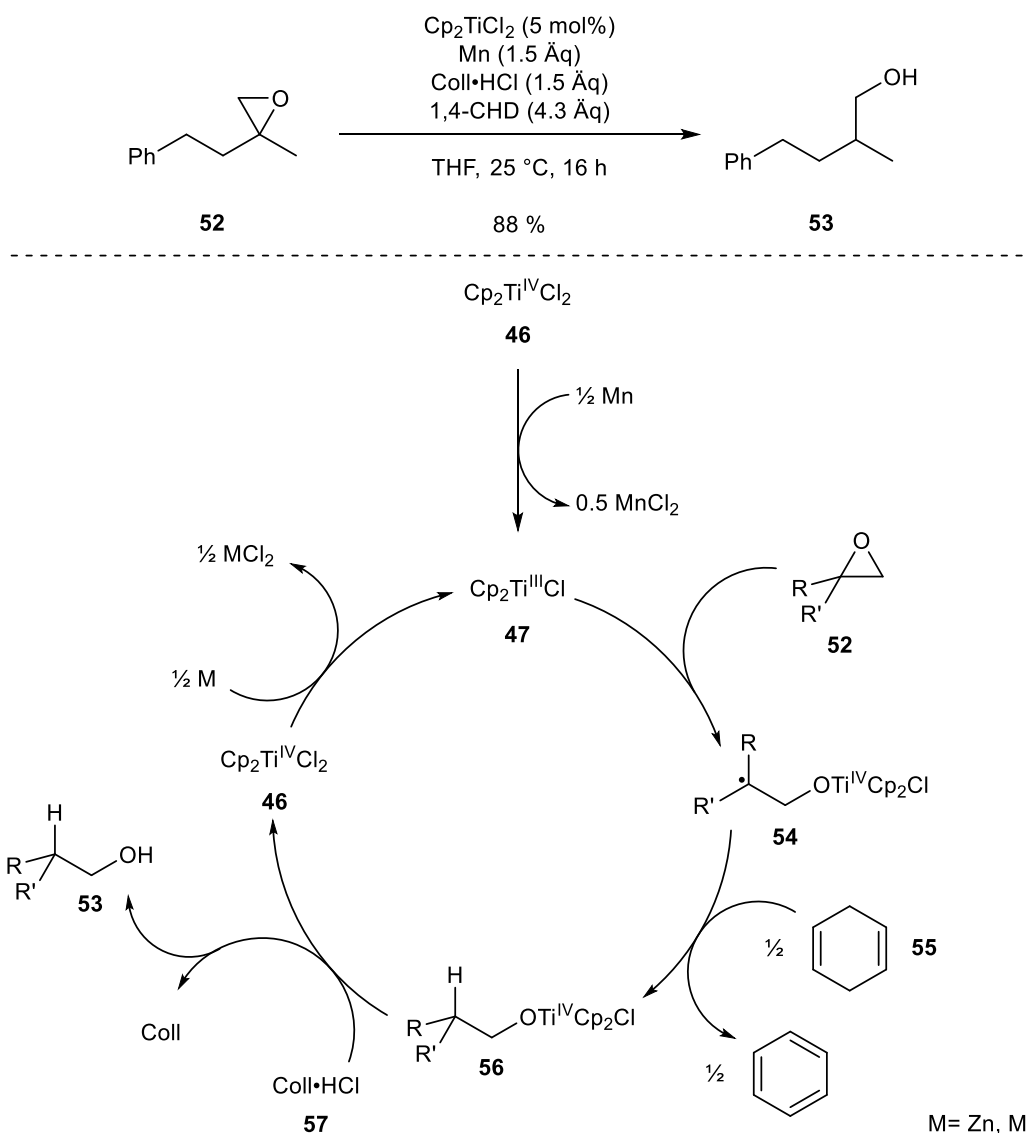


Abbildung 28: Katalytische radikalische Epoxidöffnung nach *Gansäuer et al.*^[104]

Die stöchiometrischen Mengen von $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{III})\text{Cl}$ (**47**) werden durch den Einsatz von katalytischen Mengen von 5 mol% des luftstabilen Präkatalysators $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{IV})\text{Cl}_2$ (**46**) in Kombination mit Mangan oder Zink ausgetauscht. Diese generieren *in situ* das aktive $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{III})\text{Cl}$ (**47**). Im ersten Katalyseschritt wird das Epoxid **52** in einer Ein-Elektronen oxidativen Addition zum β -Titan(IV)oxyradikals **54** geöffnet. Das C-zentrierte Radikal wird anschließend von 1,4-Cyclohexadien (CHD) **55** abgefangen, indem ein H-Atom transferiert und damit zum Titanalkoxid **56** reduziert wird. Dabei wird nach dem HAT aus dem CHD giftiges und karzinogenes Benzol^[68] gebildet. In der anschließenden Protonolyse durch eine Brønsted-Säure **57** wird das Produkt **53** und Cp_2TiCl_2 **46** freigesetzt. Letzteres kann durch erneute Reduktion mit Mangan oder Zink den Katalysezyklus von vorne beginnen. Der Schritt der Protonolyse beziehungsweise die

2. Allgemeiner Teil

verwendete Säure muss einige Kriterien erfüllen. Die Säure muss stark genug sein, um das Alkoxid **56** zu protonieren, darf aber keine nukleophile Substitution zur Öffnung des Epoxids ermöglichen. Da der pK_s von Alkoholen in Wasser zwischen 15 und 18 liegt, muss der pK_s der verwendeten Säure darunterliegen. Die Säure darf ebenfalls die reduzierenden Metalle und $Cp_2Ti(III)Cl$ nicht oxidieren und die korrespondierende Base darf nicht an das Titanzentrum koordinieren und dieses dadurch desaktivieren. In den Untersuchungen hat Collidinhydrochlorid ($Coll \cdot HCl$) mit einem $pK_s = 7.43$ die besten Resultate erzielt.^[104]

Es müssen für eine erfolgreiche Reaktion die reduzierenden Metalle, das HAT-Reagenz und die *Brønsted*-Säure in überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, welche die Nachhaltigkeit der Reaktion limitiert. Der große Vorteil ist aber, dass nur 5 mol% Katalysator verwendet werden müssen, was besonders für katalysatorkontrollierte Reaktion in denen teure oder synthetisch aufwendige enantiomerenreine Katalysatoren zum Einsatz kommen, vorteilhaft ist.

Gansäuer *et al.* entwickelten eine atomökonomische, titanocenkatalysierte Reaktion zur intramolekularen radikalischen aromatischen Substitution ($S_{\text{R}}\text{Ar}$) unter Ausnutzung des Ti(III)/Ti(IV)-Redoxpaares gezeigt (Abbildung 29).^[105]

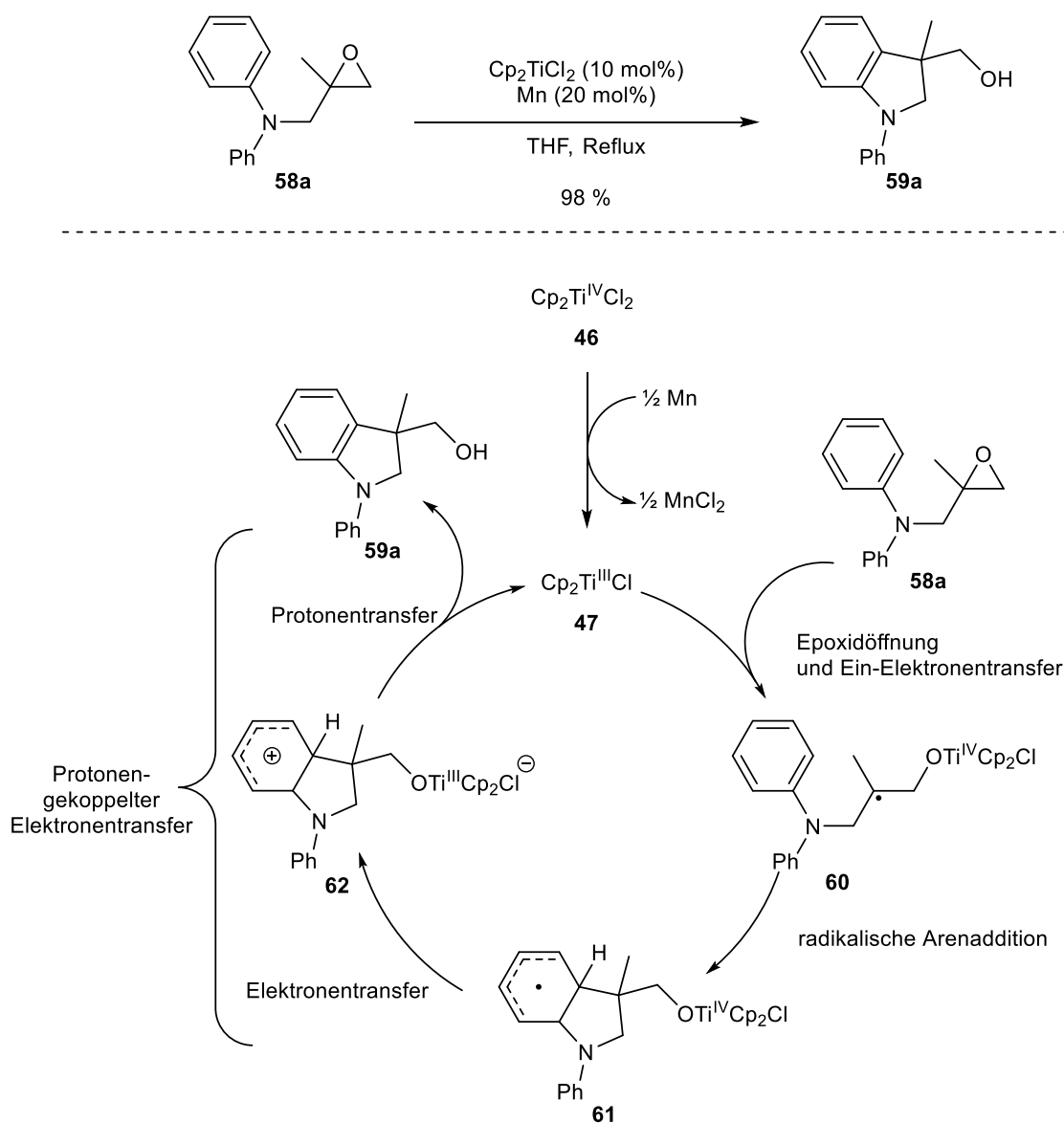


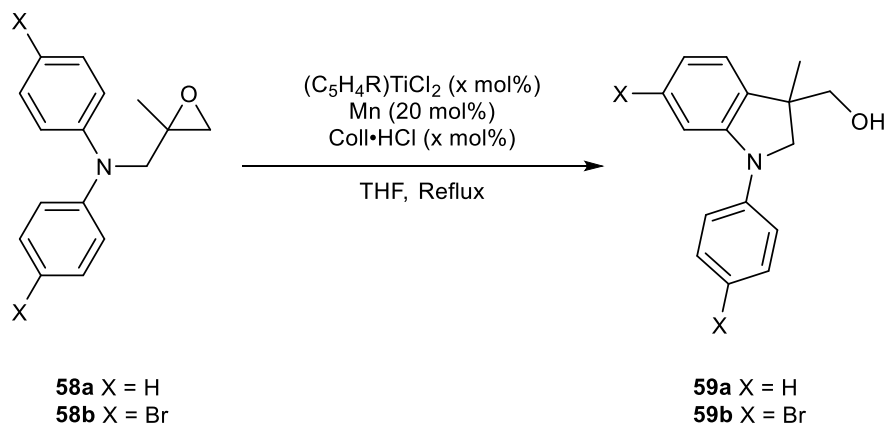
Abbildung 29: Katalytische radikalischen Arylierung von Epoxiden nach Gansäuer *et al.*^[105]

Mechanistisch wird auch hier nach der $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ -Generierung zunächst das Epoxid **58a** (analog zu Abbildung 28) geöffnet und das β -Titan(IV)oxyradikal **60** gebildet. Dieses Radikal addiert unter Translokalisierung an das Aren und bildet den radikalischen σ -Komplex **61**. Zur Produktbildung wird im intramolekularen Protonen-gekoppelten Elektronentransfer (PCET; engl. *proton-coupled electron transfer*) der radikalische zum kationischen σ -Komplex **62** oxidiert während Titan(IV) zu III reduziert wird. Durch den Protonentransfer wird die Sauerstoff-Titan-Bindung protoniert, weswegen keine externe *Brønsted*-Säure verwendet werden muss, um das Produkt **59a** und den aktiven Katalysator **47** wieder freizusetzen. Da diese Reaktion

2. Allgemeiner Teil

redoxneutral abläuft, reichen theoretisch halbstöchiometrische Mengen Mangan aus. Eine Verminderung der Katalysatorbeladung von Cp_2TiCl_2 führt zu einem unvollständigen Umsatz des Substrats **58a**. Durch Zugabe von $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ kann der Umsatz wieder erhöht werden. $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ ermöglicht sogar den vollständigen Umsatz zum Produkt mit nur 1 mol% Katalysator bei längerer Reaktionszeit. Das weist darauf hin, dass $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ nicht nur für einen beschleunigten Protonentransfer verantwortlich ist (Tabelle 2).^[105]

Tabelle 2: $\text{S}_{\text{R}}\text{Ar}$ unter verschiedenen Bedingungen.^[105]



Sub.	Präkat	Äq [mol%]	$\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ [mol%]	t [min]	Umsatz [%]	Ausbeute [%]
58a	R = H	10	-	30	100	98
58a	R = H	5	-	30	75	-
58a	R = H	5	10	30	100	-
58a	R = H	1	5	120	100	96
58b	R = H	10	-	30	13	-
58b	R = Cl	5	20	120	100	93

Flower et al. führten *same-excess* Experimente durch, welche zeigten, dass ohne $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ der Katalysator im Verlauf der Reaktion deaktiviert wird und sich deshalb eine höhere Katalysatorbeladung positiv auf den Umsatz auswirkt.^[105]

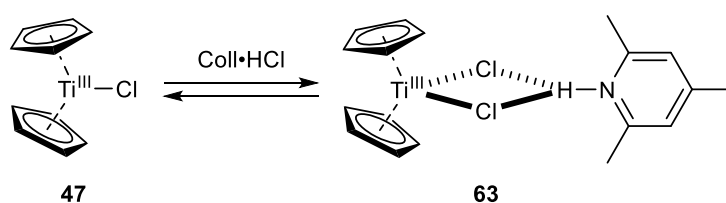


Abbildung 30: *Resting state* von $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ mit $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$.^[105]

Coll·HCl trägt demnach maßgeblich zur längeren Lebensdauer des Katalysators bei. DFT-Rechnungen unterstützen diese Annahme und zeigen, dass sich ein *resting state* (**62**) ausbildet (Abbildung 30), welcher maßgeblich zur Stabilität des aktiven Katalysators beiträgt. Dieser bewirkt, dass die Konzentration des freien Katalysators niedrig gehalten wird, wodurch Nebenreaktionen unterbunden werden.^[105]

Die Verwendung von Cp_2TiCl_2 scheitert hingegen bei der katalytischen Umsetzung von elektronenärmeren Substraten wie **58b**. Hier ist nur ein Umsatz von 13 % zu beobachten. Durch den Einsatz des $(\text{ClC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ kann aber ein vollständiger Umsatz mit hoher Ausbeute bei einer etwas längeren Reaktionszeit erreicht werden. $(\text{ClC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ ist ein elektronenärmeres Titanocen mit einem höheren Standardpotential ($E_1^0 = -1.12 \text{ V}$)^[106] im Vergleich zu Cp_2TiCl_2 ($E_1^0 = -1.30 \text{ V}$)^[107] und somit auch ein stärkeres Oxidationsmittel. Das heißt, dass die Oxidation zum kationischen σ -Komplex beschleunigt und die gegenläufige reduktive Epoxidöffnung langsamer wird. Da der Nettoumsatz jedoch steigt, lässt sich schlussfolgern, dass die Oxidation zum kationischen σ -Komplex der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.^[105]

Für eine erfolgreiche Katalyse muss folglich das Redoxpotential der Ti(III)/Ti(IV)-Spezies zum Substrat „passen“.^[105] Die Verwendung des $(\text{ClC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ sieht auf den ersten Blick sehr simpel aus, jedoch ist die Synthese der Katalysators aufwendig. Die Synthese erfolgt entweder durch Chlorierung von Cyclopentadien an hochgiftigen Thalliumsalzen^[108] oder durch Oxidation von Dicyclopentadien mit giftigen Selenoxid und anschließender Chlorierung und Pyrolyse^[109] als Zwischenschritte.^[110]

Eine weitere Möglichkeit dieses Problem zu umgehen ist der Einsatz eines anderen Lösungsmittels. Bei der Verwendung von Acetonitril anstelle von THF wird zwar die Reduktion zur aktiven Ti(III)-Spezies verlangsamt jedoch bildet sich die kationische Spezies Cp_2Ti^+ die ein viel schwächeres Oxidationsmittel als $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ ist. Der erleichterte PCET führt somit zu guten Ausbeuten für **58b**. Hierbei ist die Zugabe von 20 mol% Coll·HCl entscheidend, um den Katalysator zu stabilisieren. Auf der anderen Seite verlangsamt der Einsatz von Acetonitril die Epoxidöffnung aufgrund der Koordination an das Titanocen. Das Substrat kann dann nur langsam das Lösungsmittel aus der Koordinationssphäre des Titanocenes verdrängen. Für elektronenarme Substrate bei denen die Oxidation des Arylradikals langsamer verläuft Substrate ist die Zugabe von 20 mol% Coll·HCl entscheidend, um den Katalysator zu stabilisieren.^[111]

2. Allgemeiner Teil

Tabelle 3: Titanocen(IV)-Sulfonate und die elektrochemischen Potentiale der Zink-reduzierten Lösungen gemessen gegen Fc/Fc⁺.^[107]

	-X	Ausbeute [%]	E_0^1 [V]
46		-	-1.30
65a		80	-0.69
65b		88	-0.89
65c		97	-0.98
65d		77	-0.99

Da die Synthese von $(\text{ClC}_5\text{H}_4)_2\text{TiCl}_2$ präparativ aufwendig ist und CpTi^+ in Acetonitril nur bedingt nützlich ist, wurde ein anderer Weg gesucht, um das Redoxpotential der Katalysatoren zu erhöhen. *Richrath* und *Hildebrandt* gelang durch die Substitution der Chloridliganden mit schwächer Koordinierenden Anionen. Hierbei haben sich Titanocensulfonate wie Triflate, Tosylate, Mesylate und Camphersulfonate als äußerst effektive und leicht herzustellende Vertreter erwiesen. Diese können in einer einfachen zweistufigen Synthese nach *Luinstra* in hohen Ausbeuten dargestellt werden (Tabelle 3). Der Einsatz dieser Katalysatoren ermöglicht durch die schwächere Koordination des Sulfonats an das Titanzentrum beispielsweise den erfolgreichen Umsatz des Substrats **58b** mit Ausbeuten zwischen 77 und 90 % bei 5 mol% Katalysatorbeladung und ohne die Verwendung von Additiven wie $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$.^[107,111]

2.4.2 Enantiomerenreine Titanocene in der radikalischen Epoxidöffnung

Durch die modulierbare Ligandensphäre von Titanocenen eignen sich diese ebenfalls für selektive Synthesestrategien. Durch die Modifizierbarkeit können verschiedene Chiralitätselemente integriert werden, die in einem späteren Kapitel näher beschrieben werden. *Gansäuer et al.* entwickelten eine radikalische Methode zur selektiven reduktiven Epoxidöffnung.^[56,57]

Im Folgenden wird zunächst die Verwendung von enantiomerenreinen Titanocenen in der radikalischen Epoxidöffnung erläutert.

Tabelle 4: Desymmetrisierung von **66** durch verschieden Titanocenkomplexe.^[112]

68	69	<i>L-Kagan</i>
Präkatalysator	Ausbeute [%]	<i>ee</i> (67) [%]
68	55	56
69	71	93
<i>L-Kagan</i>	76	94

Durch den nicht konzertierten Verlauf von Epoxidöffnung und Folgereaktion ist der Einfluss des Substrats auf die Regioselektivität verringert.^[56,57] *Gansäuer et al.* testeten *Brintzingers* Äthylen-bis-(η^5 -tetrahydroindenyl)-titandichlorid ((ebthi)TiCl₂) **68**^[113], *Vollhardts* und *Haltermans* Komplex **69**^[114] und *Kagans* Komplex^[115] *L-Kagan*-Komplex in einer Desymmetrisierungsreaktion des *meso*-Epoxids **66**. Der durch die Verbrückung rotationsgehinderte planar chirale (ebthi)TiCl₂-Komplex **68**, der einige erfolgreiche Anwendungen in enantioselektiven Reaktionen von Aldehyden, Ketonen und Iminen ^[85,116–118] vorzuweisen hat, bringt hier lediglich mäßige Ausbeuten und schlechte Enantioselektivitäten hervor. Im Vergleich dazu zeigt der Phenylmentholkomplex **66** deutlich bessere Ausbeuten (71 %) und Selektivitäten (93 % *ee*).

2. Allgemeiner Teil

Da bei diesem Komplex die zentral-chirale Gruppen am C_5H_4R -Liganden nicht verbrückt sind, ist die Bindungtasche für die Epoxidkoordination passender. Phenylmenthol kann erfolgreich als chirales Auxilliar verwendet werden. Als selektivitätskontrollierendes Element sind die festgestellte Ligandensphäre durch das π -stacking der Phenylgruppe mit dem (C_5H_4R) -Ring vermutet worden.^[119,120] Entgegen aller Erwartung ergab der Einsatz des *L-Kagan*-Komplexes das beste Resultat mit einer Ausbeute von 76 % und 94 % *ee* trotz der fehlenden Phenylgruppe.^[121]

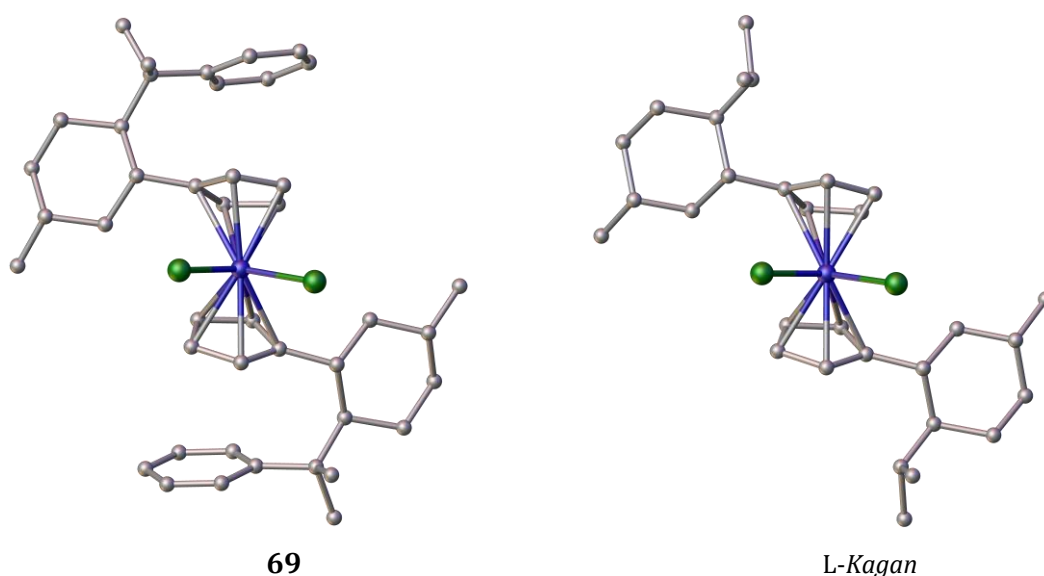
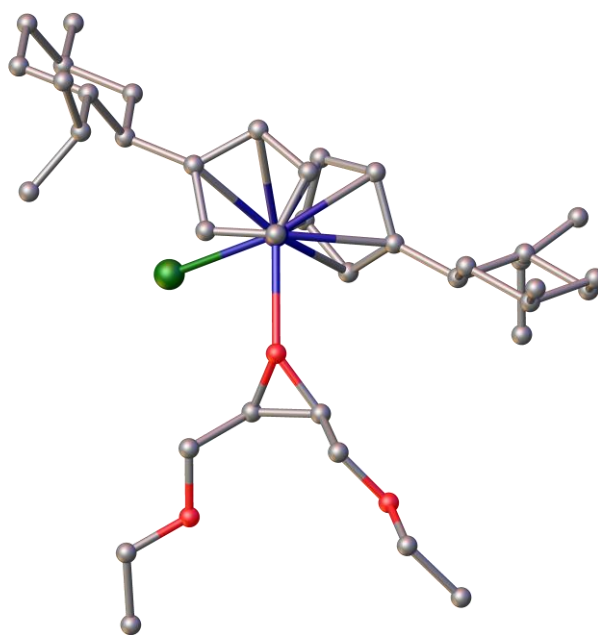


Abbildung 31: Kristallstruktur von **69** und *L-Kagan*.^[122,123]

Durch die Betrachtung der Kristallstrukturen in Abbildung 31 wird ersichtlich, dass die Konformation beider Komplexe nahezu gleich ist. Das π -stacking des Phenylrings mit dem (C_5H_4R) -Ring in **69** ist deutlich zu erkennen, jedoch offenbar nicht der alleinige Grund für die Bevorzugung der Konformation, da trotz Fehlen der Phenylgruppe in *L-Kagan* eine ähnliche Konformation wie mit dem Phenylmenthylliganden beobachtbar ist. Eine Begründung ist die näherungsweise zweidimensionale Struktur des Phenylrings und der daraus resultierende geringe sterische Anspruch im Vergleich zur dreidimensionalen Methylgruppe, welche in den freien Raum ragt.^[120,123] Da die beiden Komplexe ähnliche Resultate zeigen, ist erkennbar, dass das π -stacking des Phenylrings keinen Einfluss auf die Selektivität hat. Da der *Kagan*-Komplex einfacher zu synthetisieren ist und dabei sehr gute Ergebnisse liefert, wird dieser dem Komplex **69** bevorzugt verwendet.^[98,124]

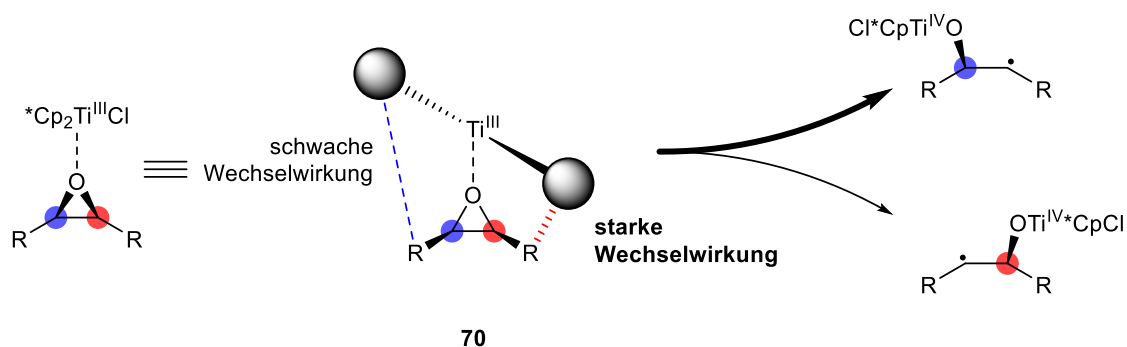
Durch die identischen Substituenten bei *meso*-Epoxiden nehmen elektronische oder radikalstabilisierende Effekte keinen Einfluss auf die Selektivität, wodurch die Unterscheidung der Bindungen nur durch sterische Effekte zustande kommen kann.



70

Abbildung 32: Mittels DFT berechnete Struktur des *Lewis*-Säure-Base Addukts **70** mit BP Funktional und TZVP Basissatz^[121]

Die aus quantenchemischen DFT-Rechnungen hervorgehende Struktur des *Lewis*-Säure-Base Addukts **70** ist in Abbildung 32 dargestellt. Hieraus konnten die selektivitätsbestimmenden sterischen Interaktionen ermittelt werden.



70

Abbildung 33: Reagenzkontrollierte Epoxidöffnung durch verschieden starke Wechselwirkung des Katalysators mit den identischen Resten des *meso*-Epoxids.^[122]

Wie in Abbildung 33 vereinfacht dargestellt, interferiert die chirale Ligandensphäre im *Lewis*-Säure-Base Addukt **70** mit den Epoxidsubstituenten. Die Abstoßung führt zu einer Schwächung

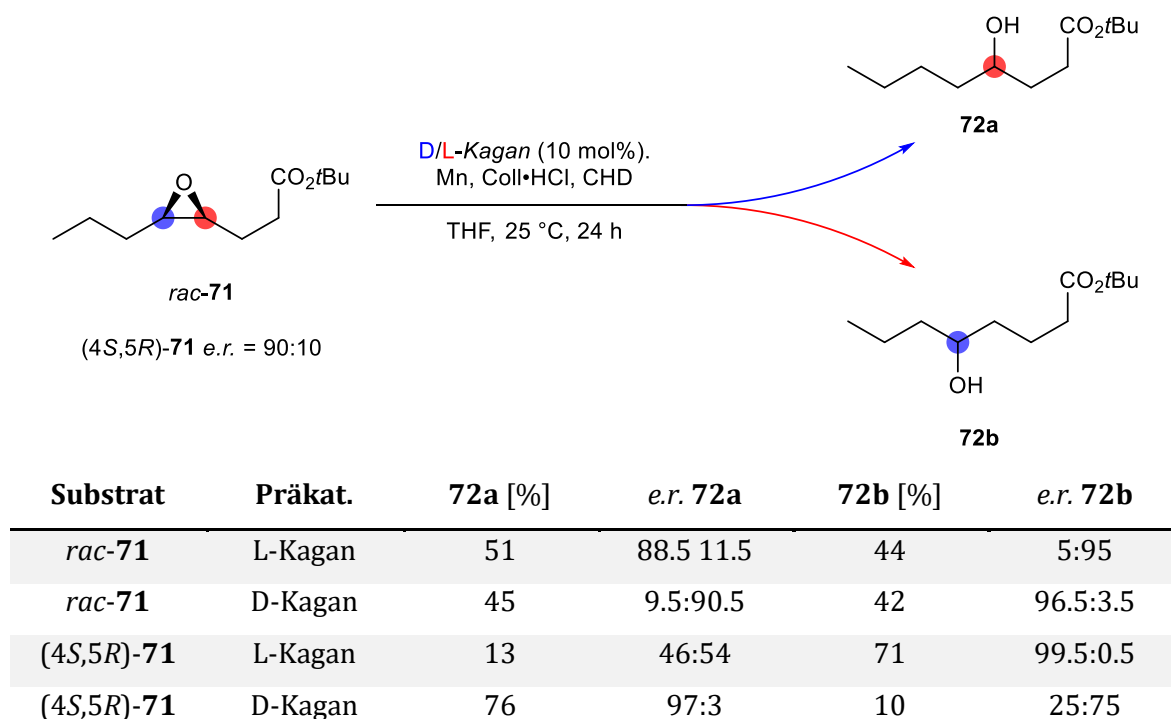
2. Allgemeiner Teil

der C-O-Bindung zum roten C-Atom, die dadurch einfacher gespalten werden kann, sodass ein Enantiomer in hohem Überschuss erhalten wird.^[122,125]

2.5 REO - Regiodivergente Epoxidöffnungen

Der Einsatz von *meso*-Epoxiden führt zur Bildung von zwei Enantiomeren. Dabei wird ein Enantiomer durch die Katalysatorkontrolle bevorzugt gebildet. Wenn in dieser Reaktion *pseudo-meso*-Epoxide eingesetzt werden, die strukturell und elektronisch ähnlich zu *meso*-Epoxiden sind, aber im Gegensatz zu *meso*-Epoxiden chiral sind kommt es zu zwei diastereomeren Lewis-Säure-Base-Addukten **70**. Beim Einsatz eines racemischen Epoxids kommt es wie in Abschnitten 2.4.1 erläutert zur parallelen Racematspaltung durch Erhalt von zwei Konstitutionsisomeren (vgl. Abbildung 17). Werden enantiomerenangereicherte Substrate eingesetzt, wird in Abhängigkeit von der verwendeten Chiralität des Katalysators, bevorzugt ein Regioisomer erhalten (vgl. Abbildung 18). Wie in Tabelle 5 dargestellt, kann **71** mit den beiden Enantiomeren von *L-Kagan* umgesetzt werden und dementsprechend über den blauen oder den roten Weg die Regioisomere **72a** und **72b** selektiv erhalten werden.

Tabelle 5: Parallele Racematspaltung und regiodivergente Epoxidöffnung.^[121,125]



Im Falle des racemischen Substrats ist zu erkennen, dass beide Produkte durch *L-Kagan* enantiomerenangereichert mit einer Ausbeute, die das Verhältnis der beiden Enantiomere widerspiegelt, erhalten werden können. Durch den Einsatz des *D-Kagan* wird der *e.r.* nahezu perfekt

umgekehrt, was auf eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit und einen sehr geringen Einfluss der Epoxidsubstituenten auf die Regioselektivität hinweist. Da in dieser parallelen Racematspaltung zwei Regioisomere entstehen, wurde für diese spezielle Art der Reaktion der Begriff Regiodivergente Epoxidöffnung, abgekürzt REO (*engl.*: *regiodivergent epoxide opening*) vorgeschlagen.^[121,125]

Im Falle des Einsatzes von enantiomerenangereicherten Substraten wie (4*S*,5*R*)-**71** ist besitzt das Hauptprodukt der Reaktion eine höhere optische Reinheit als das Substrat. In Abbildung 34 ist ein Rechenbeispiel gezeigt, was die hohe optische Reinheit erklären soll. Das Substrat **73** soll mit einem *e.r.* = 90:10 enantiomerenangereichert sein und katalysator kontrolliert umgesetzt werden. Die Katalysatorselektivität wird auf 95:5 gesetzt. Folglich werden von den 90 % 85.5 % zum Hauptregioisomer **74a** umgesetzt und 4.5 % zum Nebenregioisomer **74b**. Die 10 % des Substratenantiomers *ent*-**73** reagieren zu 0.5 % zum *ent*-Hauptregioisomer *ent*-**71a** und zu 9.5 % zum *ent*-Nebenregioisomer *ent*-**74b** umgesetzt. Diese Methode führt zu einer exzellenten optischen Reinheit des angereicherten Hauptregioisomers (*e.r.* = 99.4:0.6) und einem abgereicherten Nebenregioisomers (*e.r.* = 32:68). In der Konsequenz kann so das nahezu enantiomerenreine Hauptregioisomer mit einer hohen Ausbeute von 86 % erhalten werden.^[125]

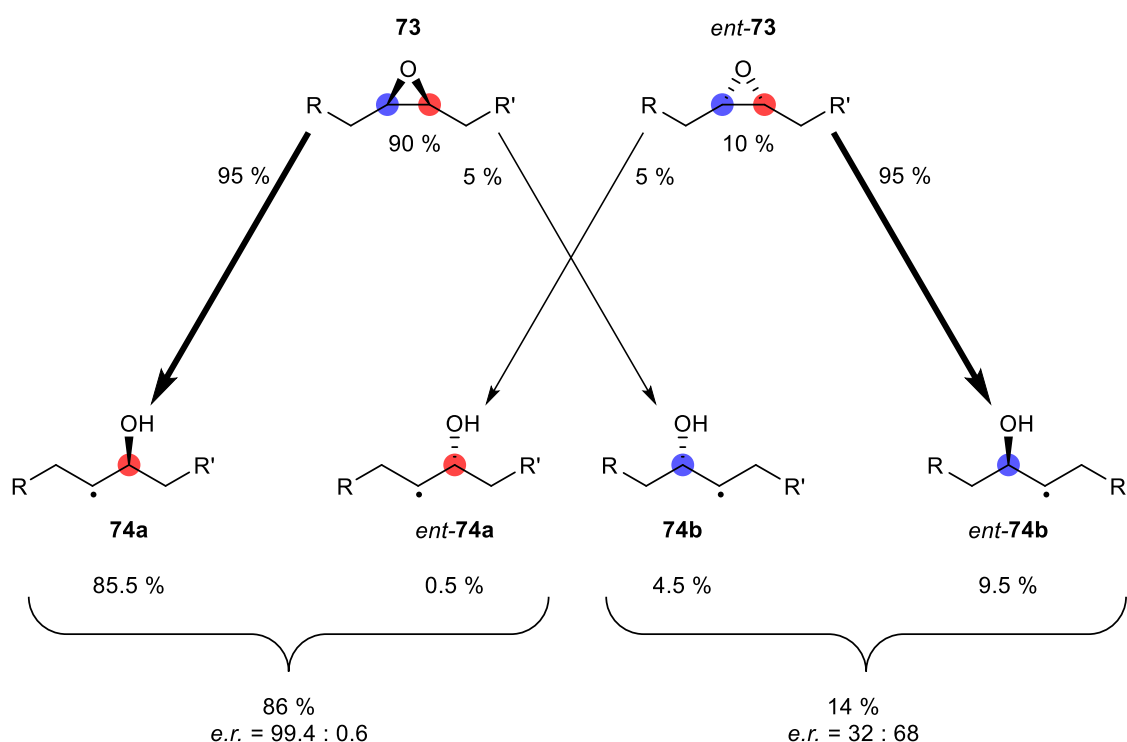


Abbildung 34: Rechenbeispiel zur Erläuterung der erhöhten Enantioselektivität nach der REO.^[125]

2. Allgemeiner Teil

Durch die hohe Katalysatorkontrolle können durch Wahl des Katalysatorenantimomers aus einem Substrat zwei Regioisomere mit hoher Enantioselektivität erhalten werden. Diese Synthesestufe eignet sich demnach hervorragend als Verzweigungspunkt (*„branching point“*) in der diversitätsorientierten Synthese (DOS).^[49,50,126]

2.5.1 REO in der Synthese von 1,3- und 1,4-Diolen

Die Natur hat mit der Polyketidsynthese einen flexiblen und iterativen Ansatz zur Synthese von 1,3-Polyolen mit einer großen strukturellen Vielfalt. Deshalb enthalten viele Naturstoffe und andere biologisch aktive Substanzen *syn*- oder *anti*-1,3-Dioluntereinheiten.^[127]

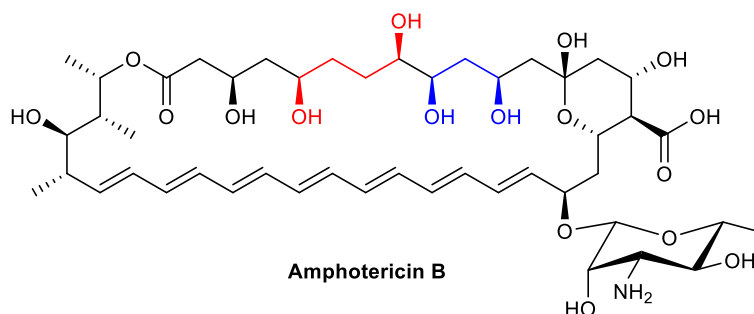


Abbildung 35

Abbildung 36: Amphotericin B und Atorvastatin mit den 1,3- (blau) und 1,4- (rot)-Dioluntereinheiten.^[128]

Beispiele dafür sind das hochwirksame und häufig eingesetzte Antimykotikum Amphotericin B und das cholesterinsenkende Atorvastatin.^[129,130] Amphotericin B enthält sowohl enantiomerenreine 1,3- (in blau dargestellt) als auch 1,4-Dioluntereinheiten (in Rot dargestellt). Da artifizielle Nachahmung der natürlichen Syntheseprozesse zur Polyoldarstellung bisher nicht möglich ist, ist die Entwicklung von präzisen und selektiven Synthesemethoden dieser Diolsequenzen daher ein wichtiger Forschungsgegenstand.^[127] Möglichkeiten zur Darstellung von 1,3-Diolen laufen häufig über Aldol-Reaktionen ab.

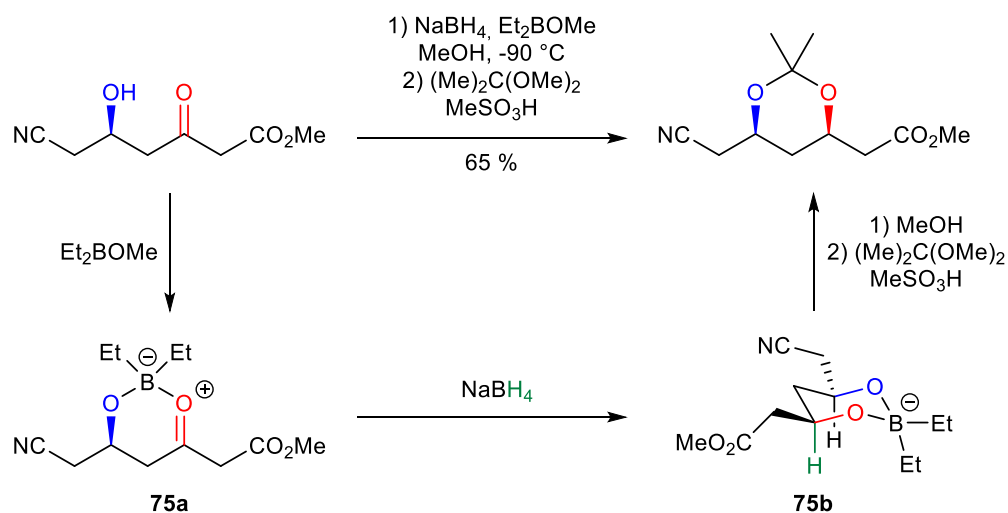


Abbildung 37: Narasaka-Prasad-Reduktionsschritt in der Synthese von Atorvastatin.^[131]

Bekannte Namensreaktionen sind dabei die *Narasaka-Prasad*-Reduktion (1,3-*syn*-Diole) mittels Et_2BOMe , NaBH_4 ^[102,132,133], die *Evans-Saksena*-Reduktion (1,3-*anti*-Diole) mittels $\text{Me}_4\text{NHB}(\text{OAc})_3$ ^[102] und die *Evans-Tishchenko*-Reduktion^[134] (1,3-*anti*-Diole) mittels Sml_2 und RCHO . Diese Methoden wurden erfolgreich in Totalsynthesen angewandt.^[131,135–138]

Die *Narasaka-Prasad*-Reduktion ist beispielsweise Bestandteil der Synthese von Atorvastatin und ist in Abbildung 37 gezeigt.^[131] Diese verläuft chelatkontrolliert ab, da Bor sowohl an den freien Alkohol als auch an das Keton bindet (**75a**). Durch die unterschiedliche Zugänglichkeit der Ketongruppe wird diastereoselektiv durch NaBH_4 reduziert (**75b**).^[102]

2. Allgemeiner Teil

Funken und *Mühlhaus* entwickelten mit Hilfe der REO eine Methode um aus β -Hydroxyepoxiden 1,3- und 1,4-Diole hochselektiv aufzubauen und konnten das Konzept sogar auf β -funktionalisierte Epoxide ausweiten.

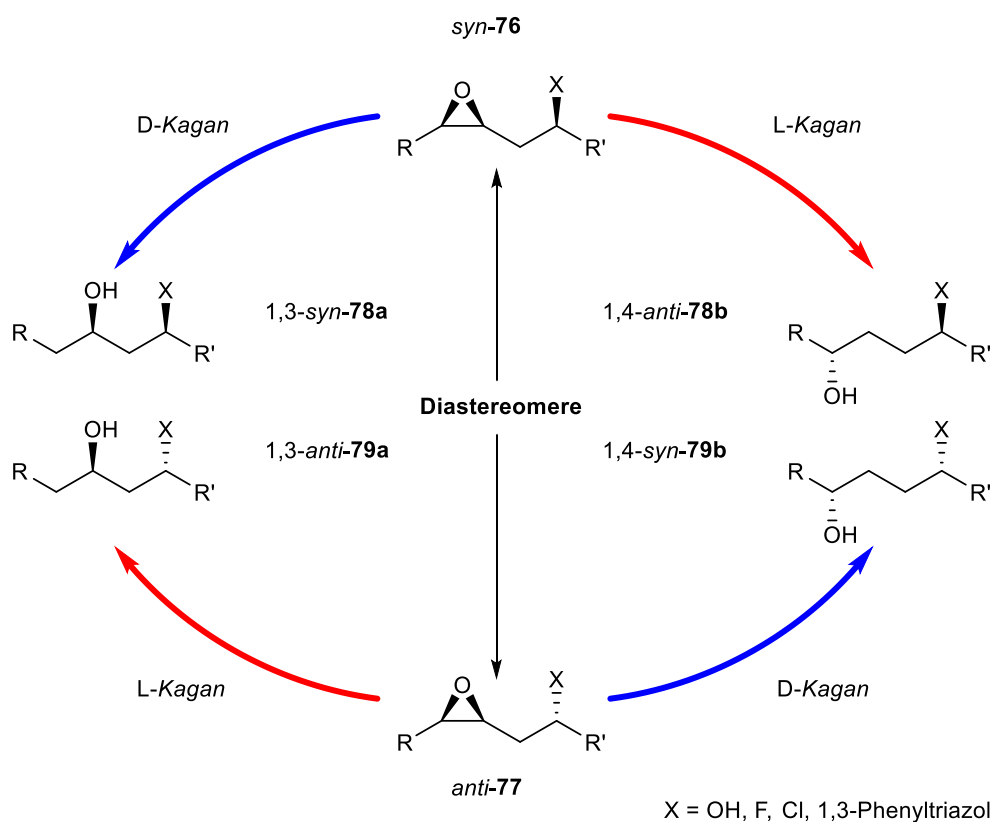


Abbildung 38: REO-Schlüsselschritt zur Synthese von 1,3- und 1,4-funktionalisierten Alkoholen.^[139]

In Abbildung 38 sind die Hauptprodukte von **76** und **77** in der REO dargestellt. *syn*-**76** reagiert mit D-Kagan (blaue Route oben) zum 1,3-*syn*-Produkt (**78a**) und mit L-Kagan zum 1,4-*anti*-Produkt (**78b**) (rote Route oben). Wird Stattdessen das Diastereomer *anti*-**77** eingesetzt, ergibt der Umsatz mit L-Kagan das 1,3-*anti*-Produkt (**79a**) (rote Route unten) und mit D-Kagan das 1,4-*syn*-Produkt (**79d**) (blaue Route unten). Somit können ausgehend von den beiden diastereomeren Substraten alle vier möglichen Konfigurationen im Produkt erreicht werden.

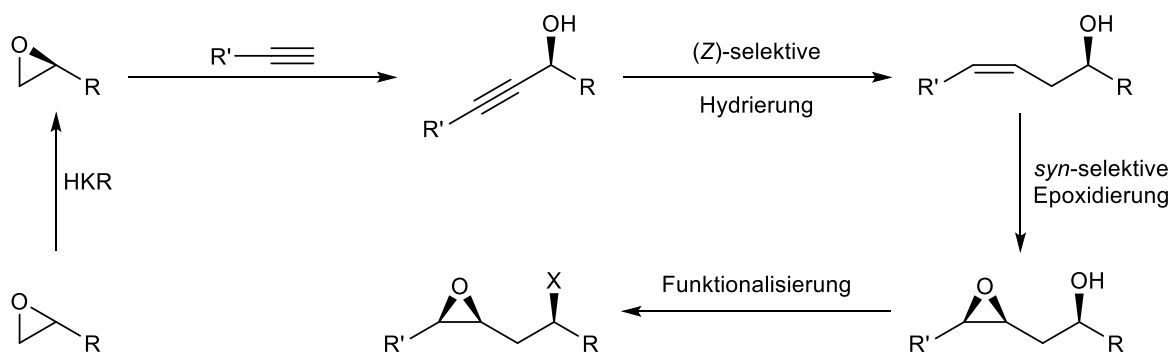


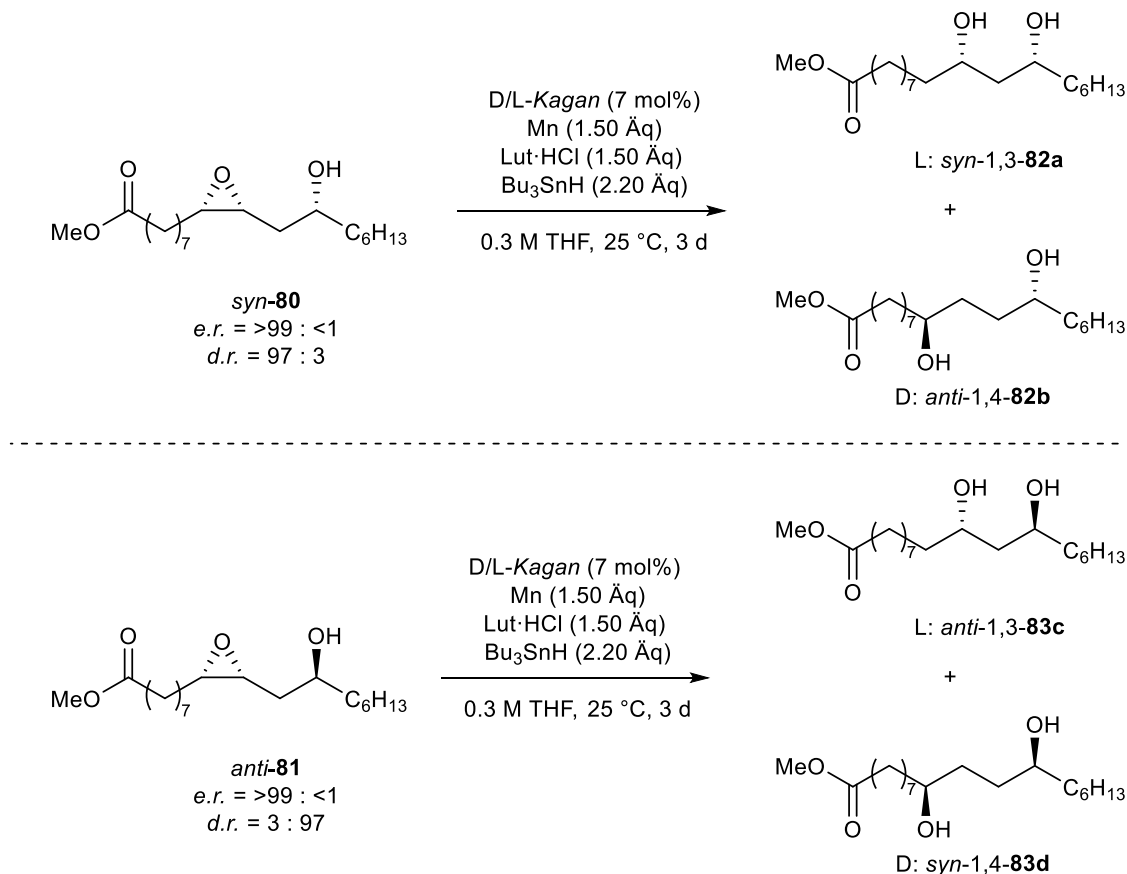
Abbildung 39: Syntheseroute der REO-Substrate.^[139]

Die meisten Substrate können in einer kurzen Vier-Stufen-Synthese enantiomerenrein aus kommerziell erhältlichen Ausgangsstoffen dargestellt werden und können anschließend weiter funktionalisiert werden.

2. Allgemeiner Teil

Syn-**80** kann sogar in nur einem Schritt aus dem (*R*)-Methylricinolat durch eine diastereoselektive Epoxidierung hergestellt werden. Eine anschließende *Mitsunobu*-Inversion^[102] eröffnet den Zugang zu *anti*-**74**.^[139]

Tabelle 6: Synthese der *syn*- und *anti*-Produkte von *syn*-**80** und *anti*-**81** in der REO.^[139]



Substrat	Präkat.	Produkt	Ausbeute [%]	<i>r.r.</i> (1,3:1,4)
<i>syn</i> - 80	<i>L-Kagan</i>	82a	88	99:1
<i>syn</i> - 80	<i>D-Kagan</i>	82b	91	1:99
<i>anti</i> - 81	<i>L-Kagan</i>	83c	86	99:1
<i>anti</i> - 81	<i>D-Kagan</i>	83d	85	1:99

Wie im Idealbeispiel in Tabelle 6 können die 1,3- und 1,4-Öffnungsprodukte mit hohen Ausbeuten und in sehr guten regioselektiven Verhältnissen (*r.r.*) erhalten werden. Die Öffnung der Edukte läuft vollends katalysatorkontrolliert ab.^[139]

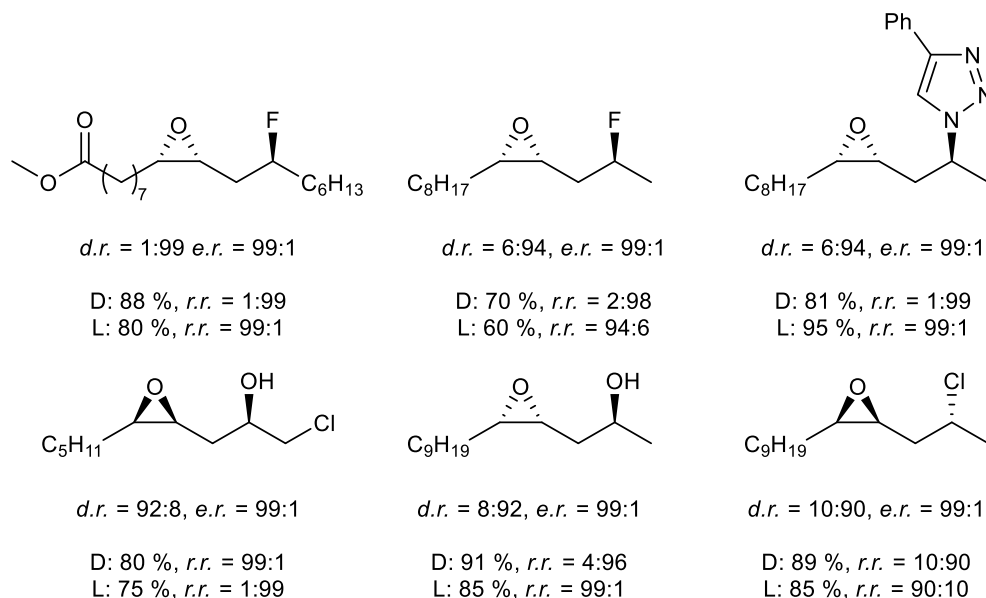
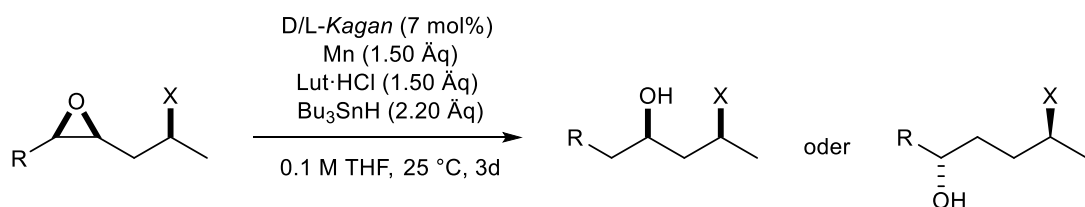


Abbildung 40: Weitere Beispiele von *Funken* und *Mühlhaus* mit funktionellen Gruppen und Substituenten. Angegeben ist der $r.r.$ (1,3:1,4) und der $d.r.$ (*syn:anti*).^[139]

Neben der OH-Gruppe werden auch weitere Gruppen wie F, Cl, und 1,3-Phenyltriazole in β -Position toleriert (Abbildung 40).^[139] Es ist hervorzuheben, dass die REO sich für zielorientierte Synthese (TOS) von bestimmten Strukturmotiven eignet, aber das Potential eher in der diversitätsorientierten Synthese (DOS) zum Aufbau von Strukturbibliotheken liegt.^[120]

Der größte Nachteil dieses Systems ist jedoch die geringe Nachhaltigkeit durch den überstöchiometrischen Einsatz von Additiven und notwendigen Einsatz von Bu₃SnH als HAT-Reagenz.^[120,139] Eine Entwicklung neuer Systeme zur nachhaltigeren Anwendung der REO ist daher sehr erstrebenswert.

2.6 Photoredoxkatalyse mit Titanocenkomplexen

2.6.1 Photoredoxkatalyse

Der Einsatz von Licht als Energiequelle für chemische Transformationen ist aufgrund der sehr milden Reaktionsbedingungen, der geringen Kosten und der hohen Verfügbarkeit als sehr nachhaltig zu erachten. In den letzten 15 Jahren nahm die Forschung auf dem Gebiet der Photoredoxkatalyse deshalb rapide zu und ist eines der am schnellsten wachsenden und aufstrebenden Felder der organischen Chemie.^[140] In diesen Reaktionen laufen unter Absorption von sichtbarem Licht durch einen Photoredoxkatalysator (PR-Katalysator) Ein-Elektronen-Transferreaktionen ab.^[141]

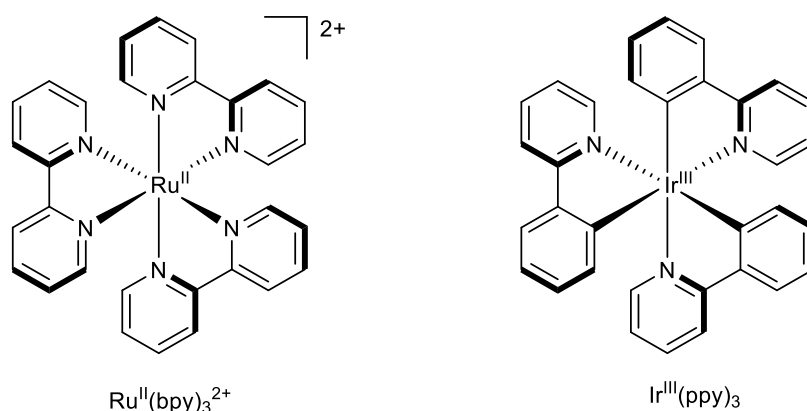


Abbildung 41: Struktur des Ru(bpy)₃²⁺-Kations und des Ir^{III}(ppy)₃ Komplexes.^[141,142]

Die am besten untersuchten Photokatalysatoren sind bisher Iridium- und Rutheniumkomplexe. Zwei prominente Vertreter Tris-(2,2'-bipyridin)-ruthenium(II) (Ru(bpy)₃Cl₂) und der Tris-[2-phenylpyridinat-C²,N]-iridium(III) (Ir^{III}(ppy)₃) sind in Abbildung 41 dargestellt. Diese Komplexe haben die einzigartige Eigenschaft, dass das ligandenzentrierte π^* -Orbital energetisch tiefer liegt als das e_g -Orbital. Die Wirkungsweise eines PR-Katalysators ist anhand des vereinfachten Molekülorbitalschemas von Ir^{III}(ppy)₃ in Abbildung 42 dargestellt. Durch Licht wird ein Elektron in einem *metal to ligand charge transfer* (MLCT) aus dem t_{2g} -Orbital des Iridiums in das π^* -Orbital des Liganden angeregt. Nach Überführung durch einen schnellen *intersystem crossing* (ISC) in einen langlebigen Triplettzustand ^{*}Ir^{III}(ppy)₃ kann dieser sowohl als reduktives als auch oxidatives SET-Reagenz fungieren.^[141]

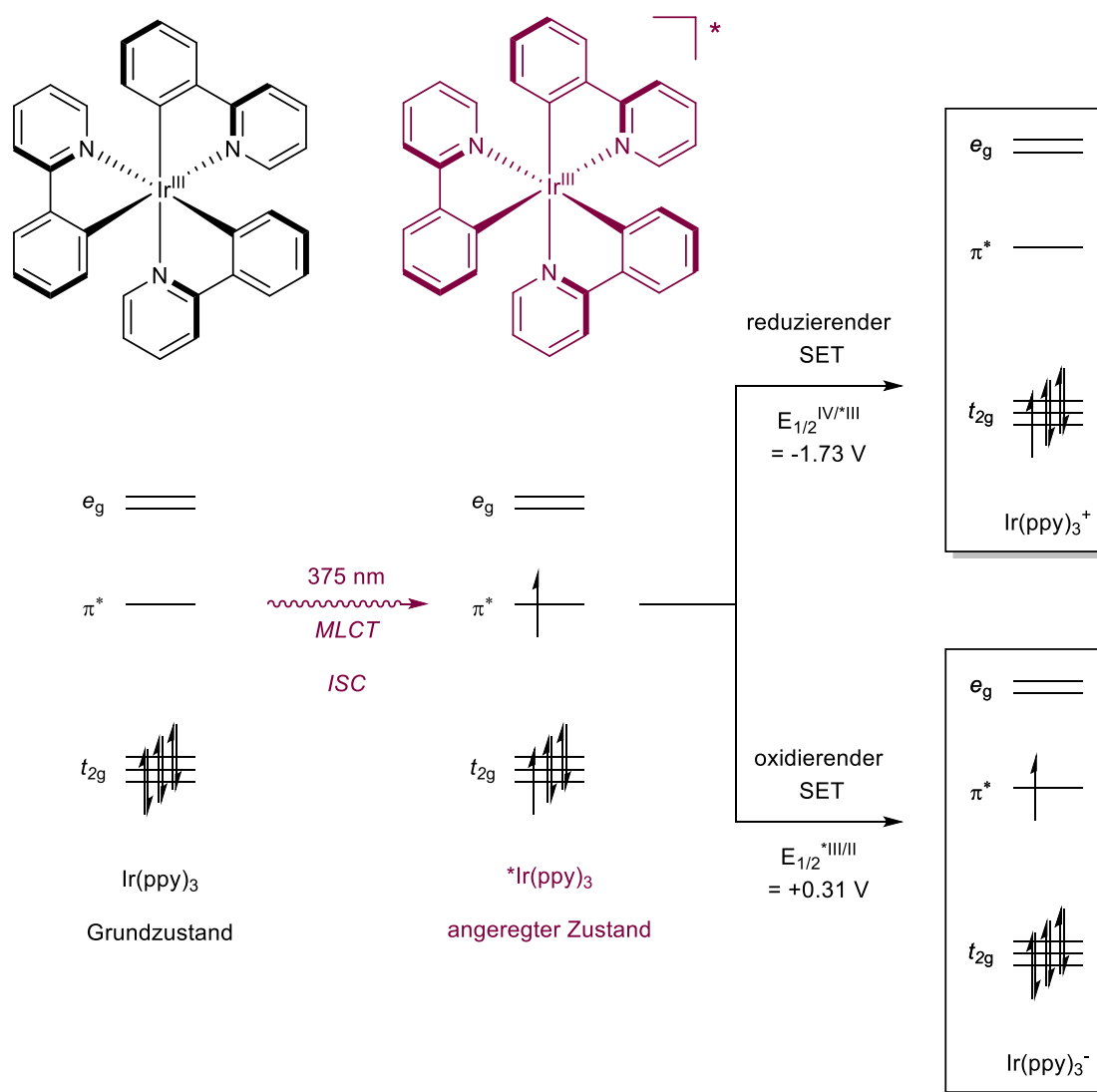


Abbildung 42: Vereinfachtes Molekülorbitalschema von Ir(ppy)₃ zum angeregten Triplettzustand ($\tau = 1.9 \mu\text{s}$, $56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und reduktiver und oxidativer SET.^[141]

Ob der angeregte Komplex oxidativ oder reduktiv wirkt, hängt vom Substrat ab. Nach dem SET erfolgt der jeweilige umgekehrte Prozess und der PR-Katalysator wird zurück in seine Ausgangsoxidationsstufe gebracht. Durch Ligandenmodifikation mit elektronenziehenden oder schiebenden Gruppen kann das Redoxpotential des PR-Katalysators für die Reaktion maßgeschneidert werden.^[141,142] Somit ist eine eindrucksvolle Bandbreite an Reaktionen wie Zyklisierungen^[143,144], Alkenreduktionen^[145,146], Dehalogenierungen^[147–149], Cycloadditionen^[150–153], Arylierungen^[154] und Kupplungsreaktionen mit Pd^[155,156], Ni^[157–161] oder Cu^[162] zugänglich.

2. Allgemeiner Teil

2.6.2 Photoredoxkatalyse in titanocenvermittelten Reaktionen

Gansäuer et al. gelang die Vereinigung der photochemischen Redoxeigenschaften eines Ir-PR-Katalysators mit der titanocenkatalysierten Epoxidöffnung. Als Photokatalysator wird ein elektronenarmer Iridium-Komplex **76** eingesetzt.

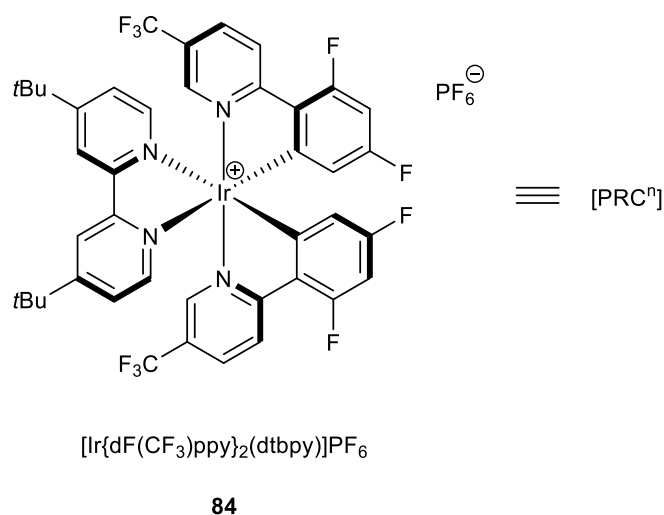
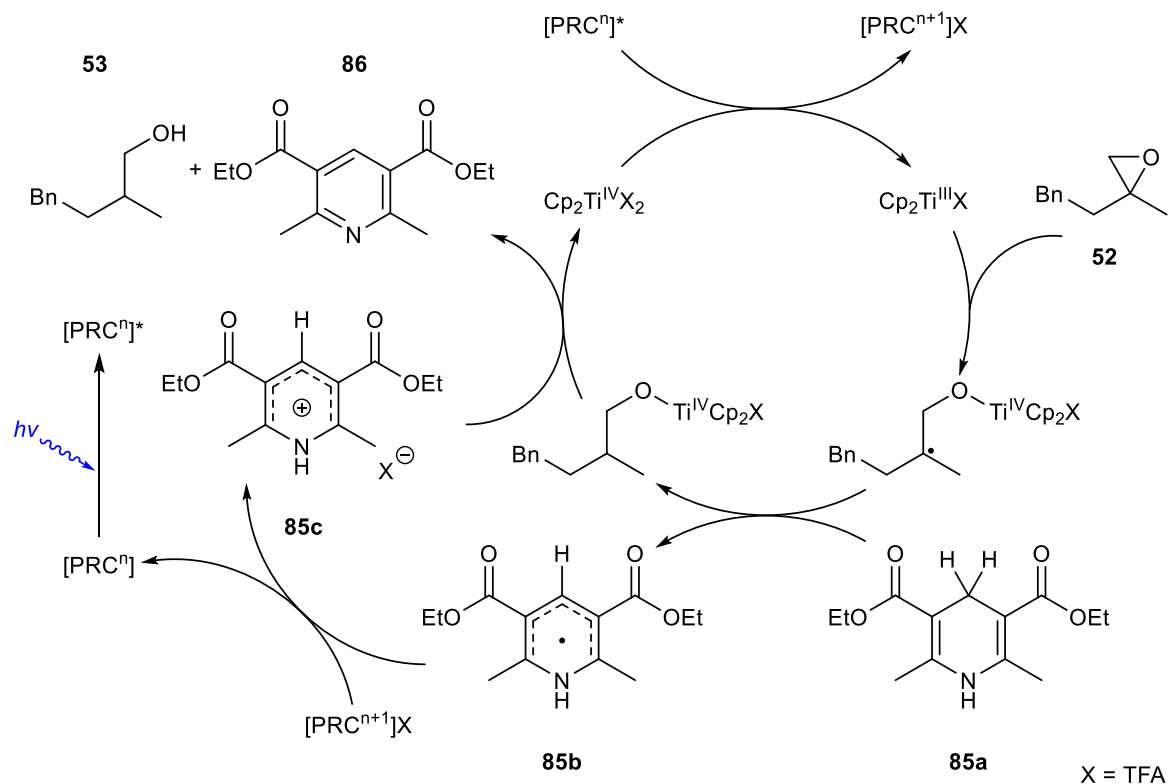


Abbildung 43: Vorgeschlagener Mechanismus der gekoppelten katalytischen Zyklen.^[163]

In diesem Mechanismus erfolgt zuerst die Anregung des Photokatalysators **84**, welcher in einem SET das $Cp_2Ti(IV)X_2$ zu $Cp_2Ti(III)X$ reduziert ($X = Cl, TFA, OMs, OTs$). Dieses bildet unter

Öffnung des Epoxids **52** ebenfalls wie in den anderen vorgestellten Reaktionen (Abbildung 28 und Abbildung 29) das β -Titanoxyradikal. Als HAT-Reagenz wird hier der *Hantzsch*-Ester **85a** eingesetzt. Ähnlich wie in der titanocenvermittelten Arylierung bildet sich auch hier das Arylradikal **85b**, welches durch Reduktion des oxidierten PR-Katalysators **84** das saure Arylkation **85c** formt. Dieses setzt durch Protonierung den Alkohol **53** und die den oxidierten *Hantzsch*-Ester **86** frei und regeneriert $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)X}_2$. Der PR-Katalysator fungiert als Cokatalysator und ersetzt in dieser Reaktion die stöchiometrisch verwendeten Metalle und **85a** ist im Gegensatz zu anderen HAT-Reagenzen ungiftig.^[68]

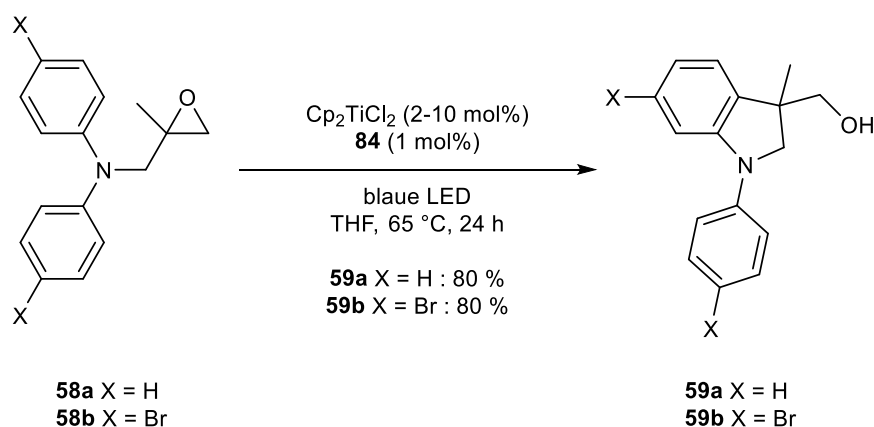


Abbildung 44: Atomökonomische $\text{S}_\text{R}\text{Ar}$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$ und PR-Katalysator.^[163]

Durch das niedrige Redoxpotential eignet sich der Einsatz des PR-Katalysators auch in $\text{S}_\text{R}\text{Ar}$ (vgl. Abbildung 29 und Tabelle 2). Hier kann in einer total atomökonomischen Reaktion auf **85a** und $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$ verzichtet werden und gleichzeitig auch elektronenarme Substrate in guten Ausbeuten umgesetzt werden. Ermöglicht wird die Oxidation des radikalischen σ -Komplexes durch das höhere Redoxpotential des oxidierten PR-Katalysators.

Das System kann auch mittels des *L-Kagan* genutzt werden, um *meso*-Epoxide enantioselektiv zu öffnen.^[163]

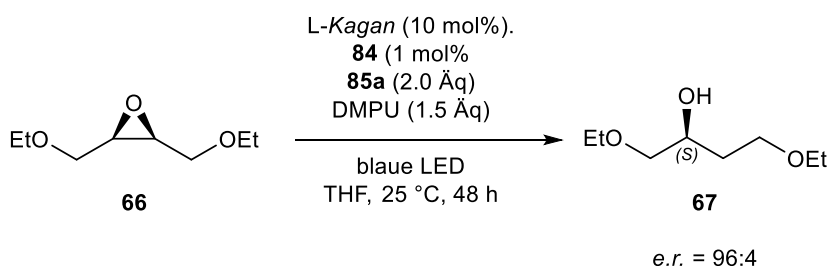


Abbildung 45: Enantioselektive Epoxidöffnung von **66** mittels PR-Katalysator und *Kagan*.^[163]

Hierbei muss jedoch Dimethylpropylenharnstoff (DMPU) als Additiv hinzugesetzt werden, um hohe Enantioselektivitäten zu erhalten.

2. Allgemeiner Teil

Das Photoredoxkatalysator-Titanocensystem zeigt ein großes Potential in der einfachen Reduktion bis zur radikalischen Arylierung und der Desymmetrisierung von Epoxiden. Der Austausch der reduzierenden Metalle und der Einsatz von ungiftigen HAT-Reagenzien sind im Vergleich zu den herkömmlichen Methoden nennenswerte Vorteile, können jedoch noch weiter optimiert werden. Trotz der geringen PR-Katalystor-Beladung muss weiterhin auf das teure und seltene Schwermetall Iridium^[91] zurückgegriffen werden. Ebenso ist die Atomökonomie durch den Gebrauch des *Hantzsch*-Esters sehr schlecht. Lediglich 0.8 % des Molgewichts des *Hantzsch*-Esters werden in das Zielmolekül inkorporiert.^[163]

2.6.3 Titanocene als Photoredoxkatalysatoren

In den meisten Reaktionen dienen Photoredoxkatalysatoren der Generierung von einer reaktiven Radikalspezies und nehmen nur selten aktiv an der Bindungsbildung teil.^[142] Titanocenkomplexe sind neben, ihrer hervorragenden Eigenschaft Epoxide öffnen zu können, auch „photochemisch aktiv“ (Absorptionsmaxima Cp_2TiCl_2 : 515 nm, 385 nm und 255 nm).^[164,165] Ein bekanntes Problem ist jedoch die photochemische Zersetzung durch Verlust eines Cp-Liganden.^[164–166] Für den Einsatz als Photoredoxkatalysator in der reduktiven Epoxidöffnung führten *Gansäuer et al.* zeitabhängige DFT-Rechnungen der Anregungen von $\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2$ durch. In Übereinstimmung mit früheren Experimenten konnte gezeigt werden, dass durch die Bestrahlung und Anregung mit Licht ein *ligand-to-metal-charge-transfer* (LMCT) stattfindet.^[164,165] Hierbei wird ein Elektron vom *highest occupied molecular orbital* (HOMO), welches zur Bindung vom Cp-Liganden zum Ti-Zentrum beiträgt, in das d-Orbital übertragen, welches *lowest occupied molecular orbital* (LUMO) darstellt. Dadurch wird die Titan-Cp-Bindung geschwächt und der Komplex zersetzt sich durch die Abspaltung eines Cp-Liganden.

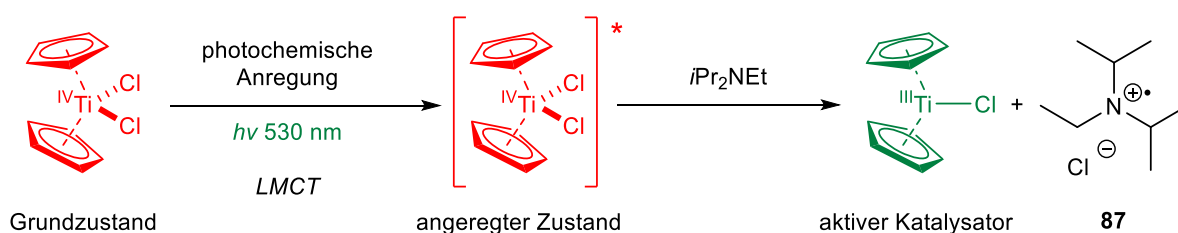


Abbildung 46: Photochemische Anregung und Reduktion zum aktiven Katalysator durch $i\text{Pr}_2\text{NEt}$.^[167]

Um dem Problem der Zersetzung entgegenzuwirken, kann durch Zugabe reduktiver Quencher wie beispielsweise tertiärer Amine die Bildung der aktiven Katalysatorspezies $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ unter Bestrahlung mit grünem Licht (530 nm) erfolgen, ohne eine Desaktivierung des $[\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2]^*$ hervorzurufen. Wie auch in anderen Photoredoxreaktionen hat sich $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (DIPEA) als geeigneter Quencher erwiesen.^[148,151]

2. Allgemeiner Teil

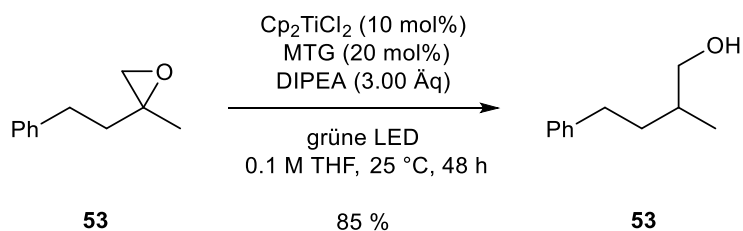


Abbildung 47: Radikalische Epoxidöffnung von **77** mit Cp_2TiCl_2 als PR-Katalysator.^[167]

Die Epoxidöffnung mit Cp_2TiCl_2 als PR-Katalysator zeigt, wie in Abbildung 47 dargestellt, gute Ausbeuten bei milden Bedingungen. In Abbildung 48 ist die katalytische Epoxidreduktion durch photochemische Aktivierung ohne zusätzlichen Photokatalysator gezeigt.

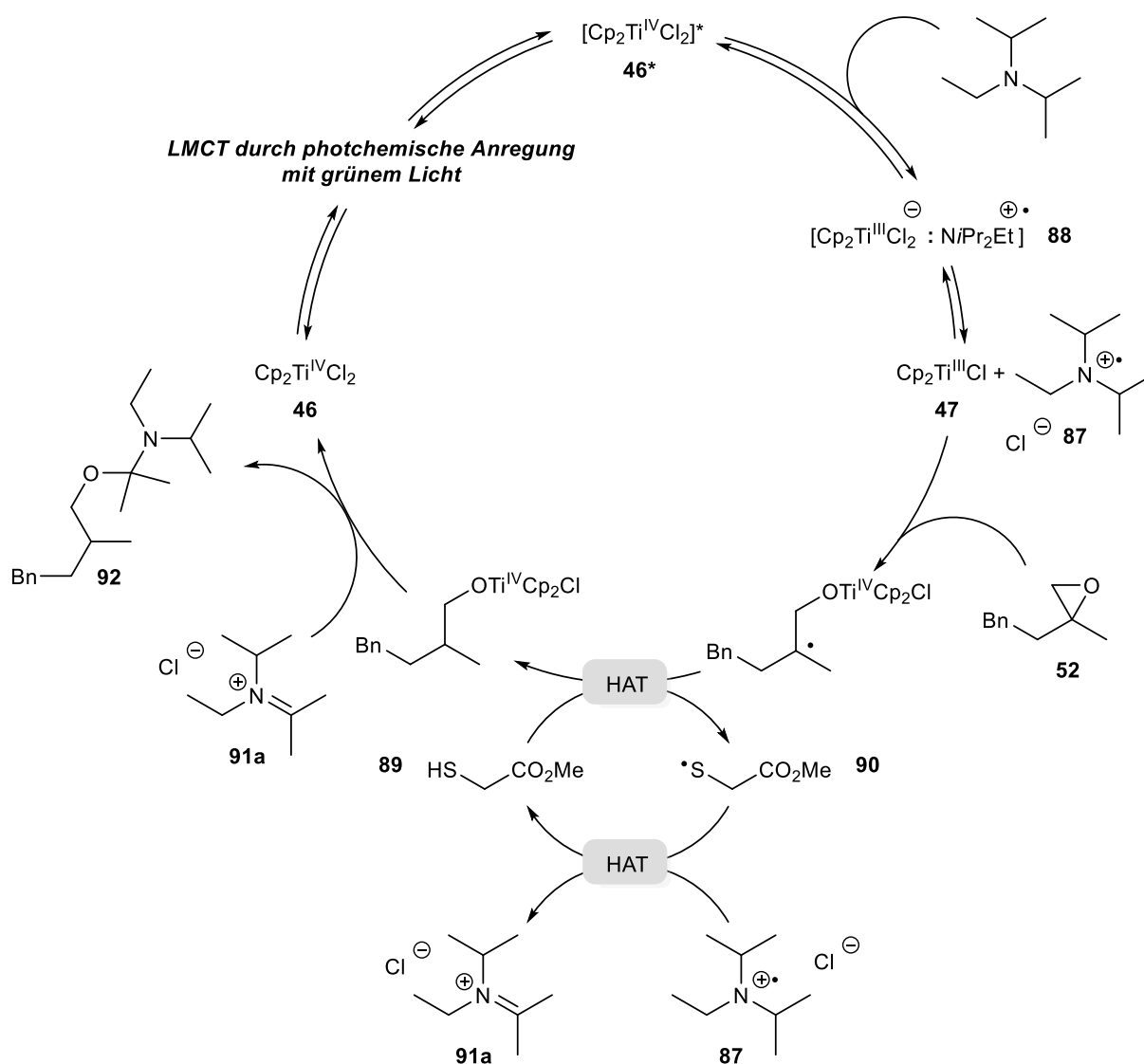


Abbildung 48: Vorgeschlagener Mechanismus für die Epoxidreduktion mit photochemisch angeregten $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$.^[167]

Im ersten Schritt erfolgt die photochemische Anregung von $\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2$ (**46**) zu $[\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2]^*$ (**46***) durch einen LMCT. Der angeregte Komplex bildet mit DIPEA das Addukt **88**, welches die Reduktion zu $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ (**47**) und dem Radikalkation **87** ermöglicht (analog zu Abbildung 46). $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ öffnet das Epoxid zum β -Titanoxyradikal. Als HAT-Reagenz könnte optimalerweise **87** fungieren. Dieses ist jedoch ein nicht ausreichend gutes HAT-Reagenz, weshalb Methylthioglykolat **89** (MTG) als HAT-Katalysator benötigt wird, um den HAT zwischen dem β -Titanoxyradikal und **87** zu vermitteln. Dabei wird neben dem Methylthioglykolatradikal **90** das Iminiumsalz **91** frei, welches zum einem $\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2$ regeneriert und zum anderen das Hemiaminal **92** bildet.^[167] Das Hemiaminal in **92** erfüllt eine wichtige Rolle, da der freie Alkohol *in situ* maskiert wird. freie Alkohole können MTG und die aktive Katalysatorspezies deaktivieren und verringern somit den Umsatz.^[168] Das Hemiaminal wird bei der Aufarbeitung gespalten und setzt **53** frei.^[167]

Gansäuer et al. konnten somit zeigen, dass sich $\text{Cp}_2\text{Ti(VI)Cl}_2$ unter Bestrahlung mit grünem Licht als Photokatalysator eignet. Titankomplexe wurden bislang noch nicht als Photokatalysatoren verwendet und bieten somit eine nachhaltige Alternative zu Iridium- oder Rutheniumkomplexen.

3 Chirale Titanocene in der Photochemie

3.1 Zielsetzung und Motivation

Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, eignet sich die REO als exzellentes Werkzeug um β -funktionalisierten *cis*-2,3-Epoxiden in 1,3- oder 1,4-funktionalisierte (Di)Alkohole zu transformieren. Durch den einfachen Zugang dieser Einheiten und die hohe Toleranz von funktionellen Gruppen ist die REO sehr attraktiv für die Naturstoffsynthese aber auch als Verzweigungspunkt in der diversitätsorientierten Synthese. Dem gegenüber steht jedoch der überstöchiometrische Einsatz von Lut-HCl, Mangan und Bu_3SnH .^[139] Letzteres ist nicht nur wie schon erwähnt giftig, sondern auch problematisch bei der rückstandlosen Entfernung und disqualifiziert sich deshalb für den Einsatz bei pharmazeutischen Produkten und Nahrungsmittelzusätzen.^[169–171] Das Ziel im ersten Teil dieser Arbeit ist die Vereinigung der Vorteile des REO-Prinzips mit den Vorteilen der photochemischen Aktivierung von Titanocenen. Dazu sollten in Zusammenarbeit mit *D. Slak* und *Z. Zhang* neue Substrate synthetisiert und in photochemischen regio- und diastereodivergenten Reaktionen getestet werden und deren Anwendungsbereich erweitert werden.

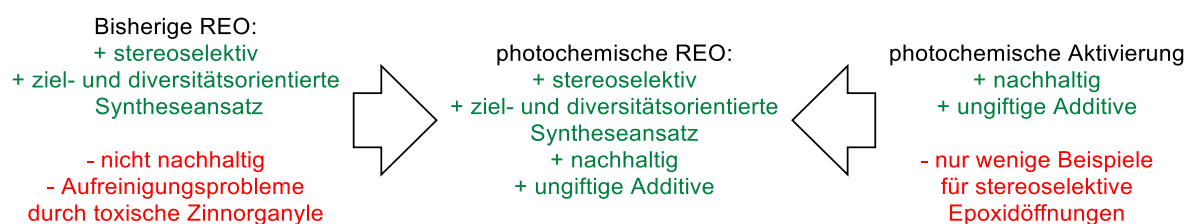


Abbildung 49: Entwicklung der REO unter photochemischer Aktivierung von Titanocenen.

Zur besseren Übersicht sind im Folgenden Diastereomerenverhältnisse (*d.r.*) als (*syn:anti*)-Verhältnis und Regioisomerenverhältnisse (*r.r.*) als (1,3:1,4)-Verhältnis der selektiven Epoxidöffnung angegeben.

3.2 REO mit Hilfe von PR-Katalysatoren

Wie in Abbildung 45 gezeigt können *meso*-Epoxide mit Hilfe des photokatalytischen Systems aus PR-Katalysator und *Kagan* enantioselektiv geöffnet werden. *Zhang* erweiterte die REO daraufhin auch auf β -funktionalisierte Epoxide. Wie in Abbildung 50 gezeigt, kann das 1,4-Produkt *anti*-**94b** in guter Ausbeute und hoher Regioselektivität erhalten werden.^[168]

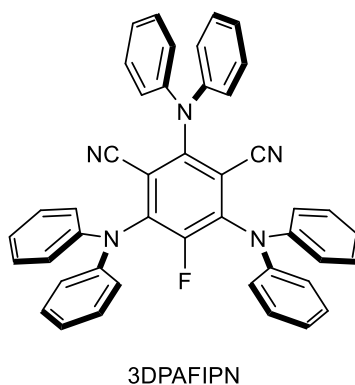
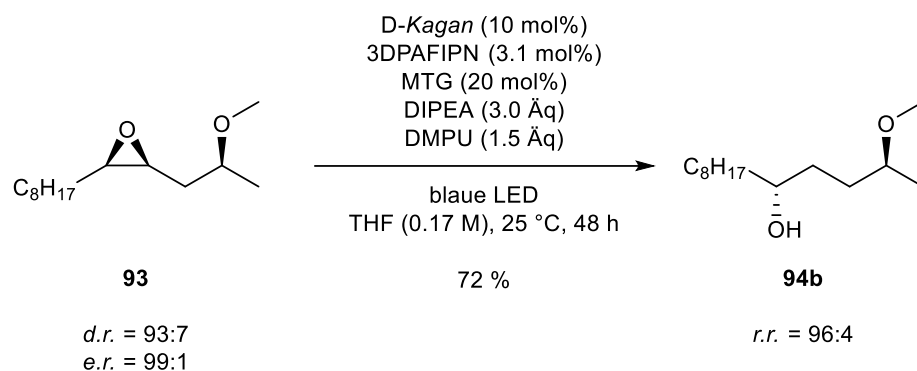


Abbildung 50: Erste REO von *Zhang* mit OPR-Katalysator. Abgebildet ist das Hauptregioisomer.^[168]

Dazu wird 3DPAFIPN als Organophotoredoxkatalysator (OPR-Katalysator) zur Titanocenreduktion und DIPEA als Quencher eingesetzt wird.

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

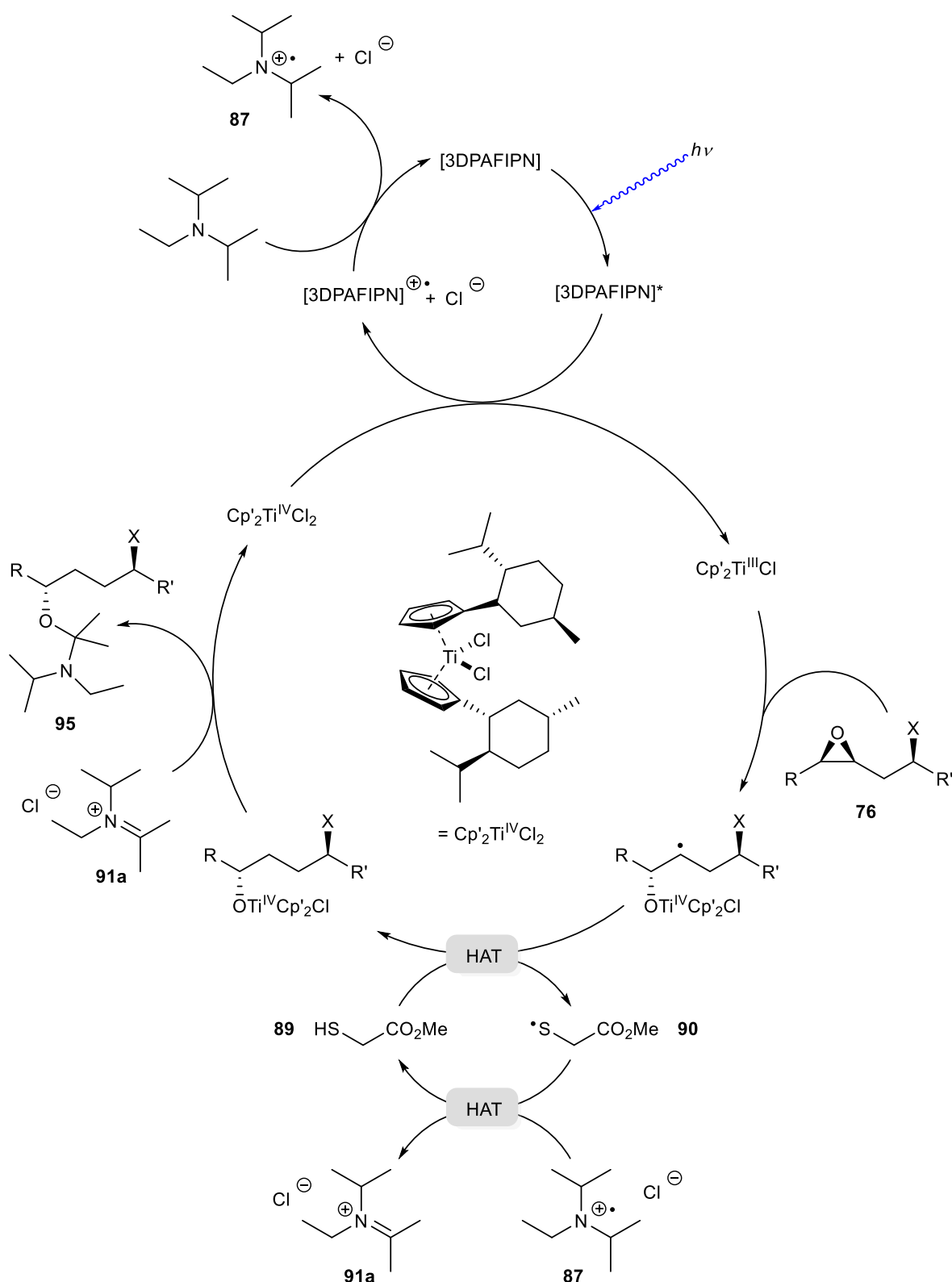


Abbildung 51: Dreiteiliger Katalysemechanismus der REO mit OPR-Katalysator.^[168]

Der Zyklus in Abbildung 51 ist mit dem Katalysezyklus in Abbildung 46 vergleichbar. Im ersten Schritt der OPR-Katalysator 3DPAFIPN durch Bestrahlung mit blauem Licht angeregt. Die angeregte Spezies kann dann durch einen SET L-Kagan reduzieren. Der oxidierte OPR-Katalysator wird anschließend durch DIPEA reduziert, sodass der neutrale OPR-Katalysator und **87**

erhalten werden. Der aktive *L-Kagan*-Komplex kann nun das Epoxid regioselektiv zum β -Tianoxyradikal öffnen, welches anschließend in einem HAT durch MTG reduziert wird. Das entstehende **90** kann durch **87** regeneriert werden, wobei das Iminiumsalz **91** erhalten wird. Dieses bildet mit dem Titanalkoholat unter Freisetzung des Präkatalysators das Halbaminalprodukt **95**. 3DPAFIPN hat im Vergleich zu Iridium- oder Ruthenium-PR-Katalysatoren den Vorteil, dass kein Schwermetall eingesetzt wird und in einer einstufigen Synthese aus kommerziell erhältlichen Edukten hergestellt werden kann.^[172]

Im Vergleich zu der herkömmlichen REO könnten somit die überstöchiometrischen Reagenzien verringert oder gegen unbedenklichere Alternativen ersetzt werden.

In Zusammenarbeit mit *Slak* sollte dieses System weiter untersucht und auf neue Substrate übertragen werden.

Tabelle 7: Ergebnisse der REO mit OPR-Katalysator.

Nr.	Präkat.	Substrat	Produkt
1	D	 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 93	 70 %, $r.r. = 94:6, d.r. = 99:1^{[a]}$ 94a
2	L	 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 93	 72 %, $r.r. = 4:96, d.r. = 1:99^{[a]}$ 94b
3	D	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 96	 72 %, $r.r. = 91:9, d.r. = 99:1^{[a]}$ 97a

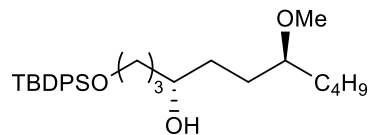
3. Chirale Titanocene in der Photochemie

4 L



$d.r. = 99:1$, $e.r. = >98:2$

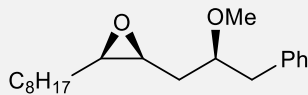
96



75 %, $r.r. = 2:98$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

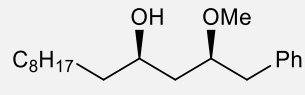
97b

5 D



$d.r. = 94:6$, $e.r. = >98:2$

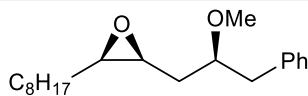
98



69 %, $r.r. = 96:4$, $d.r. = 99:1^{[a]}$

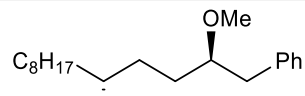
99a

6 L



$d.r. = 94:6$, $e.r. = >98:2$

98



70 %, $r.r. = 8:92$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

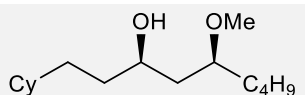
99b

7 D



$d.r. = 93:7$, $e.r. = >98:2$

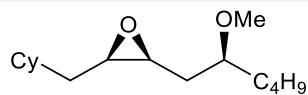
100



70 %, $r.r. = 94:6$, $d.r. = 99:1^{[a]}$

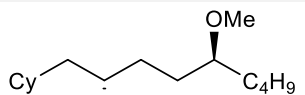
101a

8 L



$d.r. = 93:7$, $e.r. = >98:2$

100



73 %, $r.r. = 9:91$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

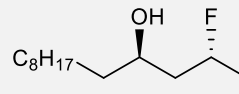
101b

9 D



$d.r. = 6:94$, $e.r. = >98:2$

102



72 %, $r.r. = 5:95$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

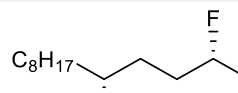
103a

10 L



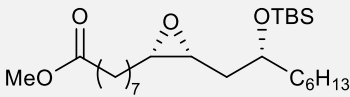
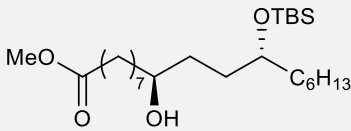
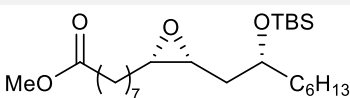
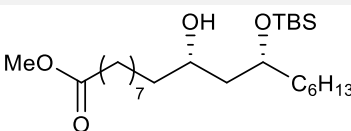
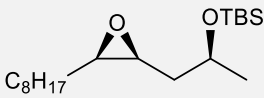
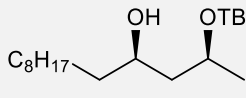
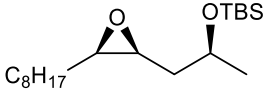
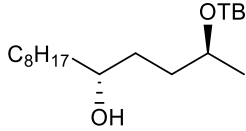
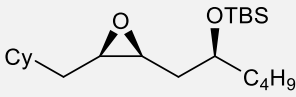
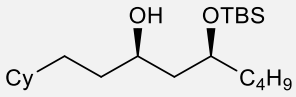
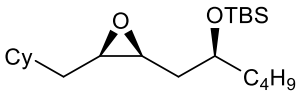
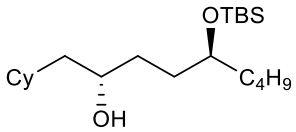
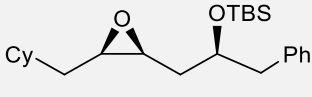
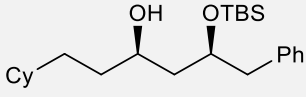
$d.r. = 6:94$, $e.r. = >98:2$

102



70 %, $r.r. = 92:8$, $d.r. = 99:1^{[a]}$

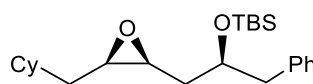
103b

11 D	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 104	 36 % $r.r. = 6:94, d.r. = 1:99$ 105b
12 L	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 104	 61 % $r.r. = 89:11, d.r. = 99:1$ 105a
13 D	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 106	 61 %, $r.r. = 96:4, d.r. = 99:1$ 107a
14 L	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 106	 69 %, $r.r. = 9:91, d.r. = 2:98$ 107b
15 D	 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 108	 78 %, $r.r. = 94:6, d.r. = 99:1^{[b]}$ 109a
16 L	 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 108	 59 %, $r.r. = 15:85, d.r. = 1:99^{[b]}$ 109b
17 D	 $d.r. = 95:5, e.r. = >98:2$ 110	 39 %, $r.r. = 92:8, d.r. = 99:1^{[b]}$ 111a

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

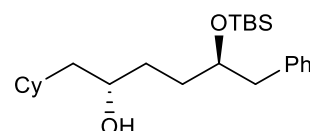
18

L



$d.r. = 95:5$, $e.r. = >98:2$

110



30 %, $r.r. = 20:80$, $d.r. = 1:99$ ^[b]

111b

^[a]Reaktionsführung *Zhang*^[168,173]; ^[b]Reaktionsführung *Slak*^[174]

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der REO dargestellt. Die Ausbeute der von *Zhang* durchgeführten REO der Methoxysubstrate (**93**, **96**, **98**, **100**, Eintrag 1-8 Tabelle 7) sowie für das Fluorsubstrat (**102**, Eintrag 9-10 Tabelle 7) zeigen alle sehr hohe Regioselektivitäten und Diastereoselektivitäten mit Ausbeuten zwischen 69 % und 75 %. Einzelne sterisch anspruchsvolle Substituenten zeigen keinen Einfluss auf die Selektivitäten oder die Ausbeute.

Die Substrate werden analog zu der in Abbildung 39 gezeigten Weise hergestellt und in Abschnitt 3.5 weiter erläutert. Wie in Abschnitt 2.6.3 erwähnt toleriert die Reaktion keine freien Alkohole, weswegen auf Schutzgruppen oder Substitution des Alkohols zurückgegriffen werden muss. Die Einführung von Schutzgruppen hat den zusätzlichen Vorteil, dass monogeschützte Diolprodukte erhalten werden können. Diese sind durch die in etablierten Methoden, wie *Narasaka-Prasad*^[132,133] und *Evans-Saksena*^[102] nicht zugänglich, da diese den freien Alkohol zur Koordination benötigen (siehe Abbildung 37). Eine einfache und bewährte Gruppe zur Alkoholmaskierung ist die Methylgruppe. Diese ist jedoch als „Schutzgruppe“ nur bedingt nützlich, da die Abspaltung dieser von Alkylalkoholen meist nur unter aggressiven Bedingungen oder mit giftigen Reagenzien und Lösungsmitteln erfolgt.^[175] Bisherige Untersuchungen von *Funken*, *Schmauch* und *Einig* konnten neben der Methylgruppe, MOM-, BOM-, Bn- und PMB-Schutzgruppen in mäßigen bis guten Ausbeuten einsetzen.^[176–178] Beliebte Schutzgruppen für Alkohole sind Silylether, da durch die Wahl der Substituenten, die sterischen und elektronischen Eigenschaften am Siliciumzentrum variiert werden können. Dadurch können in komplexen Reaktionen und Reaktionsrouten Alkohole als unterschiedliche Silylether maskiert und selektiv entschützt werden.^[179] Der Einsatz von Silylschutzgruppen in der REO unter den bisherigen Bedingungen ergab, dass nur Silylschutzgruppen an primären Alkoholen, jedoch nicht am β -Epoxyalkoholen erfolgreich ablaufen. Es wurde vermutet das der sterische Anspruch durch die Substitution an sekundären Alkoholen zu groß sei um katalytisch umgesetzt werden zu können.^[176–178,180]

Da die Bedingungen dieses Systems gänzlich anders sind, sind Silylschutzgruppen erneut getestet worden. Wie in Eintrag 11 und 12 (Tabelle 7) zu erkennen ist, kann das Ricinolatsubstrat **104** erfolgreich zum 1,4- und zum 1,3-Produkt (**105b**, und **105a**) mit exzellenten Diastereoselektivitäten geöffnet werden. Die Ausbeuten von 31 % und 61 % sind nur gering bis mäßig. Das Ergebnis zeigt jedoch, dass Silylschutzgruppen unter photokatalytischen Bedingungen

toleriert werden. Dabei spielt das Halbaminal vermutlich eine entscheidende Rolle. Durch die Maskierung des freien Alkohols, kann es nicht zu einer Migration der Silylgruppe kommen. Dadurch verringert sich die Ausbildung von Nebenprodukten. Aufgrund dieser Ergebnisse sind weitere Substrate getestet worden. Wie in Eintrag 13,14, 15 und 16 zu sehen ist, können hier gute Ausbeuten erzeugt werden. Lediglich im Beispiel in Eintrag 17 und 18 ist zu erkennen, dass viele sterisch anspruchsvolle Gruppen am Substrat eine Verschlechterung der Ausbeute zur Folge haben, jedoch ohne Selektivitätsverlust.

Das photokatalytische REO-System zeigt einige beachtliche Neuerungen wie Silyschutzgruppentoleranz und Vermeidung von Bu_3SnH im Vergleich zum alten System, ohne Einbußen in der Regio- und Diastereoselektivität zu machen.

3.2 DEO - Diastereodivergente Epoxidöffnung

Funken, Mühlhaus und *Adamietz* erweiterten den diverstitätsorientierten Syntheseansatz der REO, indem ein Diastereomerengemisch in der Katalyse eingesetzt wird.^[139,176,181–183] In den bisherigen Kapiteln wurde die REO bisher hauptsächlich im Hinblick auf enantiomerenangereicherte Substrate erläutert. Beim Einsatz von Racematen in der REO kommt es, wie in Tabelle 5 beschrieben, zur einer parallelen Racematspaltung und zwei enantiomerenangereicherte Regioisomere können erhalten werden. Welches Regioisomer gebildet wird, hängt von der Konfiguration des Epoxids ab. Ein verwendetes Diastereomerengemisch, welches sich nur in der Epoxidkonfiguration unterscheidet, divergiert somit in einer parallelen *Pseudo*-Racematspaltung. In dieser diastereodivergenten Epoxidöffnung (DEO) lassen sich *pseudo*-enantiomere *syn/anti*-Substratgemische wie *syn*-**76**/*anti*-**76** auftrennen. In Abbildung 52 ist das Prinzip der DEO anhand eines Rechenbeispiels mit 1000 Molekülen dargestellt.

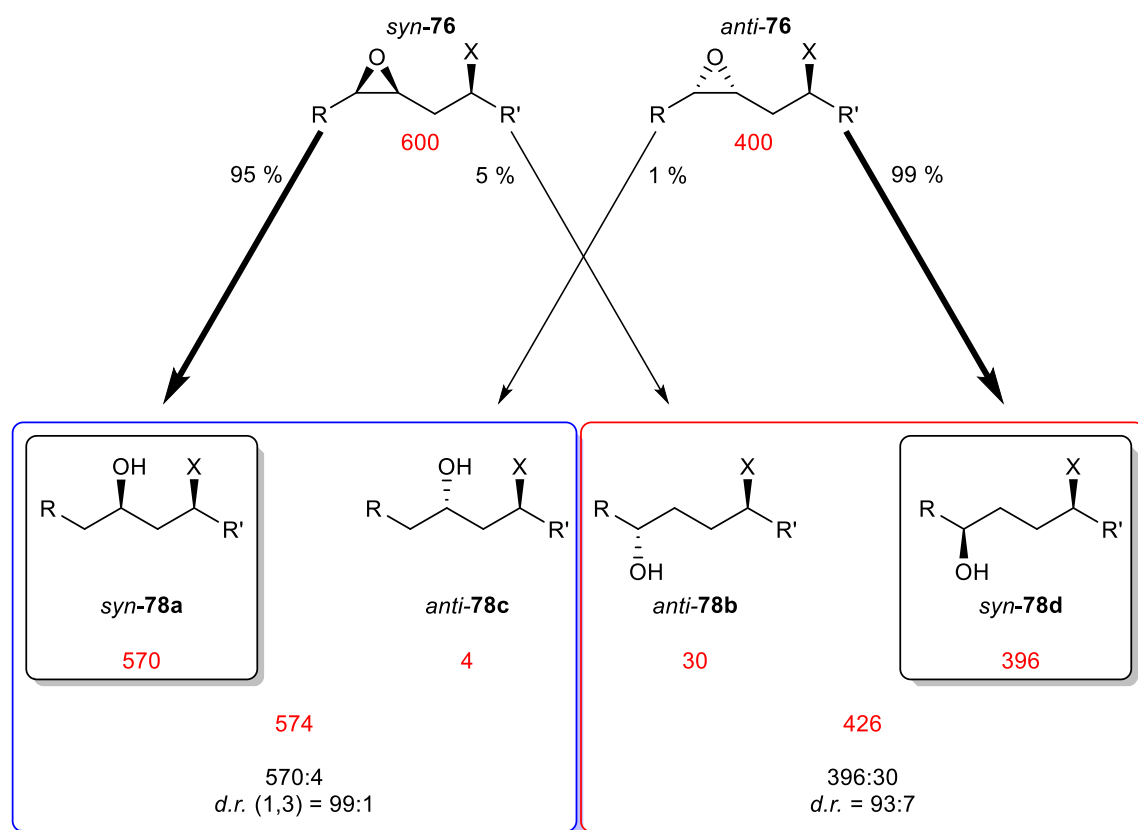


Abbildung 52: Rechenbeispiel der Produktzusammensetzung in der DEO des Diastereomerengemisches *syn*-**76**/*anti*-**76**.

Im Idealfall ist die Katalysatorselektivität für beide Diastereomere identisch. Da das nicht der Realität entspricht, wird zur Verdeutlichung eine Katalysatorselektivität des *D-Kagan* von 95 % für *syn*-**76** und eine von 99 % für *anti*-**76** angenommen. Das Diastereomerenverhältnis liegt üblicherweise im Bereich von etwa 60:40. *D-Kagan* öffnet demnach von den 600

Molekülen *syn*-**76** 570 zum 1,3-*syn*-**78a** und 30 zum 1,4-*anti*-**78b**. Von den 400 *anti*-**76** werden 4 zum 1,3-*anti*-**78c** und 396 zum 1,4-*syn*-**78d** umgesetzt. Daraus ergibt sich für das 1,3-Produkt *syn*-**78a** ein *d.r.* = 99:1 und für das 1,4-Produkt *anti*-**78d** ein etwas verminderter von *d.r.* = 93:7.^[181]

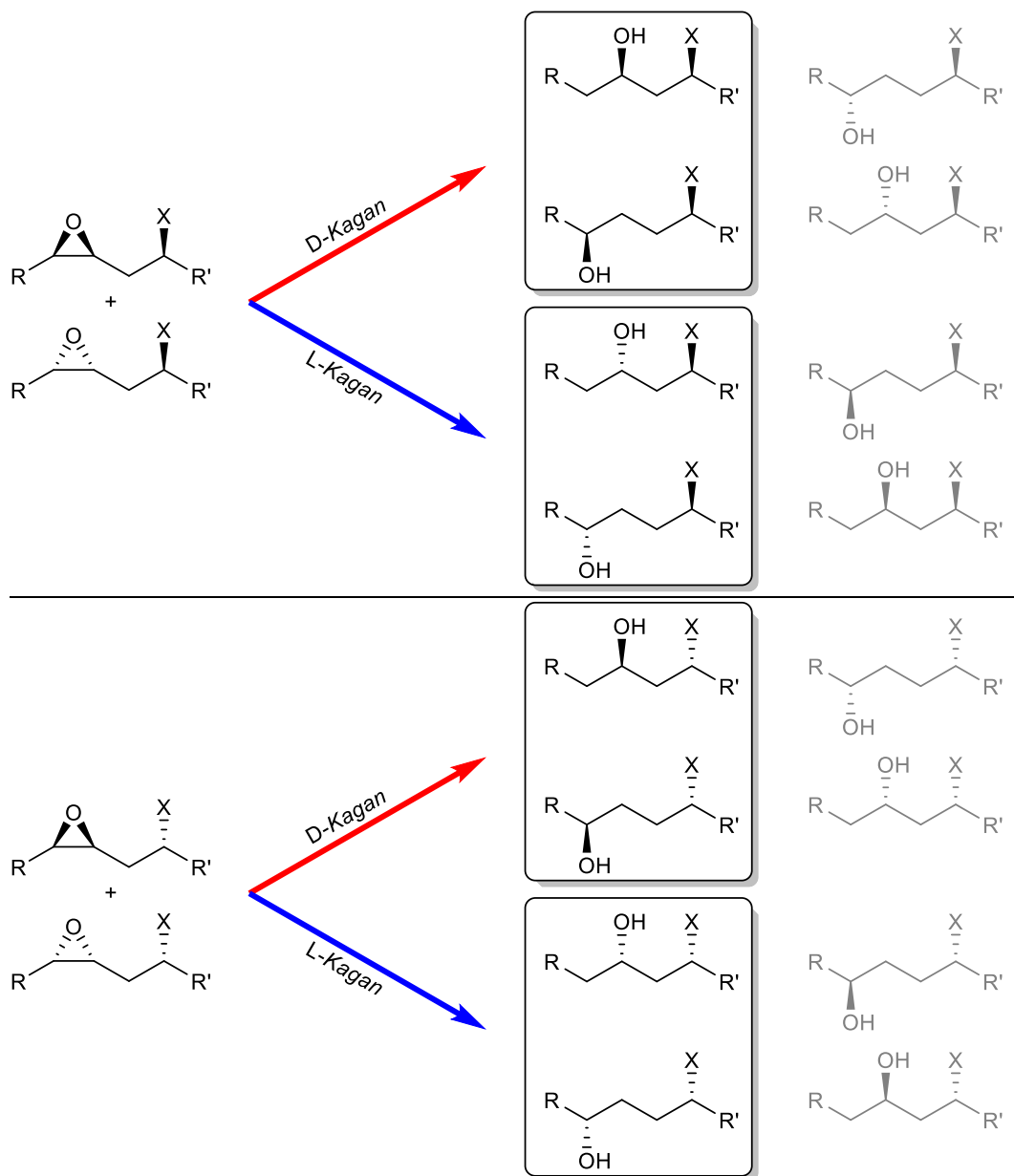


Abbildung 53: Alle Stereoisomere die in der DEO erhalten werden. Umrandet sind die Hauptisomere der jeweiligen Reaktionen.^[183]

Durch den Umsatz mit dem anderen Katalysatorenantiomer lassen sich somit alle vier möglichen Regio- und Diastereoisomere aus einem Substrat in nur zwei Reaktionen bilden. DEO-Substrate können durch eine nicht-diastereoselektive Epoxidierung des gleichen Epoxidvorläufers (vgl. Abbildung 39) wie für die REO-Substrate erhalten werden. Alle möglichen Hauptisomere sind in Abbildung 53 gezeigt.^[182] Die umrandeten Produkte sind die jeweiligen

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

Hauptprodukte der Reaktion. Ausgegraut sind die Nebendiastereomere, die zu einem geringen Maße gebildet werden. Diese werden in weiteren Betrachtungen daher vernachlässigt.

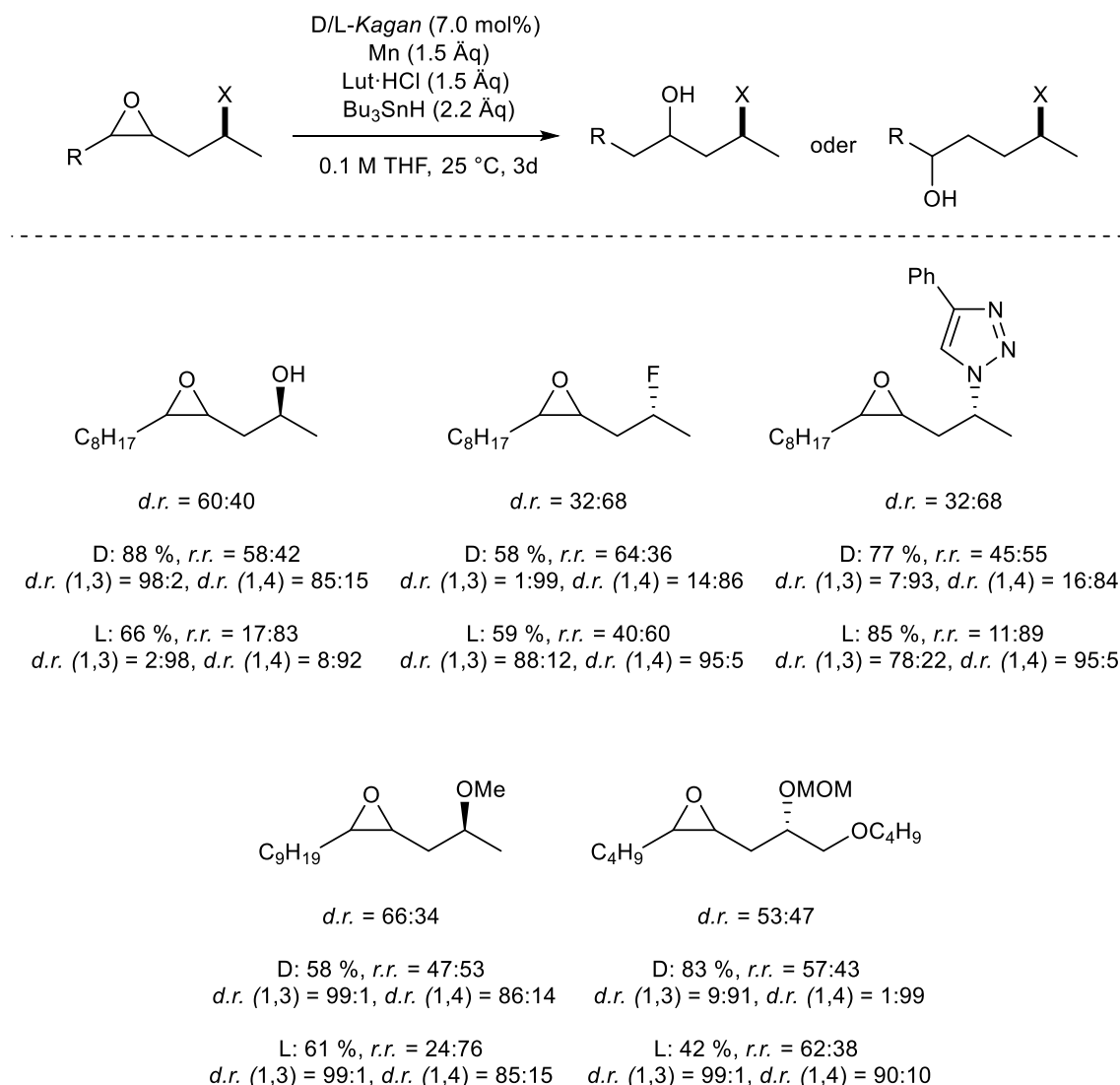
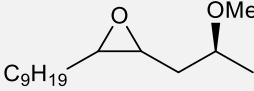
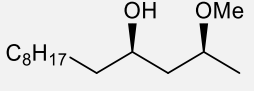
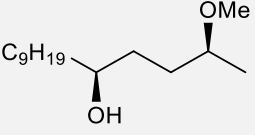
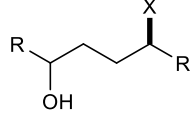
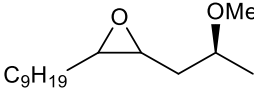
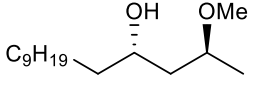
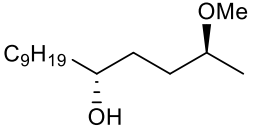
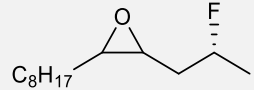
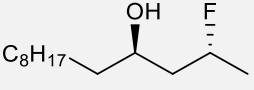
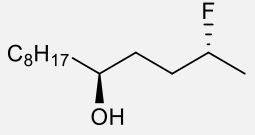
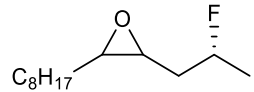
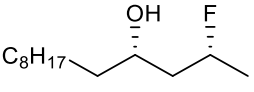
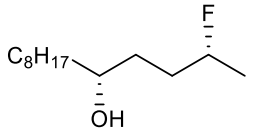
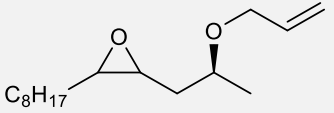


Abbildung 54: Ausgewählte DEO- Beispiele von *Adamietz* und *Mühlhaus*.^[182,183]

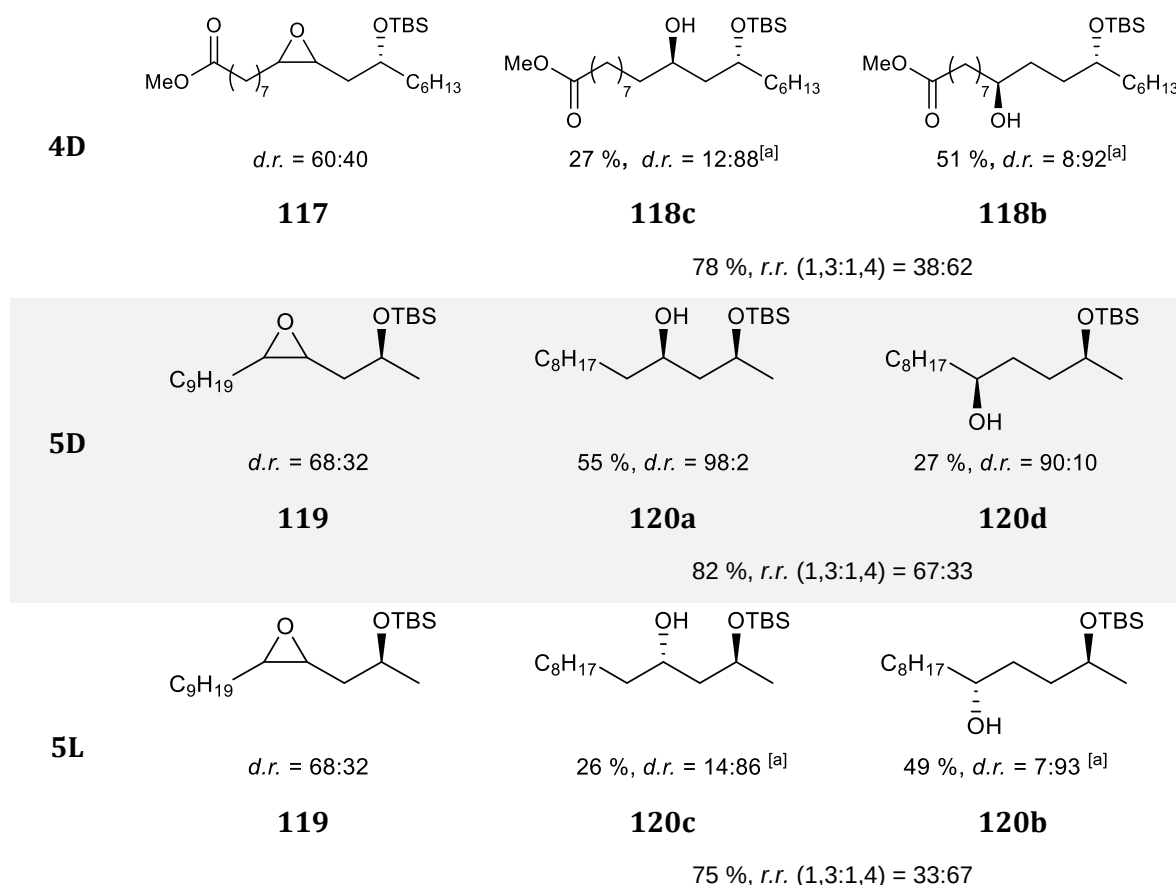
In Abbildung 54 sind ausgewählte DEO-Beispiele von *Adamietz* und *Mühlhaus* abgebildet. Die Substrate können mit kombinierten Ausbeuten zwischen 42 % und 88 % erhalten werden. Der $d.r.$ des Substrats spiegelt sich auch in den $r.r.$ der meisten Produkt wider. Abweichungen wie beim Hydroxy oder Triazolsubstrat können durch mögliche *matched/mismatched* Fälle des *L-Kagan* mit dem Substrat oder auf Aufreinigungsprobleme bei der Zinnorganylentfernung erklärt werden.

Nach ersten Testreaktionen von *Slak* ist das Photoredoxsystem mit OPR-Katalysator auch auf die DEO angewendet worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Ergebnisse der REO mit OPR-Katalysator.

$ \begin{array}{c} \text{D/L-Kagan (10 mol\%)} \\ \text{3DPAPFIPN (3.1 mol\%)} \\ \text{MTG (20 mol\%)} \\ \text{DIPEA (3.0 \AA q)} \\ \hline \text{blaue LED} \\ \text{THF, 25 } ^\circ\text{C, 4 d} \end{array} $			
Substrat	1,3-Produkt	1,4-Produkt	
1D  $d.r. = 62:38$ 112	 46 %, $d.r. = 95:5^{[a]}$ 113a	 33 %, $d.r. = 82:18^{[a]}$ 113d	oder 
79 %, $r.r. (1,3:1,4) = 57:43$			
1L  $d.r. = 62:38$ 112	 15 %, $d.r. = 18:82^{[a,b]}$ 113c	 31 %, $d.r. = 7:93^{[a,b]}$ 113b	46 %, $r.r. (1,3:1,4) = 32:68$
2D  $d.r. = 32:68$ 114	 49 %, $d.r. = 3:97^{[a]}$ 115a	 33 %, $d.r. = 16:84^{[a,c]}$ 115d	82 %, $r.r. (1,3:1,4) = 67:33$
2L  $d.r. = 32:68$ 114	 30 %, $d.r. = 89:11^{[a]}$ 115c	 55 %, $d.r. = 96:4^{[a,d]}$ 115b	85 %, $r.r. (1,3:1,4) = 33:67$
3D/L  $d.r. = 70:30$ 116	kein Umsatz ^[a]		

3. Chirale Titanocene in der Photochemie



^[a] Reaktionsführung *Slak*, ^[b] mit 1.50 Äq DMPU, ^[c] mit 7 % 1,3-*anti*, ^[d] mit 4 % 1,3-*anti*

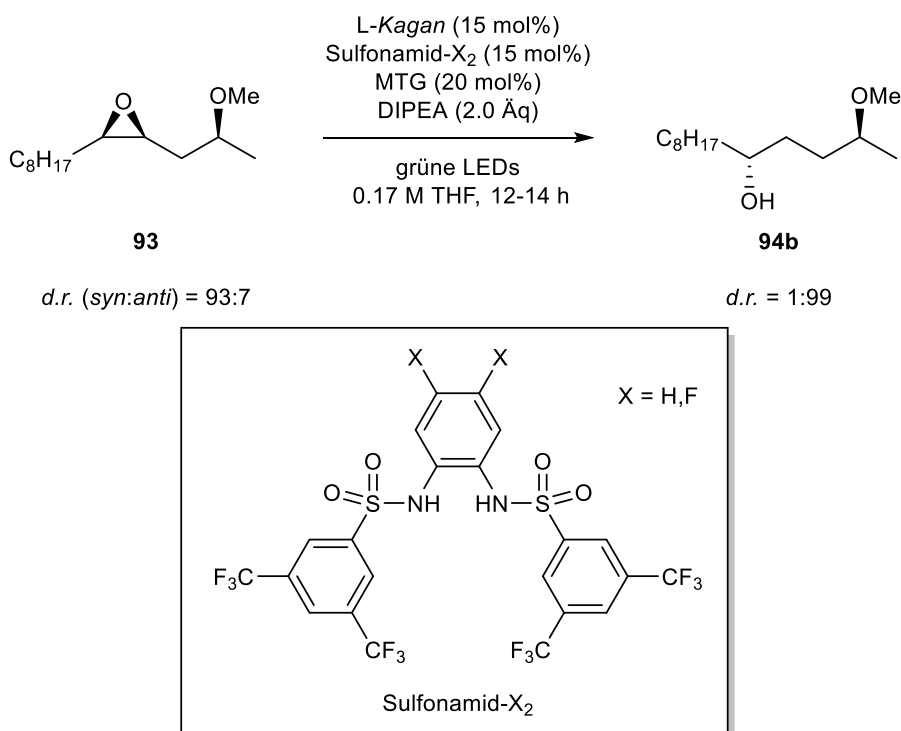
Die Ergebnisse zeigen bis auf eine Ausnahme (Eintrag 1L) gute kombinierte Ausbeuten. Das Substratregioisomerenverhältnis zeichnet sich in den Ausbeuteverhältnissen und in den Regioisomerenverhältnissen der Produkte ab. Nur bei der Umsetzung des OMe-Substrats **112** in Eintrag **1L** wird nur eine mäßige Ausbeute von 46 % erhalten, was aber möglicherweise auf den Einsatz von DMPU zurückzuführen ist. Allylgruppen wie in Eintrag **3D/L** führen mit beiden *Kagan*-Komplexen zu keinem Umsatz. Das liegt möglicherweise an einer Koordination der Allylgruppe an das Titanocen, welches dadurch deaktiviert wird. Hier konnte das Substrat reiso-liert werden.

Es kann gezeigt werden, dass die diversitätsorientierten Vorteile der DEO mit dem verbesserten OPR-Katalysator-REO-System kombiniert werden können.

3.4 Chirale Titanocene als Photokatalysatoren in der REO

In den bisherigen Abschnitten wurde zur Titanocenaktivierung in der stereoselektiven Epoxidöffnung ein externer Photokatalysator eingesetzt. Wie aber schon in Abschnitt 2.6.3 gezeigt, ist es auch möglich, Titanocenkomplexe als Photoredoxkatalysatoren einzusetzen. Eine Weiterentwicklung der bisher gezeigten Systeme wäre der Einsatz des *Kagan*-Komplexes als Photokatalysator in der stereoselektiven Epoxidöffnung. Erste Testreaktionen von *Zhang* zeigten, dass die zuvor erfolgreichen Bedingungen nicht ohne Modifikation übertragen werden können. *Zhang* führte daraufhin weitere Screeningreaktionen durch.^[184]

Tabelle 9: Screeningbedingungen für die REO mit *Kagan* als PR-Katalysator.^[184]



Eintrag	Sulfonamid-X ₂	T [°C]	Ausbeute [%]
1 ^[a]	-	45	0
2 ^[a]	-	60	65
3 ^[a]	H	45	<20 ^[b]
4 ^[a]	H	60	85
5 ^[a]	F	45	85
6 ^[c]	F	25	43

^[a] Reaktionsführung *Zhang*^[173], ^[b] Umsatz [%], ^[c] Reaktion mit D-Kagan zum 1,3-Diol

Zu sehen ist, dass auch eine Temperaturerhöhung auf 45 °C kein Produkt ergibt (Eintrag 1). Erst bei 60 °C können 65 % Ausbeute erhalten werden (Eintrag 2). Hierbei bilden sich aber

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

eine Vielzahl von nicht identifizierten Nebenprodukten. In den bisherigen Methoden zur aktiven Bildung des aktiven Katalysators, wie durch Mn oder Zn, reicht Raumtemperatur aus um einen vollständigen Umsatz nach drei Tagen zum Produkt zu zeigen. In diesem Fall beeinflusst die Erhöhung der Temperatur offenbar die Generierung der aktiven Ti(III)-Spezies $\text{Cp}'_2\text{Ti(III)Cl}$. Die unzureichende Katalysatoraktivierung bei Temperaturen $<60\text{ }^\circ\text{C}$ kann durch sterische Abstoßung zwischen DIPEA und den Menthylcyclopentadienidliganden des *Kagan*-Komplexes erklärt werden. Diese sterische Abstoßung verschlechtert möglicherweise das reduktive Quenching des angeregten *Kagan*-Komplexes $[\text{Cp}'_2\text{Ti(IV)Cl}_2]^*$ durch DIPEA oder die Chloridabstraktion des reduzierten anionischen *Kagan*-Komplexes $[\text{Cp}'_2\text{Ti(III)Cl}_2]^-$.^[184] Um diese Probleme zu umgehen, ist das Sulfonamids- H_2 getestet worden. Anionenrezeptoren wie das Sulfonamid besitzen saure beziehungsweise elektronenarme H-N-Bindungen, welche als Wasserstoffbindungsdonoren agieren und Halogenide binden können.^[184,185]

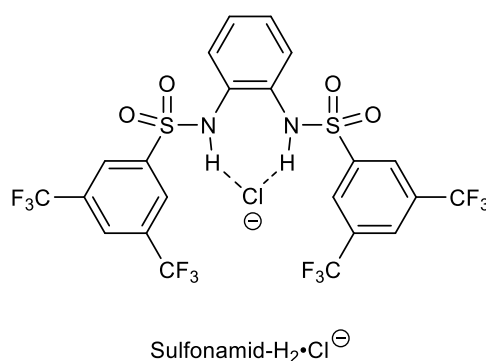


Abbildung 55: Addukt von Sulfonamid- H_2 und einem Chloridion.^[186]

Sulfonamide zeigten schon bei der elektrochemischen Aktivierung von $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$ Erfolge bei der Abstraktion eines Chloridliganden von $[\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}_2]^-$.^[186] Der Einsatz des Sulfonamids- H_2 erzielt bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ zwar noch wenig Umsatz. Erst eine Erhöhung der Temperatur auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einem nebenproduktfreien Umsatz und einer isolierten Ausbeute von 85 %.

Bei Verwendung des elektronenärmeren Sulfonamid- F_2 genügen $45\text{ }^\circ\text{C}$ für vollständigen Umsatz zu **94b** und eine isolierte Ausbeute von 85 %. Die höhere Acidität der N-H-Bindung führt zu einer stärkeren Wasserstoffbrücke zwischen dem Chloridion und der N-H-Bindung. Die Chloridabstraktion führt neben der Generierung der freien aktiven Spezies des Katalysators auch dazu, dass die erneute Bindung des Chlorids ans Ti-Zentrum verlangsamt wird und somit auch sterisch anspruchsvolle Epoxide binden und anschließend geöffnet werden können.^[184]

Neben der Chloridabstraktion spielt auch noch ein anderer Effekt eine Rolle. *Hilche* fand in seinen Untersuchungen zur elektrochemischen Aktivierung von $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$ mittels DFT-Rechnungen heraus, dass Sulfonamide zusätzlich stabilisierend wirken.^[186]

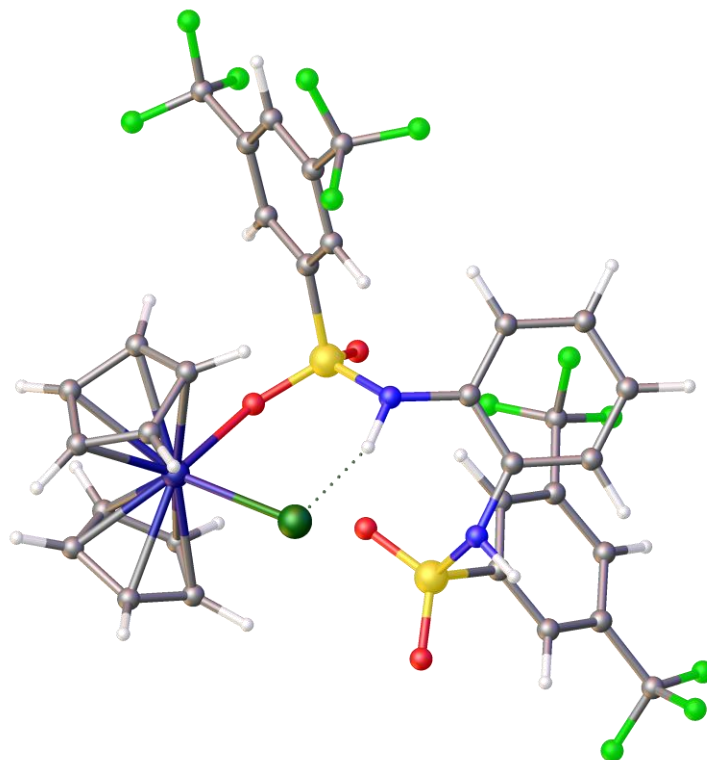


Abbildung 56: Berechnete Stabilisierung von $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ durch Sulfonamid- H_2 . C (grau), H (weiß), O (rot), S (gelb), Ti (dunkelblau) Cl (dunkelgrün), N (hellblau), F (hellgrün).^[186]

Wie in Abbildung 56 zu sehen, koordiniert ein freies Elektronenpaar des schwefelgebundenen Sauerstoffs des Sulfonamids an das Ti-Zentrum und erhöht somit die Elektronendichte.^[186] Dieser Effekt ist mit der Stabilisierung mit $\text{Coll} \cdot \text{HCl}$ vergleichbar (vgl. Abbildung 30). Ein ähnlicher Stabilisierungseffekt ist folglich auch beim Einsatz des *Kagan*-Komplexes denkbar. Der vorgeschlagene Mechanismus unter Berücksichtigung des Sulfonamids ist in Abbildung 57 dargestellt.

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

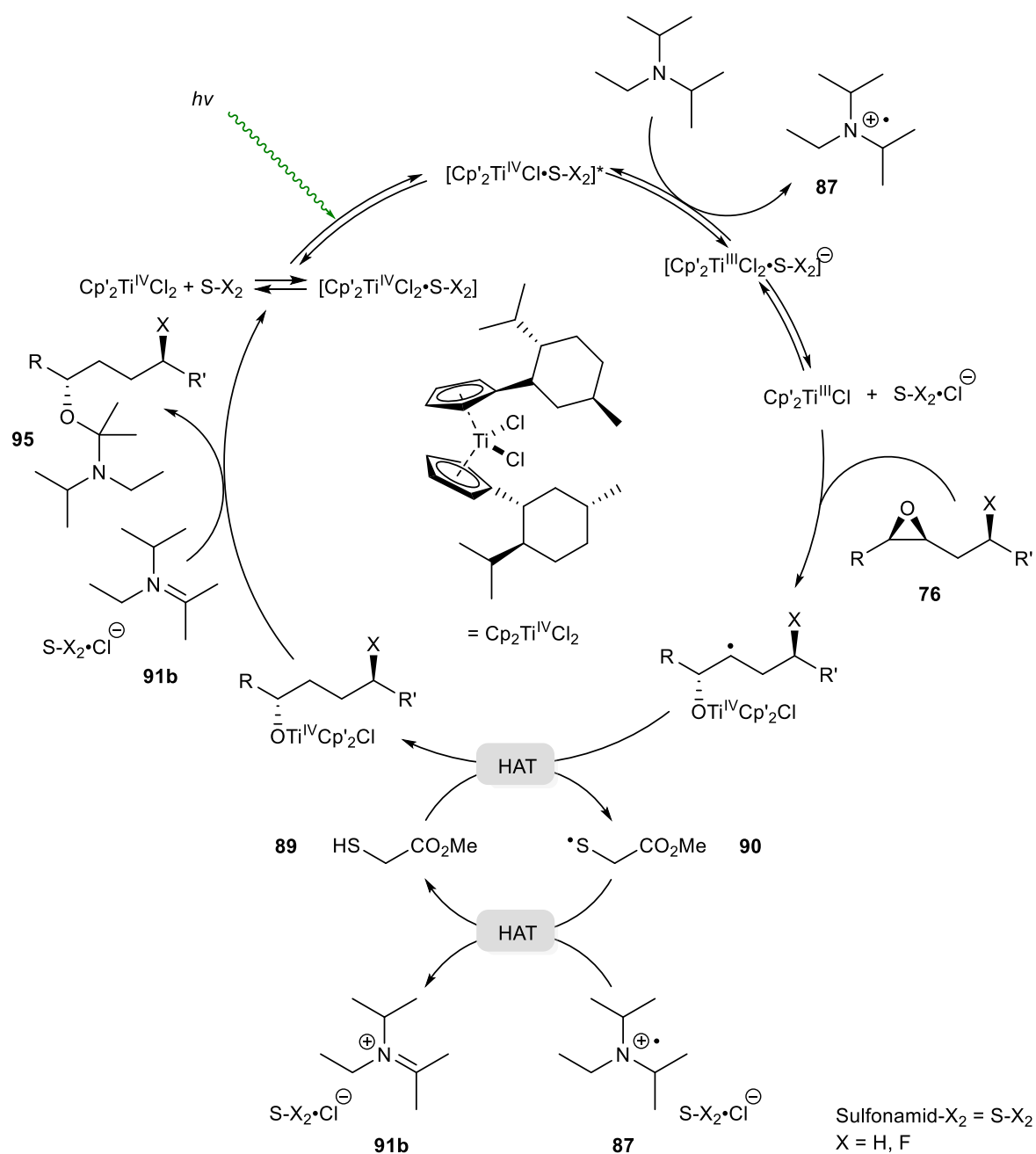


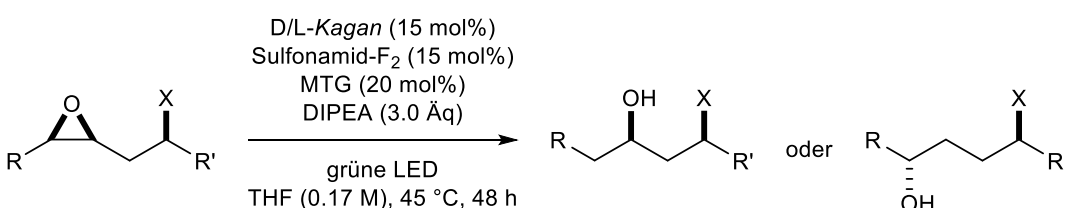
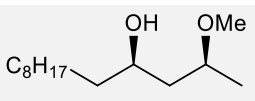
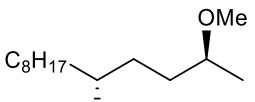
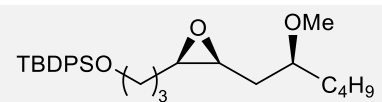
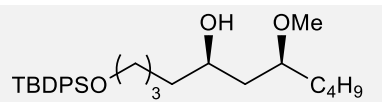
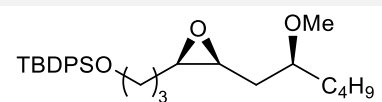
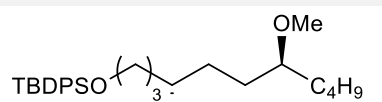
Abbildung 57: Angenommener Katalysezyklus der REO mit *Kagan*-Komplex als PR-Katalysator

Der Katalysezyklus ist vergleichbar mit dem zuvor in Abbildung 51 beschriebenen Mechanismus und unterscheidet sich hauptsächlich in der Katalysatoraktivierung. $\text{Cp}'_2\text{Ti(IV)Cl}_2$ bildet im ersten Schritt einen Komplex mit dem Sulfonamid- X_2 (S-X_2). Nach Bestrahlung mit grünem Licht erfolgt die Anregung des Komplexes gefolgt vom reduktiven Quenching mit DIPEA, wobei die anionische $[\text{Cp}'_2\text{Ti(III)Cl}_2\cdot\text{S-X}_2]^-$ -Spezies gebildet wird sowie das Radikal kation **87**. Das Sulfonamid abstrahiert ein Chloridanion und $\text{Cp}'_2\text{Ti(III)Cl}$ wird freigesetzt, welches anschließend die Epoxidöffnung durchlaufen kann.

Da Sulfonamid-H₂ bei 60 °C und Sulfonamid-F₂ bei 45 °C eine gleiche isolierte Ausbeute zeigen, werden Experimente für beide Temperaturen durchgeführt, um eventuelle Unterschiede zu beobachten.

3.4.1 REO-Katalysen mit Sulfonamid-F₂

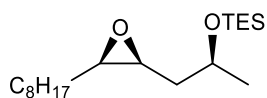
Tabelle 10: Durchgeführte REO mit Sulfonamid-F₂ bei 45 °C.

			
Nr.	Präkat.	Substrat	Produkt
1	D	 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 93	 66 %, $r.r. = 90:10, d.r. = 99:1^{[a]}$ 94a
		 $d.r. = 93:7, e.r. = >98:2$ 93	 85 %, $r.r. = 7:93, d.r. = 1:99^{[b]}$ 94b
3	D	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 96	 70 %, $r.r. = 94:6, d.r. = 99:1^{[a]}$ 97a
		 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 96	 78 %, $r.r. = 6:94, d.r. = 1:99^{[a]}$ 97b

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

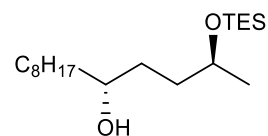
5	D		
		<i>d.r.</i> = 1:99, <i>e.r.</i> = >98:2	50 % Umsatz ^[c]
		102	103a
6	L		
		<i>d.r.</i> = 1:99, <i>e.r.</i> = >98:2	72 % <i>r.r.</i> = 6:94, <i>d.r.</i> = 99:1
		102	103b
7	D		
		<i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	68 % <i>r.r.</i> = 8:92, <i>d.r.</i> = 1:99 ^[a]
		104	105b
8	L		
		<i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	74 % <i>r.r.</i> = 91:9, <i>d.r.</i> = 99:1 ^[a]
		104	105a
9	D		
		<i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	73 %, <i>r.r.</i> = 96:4, <i>d.r.</i> = 99:1
		106	107a
10	L		
		<i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	69 %, <i>r.r.</i> = 6:94, <i>d.r.</i> = 1:99
		106	107b
11	D		
		<i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	73 %, <i>r.r.</i> = 93:7, <i>d.r.</i> = 99:1
		121	122a

12 L



$d.r. = 99:1$, $e.r. = >98:2$

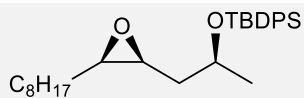
121



70 %, $r.r. = 7:93$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

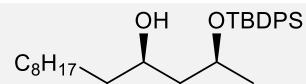
122b

13 D



$d.r. = 99:1$, $e.r. = >98:2$

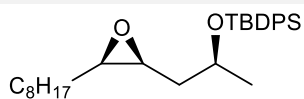
123



74 %, $r.r. = 90:10$, $d.r. = 99:1^{[a]}$

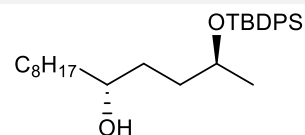
124a

14 L



$d.r. = 99:1$, $e.r. = >98:2$

123



72 %, $r.r. = 10:90$, $d.r. = 1:99^{[a]}$

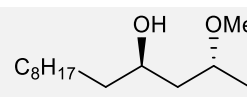
124b

15 D



$d.r. = 1:99$, $e.r. = >98:2$

125



72 %, $r.r. = 90:10$, $d.r. = 1:99$

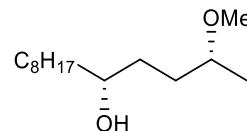
126a

16 L



$d.r. = 1:99$, $e.r. = >98:2$

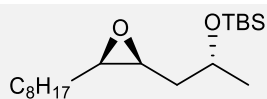
125



15 % Umsatz^[c]

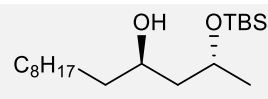
126b

17 D



$d.r. = 1:99$, $e.r. = >98:2$

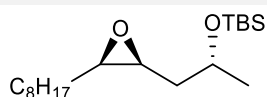
127



76 %, $r.r. = 94:6$, $d.r. = 1:99$

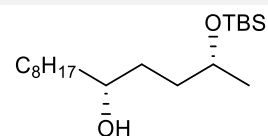
128a

18 L



$d.r. = 1:99$, $e.r. = >98:2$

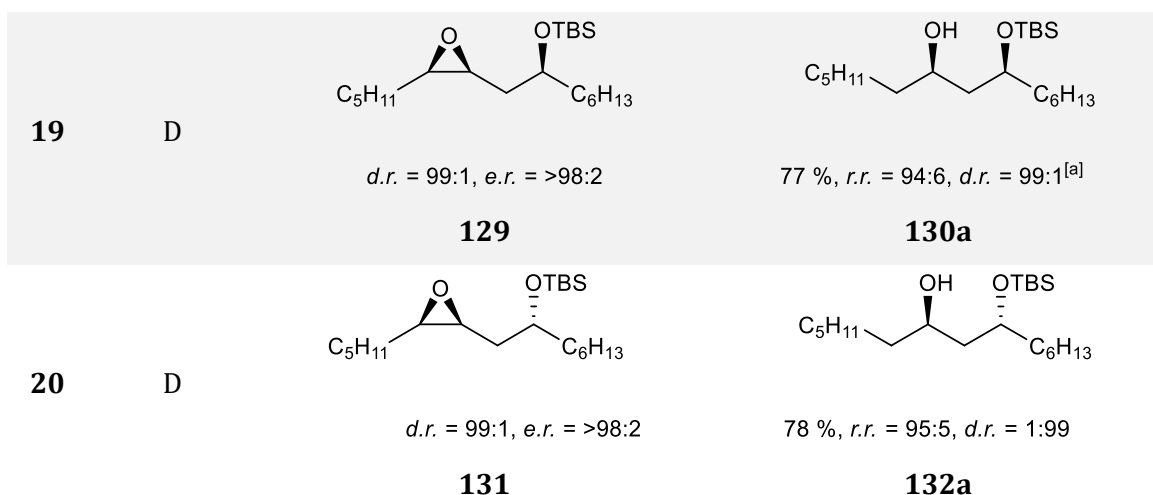
127



Kein Umsatz

128a

3. Chirale Titanocene in der Photochemie



^[a]Reaktionsführung *Slak*^[174], ^[b]Reaktionsführung *Zhang*^[168,173], ^[c]Umsatz aus ¹³C-NMR

Die Reaktionen zeigen konsistent hohe Regioselektivitäten im Bereich von 90:10 bis 96:4 und hervorragende Diastereoselektivitäten. Auch in diesem System werden die Silylschutzgruppen toleriert. Die Silylschutzgruppentoleranz kann wie in Eintrag 11-14 zu sehen auch auf sterisch anspruchsvollere Silylgruppen wie TBDPS erweitert werden. Daraus wird erneut deutlich, dass der Einfluss sterischer Gruppen am β -Epoxyalkohol kein Kriterium für die Vorhersage der Reaktion dargestellt. Lediglich die Stabilität der TES-Gruppe beim 1,4-Substrat **122b** ist ein Faktor. Diese kann nach Aufarbeiten und Abspalten des Halbaminals wandern oder dissoziieren, weshalb eine schnelle Aufreinigung und Untersuchungen in neutralen Lösungsmitteln von Nöten sind. Das Fluorsubstrat **102** zeigt unter Verwendung des *D-Kagan*-Komplexes keinen vollständigen Umsatz. Gleiches gilt auch für die *syn*-Substrate in Eintrag 16 und 18, wo durch schlechten Umsatz nur wenig oder kein 1,4-Produkt erhalten wird. Möglicherweise kommt es durch die *anti*-Konfiguration zu einem *matched/mismatched*-Fall in Übergangszustand der Öffnung durch ungünstige sterische Interaktion. Hervorzuheben sind besonders die 1,3-Produkte in Eintrag 19 und 20. Diese stellen *pseudo-meso* und *pseudo-C₂*-symmetrische *mono*-TBS-geschützte Dirole dar, welche durch die REO in guten Selektivitäten erhalten werden können. Diese Methode stellt eine gute Alternative zur anderen Desymmetrisierungsmethoden dar.^[187]

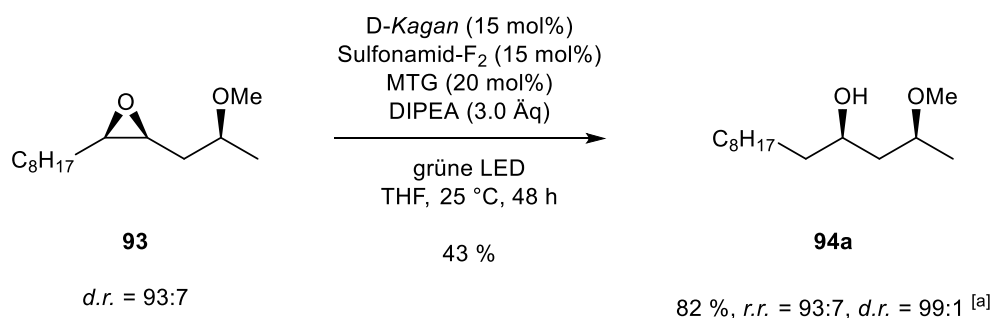


Abbildung 58: Testreaktion der REO bei 25 °C

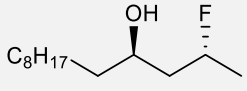
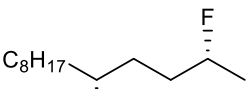
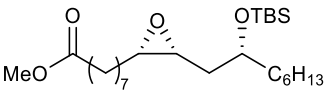
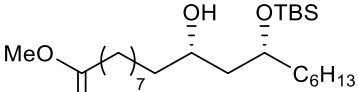
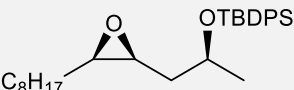
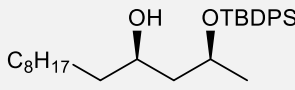
In einer Testreaktion ist des Weiteren untersucht worden, wie die Reaktionen sich mit dem Sulfonamid-F₂ bei Raumtemperatur ablaufen. Nach zwei Tagen Reaktionszeit konnte ein Umsatz von 55 % und eine isolierte Ausbeute von 43 % erhalten werden. Das lässt schlussfolgern, dass mit dem Sulfonamid-F₂ die Reaktion auch bei tieferen Temperaturen abläuft, jedoch eine längere Reaktionszeit benötigt.

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

3.4.2 REO-Katalysen mit Sulfonamid-H₂

Tabelle 11: Durchgeführte REO bei 60 °C und Sulfonamid-H₂

Nr.	Präkat.	Substrat	Produkt
1	D	 <i>d.r.</i> = 93:7, <i>e.r.</i> = >98:2	 82 %, <i>r.r.</i> = 93:7, <i>d.r.</i> = 99:1 ^[a]
		93	94a
2	L	 <i>d.r.</i> = 93:7, <i>e.r.</i> = >98:2	 85 %, <i>r.r.</i> = 7:93, <i>d.r.</i> = 1:99 ^[a]
		93	94b
3	D	 <i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	 75 %, <i>r.r.</i> = 94:6, <i>d.r.</i> = 99:1 ^[a]
		96	97a
4	L	 <i>d.r.</i> = 99:1, <i>e.r.</i> = >98:2	 80 %, <i>r.r.</i> = 6:94, <i>d.r.</i> = 1:99 ^[a]
		96	97b

5	D	 $d.r. = 1:99, e.r. = >98:2$ 102	 $70 \% r.r. = 93:7, d.r. = 1:99$ ^[a] 103a
		 $d.r. = 1:99, e.r. = >98:2$ 102	 $72 \% r.r. = 10:90, d.r. = 99:1$ ^[a] 103b
7	L	 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 104	 $61 \% r.r. = 89:11, d.r. = 99:1$ 105a
		 $d.r. = 99:1, e.r. = >98:2$ 123	 $52 \%, r.r. = 89:11, d.r. = 99:1$ ^[1] 124a

^[a]Reaktionsführung Zhang^[173]

In Tabelle 11 sind die Reaktionen bei 60 °C mit dem Sulfonamid-H₂ gezeigt. Ebenfalls können hier die Produkte in sehr guten Ausbeuten und exzellenten Diastereoselektivitäten erhalten werden. Die Produkte in Eintrag 1 bis 3 zeigen sogar etwas erhöhte Ausbeute und dass auch das 1,3-Produkt des Fluorsubstrats **103a** in guten Ausbeuten isoliert werden kann. Die erhöhte Temperatur wirkt sich positiv auf die Ausbeuten auf. Im Vergleich zu Tabelle 10 ist jedoch auch zu erkennen, dass bei höheren Temperaturen die Regioselektivitäten leicht negativ beeinflussen. An den silylgeschützten Substraten **104** und **123** außerdem zu erkennen, dass mildere Bedingungen wie in (Tabelle 10 Eintrag 4 und 6) bessere Ergebnisse erzielen.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass der Kagan-Komplex ebenfalls als Photokatalysator für die REOs verwendet werden kann. Dabei spielt das Sulfonamid-X₂ eine essentielle Rolle, indem es zur Katalysatoraktivierung und -stabilisierung beiträgt und vor allem die Chloridabstraktion beschleunigt. Die Vorteile der REO unter photokatalytischen Bedingung sind sowohl bei 45 °C, als auch bei 60 °C, gegenüber dem alten System deutlich. Monosilylgeschützte Dirole können hierdurch mit hohen Selektivitäten zuverlässig synthetisiert werden. Besonders

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

im Hinblick auf Nachhaltigkeit konnten Verbesserungen gezeigt werden, da nur noch DIPEA in überstöchiometrischen Mengen benötigt wird, anstelle der (über)stöchiometrischen Mengen an Mangan, Lut·HCl und vor allem dem giftigen Bu_3SnH .

3.5 Synthese der REO und DEO-Substrate

3.5.1 Retrosynthetische Betrachtung

Da die REO und DEO-Substrate identische Vorläufer haben, wird zuerst die Retrosynthese betrachtet. Die funktionalisierten Substrate *anti*-**76**, *syn*-**73** und das Diastereomergemisch **76** basieren alle auf den korrespondierenden β -Epoxyalkoholen **137**, **138** und **139**.^[139,176,181,183]

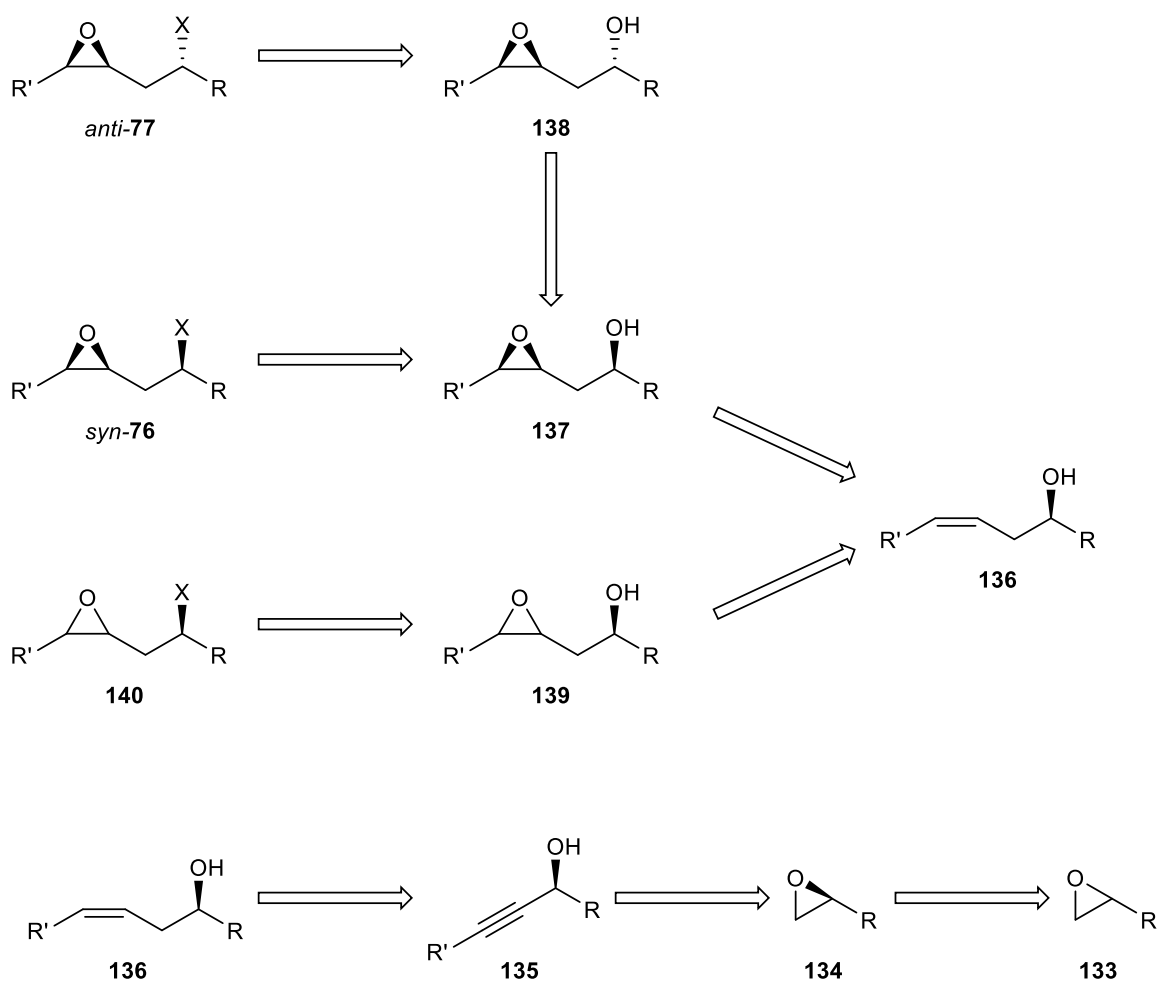


Abbildung 59: Retrosynthese der REO und DEO-Substrate.^[139,183]

Das *anti*-REO-Substrat **138** wird durch eine *Mitsunobu*-Inversion aus Substrat **137** erhalten. **137** wird durch eine diastereoselektive Epoxidierung mit VO(acac)₂ und *tert*-Butylhydroperoxid TBHP aus dem Homoallylalkohol **136** synthetisiert. **136** stellt auch den Vorläufer des DEO-Substrats **139** dar. Dieses kann durch eine nicht diastereoselektive Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure *m*CPBA generiert werden. **136** stellt somit den *branching point* dar. **136** wird durch (*Z*)-selektive Hydrierung mittels eines vergifteten eines (P-2)-Nickelkatalysators des Homopropargylalkohols **135** erhalten. Dieser kann wiederum durch Alkinaddition an ein

3. Chirale Titanocene in der Photochemie

enantiomerenreines Epoxid **134** synthetisiert werden. Die Stereoinformation wird durch die HKR gesetzt. ^[139,183]

3.5.2 Synthese des β -Epoxyalkoholvorläufers

Der erste Schritt für die Synthese des β -Epoxyalkoholvorläufers ist die HKR. Diese eignet sich dabei hervorragend für die Racematspaltung des terminalen Propenoxid. In der Reaktion wird der oligomere *Jacobsen*-(*S,S*)-Salen-Co^{III}-Komplex **141** eingesetzt. Dieser erreicht im Vergleich zu dem monomeren Katalysator trotz einer niedrigeren Katalysatorbeladung eine höhere Reaktivität und Selektivität. Die verbesserte Reaktivität beruht auf der effektiv erhöhten Molarität an reaktiven Metallzentren im bimetallicen Übergangszustand durch die Verknüpfung der Salen-Co-Untereinheiten. ^[43,188,189]

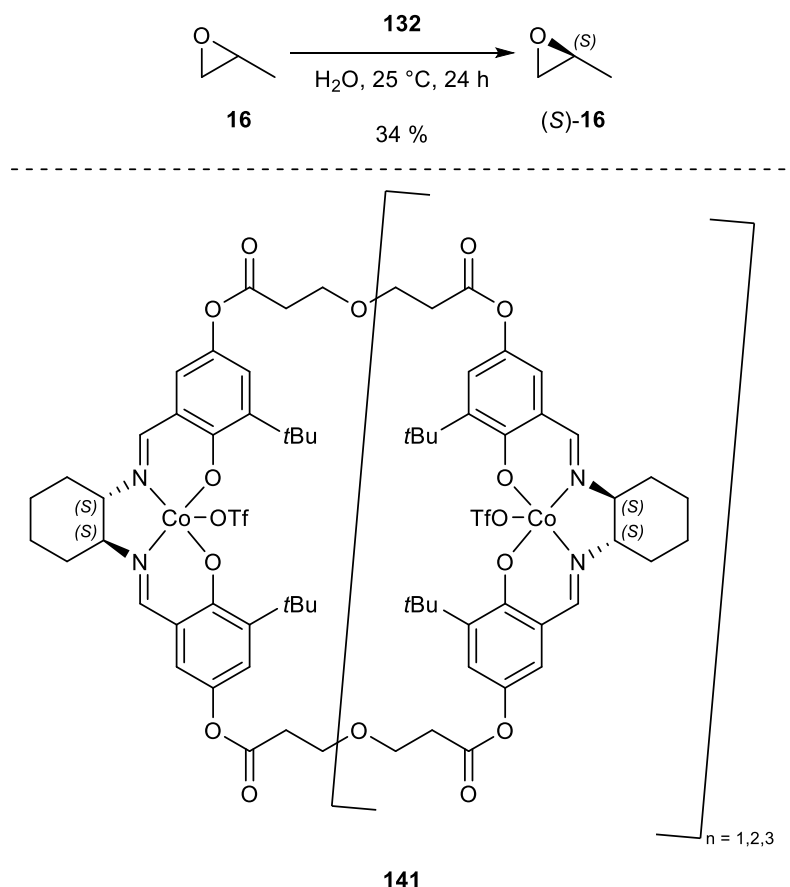


Abbildung 60: HKR von Propenoxid mit dem oligomeren *Jacobsen*-(*S,S*)-salen-Co^{III}-Komplex. ^[139,188]

Durch die Zugabe von 0.55 Äq Wasser wird der maximale Umsatz der Reaktion bestimmt. Anschließend können (*S*)-Propenoxid ((*S*)-**16**) und (*R*)-Propan-1,2-diol ((*R*)-**17**) destillativ

voneinander getrennt werden. (*S*)-**16** wird mit 34 % Ausbeute und einem *e.r.* von >98:<2 erhalten. Die verringerte Ausbeute ist auf die hohe Flüchtigkeit von Propenoxid (Siedepunkt 34 °C^[68]) zurückzuführen.

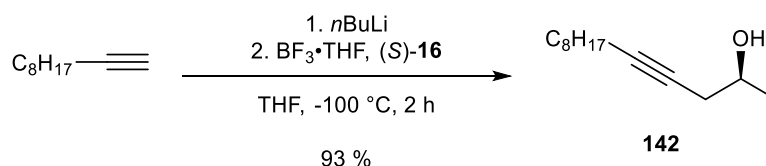


Abbildung 61: Dekinaddition an (*S*)-**16** zur Synthese von **142**.^[139]

Im nächsten Schritt erfolgt die Alkinaddition an (*S*)-**16**. Dazu wird das Alkin mit *n*Butyllithium deprotoniert. Anschließend wird $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ und Propenoxid zeitgleich bei gleicher Zugabedauer hinzuge tropft. Der $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ -Komplex aktiviert das Propenoxid für den nukleophilen Angriff des Dekin-Anions. Die Reaktionstemperatur wird mit einem N_2/EtOH -Bad bei -100 °C gehalten. Die konstant niedrige Temperatur führt zu weniger Nebenreaktionen und einer sauberen Reaktion mit einer Ausbeute des Propagylalkohols **142** von 93 % nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

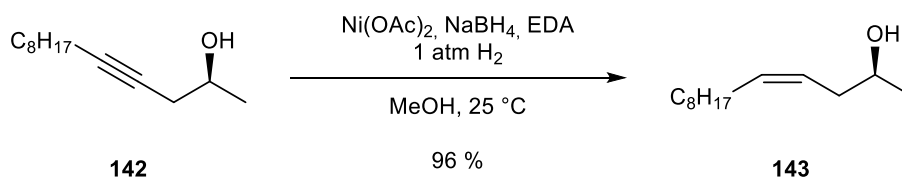


Abbildung 62: (*Z*)-selektive Hydrierung nach *Brown*.^[139,190]

Für die (*Z*)-selektive Hydrierung wird P-2 Nickel mit Ethylendiamin genutzt. Kollodiales P-2 Nickel kann durch die Reduktion von $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ mit NaBH_4 generiert und anschließend mit Ethylendiamin vergiftet werden. Hierdurch wird die Reduktion auf der Stufe des Alkens gestoppt.^[190] Die Hydrierung ergibt ohne weitere Aufreinigung sauberes Produkt **143** mit 96 %. Von diesem Substrat aus können nun durch unterschiedliche Reaktionspfade sowohl das REO als auch das DEO-Substrat hergestellt werden.

3.5.3 Synthese der *syn*- und *anti*-REO- β -Epoxyalkohole

Im Folgenden ist die Synthese zu den REO-Substraten erläutert.

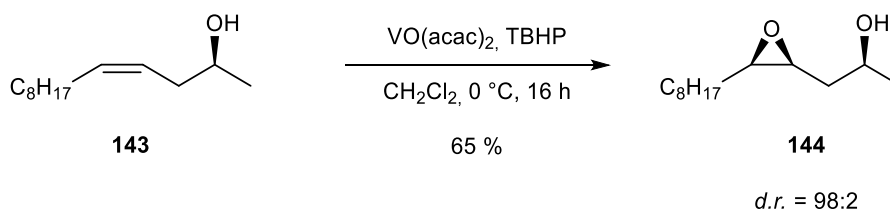


Abbildung 63: Diastereoselektive Epoxidierung von **144** mit $\text{VO}(\text{acac})_2$.^[139,191,192]

Der *syn*- β -Epoxyalkohol **144** wird durch eine *syn*-selektive Epoxidierung mit $\text{VO}(\text{acac})_2$ und TBHP synthetisiert. Die Reaktion ergibt **144** mit 65 % Ausbeute und einem *d.r.* von 98:2 nach säulenchromatographischer Aufreinigung.

Mit der gleichen Reaktion wird auch das kommerziell erhältliche (*R*)-Methylricinolat ebenfalls epoxidiert.

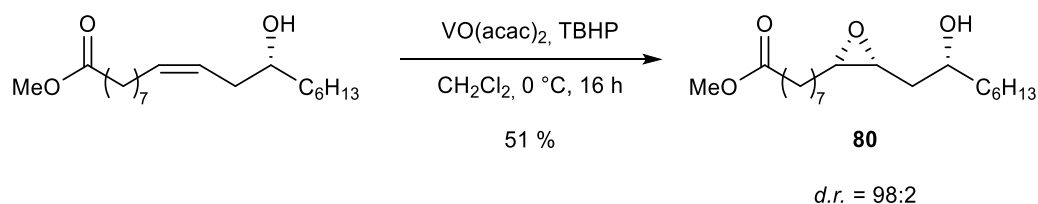


Abbildung 64: Diastereoselektive Epoxidierung von Methylricinolat mit $\text{VO}(\text{acac})_2$.^[139,191,192]

Das Produkt **80** kann mit 51 % Ausbeute und einem *d.r.* von 98:2 nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten werden.

Um zu den *anti*-Produkten zu gelangen, wird mit Hilfe der *Mitsunobu*-Inversion nach einer abgewandelten Vorschrift von *Funken*^[139] das Alkoholstereozentrum invertiert.

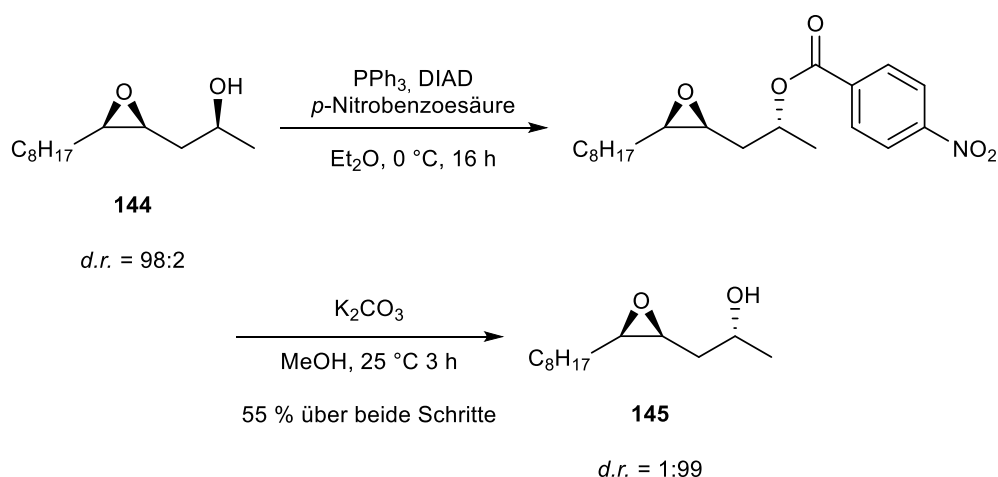


Abbildung 65: Mitsunobu-Inversion von **145**.

Im ersten Schritt wird durch PPh_3 und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) der Alkohol aktiviert, sodass im Folgeschritt das Stereozentrum durch eine $\text{S}_{\text{N}}2$ der p -Nitrobenzoesäure invertiert wird. Der erhaltene Ester kann säulenchromatographisch aufreingt werden. Dadurch kann unreaktierter Alkohol zuverlässig entfernt werden. Danach wird anschließend mit frisch gemörserter K_2CO_3 verseift. Das *anti*-Produkt **146** wird säulenchromatographisch aufreingt und mit 55 % Ausbeute und einem $d.r.$ von 1:99 über zwei Schritte hergestellt.

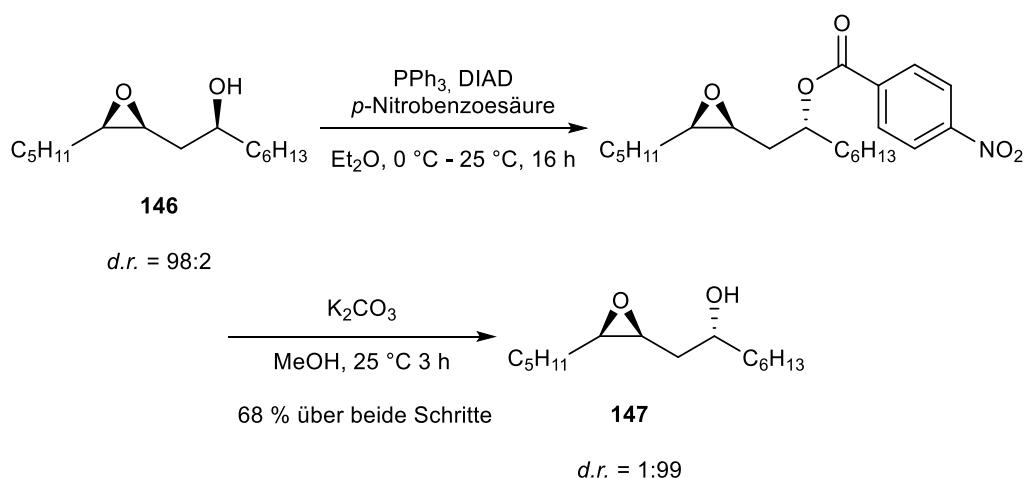


Abbildung 66: Mitsunobu-Inversion von **146**.

Ebenfalls wurde der von *Slak* hergestellte *syn*- β -Epoxyalkohol **146** unter den gleichen Bedingungen invertiert. Das Produkt **147** wird mit 68 % und einem $d.r.$ von 1:99 über beide Schritte erhalten.

3.5.4 Synthese der DEO- β -Epoxyalkohole

Für die Synthese der DEO-Substrate wird anstelle der diastereoselektiven Epoxidierung eine nicht selektive Epoxidierungsmethode genutzt.

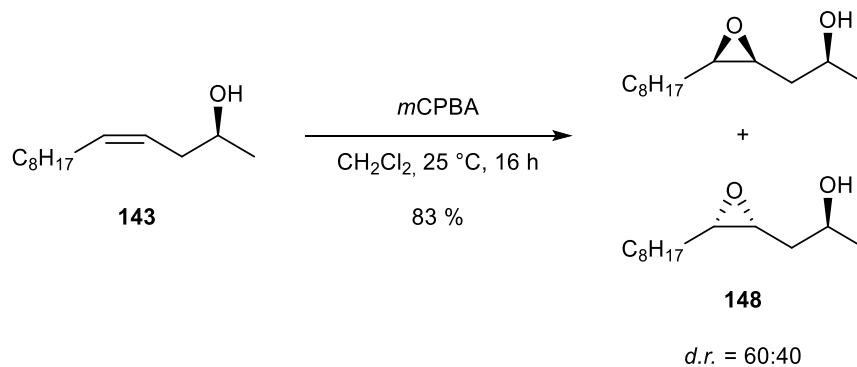


Abbildung 67: Epoxidierung von **143** mit *m*CPBA zu **148**.^[183]

Das Diastereomerengemisch **148** wird durch Reaktion von **143** mit *m*CPBA hergestellt. Das Gemisch kann mit einer Ausbeute von 83 % und einem *d.r.* von 60:40 erhalten werden.

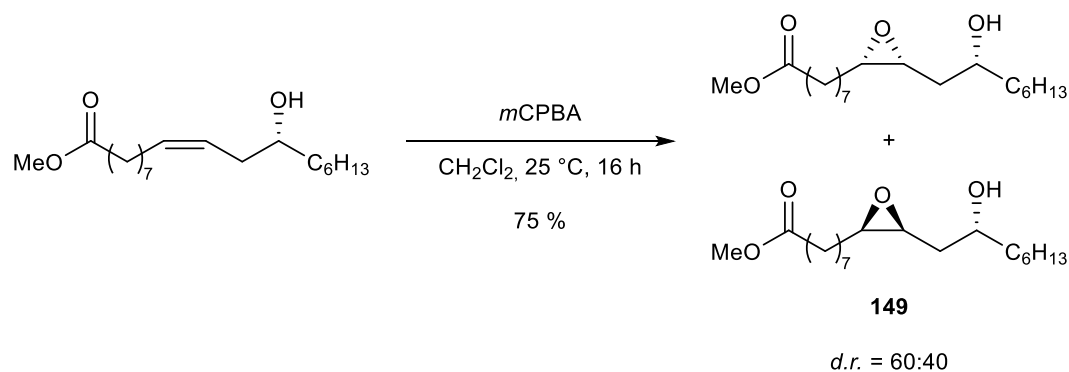


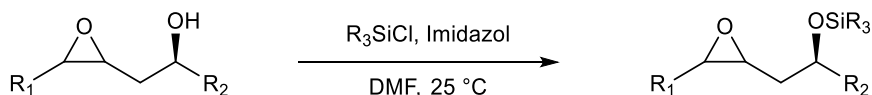
Abbildung 68: Epoxidierung von Methylricinolat mit *m*CPBA zu **149**.^[181]

Auf die gleiche Weise wird auch das Methylricinolat epoxidiert und **149** kann mit 75 % und ebenfalls einem *d.r.* von 60:40 hergestellt werden.

3.5.5 Derivatisierung der freien Alkoholfunktion

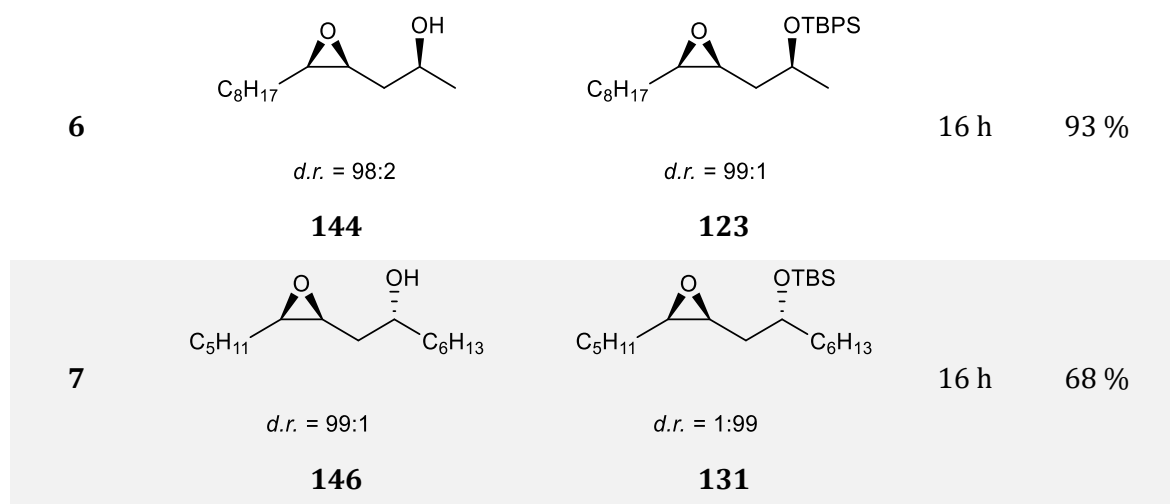
Zur Derivatisierung der Alkohole soll zunächst die Schützung mit Silylgruppen erläutert werden.

Tabelle 12: Schützung der β -Epoxyalkohole mit Silylgruppen



Eintrag	Substrat	Produkt	T	Ausbeute
1			2 h	87 %
	<i>d.r.</i> = 98:2	<i>d.r.</i> = 99:1		
	144	106		
2			2 h	93 %
	<i>d.r.</i> = 99:1	<i>d.r.</i> = 1:99		
	145	127		
3			2 h	65 %
	<i>d.r.</i> = 99:1	<i>d.r.</i> = 99:1		
	80	104		
4			2 h	94 %
	<i>d.r.</i> = 60:40	<i>d.r.</i> = 60:40		
	148	111		
5			16 h	42 %
	<i>d.r.</i> = 98:2	<i>d.r.</i> = 99:1		
	144	121		

3. Chirale Titanocene in der Photochemie



Zur Schützung sind Imidazol und das entsprechende Silylchlorid in DMF eingesetzt worden. Die Schützungen in Eintrag 1, 2 und 4 laufen mit hohen Ausbeuten unter Erhalt der hohen Diastereoselektivität ab und benötigen nach Aufarbeitung keinerlei säulenchromatographischer Aufreinigung. Auch die Schützung mit TBDPSCl **123** (Eintrag 6) zeigt nach säulenchromatographischer Aufreinigung hohe Ausbeuten, aber benötigt dafür eine längere Reaktionszeit. Die TBS-Schützung des Methylricinolatderivats in Eintrag 3 zeigt nach zwei Stunden nur 65 % Ausbeute. Der sterische Anspruch des Substrats scheint sich hier deutlich abzuzeichnen. Eine längere Reaktionszeit würde vermutlich eine bessere Ausbeute begünstigen. Für die TES-Schützung (Eintrag 5) ist eine deutlich schlechtere Ausbeute trotz längerer Reaktionszeit zu beobachten.

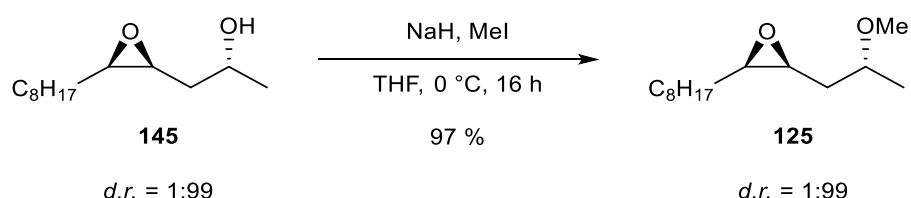


Abbildung 69: Methylierung von **145** zu **125**.

Für Methylierung wird zuerst mit NaH deprotoniert und anschließend mit Methyljodid etherifiziert. Die Reaktion verläuft nahezu quantitativ mit einer Ausbeute von 97 %.

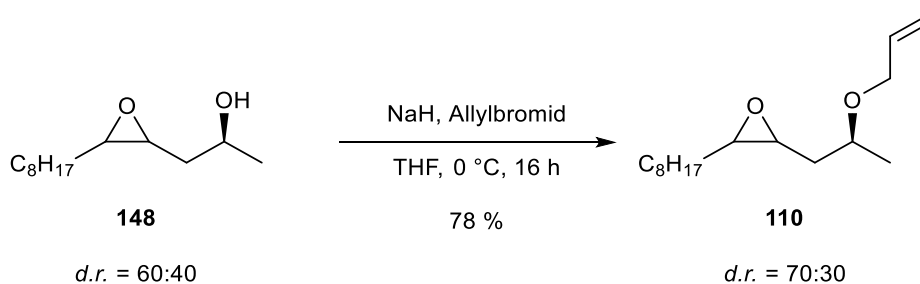


Abbildung 70: Allylierung von **148** zu **110**.

Mit denselben Bedingungen wird auch die Allylgruppe in das Substrat mit einer Ausbeute von 78 % und einem *d.r.* von 70 :30 eingeführt.

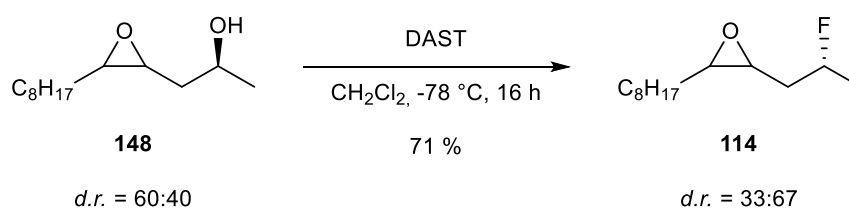


Abbildung 71: Fluorierung von **148** mit DAST zu **114**.^[183,193]

Die letzte Derivatisierung ist die Fluorierung von **148**. Dazu wird mit Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus substituiert und Folge dessen kommt es zur Inversion am ehemaligen Alkoholzentrum.^[183,193] Das fluorierte Substratgemisch **114** kann mit 71 % Ausbeute und einem *d.r.* von 33:67 erhalten werden.

4 Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.1 Zielsetzung und Motivation

Chirale Titanocene wie der *Kagan*-Komplex wurden in den bisherigen Abschnitten im Hinblick auf ihre synthetischen Applikationen betrachtet. In den regiodivergenten Epoxidöffnungen verlaufen die Reaktionen katalysatorkontrolliert ab. Somit ist die Selektivität einer Reaktion durch die optische Reinheit des Katalysators bedingt. Die Synthese von enantiomerenreinen Titanocenen ist dabei nicht trivial. Die meist lineare Synthese jedes einzelnen Titanocenenanionomers und die teilweise benötigte Racemattrennung führen zu aufwendigen Synthesen und/oder verschlechterten Ausbeuten.^[113,115,194] In Zusammenarbeit mit *Weißbarth*, *Hilche* und *Lang* soll ein neues Konzept zur Synthese von chiralen Titanocenen durch Ausnutzung der Rotation als dynamischer Prozess etabliert und mittels NMR-spektroskopischen, röntgenspektrometrischen und quantenchemischen Methoden untersucht werden.

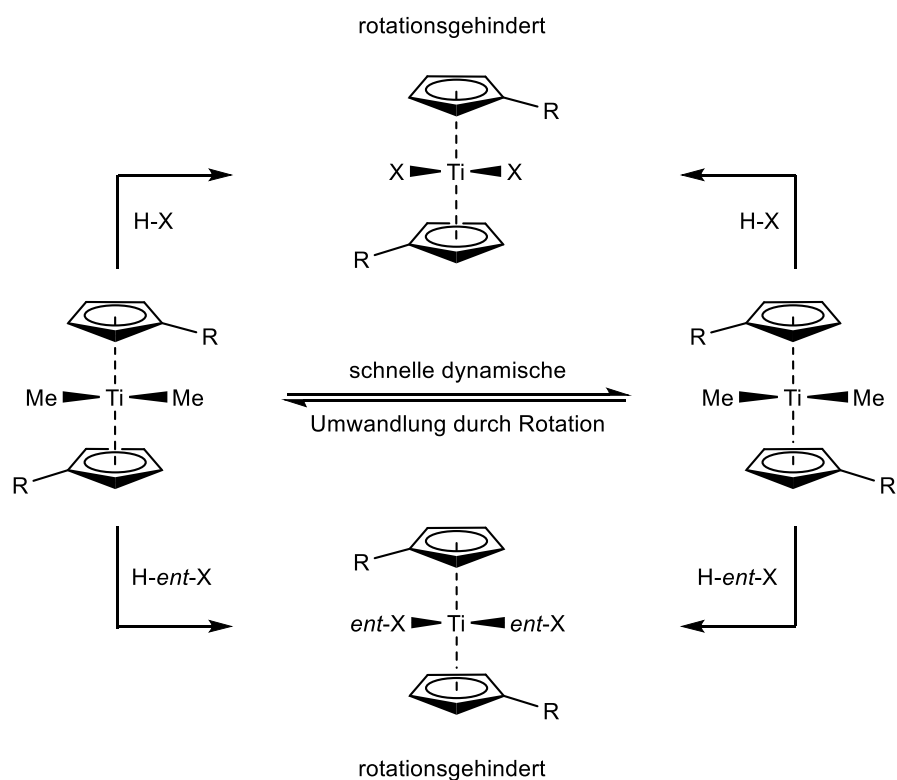


Abbildung 72: Konzept zur Ausnutzung von dynamischen Prozessen zur Synthese enantiomerenreiner Titanocene.

4.2 Generelle Syntheserouten für Titanocene

Zuerst wird die allgemeine Synthese von Titanocendichlorid kurz erläutert. Die Synthese von Titanocendichlorid (**46**) durch Salzmetathese ist beispielhaft in Abbildung 73 gezeigt.

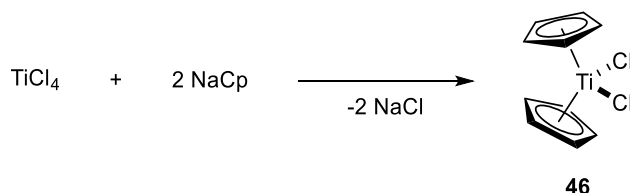
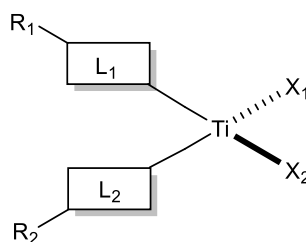


Abbildung 73: Salzmetathese zur Titanocendichloridsynthese.^[195]

Bei der Synthese von Titanocenen können verschiedene Substituenten in die Peripherie eingeführt werden, was zu einer hohen Kombinationsmöglichkeit verschiedener Substituenten am Titanocen führt.



- Einheitliches Substitutionsmuster: $R_1 = R_2, L_1 = L_2$
- Gleiche Liganden mit unterschiedlichen Substituenten: $R_1 \neq R_2, L_1 = L_2$
- Unterschiedliche Liganden mit gleichen Substituenten: $R_1 = R_2, L_1 \neq L_2$
- Unterschiedliche Liganden mit unterschiedlichen Substituenten: $R_1 \neq R_2, L_1 \neq L_2$
- Gleiche anorganische Liganden: $X_1 = X_2$
- Unterschiedliche anorganische Liganden: $X_1 \neq X_2$

Abbildung 74: Kombinationen von Liganden und Substituenten an Titanocenkomplexen.^[196]

In Abbildung 74 sind die verschiedenen Substitutionsmöglichkeiten, die zu einer Vielzahl an verschiedenen Titanocenen führen, dargestellt. Dabei spielt in den meisten Synthesen die Variation von Liganden und Ligandensubstituenten eine Rolle. Neben der Substitution an den Cp-Liganden selbst können auch die anorganischen Liganden, wie bereits in Tabelle 3 gezeigt, ausgetauscht werden.

In Abbildung 75 sind die generellen Synthesewege von substituierten Titanocenen dargestellt. Dabei können einheitliche, unterschiedliche oder monosubstituierte Titanocene in

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

kurzstufigen Sequenzen hergestellt werden. Die Substituenten werden meistens vor der Metallierung eingeführt.

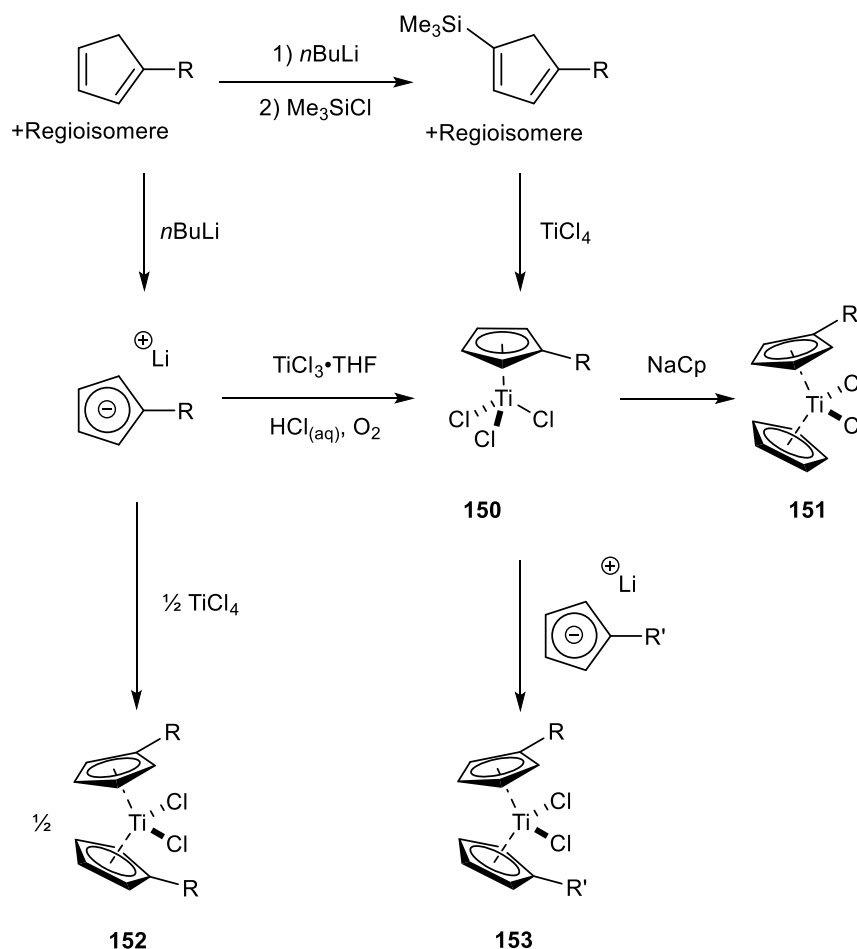


Abbildung 75: Schematischer Synthesewege für die Synthese von substituierten Titanocenen.^[196]

Die Synthese beginnt dem substituierten Cyclopentadien. Dieses kann durch Deprotonierung mit n Butyllithium entweder das substituierte Lithiumcyclopentadienid oder nach Umsetzung mit Me_3SiCl (TMSCl) das substituierte Cyclopentadienyltrimethylsilan bilden. Das Lithiumcyclopentadienid kann anschließend mit TiCl_4 zum einheitlich substituierten Titanocen (**152**) abreagieren. Bei der Folgereaktion von Cyclopentadienyltrimethylsilan wird mit TiCl_4 selektiv der Halbsandwichkomplex **150** erhalten, da Cyclopentadienyltrimethylsilan nicht reaktiv genug ist, um mit TiCl_4 doppelt zum einheitlich substituierten Titanocen zu reagieren. **150** kann alternativ auch aus dem Lithiumcyclopentadienid und $\text{TiCl}_3 \cdot \text{THF}$, jedoch mit einer schlechteren Ausbeute, gebildet werden. Aus **150** kann jetzt über eine Reaktion mit NaCp das *mono*-substituierte Titanocen **151** oder durch Reaktion mit einem anders substituierten Lithiumcyclopentadienid das unterschiedlich substituierte Titanocen **153** synthetisiert werden.^[196]

4.3 Stereoinformationen an Titanocenen

4.3.1 Synthese von Titanocenen mit Ti-zentrierter Chiralität

Zur Implementierung von Stereoinformation sind zwei verschiedene Methoden denkbar. Bei Titanocenen können diese kohlenstoffanalog am Ti-Zentrum oder an einem oder mehreren Liganden lokalisiert sein. Für eine Ti-zentrierte Chiralität müssen vier unterschiedliche Liganden gezielt in die Ligandensphäre eingebracht werden. Eine direkte Synthese ist schwierig, weswegen die Synthese meistens über den Umweg der Racemattrennung erfolgt. Ein Beispiel für die Synthese von enantiomerenreinen Titanocenen mit Ti-zentrierter Chiralität wurde von *Tirouflet* vorgestellt und ist in Abbildung 76 gezeigt.^[197]

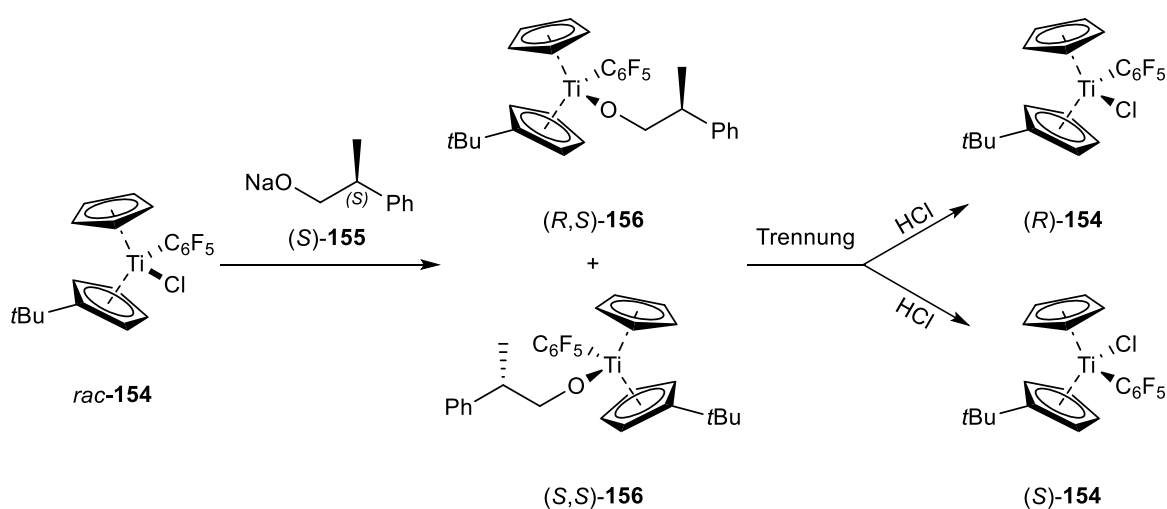


Abbildung 76: Synthese enantiomerenreiner Titanocene mit Ti-zentraler Chiralität.^[197]

Durch eine unselektive *Grignard*-Reaktion von C₆F₅MgBr mit dem korrespondierenden Titanocendichlorid wird das Racemat *rac*-**154** erhalten. Dieses bildet mit dem Auxiliar **155** die beiden Diastereomere (R,S)-**156** und (S,R)-**156**, welche aufgrund ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften chromatographisch voneinander getrennt werden können. Die separierten Diastereomere können nun durch Auxiliarabspaltung mit HCl zu den Enantiomeren (R)-**154** und (S)-**154** abreagieren.

Dieser Weg ergibt zwar enantiomerenreine Titanocene, ist jedoch durch die Racemattrennung mittels eines Auxiliars sowie der beschränkten Variabilität und Anpassungsmöglichkeit der Ligandensphäre für Anwendungszwecke nicht geeignet.

4.3.2 Topologie von Liganden

In der synthetischen Anwendung sind Titanocenen mit ligandenbasierter Chiralität durch modifizierte Cp-Liganden häufiger anzutreffen.^[125,139] Diese Liganden können anhand ihrer Topologie in drei Unterkategorien unterteilt werden. Unterschieden wird zwischen homotopen, enantiotopen und diastereotopen Liganden.^[198]

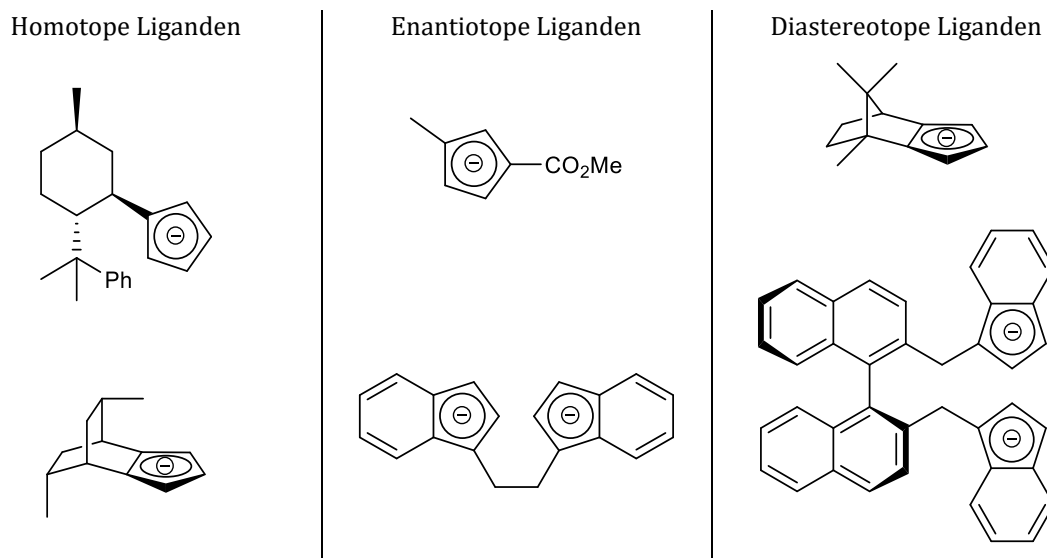


Abbildung 77: Beispiele für homotope, enantiotope und diastereotope Liganden.^[198]

Zur Übersicht können Liganden in homotope, enantiotope und diastereotope Liganden unterteilt werden. Im Falle von homotopen Liganden bildet sich in der Metallierung nur ein Enantiomer, da beide Ligandenseiten des Titanocens identisch sind und die Bindungsseite keinen Einfluss auf die Endstereoisomerie hat.

Im Falle der in Abbildung 77 gezeigten homotopen Liganden sind beide Seiten des Cyclopentadienids gleich, da sie durch Rotation ineinander überführt werden können. Homotope Liganden haben deshalb den Vorteil, dass keine Trennung von enantiomeren oder diastereomeren Metallkomplexen benötigt wird, um enantiomerenreine Titanocene herzustellen.

Bei enantiotopen Liganden ist die Seite der Metallierung entscheidend. Hierbei kommt es zur Bildung von Enantiomeren und *meso*-Verbindungen bei der zweiten Metallierung. Wie in den Beispielen in Abbildung 77 zu sehen ist, besitzen die gezeigten Liganden keine eigene Stereoinformationen, sondern bilden erst durch die Anordnung um das Metallzentrum eine planare Chiralität aus.

Diastereotope Liganden sind meistens selbst Enantiomere, die durch die Metallierung an unterschiedlichen Seiten diastereomere Metallkomplexe hervorbringen.^[198]

4.3.3 Homotope und enantiotope Liganden

Im Folgenden soll der Fokus auf homotopen und enantiotopen Liganden liegen. Beispiel für Titanocene mit homotopen Liganden sind *Vollhardts* und *Haltermans* Komplex **69** und der *Kagan*-Komplex (Tabelle 4).^[114,115] Vom *Kagan*-Komplex wurden beide Enantiomere im Zuge dieser Arbeit hergestellt und als Katalysator eingesetzt. Die enantiomerenreine Synthese der *Kagan*-Komplexe nutzt dabei den *chiral pool* in Form des Menthols **157** als Ausgangsbasis.^[10,115] Die hier verwendete Synthese ist anhand des D-*Kagan*-Komplexes erläutert und basiert auf der von *Gansäuer et al.* entwickelten und von *Funken* verbesserten Syntheseroute.^[176,194]

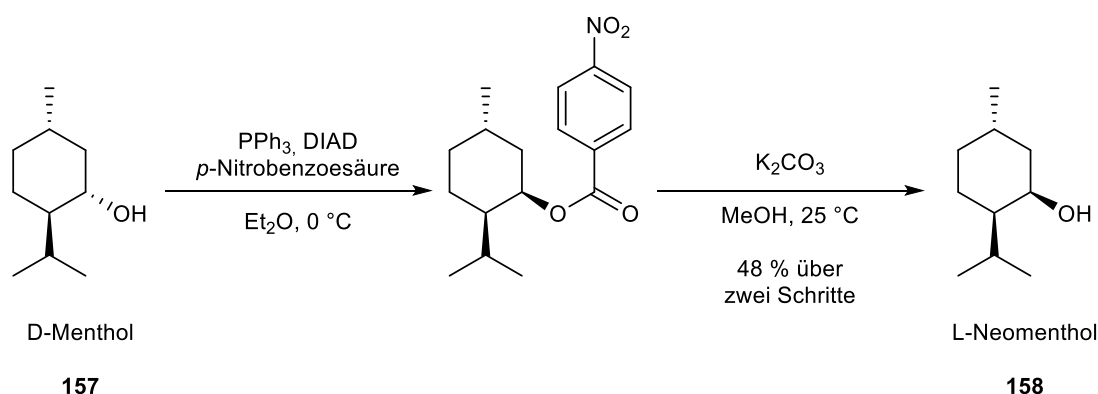


Abbildung 78: *Mitsunobu*-Inversion von D-Menthol nach *Funken*.^[176]

Für die Synthese des *Kagan* wird zuerst mit Hilfe einer *Mitsunobu*-Inversion über zwei Stufen mit einer Ausbeute von 48 % das Stereozentrum von **157** zu **158** invertiert. Die von *Funken* entwickelte Route verkürzt die ursprüngliche Route und vermeidet giftige Chromoxide.^[68,176]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

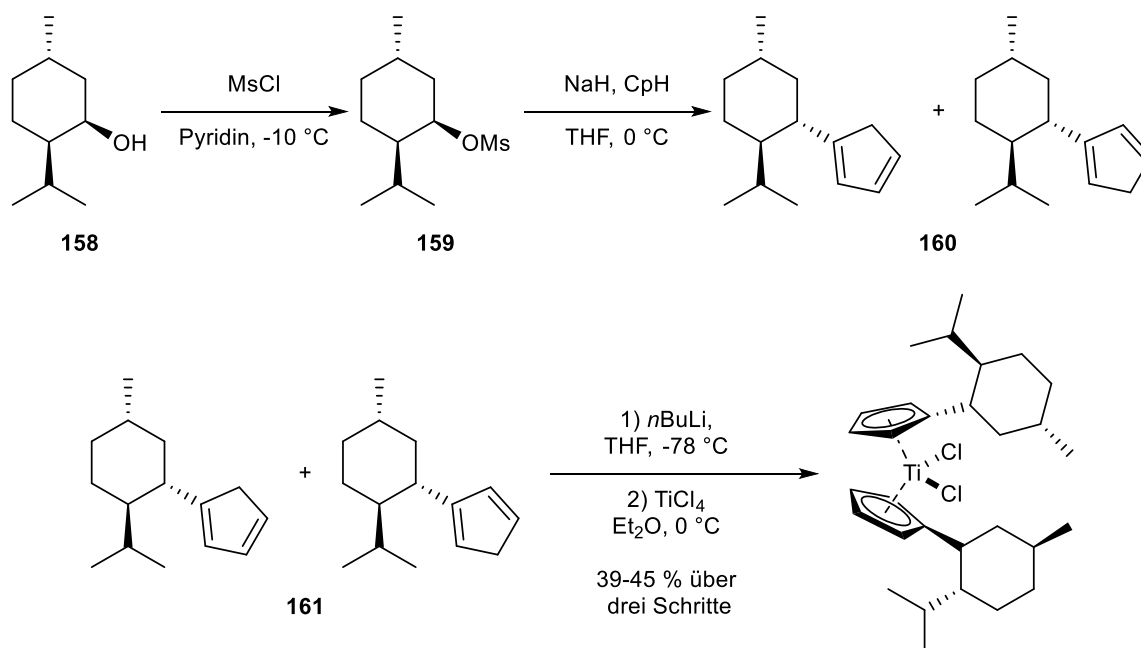


Abbildung 79: Synthese des *Kagan*-Komplexes.^[176,194]

Nach der Inversion zu **158** wird dieses mesyliert (**159**) und anschließend in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ mit Natriumcyclopentadienid substituiert. Das erhaltene Regioisomerengemisch **160** wird anschließend metalliert und der *D-Kagan* kann mit 39 % über die gesamte Sequenz erhalten werden. Die Synthese des *L-Kagan* verläuft analog, wobei von kommerziell erhältlichem *D*-Neomenthol ausgegangen werden kann und somit keine Inversion von Nöten ist. Die Synthese ergibt *L-Kagan* mit 45 % Ausbeute. Durch die Homotopie der Liganden und der Verfügbarkeit von enantiomerenreinen Menthol als Ausgangsstoff ist die Synthese für jedes Enantiomer vergleichsweise einfach. Die Synthesesequenz muss für das jeweilige Enantiomer wiederholt werden.

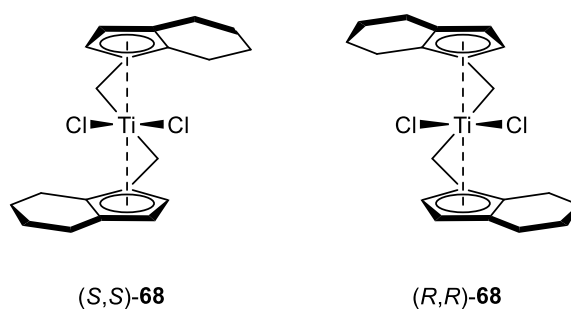


Abbildung 80: Beide Enantiomere des *Brintzinger*-(ebthi)TiCl₂-Komplex **68**.

In Tabelle 4 wurde auch der *Brintzinger*-(ebthi)TiCl₂-Komplex **68** vorgestellt. Die Verbrückung der zwei substituierten Tetrahydroinden-Liganden schränkt dabei die Rotation um die $\text{Ti-C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Achse ein. Diese Hinderung führt zu einer rigiden Anordnung der Liganden um das Ti-Zentrum und der Ausbildung einer planaren Chiralität (Abbildung 80). Diese Art von Ligand gehört zu der Gruppe der „privilegierten Liganden“.^[199] Neben dem Komplex **68** werden auch

andere Metallkomplexe mit anderen Substituenten und Brückenstrukturen unter dem Präfix *ansa* (lat.: Henkel) zusammengefasst.

Die Rigidität von *ansa*-Titanokomplexen macht diese zu interessanten Werkzeugen bei stereoselektiven Reaktionen und wurde auch schon in verschiedenen Reaktionen verwendet.^[200] Ein Beispiel dazu ist die stereoselektive Crotylierung von Aldehyden unter Verwendung von **68**. Diese von *Collins et al.* entwickelte Reaktion ist in Abbildung 81 dargestellt.^[201]

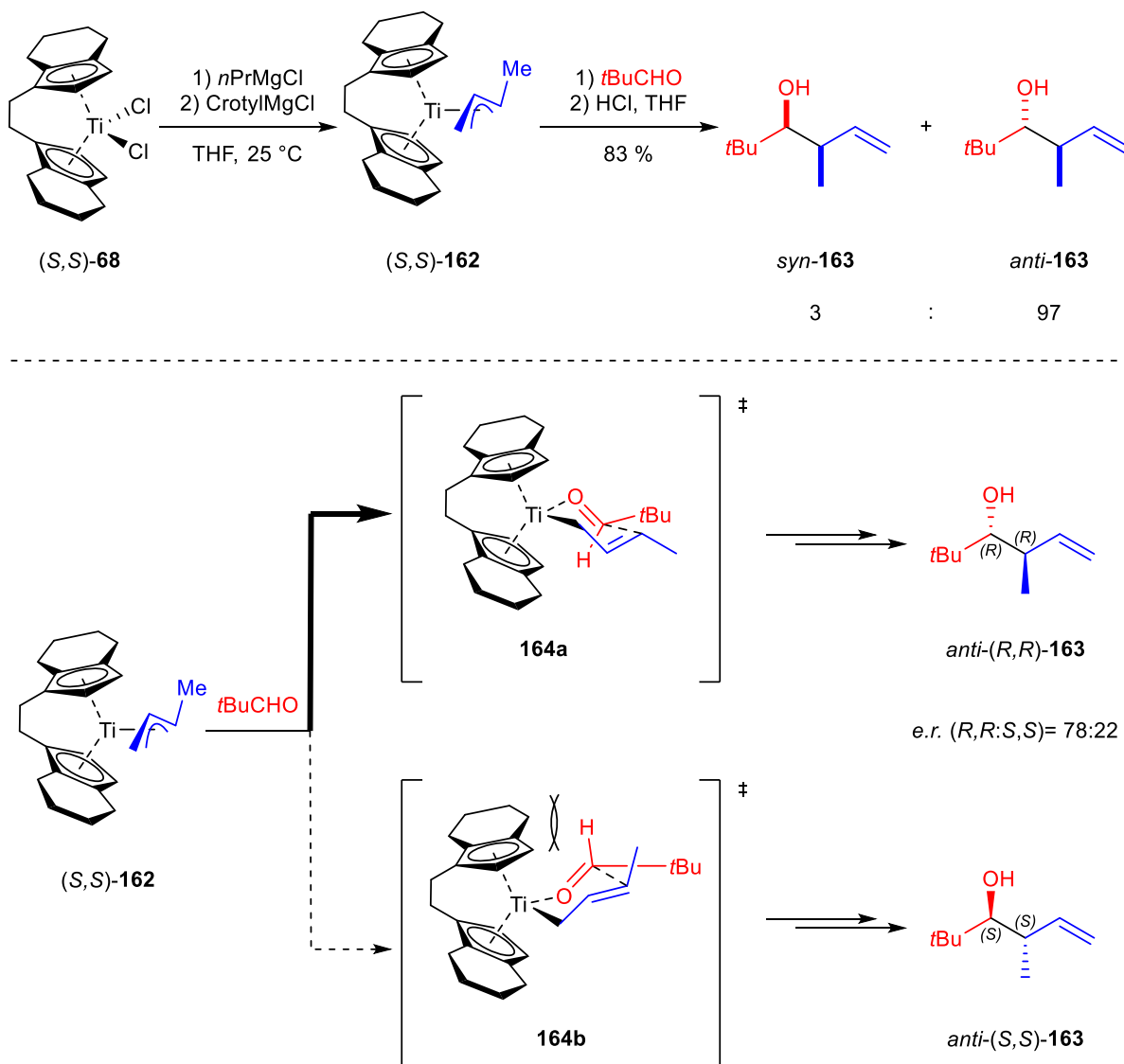


Abbildung 81: Addition von Pivaldehyd an **(S,S)-66**.^[201]

Im ersten Schritt wird *n*Propylmagnesiumchlorid gefolgt von Crotylmagnesiumchlorid zu **(S,S)-68** gegeben, wodurch sich der π -Allyl-Titanocenkomplex **(S,S)-162** bildet. Anschließend wird Pivaldehyd (*t*BuCHO) stereoselektiv mit 83 % Ausbeute crotyliert. Die Aufarbeitung ergibt eine exzellente Diastereoselektivität **syn-163**/**anti-163** von 3:97. Jedoch ist die beobachtete Enantioselektivität mit einem *e.r.* von 78:22 nur moderat. Die beobachtete Stereoselektivität ist durch die sechsgliedrigen, sesselartigen Übergangszustände **164a** oder **164b** zu

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

erklären. In diesen nimmt die Methylgruppe des Allylsystems und die *tert*-Butylgruppe des Aldehyds die energetisch günstigere *pseudo*-äquatoriale Position ein, was zur bevorzugten Bildung des *anti*-Diastereomers führt. Im Hinblick auf die Enantioselektivität ist zu erkennen, dass in **164b** eine sterische Wechselwirkung des Tetrahydroindenliganden mit dem H-Atom des Aldehyds auftritt. Diese Wechselwirkung begünstigt einen Ablauf über den Übergangszustand **164a**. Jedoch ist diese Interaktion nicht stark genug, um einen vollständigen Ablauf über diesen Übergangszustand zu gewährleisten. Bei kleineren Substituenten anstelle der *t*Butylgruppe des Aldehyds nimmt diese sterische Wechselwirkung ab, was auch zu einer verringerten Enantio- als auch Diastereoselektivität führt. Der Einsatz des enantiomerenreinen (*S,S*)-**68** erfolgt in stöchiometrischen Mengen, was durch die aufwendige Synthese des Titankomplexes ein großer Negativpunkt ist, da vor allem die Trennung der Enantiomere sehr aufwendig und mit Ausbeutenverlusten verbunden ist.^[201] Auf die Synthese von **68** wird im Späteren genauer eingegangen.

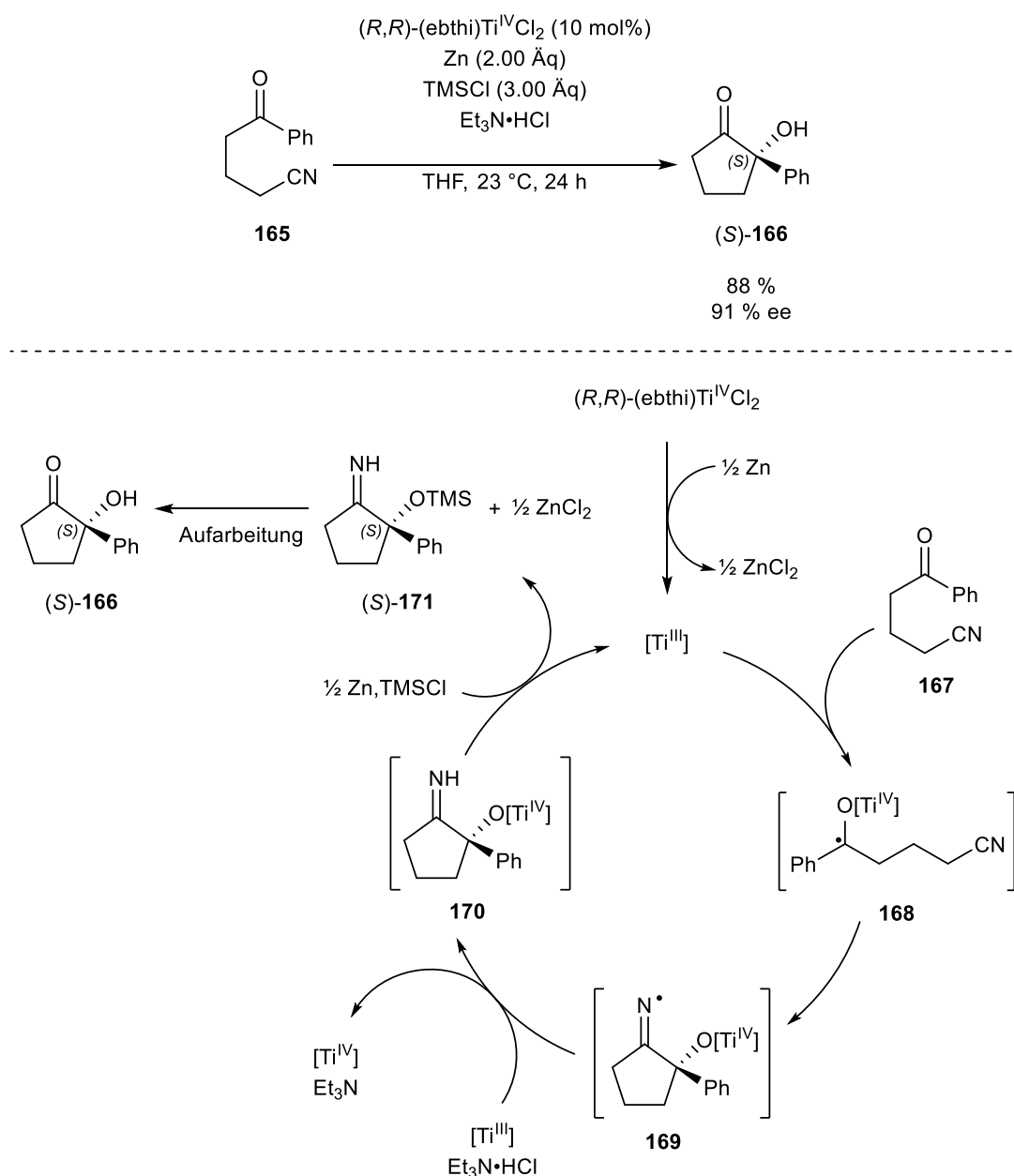


Abbildung 82: Vorgeschlagener Mechanismus der enantioselektiven radikalischen Zyklisierung von Ketonitrilen.^[118]

Streuff et al. entwickelten eine katalytische enantioselektive radikalische Zyklisierung von Ketonitrilen unter Verwendung von **68**. Im vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 82) wird zuerst durch Reduktion der aktive Katalysator $(R,R)\text{-(ebthi)Ti(III)Cl}_2$ gebildet, welcher durch Koordination und anschließender Reduktion der Carbonylgruppe von **167** durch eine Ein-Elektronenübertragung das β -Titanoxylradikal **168** bildet. Im nächsten Schritt greift das Radikal enantioselektiv auf die Nitrilgruppe in einer 5-*exo* Zyklisierung an. Das gebildete Iminradikal **169** wird anschließend durch ein zweites Äquivalent von $(R,R)\text{-(ebthi)Ti(III)Cl}$ reduziert und durch $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ zum Titanalkoholat **170** protoniert. TMSCl setzt $(S)\text{-171}$ frei, welches in der Aufarbeitung zum Produkt $(S)\text{-166}$ abreagiert. Das Produkt kann mit 88 % Ausbeute und

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

einer guten Enantioselektivität (*e.r.* = 95.5:4.5) erhalten werden. Durch erneute Zinkreduktion kann der Katalysezyklus geschlossen werden. Der angenommene Übergangszustand für den enantioselektiven Schritt ist in Abbildung 83 gezeigt.^[118]

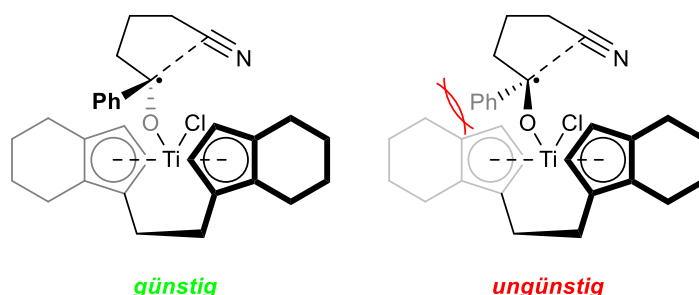


Abbildung 83: Angenommener Übergangszustand im Zyklierungsschritt.^[118]

Der angenommene Übergangszustand für den enantioselektiven Schritt ist in Abbildung 83 gezeigt. Die Ketogruppe ordnet sich so an, dass die sterische Interaktion mit dem Cyclohexylrest des Liganden am Titanocen minimiert wird.^[118]

Die Synthese von *ansa*-Titanocenen ist durch ihre Bedeutung für die Polymerchemie und asymmetrische Katalyse sehr wichtig. Im Folgenden soll es um die Synthese von *ansa*-Titanocenen mit Kohlenstoffbrücken gehen. Zur Darstellung von *ansa*-Titanocenen haben sich drei Hauptsynthesestrategien etabliert. In der ersten und häufigsten Methode erfolgt zuerst die Verknüpfung der Cyclopentadienderivate miteinander, dann die Deprotonierung und zum Schluss die Metallierung. In der zweiten Variante wird zuerst der unverbrückte Titanocenkomplex gebildet und anschließend entweder durch [2+2]-Zykloaddition, Olefinmetathese oder der *Mannich*-Reaktion verbrückt. In der dritten Route werden in einer reduktiven Dimerisierung meistens Fulvene mit Natrium, Magnesium oder Calcium reduziert und in einer anschließenden Transmetallierung zum Titanocen umgesetzt. Die reduktive Dimerisierung und Metallierung kann auch in einem Schritt durch den Einsatz von TiCl_2 erfolgen.^[202]

Als Beispiel für eine Synthese eines *ansa*-Titanocens ist die Synthese von (*S,S*)-**68** in Abbildung 84 dargestellt. Die Route folgt der ersten oben genannten Synthesestrategie.^[113,202,203]

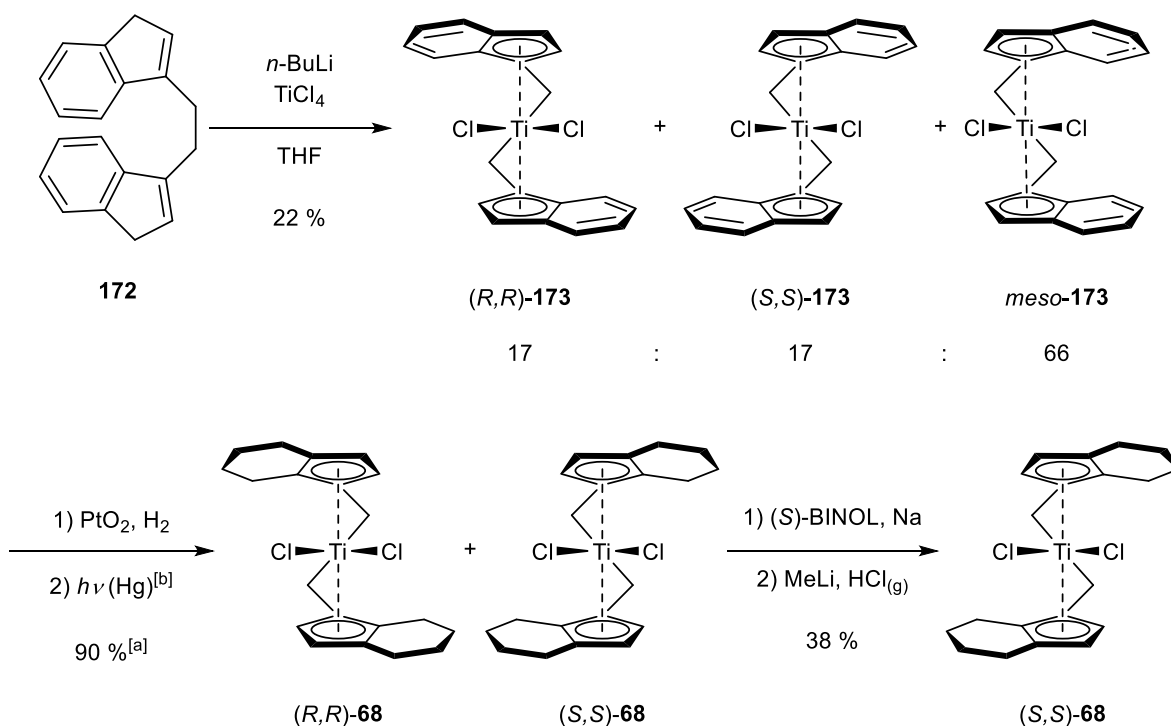


Abbildung 84: Syntheseroute des *ansa*-Titanocens (*S,S*)-**68**. ^[a] Ausbeute des Diastereomeren-gemisches; ^[b] Keine Ausbeute angegeben für den Schritt der Bestrahlung.^[113,202,203]

Die von *Brintzinger et al.* entwickelte Syntheseroute für enantiomerenreine (ebthi)- TiCl_2 -Komplexe startet mit der doppelten Deprotonierung von Bis(indenyl)ethan **172**, welches durch eine zweifache $\text{S}_{\text{N}}2$ aus Inden und 1,2-Dibromethan hergestellt wird. Die anschließende Metallierung mit TiCl_4 wird unter *pseudo*-Hochverdünnung durchgeführt, um eine intermolekulare Polymerisation durch die Metallierung zu reduzieren. Der enantiotope Ligand bildet in diesem Schritt drei verschiedene Diastereomere. Neben den gewünschten chiralen Komplexen C_2 -symmetrischen Komplexen (*R,R*)-**173** und (*S,S*)-**173** bildet sich als Hauptprodukt *meso*-**173**. Die Ausbeute der Metallierung beträgt nur 22 %.

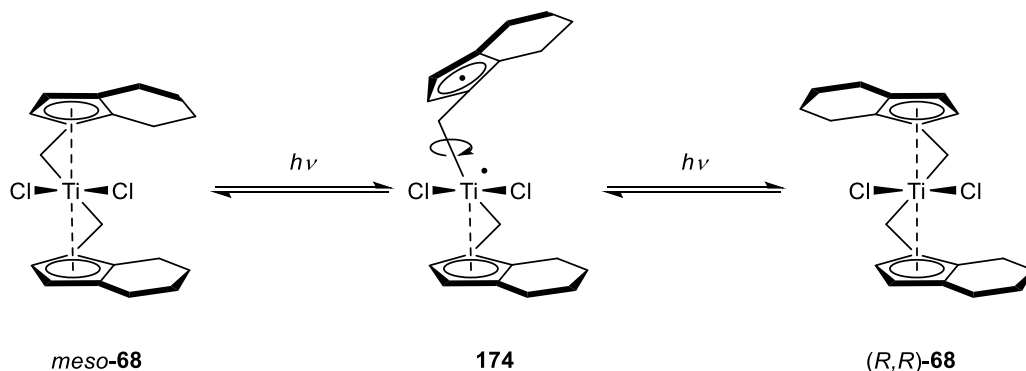


Abbildung 85: Photolytische Umwandlung des *meso*-**68** in das (*R,R*)-(**68**).^[204]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Partielles Hydrieren ergibt das Diastereomerengemisch von **68** mit 90 % Ausbeute, wobei die *meso*-Verbindung als Hauptprodukt gebildet wird. Durch mehrfaches Umkristallisieren kann die *meso*-Verbindung vom Racemat abgetrennt werden, da das Racemat einfacher auskristallisiert. *Meso*-**68** kann jedoch durch Bestrahlung mit Licht durch photolytische Spaltung der Cp-Ti-Bindung und Ringflip (**174**) zur racemischen Form isomerisieren und kann ebenfalls durch das Auskristallisieren abgetrennt werden (Abbildung 85).^[204] Zur Racematspaltung wird das Racemat mit enantiomerenreinen (*S*)-BINOL und Natrium umgesetzt, wobei sich bevorzugt das (*S,S*)-(ebthi)Ti[(*S*)-BINOLat] bildet. Durch chromatographische Trennung bei niedrigen Temperaturen und Abspaltung des BINOLats durch Umsetzung mit Methyllithium und Chlorwasserstoff und wird das enantiomerenreine (*S,S*)-**68** mit 77 % erhalten. Das zuvor säulenchromatographisch abgetrennte (*R,R*)-**68** wird jedoch durch diesen Schritt nur eine mäßige optische Reinheit von 75 %.

Trotz der hohen Signifikanz der *ansa*-Komplexe steht dem eine aufwendige Synthese mit gravierenden Nachteilen gegenüber. Durch den enantiotopen Liganden wird ein Produktgemisch aus drei verschiedenen Diastereomeren in schlechten Ausbeuten gewonnen, wobei die gewünschten chiralen Komplexe nur als Nebenprodukte anfallen. Durch Licht und Photoisomerisierung kann zwar der *meso*-Komplex zum Racemat umgewandelt und so die Ausbeute verbessert werden, jedoch kann ebenso die enantiomerenreine Form zum Racemat zurückisomerisieren. Der letzte Schritt der Racematspaltung ergibt routenbedingt eine Ausbeutenreduzierung des gewünschten Isomers auf maximal 50 %. Das Enantiomer wird optisch minderwertiges erhalten.^[202,205]

Es gibt allerdings neue Ansätze zur Verbesserung der Diastereoselektivitäten im Metallierungsschritt. *Streuff et al.* entwickelten eine neue Syntheseroute, bei der der (ebthi)-Ligand (**176**) zuerst aus dem Weinrebamid **175** aufgebaut wird und im Anschluss metalliert wird. Diese Route verhindert π -stacking und führt zu einer Diastereoselektivität von *rac:meso* von 5.0-6.7:1.^[206]

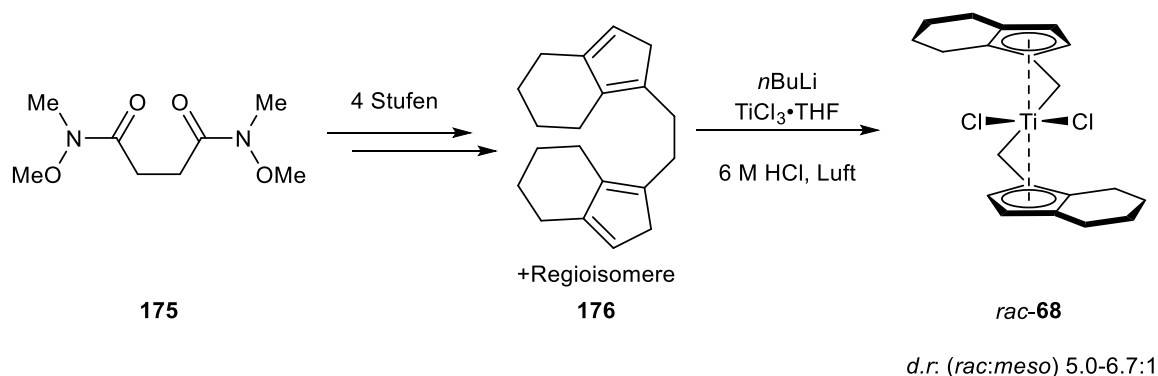


Abbildung 86: Verbesserte Diastereoselektivität der Metallierung nach *Streuff et al.*^[206]

Diese Route birgt eine gewisse Modularität des Liganden und wird in einer vierstufigen Synthese dargestellt.^[206] Diese Route verbessert merklich die Diastereoselektivität zugunsten des *rac*-(*etbhi*)TiCl₂. Jedoch müssen die Diastereomere immer noch getrennt und das Racemat gespalten werden. *Buchwald et al.* entwickelten eine Methode, um beide Enantiomere in hohen optischen Reinheiten zu erhalten. Die Verbesserung der optischen Reinheit führt aber bei dieser Methode zur Verringerung der Ausbeute auf 33-34%.^[207]

4.4 Enantio- und diastereomerenreine Titanocene durch dynamische Konformationshinderung

4.4.1 Konformere einheitlich substituierter Titanocendichloride

Ansa-Titanocene erhalten ihre Stereoinformation durch die Verbrückung der Cp-Liganden und der dadurch hervorgerufenen Hinderung der Rotation um die Ti-C₅H₄R-Bindung. Andere Möglichkeiten, die die aufwendige Synthese und Racematspaltung umgehen, sind daher sehr attraktiv. Der neue Ansatzpunkt, der in dieser Arbeit vorgestellt werden soll, basiert auf synthetisch einfach zugänglichen substituierten Titanocenen.

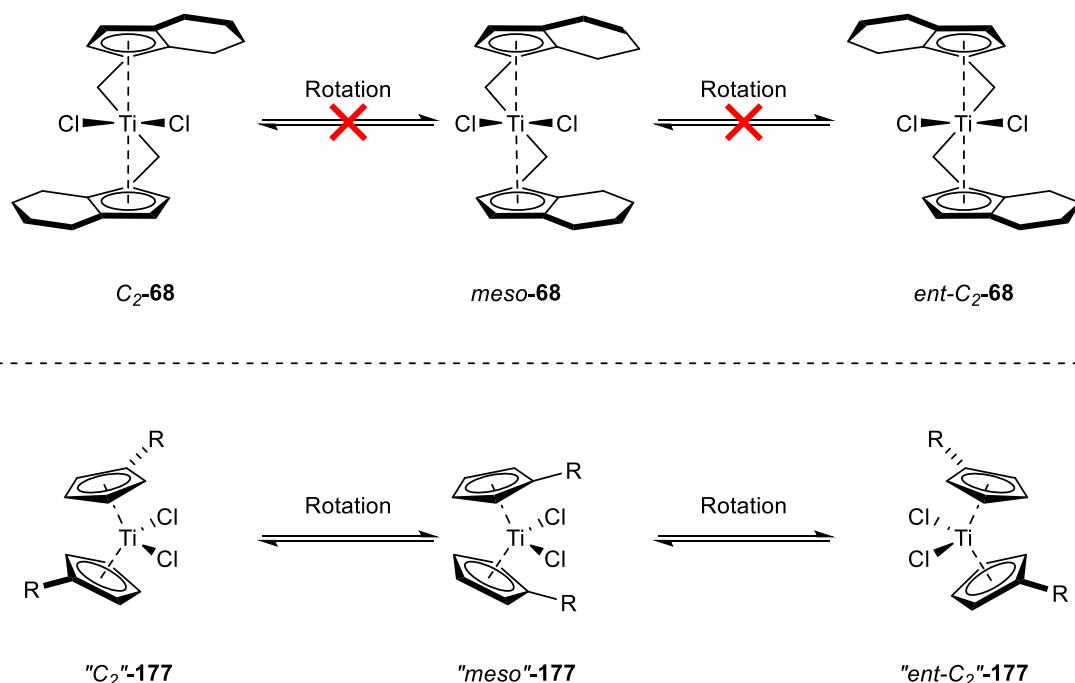


Abbildung 87: Rotationsgehinderte *ansa*- und frei rotierende substituierte Titanocene.

Substituierte Titanocene sind nicht verbrückt und durch die freie Rotation können verschiedene Konformere beziehungsweise Stereoisomere ineinander überführt werden. Dadurch sind

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

die Liganden im Mittel homotop und der Komplex ist achiral. Zur genaueren Untersuchung werden zunächst die Kristallstrukturen von ein einigen einheitlich substituierten Titanocendichloriden betrachtet.^[208–211]

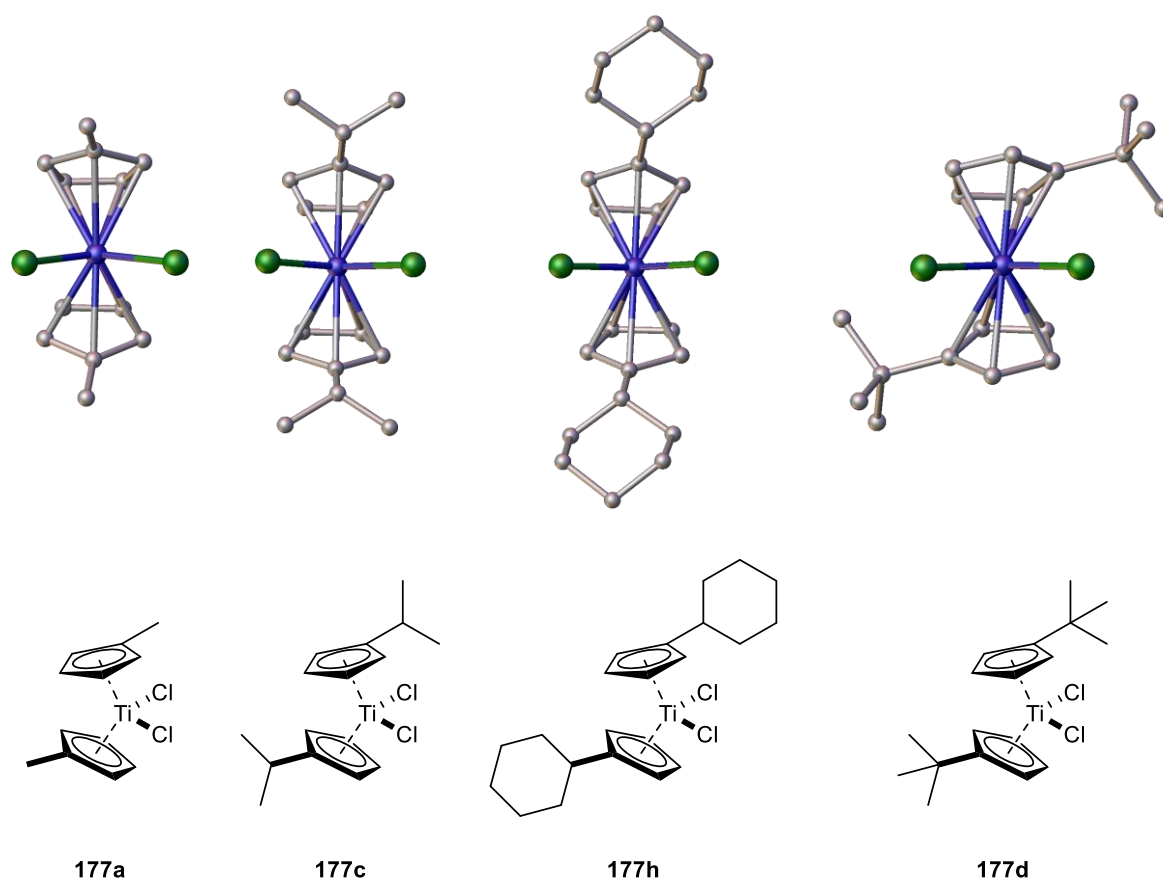


Abbildung 88: Kristallstrukturen von substituierten Titanocendichloriden.^[208–212]

Aus dem Vergleich der Kristallstrukturen der Methyl (**177a**), *iso*-Propyl (**177c**), Cyclohexyl (**177h**) und *tert*-Butyl (**177d**)-substituierten Titanocene in Abbildung 88 ist zu erkennen, dass bis auf das **177d** die Anordnung der Substituenten gleichartig ist. Die Cp-Substituenten richten sich zwischen den Chloridliganden parallel zueinander aus und besitzen dadurch mehrere Spiegelebenen. Diese Konformere werden als *meso*-Konformere bezeichnet. **177d** hingegen weist keine Spiegelebene auf, sondern ist C_2 -symmetrisch. Dieses C_2 -Konformer unterscheidet sich durch die Substitution am α -Kohlenstoff des Liganden. Durch den tertiären Substitutionsgrad im Vergleich zu dem primären und sekundären kommt es zur sterischen Abstoßung, was in der C_2 -symmetrischen Kristallstruktur erkennbar ist. Daraus ist zu schließen, dass die Substituenten am Cp-Liganden einen Einfluss auf die bevorzugt gebildeten Konformere haben. Es ist jedoch zu beachten, dass der Eindruck einer statischen Ausrichtung der Titanocene sich durch die Untersuchung im Kristall irreführend sein kann. Um das Verhalten und die Dynamik

in Lösung zu genauer zu untersuchen, sind DFT-Rechnungen und NMR-Studien durchgeführt worden.

Zur genaueren Untersuchung ist vor allem **177d** interessant. Durch die großen Substituenten und die im Kristall erkennbare C_2 -Symmetrie eignet sich **177d** als guter Startpunkt. In Abbildung 89 sind die von *Hilche* berechneten Konformere in Lösung gezeigt. Sieben verschiedene Konformere mit einem *Boltzmann*-Anteil von >3 % sind hierbei berechnet worden.

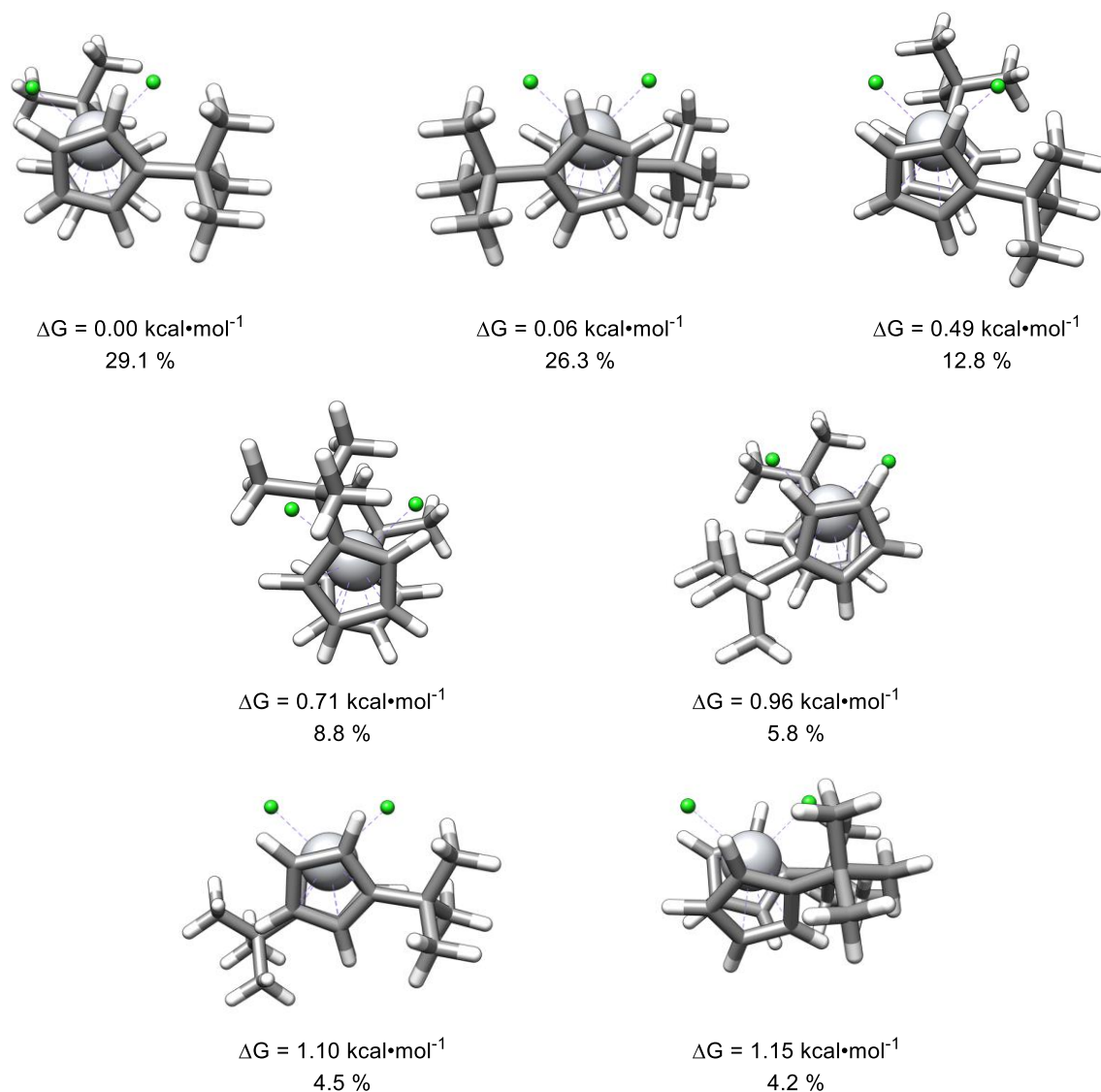


Abbildung 89: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von **177d** in THF mit mehr als 3 % *Boltzmann*-Anteil. Angegeben sind die *Gibbs*-Energien und *Boltzmann*-Gewichtungen. Suche der Konformere mittels *CREST* und *ENSO* zur Berechnung der Energien. Eingesetzte Funktionale: Präoptimierung der Geometrie durch GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie: B97-3c/def2-mTZVP[DCOSMO-RS]; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G_{solv} : COSMO-RS.^[213]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Aus den Rechnungen wird klar, dass in Lösung eine wesentlich höhere Dynamik als im Kristall vorliegt. Bei den berechneten Konformeren in Abbildung 89 ist außerdem zu erkennen, dass neben dem erwarteten C_2 -symmetrischen Konformer ein minimal energetisch niedriger liegendes Konformer mit einem gering größeren *Boltzmann*-Anteil von 29.1 % vorliegt. Bei diesem anderen Konformer ist ein Cp-Ligand um 90° verdreht und befindet sich zwischen den Chloridliganden. Da die Energien und die *Boltzmann*-Anteile nahezu identisch sind, kann angenommen werden, dass diese beiden Konformere fast barriereelos ineinander überführt werden können.

Dynamische Racemisierung wie in diesem Fall sind bereits untersucht worden.^[214] *Reetz* untersuchte die Unterscheidung und Erkennung von enantiotopen Gruppen am Beispiel des (*meso*) *cis*-1,2-Diaminocyclohexans.^[215]

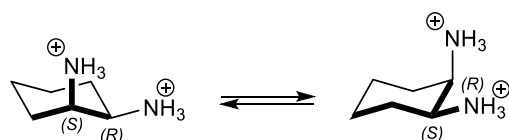


Abbildung 90: Dynamische „Racemisierung“ des protonierten *cis*-1,2-Diaminocyclohexans.^[215]

Durch Ringinversion können die beiden Enantiomere des protonierten *cis*-1,2-Diaminocyclohexan **178** in das jeweils andere überführt werden. *Reetz* konnte die Ringinversion durch Zugabe des enantiomerenreinen Kronenetherderivats **179** unterbinden.

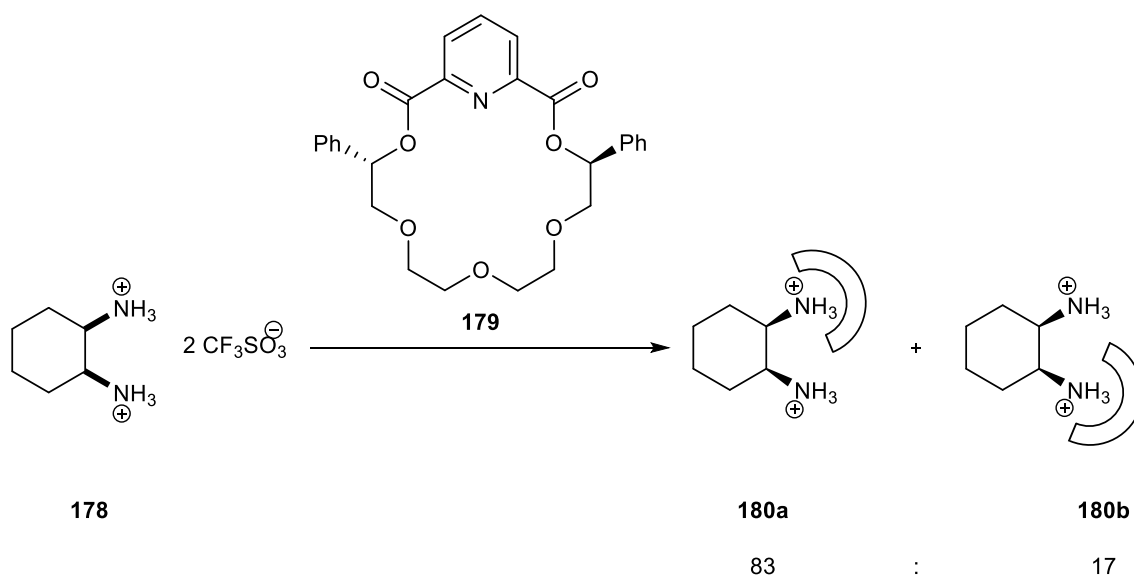


Abbildung 91: Komplexierung des *cis*-1,2-Diaminocyclohexans mit einem enantiomerenreinen Kronenether nach *Reetz et al.*^[215]

Wie in Abbildung 91 gezeigt wird selektiv eines der beiden Ammoniumionen von **178** mit dem enantiomerenreinen Kronenether **179** komplexiert. Die gebildeten diastereomeren Komplexe **180a** und **180b** werden in einem Verhältnis von 83:17 gebildet. Dieses Verhältnis kann durch Verringerung der Temperatur sogar auf 88:12 verbessert werden.

Dieses Konzept kann genutzt werden, um die Rotation am Titanocen zu verhindern, ohne dabei auf eine Verbrückung wie bei den *ansa*-Titanocenen angewiesen zu sein. Diese Rotationsblockierung muss folglich durch die Substitution des Chloridliganden gegen chiralen Gegenionen erfolgen.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.4.2 Asymmetrische gegenionengesteuerter Katalyse

Ein solches Konzept, bei dem chirale Gegenionen eingesetzt werden um enantioselektive Reaktionen durchzuführen, ist von *List et al.* beschrieben worden. In einer organokatalytischen Reaktion konnten α,β -ungesättigte Aldehyde enantioselektiv reduziert werden.^[216]

Dieses Prinzip wurde bereits auf andere Übergangsmetalle wie Fe, Au, Pd, Ir und Mn übertragen.^[217–220] In diesen asymmetrischen gegenionengesteuerten Katalysen (*engl. asymmetric counterion-directed catalysis; ACDC*) wird die Selektivität durch ein enantiomerenreines Anion an ein achirales oder prochirales kationisches Intermediat weitergegeben.

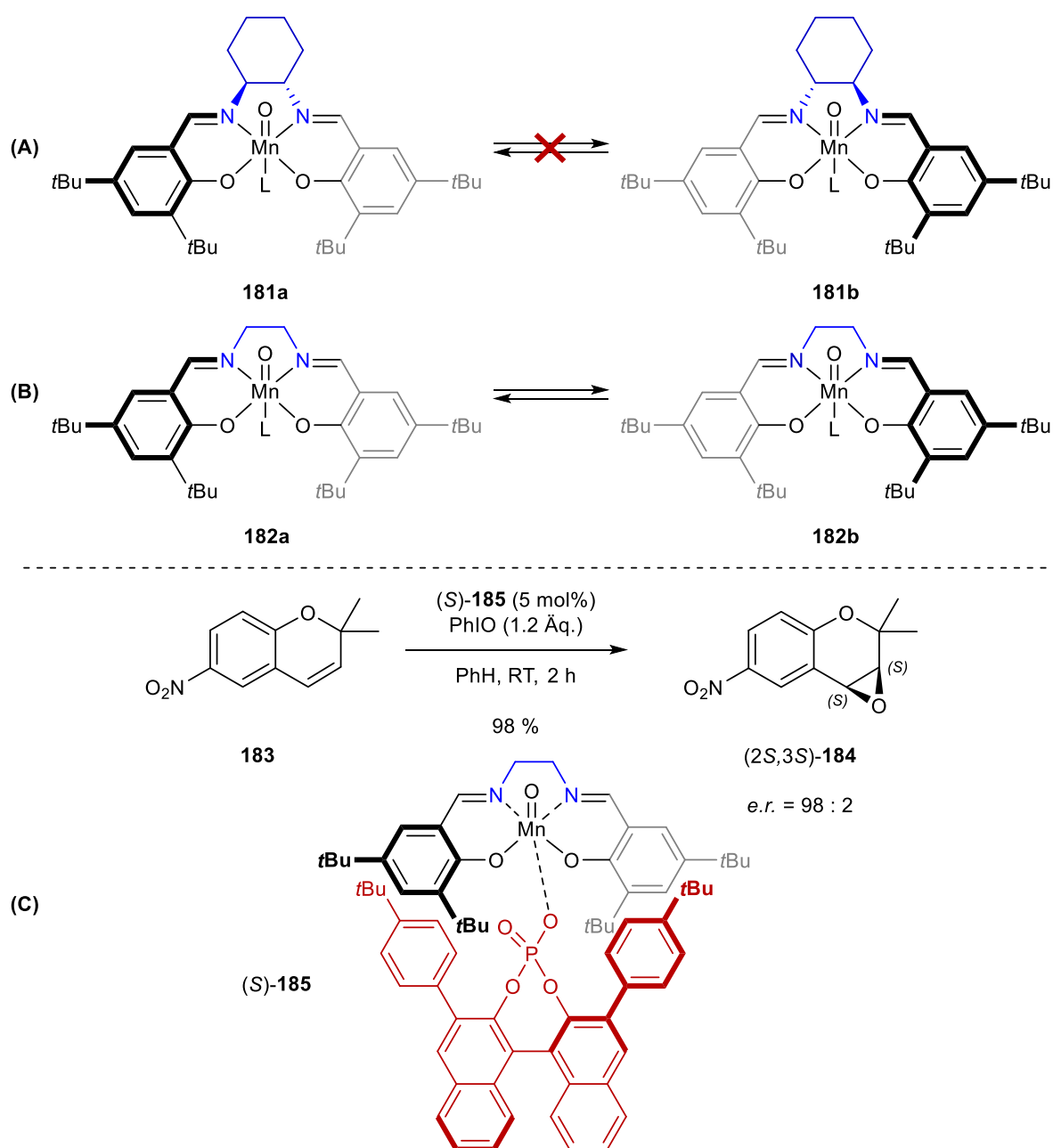


Abbildung 92: ACDC in der enantioselektiven Epoxidierung nach *List*.^[221]

Dieses Prinzip wird anhand der enantioselektiven Epoxidierung nach *List* mittels eines (salen)-Mn-Komplex und einer chiralen Phosphorsäure in Abbildung 92 gezeigt.^[221]

(Salen)-Liganden gehören zu der Klasse der privilegierten Liganden und werden erfolgreich in vielerlei Reaktionen wie der HKR (Abbildung 13) oder der *Jacobsen*-Epoxidierung eingesetzt.^[43,199] (Salen)-Komplexe wie **181** bilden helikale Chiralitäten aus. Durch den Einsatz von rigiden enantiomerenreinen Diamingerüsten wie von Cyclohexyldiaminen wird die helikale Chiralität festgesetzt und kann nicht in das andere Enantiomer überführt werden (**A**). Im Gegensatz dazu kann bei flexiblen Diamingerüsten wie bei **182** die helikale Chiralität durch Verdrehung umgekehrt werden (**B**).^[43,221]

List et al. nutzten diese dynamische Racemisierung von **182** aus, um mit Hilfe einer enantiomerenreinen BINOL-basierenden Phosphorsäure als Gegenion diese Isomerisierung zu unterbinden. Der gebildete Komplex **185** adaptiert die Stereoinformation der Phosphorsäure und kann so das substituierte Chromen **183** enantioselektiv zum Chromenepoxid (*S,S*)-**184** epoxidieren (*e.r.* = 98:2).^[221] Diese Methode umgeht die Synthese jedes einzelnen Enantiomers (wie **181a** und **181b**) und ermöglicht eine Desymmetrisierung in der letzten Stufe durch Wahl des Enantiomers der Phosphorsäure.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.4.3 Rotationshinderung durch enantiomerenreine Anionen

Eine Übertragung des Prinzips der gegenioneninduzierten Stereoselektivität der ACDC stellt eine interessante Variante dar, um analog enantiomerenreine Titanocene zu erhalten. Die Einführung enantiomerenreiner Anionen in die Peripherie von substituierten Titanocenen müsste dafür die Dynamik der Konformertransformation durch Rotationshinderung um die Ti-C₅H₄R-Achse brechen, sodass sich eine planare Chiralität ausbildet. Dazu muss der sterische Anspruch des Gegenions groß genug sein, um mit den Substituenten am Cp-Ring des Titanocens zu interagieren. Außerdem sollte das Gegenion leicht eingeführt werden und einfach zugänglich sein. Die Modifizierung von Titanocenen durch den Austausch von Chlorid gegen andere Gegenionen wie den Sulfonaten wurde bereits in Tabelle 3 vorgestellt. Unter anderen kann in einer einfachen zweistufigen Reaktion ausgehend vom Titanocendichlorid die chirale Camphersulfonsäure (*engl.: camphorsulfonic acid*; H-CSA) eingeführt werden. (+)-Camphersulfonsäure wird aus dem Naturstoff (+)-Campher, welcher ein Bestandteil des *chiral pools* ist, hergestellt.^[10]

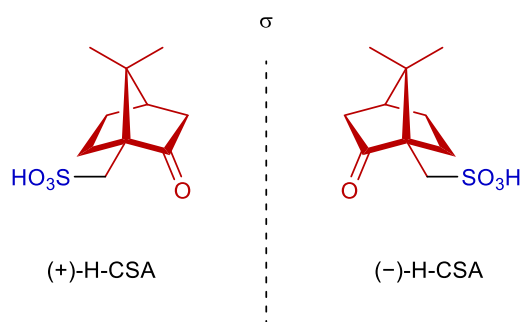


Abbildung 93: (+) und (-)-Camphorsulfonsäure (H-CSA) mit Camphereinheit (rot) Sulfonsäureinheit (blau).^[10]

Beide Enantiomere der Camphersulfonsäure sind kommerziell erhältlich und eignen sich somit als idealer Startpunkt für weitere Untersuchungen. Da die Interaktion mit den Substituenten des Cp-Liganden des Titanocens stattfinden muss, sind sterisch anspruchsvolle Gruppen ein geeigneter Startpunkt, weshalb auch hier **177d** als Ausgangspunkt gewählt wird.

Die allgemeine Reaktionsgleichung zur Darstellung von Titanocendicamphersulfonaten ist in Abbildung 94 gezeigt. Die Einführung von Camphersulfonaten (CSA) geschieht über zwei Stufen. In der ersten Stufe werden die Chloridliganden des Titanocendichlorids **177** durch Methylgruppen ersetzt (**177**). **177** ist luft- und wasserstabil, weshalb restliches Methyllithium und Lithiumchlorid durch neutral protische Aufreinigung entfernt werden kann. Nach diesem Schritt ist vor allem auf die gründliche Trocknung mit Magnesiumsulfat zu achten, um die Komplexierung im nächsten Schritt zu gewährleisten. Durch Zugabe von H-CSA wird die

Methylgruppe unter Methanevolution substituiert und das Titanocendicamphersulfonat (**187**) fällt aus der etherischen Lösung aus. Nach dem Waschen mit *n*Pentan, Et₂O und erneut *n*Pentan kann **187** abgefiltert werden.

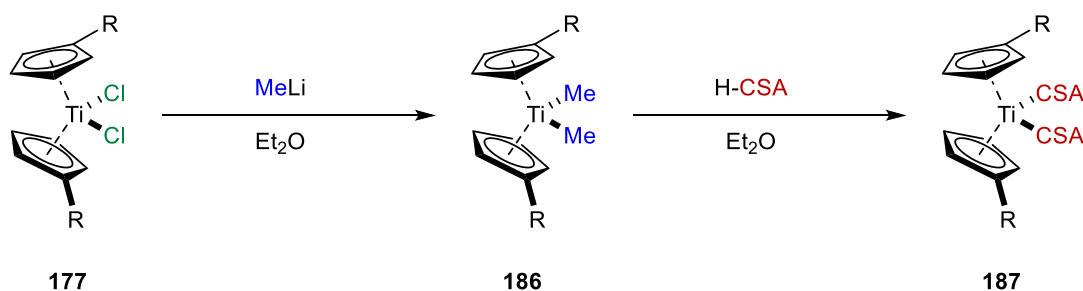


Abbildung 94: Allgemeine Syntheseroute zur Einführung von CSA an Titanocene.

In Abbildung 95 ist das Konzept der gegenionengesteuerten Deracemisierung durch Rotationshinderung durch CSA gezeigt. Während die Konformere der Titanocendichloride (oben) durch die frei drehenden Substituenten jede Symmetrie einnehmen können, soll nach Anionenaustausch (unten) mit (+)-H-CSA (rot) und (-)-H-CSA (blau) nur ein Hauptprodukt in enantiomerenreiner Form gebildet werden.

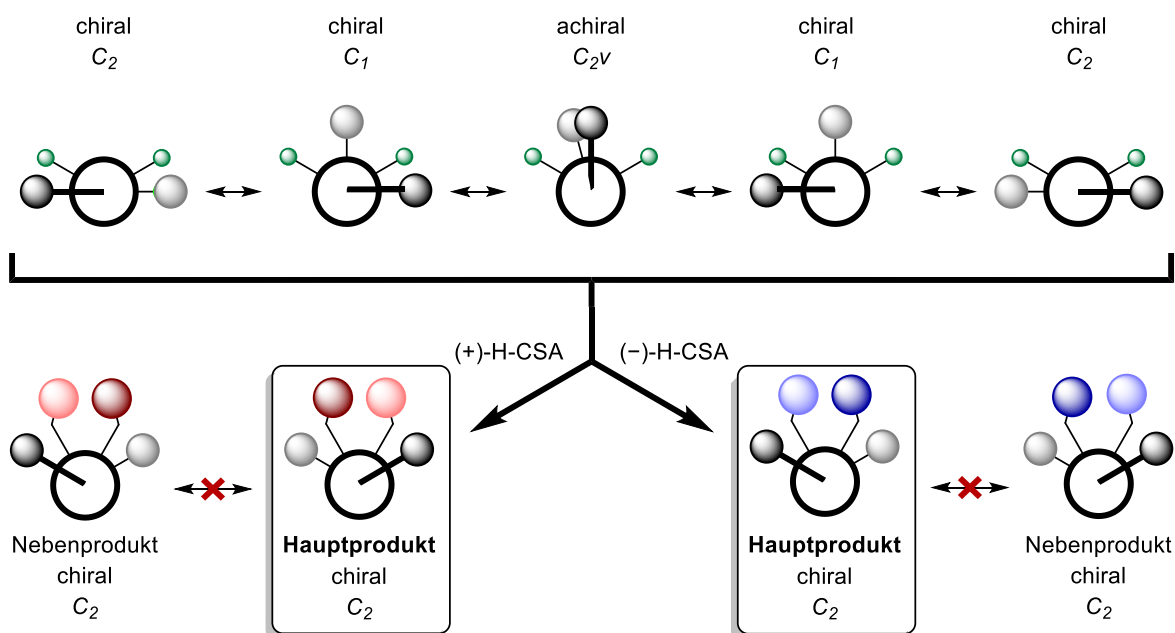


Abbildung 95: Konzept der gegenionengesteuerten Deracemisierung durch CSA.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.4.4 Strukturaufklärung der Titanocendicamphersulfonate

Zur genaueren Untersuchung kann NMR-Spektroskopie genutzt werden und mit den Ergebnissen aus Abbildung 89 verglichen werden. Durch die Anzahl an Signalen im NMR-Spektrum können Rückschlüsse auf die Dynamik der Komplexe und die daraus erkennbaren Symmetrien geschlossen werden. In Abbildung 96 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **177d** gezeigt.

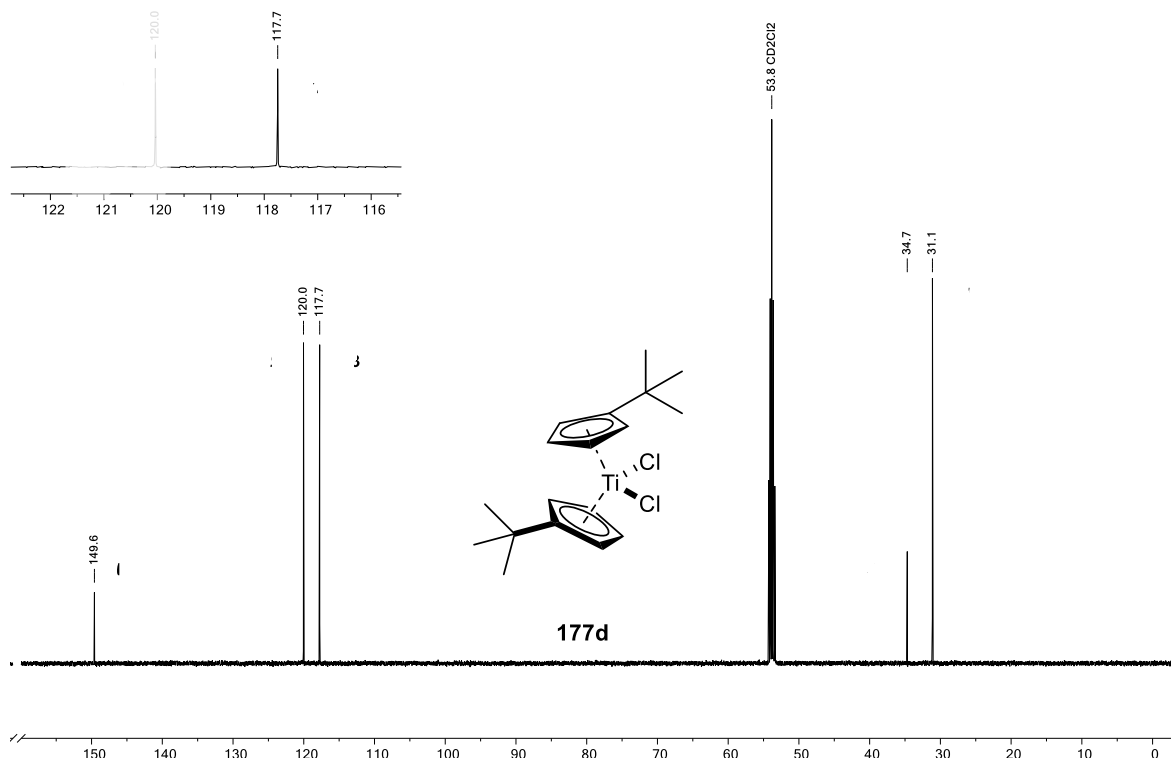


Abbildung 96: Von Weißbarth aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum von **177d**. Gemessen bei 126 MHz und Raumtemperatur in CD_2Cl_2 .^[222]

In diesem Spektrum sind nur fünf Signale zu unterscheiden, wobei vor allem die Cp-Kohlenstoffatome interessant sind. Es liegen nur drei Signalsätze für die zehn Kohlenstoffatome des Cp-Rings vor. Ein solches Ergebnis würde zu einem symmetrischen Komplex passen, bei dem ein hohes Maß an chemischer Äquivalenz der Kohlenstoffatome vorliegt. Im Gegensatz dazu müssten bei einer Unterscheidbarkeit der Konformere aus Abbildung 89 mehrere Signalsätze zu beobachten sein. Da dies nicht der Fall ist, kann angenommen werden, dass durch die schnelle Rotation um die $\text{Ti-C}_5\text{H}_4\text{R}$ -Achse die chemischen Verschiebungsunterschiede so klein sind, dass sie nicht unterschieden werden können und im Mittel gleich erscheinen. Derselbe Effekt ist auch im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen.

Um eine mögliche Koaleszenz zu beobachten und somit eine Aktivierungsenergie zwischen den Konformeren zu bestimmen, sind NMR-Messungen bei $-90\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt worden. Auch bei

niedrigen Temperaturen kann keine Signalaufspaltung detektiert werden.^[222] Das lässt schlussfolgern, dass auch bei niedrigen Temperaturen die Rotation schnell genug abläuft, um im NMR keine verschiedenen Konformere zu erkennen.

Nachdem erkenntlich ist, dass es bei **177d** zu keiner Signalaufspaltung kommt, soll anschließend der $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}((+)\text{-CSA})_2$ **(+)-187d** untersucht werden. Die Synthese verlief über die in Abbildung 94 gezeigte Route und konnte mit 66 % Ausbeute erhalten werden. Das Enantiomer $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}((-)\text{-CSA})_2$ **(-)-187d** konnte mit 69 % Ausbeute dargestellt werden. Das korrespondierende ^{13}C -NMR ist in Abbildung 97 gezeigt.

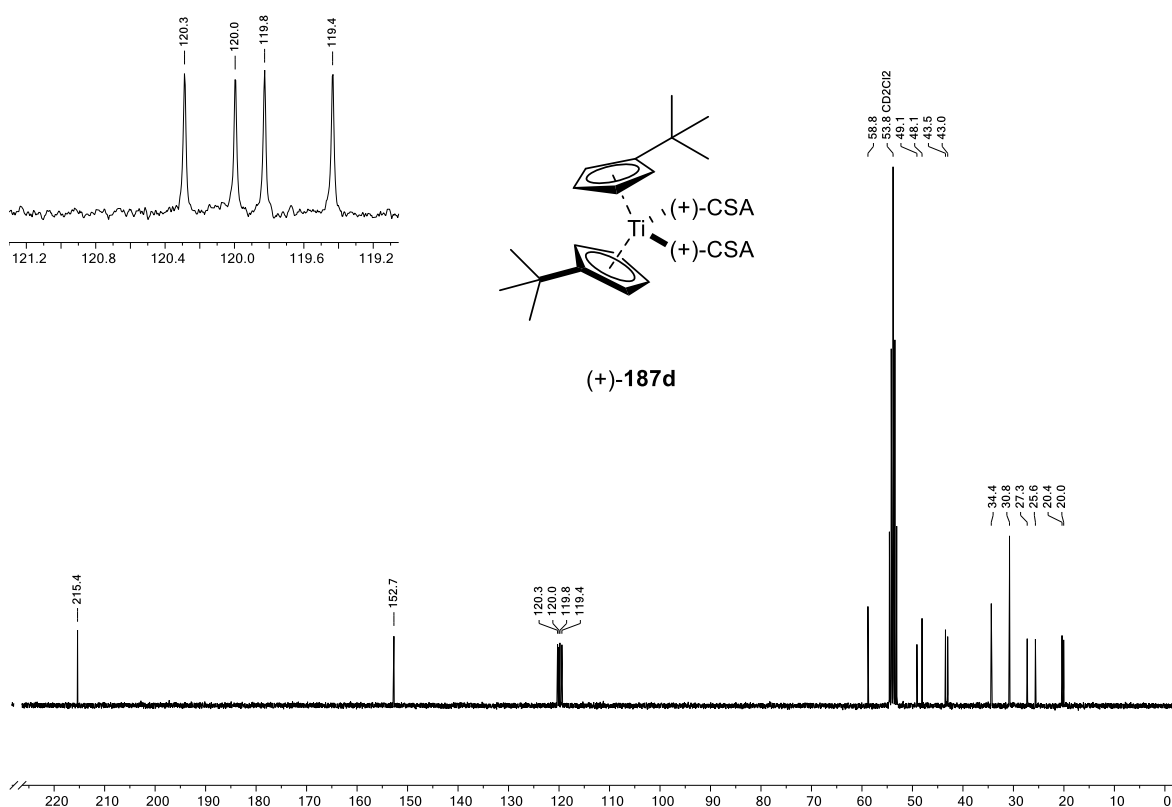


Abbildung 97: Von Weißbarth aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum von **(+)-187d**. Gemessen bei 75 MHz und Raumtemperatur in CD_2Cl_2 .^[222]

Es ist eindeutig zu erkennen, dass im Vergleich zum Spektrum aus Abbildung 96 sich die Signale aufgespalten haben und fünf unabhängige Signale zu sehen sind. Der Bereich von 120.4–119.2 ppm ist, zur besseren Darstellung, vergrößert gezeigt. Das lässt darauf schließen, dass die Cp-Kohlenstoffatome durch Rotationsinhibierung nicht mehr chemisch äquivalent sind und aufgrund der Symmetrierniedrigung einzeln vorliegen.

Um Diastereomere auszuschließen sind Untersuchungen von Titanocenkomplexen mit racemischen CSA sowie mit BINOLat als Gegenion vorgenommen worden.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

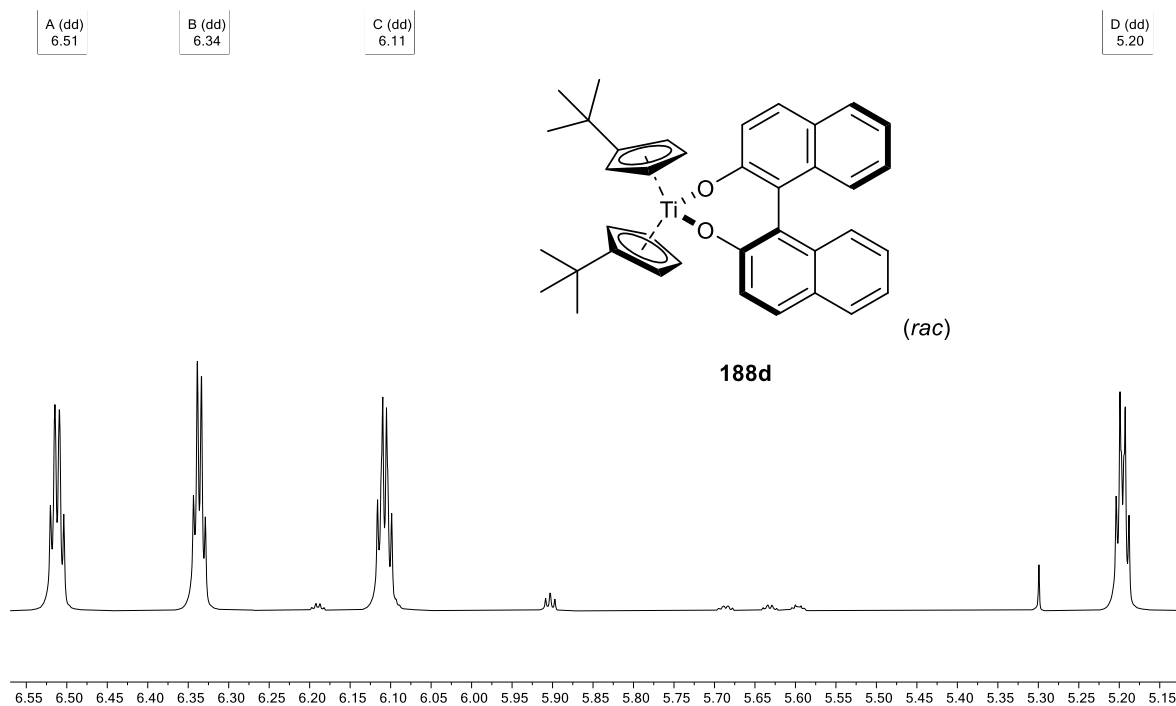
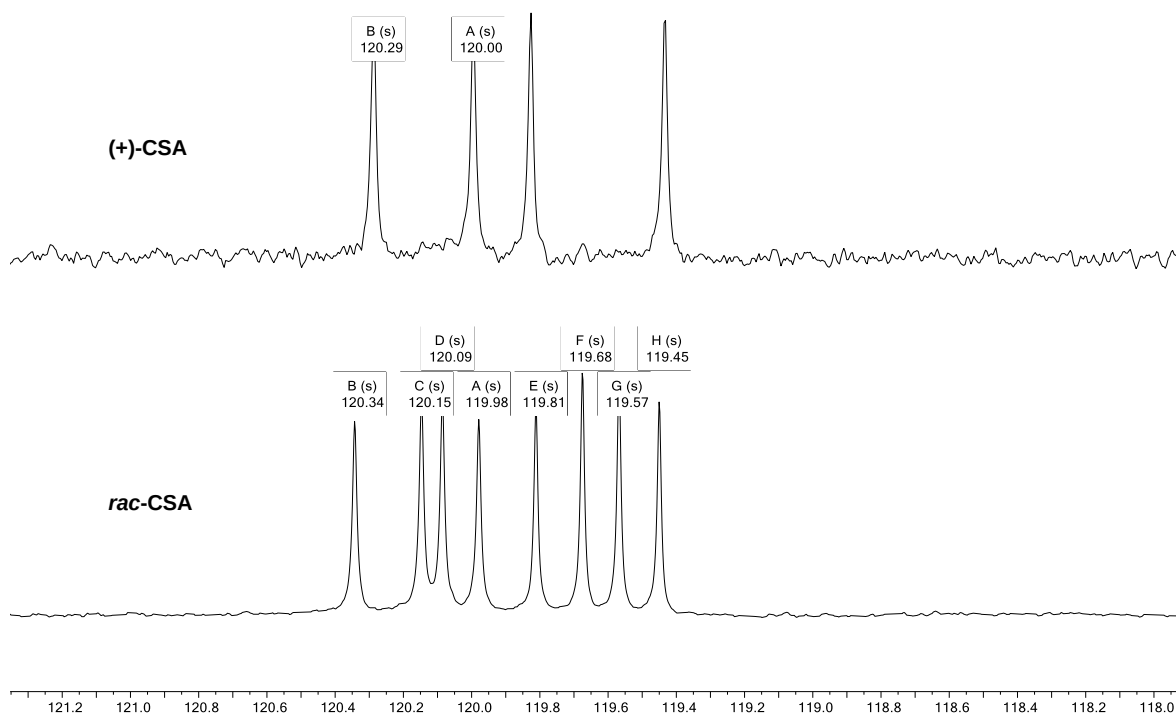


Abbildung 98: ^{13}C -NMR (+)-**187d** und (*rac*)-**187d** (oben) und ^1H -NMR von $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{rac-Binolat})$ (*rac*)-**188d** (unten).

Beim Einsatz von racemischen CSA bildet sich ein Diastereomerengemisch der Enantiomere mit dem (+/-) gemischten Titanocendicamphersulfonaten (Abbildung 98 oben), welches durch einen verdoppelten Datensatz zu sehen ist.

Andersherum, wenn racemisches bidentates BINOLat eingesetzt wird, welches keine Mischung verschiedener BINOLat-Enantiomere zulässt, eingesetzt wird, ist nur ein Signalsatz zu erkennen (Abbildung 98 unten; ^1H -NMR-Spektrum zur besseren Übersicht gewählt). Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass sich neben den Enantiomeren noch Diastereomere bilden. Das $(t\text{BuC}_5\text{H}_4)_2\text{Ti}(\text{rac-Binol})$ (*rac*)-**188d** kann in einem Schritt aus $\text{Na}_2\text{BINOLat}$ und **177d** mit einer Ausbeute von 95 % gewonnen werden.

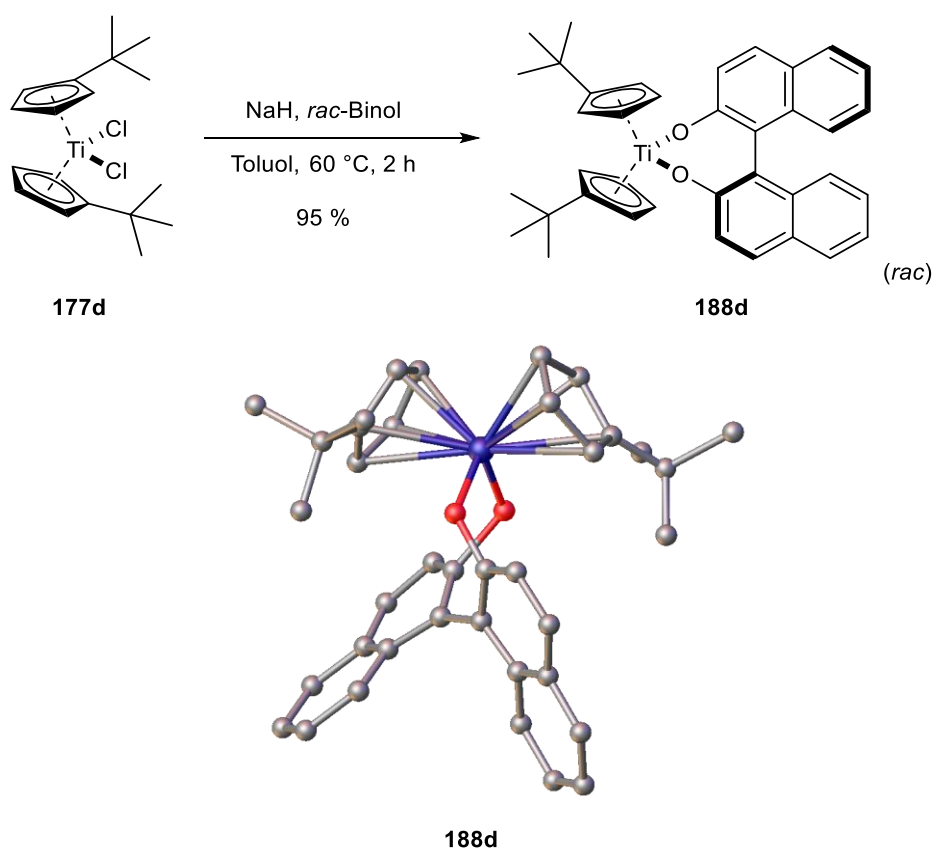


Abbildung 99: Synthese und Kristallstruktur von **188d**.

Von dem Komplex **188d** ist die Kristallstruktur erhalten worden. Die Struktur ist in dargestellt.

Der Ausschluss von Diastereomeren und die bevorzugte Bildung eines Enantiomers wird zusätzlich durch von Hilche durchgeführten DFT-Rechnungen unterstützt. Hierzu sind ebenfalls die möglichen Konformere von (+)-**187d** gesucht sowie die *Gibbs*-Energien berechnet (Abbildung 100 (A)) worden. Zusätzlich ist der Energieunterschied des durch Invertierung der *t*Bu-Gruppen gebildeten Diastereomers (+)-**187d'** berechnet (Abbildung 100 (B)). Falls nicht genauer beschrieben, werden im Folgenden die Suche der Konformere mittels *CREST* und *ENSO*

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

zur Berechnung der Energien genutzt. Eingesetzte Funktionale: Präoptimierung der Geometrie erfolgen durch GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie: B97-3c/def2-mTZVP[DCOSMO-RS]; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G_{solv} : COSMO-RS.^[213]

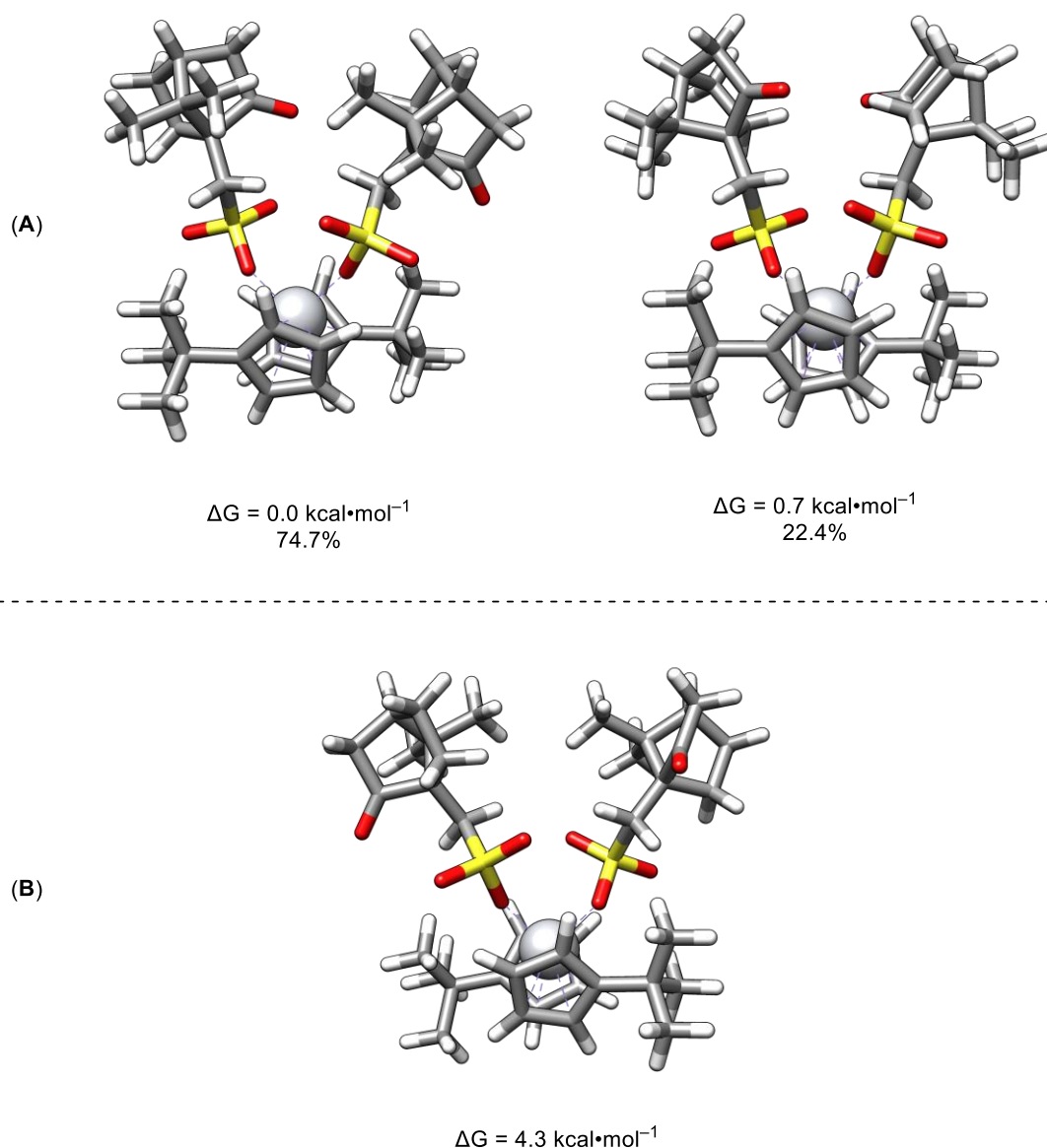


Abbildung 100: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)-**187d** in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % Boltzmann-Anteil. Angegeben sind die Gibbs-Energien und Boltzmann-Gewichtungen.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass die beiden in (A) gezeigten Konformere 97.1 % der im Suchbereich bis 2 kcal·mol⁻¹ gefundenen Konformere ausmachen. Die Konformere zeigen beide dieselbe planare Chiralität am Titanocengerüst. Lediglich ist eine Verkippung der CSA-Liganden beim weniger häufigeren Konformer (A rechts) ist zu erkennen. Zusätzlich ist die Gibbs-Energie des Diastereomers mit invertierter planarer Chiralität berechnet worden. Der

Energieunterschied beträgt $4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, was zeigt, dass **B** fast nicht gebildet wird (Boltzmann-Verteilung für **B** $<0.1\%$).

Zur Validierung der bisherigen Annahmen und Berechnungen kann mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse gezüchteter Kristallen von (+)-**187d** und (–)-**187d** kann die tatsächliche Konfiguration aufgeklärt werden.

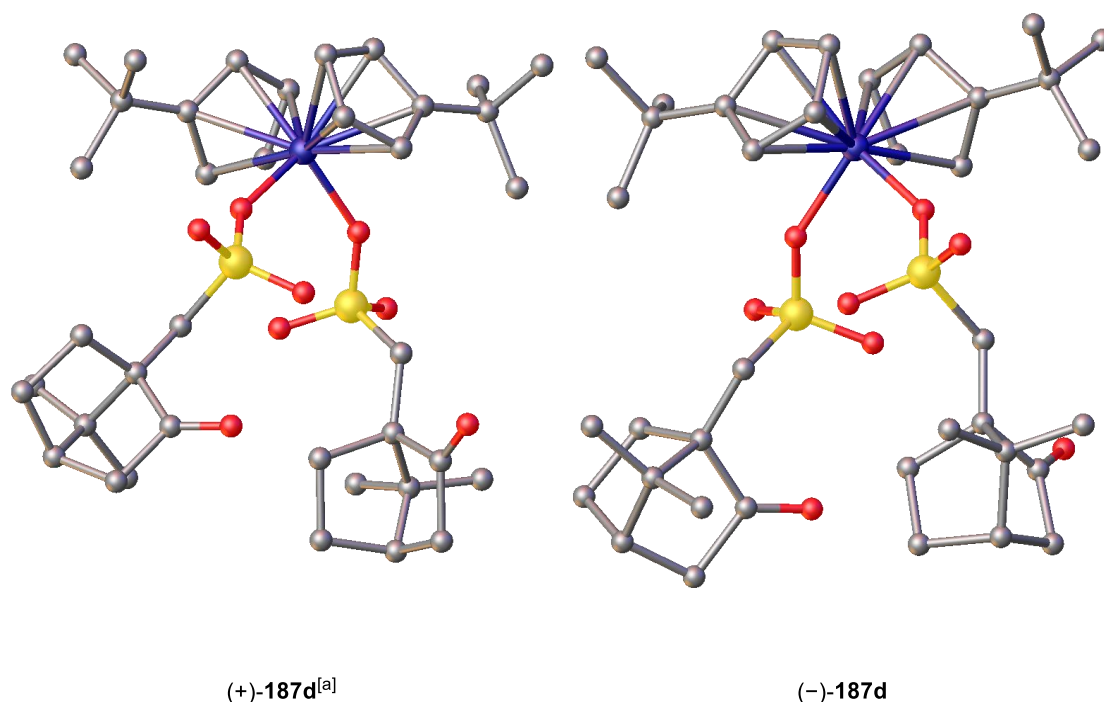


Abbildung 101: Kristallstrukturen von (+)-**187d** und (–)-**187d**. ^[a] Hergestellt von Weißbarth.^[222]

Die Kristallstrukturen von (+)-**187d** und (–)-**187d** stimmen mit den berechneten und erwarteten Strukturen überein. Es ist zu erkennen, dass sich die günstigste Form bildet. Aus den Einkristallanalysedaten geht ein niedriger *Flack*-Parameter^[223] hervor, welcher für (–)-**187d** knapp über 0 liegt und somit die absolute Konfiguration bestätigt. Der *Flack*-Parameter schätzt die absolute Konfiguration in der Einkristallstrukturanalyse ab. Werte die nahe bei 0 (oder 1) zeigen durch diesen Faktor eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass die absolute Konfiguration mit der der bestimmten Struktur übereinstimmt.^[223] Ebenfalls kann aus der geringen Restelektroendichte geschlossen werden, dass keine relevante weitere Struktur vorhanden ist, sodass auf keine signifikanten dynamischen und/oder statischen Fehlorderungen geschlossen werden kann. Durch die Abwesenheit dieser Fehlorderungen kann die Bildung anderer Komplexstrukturen ausgeschlossen werden.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.4.5 Stereoselektive Komplexbildung

Zur genaueren Untersuchung des stereoselektiven Schrittes zur Bildung von (+)-**187d** sind weitere DFT-Rechnungen von *Hilche* durchgeführt worden. Hierfür wurde die Selektivität der Zwischenstufen der Synthese untersucht. Der angenommene Ablauf der Synthese ist in Abbildung 102 dargestellt.

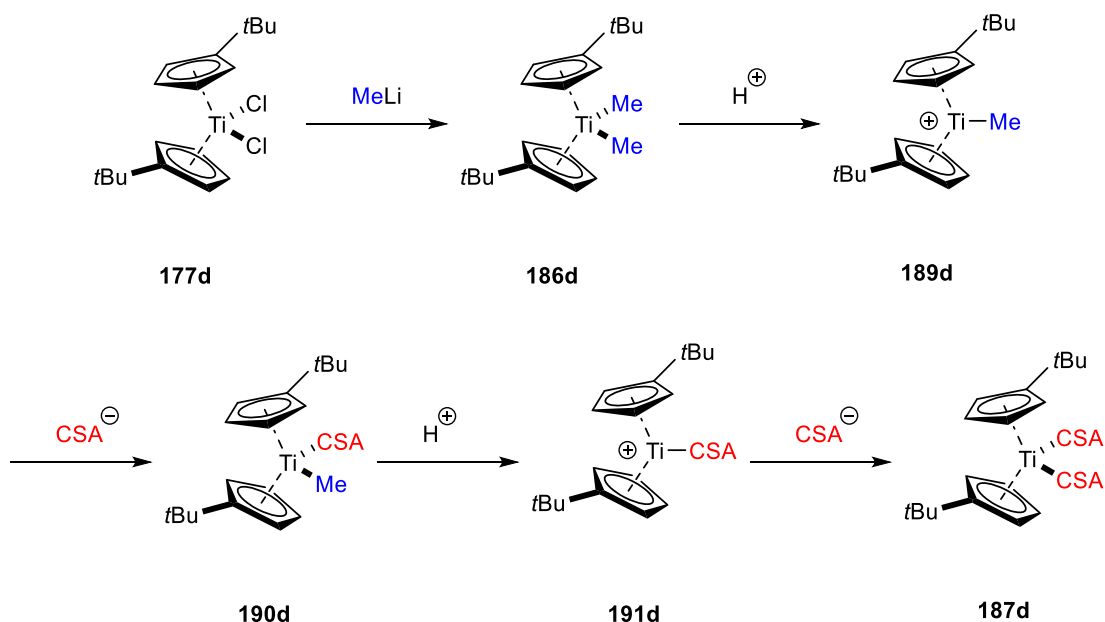


Abbildung 102: Angenommener Mechanismus der Titanocendicamphersulfonatbildung.

Die angenommene Bildung des Titanocendicamphersulfonats läuft über vier Zwischenstufen ab. Im ersten Schritt bildet sich zunächst durch Umsatz mit Methyllithium Dimethylkomplex **186d**. Nach Protonierung durch H-CSA bildet sich der kationische Komplex **189d** welcher anschließend mit dem CSA-Anion den Komplex **190d** bildet. Anschließend wiederholt sich die Protonierung der Methylgruppe durch H-CSA und erneut bildet sich ein kationischer Komplex **191d** welcher mit dem zweiten Äquivalent schlussendlich den gewünschten Komplex **187d** bildet.

Zuerst soll die Dimethylspezies **186d** untersucht werden. Die berechneten Konformere sind in Abbildung 103 abgebildet.

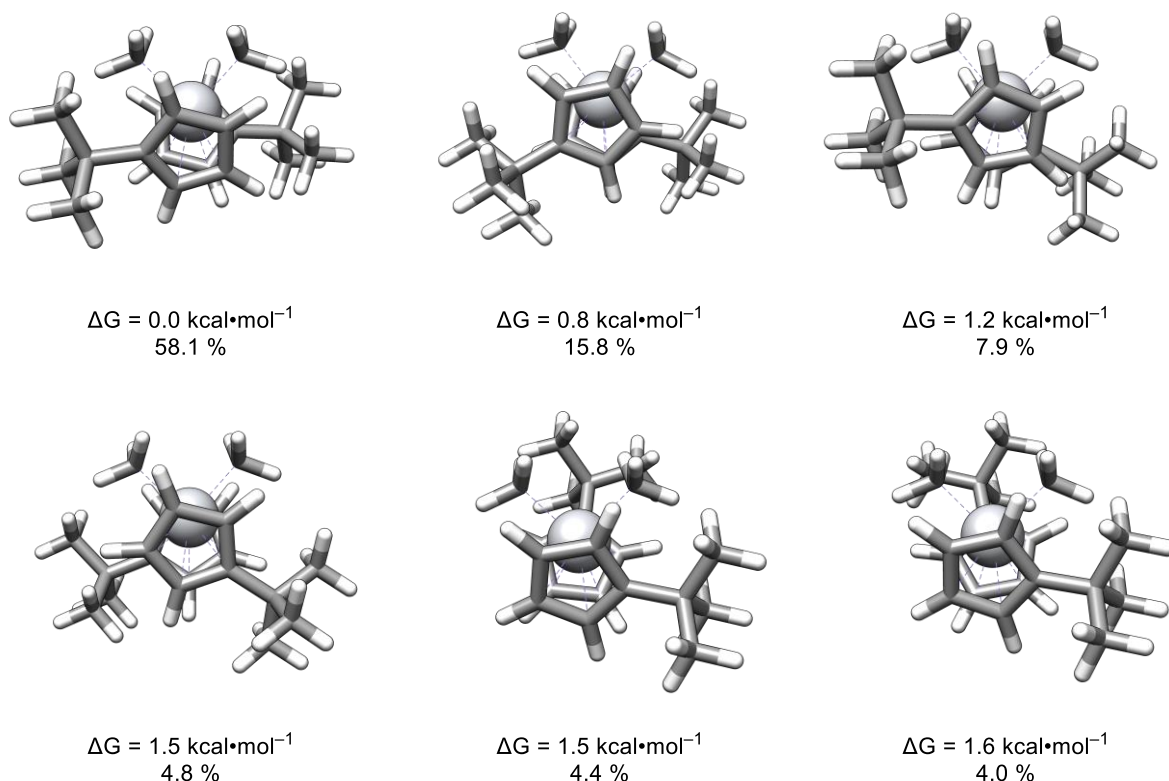


Abbildung 103: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von **186d** in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % *Boltzmann*-Anteil. Angegeben sind die *Gibbs*-Energien und *Boltzmann*-Gewichtungen.^[213]

Die sechs berechneten Konformere von **186d** sind im Energiefenster von 2 kcal·mol⁻¹ und zeigen eine Bevorzugung der *C*₂-symmetrischen Konformere. Diese machen 86.6 % des *Boltzmann*-Ensembles aus. Die Methylgruppen scheinen durch ihre Größe und stärkere Abstoßung im Vergleich zum Chlorid eine Anordnung der *t*Bu-Gruppe zwischen den Methylgruppen zu benachteiligen. Es ist jedoch immer noch eine hohe Flexibilität zu erkennen, welche darauf schließen lässt, dass die Dynamik noch nicht weit genug eingeschränkt ist, um der selektivitätsbestimmende Schritt zu sein.

Nach Protonierung eines Methylliganden durch H-CSA bildet sich die kationische Spezies **189d**. Von dieser Spezies können im 2 kcal·mol⁻¹ Suchbereich zehn verschiedene Konformere gefunden werden. Diese Konformere sind in Abbildung 104 gezeigt.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

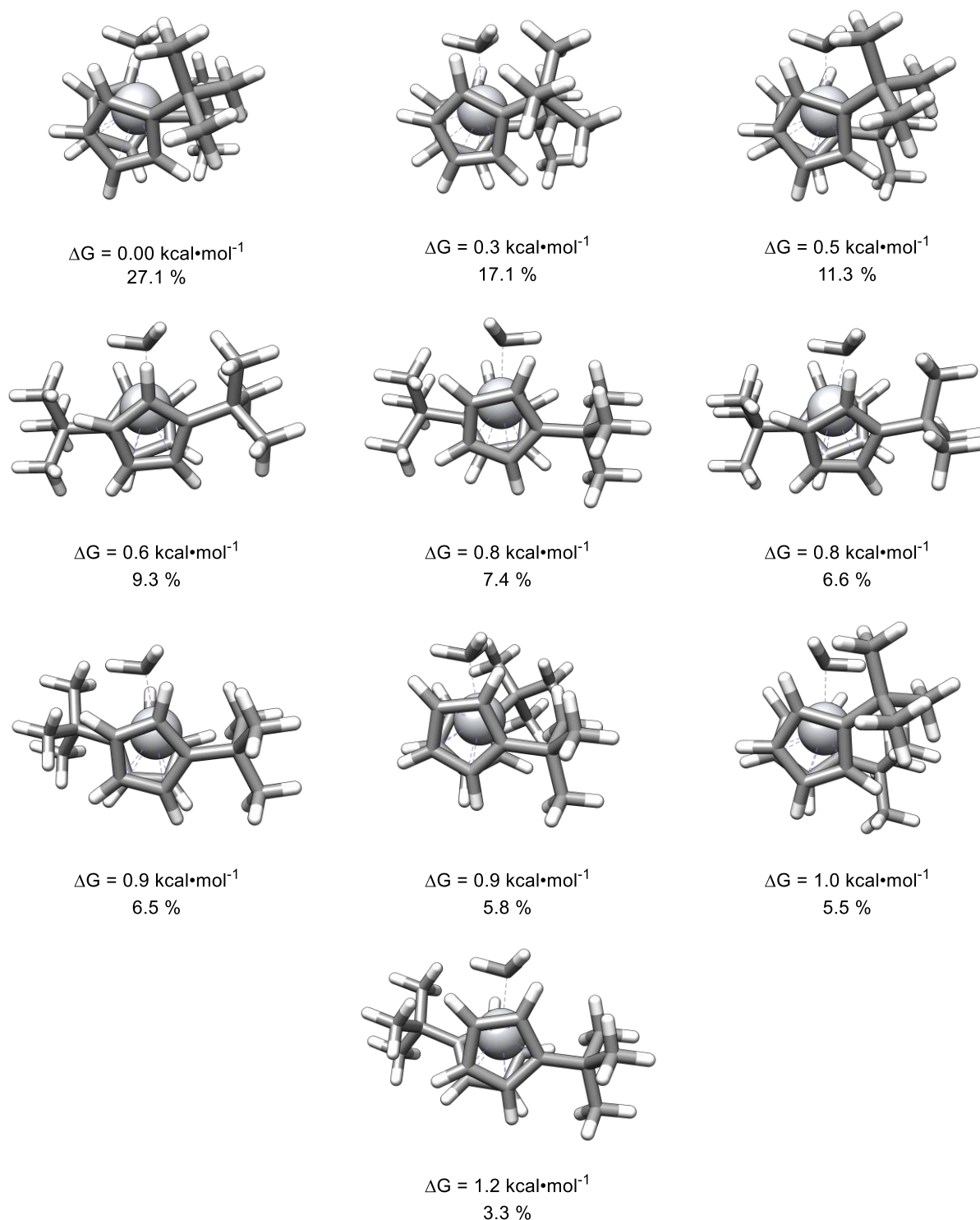


Abbildung 104: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von **189d** in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % *Boltzmann*-Anteil. Angegeben sind die *Gibbs*-Energien und *Boltzmann*-Gewichtungen.^[213]

Der Grad der Rotationsfreiheit ist durch den fehlenden Substituenten erhöht und die Nähe der Energieniveaus einiger Konformere unterstreicht diese. Interessanterweise sind die Konformere mit seitlich gerichteten Substituenten die wahrscheinlichsten und nehmen 66.8 % der *Boltzmann*-Gewichtung ein. Die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Strukturen lässt sich durch

eine Kombination von σ -Bindungsaktivierung und agostischer Wechselwirkung erklären, die zur Komplexität der Strukturvielfalt beiträgt.

Im nächsten Schritt kommt es zu Koordination des CSA-Anion an **189d**. Für den geformten (+)-**190d** können drei Konformere berechnet werden, welche in Abbildung 105 gezeigt sind.

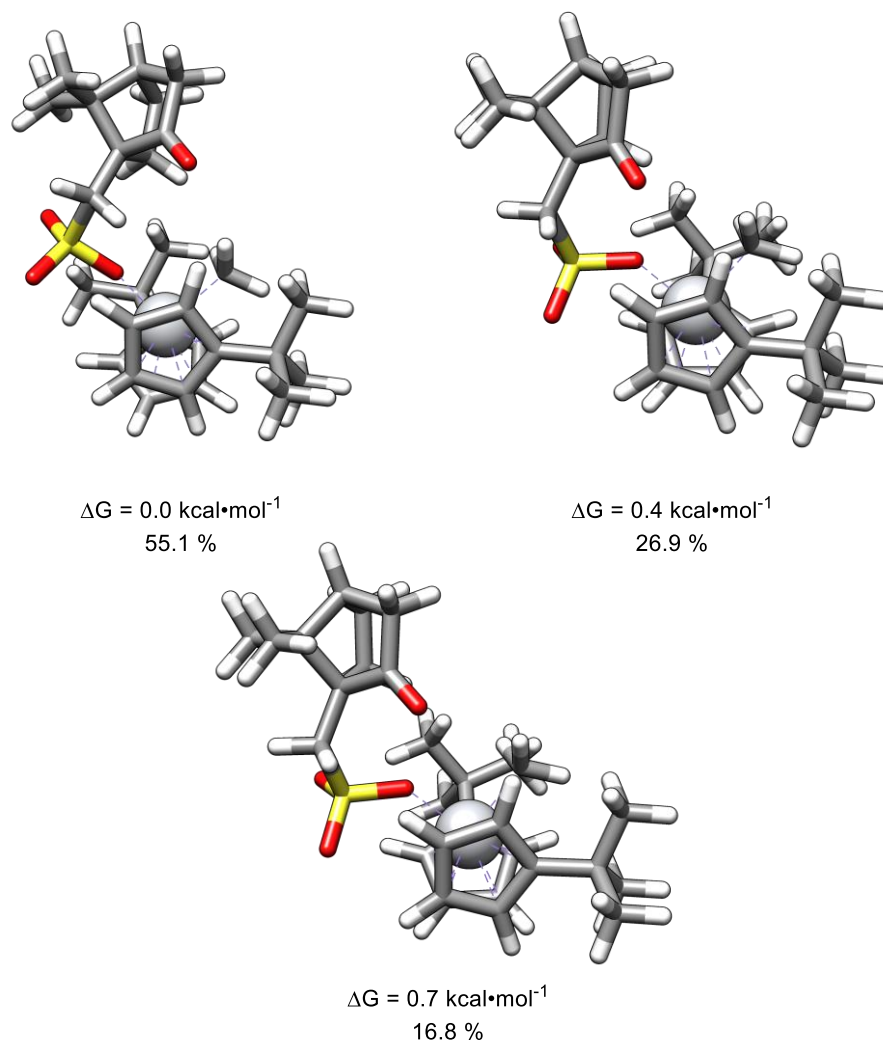


Abbildung 105: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)-**190d** in THF bei 298.15 K. Angegeben sind die *Gibbs*-Energien und *Boltzmann*-Gewichtungen.^[213]

Die dargestellten Konformere machen 98.8 % der Gewichtung aus und die Anzahl an berechneten Konformeren ist verringert. Dabei ist die Struktur mit der im Endmolekül vorhandenen Konfiguration gegenteilig mit der berechneten. Das ist durch die Größe des sterisch anspruchsvollen CSA-Ligand zu erklären, da durch deren Größe die *t*Butylgruppen samt Ringrichtung des Methylgruppen verdreht werden, wodurch die Abstoßung minimiert wird. Die Konformere zeigen zusätzlich alle kein C_2 -symmetrisches Verhalten, sodass dieser Schritt als selektivitätsbestimmend ausgeschlossen werden kann.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Das letzte Intermediat (+)-**191d** formt sich nach der Protonierung der zweiten Methylgruppe. Die Konformere sind in Abbildung 106 gezeigt.

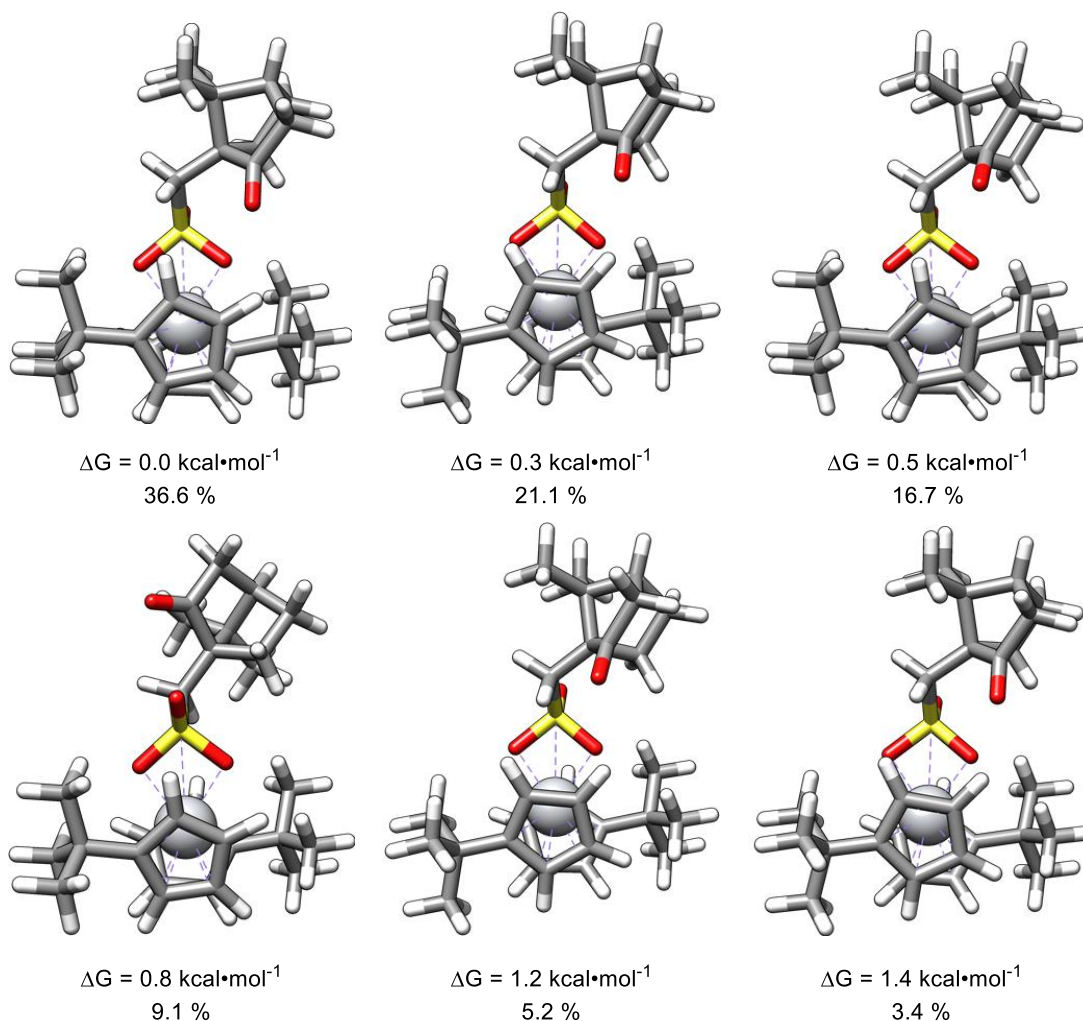


Abbildung 106: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)-**191d** in THF bei 298.15 K. Angegeben sind die *Gibbs*-Energien und *Boltzmann*-Gewichtungen.^[213]

Die Strukturen zeigen eine Ausprägung von (*pseudo*)-*C*₂-symmetrischen Konformeren, die sich hauptsächlich durch Verdrehung des *t*Bu-Restes am Cp-Ring unterscheiden. Die hier abgebildete Konfiguration ist strukturell sehr ähnlich zu der von (+)-**187d**, jedoch sind von *Hilche* in einer getrennten Rechnung auch das Diastereomer zu (+)-**191d** gerechnet worden. Dabei ergab sich eine Energiedifferenz von nur 0.2 kcal·mol⁻¹. Wie in Abbildung 100 gezeigt, beträgt die Energiedifferenz von (+)-**187d** zu seinem Diastereomer (+)-**187d'** 4.3 kcal·mol⁻¹. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass erst die Koordination des zweiten CSA der selektivitätsbestimmende Schritt ist und dass das zweite CSA-Anion essentiell für eine Konformationskontrolle ist.

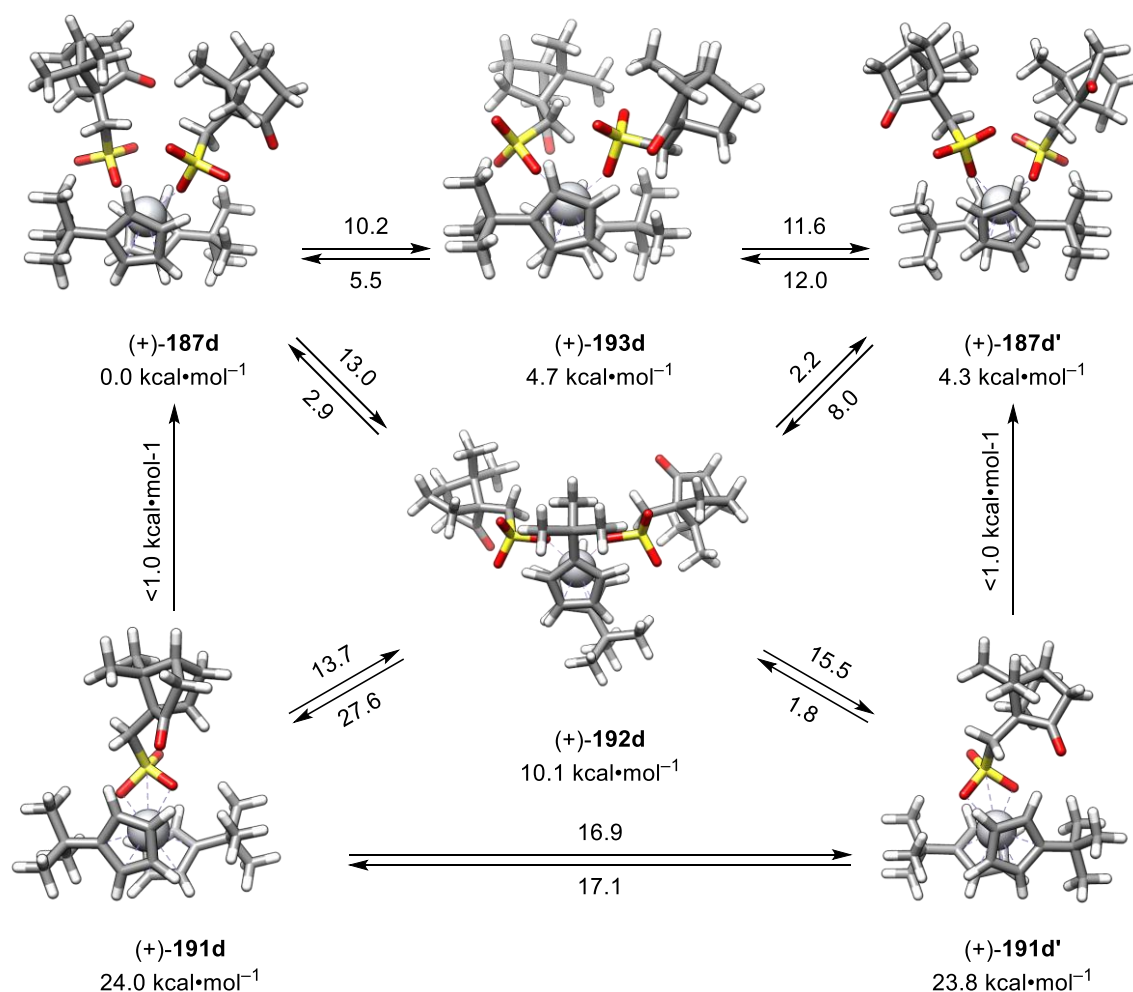


Abbildung 107: Von *Hilche* berechnete Intermediate mittels *ORCA* und Energien mittels *ENSO* in THF bei 298.15 K. Übergangszustand von (+)-187d zu (+)-187d' über (+)-193d ermittelt durch r²SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch BP86-D3[CPCM]/def2-TZVP. (+)-187d zu (+)-187d' über (+)-193d ermittelt durch r²SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. Die Übergangszustände für den direkten Weg (+)-191d zu (+)-191d' und (+)-191d über (+)-192d zu (+)-191d' wurden durch r²SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP ermittelt. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. (+)-191d zu (+)-187d oder (+)-191d' zu (+)-187d' ermittelt durch PBEh-3c-D3/def2-mSVP und verfeinert mit PBEh-3c-D3[COSMO(THF)]/def2-mSVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. Zur Übersicht ist das CSA-Anion weggelassen worden.^[213]

Um die Bildung von (+)-187d aus den beiden Diastereomeren (+)-191d und (+)-191d' zu erklären, sind von *Hilche* Reaktionsweg- und Übergangszustandsrechnungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 107 gezeigt. Die berechneten Energie ergeben für (+)-191d zu (+)-187d -0.4 kcal·mol⁻¹ und für (+)-191d' zu (+)-187d' 0.6 kcal·mol⁻¹. Diese Werte sind

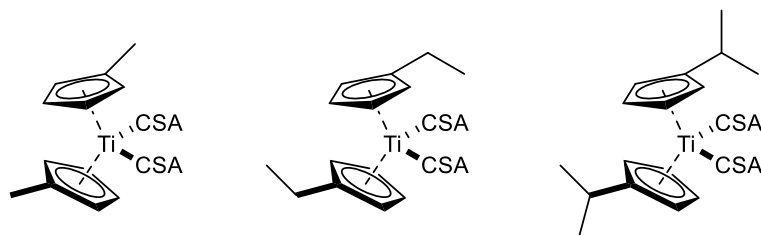
4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

niedriger als die Genauigkeit der Methode zulässt, weshalb die Barrieren als sehr niedrig angenommen werden können. Eine Erklärung der niedrigen Barriere ist, dass keine Rotation des *t*Butyl-substituierten Cp-Rings notwendig ist, um (+)-**187d** beziehungsweise (+)-**187d'** darzustellen. Das erklärt aber noch nicht die selektive Bildung von (+)-**187d**. Dazu müssen zusätzlich andere Möglichkeiten betrachtet werden. Aus den Rechnungen gehen die beiden Übergangszustände (+)-**192d** und (+)-**193d** hervor. Beim ersten Weg reagiert (+)-**182d'** durch die geringe Energiebarriere schnell zu (+)-**192d**. Von hier aus sind beide Diastereomere (+)-**187d** und (+)-**187d'** durch eine ebenfalls niedriger Energiebarriere zugänglich (2.9 kcal·mol⁻¹ zu (+)-**187d** und 2.2 kcal·mol⁻¹ zu (+)-**187d'**). Dieser Prozess scheint durch die niedrige Energiebarrieren besonders zu (+)-**192d** (8.0 kcal·mol⁻¹) reversibel zu sein. Beim zweiten Weg isomerisiert (+)-**187d'** über (+)-**193d** zu (+)-**187d**. Die Barriere von (+)-**187d'** zu (+)-**193d** ist aber 4.0 kcal·mol⁻¹ größer als der Pfad über (+)-**192d**. Eine Isomerisierung über (+)-**192d** ist deshalb bevorzugt.

4.4.6 Cp-Substituenteneffekte auf die Stereochemie

Bisher sind nur Titanocenkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Cp-Liganden wie der *t*Butylgruppe eingeführt worden. Zur näheren Untersuchung des Einflusses der Substituenten werden verschieden substituierte Titanocendichloride hergestellt und zu dem korrespondierenden Titanocendicamphersulfonaten umgesetzt. Dieses Vorgehen bietet die Möglichkeit festzustellen, wie sich die Substituentengröße auf die Rotationseinschränkung auswirkt und ob es eine Größe gibt, bei der eine Rotation wieder detektiert werden kann. In Kooperation mit *Weißbarth* und *Lang* sind verschiedene Titanocene mit variierenden Ligandengrößen und Ligandenkombinationen synthetisiert worden. Alle in Zusammenarbeit hergestellten Titanocendicamphersulfonate sind in Abbildung 108 dargestellt.

primäre und sekundäre azyklische Substituenten

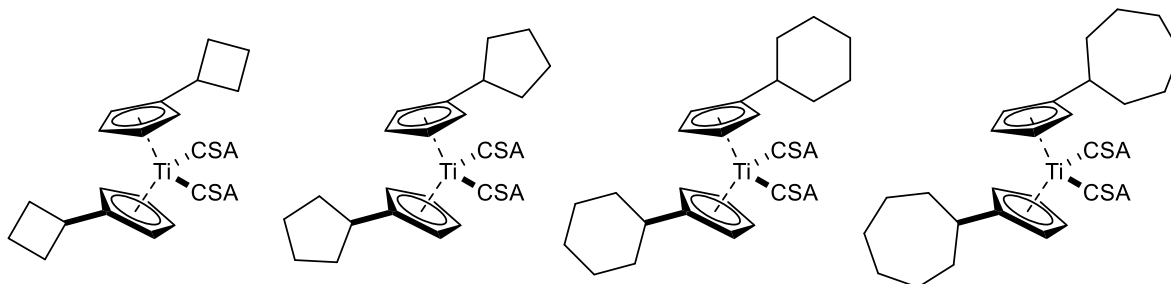


(+)-**187a**: 60 %^[a]
 (-)-**187a**: 59 %^[a]

(+)-**187b**: 66 %
 (-)-**187b**: 70 %

(+)-**187c**: 53 %
 (-)-**187c**: 66 %

sekundäre zyklische Substituenten



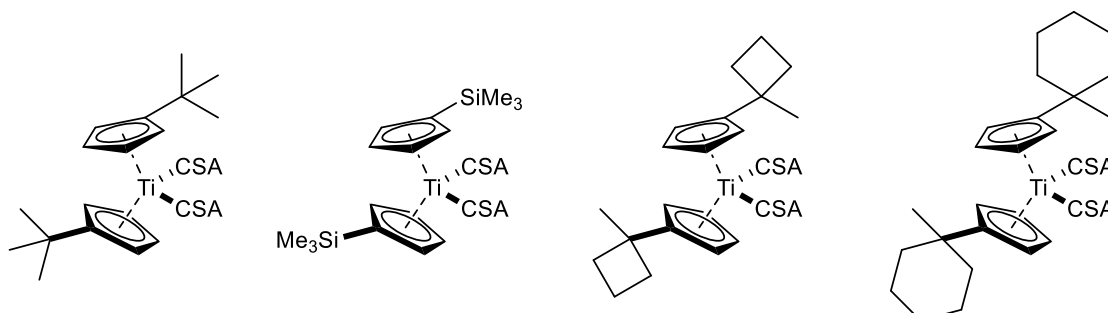
(+)-**187e**: 55 %
 (-)-**187e**: 60 %

(+)-**187g**: 68 %
 (-)-**187g**: 62 %

(+)-**187h**: 79 %
 (-)-**187h**: 73 %

(+)-**187j**: 78 %
 (-)-**187j**: 78 %

teritiäre Substituenten



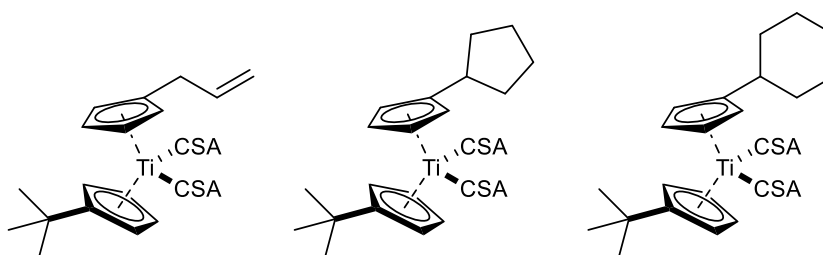
(+)-**187d**: 66 %
 (-)-**187d**: 69 %

(+)-**194a**: 78 %
 (-)-**194a**: 79 %

(+)-**187f**: 54 %
 (-)-**187f**: 63 %

(+)-**187i**: n.e.
 (-)-**187i**: n.e.

gemischte Substituenten



(+)-**195a**: 52 %^[b]
 (-)-**195a**: 50 %

(+)-**195b**: 25 %^[b]
 (-)-**195b**: 74 %

(+)-**195c**: 35 %^[b]
 (-)-**195c**: 38 %^[b]

Abbildung 108: Alle in Kooperation mit *Weißbarth* und *Lang* hergestellten Titanocendicamphersulfonate. (+) und (-) beziehen sich auf das eingesetzte CSA Enantiomer. ^[a] Hergestellt von *Weißbarth*.^[222] ^[b] Hergestellt von *Lang*.^[224]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Es kann ein Zusammenhang von Substituentengröße und Ausbeute erkannt werden. Je größer der Substituent ist, desto größer ist auch die Ausbeute. Vermutlich führen größere Substituenten zu einer schlechteren Löslichkeit in Et₂O, was die Ausbeute nach dem Filtrieren verbessert. Interessanterweise müssen für die Darstellung des (Me₃SiC₅H₄)₂Ti(CSA)₂-Komplexes 5.0 Äquivalente Methyllithium verwendet werden. Die NMR-Signale aller erhaltenen Titanocendicamphersulfonate zeigen nur einen Signalsatz mit Signalaufspaltung und schließen so auf C₂-Symmetrie. Auch Hochtemperaturmessungen bis 100 °C weisen bei **187a**, **187h**^[222] und bei **187j** keine Koaleszenz oder Rotation. Das 1-Methyl-cyclohexyl-Titanocendichlorid **187i** ist der einzige Komplex, welcher nicht zum Titanocendicamphersulfonat umgesetzt werden konnte. Möglicherweise ist die sterische Abstoßung zwischen CSA und der 1-Methyl-cyclohexylgruppen zu groß.

Aus einigen der synthetisierten Titanocendicamphersulfonate konnten erfolgreich Kristalle erhalten werden.

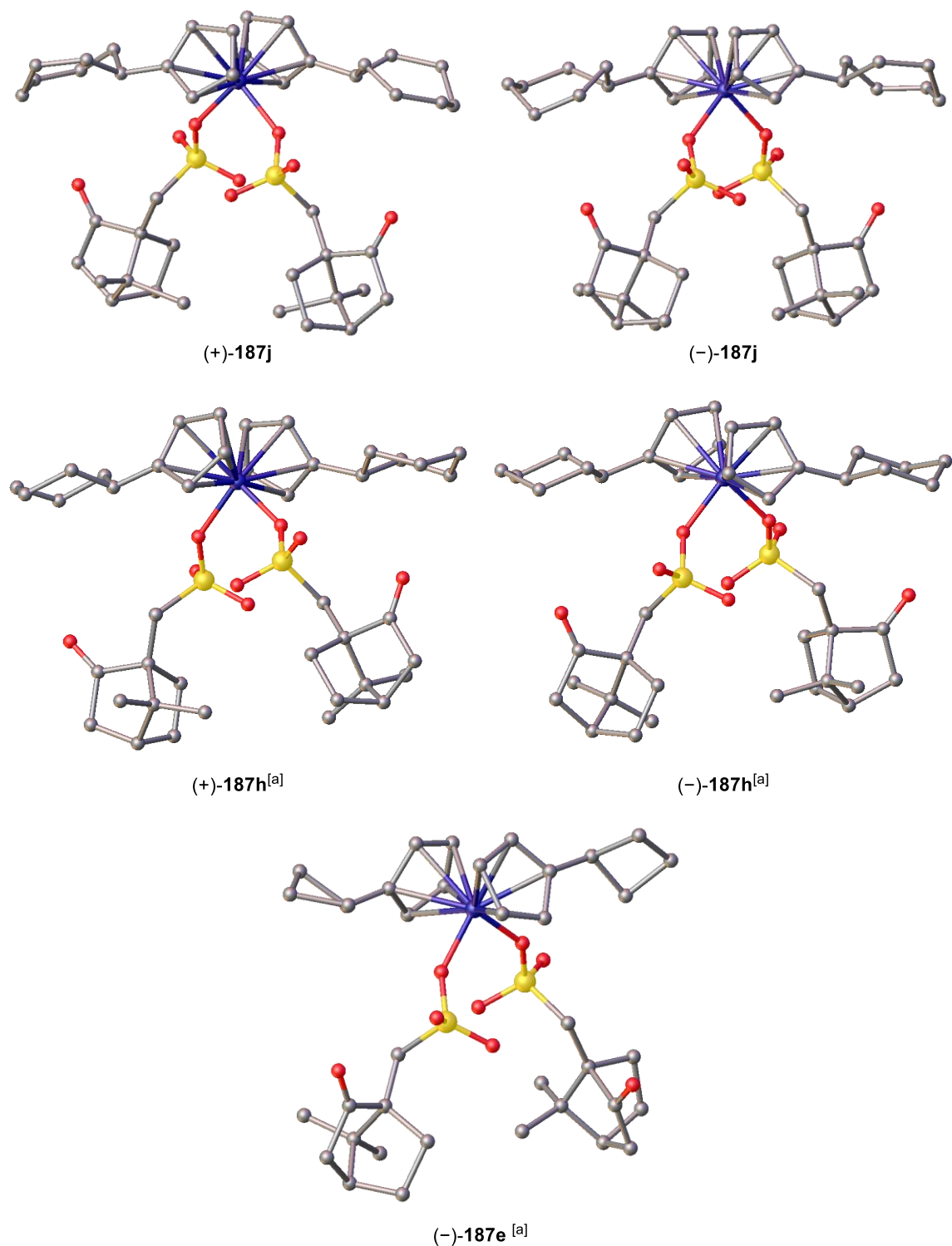


Abbildung 109: Kristallstrukturen der Enantiomere von **187j** und **187h** sowie **(-)-187e**.

^[a] Struktur erhalten von *Weißbarth*.^[222]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Wie (+)/(-)-**187d** in Abbildung 100, sind die Titanocene Abbildung 109 ebenfalls C₂-symmetrisch. Auch hier ist die absolute Konfiguration am Ti-Zentrum von dem eingesetzten Enantiomer der Camphersulfonsäure abhängig. Im Vergleich der Kristallstrukturen von **187d** mit den der sekundär zyklisch substituierten Titanocendicamphersulfonate **187h** und **187j** ist zu erkennen, dass die Anordnung der Substituenten invertiert ist. Die naheliegendste Annahme um diesen Effekt zu erklären ist, dass durch den höheren Substitutionsgrad am α -Kohlenstoffatom der *t*Butylgruppen, wie am Beispiel **187d** zu sehen ist, diese stärker mit den CSA-Liganden interferieren als die sekundären Substituenten. Durch die sterische Repulsion ergibt sich ein anderes energetisches Minimum, wodurch die andere Konfiguration erklärt werden kann.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen sind zum einen weitere DFT-Rechnungen von *Hilche* durchgeführt und zum anderen gemischte Titanocene mit einem tertiär und einem sekundär substituierten Cp-Liganden hergestellt worden. Zuerst sind die Energieunterschiede der Diastereomere von (+)-**187h**/(+)-**187h'** und die Übergangsstruktur der Diastereomere (+)-**193h** berechnet und in Abbildung 110 dargestellt worden.

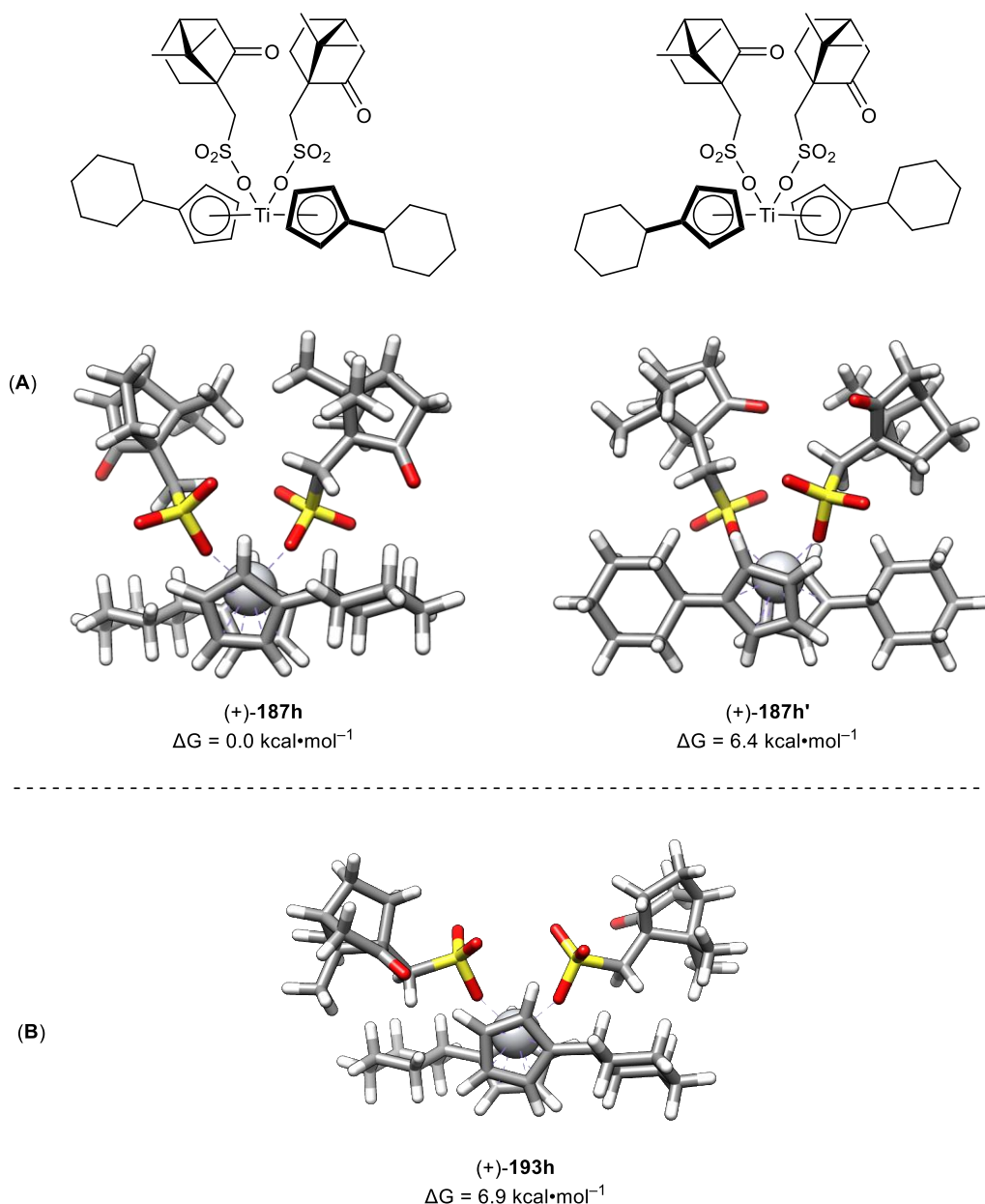


Abbildung 110: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Diastereomere von (+)-187h/(+)-187h' und die Übergangsstruktur (+)-193h in THF bei 298.15 K. Angegeben ist die *Gibbs*-Energien. Strukturen stammen aus einer manuellen Rechnung. Präoptimierung der Geometrie durch GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie BP97-3c[DCOSMO-RS(THF)]/DEF2-mTZVP; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G_{solv} : COSMO-RS.^[213]

Aus den berechneten Strukturen ist zu erkennen, dass das energetisch niedriger liegende Diastereomer (+)-187h mit der Kristallstruktur übereinstimmt und um $6.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als das Diastereomer (+)-187h' (A). Die Umwandlung der Diastereomere durch Rotation benötigt $16.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und läuft über das Intermediat (+)-193h analog zu Abbildung 107 ab (B). Das bedeutet, dass die dynamische Konformationsbeschränkung bei tertiären und sekundären Substituenten, trotz unterschiedlicher Konfiguration am $(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Ti}$ -Fragment, ähnlich abläuft.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Um festzustellen, welcher Substituenteneffekt überwiegt sind gemischte Titanocendicamphersulfonate hergestellt worden, welche auch schon in Abbildung 108 gezeigt worden sind. Von diesen gemischten Titanocendicamphersulfonaten sind auch Kristallstrukturen vermessen worden (Abbildung 111).

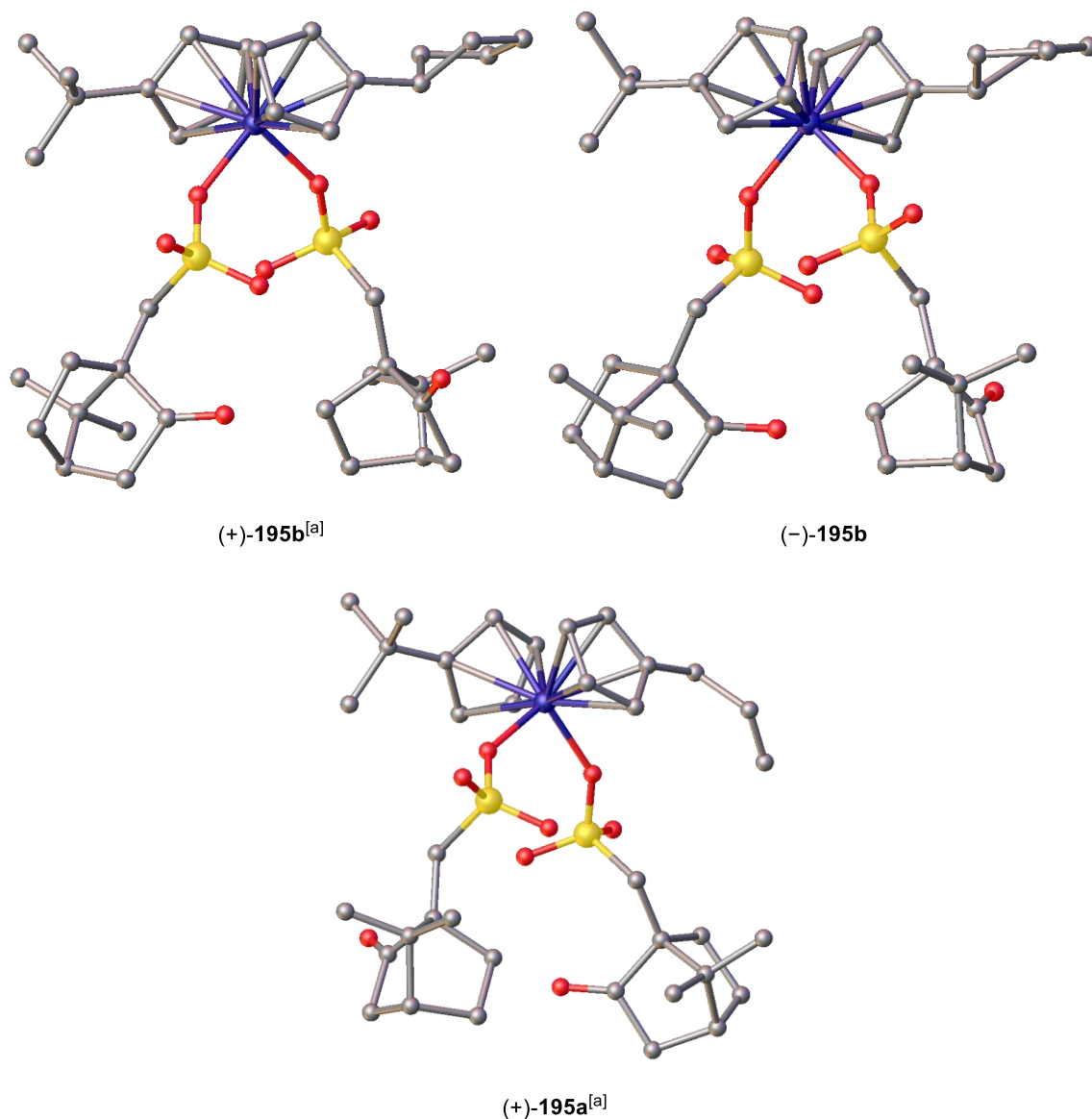


Abbildung 111: Kristallstrukturen der gemischten Titanocendicamphersulfonate(+)-186a. ^[a] Kristall erhalten von *Lang*.^[224]

Die Kristallstrukturen von (+)-195b, (-)-194b und (+)-195a zeigen eine ähnliche Anordnung wie (+)-187d. (+)-195a und (-)-195a kristallisieren in der Raumgruppe $2_1/n$ und sind deshalb nicht aussagekräftig, da sie eine Spiegelebene aufweisen. Die Kristallstruktur von (+)-195a ergibt nur das Enantiomer, welches eine analoge Struktur zu (+)-195b, sowie (+)-187d zeigt. Da bei (+)-195b (und (-)-194b) bekannt ist, welches CSA-Enantiomer eingesetzt wurde und die NMR- und Drehwertdaten, sowie die DFT-Rechnungen von *Hilche* auf ein einziges

Enantiomer hindeuten, können die Kristallstrukturen durch Analogie mit (+)-**195a** als guter Ansatzpunkt betrachtet werden. Da die Kristallstrukturen eine ähnliche Anordnung wie (+)-**187d** zeigen, lässt sich daraus ableiten, dass der tertiäre Substituent den stärkeren Einfluss auf die Konfiguration am Titanfragment hat. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch die DFT-Rechnungen von *Hilche* unterstützt.

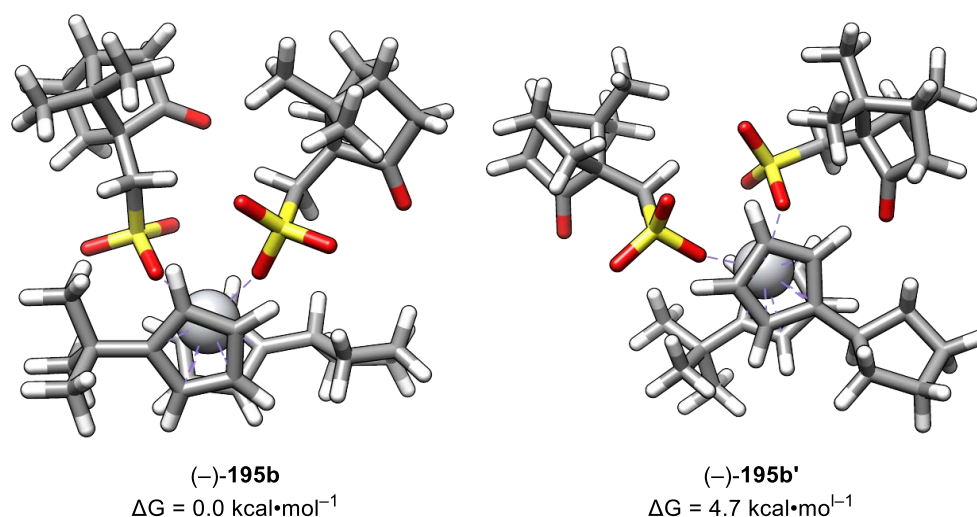


Abbildung 112: Von *Hilche* durchgeführte Rechnungen der Diastereomere von (-)-**195b**/(-)-**195b'** in THF bei 298.15 K. Angegeben ist die *Gibbs*-Energien. Strukturen stammen aus einer manuellen Rechnung. Eingesetzte Funktionale: Präoptimierung der Geometrie durch 52GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie BP97-3c-[DCOSMO-RS(THF)]/def2-TZVP; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G_{solv} : COSMO-RS.^[213]

In Abbildung 112 sind die berechneten Diastereomere (+)-**195b** und (+)-**195b'** gezeigt. (+)-**195b** ist um $4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das Diastereomer und deckt sich mit der erhaltenen Kristallstruktur. Das bestätigt die Annahme, dass der Effekt des tertiären Substituenten den stärkeren Einfluss auf die Konfiguration am Titanfragment hat. Der Energieunterschied ist vergleichbar mit dem von (+)-**187d** ($4.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei 298 K.

Durch die Synthese der Titanocencamphersulfonate und deren Analyse mittels, Kristall- und NMR-Analysen, sowie DFT-Rechnungen ist neben der Struktur der Komplexe auch ihre Dynamik in Lösung und ihr Einfluss auf die Selektivität aufgeklärt worden. Dieses neue Konzept zur Synthese enantio- und diastereomerenreiner Komplexe ermöglicht eine Deysmmetrisierung in der Endstufe. Dadurch wird die Synthese verkürzt und vereinfacht, da nicht jedes Enantiomer getrennt hergestellt werden muss wie beim *Kagan*-Komplex. Außerdem können Ausbeuten von >50 % im Vergleich zu *ansa*-Titanocenen erreicht werden und zusätzlich ist keine Enantiomerentrennung erforderlich.

4.5 Synthese substituierten Titanocendichloride

4.5.1 Synthese von einheitlich substituierten Titanocenen

Als Ausgangspunkt der Synthese der substituierten Titanocendicamphersulfonate dienen die Titanocendichloride. Diese sind in wenigen Schritten zugänglich und werden im Folgenden diskutiert. Die in Kooperation mit *Weißbarth* hergestellten einheitlich substituierten Titanocendichloride sind in Abbildung 113 gezeigt.

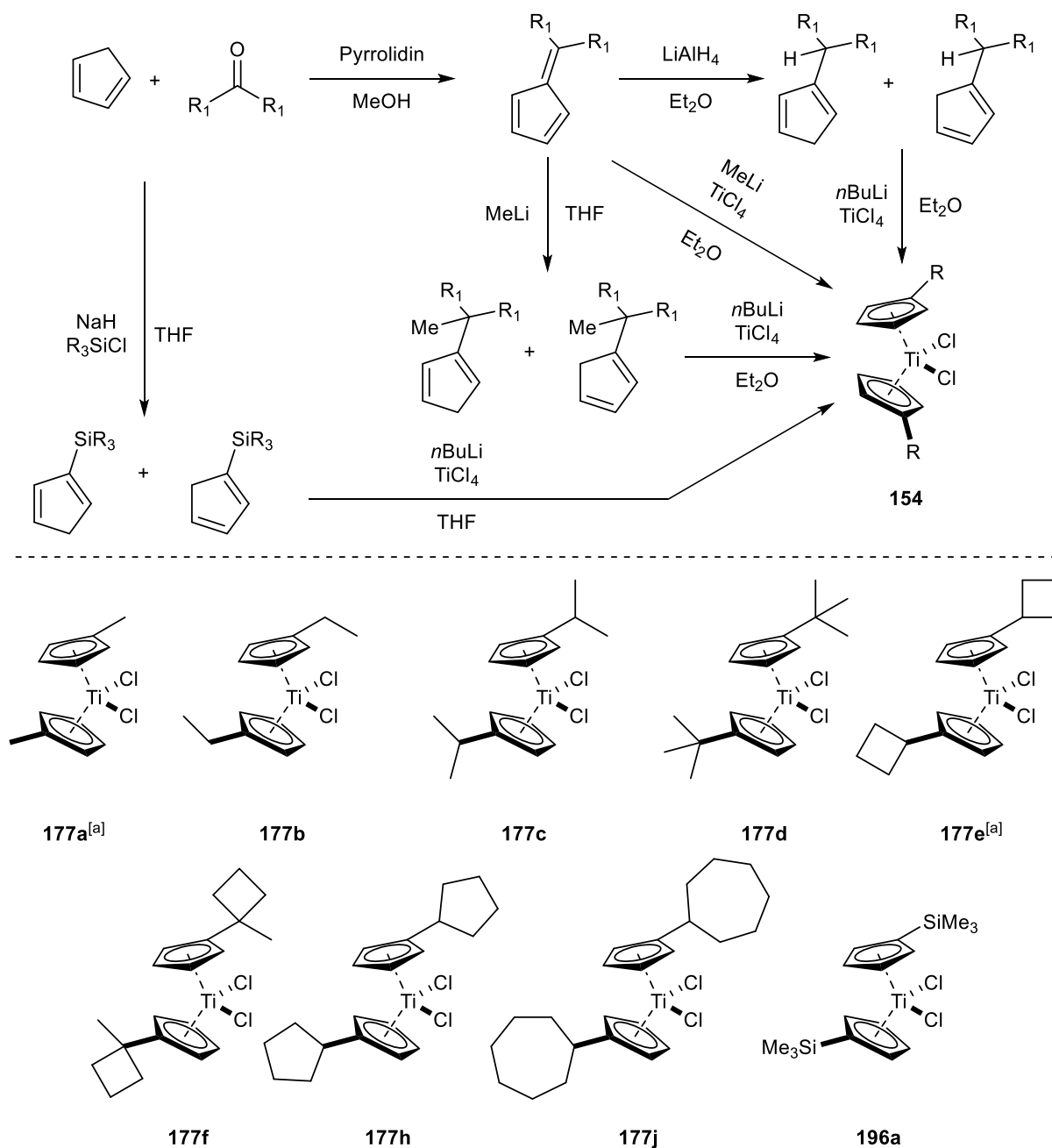


Abbildung 113: Syntheseroute der einheitlich substituierten Titanocendichloride **154** (oben) und über diese Route synthetisierte Titanocene (unten). ^[a] Hergestellt von *Weißbarth*.^[222]

Bis auf das Methyl- und das Ethyl-substituierte Titanocendichlorid sind alle gezeigten Titanocene über die dargestellten Syntheserouten synthetisiert worden. Der erste Schritt in der Synthese der Alkyl-substituierten Titanocene ist eine Kondensation nach *Stone* und *Little* von Cyclopentadien mit dem entsprechend Alkylketon.^[225]

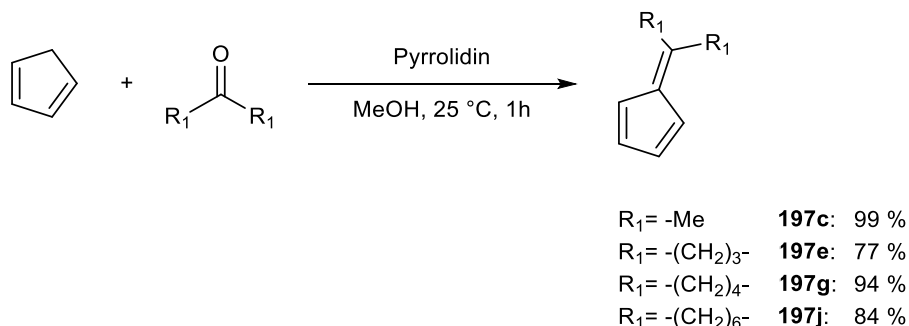


Abbildung 114: Synthese der Fulvene **197c,e,g,j**.^[225]

In dieser Reaktion wird Pyrrolidin neben der Basenfunktion auch als Aktivator des Ketons eingesetzt. Pyrrolidin bildet mit dem Keton ein Iminiumion, welches den nukleophilen Angriff des Cyclopentadienids begünstigt. Die Fulvene **197c,e,g** und **j** sind mit den korrespondierenden Ausbeuten in Abbildung 114 gezeigt.

197c,e,g und **j** stellen einen Verzweigungspunkt in der Synthese dar. Von hier aus können substituierte Cyclopentadiene hergestellt werden. Im ersten Weg werden die Fulvene durch Lithiumaluminiumhydrid zu den reduzierten Fulvenen **198c,e,g** und **j** umgesetzt.

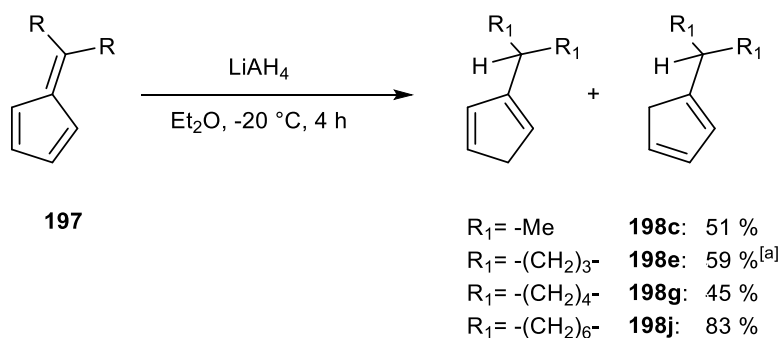


Abbildung 115: Synthese der reduzierten Fulvene **198c,e,g** und **j**.^[a] Hergestellt von *Weißbarth*.^[222]

Der zweite Weg ausgehend von den Fulvenen verläuft über eine Alkylierung. Über diese Route ist **198f** dargestellt worden. **197e** wird mit Methyllithium alkyliert.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

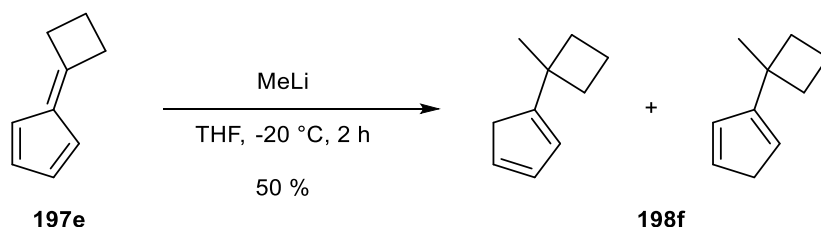


Abbildung 116: Methylierung von **197e** zu **198f**.

Nach der Reduktion oder der Alkylierung wird ein Regioisomerengemisch erhalten, welches jedoch nicht separiert werden muss, da im Schritt der Metallierung deprotoniert wird. Die substituierten Cyclopentadiene sind leicht flüchtig, können dimerisieren und werden deshalb direkt umgesetzt oder bei niedriger Temperatur kurzzeitig gelagert.

Das Regioisomerengemisch wird mit *n*Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ deprotoniert. Zu dieser Lösung wird eine in Et_2O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellte Suspension aus $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ hinzuge tropft. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation können die Titanocendichloride als reine Feststoffe erhalten werden.

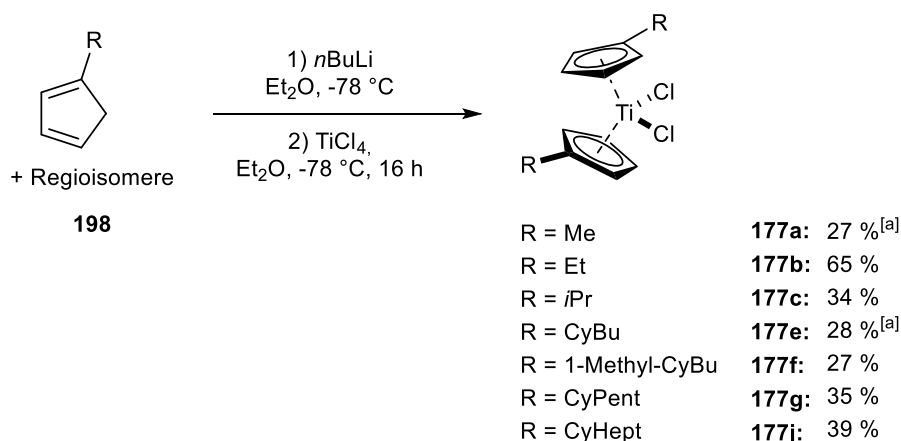


Abbildung 117: Synthese der einheitlich substituierten Titanocene. ^[a] Hergestellt von *Weißbarth*.^[222]

Die Methyl- und den Ethyl-substituierten Titanocendichloride sind aus dem kommerziell erhältlichen Methyl- oder Ethyl-substituierten Dicyclopentadien hergestellt, welches durch Cracken das Methyl- oder Ethyl-substituierte Cyclopentadien ergibt. Im Zuge dieser Synthesen sind auch die Einkristallstrukturen von **177e** und **177j** aufgeklärt worden.

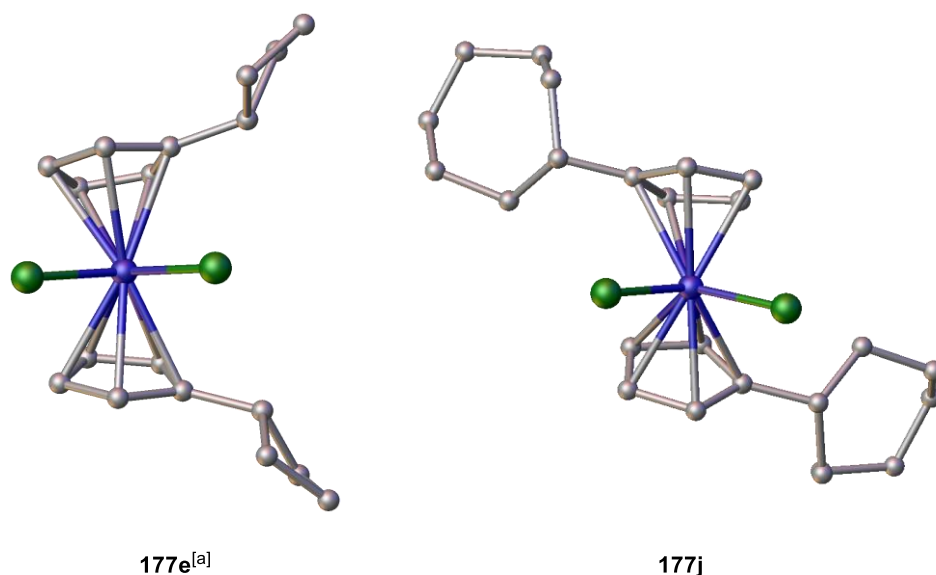


Abbildung 118: Kristallstrukturen von **177e** und **177j**. ^[a] Struktur erhalten von *Weißbarth*.^[222]

Die Kristallstrukturen von **177e** und von **177j** weisen eine unerwartete Struktur auf. Während **177j** durch die großen Cycloheptylringe C_2 -symmetrisch ist, liegen die Cyclobutylringe von **177e** seitlich und nicht wie erwartet zwischen den Chloridliganden (vgl. Abbildung 88).

Das *t*Butyl-substituierte Titanocen **177d** wird direkt aus **188c** hergestellt, indem zuerst wie auch bei **189f** methyliert wird, dann aber im Anschluss keine Aufarbeitung der Lithiumcyclopentadienidstufe erfolgt, sondern direkt mit $TiCl_4 \cdot 2 Et_2O$ metalliert wird.

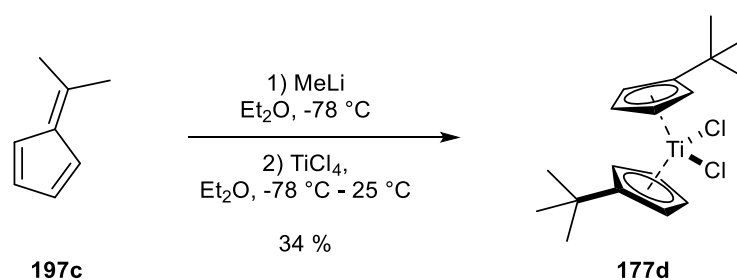


Abbildung 119: Methylierung mit anschließender Metallierung zur Synthese von **177d**.

Die Synthese des vorgestellten TMS-substituierten Titanocen **196a** wird in Abschnitt 5.3 erläutert.

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

4.5.2 Synthese von unterschiedlich substituierten Titanocenen

Die unterschiedlich substituierten Titanocendichloride sind in Zusammenarbeit mit *Lang* hergestellt worden. Die Synthese erfolgt, wie in Abbildung 75 und Abbildung 120 beschrieben, über eine Halbsandwichkomplexzwischenstufe.

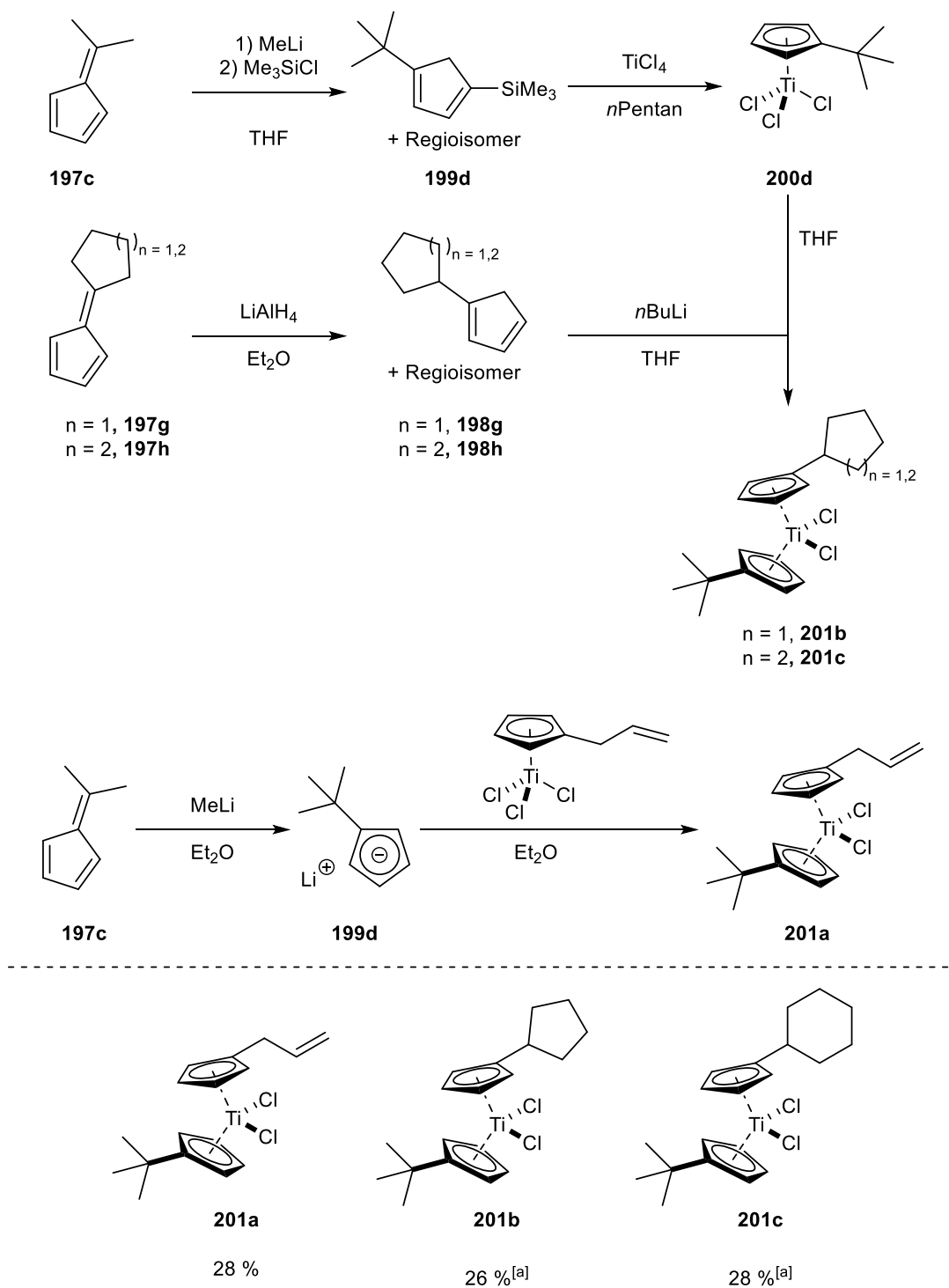


Abbildung 120: Syntheseroute der unterschiedlich substituierten Titanocendichloride (oben) und über die Route synthetisierte Titanocene (unten). ^[a] Hergestellt von *Lang*.^[224]

Für die Synthese der zyklischen und *t*Butyl-substituierten Titanocendichloride, wird zuerst der *t*Butyl-substituierte Halbsandwichkomplex **200d** hergestellt.

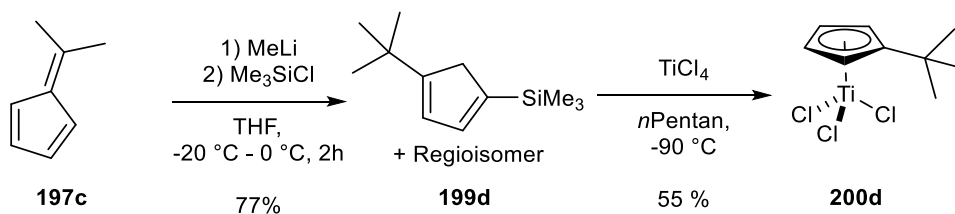


Abbildung 121: Von *Lang* durchgeführte Synthese des *t*Butyl-substituierten Halbsandwichkomplexes **200d**.^[224]

Dazu wird das Fulven **197c** zuerst mit Methyllithium alkyliert und anschließend mit TMSCl zum substituierten Cyclopentadienylsilan **199d** umgesetzt. Dieses wird darauf mit TiCl₄ umgesetzt und der substituierte Halbsandwichkomplex gebildet. Dieser Halbsandwichkomplex wird entweder mit **198g** oder **198h** (Abbildung 122) zu den korrespondierenden Titanocenen umgesetzt.

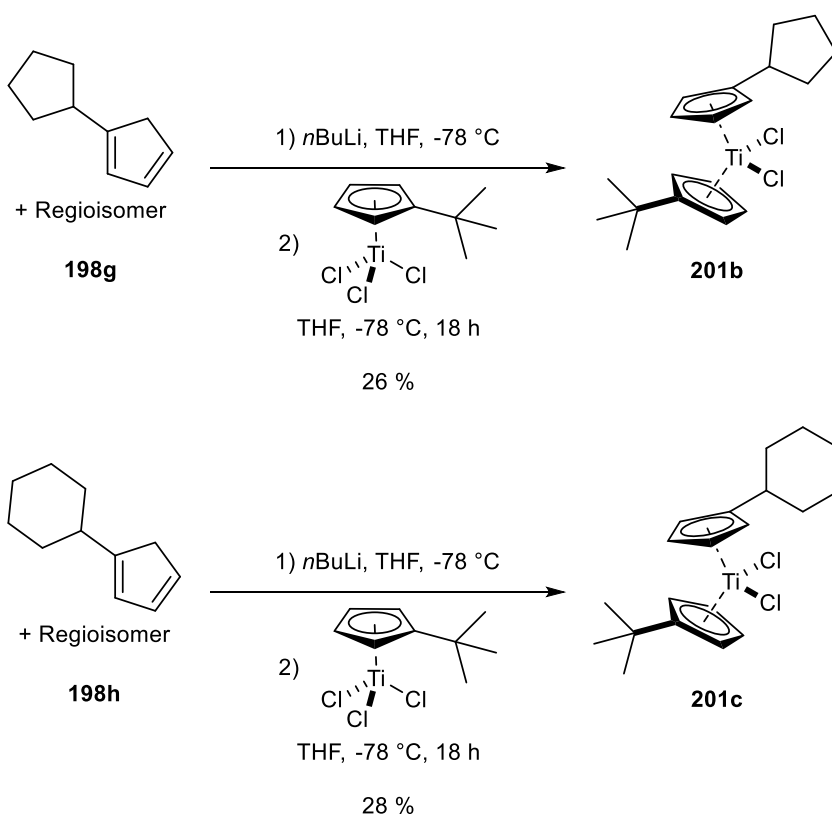


Abbildung 122: Von *Lang* durchgeführte Synthese der unterschiedlich substituierten Titanocendichloride **201b** und **201c**.^[224]

4. Stereochemische Aspekte von Titanocenen

Für die Synthese des Allyl- und *t*Butyl-substituierten Titanocens **201a** ist der im Arbeitskreis vorhandenen Allyl-substituierte Halbsandwichkomplex verwendet worden.

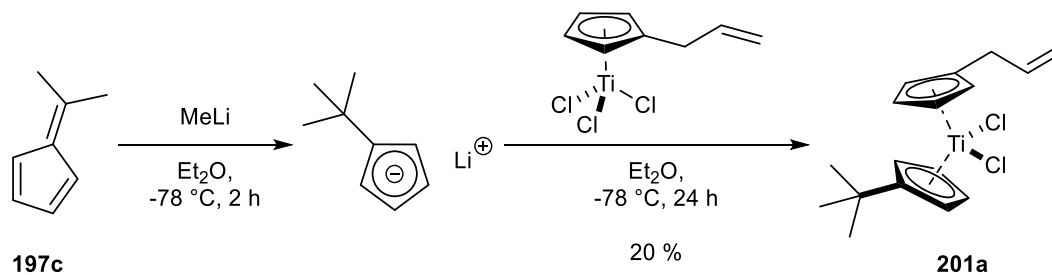


Abbildung 123: Synthese des Allyl- und *t*Butyl-substituierten Titanocendichlorids **186a**.

Die Synthese geht vom Fulven **197c** aus und wird zuerst mit Methyllithium alkyliert. Das gebildete Lithiumcyclopentadienid wird direkt mit dem Allyl-substituierten Halbsandwichkomplex zum unterschiedlich substituierten Titanocendichlorid **201a** metalliert.

5 Hydrosilylierung

5.1 Titanocen katalysierte Hydrosilylierung von Epoxiden

Eine bisher noch nicht vorgestellte Methode zur reduktiven Epoxidöffnung ist die titanocen-katalysierte Hydrosilylierung. Diese von *Gansäuer et al.* entwickelten Reaktion ermöglicht in einer zweistufigen Reaktion, bestehend aus Epoxidierung und Reduktion, die formale *anti*-Markownikow-Addition von Wasser an Doppelbindungen und stellt somit eine Alternative zu etablierten Methoden wie der Hydroborierung dar. Als Katalysator wird nicht das bereits vorgestellte $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ genutzt, sondern das reaktive, jedoch instabile $[\text{Cp}_2\text{Ti(III)H}]$ (**202**).^[226]

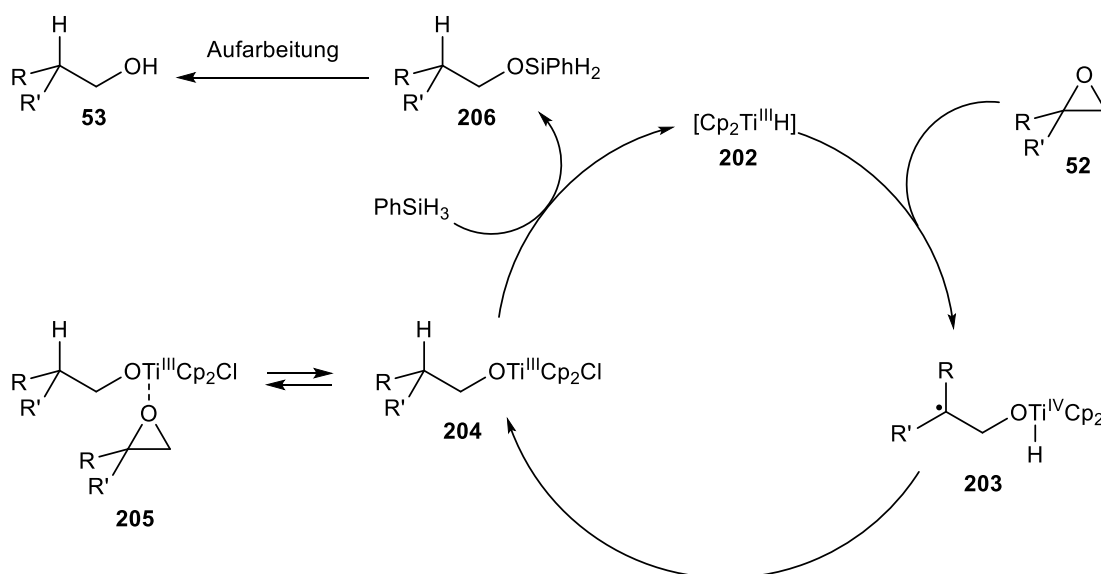


Abbildung 124: Katalysezyklus der titanocen-katalysierten Hydrosilylierung nach *Gansäuer et al.*.^[226]

Der Katalysezyklus für die titanocen-katalysierte Hydrosilylierung von Epoxiden ist in Abbildung 124 gezeigt. Im ersten Schritt öffnet das Titanocenhydrid **202** das Epoxid **52** und es bildet sich das β -Titanoxylradikal **203**. Der nächste Schritt ist ein intramolekularer H-Atom-Transfer. Dabei wird das C-zentrierte Radikal abgesättigt und gleichzeitig das Titanzentrum reduziert. Dieses β -Titanalkoholat **204** kann durch ein Epoxid komplexiert werden, sodass sich der Ruhezustand **205** im Gleichgewicht ausbildet. Durch σ -Bindungsmetathese mit Phenylsilan (PhSiH_3) wird **202** freigesetzt und der silylierte Alkohol **206** wird erhalten. Basische Aufarbeitung ergibt den freien Alkohol **53**. Durch den Einsatz von in der Regel ungiftigen Silanen als Reduktionsmittel hat diese Methode ebenfalls deutliche Vorteile gegenüber beispielsweise Bu_3SnH oder CHD.^[68,227]

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

Zur Generierung des aktiven Titanocenhydrides gibt es verschiedene Methoden. Die etablierten Methoden gehen von $[\text{Cp}_2\text{TiOEt}]_2$, Cp_2TiMe_2 , Cp_2TiF_2 und deren Derivaten aus und erzeugen Cp_2TiH durch Umsetzung mit Silanen. Diese Vorläufer haben einige Nachteile. $[\text{Cp}_2\text{TiOEt}]_2$ ist synthetisch aufwendig darzustellen sowie stoß-, luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb es unter Schutzgas gelagert werden muss.^[228,229] Cp_2TiMe_2 , Cp_2TiF_2 und deren Derivate sind zwar synthetisch einfacher zugänglich, sind aber hinsichtlich einer verlässlichen Aktivierung unterlegen.^[230,231] Gansäuer *et al.* entwickelten eine neue Methode der Titanocenhydridgenerierung unter Verwendung von Allyl- und Benzyl-Grignard-Verbindungen.^[226]

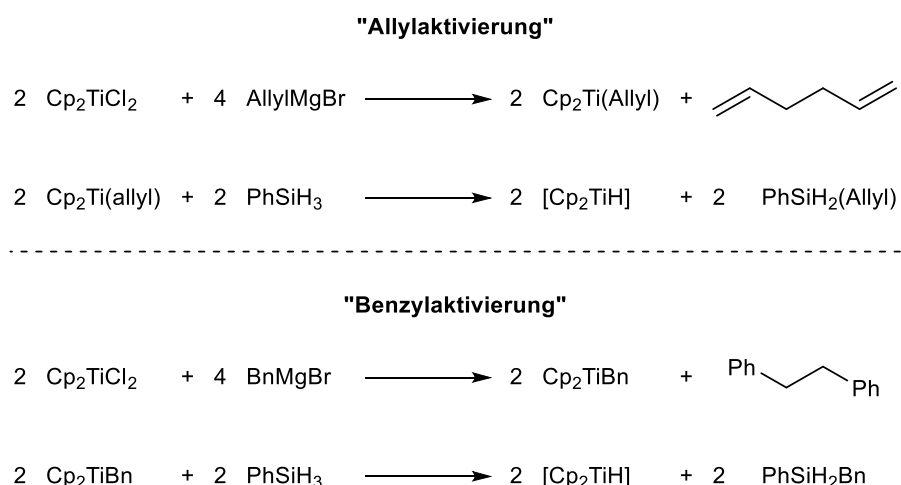


Abbildung 125: „Allyl- und Benzylaktivierung“ zur Erzeugung von $\text{Cp}_2\text{Ti(III)H}$.^[232]

Die erste entwickelte Methode ist die „Allylaktivierung“. Nach Chloridsubstitution und Ausbildung des stabilen $\text{Cp}_2\text{Ti(III)(Allyl)}$ -Komplexes durch Selbstreduktion wird durch anschließende σ -Bindungsmetathese mit Phenylsilan $\text{Cp}_2\text{Ti(III)H}$ gebildet. Diese Methode hat besonders im Vergleich zu $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Me}_2$ den Vorteil, dass der $\text{Cp}_2\text{Ti(III)(Allyl)}$ -Komplex elektronisch stabiler ist und *in situ* aus Cp_2TiCl_2 verlässlich hergestellt werden kann.^[226,230,231,233]

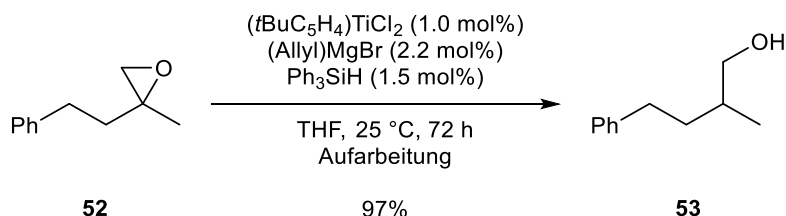


Abbildung 126: Beispielreaktion der titanocenkatalysierten Hydrosilylierung nach „Allylaktivierung“.^[226]

Abbildung 126 zeigt die erfolgreiche „Allylaktivierung“ in der Epoxidöffnungsreaktion. Der Einsatz von **177d** führt bei einer Katalysatorbeladung von gerade einmal 1.0 mol% zu sehr guten Ausbeuten von **53**.

Die „Benzylaktivierung“ verläuft konzeptionell und chemisch analog zur „Allylaktivierung“ ab. Die „Benzylaktivierung“ ermöglicht den Einsatz von Polymethylhydrosiloxan (PMHS) als reduzierendes Silan. PMHS ist ein einfach zu handhabendes Polymer, welches als Abfallprodukt des *Müller-Rochow*-Prozesses anfällt und deshalb im Vergleich zu den anderen Wasserstoffatomdonoren wie PhSiH_3 sehr kostengünstig erhältlich ist.^[227]

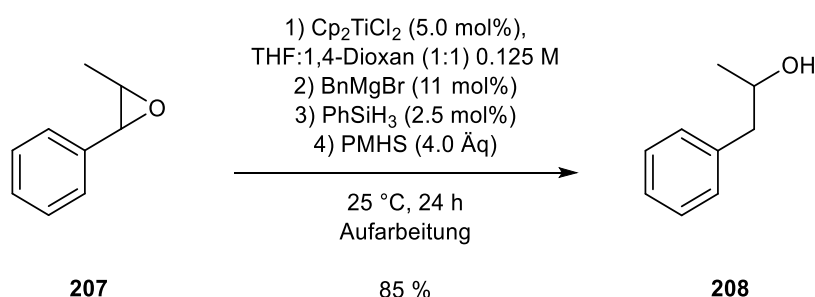


Abbildung 127: Beispielreaktion der titanocenkataysierten Hydrosilylierung mit „Benzylaktivierung“ und PMHS.^[227]

Wie in Abbildung 127 zu sehen ist kann PMHS genutzt werden um als Wasserstoffquelle in der Synthese von **207** zu **208** zu dienen. Zwar wird immer noch Phenylsilan in geringen Mengen benötigt, um den aktiven Katalysator zu erhalten, jedoch ist der Großteil des inkorporierten Wasserstoffs auf PMHS zurückzuführen. Das Lösungsmittelgemisch THF:1,4-Dioxan ist ebenfalls eine notwendige Anpassung im Vergleich zu den vorherigen Systemen. Es wurde anfangs angenommen, dass 1,4-Dioxan nur zur Komplexbildung von Magnesiumsalzen gebraucht wird, welche durch den *Lewis*-sauen Charakter zu ungewünschten Nebenreaktionen mit dem Epoxid führen, jedoch haben Experimente gezeigt, dass es auch als Kosolvenz benötigt wird.^[227]

5.1.1 Synthese von linearen, aliphatischen Alkoholen

Anti-Markownikow-Produkte wie lineare, unverzweigte aliphatische Alkohole sind für die chemische und kosmetische Industrie ein wichtiger Bestandteil, da sie einer der wichtigsten Bestandteile der Oleochemie sind und als Ausgangsstoffe für Tenside, Schmiermittel und Körperpflegeprodukte dienen.^[234]

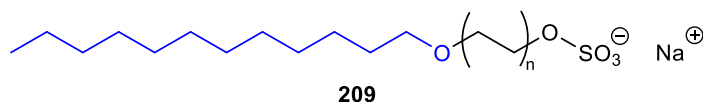


Abbildung 128: Das Tensid Natriumlaurylethersulfat **209** mit Dodecanol Fettalkoholuntereinheit (blau).^[234]

Diese Fettalkohole lassen sich über eine Epoxidvorstufe durch $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$, wie in Abbildung 129 dargestellt, selektiv zum primären Alkohol **203** öffnen, jedoch ist die Ausbeute von 47 % optimierungsfähig.

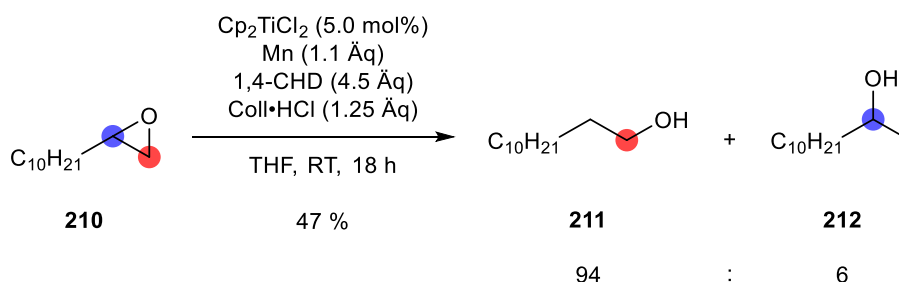


Abbildung 129: $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ -katalysierte Dodecenoxidöffnung.^[235]

Klare untersuchte die Nutzung der Hydrosilylierung, um Fettalkohole ohne Additive wie 1,4-CHD darzustellen. Dazu wurden verschiedene substituierte Titanocene, Gegenionen, Aktivierungsmethoden, Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische, Konzentrationen, Silanäquivalente, Temperaturen und Additive getestet. Viele diese Testreaktionen ergaben entweder schlechte Selektivitäten oder niedrige Ausbeuten. Letztendlich konnte *Klare* mit Hilfe des TMS-substituierten Titanocendichlorids, welches im Zuge der enantiomerenreinen Titanocendicamphersulfonat-Untersuchungen synthetisiert wurde, das beste Ergebnis erzielen.^[230]

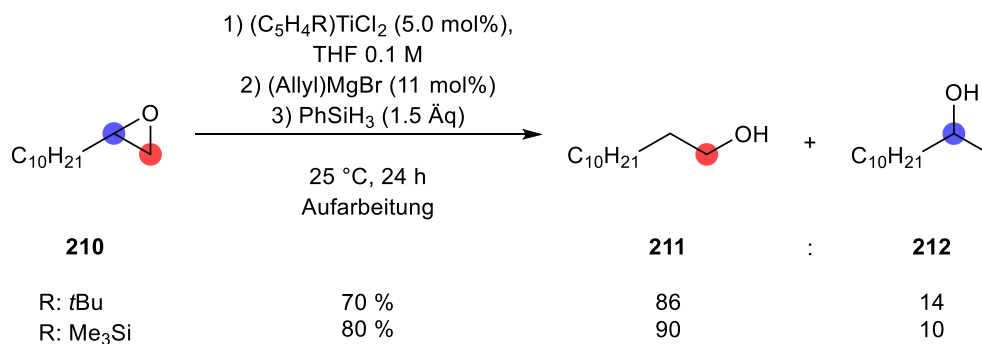
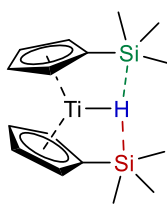


Abbildung 130: Von *Klare* optimierte Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung von **210**.^[230]

Sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität verbesserte sich unter diesen Bedingungen. $(Me_3SiC_5H_4)_2TiCl_2$ (**196a**) zeigt im Vergleich zum etablierten $(tBuC_5H_4)_2TiCl_2$ (**177d**) trotz des geringeren sterischen Anspruchs eine bessere Selektivität und Ausbeute. Das Siliciumzentrum an einem oder beiden Liganden ist folglich entscheidend für den Erfolg der Reaktion.

5.2 Zielsetzung und Motivation

Eine Theorie für die geringe Selektivität bei anderen Titanocenhydriden könnte die Nukleophilie des Titanocenhydrids sein, welche bereits zur Reduktion von Ketonen und Iminen genutzt wurde.^[116,117] Ein nukleophiler Angriff des Hydrids an das Epoxid würde am terminalen primären C-Atom ablaufen und zur Bildung des sekundären Alkohols führen. Dieser nukleophile Charakter könnte durch eine intramolekulare Koordination des Hydrids an das Siliciumzentrum unterdrückt werden und somit die Selektivität zum primären Alkohol erhöhen (Abbildung 131). Diese Theorie stützt sich auf bereits durchgeführte DFT und EPR-Rechnungen, bei denen die intermolekulare Koordination des Hydrids an Silane detektiert wurden.^[226]



213

Abbildung 131: Angenommene intramolekulare Koordination von einem oder zweier Siliciumzentren der Liganden zur Unterdrückung der Nukleophilie des Titanocenhydrids (**213**).

Basiert auf den Arbeiten von *Klare* sollen in Zusammenarbeit mit *Schacht* und *Höthker* verschiedene Silyl-substituierte Titanocene synthetisiert und in der titanocenkatalysierten Hydrosilylierung eingesetzt werden, um die Effekte von verschiedenen Silylgruppen mit unterschiedlichen sterischen elektronischen Eigenschaften und Substitutionsmustern zu ergründen.

5.3 Hydrosilylierung mit Silyl-substituierten Titanocenen

Das erste erfolgreich genutzte Titanocen ist, wie oben beschrieben, das Trimethylsilyl-substituierte Titanocendichlorid **196a**. Dieses ist nach einer Vorschrift von *Moïse et al.* hergestellt worden.

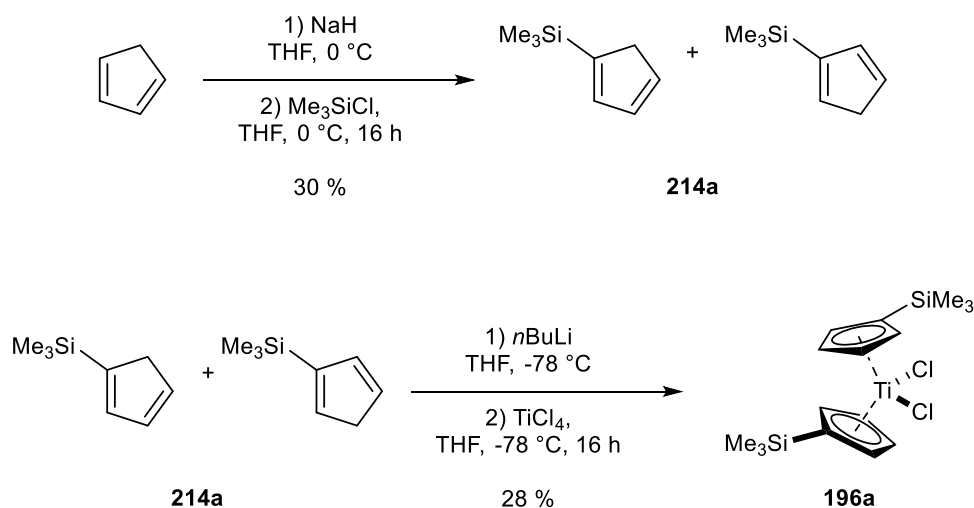


Abbildung 132: Synthese von **196a** nach *Moïse et al.*.^[236]

Um genauer zu untersuchen, welchen Einfluss die Silylgruppen haben können, sind zunächst verschiedene Bindungssituationen der TMS-Gruppe untersucht worden. Dazu sind die in Abbildung 133 gezeigten Titanocene **215-217a** synthetisiert worden.

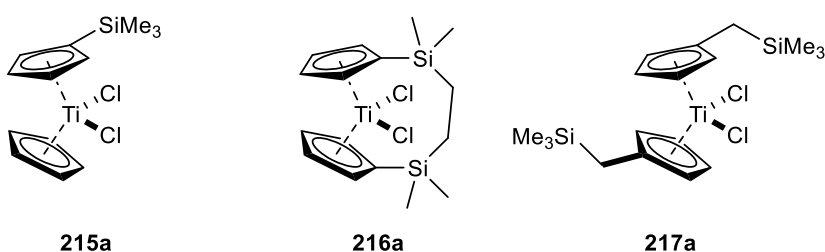


Abbildung 133: Silyl-Titanocene mit unterschiedlicher Bindungssituation.

215-217a sind wegen verschiedenen Gründen gewählt worden. Sie besitzen Derivate des TMS-Motivs und sind deshalb vergleichbar mit **196a**. Mit Hilfe von **215a** soll untersucht werden, ob auch eine Silylgruppe ausreicht um den gewünschten Effekt in der Hydrosilylierung zu erzielen.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

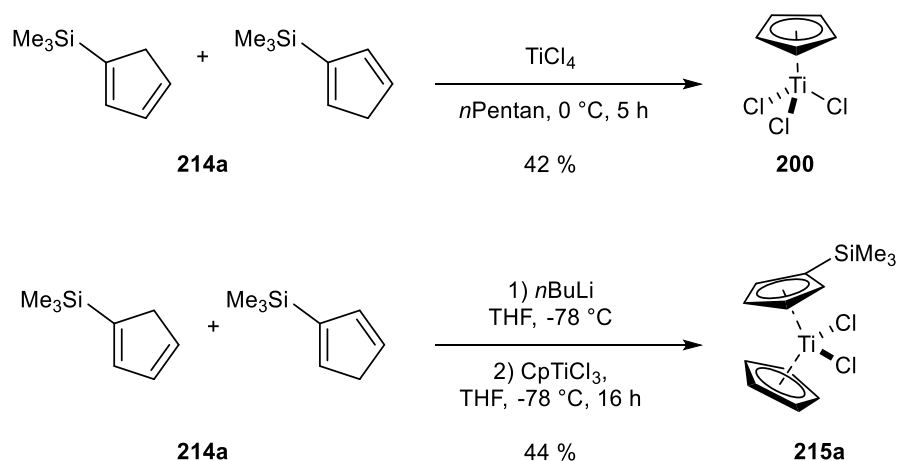


Abbildung 134: Synthese des monosubstituierten Titanocendichlorid **215a**.

215a wird wie die zuvor vorgestellten Titanocene **201** über die Halbsandwichzwischenstufe **200** hergestellt. Dazu wird das Cyclopentadienylsilan **214a** mit TiCl_4 metalliert und anschließend erneut mit **214a** umgesetzt. Nach Aufreinigung durch Umkristallisation wird **187b** mit 44 % Ausbeute erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse erstmalig untersucht. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 135 gezeigt.

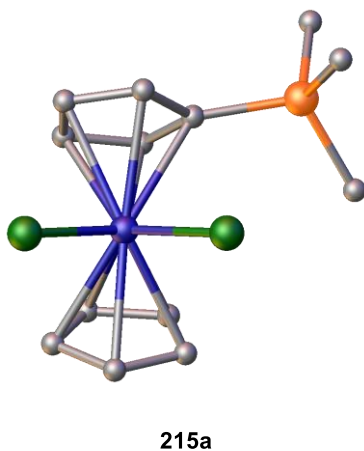
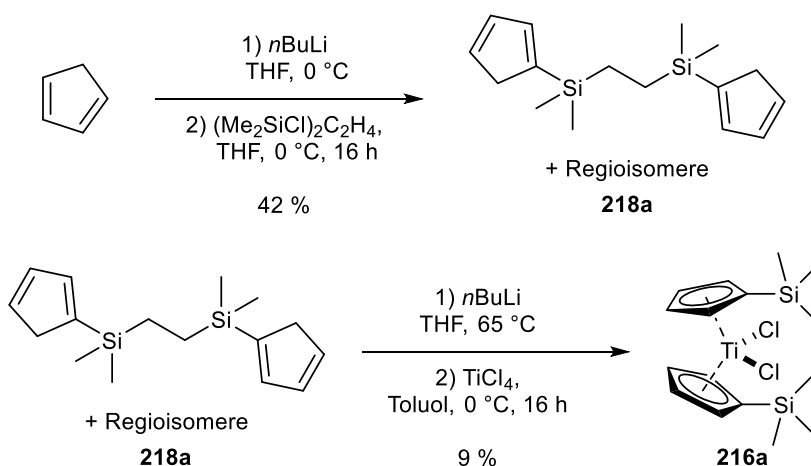
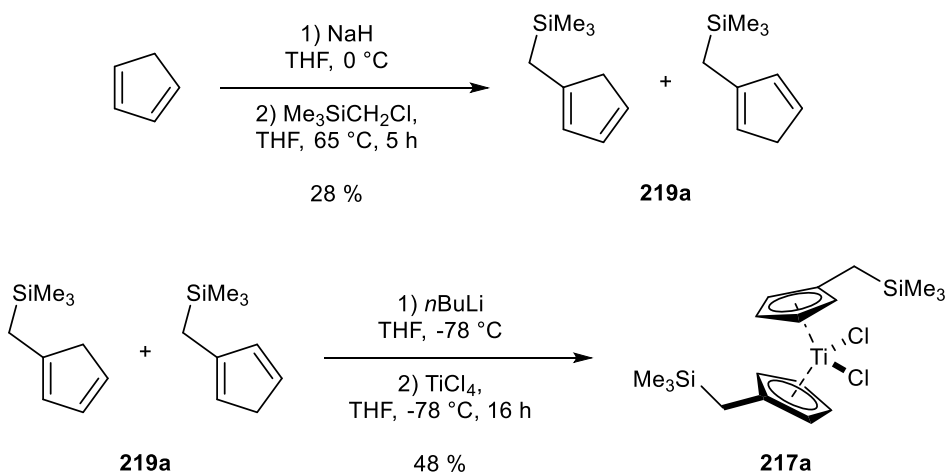


Abbildung 135: Kristallstruktur von **215a**.

In **216a** ist durch die Verbrückung die Distanz zwischen den Si-Zentren bestimmt. Das *ansa*-Titanocen **216a** ist nach einer Vorschrift von *Seyferth et al.* hergestellt worden. Dazu sind zwei Cyclopentadiene mittels 1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)ethan miteinander verknüpft und anschließend metalliert worden.

Abbildung 136: Synthese des *ansa*-Titanocens **216a**.^[237]

Die Metallierung erfolgt in THF und Toluol und ergibt *ansa*-**216a** in nur 9 % Ausbeute. Die verringerte Ausbeute kann durch Polymerisierung im Metallierungsschritt erklärt werden. Dieses Problem könnte durch eine höhere Verdünnung während der Metallierung umgangen werden.

Abbildung 137: Synthese von **217a**.^[238]

Zuletzt ist **217a** synthetisiert worden, um zu überprüfen, wie der Abstand vom Titanzentrum zu den Siliciumzentren Einfluss nimmt. Die Synthese verläuft analog zu **196a**, wobei bei der Synthese von **219a** eine erhöhte Temperatur vonnöten ist. Nach der Metallierung kann **217a** mit 48 % Ausbeute erhalten werden.

Tabelle 13: Besten Ergebnisse des Screenings von **196a**, **215-217a**.

	210			211	212	
Präkat.	-SiR ₃	LSM.	Silan	211	212	Umsatz/ NMR-Ausbeute
196a	-SiMe ₃	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃ o. PMHS	88	12	100 %/- [a]
215a	-SiMe ₃ (mono)	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	80	20	55 %/45 % ^[a]
216a	<i>ansa</i>	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	83	17	100 %/80 % ^[a]
217a	-CH ₂ SiMe ₃	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	74	26	60 %/43 %

[a] Reaktionsführung *Schacht*^[239]

In Tabelle 13 sind die besten Ergebnisse des Screenings der Titanocene **196a**, **215-217a** von *Schacht* gezeigt.^[239] Getestet wurden verschiedene Lösungsmittel wie THF, 1,4-Dioxan und THF/1,4-Dioxan (1:1) mit PhSiH₃ oder PMHS als Hauptreduktionsmittel. Die Verhältnisse sind mittels ¹H-NMR und internen Standard (CH₂Br₂) ermittelt worden. Zur Aktivierung ist die „Benzylaktivierung“ gewählt worden, da sie in der Kombination mit PMHS in früheren Beispielen höhere Diastereoselektivitäten erzielte.^[227]

Die Wiederholung der Reaktion mit **196a** unter den in Tabelle 13 gezeigten Bedingungen zeigt erneut vollständigen Umsatz mit hohen Selektivitäten von 88:12 sowohl mit PhSiH₃ als auch mit PMHS. Die Selektivitäten sind jedoch etwas schlechter als die von *Klare* (Abbildung 130). Bei den modifizierten Titanocenen **215-217a** ist direkt zu erkennen, dass nur *ansa*-**216a** vollständigen Umsatz mit 80 % Ausbeute zeigt. **215a** und **217a** führen zu keiner vollständigen Reaktion. Ebenfalls sind die Selektivitäten von 83:17 bei **216a** im Vergleich zu **215a** und **217a** am besten, jedoch schlechter als bei **196a**, woraus gefolgert werden kann, dass die Verbrückung keinen Vorteil bietet. Aus den Ergebnissen kann vermutet werden, dass zwei Siliciumzentren mit direkter Anbindung an den Cp-Ring ohne Verbrückung für einen vollständigen Umsatz mit guten Selektivitäten essentiell sind.

Da die sterisch anspruchsvollen Gruppen wie *t*Butylgruppen schon einen positiven Einfluss auf die Selektivität gezeigt haben (vgl. Abbildung 130) sind Silyl-Schutzgruppen mit verschiedenen großen Resten als nächstes untersucht worden. Dazu sind die kommerziell erhältlichen Silylchloride *t*ButMe₂SiCl, Et₃SiCl, *i*Pr₃SiCl und Ph₃SiCl mit Cyclopentadien umgesetzt worden und anschließend mit TiCl₄ zum Titanocen metalliert worden.

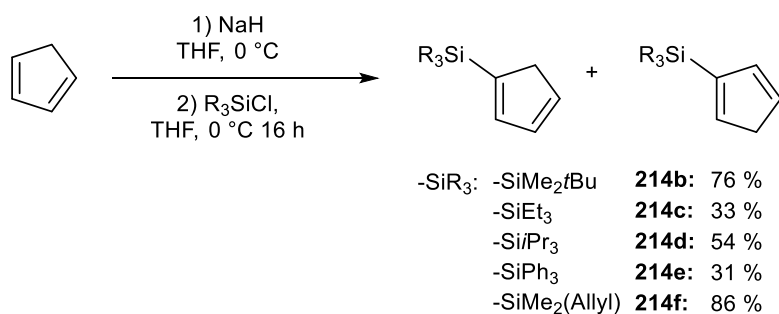


Abbildung 138: Synthese der Silyl-substituierten Cyclopentadiene.^[240]

Die Synthese der Silyl-substituierten Cyclopentadiene **214b-f** erfolgt über eine Deprotonierung mit Natriumhydrid mit anschließender Substitution am jeweiligen Silylchlorid. Bis auf **214e** können alle Cyclopentadienylsilane durch Destillation aufgereinigt werden. Die Aufreinigung der Cyclopentadienylsilane führt zu unterschiedlichen Ausbeuten, da mehrfache Destillation bei einigen Stufen vonnöten ist. Trotz der mehrfachen Destillation konnten Verunreinigungen trotzdem nicht vollständig entfernt werden. Zusätzlich ist die Beobachtung gemacht worden, dass die Cyclopentadienylsilane nicht über eine längere Zeit stabil sind, sodass die Aufreinigung und anschließende Umsetzung zügig erfolgen sollten.

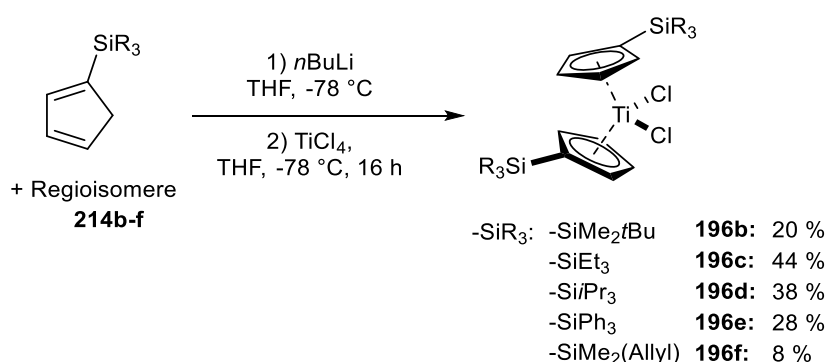


Abbildung 139: Synthese der Silyl-substituierten Titanocene mit unterschiedlich sterischen Ansprüchen.^[236]

Die Cyclopentadienylsilane sind anschließend metalliert worden. Die Ausbeute zeigt, dass sich mit steigender Größe der Silylgruppen die Ausbeute verringert. Die niedrige Ausbeute von **196f** ist auf Schwierigkeiten bei der Kristallisation zurückzuführen. Die bisher erfolgreich

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

genutzten Lösungsmittelgemische DCM/*n*Pentan (2:1) oder DCM/Et₂O (2:1) ergaben eine pastöse Masse. Nach mehrfacher Wiederholung mit höherem *n*Pentan Anteil (DCM/*n*Pentan, 1-0.5:1) ist **196f** mit 8 % Ausbeute erhalten worden.

Die Kristallstrukturen von **196b** und **196f** sind im Zuge der Synthese erhalten worden.

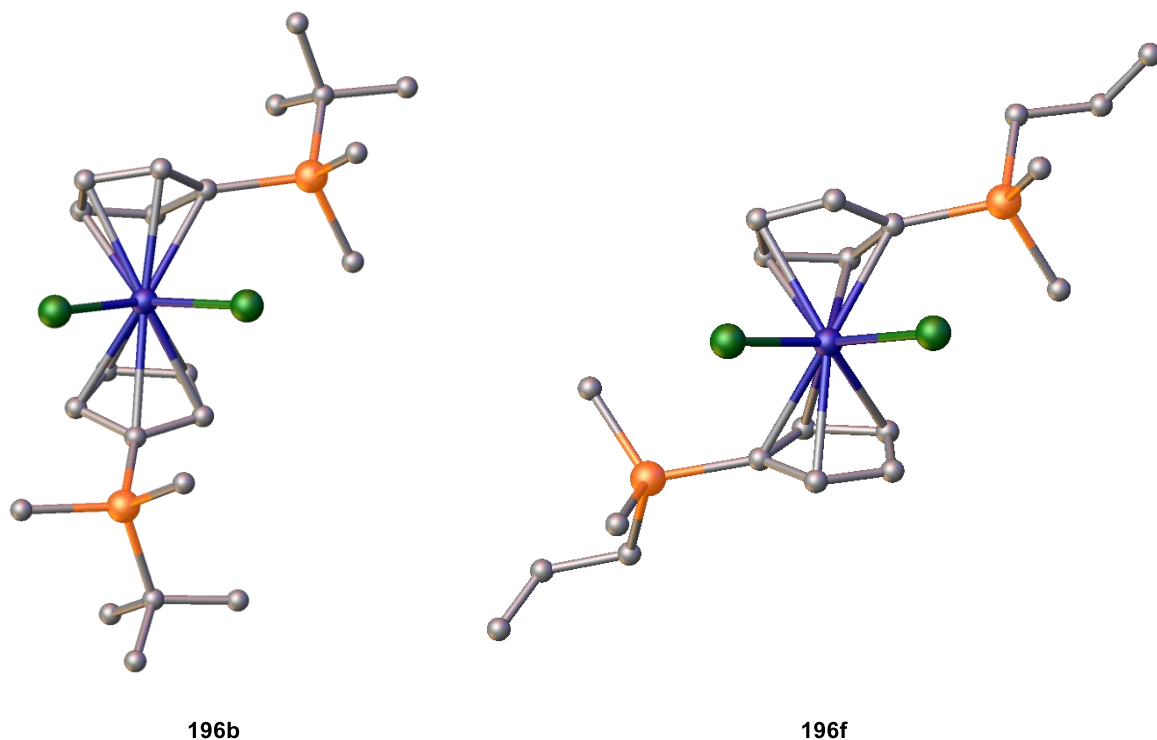


Abbildung 140: Kristallstrukturen von 196b und 196f.

Auch **196b-196e** sind in der Hydrosilylierung unter denselben Screeningbedingungen wie in Tabelle 13 getestet worden Die besten Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Besten Ergebnisse des Screenings von 196b-e.

1) Präkat. (5.0 mol%),
LSM 0.1 M
2) BnMgBr (11 mol%)
3) Silan

$\xrightarrow[25\text{ }^{\circ}\text{C}, 24\text{ h}]{\text{Aufarbeitung}}$

Präkat.	-SiR ₃	LSM	Silan	211	212	Umsatz/ NMR-Ausbeute
196b	-SiMe ₂ tBu	1,4-Dioxan	PMHS	89	11	100 %/97 % ^[a]
196c	-SiEt ₃	THF	PhSiH ₃	87	13	100 %/- ^[a]
196d	-Si <i>i</i> Pr ₃	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	86	14	100 %/80 %
196e	-SiPh ₃	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	92	8	100 %/95 %

[a] Reaktionsführung *Schacht*.^[239]

196f ist nicht getestet worden, aber die Experimente aus Tabelle 14 bestätigen die Annahme, dass zwei Siliciumzentren unabdinglich sind, da alle Ergebnisse vollständigen Umsatz und hohe Ausbeuten zeigen. Die besten Ergebnisse sind unter verschiedenen Bedingungen erreicht worden, wobei der NMR-Toleranzbereich von ca. 2 % immer mit in Betracht gezogen werden muss. Während **196d** und **196e** wie auch in Tabelle 13 mit THF/1,4-Dioxan und PhSiH_3 die besten Resultate erzielen, zeigen **196b** in 1,4-Dioxan mit PMHS und **196c** in THF mit PhSiH_3 exzellente Ergebnisse. Die Selektivitäten weisen eine vielversprechende Tendenz auf. Die TES- und die TIPS-Gruppe liefern mit 87:13 beziehungsweise 86:14 im Vergleich zu **215-217a** bessere Selektivitäten, sind aber schlechter als bei **196b** (89:11) und **196d** (92:8). Diese zeigen nicht nur die höchsten Ausbeuten, sondern auch die besten Selektivitäten für dieses System. Interessanterweise erzielt **196e** im Vergleich zu **196d** trotz des vergleichsweise ähnlichen sterischen Anspruchs^[241] deutlich bessere Ergebnisse. Das bestätigt die zuvor gemachte Annahme, dass größere sterische Effekte sich positiv auf die Selektivität, aber vor allem auf die Ausbeute auswirken. Jedoch kann die Selektivität nicht signifikant gesteigert werden. Da vor allem **196e** die bisher besten Ergebnisse liefert, liegt der Schluss nahe, dass sich die elektronischen Effekte der Phenylgruppe positiv auswirken. Durch weitere Senkung des nukleophilen Charakters des Titanocenhydrids durch die Einführung von elektronenziehenden Gruppen an

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

die Siliciumzentren und die daraus folgende Steigerung der *Lewis*-Acidität ist eine Verbesserung der Selektivität denkbar. Basierend auf den guten Ergebnissen von **196e** werden *para*-fluorsubstituierte Triphenylgruppen als nächstes getestet.

Dazu wird zunächst das *para*-fluorsubstituierte Triphenylsilylchlorid **214g** nach einer Vorschrift von *Beyer et al.* synthetisiert (Abbildung 141).

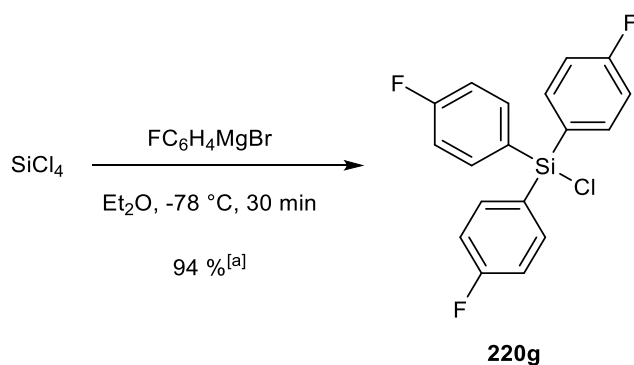


Abbildung 141: Synthese des *para*-fluorsubstituierte Triphenylsilylchlorid **220g** nach *Beyer et al.* ^[a]Verunreinigt mit Bis(4-fluorophenyl) und *para*-fluorsubstituiertem Tetraphenylsilan.^[242]

Dazu wird Tetrachlorsilan (SiCl_4) mit dem *para*-fluorsubstituierten Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Die Reaktion verläuft mit 94 % Ausbeute, jedoch sind Verunreinigungen wie Bis(4-fluorophenyl) und vierfach substituiertes Silan enthalten. Durch Feuchtigkeitsempfindlichkeit und Reaktivität mit gängigen Chromatographiemedien ist eine Aufreinigung nicht möglich. Die von *Beyer et al.* beschriebene Vakuumdestillation führte zu starken Ausbeutenverlusten.

Deshalb ist eine andere Syntheseroute gewählt worden. In dieser wird Trichlorsilan HSiCl_3 als Siliciumverbindung eingesetzt.

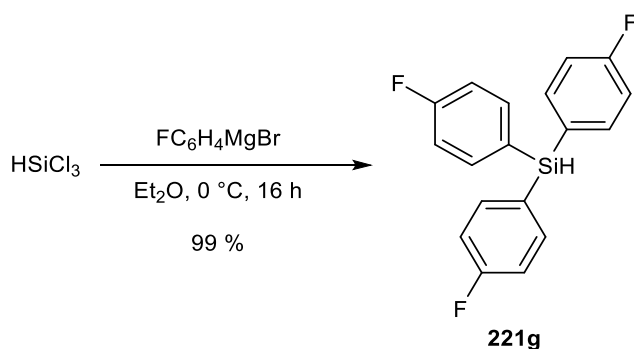


Abbildung 142: Synthese des Vorläufers **221g** nach *Steed et al.*^[243]

Über die von *Steed et al.* beschriebene Route kann **221g** als Vorstufe mit 99 % Ausbeute erhalten werden. Das Hydrid dient als „Schutzgruppe“ gegen Überarylierung. **221g** kann protisch-

wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Zudem ist es luftstabil und kann bis zur Verwendung kühl gelagert werden.

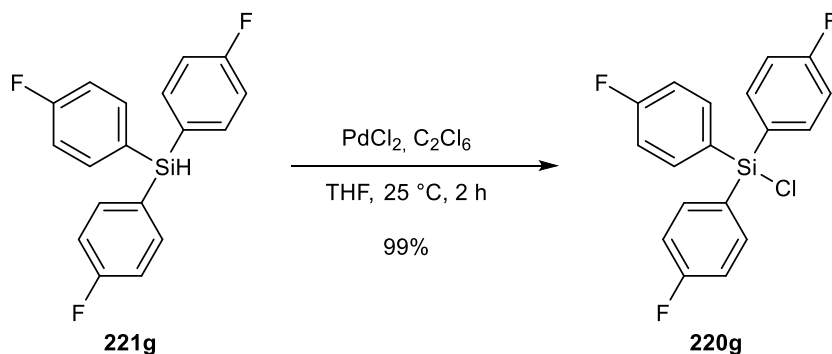


Abbildung 143: Alternative Synthese von 220g.

Die Chlorierung von **221g** erfolgt palladiumkatalysiert durch Hexachlorethan.^[244] Der Einsatz von Hexachlorethan (C_2Cl_6) ist diskussionswürdig, hat aber einige Vorteile gegenüber herkömmlichen Methoden, welche Tetrachlormethan (CCl_4) als Chlorierungsmittel verwenden.^[245,246] Hexachlorethan ist weitaus unbedenklicher, da es weniger giftig, umweltschädlich, reaktiv und flüchtig ist als CCl_4 . Hexachlorethan ist außerdem ein Feststoff, wodurch die Handhabung erleichtert wird.^[68] Durch Filtration und Entfernen des Lösungsmittels werden neben dem Katalysator und dem Lösungsmittel auch chlorierte Ethane entfernt und das Produkt kann mit 99 % Ausbeute erhalten werden.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

Es ist auch eine Alternative untersucht worden, die auf den Einsatz von Hexachlorethan verzichtet. *Fang et al.* entwickelten eine Methode bei dem Dichlormethan mit Hilfe des Photokatalysators Eosin Y zu Chlorierung von **221g** genutzt wird.^[247]

Die photochemische Chlorierung von Silanen verläuft über einen radikalischen Mechanismus, welcher in Abbildung 144 dargestellt ist.

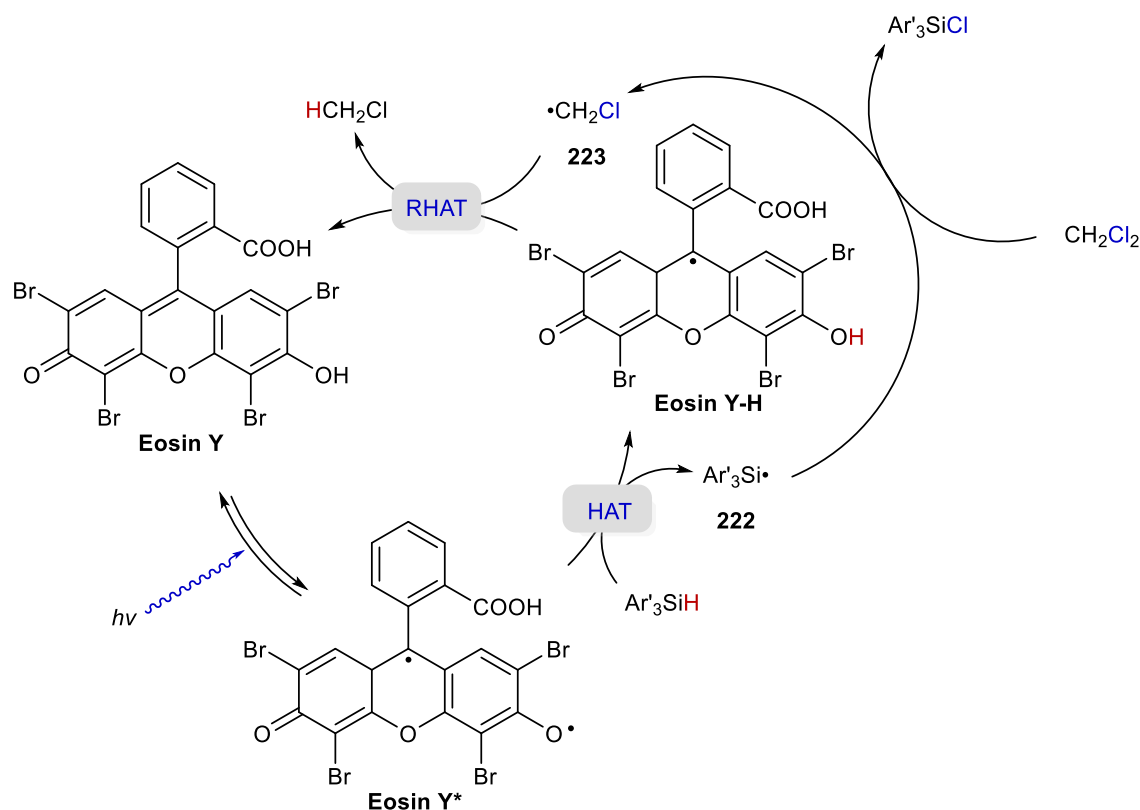


Abbildung 144: Mechanismus der photochemischen Chlorierung nach *Fang et al.*^[247]

Durch die photochemische Anregung des neutralen Eosin Y bildet sich das Diradiakal, welches durch einen HAT mit dem Silan zu Eosin Y-H reduziert wird und zugleich das Silylradiakal **222** bildet. Dieses kann vom Lösungsmittel Dichlormethan ein Chloratom abstrahieren, wobei sich das Methylenradikal **223** und das gewünschte Silylchlorid bildet. Durch den Rück-H-Atomtransfer (RHAT) wird **223** durch Eosin Y-H reduziert und neutrales Eosin Y sowie Chlormethan wird gebildet.

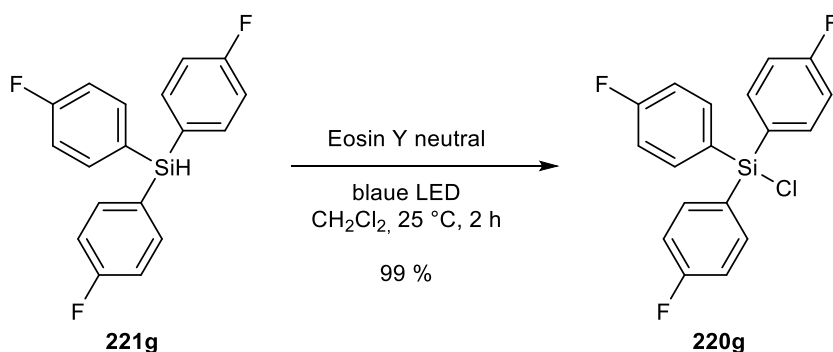


Abbildung 145: Photochemische Chlorierung von **221g** nach Fang et al..^[247]

In einer Testreaktion ist **221g** unter diesen Bedingungen zum **220g** umgesetzt worden. Der Vorteil dieser Reaktion ist das Dichlormethan sowohl als Lösungsmittel als auch als Chlorierungsreagenz dient. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt und **220g** wird mit 99 % Ausbeute erhalten. Diese Bedingungen sind milder und vermeiden Hexachlorethan, jedoch sind bisherige Experimente nur im 1 mmol Maßstab durchgeführt worden.

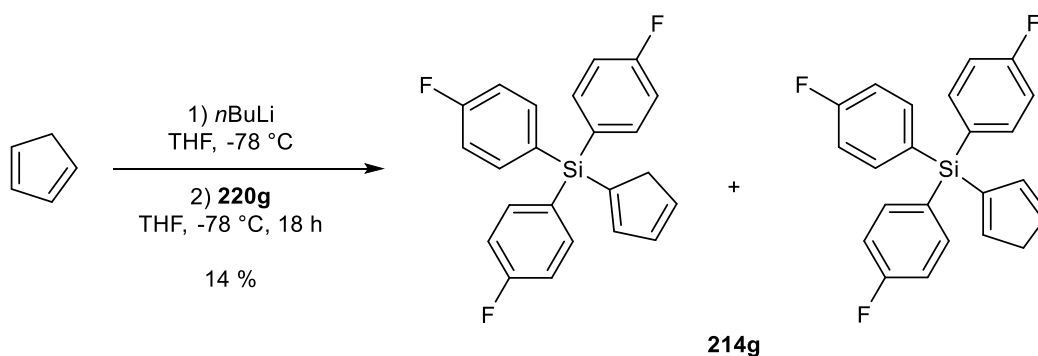


Abbildung 146: Synthese des Regioisomerengemisches **214j**.^[248]

Da die Reaktion zu **214g** unter den üblichen Bedingungen mit Natriumhydrid hier nicht erfolgreich ist, ist auf eine andere Syntheseroute zurückgegriffen worden. Dazu wird zuerst Cyclopentadien mit *n*Butyllithium deprotoniert und anschließend mit **220g** versetzt. **214g** kann mit 14 % Ausbeute erhalten werden. Die schlechte Ausbeute kann mehrere Gründe haben. Zum einen muss mehrfach aufgereinigt werden, um Nebenprodukte zu entfernen. Als Hauptnebenprodukte sind Silylether und Siloxane identifiziert worden. Das lässt darauf schließen, dass die Substitution mit Cyclopentadien nur langsam verläuft, da der Umsatz nach der Zeit nicht vollständig ist, obwohl die Elektrophilie des Siliciumzentrums niedriger als bei **214e** eingeschätzt wird.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

Um die Reaktion zu beschleunigen, wird Kupfer(I)cyanid (Cu(I)CN) als Katalysator eingesetzt.^[249]

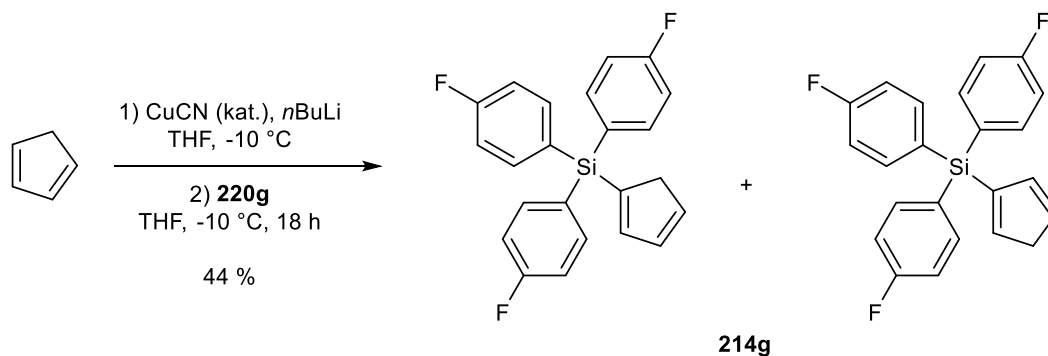


Abbildung 147: Verbesserte Silylsubstitution des Cyclopentadien zu **214g**.^[249]

Die neuen Bedingungen beschleunigen die Reaktion und nach säulenchromatographischer Aufreinigung, kann **214g** mit 44 % Ausbeute erhalten werden. Der genaue Effekt des Kupfer(I)cyanids kann nur vermutet werden. Es ist möglich, dass die Reaktion über eine klassische Kreuzkupplung oder *Gilman*-Cuprat-artig abläuft, jedoch wird auch von anderen Cyanid- oder Thiocyanat-Salzen wie Kaliumthiocyanat oder Silberthiocyanat berichtet, die diese Reaktion beschleunigen.^[102,249]

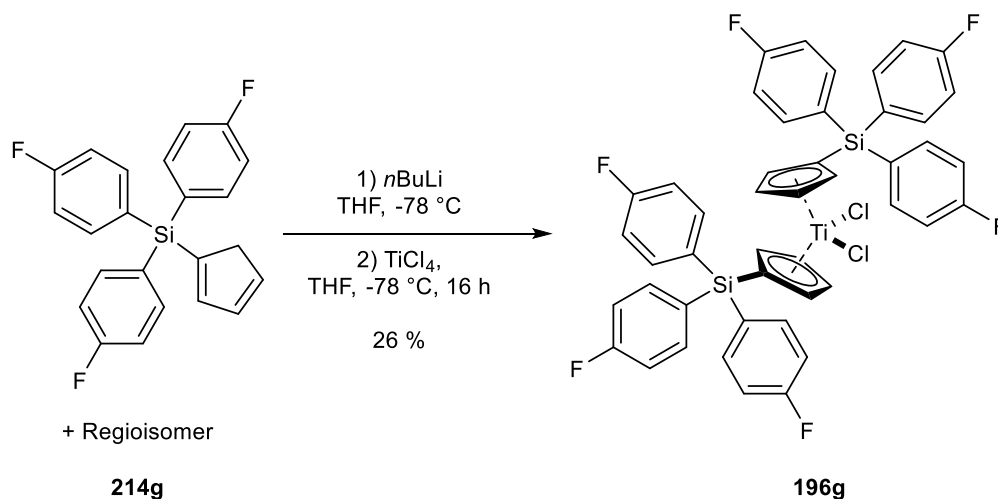
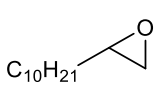
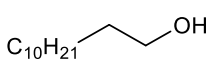
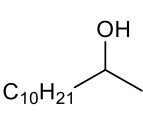


Abbildung 148: Synthese von **196g**.

214g kann anschließend zum Titanocen **196g** umgesetzt werden. Die Ausbeute von 26 % ist vergleichbar mit der von **196e**.

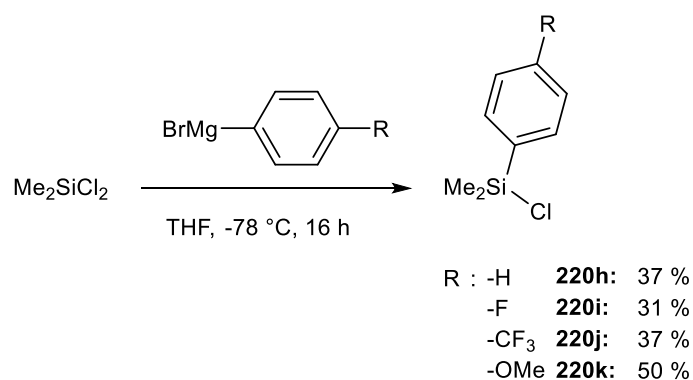
Tabelle 15: Hydrosilylierung von **196g**.

 210 $\xrightarrow[\text{Aufarbeitung}]{\begin{array}{l} \text{1) Präkat. (5.0 mol\%),} \\ \text{LSM 0.1 M} \\ \text{2) BnMgBr (11 mol\%)} \\ \text{3) Silan} \end{array}} \quad \begin{array}{c} 25\text{ }^\circ\text{C, 24 h} \end{array}$  211 +  212						
Präkat.	-SiR ₃	LSM	Silan	211	212	Umsatz/ NMR-Ausbeute
196g	-Si(C ₆ H ₄ F) ₃	THF/1,4-Dioxan	PMHS	89	11	100 %/95 % ^[a]

[a] Reaktionsführung *Schacht*.^[239]

Der Einsatz von **196g** zeigt nicht die erhoffte Verbesserung der Selektivität, sondern führt eher zu einer leichten Verschlechterung. Der Effekt der Fluorgruppen scheint nicht ausreichend zu sein, um eine Verbesserung der Selektivität zu bewirken.

Höthker untersuchte deswegen den Einfluss verschiedener elektronischen Gruppen. Als einfaches Model eignet sich die Dimethylphenylsilylgruppe, da hier der Effekt einer einzelnen Gruppe einfacher festgestellt werden kann. Dazu müssen, wie auch bei für **196g**, die Silylchloride hergestellt werden. Die von *Höthker* verwendete Route ist Abbildung 149 dargestellt.

**Abbildung 149:** Synthese der Silylchloride **220h-k** durchführt von *Höthker*.^[250,251]

Dichlordimethylsilan (Me₂SiCl₂) wird mit dem substituierten Phenyl-*Grignard*, welcher aus dem korrespondierenden Phenylbromid hergestellt wird, umgesetzt. **220h-k** können mit 31-50 % Ausbeute erhalten werden.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

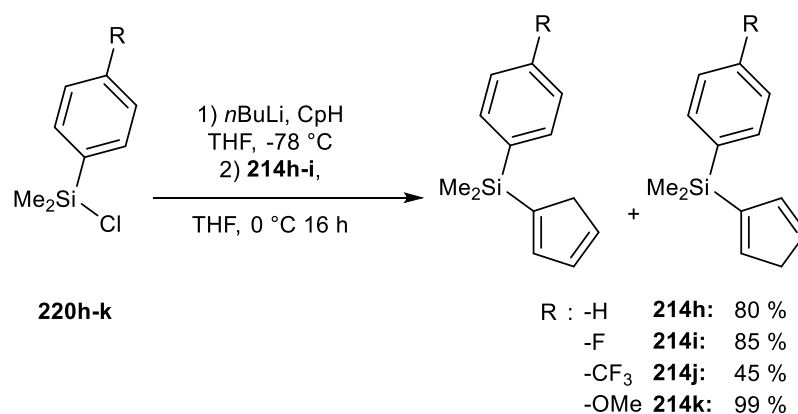


Abbildung 150: Synthese des Regioisomerengemisches **214h-k** durchführt von Höthker.^[250,251]

220h-k sind anschließend mit Lithiumcyclopentadienid zu **214h-k** umgesetzt worden. Die Ausbeuten sind bei dieser Routen für **214h,i,k** exzellent. Nur **214j** ist mit 45 % geringer.

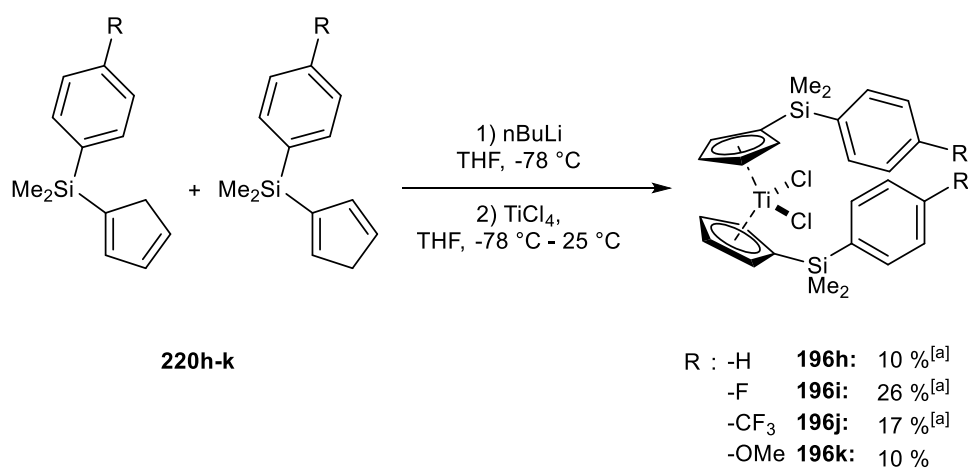
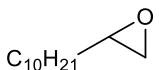
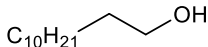
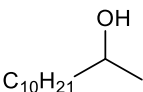


Abbildung 151: Synthese der Titanocene **196h-k**. ^[a]Hergestellt von Höthker.^[252]

Die Ausbeuten der Metallierung sind jedoch gering. **196k** muss über *BioBeads*[®] Gel-Permeations-Chromatographie aufgereinigt werden.

Tabelle 16: Besten Ergebnisse des Screenings von 196h-k.

 210 $\xrightarrow[\text{Aufarbeitung}]{\begin{array}{l} \text{1) Präkat. (5.0 mol\%),} \\ \text{LSM 0.1 M} \\ \text{2) BnMgBr (11 mol\%)} \\ \text{3) Silan} \end{array}}$  211 +  212						
Präkat.	-R	LSM	Silan	203	204	Umsatz/ NMR-Ausbeute
196h	-H	THF/ 1,4-Dioxan	PMHS	91	1	99 %/94 % ^[a]
196i	-F	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	88	12	100 %/93 % ^[a]
196j	-CF ₃	THF/ 1,4-Dioxan	PhSiH ₃	89	11	100 %/95 %
196k	-OMe	THF/ 1,4-Dioxan	PMHS	89	11	100 %/90 %

[a] Reaktionsführung *Schacht*.^[239]

Aus den Screeningergebnissen ist zu erkennen, dass die elektronischen Effekte der eingesetzten Phenylsubstituenten so gut wie keinen Einfluss haben. Sowohl elektronenziehende als auch elektronenschiebende Gruppen beeinflussen die Ausbeuten und Selektivitäten kaum. Die Verhältnisse sind den Titanocenen **196a-c,e** in Ausbeute und Selektivität ähnlich und liegen alle im NMR-Fehlerbereich. Nur **196k** zeigt eine etwas schlechtere Ausbeute. Eine einzige elektronenziehende Gruppe scheint aus den Ergebnissen von **196g,i** und **j** keinen entscheidenden Einfluss zu haben.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

Höthker synthetisierte daraufhin **196I** mit zwei 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylgruppen. Die veränderte Route zur Synthese des Liganden **214I** ist in Abbildung 152 gezeigt.^[252,253]

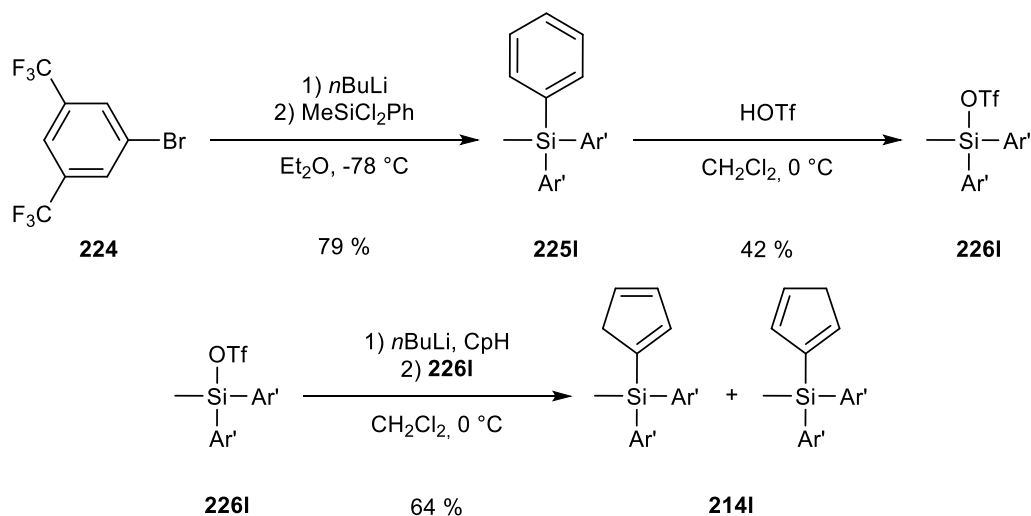


Abbildung 152: Route zur Synthese von **214I**.^[252–254]

Die Synthese über die herkömmliche Vorgehensweise ist durch die starken elektronenziehenden Effekte erschwert, weshalb die gezeigte Route verwendet wird, da es durch die starke Lewis-Azidität sonst zu Nebenreaktionen kommen kann. Im ersten Schritt wird **224** lithiiert und anschließen mit MeSiCl_2Ph zu **225I** umgesetzt. Anschließend wird durch die Zugabe von Trifluormethansulfonsäure (HOTf) der elektronenreichste Arylring, in diesem Falle der Phenylring abgespalten. Die Triflatgruppe kann als gute Abgangsgruppe durch Lithiumcyclopentadienid substituiert werden, sodass **214I** mit 64 % Ausbeute erhalten werden kann.^[252–254]

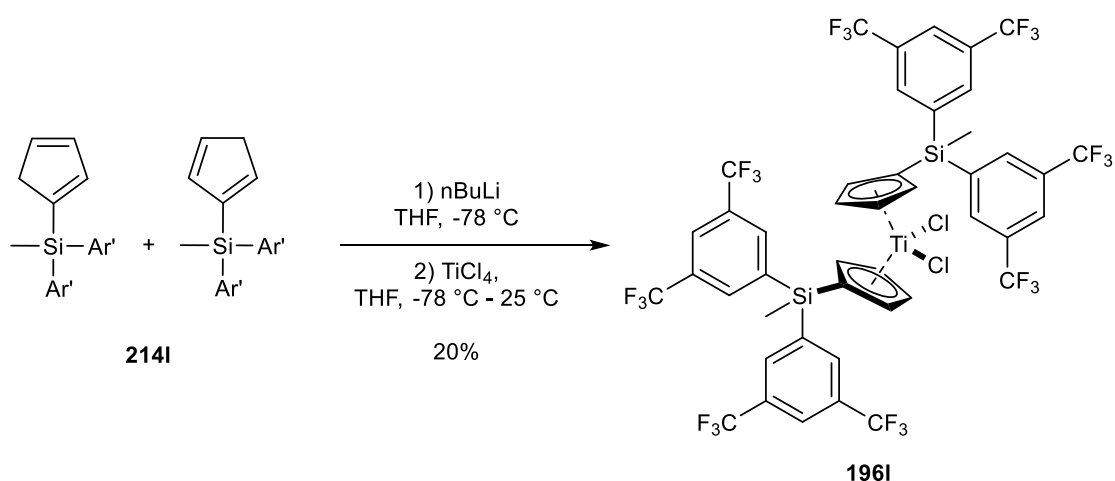


Abbildung 153: Synthese von **196I**.^[252]

214l wurde anschließend zu **196l** metalliert. Die Ausbeute von 20 % liegt im selben Bereich wie auch schon **196e** und **196g**.

Tabelle 17: Hydrosilylierung von **196l**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ epoxide (210) $\xrightarrow[\text{25 } ^\circ\text{C, 24 h Aufarbeitung}]{\begin{array}{l} \text{1) Präkat. (5.0 mol\%), LSM 0.1 M} \\ \text{2) BnMgBr (11 mol\%)} \\ \text{3) Silan} \end{array}}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 1-propanol (211) + $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 2-propanol (212)						
Präkat.	-SiR ₃	LSM	Silan	211	212	Umsatz/ NMR-Ausbeute
196l	-SiMe((3,5- CF ₃) ₂ C ₆ H ₃) ₂	THF/1,4- Dioxan	PMHS	93	7	100 %/92 % ^[a,b]

^[a] Reaktionsführung *Schacht*.^[239], ^[b] isolierte Ausbeute

Das Ergebnis des Screenings von **196l** zeigt bisher die beste Selektivität von 93:7. Es zeigt sich das elektronenziehende Gruppen, wie vermutet, einen positiven Effekt auf die Selektivität haben. Die Selektivitätssteigerung ist aber im Vergleich zu **196e** und **h** nur sehr gering. Zur weiteren Steigerung der elektronenziehenden Effekte sind ebenfalls perfluorierte Phenyle und Catechole^[255] als Siliciumsubstituenten getestet worden. Die Synthese ist bisher nicht erfolgreich, da die starke *Lewis*-Azidität zu Nebenreaktionen oder Zersetzung führt.

In Abbildung 154 sind alle Titanocene, die in der Hydrosilylierung zum Einsatz kamen, zusammenfassend dargestellt. Es kann gesagt werden, dass sich die Vermutungen bezüglich sterischen Anspruchs und Erhöhung der *Lewis*-Acidität bestätigt haben. Der Einfluss von sterischen Gruppen scheint einen größeren Einfluss auf die Selektivitäten zu haben als die elektronenziehenden Substituenten. Neben **196l** zeigen vor allem **196e** und **196h** vergleichsweise gute Resultate bei einer einfacheren Synthese der Titanocene.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung

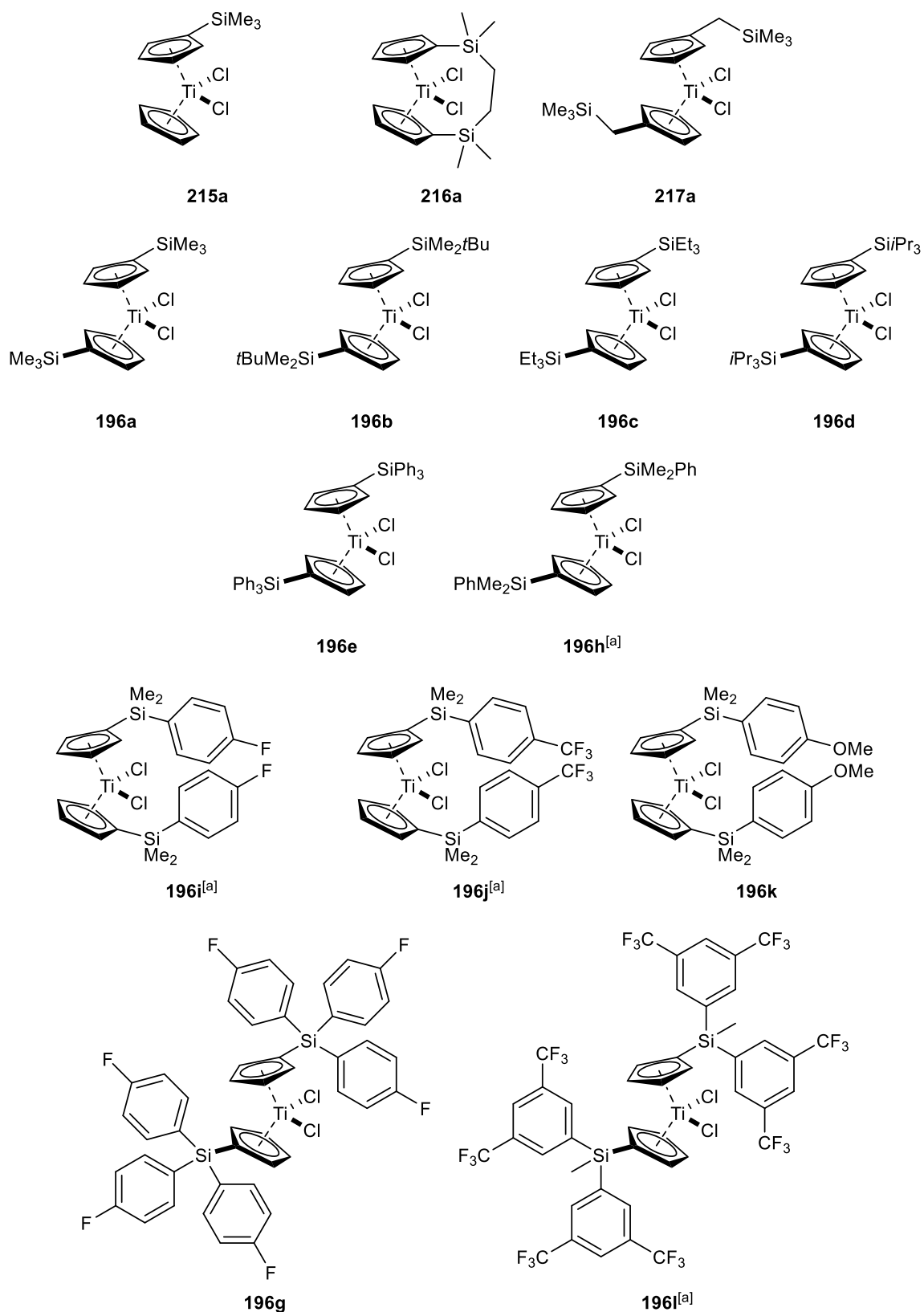


Abbildung 154: In Kooperation mit *Höthker* synthetisierte und getestete Titanocene. ^[a]Hergestellt von *Höthker*.^[250]

6 Zusammenfassung und Ausblick

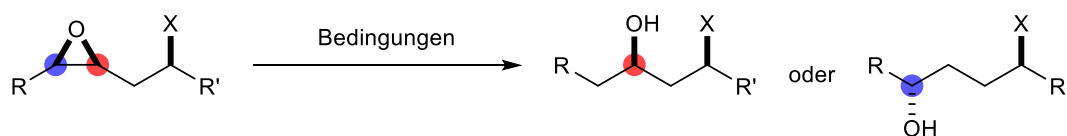
Im Zuge dieser Arbeit wurden drei verschiedene Themen behandelt, die die Modifikation von Anwendungen, stereochemischen Aspekten und Selektivitätseigenschaften von Titanocenen behandeln.

In Zusammenarbeit mit *Slak* wurde das Prinzip der REO mit der titanocenkatalysierten Epoxidöffnung unter photochemischen Bedingungen verknüpft. Die Vereinigung dieser beiden Aspekte verbessert die REO im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Anwendungsbreite, da überstöchiometrische Komponenten und giftige Zinnorganyle substituiert werden können und die synthetisch relevanten Silylschutzgruppen in β -Position erstmalig toleriert werden. Mittels des Photokatalysators 3DPAFIPN konnten eine Reihe von 1,3- und 1,4-funktionalisierten (Di)alkoholen mit exzellenten Enantio- und Diastereoselektivitäten erhalten werden.

Es gelang auch eine Erweiterung auf die DEO, welche ursprünglich dieselben überstöchiometrischen Reagezien und Zinnorganyle wie die REO benötigte, wodurch eine synthetische einfachere und dadurch für die diversitätsorientierte Synthese hochinteressante Route etabliert wurde. Aus einem Diastereomerengemisch sind in nur zwei Reaktion alle vier möglichen Diastereomere mit hervorragenden Enantio- und Diastereoselektivitäten zugänglich.

Im Zuge weiterer Untersuchungen konnte der *Kagan*-Komplex unter Zusatz katalytischer Mengen Sulfonamids nicht nur als chirales Titanocen in der Epoxidöffnung, sondern auch als Photokatalysator eingesetzt werden. Ein Sulfonamid unterstützt dabei die Chloridabstraktion zu schnelleren Katalysatoraktivierung und stabilisiert den aktivierten Katalysator gegenüber photochemischer Zersetzung. Dieses System halbiert die Reaktionszeit im Vergleich zum 3DPAFIPN-System und liefert 1,3- und 1,4-funktionalisierte (Di)alkohole mit exzellenten Enantio- und Diastereoselektivitäten. Mittels dieser Variante sind eine Vielzahl an monosilylgeschützten Diolen mit unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Silylschutzgruppen dargestellt worden.

5 Silyl-substituierte Titanocene in der Hydrosilylierung



	Bisherige Bedingungen	photochemische Bedingungen
katalytische Mengen	-Kagan-Komplex (7 mol%)	-Kagan (7 mol%), 3DPAFIPN (3.1 mol%) oder Kagan (15 mol%), Sulfonamid-X ₂ (15 mol%) -MTG (20 mol%)
(über)stöchiometrische Mengen	-Lut·HCl (1.5 Äq) -Mn (1.5 Äq) -Bu ₃ SnH (2.2 Äq)	-DIPEA (3.0 Äq)
Vor- und Nachteile	-Aufreinigungsprobleme durch giftige Zinnorganyle -Keine Silylschutzgruppentoleranz	-Licht -ungiftige überstöchiometrische Reagenzien

Abbildung 155: Vergleich der bisherigen mit den neuen photochemischen Bedingungen.^[139]

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit *Weißbarth*, *Hilche* und *Lang* ein Konzept zur Synthese von enantiomerenreinen Titanocenen entwickelt. Dieses neue Konzept beruht auf der Ausnutzung der hohen konformativen rotatorischen Dynamik von substituierten Titanocendichloriden. Durch Substitution der Chordliganden durch sterisch anspruchsvolle enantiomerenreine Liganden kann eine Desymmetrisierung in der Endstufe durch Rotationshinderung um die (C₅H₄R)-Ti-Achse erzielt werden.

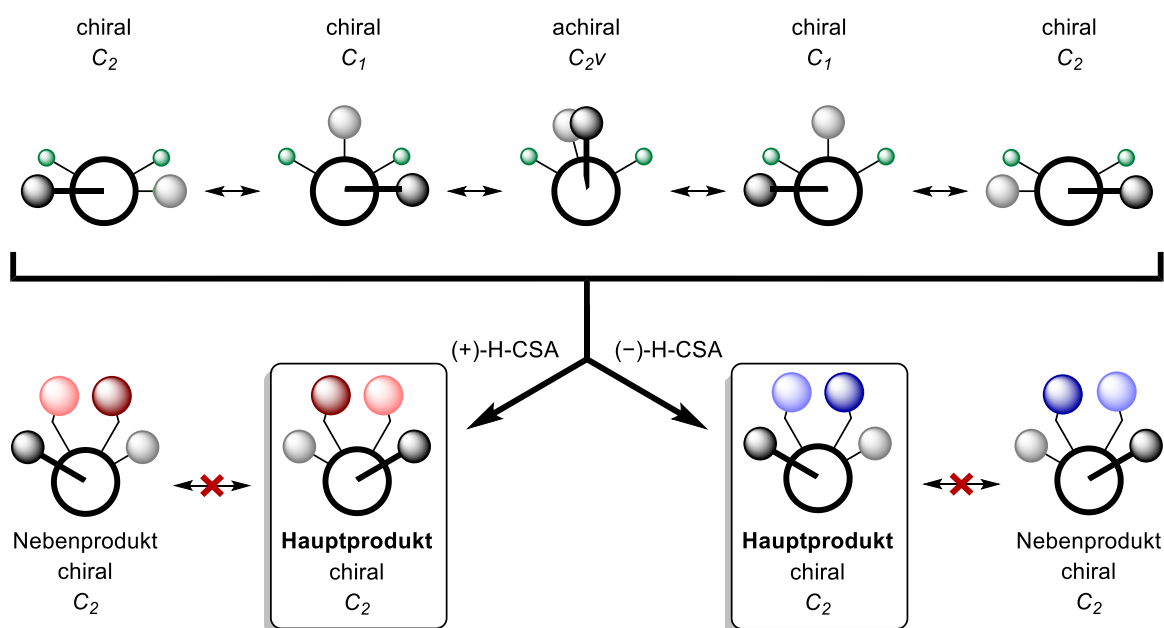


Abbildung 156: Desymmetrisierung durch Chloridsubstitution durch enantiomerenreine Camphersulfonsäure.

Basierend auf Untersuchungen von *Richrath* und *Hildebrand* ist die Camphersulfonsäure als geeigneter Ligandenvorläufer identifiziert worden. Diese, kommerzielle, in beiden enantiomeren Formen erhältliche Säure kann über eine simple zweistufige Reaktion in die Peripherie von Titanocenen eingeführt werden. Dazu sind eine Vielzahl an substituierten Titanocendichloriden synthetisiert worden. Substituierte Titanocencamphersulfonate bilden, abhängig von der eingesetzten Camphersulfonsäure, planar chirale enantio- und diastereomerenreine Komplexe. Mittels NMR-Spektroskopie, Einkristallröntgenstrukturanalyse und quantenchemischen Berechnungen konnte die Dynamik und Struktur dieser Komplexe und deren Vorstufen aufgeklärt werden.

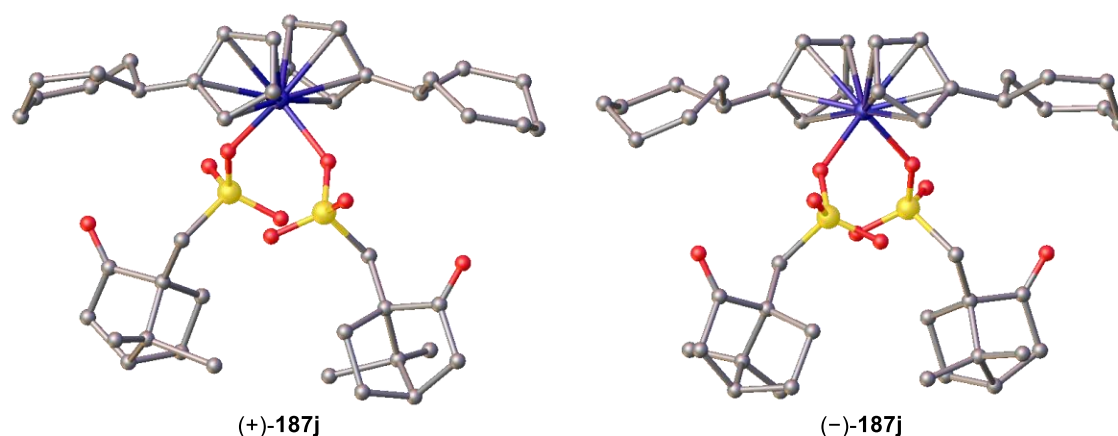


Abbildung 157: Kristallstrukturen beider Enantiomere der Cycloheptyl-substituierten Titanocendicamphersulfonsäuren.

Im Zuge dessen wurden eine Vielzahl an substituierten Titanocencamphersulfonaten synthetisiert und die Effekte der Cp-Substituenten auf die Konfiguration untersucht. Dieses neue Konzept zeigt vor allem synthetische Vorteile im Vergleich zu den strukturell ähnlichen planar chiralen *ansa*-Titanocenen, sodass keinerlei Trennung von Stereoisomeren vonnöten ist und durch die Enddesymmetrisierung beide Enantiomere mit hohen Ausbeuten erhalten werden können.

Im letzten Teil sind eine Vielzahl an Silyl-substituierten Titanocenen für den Einsatz in der selektiven Hydrosilylierung von terminalen Epoxiden zu primären Alkoholen synthetisiert worden.

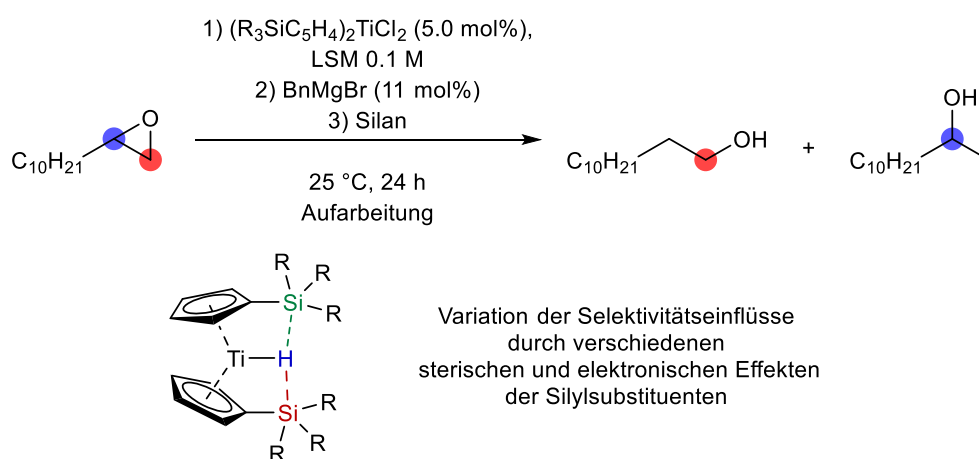


Abbildung 158: Silyl-substituierte Titanocendichloride in der selektiven titanocen-katalysierten Hydrosilylierung von 1-Dodecenoxid zu 1-Dodecanol.

Dabei wurden zusammen mit *Schacht* und *Höthker* die Einflüsse unterschiedlicher sterischer und elektronischer Effekte, sowie Bindungsverhältnisse auf die Selektivitäten und Ausbeuten untersucht worden. Die Ergebnisse zeigten, dass sterisch anspruchsvolle und elektronenziehende Substituenten an zwei Siliciumzentrum eine Verbesserung der Selektivität und Ausbeute bewirken. Um die Selektivitäten noch weiter zu steigern, müsste die Rolle des Siliciums während der Reaktion durch beispielsweise EPR-Spektroskopie oder quantenchemischen Berechnungen genauer erörtert werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien und Methoden

7.1.1 Allgemeine Arbeitsweise

Alle oxidations- und/oder feuchtigkeitsempfindlichen Reagenzien, Produkte und Reaktionen wurden in zuvor im Vakuum ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre unter Verwendung der *Schlenk*-Technik gelagert und durchgeführt. Flüssige Reagenzien und absolutierte Lösungsmittel sind mittels vorher mit Argon konditionierten, gasdichten Plastikspritzen oder mit Hilfe von Transferkanülen durch Septen in den Reaktionskolben überführt worden. Feststoffe sind im Argon-Gegenstrom in das Reaktionsgebilde überführt oder in der Glovebox gehandhabt worden.

Für die Filtration von sauerstoff- und/oder hydrolyse-empfindlichen Reaktionsmischungen wurden entweder Umkehrfritten oder Filterkanülen in Kombination mit Glasfaserfiltern verwendet. Die Molarität von Organolithium- oder Organomagnesiumlösungen sind nach dem Verfahren von *Suffert*^[256] bestimmt worden. Kleine Volumina wurden mit Glasspritzen der Firma *Hamilton* vom Typ *Gastight 1700 Series* abgemessen. Zum Kühlen von stark exothermen Reaktionen wurden je nach benötigter Temperatur Gemische von N_2/EtOH , $\text{CO}_{2[\text{s}]}/i\text{PrOH}$, $\text{H}_2\text{O}_{[\text{s}]}/\text{NaCl}$ oder $\text{H}_2\text{O}_{[\text{s}]}$ verwendet. Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40 °C entfernt.

Für photochemische Experimente wurden die *Eurolite* LED IP FL-10 Outdoor LEDs (10 W) als Lichtquellen verwendet.

7.1.2 Verwendete Lösungsmittel und Reagenzien

Absolutierte Lösungsmittel

Tetrahydrofuran:	Rückflussieren über Natrium oder Kalium/Benzophenon und Destillation unter Argon-Atmosphäre. Alternativ wurde absolutiertes und stabilisatorfreies Tetrahydrofuran aus der Lösungsmittel-Aufreinigungssystem <i>MB-SPS 800</i> der Firma <i>M-Braun</i> entnommen.
Diethylether:	Absolutierter Diethylether wurde aus der Lösungsmittel-Aufreinigungssystem <i>MB-SPS 800</i> der Firma <i>M-Braun</i> entnommen.
Dichlormethan:	Absolutes Dichlormethan wurde aus der Lösungsmittel-Aufreinigungssystem <i>MB-SPS 800</i> der Firma <i>M-Braun</i> entnommen. Dichlormethan wird über P_2O_5 getrocknet und unter Argon destilliert und über Molsieb ($4 \text{ \AA}$) gelagert.
Dimethylformamid:	Absolutes Dimethylformamid wurde aus der Lösungsmittel-Aufreinigungssystem <i>MB-SPS 800</i> der Firma <i>M-Braun</i> entnommen.
1,4-Dioxan	Refluxieren über Natrium/Benzophenon und Destillation unter Argon-Atmosphäre.
Pyridin	Absolutes Pyridin wurde aus der Lösungsmittel-Aufreinigungssystem <i>MB-SPS 800</i> der Firma <i>M-Braun</i> entnommen

Cyclopentadien (CpH)

Cyclopentadien wurde unmittelbar vor Gebrauch unter Argon gecrackt und destilliert.

Cyclohexan (CH)

Cyclohexan wurde durch Destillation unter Normaldruck aufgereinigt.

Essigsäureethylester (EE)

Essigsäureethylester wurde durch Destillation unter Normaldruck aufgereinigt.

Dichloromethan (DCM)

Dichloromethan wurde am Rotationsverdampfer destilliert.

6. Experimenteller Teil

Kaliumcarbonat (K_2CO_3)

Kaliumcarbonat wurde vor Verwendung fein gemörsert.

Diisopropylethylamin (DIPEA)

Diisopropylethylamin wurde über Calciumhydrid (CaH_2) getrocknet und anschließend unter Argon destilliert und über Molsieb (4 Å) gelagert

Methylthioglycolat (MTG)

Methylthioglycolat wurde unter Argon destilliert und gelagert.

Phosphatpuffer (pH = 7)

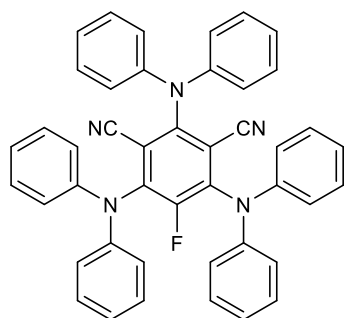
Zur Herstellung des Phosphatpuffers wurden in Wasser (400 mL) Phosphorsäure (H_3PO_4 85%, 92 g) und Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , 54 g) gelöst.

Phenylsilan ($PhSiH_3$)

Phenylsilan wurde unter Vakuum destilliert und durch Freeze-Pump-Thaw Zyklen entgast.

Übernommene Reagenzien

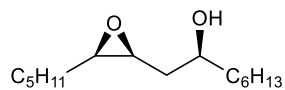
Die folgenden Reagenzien wurden nicht selbst hergestellt, sondern aus dem Bestand im Arbeitskreis übernommen



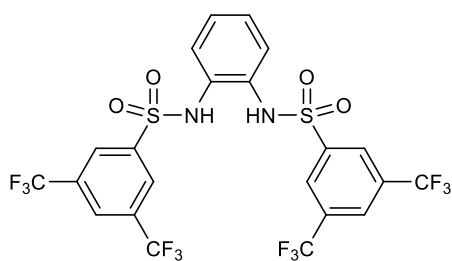
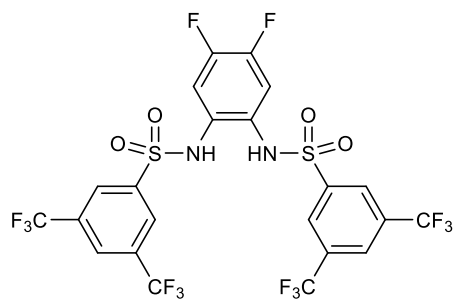
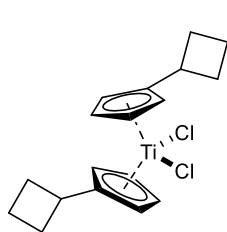
3DPAFIPN



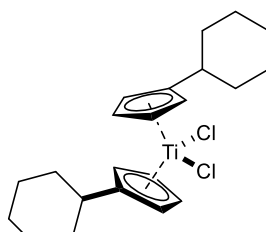
93



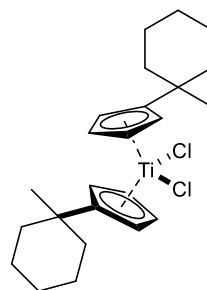
146

Sulfonamid-H₂Sulfonamid-F₂

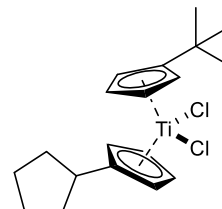
177e



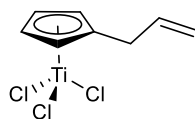
177h



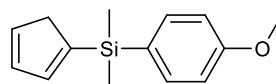
177i



201b



Allylcyclopentadienyltitantrichlorid



214k

6. Experimenteller Teil

3DPAFIPN, 93 , 146 , Sulfonamid-H ₂ , Sulfonamid-F ₂	Es wurde auf eine von <i>Slak</i> dargestellte Probe zurückgegriffen
177e	Es wurde auf eine von <i>Weißbarth</i> dargestellte Probe zurückgegriffen
201b	Es wurde auf eine von <i>Lang</i> dargestellte Probe zurückgegriffen
214k	Es wurde auf eine von <i>Höthker</i> dargestellte Probe zurückgegriffen
177h , 177i , Allylcyclopentadienyltitanotrichlorid	Es wurde auf eine aus dem Bestand des Arbeitskreises verfügbare Probe zurückgegriffen

7.1.3 Chromatographie

Flash-Chromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (SiO_2) der Firma *Merck* (Korngröße 40-63 μm , 230-400 mesh, ASTM) oder Aluminiumoxid 90 neutral (Al_2O_3) der Firma *Merck* verwendet. Als Eluenten wurde Cyclohexan/Essigsäureethylester oder Dichlormethan verwendet. Die verwendete Zusammensetzung ist bei den jeweiligen Reaktionen angegeben. Zur Detektion durch Dünnschichtchromatographie wurden DC Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* oder Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ eingesetzt. Die Detektion erfolgte entweder durch UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 254 nm oder durch Behandlung mit einem der folgenden Färbereagenzien gefolgt von leichtem Erwärmen.

Seebach-Färbereagenz:	Molybdätophosphorsäure (12.5 g), Cer(IV)sulfat-tetrahydrat(5.0 g), konzentrierte Schwefelsäure (16.0 mL), Wasser (450 mL).
Kaliumpermanganat:	Kaliumpermanganat (3.0 g), Kaliumcarbonat (20 g), Natronlauge (5 %, 5.0 mL), Wasser (450 mL).

Gel-Permeation-Chromatography

Für die Gel-Permeationschromatographie wurden *Bio Beads® SX-3* (200–400 Mesh) der Firma *Bio-Rad Laboratories Inc.* verwendet mit Dichlormethan als Eluenten.

Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschuss (*ee*) erfolgte durch analytische Hochleistungsflüssigchromatographie (engl.: *high performance liquid chromatography* HPLC). Die Messung wurden von Herr *Andreas Schneider* an einer Hochdruckgradientenanlage (HPG) aus der *Azura*-Serie der Firma *Knauer* durchgeführt. Die einzelnen Komponenten des Systems sind im Folgenden angegeben.

Auflistung der System-Komponenten:

- Binäre HPG-Pumpe P 6.1 L mit 10 mL Pumpenköpfen (Edelstahl) mit einem maximalen Arbeitsdruck von 700 bar. Integriert: analytischer 2-Kanal-Online Degasser und eine statische Mischkammer (350 μL); Anschlussmöglichkeit von bis zu vier Eluenten
- Autosampler 3950 mit 20 μL Probenschleife

6. Experimenteller Teil

- Säulenofen CT 6.1 mit zwei integrierten 6-Port Ventilen für das Ansteuern unterschiedlicher Säulen; Temperaturbereich: 5-85 °C
- Photodiodenarraydetektor DAD 6.1 L mit Deuterium- und Halogenlampe (190-1020 nm); LightGuide Cartridge-Flußzelle 10 mm (2 µL), Sampling-Rate: bis 100 Hz. Max. 8 frei einstellbare Messwellenlängen
- Brechungsindex-Detektor RID 2.1 L mit Flusszelle 15 µL (bei Bedarf; nachgeschaltet). Sampling-Rate: bis 100 Hz

Die analytische chirale Trennung wurde mit Hilfe der chiralen Säule *Chiralpak IH-U*, (1.6 µm; 100 mm x 3.0 mm) der Firma *Fa. Daicel Industries Ltd., Japan* durchgeführt.

7.1.4 Analytik

NMR-Spektroskopie:

Die Messungen der ^1H -NMR-Spektren wurden an einem *Bruker Avance I 300 MHz*, *Bruker Avance I 400 MHz*, *Bruker Avance I 500 MHz (Oxford Magnet)*, *Bruker Avance III HD Ascend 500 MHz* und *Bruker Avance III HD Ascend 700 MHz* der Firma Bruker Analytische Messtechnik AG (Karlsruhe) durchgeführt. Als interne Standards dienten die nicht deuterierten Verbindungen von Chloroform- d_1 (CDCl_3 : 7.26 ppm), die stets als „Verunreinigung“ in dem entsprechenden volldeuterten Lösungsmittel zu finden waren. Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die getroffenen Zuordnungen stimmten mit den gefundenen ^1H -NMR-Integralen überein. Alle Signale wurden nach erster Ordnung ausgewertet. Für die Kalibrierung der ^{13}C -NMR-Spektren wurde als interner Standard die mittlere Linie von Chloroform- d_1 (CDCl_3 : 77.2 ppm) Dichlormethan- d_2 (CD_2Cl_2 , 54.0 ppm) und Benzol- d_6 (C_6D_6 , 128.1 ppm) des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels verwendet. Die chemischen Verschiebungen (δ) werden in parts per million (ppm) angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgte, soweit möglich, per Analogieschluss zu ähnlichen Verbindungen.

Die Bestimmung der Regioisomerenverhältnisse, sowie die Diastereomerenverhältnisse der 1,3- und 1,4-Diole erfolgt durch Integrierung der klar separierten Diolsignale im ^{13}C -NMR Spektrum der Reaktionsmischung oder des gereinigten Produkts.^[257]

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

- Für die Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV Beschleunigungsspannung) wurden die Sektorfeldgeräten MAT 90 und MAT 95 XL der Firma *Thermo Finnigan* verwendet und die Spektren unter fraktionierter Verdampfung (Fragmentierung, Detektion des Molekulationenpeaks [HRMS]) aufgenommen.
- Die ESI-Messungen wurden mit einem micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer der Firma *Bruker Daltonik* durchgeführt.
- Die Massenspektren der Chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) wurden auf dem Spektrometer Orbitrap XL mit HPLC Autosampler der Firma *Fisher Scientific* gemessen.

Das Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z ist ohne Einheit, die relative Intensität wird in [%] angegeben. Auf die Interpretation der Signale wurde verzichtet

IR-Spektroskopie:

Die Infrarotspektren wurden an einem FT-IR-ATR-Spektrometer Nicolet 380 der Firma *Thermo Scientific* aufgenommen. Die Angabe der Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ erfolgt in ganzen Zahlen in cm^{-1} . Die letzte Stelle wurde auf null oder fünf gerundet.

Polarimetrie

Der spezifischen Drehwinkel $[\alpha]_D^{20}$ der Reinsubstanzen wurde mit dem Kreispolarimeter MCP150 der Firma *Anton Paar* gemessen. Dafür werden ca. 10 mg der zu vermessenden Substanz exakt eingewogen und in 1.0 mL Dichlormethan (HPLC-Güte) gelöst. Das Gerät ist zunächst auf das reine Lösungsmittel luftblasenfrei geeicht. Die gelöste Substanz ist anschließend in eine Messküvette unter Ausschluss von Luftblasen gefüllt und vermessen worden.

Einkristalldiffraktometrie

Die Einkristallröntgenbeugung wurde von Frau *Charlotte Rödde* und Herr *Dr. Gregor Schnakenburg* am *Anorganisch-Chemischen Institut der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* durchgeführt Hierfür standen folgende Geräte zur Verfügung.

- *Nonius-KappaCCD*: Mo- K_α Strahlung; Die Betriebstemperatur beträgt 123 K und Kühlung erfolgt durch ein Kühlgerät der *Oxford-Cryostream* 600 Serie.

6. Experimenteller Teil

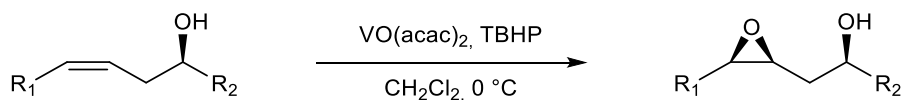
- *STOE IPDS-2T*: Mo-K $_{\alpha}$ Strahlung; Die Betriebstemperatur beträgt 123 K und Kühlung erfolgt durch ein Kühlgerät der *Oxford-Cryostream 700* Serie.
- *X8-KappaApex II*: Mo-K $_{\alpha}$ Strahlung; Die Betriebstemperatur beträgt 100 K und Kühlung erfolgt durch ein Kühlgerät der Bezeichnung *Bruker Kryoflex*.
- *D8-Venture*: Mo-K $_{\alpha}$ oder Cu- K $_{\alpha}$ Strahlung; Die Betriebstemperatur beträgt 100 K und Kühlung erfolgt durch ein Kühlgerät der *Oxford-Cryostream 800* Serie.

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte ist auf dem Gerät DigiMelt MPA 160 der Firma SRS ermittelt und nicht korrigiert worden.

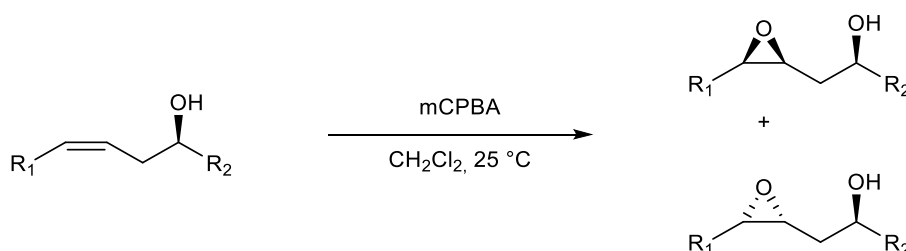
7.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 1**: Epoxidierung mit Vanadylacetylacetonat^[139]



Unter Argon wird der *Z*-Homoallylalkohol (1.00 Äq) in DCM (10 mL/mmol) gelöst und auf 0 °C gekühlt. und VO(acac)₂ (5.0 w%) wird hinzugefügt und TBHP (5.5 M in Decan, 1.50 Äq) hinzugegeben. Es wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Zugabe einer gesättigten wässrigen NaHSO₃-Lösung. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt.

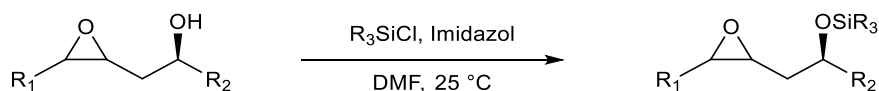
Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 2**: Epoxidierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA)



Der *Z*-Homoallylalkohol (1.00 Äq) wird in DCM (3 mL/mmol) gelöst und *m*CPBA (77 %ig in H₂O, 1.50 Äq) wird portionsweise über 30 Minuten hinzugegeben. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe einer KOH-Lösung (15%) beendet. Die Mischung wird am Rotationsverdampfer auf ca. ein Fünftel eingengt. Et₂O und gesättigte NaHSO₃-Lösung werden hinzugegeben und anschließend die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

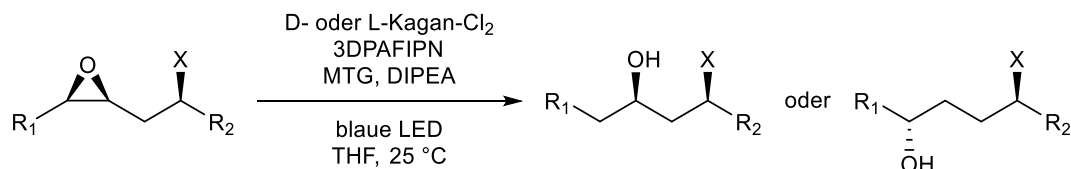
6. Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 3**: Silylschützung der β -Epoxyalkohole

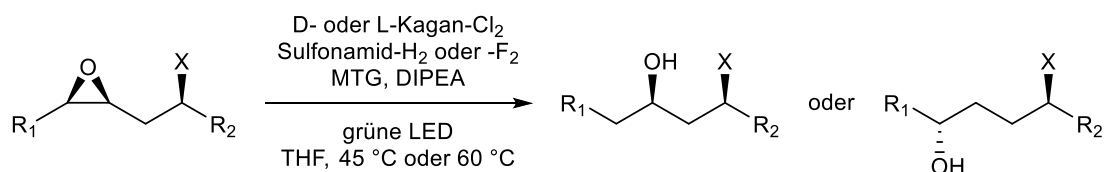


Imidazol (2.50 Äq) wird unter Argon in ein Schlenkrohr gegeben und für 30 min unter Rühren evakuiert. Nach Belüften mit Argon wird trockenes DMF (1 mL/mmol) hinzugegeben gefolgt vom β -Epoxyalkohol (1.00 Äq.) und dem Silylchlorid (1.20 Äq.). Die Reaktion wird für 2h bei Raumtemperatur gerührt. Bei sterisch anspruchsvollen Silylchloriden wird über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Et_2O (2 mL/mmol) und gesättigter wässriger $NaHCO_3$ -Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird 5x mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 4**: Regiodivergente Öffnung der REO-Substrate mit OPR-Katalysator



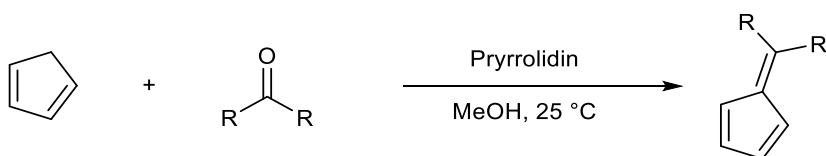
In einem ausgeheiztem Schlenkrohr werden D-Kagan- Cl_2 oder L-Kagan-Cat- Cl_2 (10 mol%) und 3DPAFIPN (3.2 mol%) gegeben und unter Rühren für 30 min evakuiert. Unter Argon werden nacheinander THF (6 mL/mmol), DEO-Substrat (1.00 Äq), DIPEA (3.00 Äq) und MTG (20 mol%) hinzugegeben und dicht verschlossen und im Reaktor bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit blauem Licht platziert und für 4 d gerührt. Nach vollständiger Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Et_2O verdünnt und mit Phosphatpuffer (siehe 3.1.2) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase 3x mit Et_2O extrahiert. Nach dem Trocknen über $MgSO_4$ wird das Lösungsmittel unter Vermindertem Druck entfernt. Für die Bestimmung des Regioisomerenverhältnisses ($r.r$) wird ein ^{13}C -NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch zuerst über Alox (Al_2O_3 , DCM, zur Entfernung der OPR-Katalysatoren) und danach über Silica (SiO_2 , CH:EE, 95:5) aufgereinigt. Das Diastereomerenverhältnis wird aus dem ^{13}C -NMR Spektrum des jeweiligen Reinprodukts aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 5**: Regiodivergente Öffnung der REO-Substrate

In einem ausgeheiztem Schlenkrohr werden D-*Kagan*-Cl₂ oder L-*Kagan*-Cat-Cl₂ (15 mol%) und das Sulfonamid-F₂ oder Sulfonamid-H₂ (15 mol%) gegeben und unter Rühren für 30 min evakuiert.



Unter Argon werden nacheinander THF (6 mL/mmol), REO-Substrat (1.00 Äq), DIPEA (3.00 Äq) und MTG (20 mol%) hinzugegeben und dicht verschlossen und im links abgebildeten Reaktor und bei den jeweiligen Reaktionen angegebenen Temperaturen unter Bestrahlung mit grünem Licht platziert. Nach vollständiger Reaktion wird die Reaktionsmischung mit Et₂O verdünnt und mit Phosphatpuffer (siehe 3.1.2) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird 3x mit Et₂O extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel unter Vermindertem Druck entfernt. Für die Bestimmung des Regioisomerenverhältnisses (*r.r*) wird ein ¹³C-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (CH:EE, 95:5) aufgereinigt. Das Diastereomerenverhältnis wird aus dem ¹³C-NMR Spektrum des Reinprodukts aufgenommen.

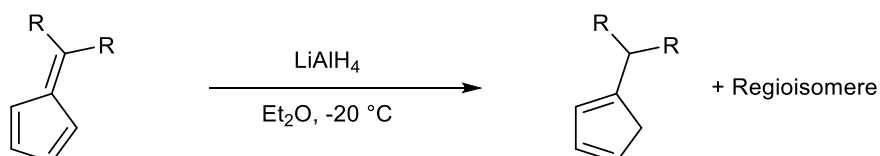
Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 6** Synthese von Fulvenen

In einem Rundkolben werden Keton (1.00 Äq) und frisch gecracktes Cyclopentadien (2.40 Äq) in Methanol (1 mL/mmol) gelöst. Pyrrolidin (1.50 Äq) wird anschließend langsam unter Rühren hinzugegeben und die Reaktion wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung intensiv gelb-orange verfärbt. Die Lösung wird anschließend auf 0 °C gekühlt und Eisessig (1.60 Äq) wird tropfenweise hinzugegeben. *n*Pentan und Wasser werden hinzugegeben und die wässrige Phase wird mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

6. Experimenteller Teil

werden mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird vorsichtig unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt kann ohne weiter Aufarbeitung verwendet werden.

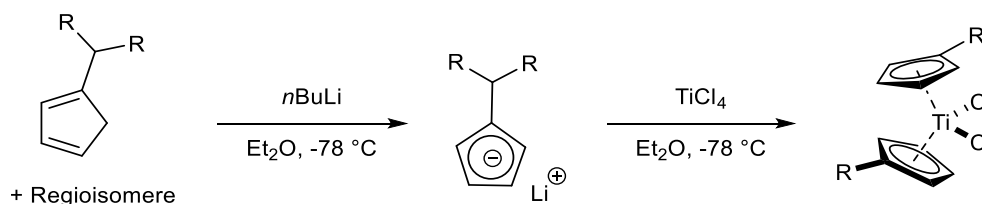
Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 7**: Reduktion der Fulvene



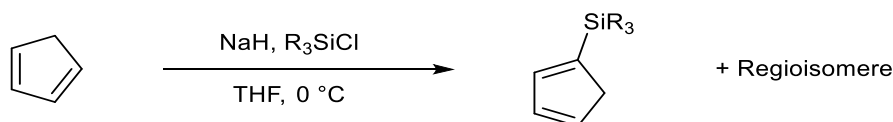
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon Et_2O (4ml/mmol Fulven) auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird langsam LiAlH_4 (1.00 Äq) hinzugegeben und das Fulven (1.00 Äq) tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion wird anschließend für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und eine Entfärbung der Lösung ist zu beobachten. Die Reaktion wird durch Aufarbeiten nach der *Fieser*-Methode beendet und das Produkt wird nach Vakuumdestillation als Mischung von Reigioisomeren erhalten.

Fieser-Methode:

Die auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Reaktion wird unter Rühren mit Et_2O verdünnt und zunächst mit Wasser (1.00 mL/g LiAlH_4) tropfenweise versetzt wobei H_2 entsteht. Im nächsten Schritt wird NaOH (15 w%, 1.00 mL/g LiAlH_4) und danach drei weitere Male mit Wasser (1.00 mL/g LiAlH_4) hinzugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit reichlich MgSO_4 getrocknet. Anschließend wird über Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vorsichtig entfernt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 8**: Synthese Alkyl-substituierter Titanocenedichloride

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird Et₂O (6 mL/mmol) auf –78 °C gekühlt und anschließend wird das substituierte Cyclopentadien (2.05 Äq) hinzugegeben. *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 2.10 Äq) wird langsam über 30 min hinzugegropft. Währenddessen wird in einem zweiten ausgeheiztem, mit Et₂O (4.00 mL/mmol) gefüllten und auf –78 °C gekühlten Kolben unter starkem Rühren TiCl₄ (1.00 Äq) getropft, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Mit einer Transferkanüle wird die substituierte Lithium-Cyclopentadienid Suspension zur TiCl₄-Suspension getropft und mit Et₂O nachgespült und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Wenn nötig wird das erhaltene Rohprodukt umkristallisiert. Die jeweiligen Bedingungen sind bei den entsprechenden Komplexen angegeben.

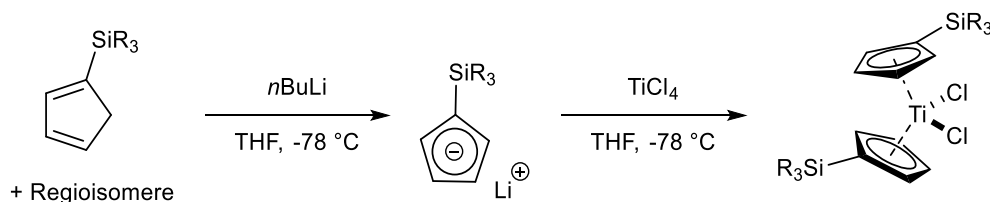
Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 9**: Synthese Silyl-substituierter Cyclopentadiene

In einem ausgeheizten Kolben wird NaH (60% in Mineralöl, 0.95 Äq) in THF (0.7 mL/mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Frisch gecracktes Cyclopentadien (1.04 Äq) wird mit anschließend hinzugegropft und die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Aufklaren der Lösung wird das entsprechende Silylchlorid hinzugegeben und über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch vorsichtige Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase 3x mit Et₂O extrahiert und die vereinigten

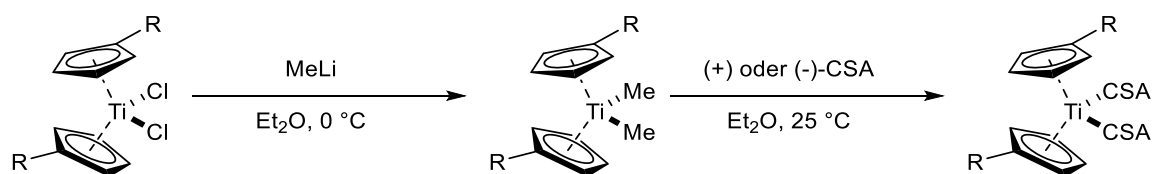
6. Experimenteller Teil

organischen Phasen 2x mit Wasser und einmal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Es wird über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung erfolgt wie bei den jeweiligen Produkten angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 10**: Synthese Silyl-substituierter Titanocendichloride



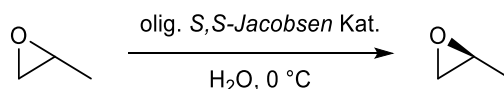
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird THF (0.5 mL/mmol) auf -78 °C gekühlt und anschließend wird das Silylcyclopentadien (2.05 Äq) hinzugegeben. *n*BuLi (2.5 M in *n*Hexan, 2.10 Äq) wird langsam über 30 min hinzugetroppt. Währenddessen wird in einem zweiten ausgeheiztem, mit THF (1.00 mL/mmol) gefüllten und auf -78 °C gekühlten Kolben unter starkem Rühren TiCl₄ (1.00 Äq) getropft, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Mit einer Transferkanüle wird die TiCl₄-Suspension zur substituierte Lithium-Cyclopentadienid Suspension und mit THF nachgespült und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Wenn nötig wird das erhaltene Rohprodukt umkristallisiert. Die jeweiligen Bedingungen sind bei den entsprechenden Komplexen angegeben.

Allgemeine Arbeitsvorschrift **AAV 11**: Synthese substituierter Titanocendicamphersulfonate

In einem zuvor ausgeheiztem Schlenkkolben wird das substituierte Titanocene (1.00 Äq) in Et₂O (5.00 mL/mmol) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Es wird tropfenweise MeLi (1.60 M in Et₂O, 3.00 Äq) hinzugegeben und die gelbe Lösung wird für 30 min bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 6 w% wässriger NH₄Cl-Lösung werden die Phasen getrennt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach sorgfältigen Trocknen über MgSO₄ wird die Lösung zurück in einen Rundkolben überführt. Unter Rühren wird (+)- oder (-)-Camphersulfonsäure (2.00 Äq) hinzugegeben. Nach anfänglicher Gasentwicklung wird die Mischung über 2 d gerührt, wobei ein orangener Feststoff ausfällt. Dieser wird über eine Büchnertrichter abfiltriert und mit Pentan, kaltem Et₂O und Pentan gewaschen und letztendlich *in vacuo* getrocknet. Camphersulfonsäurereste können bei Bedarf mit Wasser herausgespült werden.

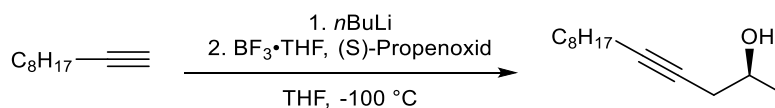
7.3 REO/DEO-Substratsynthese

7.3.1 Substratsynthese für regiodivergente Epoxidöffnung

7.3.1.1 Synthese von (*S*)-Propenoxid **16**

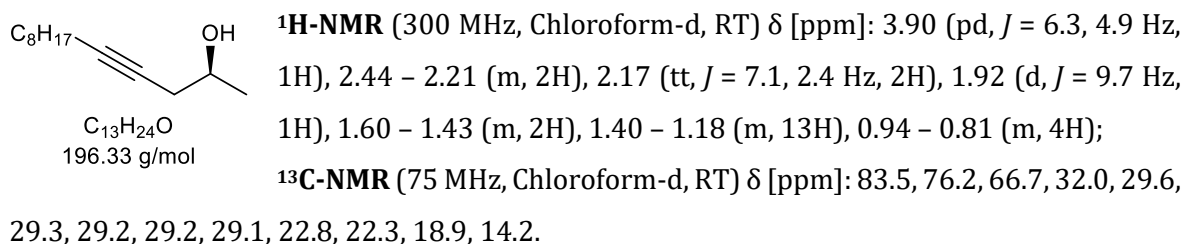
In einem Runkkolben wird der präaktivierte oligomere (*S,S*)-*Jacobsen* Katalysator (10 mg) in *rac*-Propenoxid (50.0 mL, 713 mmol, 1.00 Äq) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Wasser (7.1 mL, 393 mmol, 0.55 Äq) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Nach Destillation wird das Produkt **16** als farblose flüchtige Flüssigkeit (14.1 g, 240 mmol, 34 %) erhalten.

 **¹H-NMR** (499 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 2.99 (qdd, $J = 3.90$ Hz, $J = 5.2$ Hz, $J = 2.70$ Hz, 1H), 2.75 (m, 1H), 2.43 (dd, $J = 5.20$ Hz, $J = 2.70$ Hz, 1H), 1.32 (d, $J = 5.20$ Hz, 3H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 44.4, 44.2, 18.1; **HPLC**: DAICEL *Chiralpak* IH-U (1.6 μm , 100 x 3.0 mm), *n*Heptan/2-Propanol (98:2), Flussrate: 0.85 mL/min, Retentionszeiten: $t_{\text{R}} = 4.70$ min, $t_{\text{S}} = 5.18$ min, **er**: >98:<2. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[189]

7.3.1.2 Synthese von (*S*)-Tridec-4-in-2-ol **142**^[139]

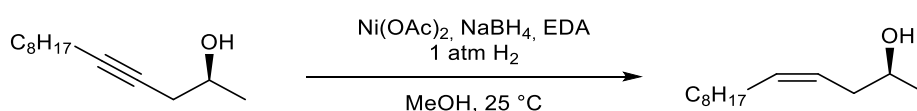
In einem ausgeheizten Schlenkcolben wird unter Argon in trockenes THF (220 mL) 1-Decin (25 mL, 139 mmol, 1.20 Äq.) gegeben und das Reaktionsgemisch auf –100 °C heruntergekühlt. Unter Rühren wird langsam *n*BuLi (2.5 M in *n*Hexan, 51.1 mL, 127 mmol, 1.10 Äq.) hinzuge- tropft und die Lösung für 20 Minuten bei –100 °C gehalten. Anschließend wird gleichzeitig $\text{BF}_3\cdot\text{THF}$ (12.8 mL, 116 mmol, 1.00 Äq.) und **16** (8.12 mL, 116 mmol, 1.00 Äq.) hinzuge- tropft und das Reaktionsgemisch für zwei Stunden bei –100 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zu- gabe von gesättigter wässriger NaHCO_3 -Lösung beendet. Nach Auftauen der Reaktionsmi- schung wird mit Et_2O verdünnt und die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit

Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt **142** wird säulen-chromatographisch (SiO₂, CH/EE = 90:10) als farbloses Öl (21.1 g, 108 mmol, 93 %) erhalten.

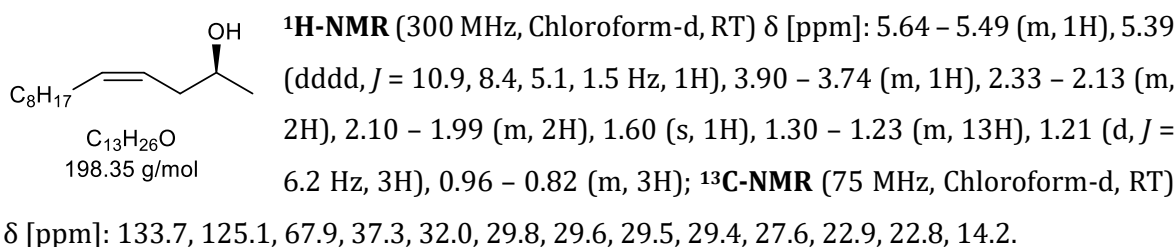


Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[139]

7.3.1.3 Synthese von (2*S*,4*Z*)-Tridec-4-en-2-ol **143**^[139]



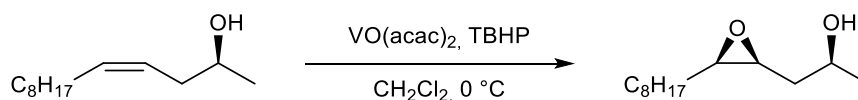
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon Ni(OAc)₂·4H₂O (6.66 g, 26.8 mmol, 0.25 Äq) in MeOH (200 mL) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. NaBH₄ (1.01 g, 26.8 mmol, 0.25 Äq) wird anschließend langsam hinzugegeben und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Lösung wird nacheinander mit EDA (3.57 mL, 53.5 mmol, 0.50 Äq) und **142** (21.1 g, 108 mmol, 1.00 Äq) versetzt und die Argonatmosphäre wird durch eine H₂-Atmosphäre ersetzt. Die Lösung wird über Nacht stark gerührt und anschließend auf ca. ein Fünftel am Rotationsverdampfer eingengt. Die Mischung wird über SiO₂ abgefrittet und mit Et₂O nachgespült und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Zum Deaktivieren des P2-Nickels wird die SiO₂-Fritte mit verdünnter HCl nachgespült. Das Produkt **143** (20.5 g, 104 mmol, 96 %) wird ohne weitere Aufreinigung erhalten.



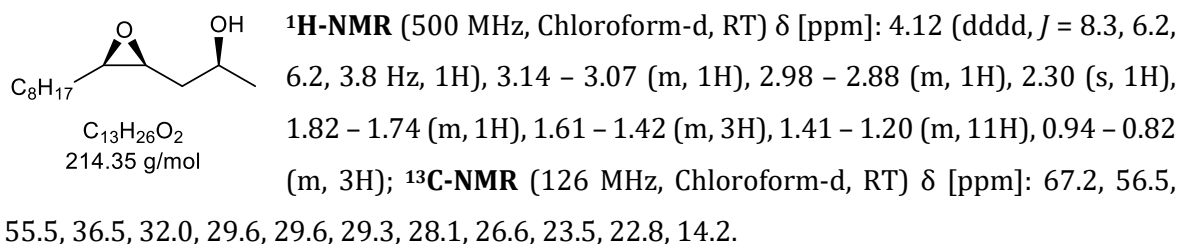
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[139]

6. Experimenteller Teil

7.3.1.4 Synthese von (*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol **144**^[139]

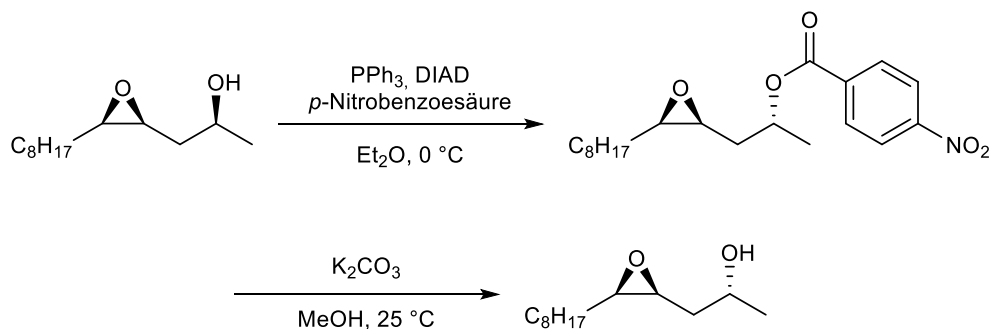


Gemäß **AAV 1** wird **143** (5.95 g, 30 mmol, 1.00 Äq) mit VO(acac)₃ (0.30 g, 5.0 w%) und TBHP (5.5 M in Decan, 8.18 mL, 45 mmol 1.50 Äq) in DCM (300 mL) zur Reaktion gebracht und säulenchromatographisch (SiO₂, CH/EE, 80:20) aufgereinigt. Das Produkt **144** (4.22 g, 19.6 mmol, 65 %, *d.r.* = 98:2) wird als farbloses Öl erhalten.



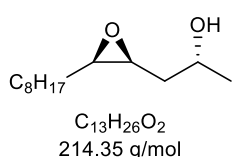
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[139]

7.3.1.5 Synthese von (*R*)-1-((2*S*,3*R*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol **145**



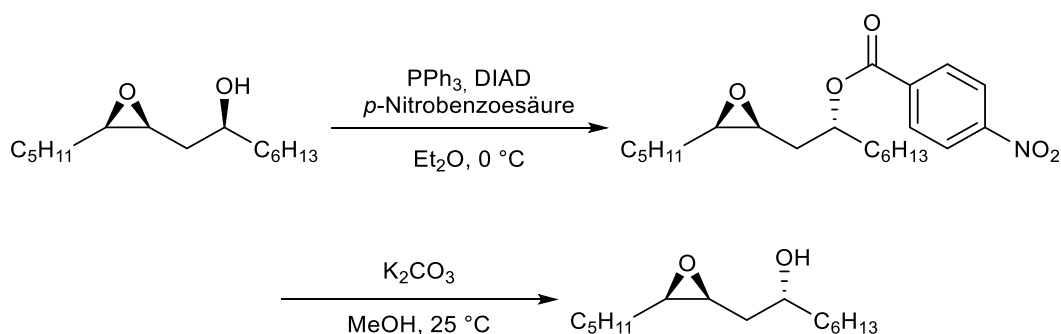
Unter Argon werden der Alkohol **144** (3.22 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq), PPh₃ (7.87 g, 30.0 mmol, 2.00 Äq) und *para*-Nitrobenzoesäure (5.01 g, 30.0 mmol, 2.00 Äq) in Et₂O (15.0 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. DIAD (6.07 g, 30.0 mmol, 2.00 Äq) wird über einen Zeitraum von 1 h hinzuge-
tropft und die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Was-
ser werden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten
organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über
MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel ist unter vermindertem Druck eingeeengt, gefolgt von ei-
ner schnellen Zugabe von Cyclohexan. Die ausgefallene Feststoff wird über SiO₂ gefiltert und

das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (3.65 g, 10.2 mmol) und anschließend in MeOH (20 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (702 mg, 5.08 mmol, 0.50 Äq) versetzt. Die Reaktion wird für 3 h gerührt und der Reaktionsfortschritt wird mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird die Mischung gefiltert und mit Wasser und Et₂O versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH/EE, 70:30) wird das Produkt **145** (1.77 g, 8.26 mmol, 55 %, *d.r.* = 1:99) als farbloses Öl erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 4.06 (tdd, J = 10.6, 8.5, 5.3 Hz, 1H), 3.12 (dt, J = 8.2, 4.3 Hz, 1H), 2.95 (td, J = 6.0, 4.3 Hz, 1H), 1.77 (ddd, J = 14.3, 7.8, 4.2 Hz, 1H), 1.75 – 1.70 (m, 1H), 1.61 (dd, J = 5.1, 1.9 Hz, 1H), 1.59 – 1.39 (m, 5H), 1.39 – 1.20 (m, 12H), 0.91 – 0.85 (m, 3H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 66.6, 57.2, 54.4, 36.9, 32.0, 29.7, 29.4, 28.2, 26.6, 24.0, 22.8, 14.2; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 3420, 2960, 2925, 2855, 1460, 1375, 1120, 1080, 945, 840, 720, 500; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M+H]⁺ 215.2006 gef. 215.2004; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -23.3°.

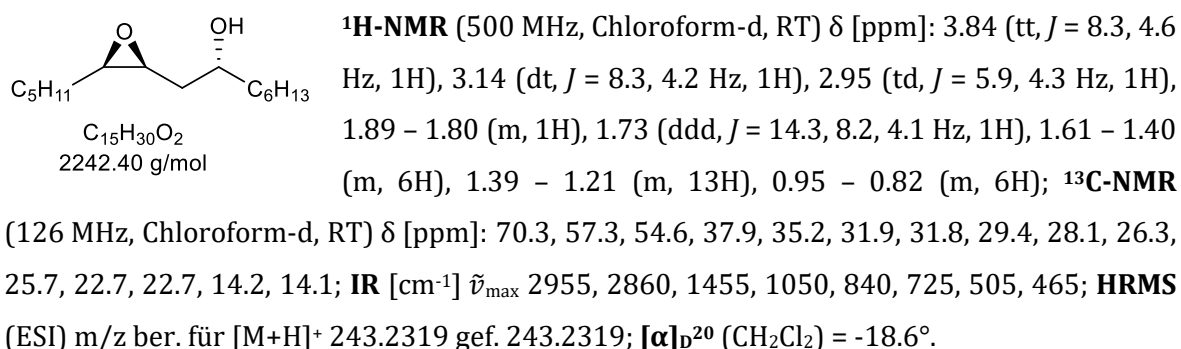
7.3.1.6 Synthese von (R)-1-((2S,3R)-3-pentyloxiran-2-yl)octan-2-ol **147**



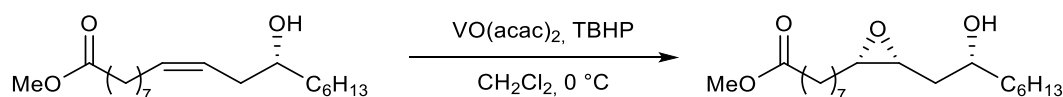
Unter Argon werden der Alkohol **146** (1.70 g, 7 mmol, 1.00 Äq), PPh₃ (3.67 g, 14.0 mmol, 2.00 Äq) und *para*-Nitrobenzoesäure (2.34 g, 14.0 mmol, 2.00 Äq) in Et₂O (7.0 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. DIAD (2.83 g, 14.0 mmol, 2.00 Äq) wird über einen Zeitraum von 1 h hinzuge-
tropft und die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser werden die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel ist unter vermindertem Druck eingeeengt, gefolgt von

6. Experimenteller Teil

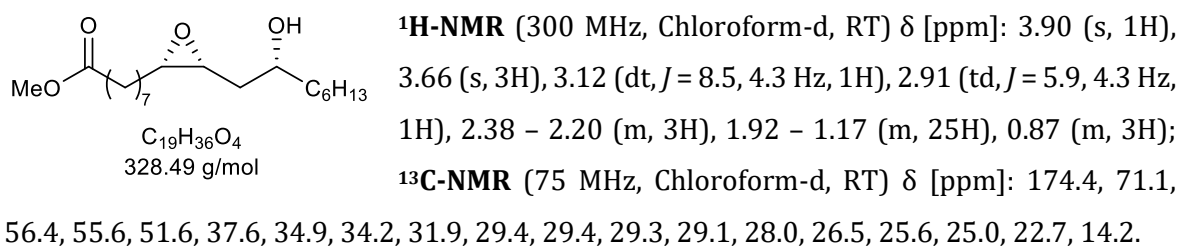
einer schnellen Zugabe von Cyclohexan. Die ausgefallene Feststoff wird über SiO₂ gefiltert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt (3.65 g, 10.2 mmol) und anschließend in MeOH (20 mL) gelöst und mit K₂CO₃ (702 mg, 5.08 mmol, 0.50 Äq) versetzt. Die Reaktion wird für 3 h gerührt und der Reaktionsfortschritt wird mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird die Mischung gefiltert und mit Wasser und Et₂O versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH/EE, 70:30) wird das Produkt **147** (0.92 g, 3.78 mmol, 54 %, *d.r.* = 1:99) als farbloses Öl erhalten.



7.3.1.7 Synthese von Methyl-8-((2*S*,3*R*)-3-((*R*)-2-hydroxyoctyl)oxiran-2-yl)octanat **80**^[139]

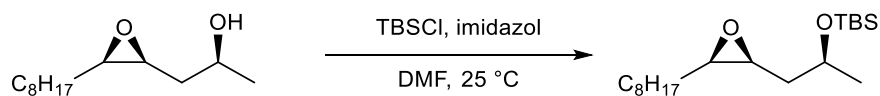


Gemäß **AAV 1** wird Methylricinolat (31.3 g, 100 mmol, 1.00 Äq) mit VO(acac)₂ (1.56 g Massen%) und TBHP (5.5 M in Decan, 27.3 mL, 150 mmol 1.50 Äq) in DCM zur Reaktion gebracht und säulenchromatographisch (SiO₂, CH/EE, 70:30) aufgereinigt. Das Produkt **80** (12.7 g, 38.6 mmol, 51 %, *d.r.* = 98:2) wird als farbloses Öl erhalten.

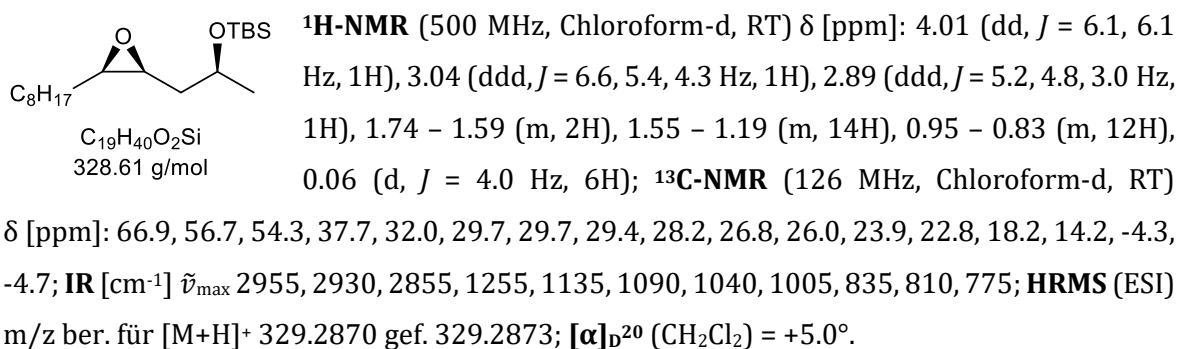


Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[139]

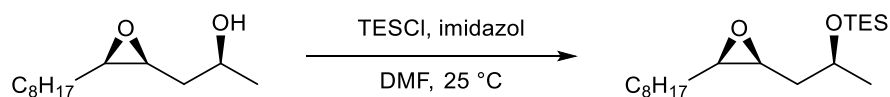
7.3.1.8 Synthese von *tert*-Butyldimethyl(((*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)silan **106**



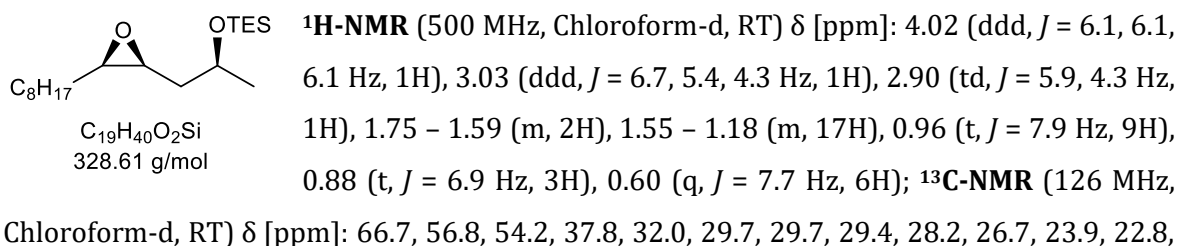
Gemäß **AAV 3** wird **144** (535 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq) mit TBSCl (452 mg, 3.00 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (426 mg, 6.25 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **106** (715 mg, 2.18 mmol, 87 %, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten und ohne weiter Aufreinigung verwendet.



7.3.1.9 Synthese von Triethyl-(((*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)silan **121**



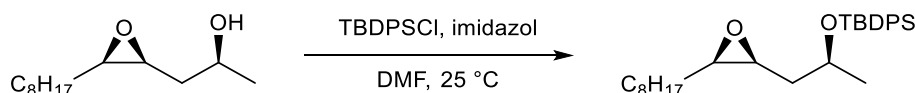
Gemäß **AAV 3** wird **144** (2.14 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq) mit TESCl (2.01 mL, 12.0 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (1.70 g, 25.0 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **121** (1.37 mg, 4.17 mmol, 42 %, *d.r.* = 99:1) wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH/EE, 95:5) als farbloses Öl erhalten



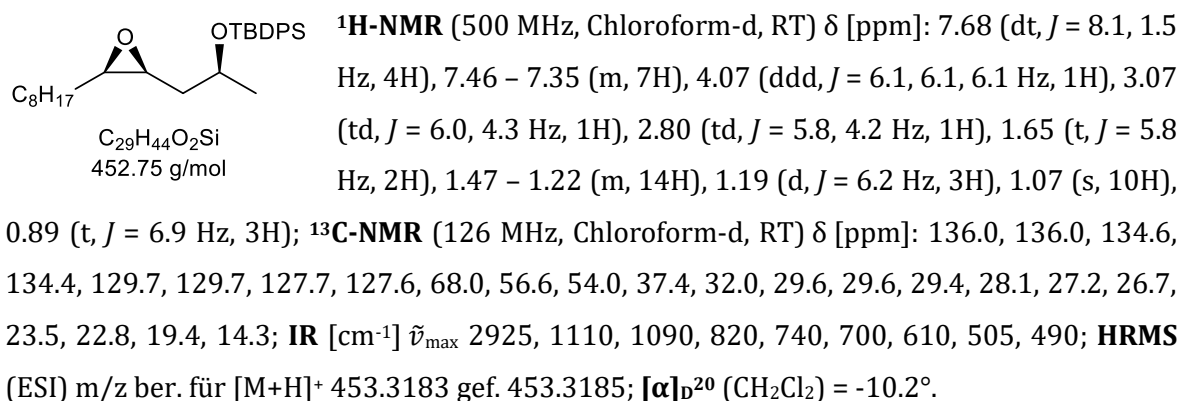
6. Experimenteller Teil

14.2, 7.0, 5.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 2955, 2925, 2875, 1135, 1090, 1005, 725; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 329.2870 gef. 329.2869; [α]_D²⁰ (CH₂Cl₂) = +3.2°.

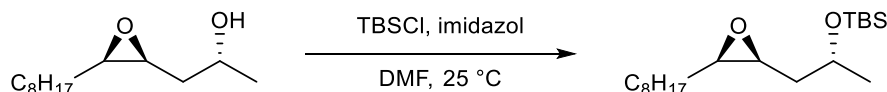
7.3.1.10 Synthese von *tert*-Butyldimethyl(((*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)diphenylsilan **123**



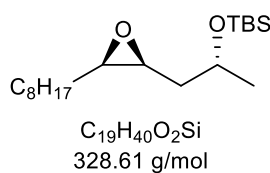
Gemäß **AAV 3** wird **144** (2.14 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq) mit TBDPSCl (3.12 mL, 12.0 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (1.70 g, 25.0 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **123** (3.85 g, 8.5 mmol, 85 %, *d.r.* = 99:1) wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH/EE, 95:5) als farbloses Öl erhalten



7.3.1.11 Synthese von *tert*-Butyldimethyl(((*R*)-1-((2*S*,3*R*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)silan **127**

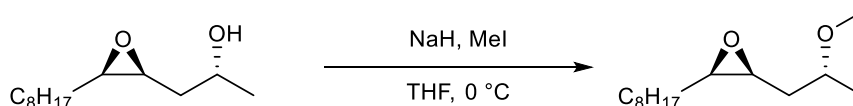


Gemäß **AAV 3** wird **146** (535 mg, 2.50 mmol, 1.00 Äq) mit TBSCl (452 mg, 3.00 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (426 mg, 6.25 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **127** (762 mg, 2.32 mmol, 93 %, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

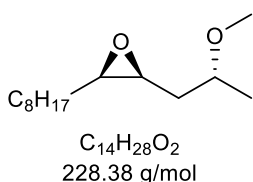


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 4.05 (ddd, $J = 8.2, 6.1, 4.2$ Hz, 1H), 3.08 (dt, $J = 7.7, 4.3$ Hz, 1H), 2.98 – 2.94 (m, 1H), 1.74 (ddd, $J = 14.1, 8.3, 4.2$ Hz, 1H), 1.56 – 1.26 (m, 15H), 1.22 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 0.94 – 0.88 (m, 12H), 0.11 (*pseudo*-d, $J = 1.0$ Hz, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 66.9, 57.4, 54.8, 38.0, 32.0, 29.7, 29.7, 29.4, 28.3, 26.7, 26.0, 24.6, 22.8, 18.2, 14.2, -4.3, -4.7; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2955, 2930, 2855, 1255, 1135, 1090, 1040, 1005, 835, 810, 775; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ 329.2870 gef. 329.2873; **$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$** (CH_2Cl_2) = -11.7°.

7.3.1.12 Synthese von (2S,3R)-2-((R)-2-Methoxypropyl)-3-octyloxiran **125**



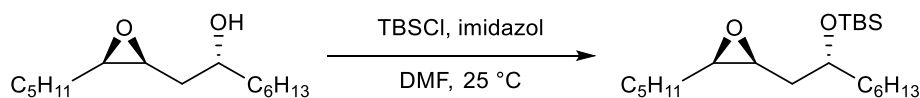
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **145** (531 mg, 2.48 mmol, 1.00 Äq) in THF (7.5 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaH (60 %ig in Mineralöl 149 mg, 3.72 mmol, 1.5 Äq) wird langsam hinzugegeben und die Mischung wird für 30 min gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird MeI (0.46 mL, 7.43 mmol, 3.00 Äq) hinzutropft. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Mit der Zugabe von gesättigter wässriger Na_2SO_3 -Lösung wird die Reaktion beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten Organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2 , CH/EE, 90:10) aufgereinigt. Das Produkt **125** (548 mg, 2.40 mmol, 97 %, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.



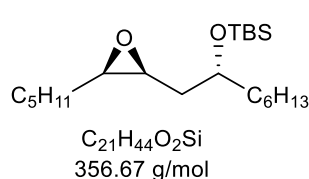
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 3.51 (ddd, $J = 7.8, 6.1, 4.8$ Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.06 (dt, $J = 7.6, 4.2$ Hz, 1H), 2.91 (td, $J = 5.8, 4.3$ Hz, 1H), 1.79 (ddd, $J = 14.4, 7.8, 4.1$ Hz, 1H), 1.51 – 1.23 (m, 15H), 1.19 (d, $J = 6.1$ Hz, 3H), 0.89 – 0.84 (m, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 75.2, 57.2, 56.4, 54.6, 35.4, 32.0, 29.7, 29.4, 28.2, 26.7, 22.8, 19.7, 14.2; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2960, 2925, 2855, 2820, 1465, 1375, 1190, 1130, 1095, 815; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ 229.2168 gef. 229.2165; **$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$** (CH_2Cl_2) = -11.2°.

6. Experimenteller Teil

7.3.1.13 Synthese von tert-butyldimethyl(((R)-1-((2S,3R)-3-pentyloxiran-2-yl)octan-2-yl)oxy)silan **131**

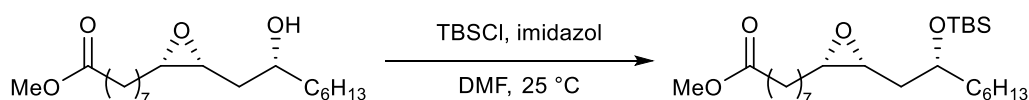


Gemäß **AAV 3** wird **146** (485 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äq) mit TBSCl (362 mg, 2.40 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (340 mg, 5.00 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **131** (483 mg, 1.35 mmol, 68 %, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten und ohne weiter Aufreinigung verwendet.

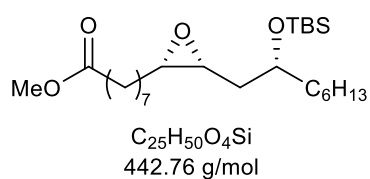


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 3.94 – 3.79 (m, 1H), 3.05 (dt, *J* = 7.3, 4.5 Hz, 1H), 2.93 (dt, *J* = 6.7, 4.4 Hz, 1H), 1.67 (ddd, *J* = 14.2, 7.8, 4.6 Hz, 1H), 1.58 – 1.40 (m, 7H), 1.37 – 1.24 (m, 12H), 0.93 – 0.84 (m, 15H), 0.07 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 70.6, 57.5, 54.8, 38.2, 35.4, 32.0, 31.9, 29.6, 28.3, 26.4, 26.0, 25.1, 22.8, 22.7, 18.2, 14.2, 14.1; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 2955, 2930, 2855, 1465, 1255, 1065, 1005, 835, 775; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 357.3183 gef. 357.3179; [α]_D²⁰ (CH₂Cl₂) = -8.1°.

7.3.1.14 Synthese von Methyl 8-((2S,3R)-3-(((R)-2-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)octyl)oxiran-2-yl)octanat **104**



Gemäß **AAV 3** wird **80** (1.31 g, 4.00 mmol, 1.00 Äq) mit TBSCl (723 mg, 4.80 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (680 mg, 10 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **104** (1.16 g, 2.60 mmol, 65 %, *d.r.* = 99:1) wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH/EE, 95:5) als farbloses Öl erhalten

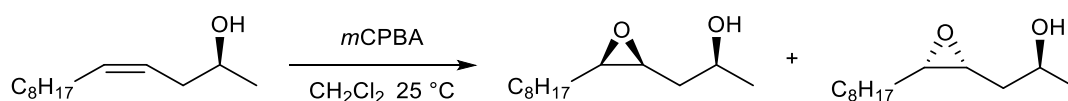


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 3.86 – 3.79 (m, 1H), 3.67 (s, 3H), 3.06 (ddd, *J* = 6.4, 5.5, 4.3 Hz, 1H), 2.91 – 2.85 (m, 1H), 2.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.69 – 1.58 (m, 4H), 1.57 – 1.44 (m, 4H), 1.40 – 1.23 (m, 16H), 0.89 (s, 12H), 0.05 (d, *J* = 3.4 Hz,

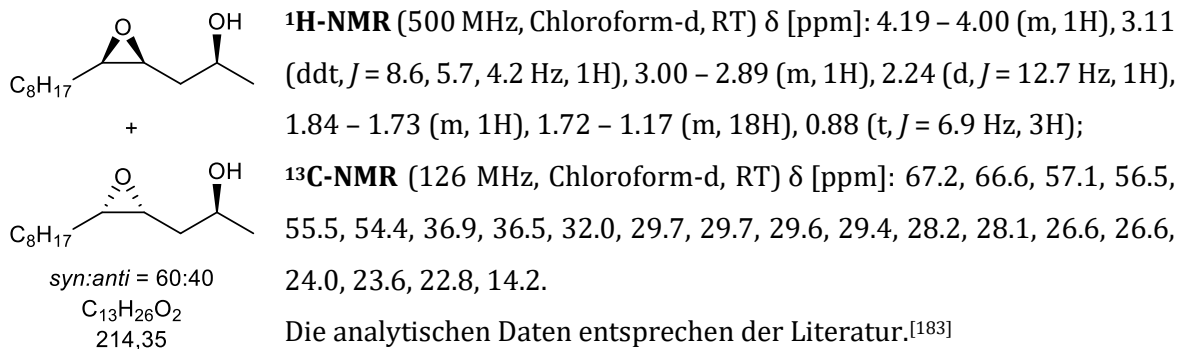
6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 174.4, 70.7, 56.7, 54.2, 51.6, 37.4, 35.5, 34.2, 32.0, 29.6, 29.5, 29.3, 29.2, 28.2, 26.7, 26.0, 25.6, 25.1, 22.8, 18.2, 14.2, -4.3, -4.4; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2930, 2855, 1740, 1250, 1065, 835, 775; **HRMS** (APCI) m/z ber. für [M+H]⁺ 443.3551 gef. 443.3546; **$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$** (CH₂Cl₂) = +2.7°.

7.3.2 Substratsynthese für diastereodivergente Epoxidöffnung

7.3.2.1 Synthese des Diastereomerengemisches (*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol und (*S*)-1-((2*R*,3*S*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol **148**^[183]

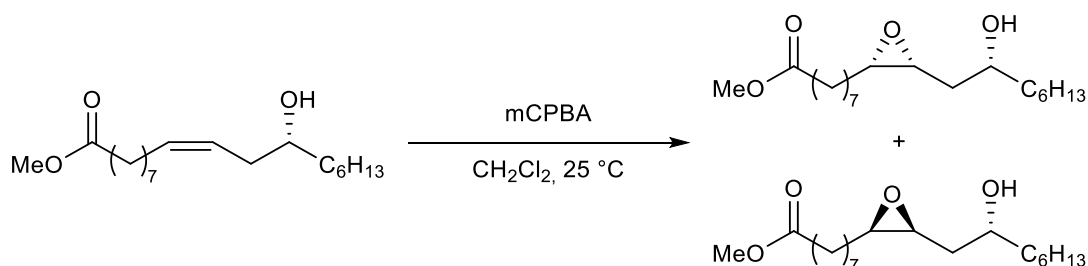


Gemäß **AAV 2** wird **143** (20.5 g, 104 mmol, 1.00 Äq) mit *m*CPBA (77 % in Wasser, 34.8 g, 155 mmol, 1.50 Äq) in DCM zur Reaktion gebracht und säulenchromatographisch (SiO₂, CH/EE, 80:20) aufgereinigt. Das Produktgemisch **148** (18.4 g, 85.7 mmol, 83 % *d.r.* = 60:40) wird als farbloses Öl erhalten.

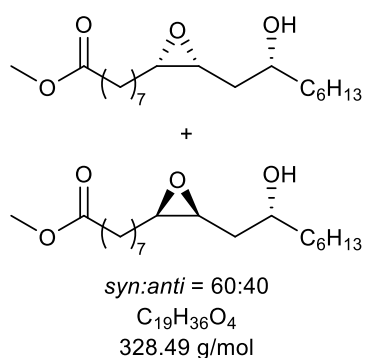


6. Experimenteller Teil

7.3.2.2 Synthese des Diastereomergemisches (*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol und (*S*)-1-((2*R*,3*S*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol und (*S*)-1-((2*R*,3*S*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol und (*S*)-1-((2*R*,3*S*)-3-Octyloxiran-2-yl)propan-2-ol **149**^[258]



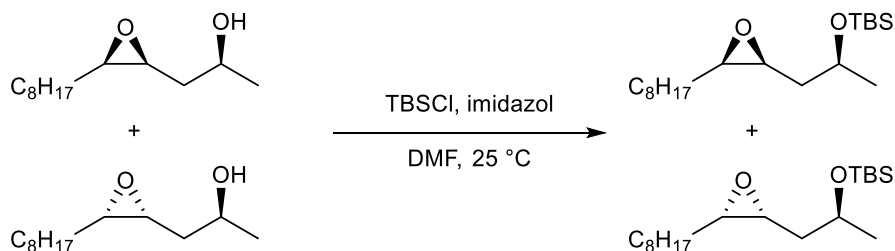
Gemäß **AAV 2** wird Methylricinolat (6.84 g, 21.9 mmol, 1.00 Äq) mit *m*CPBA (77 % in Wasser, 7.35 g, 32.8 mmol, 1.50 Äq) in DCM zur Reaktion gebracht und säulenchromatographisch (SiO_2 , CH/EE, 70:30) aufgereinigt. Das Produktgemisch **149** (5.33 g, 16.4 mmol, 75 % *d.r.* = 60:40) wird als farbloses Öl erhalten.



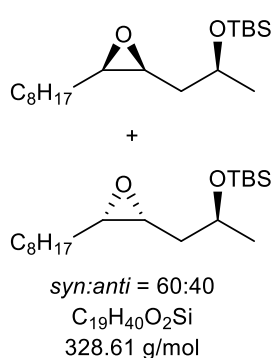
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 4.00 – 3.83 (m, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.16 (ddt, $J = 9.4, 8.5, 4.3$ Hz, 1H), 2.96 (dtd, $J = 16.6, 6.3, 4.3$ Hz, 1H), 2.33 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.25 (s, 1H), 1.93 – 1.19 (m, 22H), 0.94 – 0.88 (m, 3H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 174.4, 174.4, 71.1, 70.4, 57.2, 56.4, 55.6, 54.6, 51.6, 37.9, 37.6, 35.3, 34.9, 34.2, 32.0, 29.4, 29.4, 29.4, 29.3, 29.1, 28.2, 28.0, 26.6, 26.5, 25.7, 25.6, 25.0, 22.7, 14.2.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[258]

7.3.2.3 Synthese des Diastereomerengemisches *tert*-Butyldimethyl(((*S*)-1-((2*S*,3*R*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)silan und *tert*-Butyldimethyl(((*S*)-1-((2*R*,3*S*)-3-octyloxiran-2-yl)propan-2-yl)oxy)silan **111**



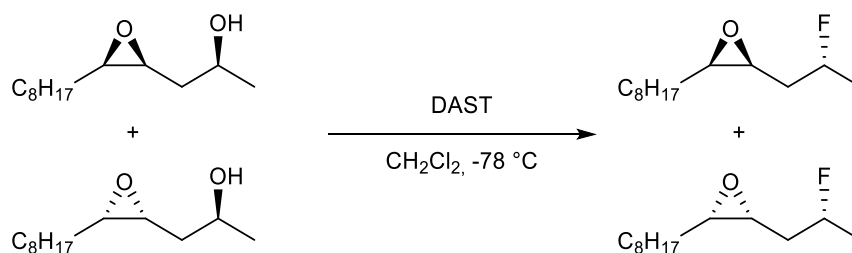
Gemäß **AAV 3** wird **148** (1.07 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq) mit TBSCl (304 mg, 6.00 mmol, 1.20 Äq) und Imidazol (851 mg, 12.5 mmol, 2.50 Äq) in DMF zur Reaktion gebracht. Das Produkt **111** (1.54 g, 4.69 mmol, 94 %, *d.r.* = 60:40) wird als farbloses Öl erhalten und ohne weiter Aufreinigung verwendet.



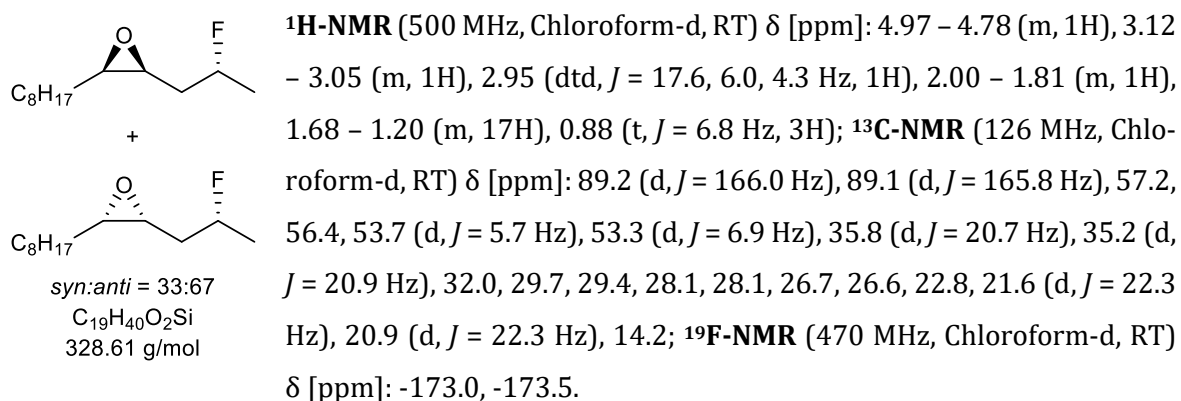
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 4.07 – 3.96 (m, 1H), 3.08 – 2.99 (m, 1H), 2.96 – 2.83 (m, 1H), 1.75 – 1.57 (m, 2H), 1.57 – 1.25 (m, 14H), 1.21 (dd, *J* = 14.2, 6.1 Hz, 3H), 0.89 (d, *J* = 2.2 Hz, 12H), 0.08 – 0.06 (m, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 67.0, 66.9, 57.4, 56.7, 54.8, 54.3, 38.0, 37.7, 32.0, 29.7, 29.7, 29.7, 29.4, 28.3, 28.2, 26.8, 26.7, 26.0, 26.0, 25.8, 24.6, 23.9, 22.8, 18.2, 18.2, 14.2, -4.3, -4.7; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2955, 2930, 2855, 1255, 1135, 1090, 1040, 1005, 835, 810, 775; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 329.2870 gef. 329.2871.

6. Experimenteller Teil

7.3.2.4 Synthese des Diastereomerengemisches (2*R*,3*S*)-2-((*R*)-2-Fluorpropyl)-3-octyloxiran und (2*R*,3*S*)-2-((*S*)-2-Fluorpropyl)-3-octyloxiran **114**

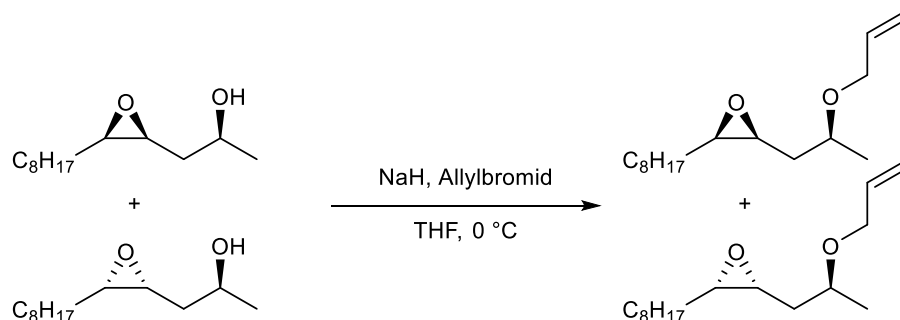


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **148** (148 g, 6.90 mmol, 1.00 Äq) in DCM (15mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dazu wird DAST (148 g, 6.90 mmol, 1.00 Äq) tropfenweise gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit EE und gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , CH/EE, 95:5) wird das Produktgemisch **114** (1.06 g, 4.90 mmol, 71 %, *d.r.* = 33:67) als farbloses Öl erhalten

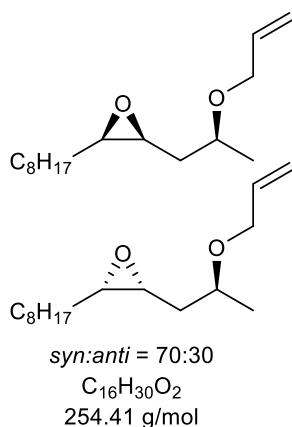


Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[183]

7.3.2.5 Synthese des Diastereomerengemisches (2*R*,3*S*)-2-((*S*)-2-Allyloxy)propyl)-3-octyloxiran und (2*S*,3*R*)-2-((*S*)-2-(Allyloxy)propyl)-3-octyloxiran **110**



In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **148** (643 mg, 3.00 mmol, 1.00 Äq) in THF (30 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. NaH (60 %ig in Mineralöl 180 mg, 4.50 mmol, 1.5 Äq) wird langsam hinzugegeben und die Mischung wird für 30 min gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird Allylbromid (0.78 mL, 9.00 mmol, 3.00 Äq) hinzugegotropft. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Mit der Zugabe von gesättigter wässriger Na₂SO₃-Lösung wird die Reaktion beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten Organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂, CH/EE, 90:10) aufgereinigt. Das Produkt **110** (594 mg, 2.33 mmol, 78 %, *d.r.* = 70:30) wird als farbloses Öl erhalten.



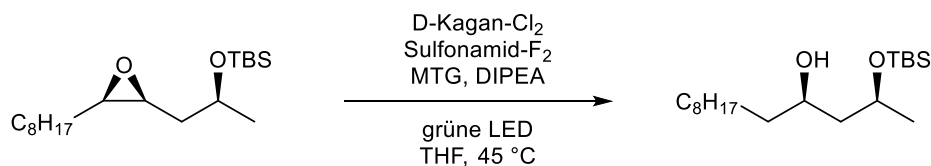
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 5.92 (ddtd, *J* = 17.2, 10.4, 5.6, 3.0 Hz, 1H), 5.28 (dddd, *J* = 17.2, 1.6, 1.6, 1.6 Hz, 1H), 5.16 (ddd, *J* = 10.4, 1.5, 1.5 Hz, 1H), 4.13 – 3.90 (m, 2H), 3.75 – 3.60 (m, 1H), 3.17 – 2.85 (m, 2H), 1.88 – 1.62 (m, 2H), 1.55 – 1.17 (m, 17H), 0.91 – 0.85 (m, 3H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 135.4, 116.8, 116.7, 73.2, 73.1, 69.8, 69.5, 57.3, 56.8, 54.6, 54.2, 35.6, 34.8, 32.0, 29.7, 29.7, 29.4, 28.2, 28.1, 26.7, 26.7, 22.8, 20.3, 19.8, 14.2; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2960, 2925, 2855, 1460, 1375, 1335, 1135, 1085, 995, 920, 475, 465, 460; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 255.2319 gef. 255.2121.

7.4 Regio- und Diastereodivergente Epoxidöffnung (REO/DEO)

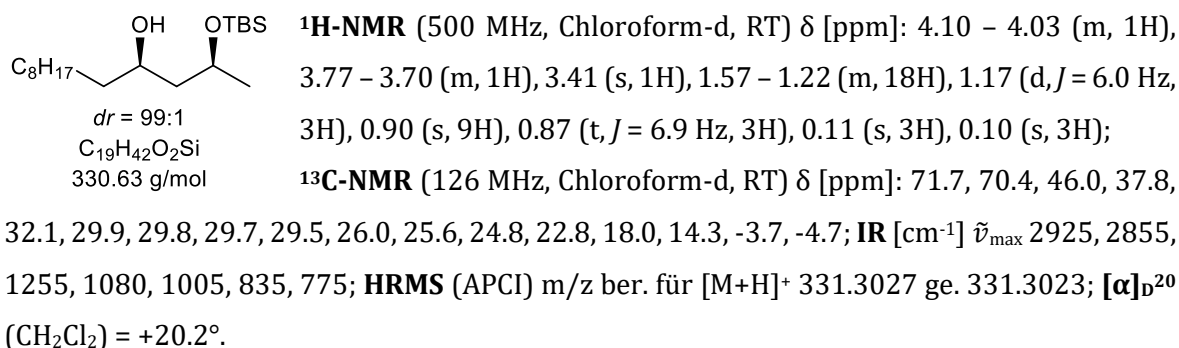
7.4.1 Regiodivergente Epoxidöffnung zu 1,3-Diolen

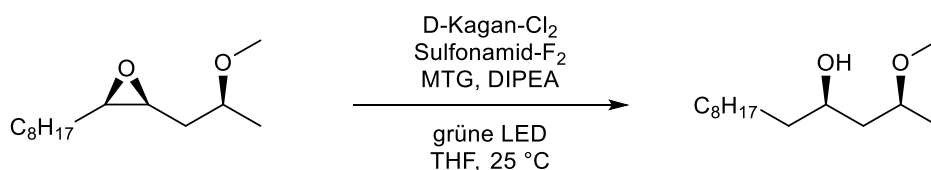
7.4.1.1 REO-Katalyse zu (2*S*,4*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **107a**

Gemäß **AAV 4** wird **106** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (26.3 mg, 0.05 mmol, 0.10 Äq), 3DPAFIPN (10.0 mg, 15.0 µmol, 0.03 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei Raumtemperatur für 4 d zur Reaktion gebracht. Das Produkt **107a** (101 mg, 0.307 mmol, 61 %, *r.r.* = 96:4, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.

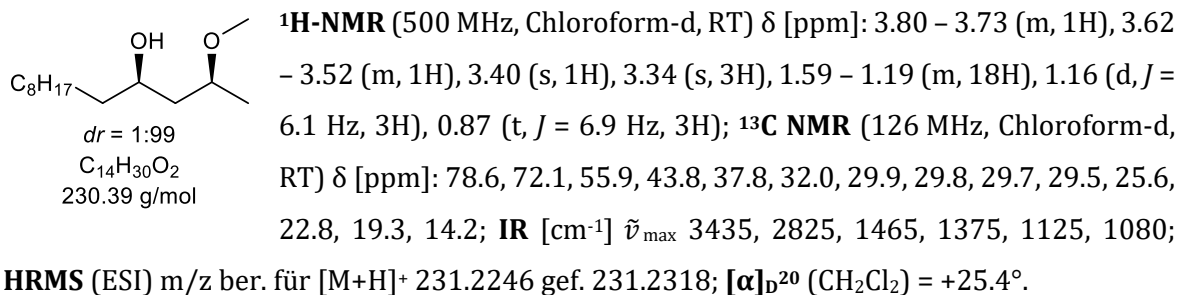
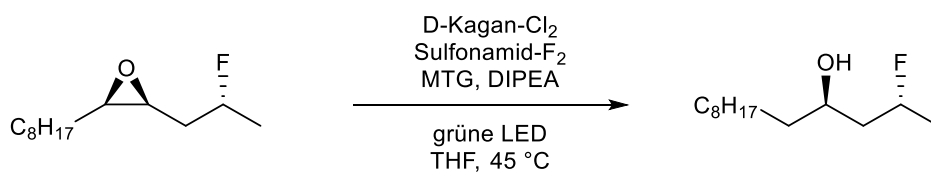


Gemäß **AAV 5** wird **106** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **107a** (117 mg, 0.355 mmol, 71 %, *r.r.* = 94:6, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.



7.4.1.2 REO-Katalyse zu (2*S*,4*R*)-2-Methoxytridecan-4-ol **94a**

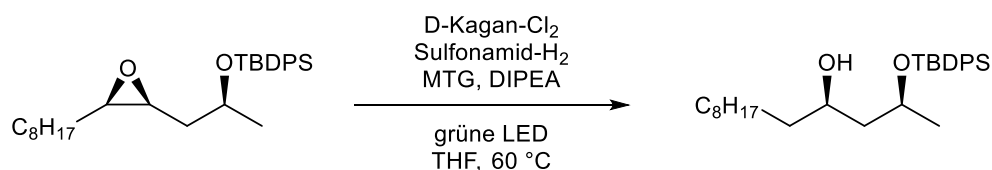
Gemäß **AAV 5** wird **93** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei Raumtemperatur für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **94a** (49 mg, 0.21 mmol, 43 %, *r.r.* = 93:7, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.

7.4.1.3 REO-Katalyse zu (2*S*,4*R*)-2-Methoxytridecan-4-ol **103a**

Gemäß **AAV 5** wird **102** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Substrat wurde nicht vollständig zum Produkt **103a** umgesetzt (~50 %).

6. Experimenteller Teil

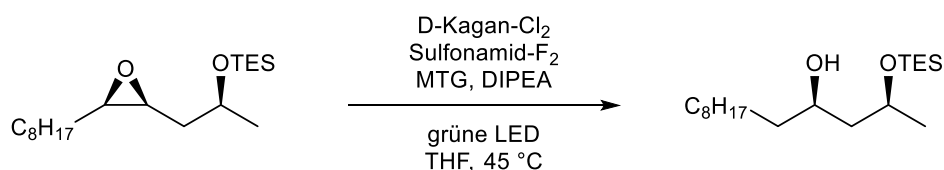
7.4.1.4 REO-Katalyse zu (2*S*,4*R*)-2-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **124a**



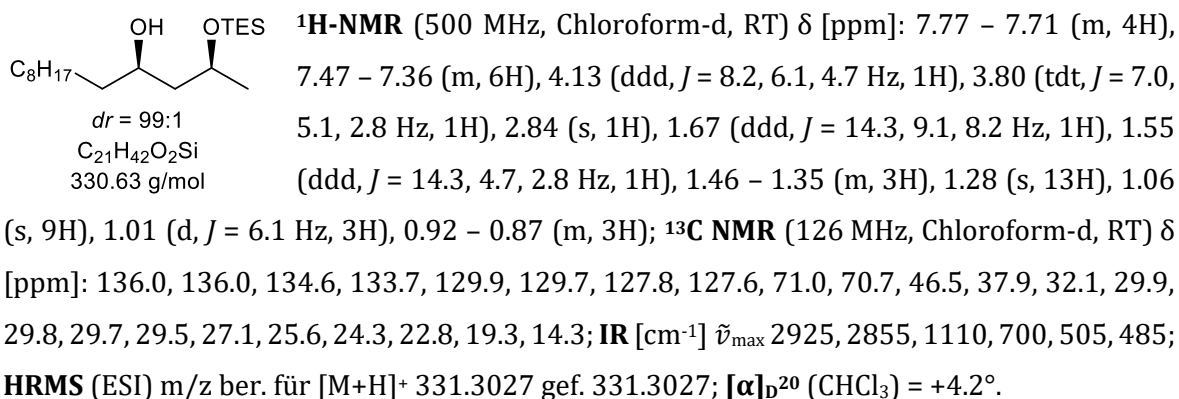
Gemäß **AAV 5** wird **123** (226 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-H₂ (49.6 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 60 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **124a** (168 mg, 0.37 mmol, 74 %, *r.r.* = 90:10, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.77 – 7.71 (m, 4H), 7.47 – 7.36 (m, 6H), 4.13 (ddd, *J* = 8.2, 6.1, 4.7 Hz, 1H), 3.80 (tdt, *J* = 7.0, 5.1, 2.8 Hz, 1H), 2.84 (s, 1H), 1.67 (ddd, *J* = 14.3, 9.1, 8.2 Hz, 1H), 1.55 (ddd, *J* = 14.3, 4.7, 2.8 Hz, 1H), 1.46 – 1.35 (m, 3H), 1.28 (s, 13H), 1.06 (s, 9H), 1.01 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.92 – 0.87 (m, 3H); **¹³C NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 136.0, 136.0, 134.6, 133.7, 129.9, 129.7, 127.8, 127.6, 71.0, 70.7, 46.5, 37.9, 32.1, 29.9, 29.8, 29.7, 29.5, 27.1, 25.6, 24.3, 22.8, 19.3, 14.3; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2925, 2855, 1110, 700, 505, 485; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 455.3340 gef. 455.3350; [α]_D²⁰ (CHCl₃) = +4.2°.

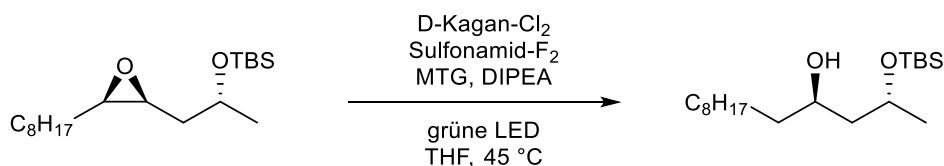
7.4.1.5 REO-Katalyse zu (2*S*,4*R*)-2-((Triethylsilyl)oxy)tridecan-5-ol **122a**



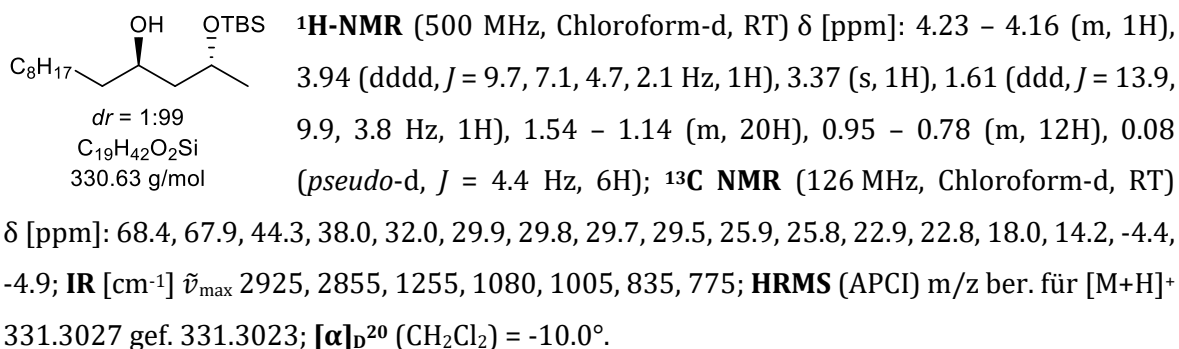
Gemäß **AAV 5** wird **121** (226 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.2 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **122a** (123 mg, 0.38 mmol, 74 %, *r.r.* = 93:7, *d.r.* = 98:2) wird als farbloses Öl erhalten.



7.4.1.6 REO-Katalyse zu (2*R*,4*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **128a**

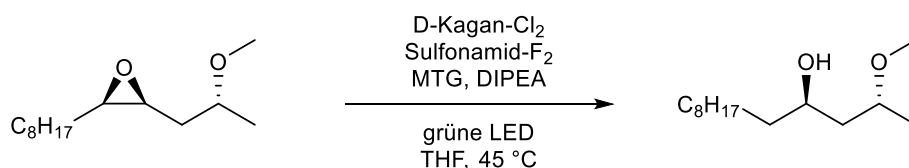


Gemäß **AAV 5** wird **127** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-Kagan- Cl_2 (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F2 (52.20 mg, 75.0 μmol , 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 μL , 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **128a** (125 mg, 0.38 mmol, 76 %, $r.r.$ = 94:6, $d.r.$ = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.

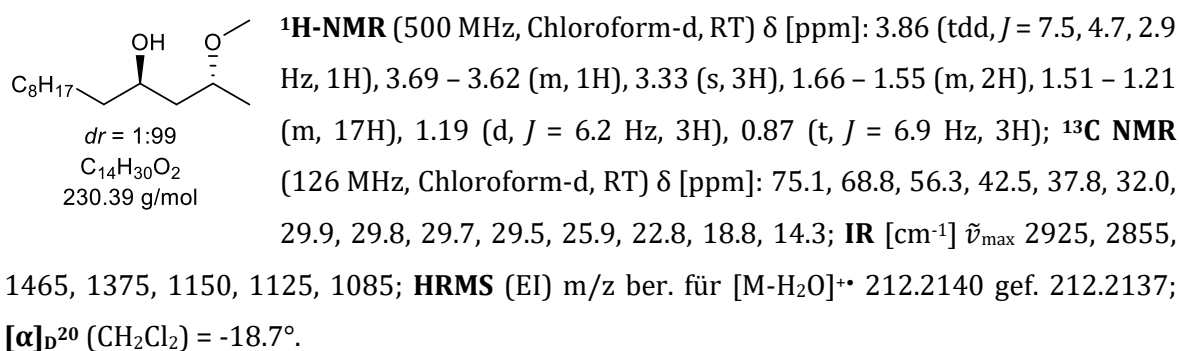


6. Experimenteller Teil

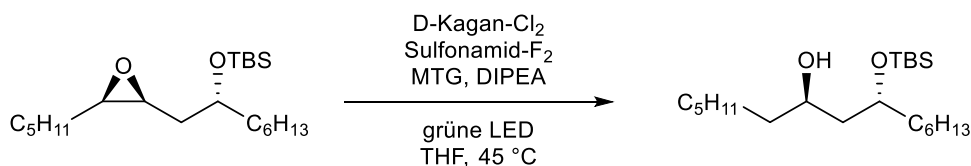
7.4.1.7 REO-Katalyse zu (2*R*,4*R*)-2-Methoxytridecan-4-ol **126b**



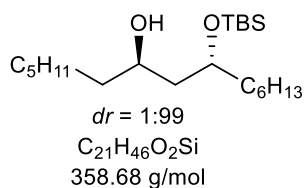
Gemäß **AAV 5** wird **125** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **126a** (82.7 mg, 0.36 mmol, 72 %, *r.r.* = 90:10, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.



7.4.1.8 REO-Katalyse zu (2*R*,4*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **132a**

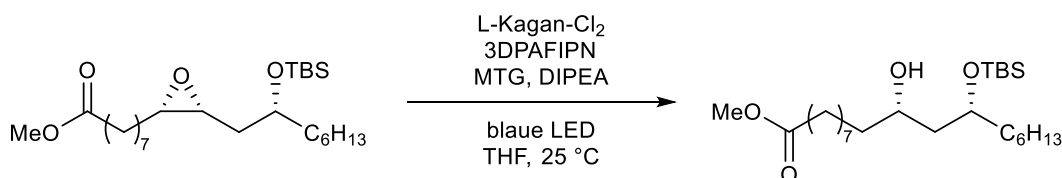


Gemäß **AAV 5** wird **131** (178 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit D-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **132a** (140 mg, 0.31 mmol, 78 %, *r.r.* = 95:5, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.

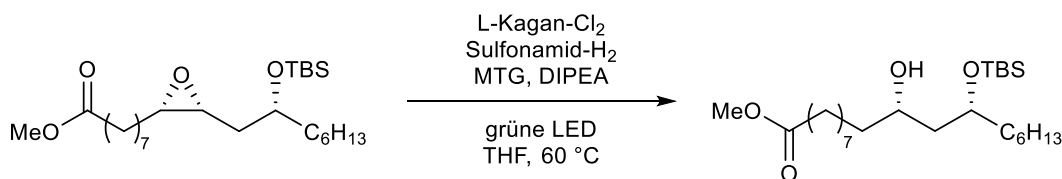


^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 4.02 – 3.89 (m, 2H), 3.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 1.65 – 1.18 (m, 22H), 0.97 – 0.80 (m, 15H), 0.08 (d, $J = 10.0$ Hz, 6H); **^{13}C NMR** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 72.2, 68.5, 41.4, 38.2, 36.2, 31.9, 29.5, 29.5, 26.0, 25.7, 22.8, 22.7, 18.1, 14.2, 14.2, -4.4, -4.6; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2955, 2930, 2855, 1465, 1255, 1070, 1005, 835, 775; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M+H]^+$ 359.3340 gef. 359.3337; **$[\alpha]_D^{20}$** (CH_2Cl_2) = -8.0° .

7.4.1.9 REO-Katalyse zu Methyl (10*S*,12*R*)-12-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)-10-hydroxyoctadecanat **105a**

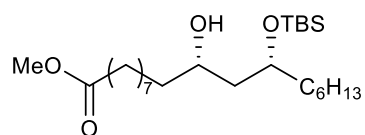


Gemäß **AAV 4** wird **104** (221 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-Kagan- Cl_2 (26.3 mg, 0.05 mmol, 0.10 Äq), 3DPAFIPN (10.0 mg, 0.015 mmol, 0.03 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 μ L, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei Raumtemperatur für 4 d zur Reaktion gebracht. Das Produkt **105a** (135 mg, 0.31 mmol, 61 %, $r.r.$ = 89:11, $d.r.$ = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.



Gemäß **AAV 5** wird **104** (221 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-Kagan- Cl_2 (26.3 mg, 0.05 mmol, 0.10 Äq), (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid- H_2 (52.20 mg, 0.015 mmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 μ L, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 60 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **105a** (125 mg, 0.38 mmol, 76 %, $r.r.$ = 94:6, $d.r.$ = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.

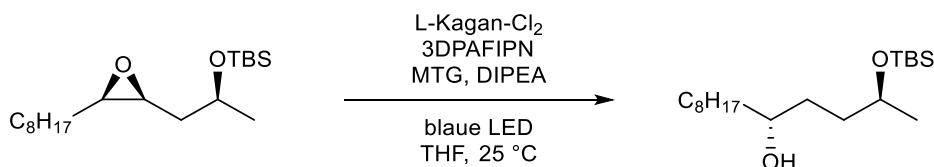
6. Experimenteller Teil



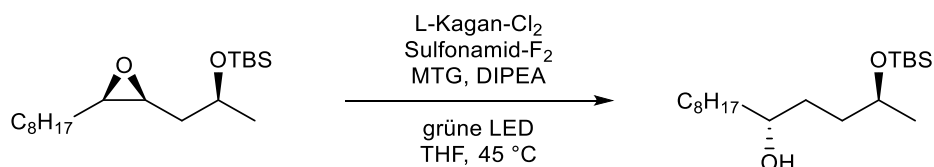
$dr = 99:1$
 $C_{25}H_{52}O_4Si$
 444.77 g/mol

^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 3.90 (dtd, $J = 9.5, 5.7, 4.1 \text{ Hz}$, 1H), 3.71 (ddd, $J = 11.4, 5.6, 3.3 \text{ Hz}$, 1H), 3.65 (s, 3H), 2.28 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 1.64 – 1.21 (m, 26H), 0.89 – 0.85 (m, 12H), 0.10 (s, 3H), 0.08 (s, 3H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 174.4, 73.8, 71.4, 51.5, 42.9, 38.3, 37.9, 34.2, 32.0, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 26.0, 25.5, 25.1, 24.7, 22.7, 18.1, 14.2, -3.8, -4.5; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2930, 2855, 1740, 1255, 1070, 835, 775; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M+H]^+$ 445.3708 gef. 445.3705; **$[\alpha]_D^{20}$** (CH_2Cl_2) = -14.8° .

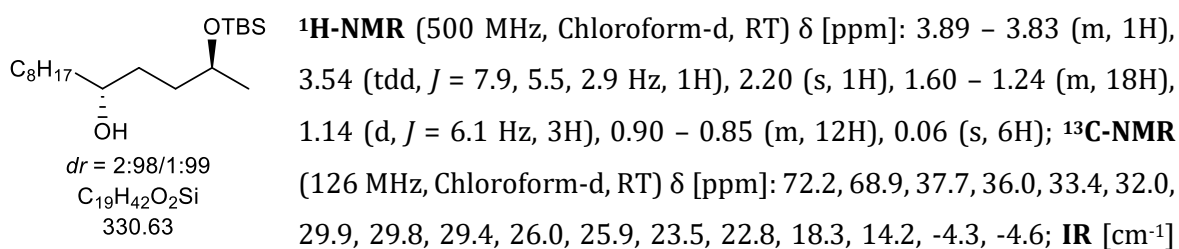
7.4.2 Regiodivergente Epoxidöffnung zu 1,4-Diolen

7.4.2.1 (2*S*,5*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-5-ol **107b**

Gemäß **AAV 4** wird **106** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-Kagan-Cl₂ (26.3 mg, 0.05 mmol, 0.10 Äq), 3DPAFIPN (10.0 mg, 0.015 mmol, 0.03 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei Raumtemperatur für 4 d zur Reaktion gebracht. Das Produkt **107b** (115 mg, 0.348 mmol, 69 %, *r.r.* = 9:91, *d.r.* = 2:98) wird als farbloses Öl erhalten.



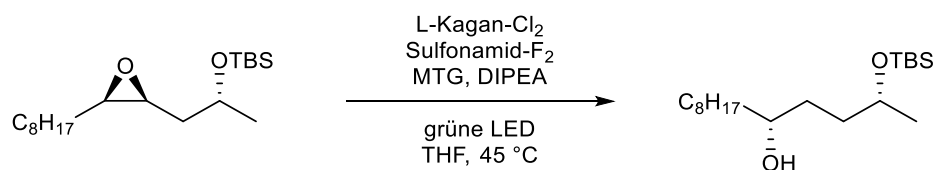
Gemäß **AAV 5** wird **106** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-Kagan-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **107b** (108 mg, 0.325 mmol, 65 %, *r.r.* = 6:94, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.



$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2925, 2855, 1255, 1050, 1005, 835, 775; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+H]⁺ 331.3027 gef. 331.3027; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +6.3°.

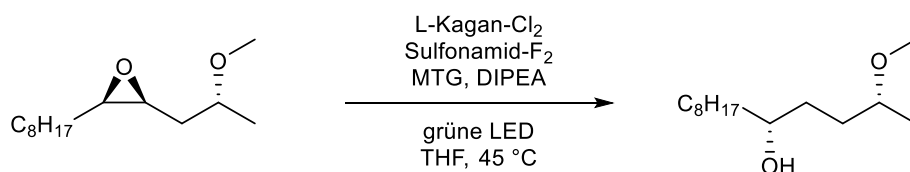
6. Experimenteller Teil

7.4.2.2 REO-Katalyse zu (2*R*,5*S*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **128a**

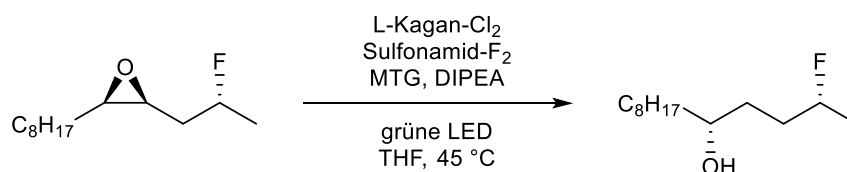


Gemäß **AAV 5** wird **127** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Es ist kein Umsatz zu **128a** beobachtet worden.

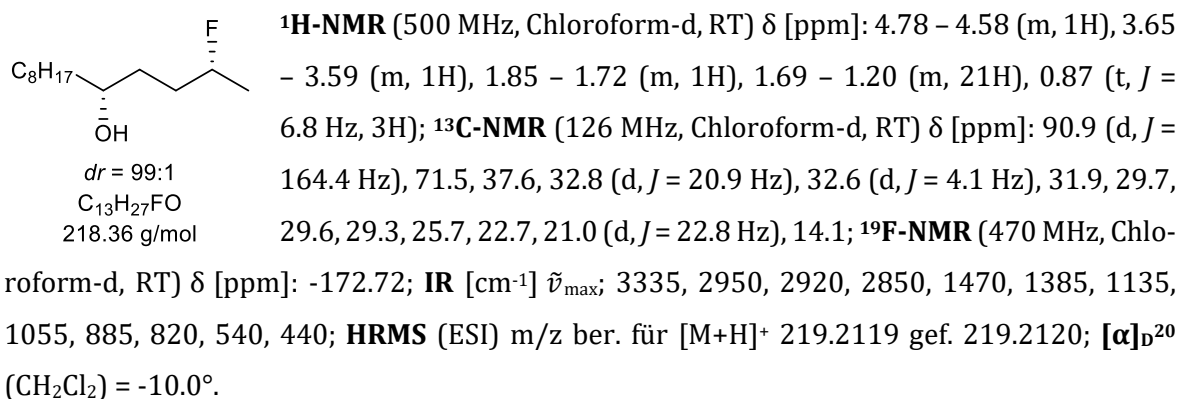
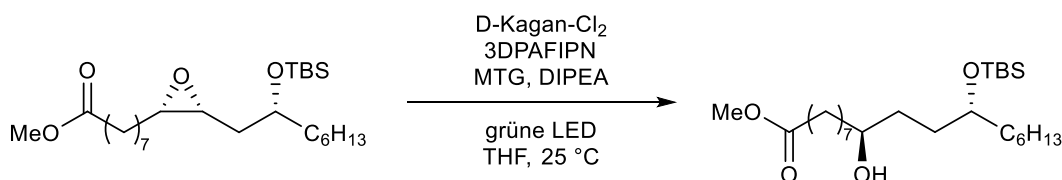
7.4.2.3 REO-Katalyse zu (2*R*,4*R*)-2-Methoxytridecan-4-ol **126b**



Gemäß **AAV 5** wird **125** (164 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit L-*Kagan*-Cl₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Substrat ist nicht vollständig zum Produkt **126b** umgesetzt (~15 %) worden.

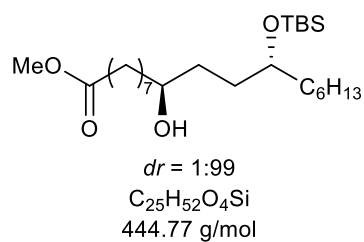
7.4.2.4 REO-Katalyse zu (2*R*,5*S*)-2-Fluorotridecan-4-ol **103b**

Gemäß **AAV 5** wird **102** (108 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit *L-Kagan-Cl*₂ (39.4 mg, 0.15 mmol, 0.15 Äq), Sulfonamid-F₂ (52.20 mg, 75.0 µmol, 0.15 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei 45 °C für 48 h zur Reaktion gebracht. Das Produkt **103b** (78.2 mg, 0.328 mmol, 72 %, *r.r.* = 6:94, *d.r.* = 99:1) wird als farbloses Öl erhalten.

7.4.2.5 REO-Katalyse zu Methyl (9*S*,12*R*)-12-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)-10-hydroxyoctadecanat **104**

Gemäß **AAV 4** wird **104** (221 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq) mit *D-Kagan-Cl*₂ (26.3 mg, 0.05 mmol, 0.10 Äq), 3DPAFIPN (10.0 mg, 0.015 mmol, 0.03 Äq), DIPEA (0.26 mL, 1.50 mmol, 3.00 Äq) und MTG (9.00 µL, 0.1 mmol, 0.20 Äq) in THF bei Raumtemperatur für 4 d zur Reaktion gebracht. Das Produkt **105b** (81.0 mg, 0.18 mmol, 36 %, *r.r.* = 6:94, *d.r.* = 1:99) wird als farbloses Öl erhalten.

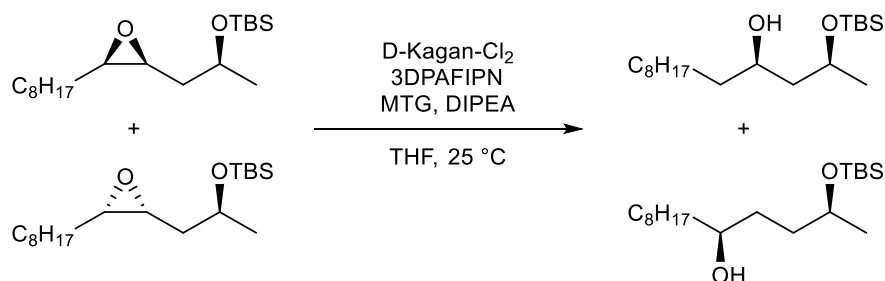
6. Experimenteller Teil



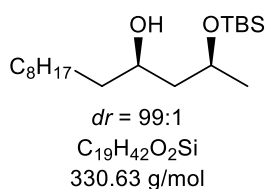
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 3.71 – 3.66 (m, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.51 (ddd, $J = 7.7, 3.5, 2.4 \text{ Hz}$, 1H), 2.42 – 2.35 (m, 1H), 2.28 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 1.63 – 1.36 (m, 11H), 1.33 – 1.19 (m, 15H), 0.90 – 0.83 (m, 12H), 0.04 (d, $J = 2.3 \text{ Hz}$, 6H); **^{13}C NMR** (126 MHz, $CDCl_3$) δ (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 174.4, 72.6, 72.2, 51.5, 37.7, 36.7, 34.2, 33.4, 33.0, 32.0, 29.6, 29.6, 29.3, 29.2, 26.0, 25.8, 25.6, 25.0, 22.7, 18.2, 14.2, -4.4; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2930, 2855, 1740, 1255, 1045, 835, 775; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M+H]^+$ 445.3708 gef. 445.3708; **$[\alpha]_D^{20}$** (CH_2Cl_2) = -2.6° .

7.4.3 Diasterodivergente Epoxidöffnungen

7.4.3.1 Synthese des Regioisomerengemisches (2*S*,4*R*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol und (2*S*,5*S*)-2-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)tridecan-4-ol **120a** + **120d**

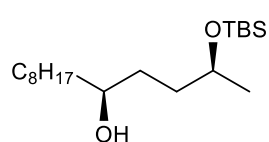


In einem ausgeheiztem Schlenkrohr werden D-*Kagan*-Cl₂ (13.2 mg, 25.0 μmol, 0.10 Äq) und 3DPAFIPN (5.00 mg, 7.5 μmol, 0.03 Äq) gegeben und unter Rühren für 30 min evakuiert. Unter Argon werden nacheinander THF (1.5 mL), **119** (82.1 mg, 0.25 mmol, 1.00 Äq, *d.r.* = 68:32), DIPEA (0.13 mL, 0.75 mmol, 3.00 Äq) und MTG (4.50 μL, 0.05 mmol, 0.20 Äq) hinzugegeben und dicht verschlossen und im Reaktor bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit blauem Licht platziert und für 4 d gerührt. Nach vollständiger Reaktion, die Reaktionsmischung wird mit Et₂O verdünnt und mit Phosphatpuffer (siehe 3.1.2) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird 3x mit Et₂O extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel unter Vermindertem Druck entfernt. Für die Bestimmung des Regioisomerenverhältnisses (*r.r.*) wird ein ¹³C-NMR Spektrum des Rohprodukts aufgenommen. Die Rohprodukte werden säulenchromatographisch zuerst über Alox (Al₂O₃, DCM, zur Entfernung des OPR-Katalysators) und danach über Silica (SiO₂, CH:EE, 95:5) aufgereinigt. Das *syn*- 1,3- (**120a**, 45.5 mg, 135 μmol, 55 %, *d.r.* = 98:2) und 1,4-Produkt (**120d**, 22 3mg, 67.5 μmol, 27% *d.r.* = 90:10) werden als farblose Öle erhalten mit einer Gesamtausbeute von 82% (67.8 mg, 203 μmol, *r.r.* = 67:33) erhalten.



Die analytischen Daten des 1,3 Produkts **120a** sind unter 3.4.1.1 zusammengefasst.

6. Experimenteller Teil



dr = 90:10
C₁₉H₄₂O₂Si
330.63 g/mol

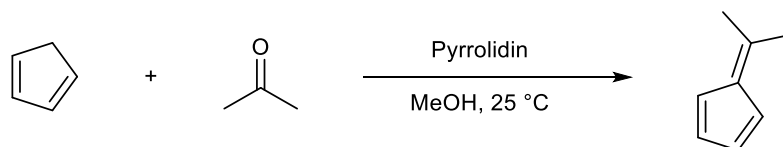
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 3.89 – 3.80 (m, 1H), 3.59 (dtd, J = 8.0, 5.9, 2.8 Hz, 1H), 1.77 – 1.66 (m, 1H), 1.61 – 1.20 (m, 18H), 1.14 (d, J = 6.1 Hz, 3H), 0.91 – 0.86 (m, 12H), 0.11 – 0.02 (m, 6H);
¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 71.9, 68.7, 37.5, 35.2, 33.1, 32.0, 29.9, 29.7, 29.4, 26.1, 25.8, 23.7, 18.3, 14.2, -4.2, -4.5;

IR [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2925, 2885, 1255, 1045, 835, 770; **HRMS** (APCI) m/z ber. für [M+H]⁺ 331.3027
gef. 331.3022; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +7.20 °.

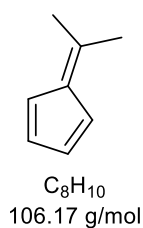
7.5 Alkyl-substituierte Titanocendichloride

7.5.1 Synthese der Fulvene

7.5.1.1 Synthese von 5-(Propan-2-ylidene)cyclopenta-1,3-dien **197c**



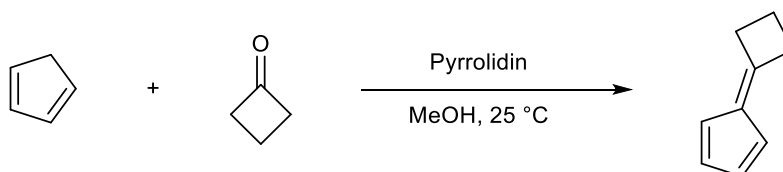
Gemäß **AAV 6** werden Aceton (13.3 mL, 178 mmol, 1.00 Äq), frisch ge cracktes Cyclopentadien (30.0 mL, 356 mmol, 2.00 Äq) in Methanol gelöst und mit Pyrrolidin (22.0 mL, 268 mmol, 1.5 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von Eisessig (16.3 mL, 285 mmol, 1.6 Äq) und wässriger Aufarbeitung wird das Produkt **197c** (18.9 g, 178 mmol, 99 %) als orangebraunes Öl erhalten und ohne Aufreinigung verwendet.



^1H -NMR (300 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 6.55 – 6.50 (m, 2H), 6.49 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 2.21 (s, 6H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 150.3, 142.6, 130.8, 120.7, 23.3.

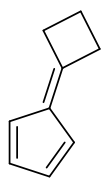
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[225]

7.5.1.2 Synthese von 5-(Cyclobutylidene)cyclopenta-1,3-dien **197e**



Gemäß **AAV 6** werden Cyclobutanon (11.77 g, 168 mmol, 1.00 Äq) und frisch ge cracktes Cyclopentadien (28.3 mL, 336 mmol, 2.00 Äq) in Methanol gelöst und mit Pyrrolidin (20.7 mL, 252 mmol, 1.5 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von Eisessig (15.4 mL, 269 mmol, 1.6 Äq) und wässriger Aufarbeitung wird das Produkt **197e** (15.4 g, 130 mmol, 77 %) als orangebraunes Öl erhalten und ohne Aufreinigung verwendet.

6. Experimenteller Teil

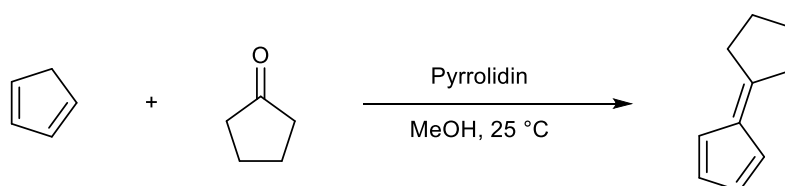


C_9H_{10}
118.18 g/mol

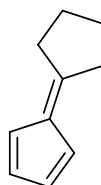
^1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 6.54 – 6.49 (m, 2H), 6.39 – 6.33 (m, 2H), 2.69 (tt, $J = 7.9, 0.7$ Hz, 4H), 1.63 (p, $J = 7.9$ Hz, 2H); **^{13}C -NMR** (100 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 150.3, 142.6, 130.8, 120.7, 23.3.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[225]

7.5.1.3 Synthese von 5-(Cyclopentylidene)cyclopenta-1,3-dien **197g**



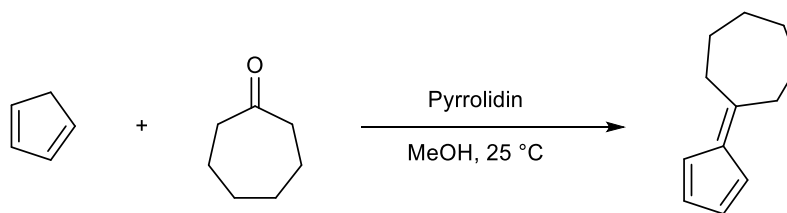
Gemäß **AAV 6** werden Cyclopentanon (8.41 g, 100 mmol, 1.00 Äq), frisch ge cracktes Cyclopentadien (16.5 g, 200 mmol, 2.00 Äq) in Methanol gelöst und mit Pyrrolidin (10.7 mL, 150 mmol, 1.5 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von Eisessig (9.76 mL, 162 mmol, 1.6 Äq) und wässriger Aufarbeitung wird das Produkt **197g** (12.5 g, 94.2 mmol, 94 %) als orangebraunes Öl erhalten und ohne Aufreinigung verwendet.



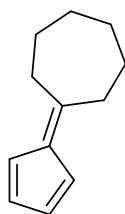
$C_{10}H_{12}$
132.21 g/mol

^1H -NMR (400 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 6.46 – 6.42 (m, 2H), 6.42 – 6.38 (m, 2H), 2.86 – 2.79 (m, 4H), 1.86 – 1.77 (m, 4H); **^{13}C -NMR** (100 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 160.3, 139.5, 130.6, 121.9, 32.9, 26.1.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[225]

7.5.1.4 Synthese von 5-(Cycloheptylidene)cyclopenta-1,3-dien **197j**

Gemäß **AAV 6** werden Cycloheptanon (20.0 g, 179 mmol, 1.00 Äq), frisch gecracktes Cyclopentadien (30.0 mL, 357 mmol, 2.00 Äq) in Methanol gelöst und mit Pyrrolidin (22.0 mL, 268 mmol, 1.5 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe von Eisessig (16.3 mL, 285 mmol, 1.6 Äq) und wässriger Aufarbeitung wird das Produkt **197j** (24.3 g, 151 mmol, 84 %) als orangefarbenes Öl erhalten und ohne Aufreinigung verwendet.

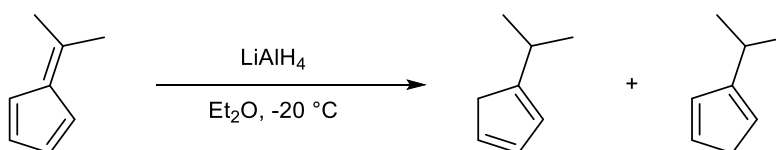


$\text{C}_{12}\text{H}_{16}$
160.26 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 6.60 – 6.51 (m, 4H), 2.56 – 2.48 (m, 4H), 1.66 – 1.33 (m, 4H), 1.33 – 1.12 (m, 4H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 158.0, 143.3, 130.9, 120.7, 34.4, 29.1, 28.2.

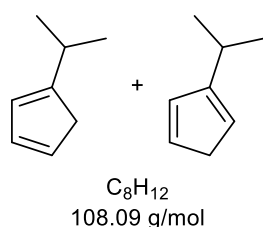
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[225,259]

7.5.2 Synthese der Alkyl-substituierten Cyclopentadiene

7.5.2.1 Synthese von 2-Propyl-cyclopentadien **197c**

Gemäß **AAV 7** wird LiAlH_4 (6.76 g, 178 mmol, 1.00 Äq) in Et_2O langsam suspendiert und mit **197c** (18.9 g, 178 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung durch *Fieser*-Methode und Vakuumdestillation (55-70 °C, 50 mbar) wird das Produkt **198c** (9.81 g, 90.7 mmol, 51 %) als hellgelbes Regioisomerengemisch erhalten.

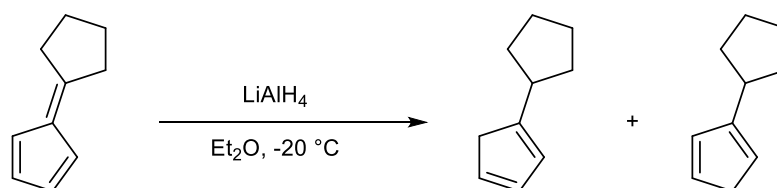
6. Experimenteller Teil



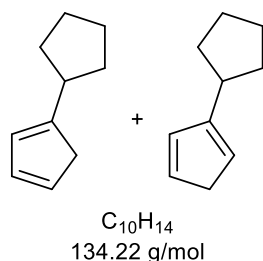
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.58 – 5.94 (m, 3H), 2.94 (dq, $J = 15.2, 1.6$ Hz, 2H), 2.77 – 2.60 (m, 1H), 1.16 (dt, $J = 6.9, 1.4$ Hz, 6H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 156.8, 153.9, 133.8, 133.8, 132.4, 132.2, 132.2, 130.5, 124.3, 123.5, 41.5, 41.1, 29.8, 28.9, 23.2, 22.3.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[260]

7.5.2.2 Synthese von Cyclopentylcyclopentadien **198g**

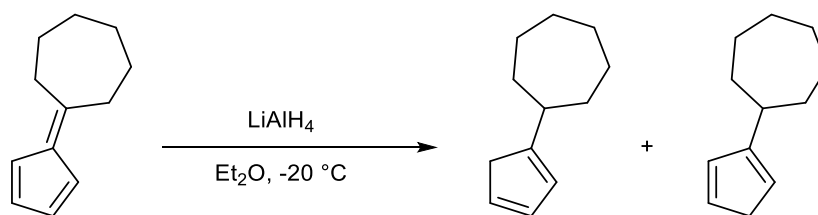


Gemäß **AAV 7** wird $LiAlH_4$ (3.57g, 94.2 mmol, 1.00 Äq) in Et_2O langsam suspendiert und mit **197g** (12.5 g, 94.2 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung durch *Fieser*-Methode und Vakuumdestillation (55–70 °C, 50 mbar) wird das Produkt **198g** (5.69 g, 42.4 mmol, 45 %) als hellgelbes Regioisomerengemisch erhalten.

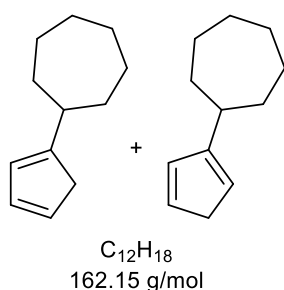


^1H -NMR (400 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 6.54 – 6.50 (m, 1H), 6.50 – 6.45 (m, 1H), 6.39 – 6.34 (m, 1H), 6.26 – 6.20 (m, 1H), 6.20 – 6.16 (m, 1H), 5.99 – 5.94 (m, 1H), 2.79 (q, $J = 1.6$ Hz, 2H), 2.76 – 2.71 (m, 2H), 1.92 – 1.73 (m, 3H), 1.71 – 1.28 (m, 9H); **^{13}C -NMR** (75 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 153.6, 151.4, 134.3, 133.9, 132.7, 130.4, 125.3, 124.3, 55.2, 50.6, 46.6, 45.6, 42.3, 41.9, 41.6, 41.2, 41.0, 33.7, 32.8, 25.6, 25.4.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[211]

7.5.2.3 Synthese von Cycloheptylcyclopentadienen **198j**

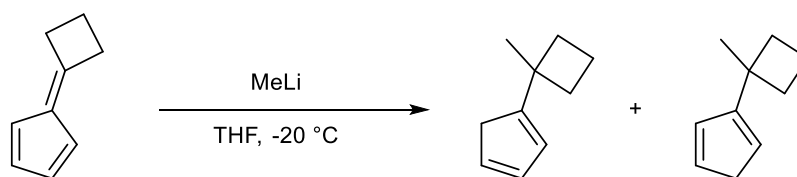
Gemäß **AAV 7** wird LiAlH_4 (5.75 g, 151 mmol, 1.00 Äq) in Et_2O langsam suspendiert und mit **197j** (24.3 g, 151 mmol, 1.00 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung durch *Fieser*-Methode wird das Produkt **198j** (20.5 g, 126 mmol, 83 %) als hellgelbes Regioisomerengemisch erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, Benzol- d_6 , RT) δ [ppm]: 6.52 – 5.44 (m, 6H), 2.93 (p, $J = 1.6$ Hz, 2H), 2.91 (p, $J = 1.5$ Hz, 1H), 2.63 – 1.34 (m, 26H);

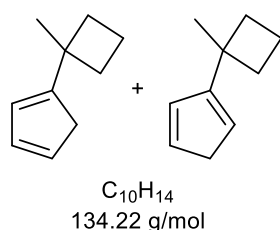
$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 140.1, 136.2, 135.2, 131.2, 130.5, 33.5, 32.3, 32.0, 29.9, 28.7, 28.3, 27.4, 27.3.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[261]

7.5.2.4 Synthese von 1-(1-Methylcyclobutyl)cyclopentadiene **198f**

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **197e** (15.6 g, 130 mmol, 1.00 Äq) in THF (120 mL) vorgelegt und auf -20 °C gekühlt. Danach wird langsam MeLi (1.6 M in Et_2O , 81.2 mL, 130 mmol, 1.00 Äq) hinzuge tropft und die Reaktion wird für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch langsame Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Aufreinigen durch Vakuumdestillation (50 °C , 10 mbar) wird das Produkt **198f** (8.82 g, 64.8 mmol, 50 %) als hellgelbes Öl erhalten.

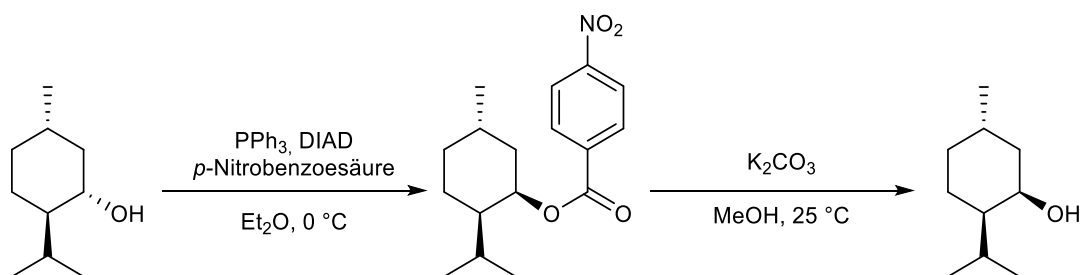
6. Experimenteller Teil



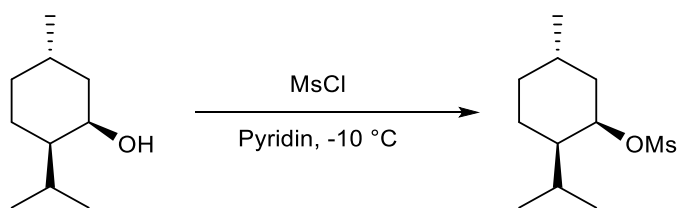
^1H -NMR (400 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.61 – 5.45 (m, 6H), 2.97 (q, J = 1.5 Hz, 2H), 2.94 (q, J = 1.5 Hz, 2H), 2.26 – 2.15 (m, 5H), 2.04 – 1.60 (m, 8H), 1.38 (s, 2H), 1.37 (s, 3H); **^{13}C -NMR** (100 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 156.0, 136.2, 134.1, 132.9, 132.6, 132.3, 132.2, 132.2, 130.7, 130.5, 123.8, 122.6, 120.0, 54.9, 50.5, 46.4, 45.3, 41.3, 41.2, 35.0, 34.8, 33.7, 28.1, 27.4.

7.5.3 Synthese der Alkyl-substituierten Titanocendichloride

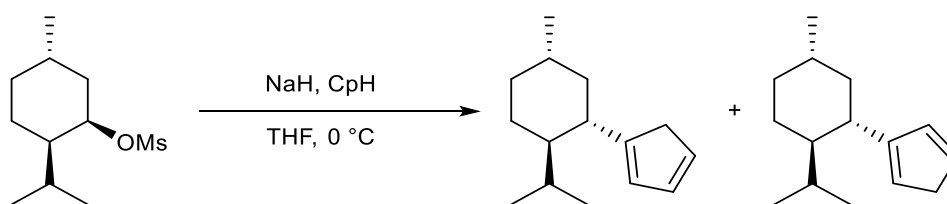
7.5.1.1 Synthese von Bis(η^5 -((1*R*,2*S*,5*R*)-5-Methyl-2-(prop-2-yl)-cyclohex-1-yl)cyclopentadienyl)-titandichlorid (D-Kagan-Komplex)



Unter Argon werden der D-Menthol (2.68 g, 171 mmol, 1.00 Äq), PPh_3 (53.0 g, 230 mmol, 1.35 Äq) und *para*-Nitrobenzoesäure (39.9 g, 239 mmol, 1.40 Äq) in THF (340 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. DIAD (46.9 mL, 239 mmol, 1.40 Äq) wird über einen Zeitraum von 2 h hinzugegropft und die Mischung wird über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von gesättigter wässriger $NaHCO_3$ Lösung und Et_2O werden die Phasen separiert und die wässrige Phase extrahiert mit Et_2O . Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck eingeeengt, gefolgt von einer schnellen Zugabe von Cyclohexan. Die ausgefallene Feststoff wird über SiO_2 gefiltert und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend in MeOH gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Die Reaktion wird für 3 h gerührt und der Reaktionsfortschritt wird mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach vollständigem Umsatz wird die Mischung gefiltert und mit Wasser und Et_2O versetzt. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Vakuumdestillation (85 °C, 10 mbar) wird D-Neomenthol (12.7 g, 81.5 mmol, 48 %) als farblose Flüssigkeit erhalten.

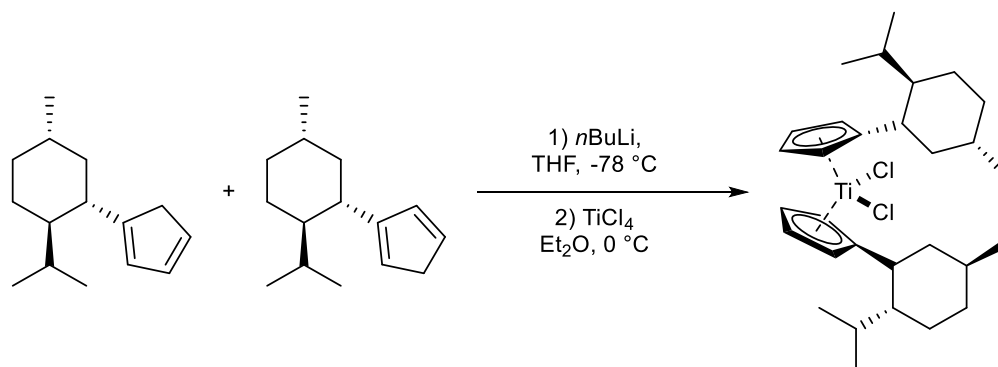


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird unter Argon Mesylchlorid (8.83 mL, 114 mmol, 1.40 Äq) in trockenem Pyridin (65.0 mL) vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Pyridin (15.0 mL) und D-Neomenthol (12.7 g, 81.5 mmol, 1.00 Äq) hinzuge-
tropft und für 30 min bei -10 °C gerührt. Nach Rühren für 5 h bei 0 °C wird die Reaktionslösung in ein Eis-HCl-Bad (400g, 3:1 w/w, 37 %ige HCl) gegeben. Nach dem Auftauen werden die Pha-
sen getrennt und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen
Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt.
Das mesylierte D-Neomenthol wird ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

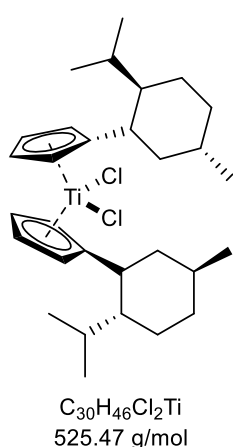


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird NaH (60 %ig in Mineralöl, 7.50 g, 187 mmol, 2.30 Äq) in THF (150 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 min wird frischgecracktes Cyclopentadien (12.4 mL, 148 mmol, 1.80 Äq) hinzuge-
tropft. Nach einer Stunde Rühren wird das in THF (40 mL) gelöste, mesylierte D-Neomenthol (1.00 Äq) getropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter
wässriger NH₄Cl-Lösung und *n*Pentan beendet und die Phasen werden getrennt. Die wässrige
Phase wird mit *n*Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser
gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird vorsichtig unter
vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand wird über abgefrittet (SiO₂, *n*Pentan).
D-Menthylcyclopentadien wird ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

6. Experimenteller Teil



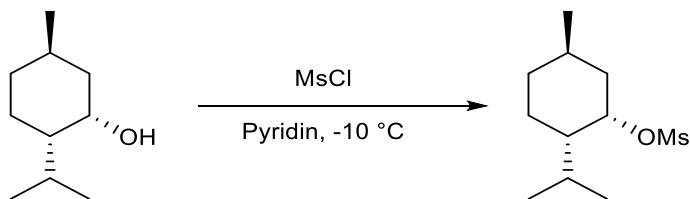
In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird Menthylcyclopentadien (2.05 Äq) in THF (150 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt und *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 33.4 mL, 83.5 mmol, 2.10 Äq), wird hinzutropft. In einem zweiten ausgeheiztem Schlenkkolben wird unter Argon TiCl_4 (4.36 mL, 39.8 mmol, 1.00 Äq) bei 0 °C in Et_2O (160 mL) suspendiert. Die Lösung des ersten Kolbens wird nun mit Hilfe einer Transferkanüle in den zweiten Kolben überführt und für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Nach Umkristallisieren in DCM/Pentan (2:1) wird der D-Kagan-Komplex D-(Kagan) (8.15 g, 15.5 mmol, 39 % als orangener Feststoff erhalten.



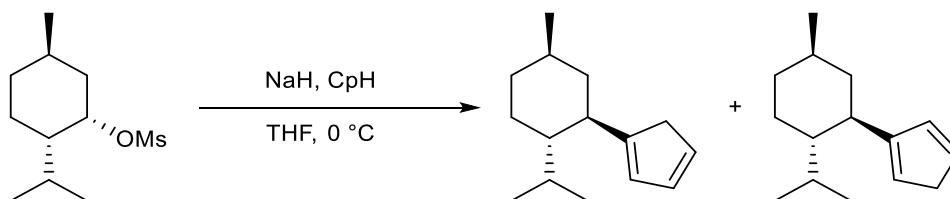
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 6.74 (ddd, $J = 3.2, 3.2, 2.0$ Hz, 2H), 6.40 (dd, $J = 2.3, 2.3$ Hz, 2H), 6.28 (ddd, $J = 3.3, 2.2, 2.2$ Hz, 2H), 6.19 (dd, $J = 2.8, 2.8$ Hz, 2H), 2.75 (td, $J = 11.3, 3.0$ Hz, 2H), 1.81 – 1.34 (m, 9H), 1.17 – 0.92 (m, 3H), 0.89 (d, $J = 6.6$ Hz, 12H), 0.85 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 0.79 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 145.6, 126.9, 121.2, 115.1, 109.6, 51.0, 42.2, 40.9, 35.3, 32.5, 27.5, 24.8, 22.9, 21.8, 15.7.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^{[115][194]}

7.5.1.2 Synthese von Bis(η^5 -((1*S*,2*R*,5*S*)-5-Methyl-2-(prop-2-yl)-cyclohex-1-yl)cyclopentadienyl)-titandichlorid (L-Kagan-Komplex) L-(Kagan)

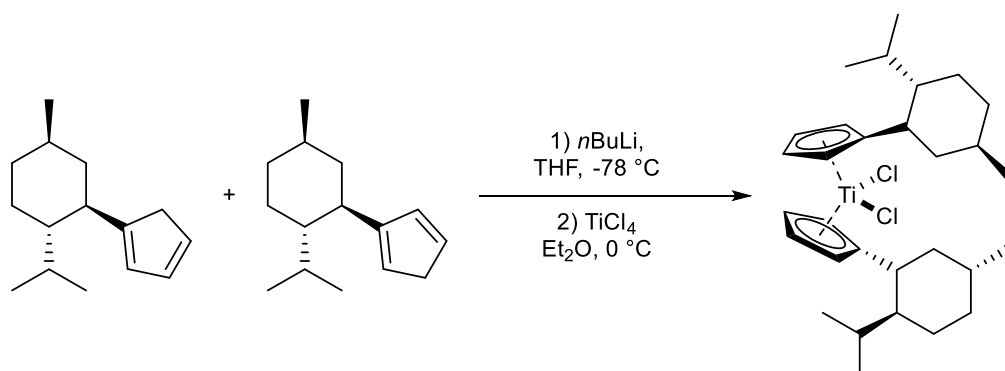


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird unter Argon Mesylchlorid (3.12 mL, 40.3 mmol, 1.4 Äq) in trockenem Pyridin (25 mL) vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend wird eine Lösung aus Pyridin (5.0 mL) und L-Neomenthol (5 mL, 28.8 mmol, 1.00 Äq) hinzutropft und für 30 min bei -10 °C gerührt. Nach Rühren für 5 h bei 0 °C wird die Reaktionslösung in ein Eis-HCl-Bad (400 g, 3:1 w/w, 37 %ige HCl) gegeben. Nach dem Auftauen werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das mesylierte L-Neomenthol wird ohne weitere Aufarbeitung umgesetzt.

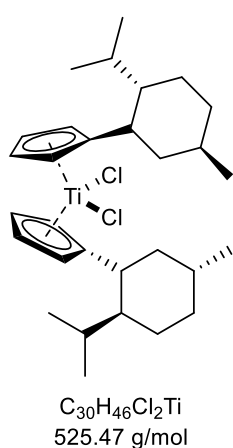


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird NaH (60 %ig in Mineralöl, 2.65 g, 66.2 mmol, 2.30 Äq) in THF (50.0 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 15 min wird frischgecracktes Cyclopentadien (4.38 mL, 52.1 mmol, 1.80 Äq) hinzutropft. Nach einer Stunde Rühren wird das in THF (5.00 mL) gelöste, mesylierte L-Neomenthol (1.00 Äq) getropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger NH₄Cl-Lösung und *n*Pentan beendet und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit *n*Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird vorsichtig unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand wird über abgefrittet (SiO₂, *n*Pentan). L-Menthylcyclopentadien wird ohne weiter Aufarbeitung umgesetzt.

6. Experimenteller Teil

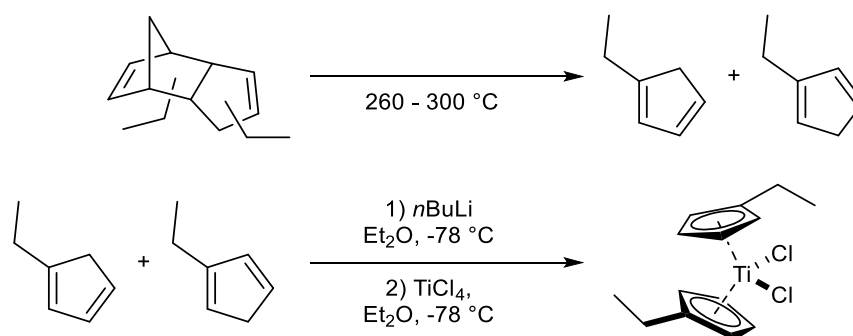


In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird Menthylcyclopentadien (2.05 Äq) in THF (50.0 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt und *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 11.8 mL, 29.5 mmol, 2.10 Äq), wird hinzuge tropft. In einem zweiten ausgeheiztem Schlenkkolben wird unter Argon TiCl₄ (1.54 mL, 14.0 mmol, 1.00 Äq) bei 0 °C in Et₂O (60.0 mL) suspendiert. Die Lösung des ersten Kolbens wird nun mit Hilfe einer Transferkanüle in den zweiten Kolben überführt und für 2 h bei 0 °C gerührt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Nach Umkristallisieren in DCM/Pentan (2:1) wird der *L*-Kagan-Komplex *L*-(Kagan) (3.35 g, 6.37 mmol, 45 % als orangener Feststoff erhalten.

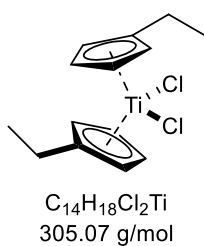


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.74 (ddd, *J* = 3.2, 3.2, 2.0 Hz, 2H), 6.40 (dd, *J* = 2.3, 2.3 Hz, 2H), 6.28 (ddd, *J* = 3.3, 2.2, 2.2 Hz, 2H), 6.19 (dd, *J* = 2.8, 2.8 Hz, 2H), 2.75 (td, *J* = 11.3, 3.0 Hz, 2H), 1.81 – 1.34 (m, 9H), 1.17 – 0.92 (m, 3H), 0.89 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H), 0.85 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 145.6, 126.9, 121.2, 115.1, 109.6, 51.0, 42.2, 40.9, 35.3, 32.5, 27.5, 24.8, 22.9, 21.8, 15.7.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^{[115][194]}

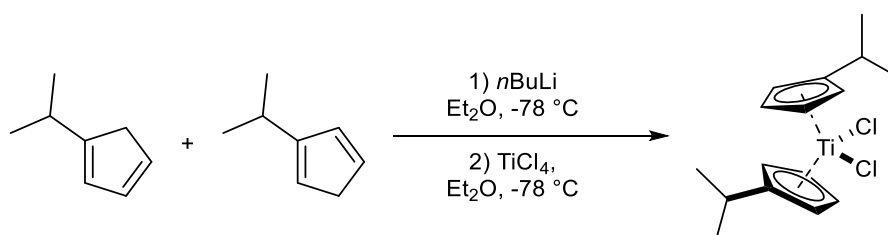
7.5.1.3 Synthese von Bis(η^5 -ethylcyclopentadienyl)-titandichlorid **177b**

Diethyldicyclopentadien (10.0 g) wird unter Argon frisch gecrackt (260-300°C). Das erhaltene Ethylcyclopentadien (8.82 g, 93.7 mmol, 2.05 Äq) wird gemäß **AAV 8** mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 96.0 mmol, 2.10 Äq) in Et₂O (300 mL) deprotoniert und mit TiCl₄ (5.01 mL, 45.7 mmol, 1.00 Äq) in Et₂O (200 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **177b** (9.10 g, 29.83 mmol, 65 %) als brauner Feststoff erhalten.



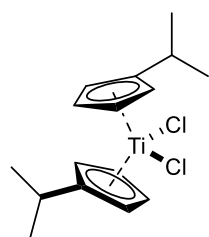
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.39 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 6.32 (dd, $J = 2.7, 2.7$ Hz, 4H), 2.75 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.20 (t, $J = 0.6$ Hz, 6H);
¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 140.7, 121.4, 115.8, 24.1, 14.2.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[262]

7.5.1.4 Synthese von Bis(η^5 -(2-propyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **177c**

Gemäß **AAV 8** wird **198c** (9.81 g, 90.7 mmol, 2.05 Äq) mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 37.0 mL, 92.9 mmol, 2.10 Äq) in Et₂O (300 mL) deprotoniert und mit TiCl₄ (4.85 mL, 44.2 mmol, 1.00 Äq) in Et₂O (200 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **177c** (4.99 g, 15.0 mmol, 34 %) als brauner Feststoff erhalten.

6. Experimenteller Teil

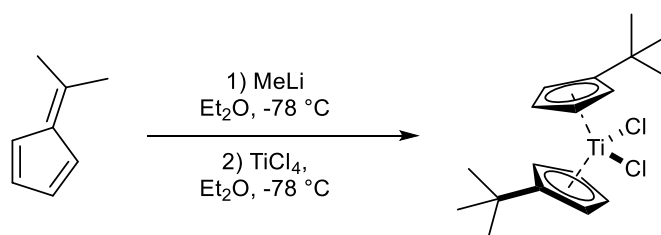


$C_{16}H_{22}Cl_2Ti$
333.12 g/mol

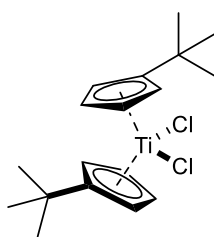
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 6.39 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 6.33 (dd, $J = 2.7, 0.5$ Hz, 4H), 3.22 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.21 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 146.4, 119.5, 115.8, 29.5, 22.9; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M-Cl]^+$ 297.0886 gef. 297.0882.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[263]

7.5.1.5 Synthese von Bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)-titandichlorid **177d**



In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **197c** (1.09 g, 10.3 mmol, 2,05 Äq) in Et_2O (30.0 mL) gelöst und auf $-78^\circ C$ gekühlt. Anschließend wird MeLi (1.60 Mol Et_2O , 6.56 mL, 10.5 mmol, 2.10 Äq) über 30 min hinzuge tropft. Währenddessen wird in einem zweiten ausgeheiztem, mit Et_2O (20.0 mL) gefüllten und auf $-78^\circ C$ gekühlten Kolben unter starkem Rühren $TiCl_4$ (0.55 mL, 5.00 mmol, 1.00 Äq) getropft, wobei sich ein gelber Feststoff bildet. Mit einer Transferkanüle wird die Lithium-Cyclopentadienid Suspension zur $TiCl_4$ -Suspension getropft und mit Et_2O nachgespült und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Das Produkt **177d** (621 mg, 1.72 mmol, 34 %) wird als orangener Feststoff erhalten.

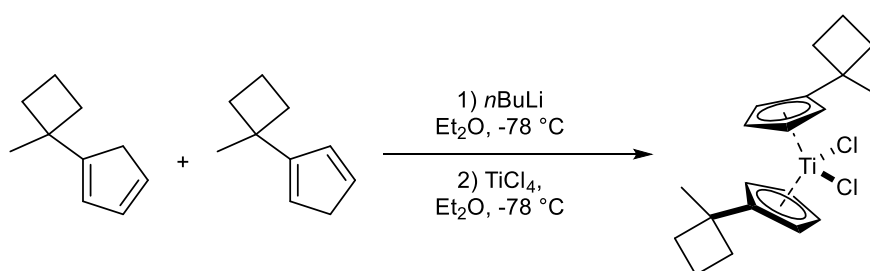


$C_{18}H_{24}Cl_2Ti$
361.17 g/mol

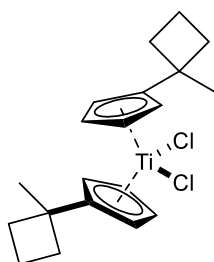
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.53 (dd, $J = 2.7, 2.7$ Hz, 4H), 6.44 (dd, $J = 2.7, 2.7$ Hz, 4H), 1.31 (s, 18H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 149.4, 119.8, 117.3, 34.5, 31.2.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[236,264]

7.5.1.6 Synthese von Bis(η^5 -1-(1-methylcyclobutyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **177f**



Gemäß **AAV 8** wird **198f** (4.46 g, 33.2 mmol, 2.05 Äq) mit $nBuLi$ (2.50 M in $nHexan$, 13.6 mL, 34.1 mmol, 2.10 Äq) in Et_2O (100 mL) deprotoniert und mit $TiCl_4$ (1.73 mL, 16.2 mmol, 1.00 Äq) in Et_2O (70.0 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/ $nPen$ -tan (2:1) wird das Produkt **177f** (1.70 g, 4.42 mmol, 27 %) als orangener Feststoff erhalten.

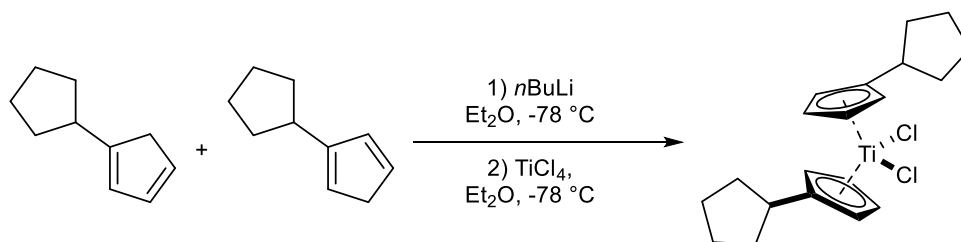


$C_{20}H_{26}Cl_2Ti$
385.20 g/mol

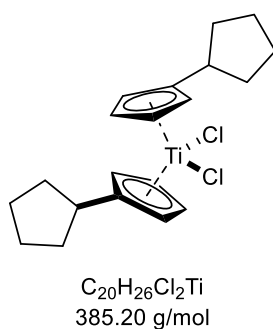
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.49 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 6.41 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 2.43 – 2.30 (m, 4H), 2.13 – 1.80 (m, 8H), 1.55 (s, 6H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 150.3, 117.6, 117.3, 40.3, 36.5, 25.6, 16.0; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2935, 1490, 1370, 850, 825; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M-Cl]^+$ 349.1198 gef. 349.1200; **Smp**: 163.5–166.1 °C

6. Experimenteller Teil

7.5.1.7 Synthese von Bis(η^5 -cyclopentylcyclopentadienyl)-titandichlorid **198h**

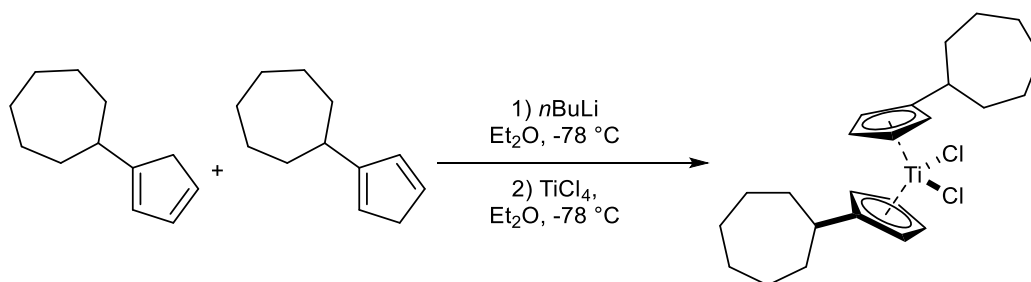


Gemäß **AAV 8** wird **198h** (5.69 g, 42.4 mmol, 2.05 Äq) mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 17.4 mL, 43.4 mmol, 2.10 Äq) in Et₂O (120 mL) deprotoniert und mit TiCl₄ (2.27 mL, 20.7 mmol, 1.00 Äq) in Et₂O (80 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **177h** (2.81 g, 7.30 mmol, 35 %) als roter Feststoff erhalten.

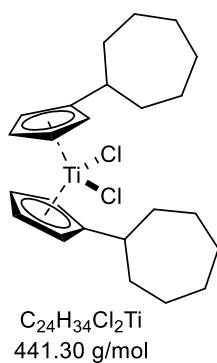


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 6.39 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 6.35 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 3.27 (tt, $J = 9.4, 7.5$ Hz, 2H), 2.11 – 1.99 (m, 4H), 1.74 – 1.60 (m, 8H), 1.60 – 1.43 (m, 4H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 143.5, 120.6, 115.9, 41.4, 33.4, 25.1; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 2955, 2860, 1495, 1420, 1050, 870, 850, 410; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M+NH₄]⁺ 402.1225 gef. 402.1232; **Smp**: 196.5–198 °C

7.5.1.8 Synthese von Bis(η^5 -cycloheptylcyclopentadienyl)-titandichlorid **177j**

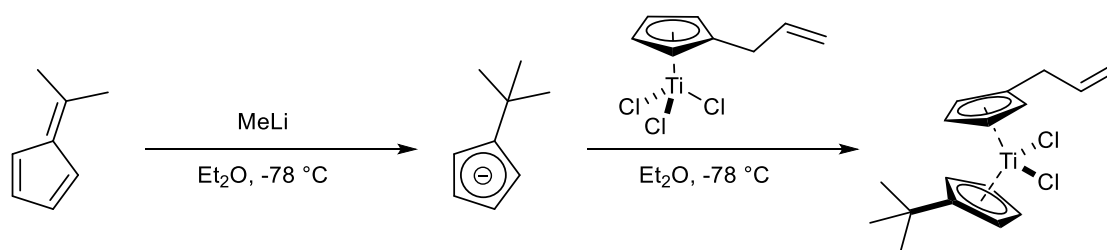


Gemäß **AAV 8** wird **198j** (20.5 g, 126 mmol, 2.05 Äq) mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 51.7 mL, 129 mmol, 2.10 Äq) in Et₂O (360 mL) deprotoniert und mit TiCl₄ (6.74 mL, 61.5 mmol, 1.00 Äq) in Et₂O (240 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **198j** (10.5 g, 23.8 mmol, 39 %) als orange-roter Feststoff erhalten.



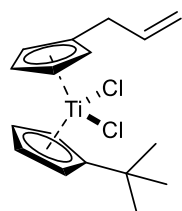
^1H -NMR (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 6.38 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 6.26 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 4H), 3.12 – 3.03 (m, 2H), 2.01 – 1.91 (m, 4H), 1.72 – 1.46 (m, 20H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 147.5, 119.2, 116.4, 41.1, 35.3, 28.6, 26.7; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2910, 2845, 1485, 1460, 1440, 910, 845, 825; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M-Cl]^+$ 405.1826 gef. 405.1822; **Smp**: 128.7 °C

7.5.1.9 Synthese von $(\eta^5\text{-Allylcyclopentadienyl})(\eta^5\text{-tert-butylcyclopentadienyl})$ -titanidichlorid **177d**



In einem ausgeheiztem Dreihalskolben mit Tropftrichter wird **197c** (1.75 g, 15.5 mmol, 1.10 Äq) in Et_2O (250 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird MeLi (1.60 Min Et_2O , 10.3 mL, 16.5 mmol, 1.10 Äq) über 30 min hinzuge tropft. Währenddessen wird in einem zweiten ausgeheiztem, mit Et_2O (20 mL) gefüllten und auf 0 °C gekühlten Kolben unter Rühren (Allylcyclopentadienyl)titantrichlorid (3.89 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq) gegeben. Mit einer Transferkanüle wird die (Allylcyclopentadienyl)titantrichloridlösung in den Tropftrichter überführt und mit Et_2O nachgespült. Die (Allylcyclopentadienyl)titantrichlorid wird langsam über einen Zeitraum von 2 h hinzuge tropft, für weitere 2 h bei -78 °C gerührt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. n Heptan wird hinzugegeben und der ausgefallene Feststoff über Celite® abgefrittet und mit n Pentan und kaltem Et_2O gewaschen. Nach Umkristallisieren in DCM/ n Pentan wird das Produkt **177d** (1.02 g, 3.00 mmol, 20 %) als orangener Feststoff erhalten

6. Experimenteller Teil



$C_{17}H_{22}Cl_2Ti$
345.13 g/mol

^1H -NMR (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 6.57 (dd, $J = 2.7, 2.7$ Hz, 2H), 6.45 (dd, $J = 5.5, 2.7$ Hz, 4H), 6.27 (dd, $J = 2.6, 2.6$ Hz, 2H), 5.94 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 5.11 – 5.07 (m, 1H), 5.07 (dddd, $J = 1.5, 1.4, 1.4$ Hz, 1H), 3.47 (ddd, $J = 6.6, 1.5, 1.5$ Hz, 2H), 1.28 (s, 9H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 149.4, 136.9, 136.6, 123.0, 119.2, 118.4, 116.7, 116.2, 35.6, 34.6, 31.1; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 1425, 1160, 915, 910, 860, 850, 825; **HRMS**

(ESI) m/z ber. für $[M-Cl]^+$ 309.0886 gef. 309.0890; **Smp**: 155.7-157.9 °C.

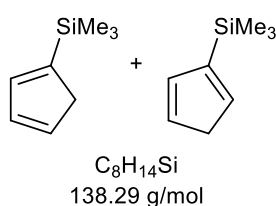
7.6 Silyl-substituierte Titanocendichloride

7.6.1 Synthese der Silyl-substituierten Cyclopentadiene

7.6.1.1 Synthese von Cyclopentadienyltrimethylsilan **214a**



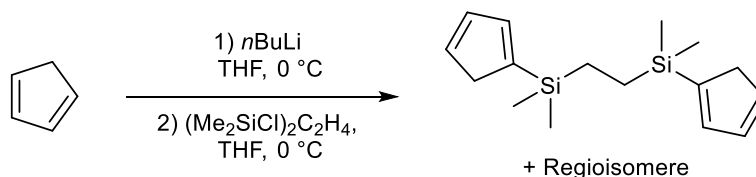
Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 9.60 g, 240 mmol, 1.00 Äq) in THF (170 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (16.5 g, 250 mmol, 1.04 Äq) und TMSCl (27.2 g, 250 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation (27 °C, 20 mbar) wird das Produkt **214a** (10.1 g, 73.7 mmol, 30 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.87 – 6.38 (m, 4H), 3.48 – 3.33 (m, 1H), 3.04 (t, J = 1.6 Hz, 0H), -0.03 (d, J = 1.3 Hz, 9H);
¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 141.50, 137.90, 133.44, 130.14, 52.35, 45.25, -1.91.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[240]

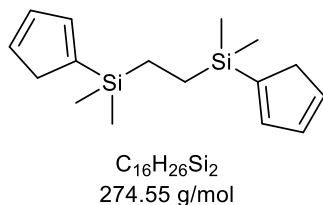
7.6.1.2 Synthese von 1,2-Bis(cyclopentadienyldimethylsilyl)ethan **218a**



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird in THF (50 mL) Cyclopentadien (7.82 mL, 93.0 mmol, 1.00 Äq) vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 37.2 mL, 93.0 mmol, 1.0 Äq) hinzutropft. Mit Hilfe einer Transferkanüle wird die Lösung bei 0 °C in einem zweiten ausgeheizten Schlenkkolben übertragen in dem zuvor in THF (20.0 mL) 1,2-Bis(chlorodimethylsilyl)ethan (10.0 g, 46.5 mmol, 0.50 Äq) gelöst wurde. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Eiswasser beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit

6. Experimenteller Teil

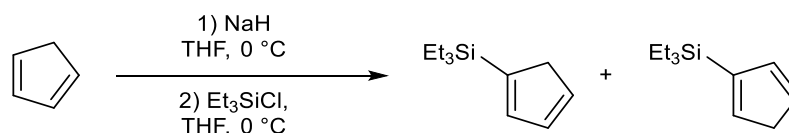
Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung durch Destillation (90-95 °C, 10 mbar) wird das Produkt **218a** (5.42, 19.8 mmol, 42 %) als gelbliches Öl erhalten.



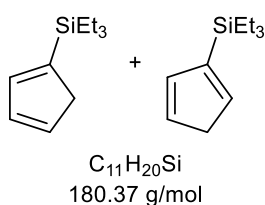
¹H-NMR (300 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.77 – 6.33 (m, 8H), 3.06 – 2.99 (m, 2H), 0.05 (s, 4H), -0.11 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H).

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[237]

7.6.1.3 Synthese von Cyclopentadienyltriethylsilan **214c**

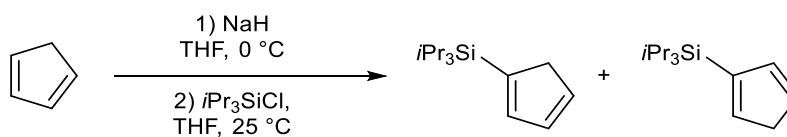


Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 6.30 g, 158 mmol, 1.00 Äq) in THF (110 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (14.0 mL, 166 mmol, 1.04 Äq) und TESCl (25.0 g, 166 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation (92 °C, 20 mbar) wird das Produkt **214c** (9.29 g, 51.5 mmol, 33 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.

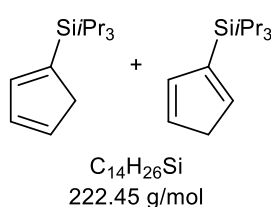


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.86 – 6.44 (m, 4H), 3.68 – 2.92 (m, 1H), 0.95 (t, *J* = 7.9 Hz, 12H), 0.48 (q, *J* = 8.0 Hz, 6H).

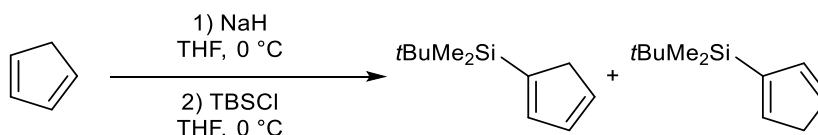
¹³C-NMR (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 145.1, 143.9, 142.6, 137.8, 136.1, 133.0, 46.1, 43.9, 7.9, 7.7, 4.1, 3.7.

7.6.1.4 Synthese von Cyclopentadienyl-tri-(2-propyl)-silan **214d**

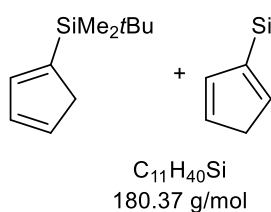
Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 3.94 g, 98.6 mmol, 1.00 Äq) in THF (70 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (8.72 mL, 104 mmol, 1.04 Äq) und TIPSCl (20.0 g, 104 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation (40-50 °C, 1 mbar) wird das Produkt **214d** (11.8 g, 53.2 mmol, 54 %) als farbloses Regioisomeren-gemisch erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.0 – 6.4 (m, 4H), 3.1 – 3.0 (m, 1H), 1.3 – 1.1 (m, 3H), 1.1 – 1.0 (m, 18H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 145.0, 143.8, 142.7, 137.7, 137.1, 133.0, 132.0, 47.3, 19.2, 18.9, 12.6, 11.7.

7.6.1.2 Synthese von *tert*-Butyl(cyclopentadienyl)dimethylsilane **214b**

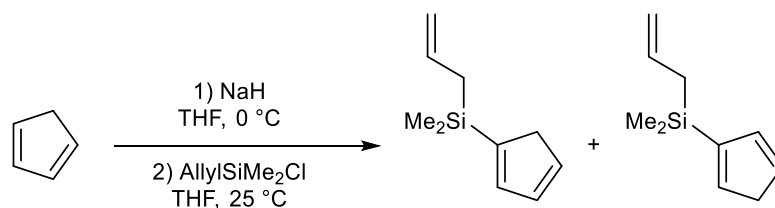
Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 13.4 g, 335 mmol, 1.00 Äq) in THF (250 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (30.0 mL, 357 mmol, 1.04 Äq) und TBSCl (53.8 g, 357 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH) wird das Produkt **214b** (49.1 g, 272 mmol, 76 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.



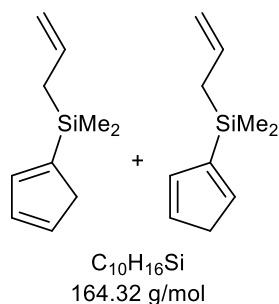
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.01 – 6.39 (m, 4H), 3.16 – 3.00 (m, 1H), 0.98 (d, J = 0.8 Hz, 9H), 0.14 (q, J = 2.4 Hz, 7H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 143.4, 143.1, 138.0, 133.0, 27.2, 25.8, 18.1, -3.4.

6. Experimenteller Teil

7.6.1.2 Synthese von Allyl(cyclopentadienyl)dimethylsilane **214f**

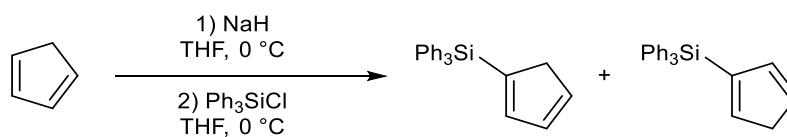


Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 2.51 g, 62.8 mmol, 1.00 Äq) in THF (45 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (5.46 mL, 66.1 mmol, 1.04 Äq) und Allyldimethylsilylchlorid (10.0 mL, 66.1 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeiten und wird das Produkt **214f** (8.82 g, 53.7 mmol, 86 %) als hellgelbes Regioisomerengemisch erhalten.

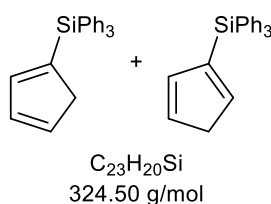


¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.99 – 6.41 (m, 3H), 5.89 – 5.70 (m, 1H), 4.96 – 4.67 (m, 2H), 3.04 (dq, J = 2.5, 1.4 Hz, 0H), 1.59 – 1.51 (m, 2H), 0.94 – 0.75 (m, 1H), -0.08 (s, 4H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 142.4, 138.2, 136.2, 134.7, 134.5, 132.6, 132.2, 113.7, 113.4, 26.5, 23.6, 0.0, -4.4.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[265]

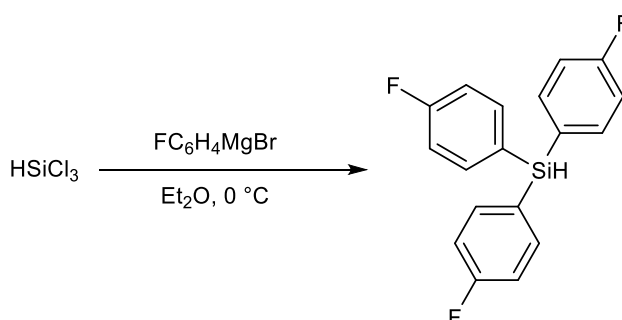
7.6.1.2 Synthese von Cyclopentadienyltriphenylsilane **214e**

Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 3.27 g, 80.6 mmol, 1.00 Äq) in THF (60 mL) langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (7.13 mL, 84.8 mmol, 1.04 Äq) und TPSCl (25.0 g, 84.8 mmol, 1.04 Äq) zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, CH) wird das Produkt **214e** (14.8 g, 25.0 mmol, 31 %) als weißes Regioisomerengemisch erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.68 – 7.30 (m, 15H), 7.08 – 6.51 (m, 2H), 3.32 – 3.12 (m, 1H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 136.2, 136.2, 136.1, 135.8, 135.7, 135.5, 130.1, 129.9, 129.8, 129.6, 129.6, 129.4, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 46.9. **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 1425, 1105, 695, 530, 510, 490, 455; **HRMS** (EI)

m/z ber. für [M]⁺ 324.1334 gef. 324.1328; **Smp**: 134-141 °C.

7.6.1.2 Synthese von Cyclopentadienyltri(4-fluorphenyl)silane **214g**3.6.1.2.1 Synthese von Tri(4-fluorphenyl)silan **221g**

In einem ausgeheizten Schlenkkolben ist 4-Fluorphenylmagnesiumbromid (2.00 M in Et₂O, 48.0 mL, 96.0 mmol, 3.20 Äq) vorgelegt worden und auf 0 °C gekühlt. In einem zweiten Schlenkkolben wird in Et₂O (60 mL) Trichlorsilan (3.03 mL, 30.0 mmol, 1.00 Äq) gelöst und mit Hilfe einer Spritzenpumpe in den ersten Kolben über einen Zeitraum von 30 min hinzuge-
tropft und für 2 h gerührt. Verdünnte HCl (2.00 M) wird langsam hinzugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen

6. Experimenteller Teil

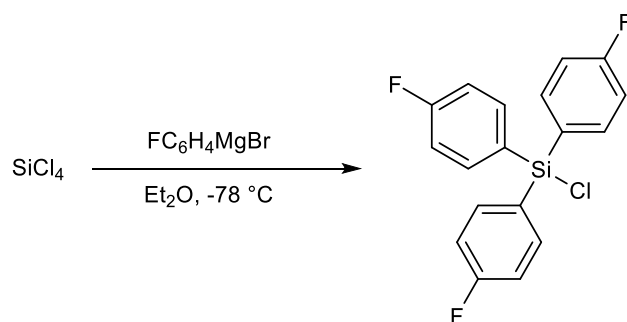
Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatischer Aufreinigung SiO_2 (CH) wird das Produkt **221g** (9.38 g, 29.8 mmol, 99%) als hellgelbes Öl erhalten.

^1H -NMR (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 7.57 – 7.47 (m, 6H), 7.15 – 7.04 (m, 6H), 5.46 (s, 1H); **^{13}C -NMR** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 164.50 (d, J = 250.1 Hz), 137.84 (d, J = 7.8 Hz), 128.53 (d, J = 3.8 Hz), 115.69 (d, J = 20.0 Hz); **^{19}F -NMR** (470 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: -110.00.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[243]

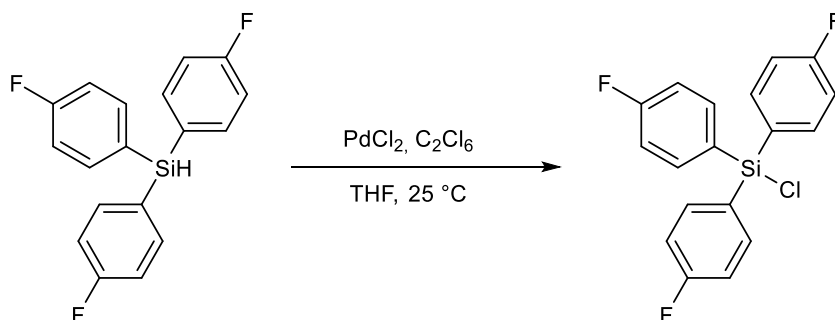
3.6.1.2.3 Synthese von Chlortri(4-fluorphenyl)silan **220g**

Variante A:

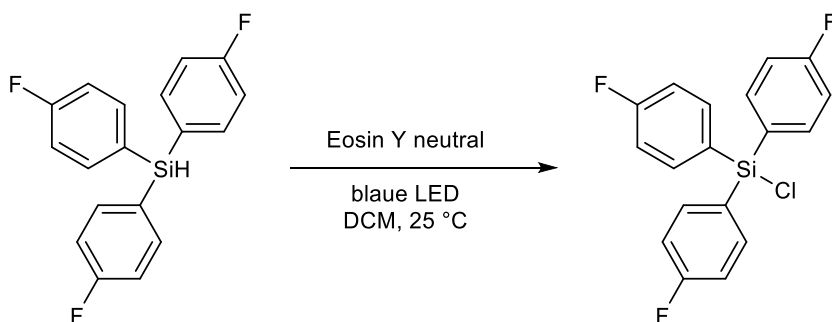


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird SiCl_4 (3.89 mL, 33.9 mmol, 1.00 Äq) in THF (34.0 mL) vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 4-Fluorphenylmagnesiumbromid (2.00 M in Et_2O , 50.0 mL, 100 mmol, 3.20 Äq) wird über einen Zeitraum von 30 min hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit n -Pentan versetzt und über Celite® abgefiltert. Das Produkt **220g** (11.1 g, 31.9 mmol, 94 %) wird als gelbgraues Öl erhalten. Die gleichen Verunreinigungen wie bei *Beyer et al.* können im NMR detektiert werden.^[242]

Variante B:



In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **221g** (8.44 g, 29.8 mmol, 1.00 Äq) in THF (7.50 mL) gelöst und mit PdCl_2 (47.6 mg, 269 μmol , 0.01 Äq) und Hexachlorethan (3.18 g, 13.4 mmol, 0.5 Äq) für 2 h gerührt. Die Lösung wird zügig über Celite® abgefrittet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **221g** (9.14 g, 26.7 mmol, 99%) wird als farbloses, feuchtigkeitsempfindliches Öl erhalten.

Variante C^[247]:

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird **221g** (314 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) in DCM (5.00 mL) gelöst und mit neutralem Eosin Y (6.48 mg, 0.01 mmol, 0.01 Äq) versetzt und unter Bestrahlung mit blauen LED für 2 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **220g** (348 mg, 0.99 mmol, 99%) wird als farbloses, feuchtigkeitsempfindliches Öl erhalten.

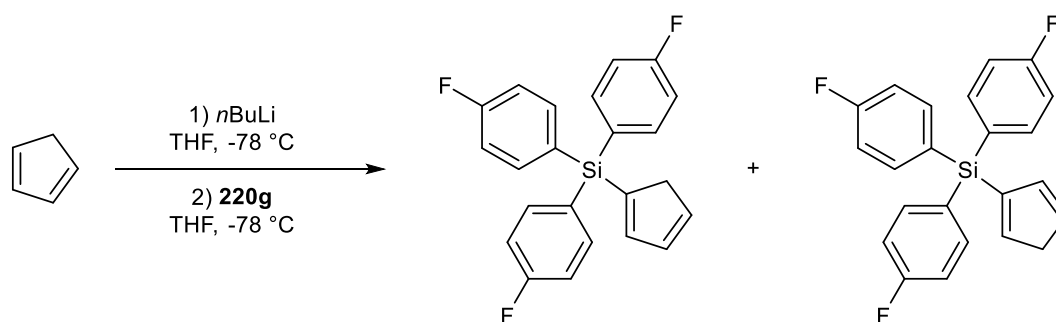
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 7.66 – 7.57 (m, 6H), 7.20 – 7.11 (m, 6H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 165.2 (d, $J = 251.2$ Hz), 137.8 (d, $J = 8.2$ Hz), 128.6 (d, $J = 3.6$ Hz), 116.0 (d, $J = 20.3$ Hz) **$^{19}\text{F-NMR}$** (470 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: -109.10.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[242]

6. Experimenteller Teil

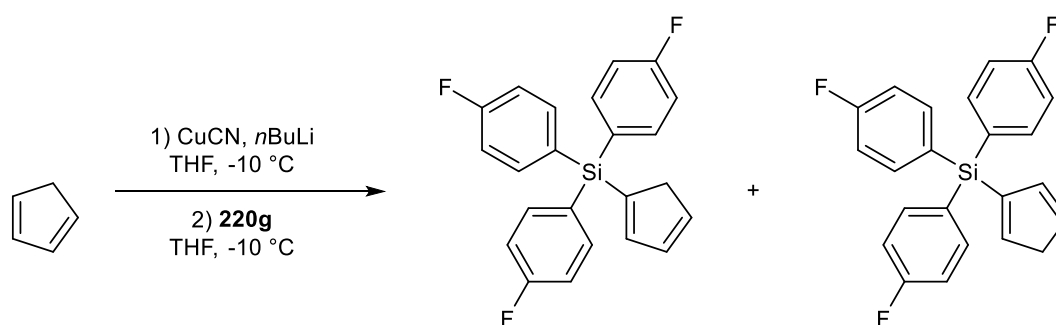
3.6.1.2.3 Cyclopentadienyl-tri(4-fluorphenyl)silan **214g**

Variante A:



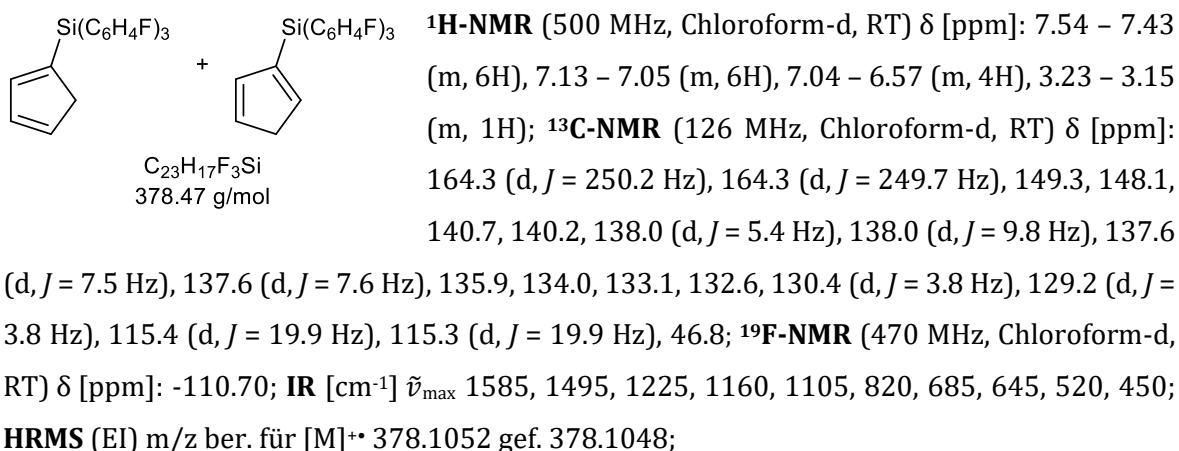
In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon Cyclopentadien (3.22 mL, 38.33 mmol, 1.04 Äq) in THF (30 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $n\text{BuLi}$ (2.50 M in $n\text{Hexan}$, 14.6 mL, 36.4 mmol, 1.00 Äq) deprotoniert. Nach 30 min wird **220g** (13.4 g, 38.3 mmol, 1.00 Äq) hinzuge tropft und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , CH) wird das Produkt **214g** (2.10 g, 5.55 mmol, 14 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.

Variante B:

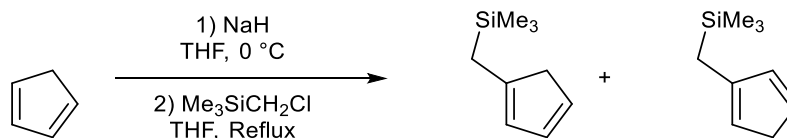


In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird unter Argon Cyclopentadien (7.85 mL, 93.4 mmol, 1.80 Äq) und CuCN (232 mg, 2.59 mmol, 0.05 Äq) in THF (150 mL) bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und mit $n\text{BuLi}$ (2.50 M in $n\text{Hexan}$, 41.1 mL, 103 mmol, 1.00 Äq) über einen Zeitraum von 15 min deprotoniert. Nach 1 h Rühren bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung aus **220g** (18.1 g, 51.9 mmol, 1.00 Äq) in THF (40 mL) über einen Zeitraum von 15 min bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ hinzuge tropft und die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Rühren über Nacht wird die Reaktion durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl -Lösung beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter

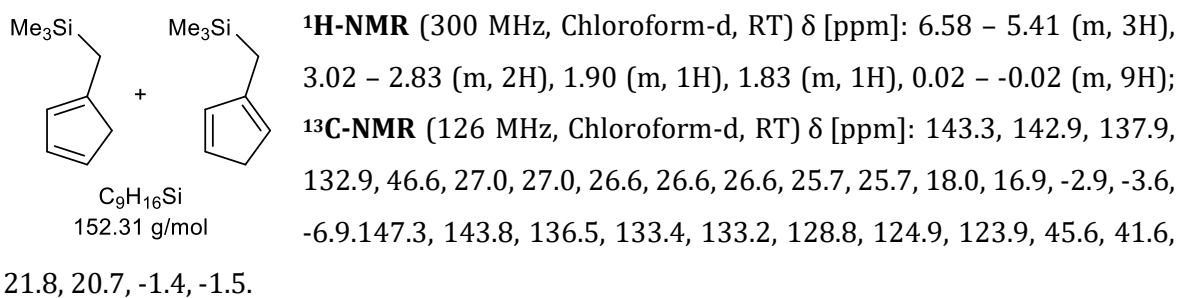
wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , CH) wird das Produkt **214g** (8.55 g, 22.6 mmol, 44 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.



7.6.1.2 Synthese von (Cyclopentadienylmethyl)trimethylsilan **219a**



Gemäß **AAV 9** wird NaH (60 %ig in Mineralöl 6.86 g, 172 mmol, 1.00 Äq) in THF langsam suspendiert und mit Cyclopentadien (15.2 mL, 186 mmol, 1.04 Äq) und Chlormethyltrimethylsilan (25.0 mL, 186 mmol, 1.04 Äq) bei Reflux zur Reaktion für 5 h gebracht. Nach Aufreinigen durch Vakuumdestillation (54 °C, 20 mbar) wird das Produkt **219a** (7.60 g, 49.9 mmol, 28 %) als farbloses Regioisomerengemisch erhalten.



Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[238]

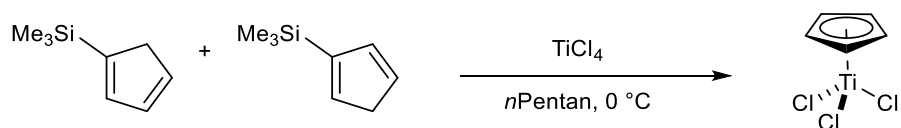
6. Experimenteller Teil

7.6.2 Synthese Silyl-substituierter Titanocene

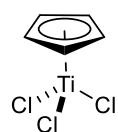
7.6.2.1 Synthese von Cyclopentadienyl-(η^5 -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid

215a

7.6.2.1.1 Synthese von Trichlor- η^5 -cyclopentadienyl-titan **200**



In einem ausgeheiztem Dreihalskolben wird **214a** (45.6 g, 327 mmol, 1.00 Äq.) in *n*Pentan (420 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach wird langsam Titantetrachlorid (36.0 mL, 327 mmol, 1.00 Äq.) hinzuge tropft und für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird mit einer Umkehrfritte abfiltriert und wiederholt mit *n*Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt **200** (30.1 g, 137 mmol, 42 %) wird nach Sublimation (121 °C, 10⁻² mbar) als gelb-orangener Feststoff erhalten

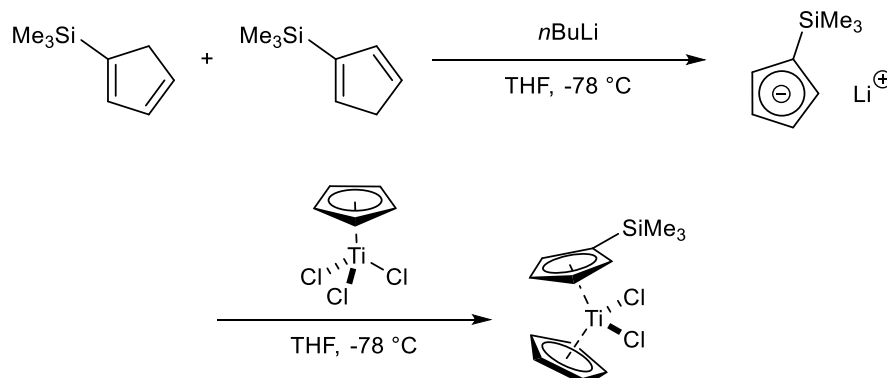


C₅H₅Cl₃Ti
219.31 g/mol

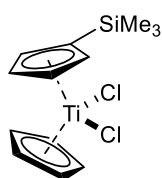
¹H-NMR (300 MHz, Benzol-d₆, RT) δ [ppm]: 5.99 (s, 5H); **¹³C-NMR** (75 MHz, Benzol-d₆ RT) δ [ppm]: 123.2.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[240]

3.6.2.1.2 Synthese von Cyclopentadienyl(η^5 -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **215a**



In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird eine Lösung aus **214a** (3.46 g, 25.0 mmol, 1.10 Äq.) in THF (40 mL) auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 9.36 mL, 23.4 mmol, 1.03 Äq.) hinzutropft und zwei Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Über einen Tropftrichter wird anschließend eine Lösung aus **200** (4.98 g, 22.7 mmol, 1.00 Äq.) in THF (120 mL) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 90 Minuten hinzugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10%iger NaCl-Lösung in 1 M HCl beendet und für eine Stunde gerührt. DCM wird hinzugegeben, um ausgefallenes Titanocen zu lösen. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit DCM gelöst und mit Cyclohexan versetzt. DCM wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Suspension wird über Celite® abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen bis das Filtrat farblos ist. Der Filtrerrückstand wird mit DCM heruntergespült und das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Nach Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **215a** (9.95 mmol, 44 %) als rotvioletter kristalliner Feststoff erhalten.



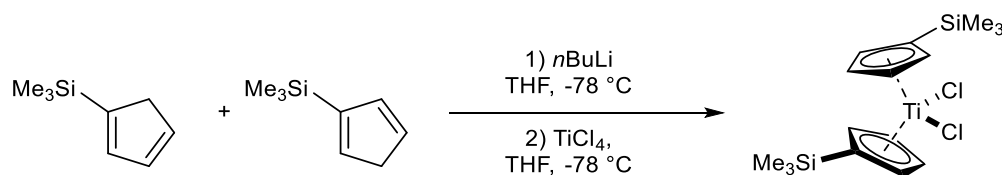
$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{Ti}$
321.14 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 6.93 – 6.83 (m, 2H), 6.61 (dd, J = 2.4, 2.4 Hz, 2H), 6.55 (s, 5H), 0.28 (s, 9H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 132.6, 129.2, 121.3, 120.3, 0.1; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1240, 1020, 6820, 760, 695, 630, 620, 425, 415; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M-Cl}+\text{MeCN}]^+$ 326.0608 gef. 326.0612; **Smp**: $192.0\text{--}197.1\text{ }^{\circ}\text{C}$

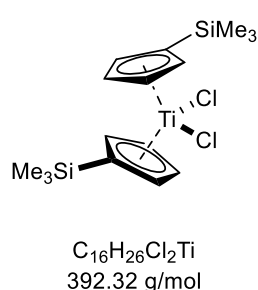
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[266]

6. Experimenteller Teil

7.6.2.2 Synthese von Bis(η^5 -(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **196a**



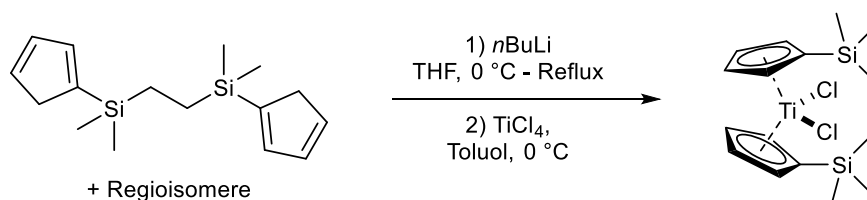
Gemäß **AAV 10** wird **214a** (7.37 g, 53.0 mmol, 2.05 Äq) in THF (25.0 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 21.8 mL, 54.6 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl₄ (2.85 mL, 26.0 mmol, 1.00 Äq) in THF (25.0 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/*n*Pentan (2:1) wird das Produkt **196a** (2.90 g, 7.37 mmol, 28 %) als brauner Feststoff erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 6.78 (t, *J* = 2.4 Hz, 4H), 6.56 (t, *J* = 2.4 Hz, 4H), 0.29 (s, 18H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-*d*, RT) δ [ppm]: 132.8, 129.9, 119.7, 0.2; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 2335, 1405, 1245, 1170, 1050, 900, 825, 750, 635, 420; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-Cl+MeCN]⁺ 398.1004 gef. 398.1000.

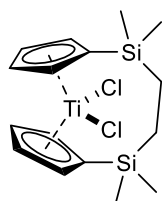
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[236]

7.6.2.3 Synthese von Ethandiyldis(dimethylsilyl)- η^5 -cyclopentadienyl)-titandichlorid **216a**



In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird bei 0 °C in THF (50 mL) **218a** (5.42 g, 19.8 mmol, 1.00 Äq) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 8.14 mL, 20.4 mmol, 1.03 Äq) deprotoniert und für 5 min bei 0 °C gerührt und anschließend für 45 min refluxiert. Nach erneutem Abkühlen auf 0 °C wird zu dieser Mischung eine Lösung aus TiCl₄ (2.17 mL, 19.8 mmol, 1.00 Äq) in Toluol (50 mL) getropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und Rühren über Nacht wird erneut für 2 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und mit DCM gelöst und über SiO₂ abfiltriert. Nach Entfernen

des Lösungsmittels wird das Produkt **216a** (663 mg, 1.70 mmol, 9 %) als roter Feststoff erhalten.

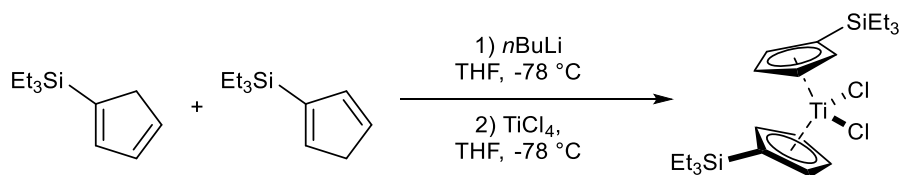


¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.00 (dd, J = 2.3, 2.3 Hz, 4H), 6.68 (dd, J = 2.5, 2.5 Hz, 4H), 0.85 (s, 4H), 0.28 (s, 12H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 129.0, 127.6, 126.1, 7.6, -1.4.

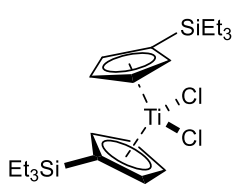
$C_{16}H_{24}Cl_2Si_2Ti$
391.31 g/mol

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[237]

7.6.2.4 Synthese von Bis(η^5 -(triethylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **196c**



Gemäß **AAV 10** wird **214c** (9.02 g, 50.0 mmol, 2.05 Äq) in THF (25 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 20.5 mL, 51.2 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit $TiCl_4$ (2.67 mL, 24.5 mmol, 1.00 Äq) in THF (25 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/ Et_2O (2:1) wird das Produkt **196c** (5.38 g, 11.2 mmol, 44 %) als brauner Feststoff erhalten.



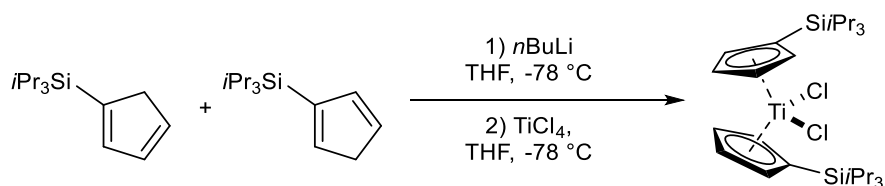
$C_{22}H_{38}Cl_2Si_2Ti$
477.48 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.76 (dd, J = 2.4, 2.4 Hz, 4H), 6.56 (dd, J = 2.4, 2.4 Hz, 4H), 1.02 – 0.94 (m, 18H), 0.89 – 0.81 (m, 12H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 132.1, 130.0, 119.7, 7.8, 4.5; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 2950, 2875, 1175, 1045, 1005, 840, 725, 715, 705, 685, 655, 435; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[M+NH_4]^+$ 494.1710 gef. 494.1709; **Smp**: 149.0-151.8 °C.

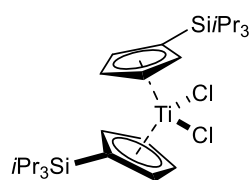
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[267]

6. Experimenteller Teil

7.6.2.5 Synthese von Bis(η^5 -(tri(2-propyl)silylcyclopentadienyl)-titandichlorid **196d**

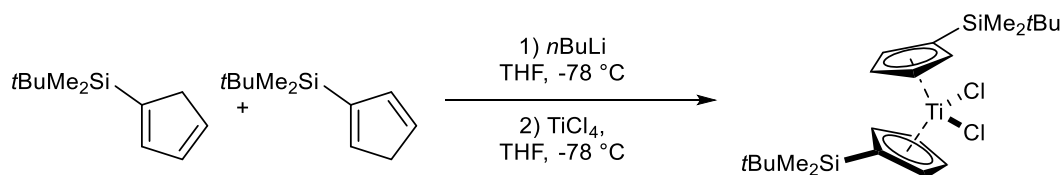


Gemäß **AAV 10** wird **214d** (4.40 g, 19.8 mmol, 2.05 Äq) in THF (10 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 8.10 mL, 20.3 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl₄ (1.05 mL, 9.65 mmol, 1.00 Äq) in THF (10 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/Et₂O (2:1) wird das Produkt **196d** (2.11 g, 3.76 mmol, 38 %) als roter Feststoff erhalten.

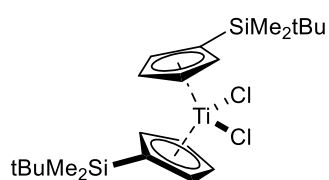


C₂₈H₅₀Cl₂Si₂Ti
561.65 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 6.83 (dd, *J* = 2.4, 2.4 Hz, 4H), 6.58 (dd, *J* = 2.4, 2.4 Hz, 4H), 1.44 (hept, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.10 (s, 18H), 1.09 (s, 18H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 134.7, 129.7, 119.4, 19.3, 11.9; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2940, 2865, 1045, 1005, 880, 860, 850, 840, 670, 650, 590, 480, 450; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M+NH₄]⁺ 578.2650 gef. 578.2651; **Smp**: 117.4-123.4 °C.

7.6.2.4 Synthese von Bis(η^5 -(*tert*-butyldimethylsilylcyclopentadienyl)-titandichlorid **214b**

Gemäß **AAV 10** wird **214b** (49.1 g, 272 mmol, 2.05 Äq) in THF (150 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 106 mL, 265 mmol, 2.00 Äq) deprotoniert und mit TiCl_4 (14.4 mL, 132 mmol, 0.99 Äq) in THF (25 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/ Et_2O (2:1) wird das Produkt **196d** (12.8 g, 26.4 mmol, 20 %) als hellbrauner Feststoff erhalten.

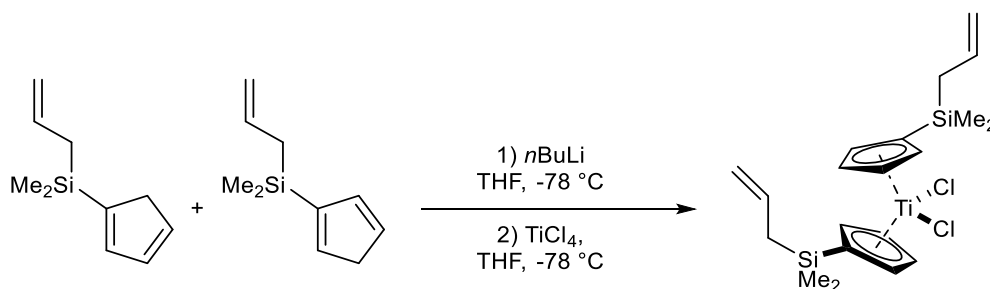


$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Ti}$
477.48 g/mol

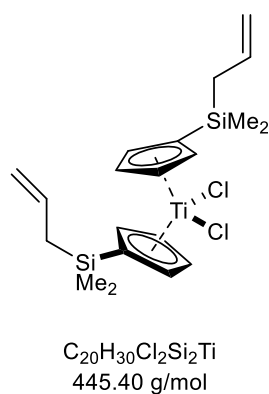
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 6.88 – 6.69 (m, 4H), 6.65 – 6.40 (m, 4H), 0.80 (s, 18H), 0.33 (s, 12H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 131.1, 129.9, 120.5, 26.6, 17.9, -5.6; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2925, 2655, 1470, 1410, 1250, 1045, 865, 835, 810, 775, 675, 575, 440; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M-Cl}]^+$ 441.1678 gef. 441.1673; **Smp**: 247.9-249.1 °C.

6. Experimenteller Teil

7.6.2.4 Synthese von Bis(η^5 -(allyldimethylsilylcyclopentadienyl)-titandichlorid **196f**

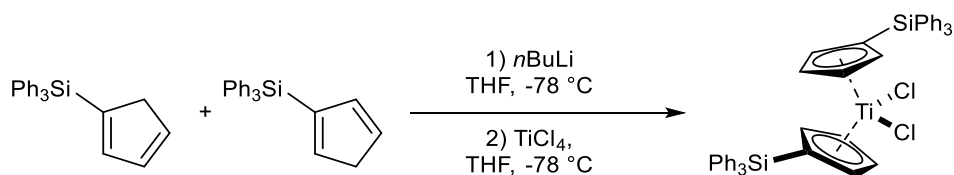


Gemäß **AAV 10** wird **214f** (8.82 g, 53.7 mmol, 2.02 Äq) in THF (25 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 21.3 mL, 53.2 mmol, 2.00 Äq) deprotoniert und mit TiCl_4 (2.89 mL, 26.3 mmol, 0.99 Äq) in THF (25 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/ Et_2O (2:1) wird das Produkt **196f** (938 mg, 2.10 mmol, 8 %) als schwarzvioletter Feststoff erhalten.

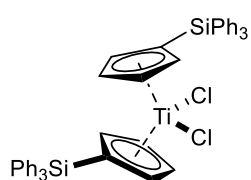


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 6.76 (dd, $J = 2.5$, 2.5 Hz, 4H), 6.57 (dd, $J = 2.4$, 2.4 Hz, 4H), 5.81 – 5.69 (m, 2H), 4.88 – 4.84 (m, 2H), 4.84 – 4.80 (m, 2H), 1.74 (ddd, $J = 8.1$, 1.2, 1.2 Hz, 4H), 0.30 (s, 12H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 134.9, 131.9, 130.3, 119.8, 113.8, 24.9, -2.4.; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1245, 1045, 1020, 895, 820, 795, 705, 655, 625, 575; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M-Cl}]^+$ 409.1051 gef. 409.1046; **Smp**: 69.6 °C.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[265]

7.6.2.5 Synthese von Bis(η^5 -(triphenylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **196e**

Gemäß **AAV 10** wird **214e** (14.8 g, 25.0 mmol, 2.05 Äq) in THF (12 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 10.3 mL, 25.6 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl₄ (1.34 mL, 12.2 mmol, 1.00 Äq) in THF (12 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt **196e** (2.64 g, 3.45 mmol, 28 %) als orangeroter Feststoff erhalten.

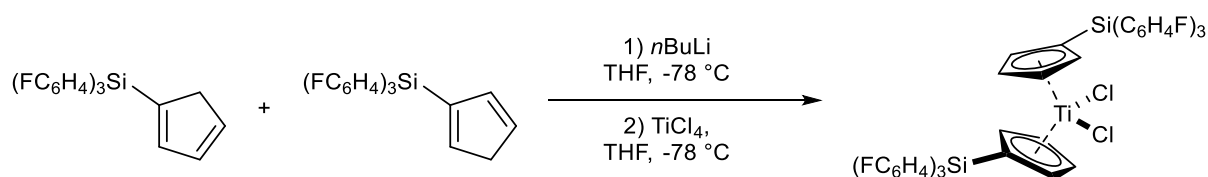


C₄₆H₃₈Cl₂Si₂Ti
765.75 g/mol

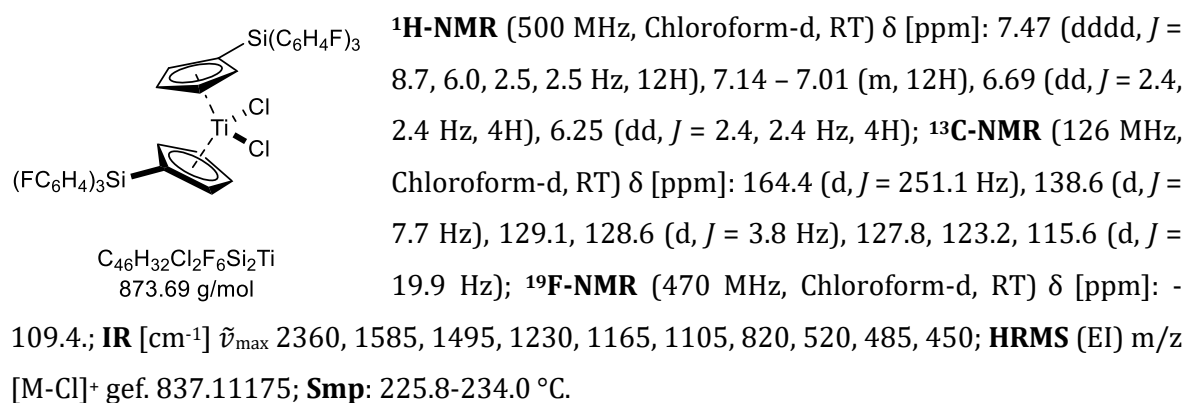
¹H-NMR (500 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 7.52 – 7.48 (m, 12H), 7.44 – 7.39 (m, 6H), 7.35 (dd, *J* = 7.9, 6.6 Hz, 12H), 6.67 (dd, *J* = 2.4, 2.4 Hz, 4H), 6.24 (dd, *J* = 2.4, 2.4 Hz, 4H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Chloroform-d, RT) δ [ppm]: 136.5, 133.4, 130.2, 129.3, 128.1, 125.4, 125.4; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1105, 835, 705, 700, 525, 510, 495, 445; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-Cl]⁺ 729.1682 gef. 729-1680; **Smp**: 247.5-255.0 °C.

6. Experimenteller Teil

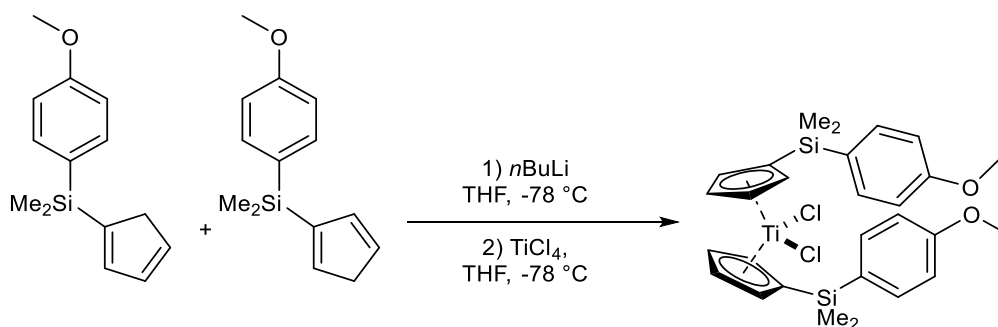
7.6.2.5 Synthese von Bis(η^5 -(tri(4-fluorphenyl)silyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **196g**



Gemäß **AAV 10** wird **214g** (8.55 g, 22.6 mmol, 2.05 Äq) in THF (10 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 9.08 mL, 22.7 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl₄ (1.21 mL, 11.0 mmol, 1.00 Äq) in THF (10 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird das Produkt **196g** (2.50 g, 2.87 mmol, 26 %) als orangeroter Feststoff erhalten.

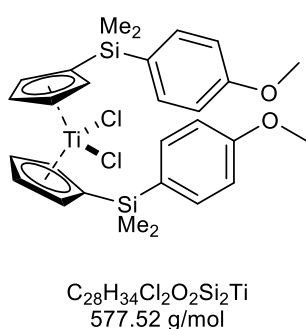


7.6.2.4 Synthese von Bis(η^5 -((4-methoxyphenyl)dimethylsilyl)cyclopentadienyl)-titandichlorid **196k**



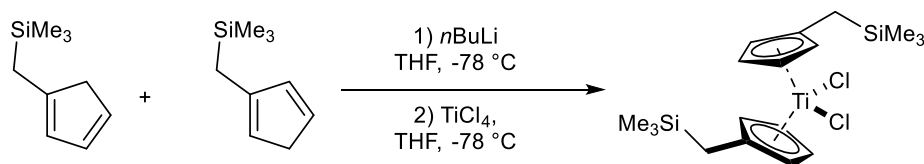
Gemäß **AAV 10** wird **214k** (3.60 g, 15.63 mmol, 2.05 Äq) in THF (7 mL) gelöst und mit *n*BuLi (2.50 M in *n*Hexan, 6.40 mL, 16.0 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl₄ (835 μ L, 7.62 mmol, 1.00 Äq) in THF (7 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und BioBeads® Gel-

Permeation-Chromatographie (DCM) wird das Produkt **196k** (420 mg, 727 μmol , 10 %) als roter Feststoff erhalten.

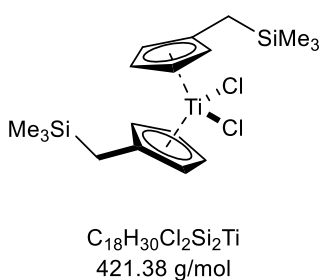


$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 7.46 – 7.41 (m, 4H), 6.94 – 6.89 (m, 4H), 6.71 – 6.68 (m, 4H), 6.32 (p, $J = 2.6$ Hz, 4H), 3.81 (s, 6H), 0.56 (s, 12H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 160.8, 135.8, 130.7, 130.0, 128.6, 121.0, 113.8, 55.2, -1.4; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2360, 1590, 1500, 1280, 1245, 1180, 1105, 1045, 1025, 835, 810, 780, 675, 630, 525, 490, 435; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 599.0850 gef. 599.0833; **Smp**: 130.9-135.0 $^\circ\text{C}$.

7.6.2.2 Synthese von Bis(η^5 -(trimethylsilylmethylcyclopentadienyl)-titandichlorid **217a**



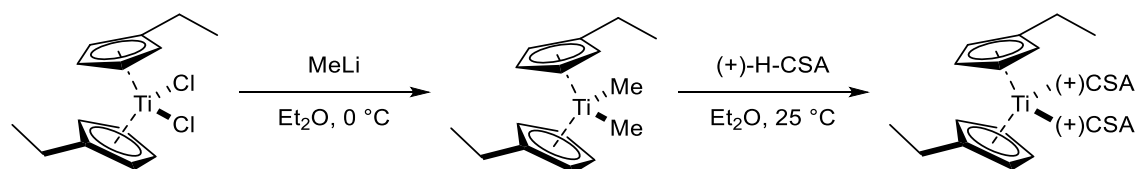
Gemäß **AAV 10** wird **219a** (7.60 g, 49.9 mmol, 2.05 Äq) in THF (25.0 mL) gelöst und mit $n\text{BuLi}$ (2.50 M in $n\text{Hexan}$, 20.5 mL, 51.1 mmol, 2.10 Äq) deprotoniert und mit TiCl_4 (2.67 mL, 24.3 mmol, 1.00 Äq) in THF (25.0 mL) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren in DCM/ $n\text{Pentan}$ (2:1) wird das Produkt **217a** (4.40 g, 10.5 mmol, 48 %) als brauner Feststoff erhalten.



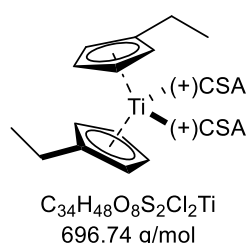
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 66.35 (dd, $J = 2.6$, 2.6 Hz, 4H), 6.08 (dd, $J = 2.6$, 2.6 Hz, 4H), 2.18 (s, 4H), 0.00 (s, 18H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Chloroform- d , RT) δ [ppm]: 138.4, 120.7, 115.7, 23.5, -1.6; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1490, 1245, 1160, 835, 765, 695; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 443.0635 gef. 443.0637; **Smp**: 259 $^\circ\text{C}$.

7.7 Synthese von chiralen Titanocenderivaten

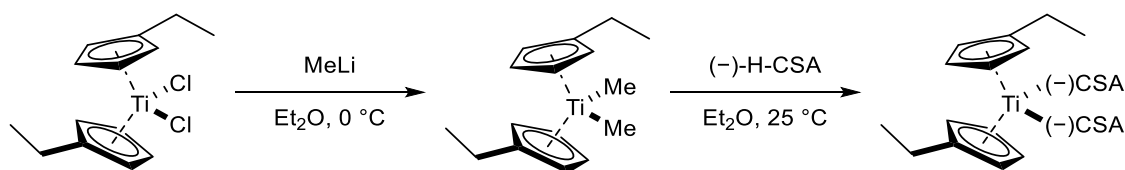
7.7.1 Synthese von substituierten Titanocendicamphersulfonaten

7.7.1.1 Synthese von Bis(η^5 -ethylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187b**

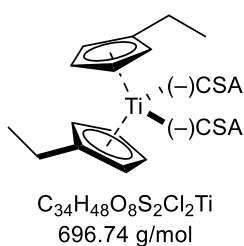
Gemäß **AAV 11** wird **177b** (305 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187b** (460 mg, 0.66 mmol, 66 %) als rotvioletter Feststoff erhalten.



¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 6.74 (m, 8H), 3.46 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.00 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.64 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H), 2.61 – 2.51 (m, 2H), 2.39 – 2.30 (m, 2H), 2.17 – 2.00 (m, 4H), 1.96 – 1.88 (m, 2H), 1.65 (ddd, *J* = 13.9, 9.3, 4.6 Hz, 2H), 1.48 – 1.37 (m, 2H), 1.16 (t, *J* = 7.6 Hz, 6H), 1.13 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 144.3, 122.0, 121.9, 119.3, 119.2, 58.6, 49.0, 48.2, 43.3, 43.0, 27.3, 25.3, 23.9, 20.2, 20.0, 14.6; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 1740, 1290, 1140, 1010, 960, 840, 610, 575, 535, 515, 495, 420; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 465.1573 gef. 465.1579; **Smp**: 163.0–169 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -8.0°.

7.7.1.2 Synthese von Bis(η^5 -ethylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (-)-**187b**

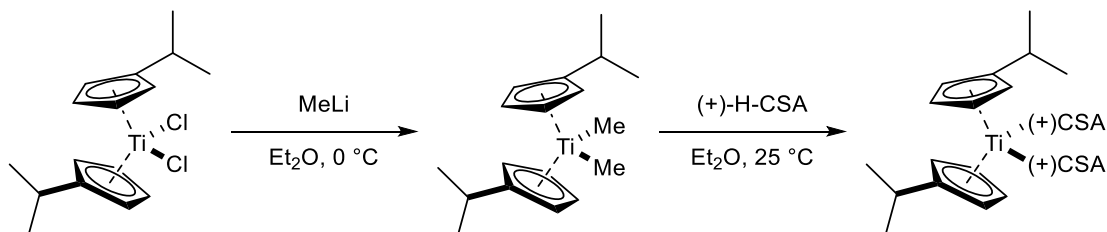
Gemäß **AAV 11** wird **177b** (305 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187b** (488 mg, 0.70 mmol, 70 %) als rotvioletter Feststoff erhalten.



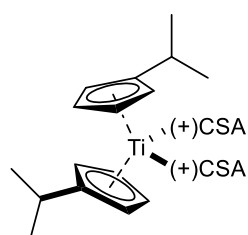
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.74 (m, 8H), 3.46 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 3.00 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 2.64 (q, J = 7.6 Hz, 4H), 2.61 – 2.51 (m, 2H), 2.39 – 2.30 (m, 2H), 2.17 – 2.00 (m, 4H), 1.96 – 1.88 (m, 2H), 1.65 (ddd, J = 13.9, 9.3, 4.6 Hz, 2H), 1.48 – 1.37 (m, 2H), 1.16 (t, J = 7.6 Hz, 6H), 1.13 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 144.3, 122.0, 121.9, 119.3, 119.2, 58.6, 49.0, 48.2, 43.3, 43.0, 27.3, 25.3, 23.9, 20.2, 20.0, 14.6; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 1740, 1290, 1140, 1010, 960, 840, 610, 575, 535, 515, 495, 420; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 465.1573 gef. 465.1579; **Smp**: 163.0-169 °C; **$[\alpha]_D^{20}$** (CH₂Cl₂) = -9.8°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.3 Synthese von Bis(η^5 -(2-propyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187c**



Gemäß **AAV 11** wird **177c** (333 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187c** (386 mg, 0.53 mmol, 53 %) als orangener Feststoff erhalten.

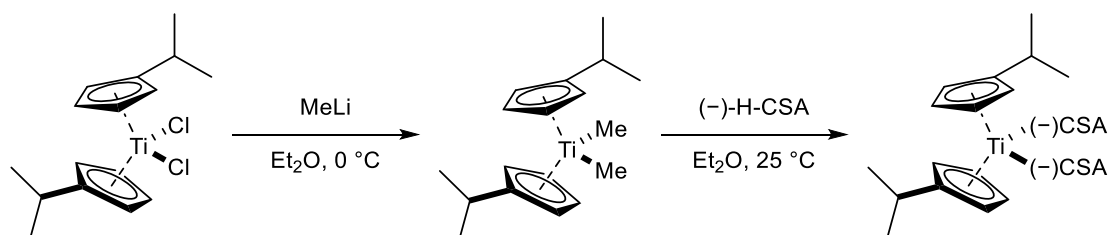


C₃₆H₅₂O₈S₂Cl₂Ti
724.79 g/mol

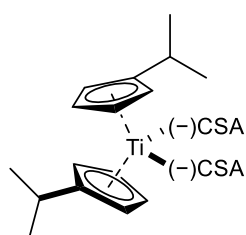
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.8 – 6.7 (m, 8H), 3.5 (d, *J* = 14.7 Hz, 2H), 3.0 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.0 – 2.9 (m, 2H), 2.6 – 2.5 (m, 2H), 2.4 – 2.3 (m, 2H), 2.1 – 2.0 (m, 4H), 2.0 – 1.9 (m, 2H), 1.6 (ddd, *J* = 13.8, 9.3, 4.5 Hz, 2H), 1.5 – 1.3 (m, 2H), 1.2 (d, *J* = 1.0 Hz, 6H), 1.2 (s, 6H), 1.1 (s, 6H), 0.9 (s, 6H).; **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 150.9, 119.6, 119.3, 119.2, 119.1, 58.7, 49.1, 48.2, 43.3, 43.0, 29.5, 27.3, 25.4, 23.0, 22.8, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1290, 985, 930,

830, 610, 580, 520, 495, 425, 415; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 493.1889 gef. 493.1888; **Smp**: 170.0-174.2 °C; [α]_D²⁰ (CH₂Cl₂) = -1.0°.

7.7.1.4 Synthese von Bis(η^5 -(2-propyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (-)-**187c**



Gemäß **AAV 11** wird **177c** (333 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187c** (477 mg, 0.66 mmol, 66 %) als orangener Feststoff erhalten.



C₃₆H₅₂O₈S₂Cl₂Ti
724.79 g/mol

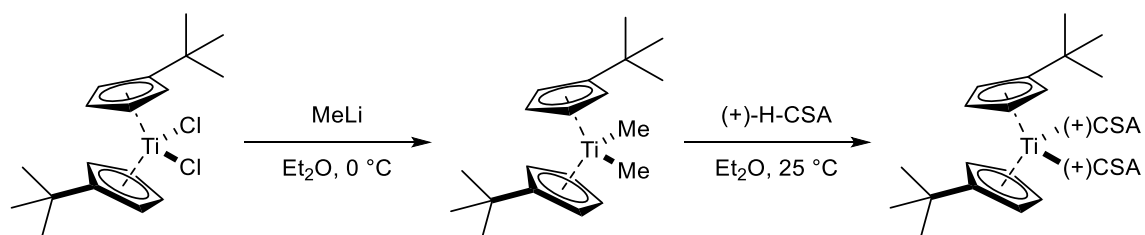
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.8 – 6.7 (m, 8H), 3.5 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 3.0 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 3.0 – 2.9 (m, 2H), 2.6 – 2.5 (m, 2H), 2.4 – 2.3 (m, 2H), 2.1 – 2.0 (m, 4H), 2.0 – 1.9 (m, 2H), 1.6 (ddd, J = 13.8, 9.3, 4.5 Hz, 2H), 1.5 – 1.3 (m, 2H), 1.2 (d, J = 1.0 Hz, 6H), 1.2 (s, 6H), 1.1 (s, 6H), 0.9 (s, 6H).; **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 150.9, 119.6, 119.3, 119.2, 119.1, 58.7, 49.1, 48.2, 43.3, 43.0, 29.5, 27.3, 25.4, 23.0, 22.8, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1290, 985, 930,

830, 610, 580, 520, 495, 425, 415; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 493.1889 gef. 493.1888;

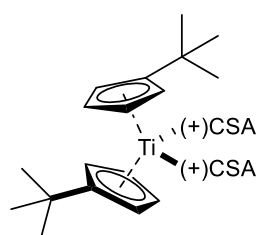
Smp: 170.0-174.2 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +1.3°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.5 Synthese von Bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187d**



Gemäß **AAV 11** wird **177d** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187d** (494 mg, 0.66 mmol, 66 %) als orangener Feststoff erhalten.

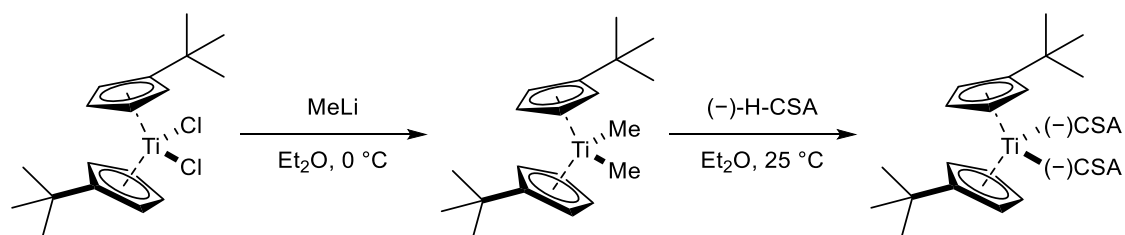


C₃₈H₅₆O₈S₂Cl₂Ti
752.85 g/mol

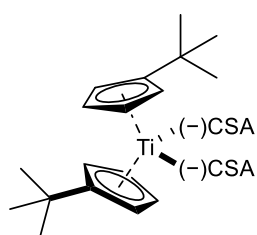
¹H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.95 – 6.86 (m, 8H), 3.58 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.12 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.64 – 2.53 (m, 2H), 2.41 – 2.29 (m, 2H), 2.13 – 1.96 (m, 4H), 1.95 – 1.83 (m, 2H), 1.64 (ddd, *J* = 13.7, 9.3, 4.3 Hz, 2H), 1.50 – 1.31 (m, 2H), 1.21 (s, 18H), 1.15 (s, 6H), 0.90 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm] 215.4, 152.7, 120.3, 120.0, 119.8, 119.4, 58.8, 49.1, 48.1, 43.5, 43.0, 34.4, 30.8, 27.3, 25.6, 20.4, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2960, 1735, 1300, 1145, 975, 925,

855, 835, 575, 495, 425; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 521.2202 gef. 521.2204; **Smp**: 170.0-174.2 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +0.8°.

7.7.1.6 Synthese von Bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (–)-**187d**



Gemäß **AAV 11** wird **177d** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (–)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (–)-**187d** (511 mg, 0.69 mmol, 69 %) als orangener Feststoff erhalten.



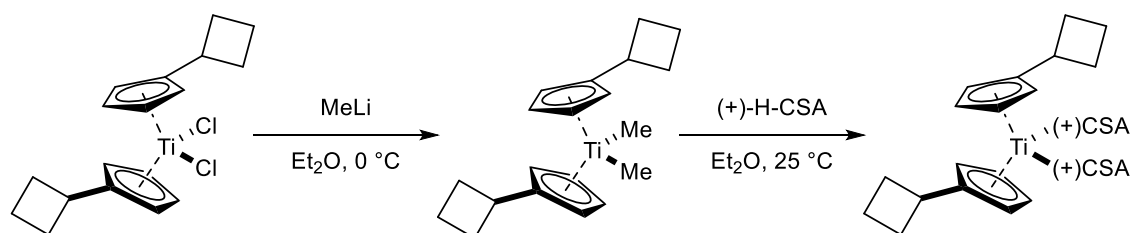
C₃₈H₅₆O₈S₂Cl₂Ti
752.85 g/mol

¹H-NMR (300 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.95 – 6.86 (m, 8H), 3.58 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.12 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.64 – 2.53 (m, 2H), 2.41 – 2.29 (m, 2H), 2.13 – 1.96 (m, 4H), 1.95 – 1.83 (m, 2H), 1.64 (ddd, *J* = 13.7, 9.3, 4.3 Hz, 2H), 1.50 – 1.31 (m, 2H), 1.21 (s, 18H), 1.15 (s, 6H), 0.90 (s, 6H); **¹³C-NMR** (75 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm] 215.4, 152.7, 120.3, 120.0, 119.8, 119.4, 58.8, 49.1, 48.1, 43.5, 43.0, 34.4, 30.8, 27.3, 25.6, 20.4, 20.0; **IR** [cm^{–1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2960, 1735, 1300, 1145, 975, 925,

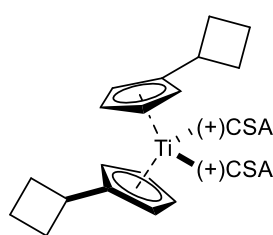
855, 835, 575, 495, 425; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 521.2202 gef. 521.2204; **Smp**: 170.0–174.2 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = –4.0°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.7 Synthese von Bis(η^5 -cyclobutylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187e**



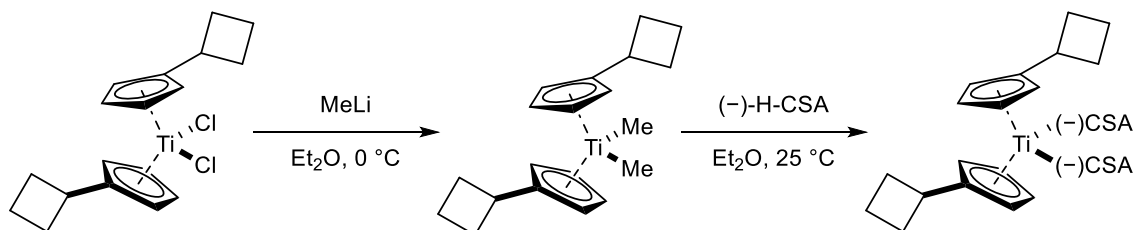
Gemäß **AAV 11** wird **177e** (357 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187e** (412 mg, 0.55 mmol, 55 %) als orangener Feststoff erhalten.



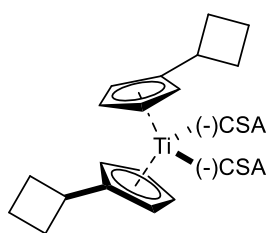
C₃₈H₅₂O₈S₂Cl₂Ti
748.81 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.69-6.75 (m, 8H), 3.55-3.65 (m, 2H), 3.46 (d, *J* = 14.7 Hz, 2H), 2.99 (d, *J* = 14.7 Hz, 2H), 2.52-2.61 (m, 2H), 2.30-2.41 (m, 6H), 1.97-2.10 (m, 8H), 1.92 (d, *J* = 18.2 Hz, 2H), 1.80-1.89 (m, 2H), 1.66 (ddd, *J* = 13.9, 9.3, 4.6 Hz, 2H), 1.39-1.45 (m, 2H), 1.14 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 145.8, 120.6, 120.3, 119.8, 119.7, 58.6, 48.8, 48.2, 43.2, 43.0, 36.2, 30.1, 30.0, 27.3, 25.3, 20.1, 20.0, 19.1;

IR [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 3105, 2960, 1735, 1300, 1140, 985, 930, 835, 610, 575, 520, 490, 420; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 517.1891 gef. 517.1894; **Smp**: 170.0-174.2 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +5.3°.

7.7.1.8 Synthese von Bis(η^5 -cyclobutylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (-)-**187e**

Gemäß **AAV 11** wird **177e** (357 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187e** (450 mg, 0.60 mmol, 60 %) als orangener Feststoff erhalten.



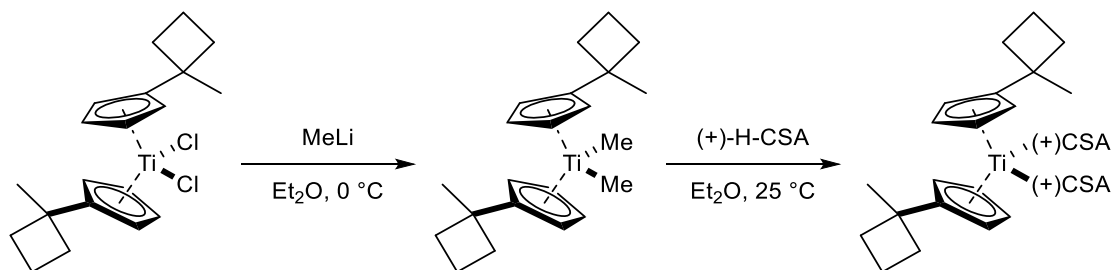
C₃₈H₅₂O₈S₂Cl₂Ti
748.81 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.69-6.75 (m, 8H), 3.55-3.65 (m, 2H), 3.46 (d, *J* = 14.7 Hz, 2H), 2.99 (d, *J* = 14.7 Hz, 2H), 2.52-2.61 (m, 2H), 2.30-2.41 (m, 6H), 1.97-2.10 (m, 8H), 1.92 (d, *J* = 18.2 Hz, 2H), 1.80-1.89 (m, 2H), 1.66 (ddd, *J* = 13.9, 9.3, 4.6 Hz, 2H), 1.39-1.45 (m, 2H), 1.14 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 145.8, 120.6, 120.3, 119.8, 119.7, 58.6, 48.8, 48.2, 43.2, 43.0, 36.2, 30.1, 30.0, 27.3, 25.3, 20.1, 20.0, 19.1; **IR**

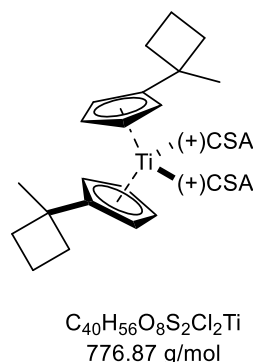
[cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 3105, 2960, 1735, 1300, 1140, 985, 930, 835, 610, 575, 520, 490, 420; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 517.1891 gef. 517.1894; **Smp**: 170.0-174.2 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -5.5°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.9 Synthese von Bis(η^5 -1-(1-methylcyclobutyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187f**



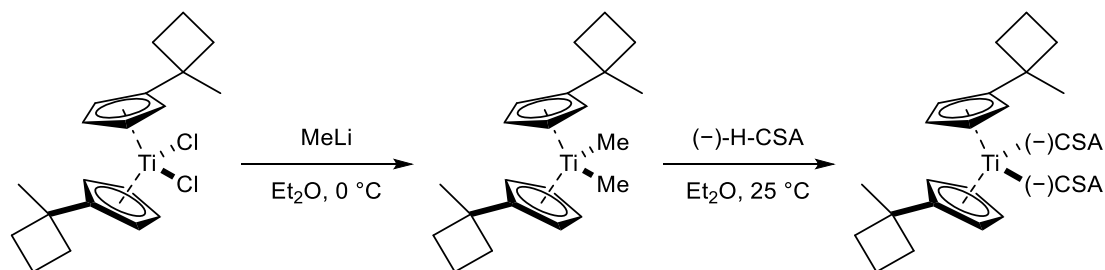
Gemäß **AAV 11** wird **177f** (385 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187f** (421 mg, 0.54 mmol, 54 %) als orangener Feststoff erhalten.



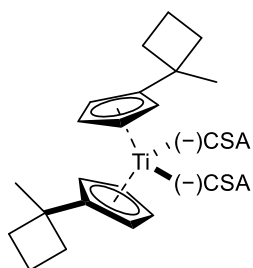
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 6.95 (q, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.92 (td, *J* = 3.2, 2.3 Hz, 2H), 6.89 (ddd, *J* = 6.0, 3.2, 1.5 Hz, 4H), 3.54 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.09 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.69 – 2.57 (m, 2H), 2.45 – 2.34 (m, 2H), 2.34 – 2.23 (m, 4H), 2.14 – 2.01 (m, 10H), 2.00 – 1.88 (m, 4H), 1.67 (ddd, *J* = 13.5, 9.1, 4.2 Hz, 2H), 1.52 (s, 6H), 1.44 (ddd, *J* = 12.7, 9.3, 3.9 Hz, 2H), 1.18 (s, 6H), 0.93 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 152.1, 120.5, 119.4, 118.3, 118.3, 58.7, 48.8, 48.1, 43.4, 43.0, 40.2, 36.4, 36.1, 27.3, 25.6, 25.5, 20.3, 20.0, 15.7;

IR [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1745, 1290, 1145, 975, 925, 835, 585, 490, 425, 415; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 545.2199 gef. 545.2203; **Smp**: 179.0-179.5 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -19.8°.

7.7.1.10 Synthese von Bis(η^5 -1-(1-methylcyclobutyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (-)-**187f**



Gemäß **AAV 11** wird **177f** (385 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187f** (491 mg, 0.63 mmol, 63 %) als orangener Feststoff erhalten.



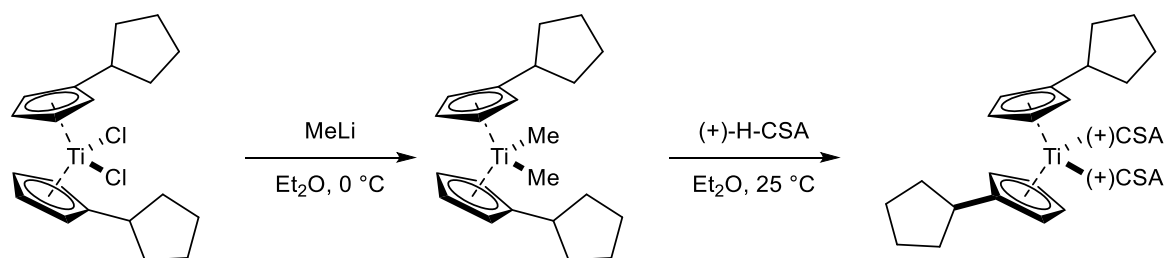
C₄₀H₅₆O₈S₂Cl₂Ti
776.87 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.95 (q, *J* = 2.5 Hz, 2H), 6.92 (td, *J* = 3.2, 2.3 Hz, 2H), 6.89 (ddd, *J* = 6.0, 3.2, 1.5 Hz, 4H), 3.54 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.09 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.69 – 2.57 (m, 2H), 2.45 – 2.34 (m, 2H), 2.34 – 2.23 (m, 4H), 2.14 – 2.01 (m, 10H), 2.00 – 1.88 (m, 4H), 1.67 (ddd, *J* = 13.5, 9.1, 4.2 Hz, 2H), 1.52 (s, 6H), 1.44 (ddd, *J* = 12.7, 9.3, 3.9 Hz, 2H), 1.18 (s, 6H), 0.93 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 152.1, 120.5, 119.4, 118.3, 118.3, 58.7, 48.8, 48.1, 43.4, 43.0, 40.2, 36.4, 36.1, 27.3, 25.6, 25.5, 20.3, 20.0, 15.7;

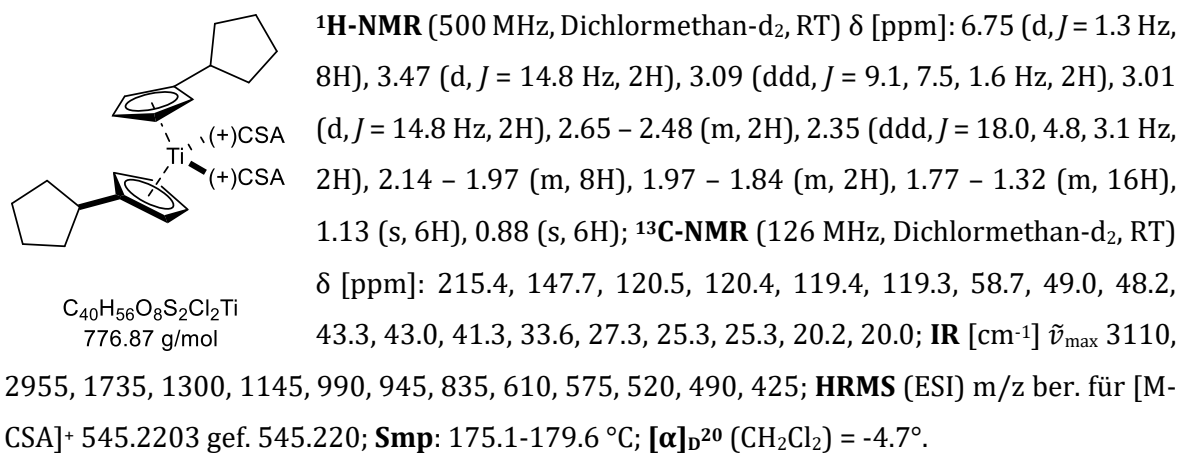
IR [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 1745, 1290, 1145, 975, 925, 835, 585, 490, 425, 415; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 545.2199 gef. 545.2203; **Smp**: 179.0-179.5 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +18.3°.

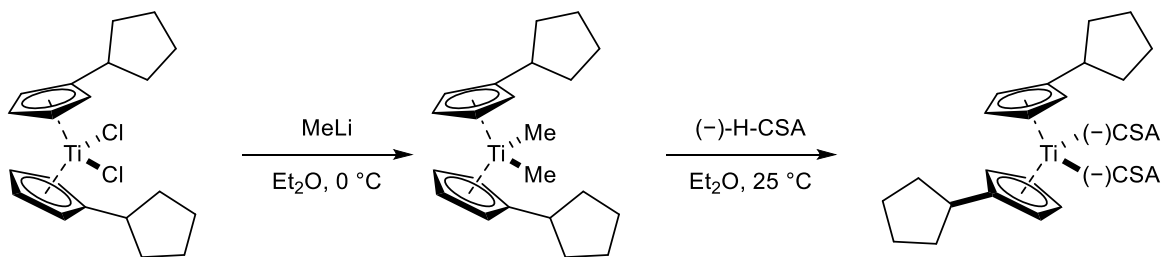
6. Experimenteller Teil

7.7.1.11 Synthese von Bis(η^5 -cyclopentylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187g**

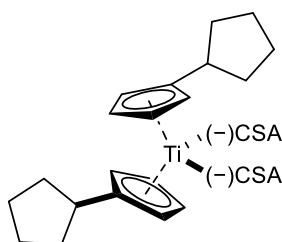


Gemäß **AAV 11** wird **177g** (385 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187g** (535 mg, 0.68 mmol, 68 %) als orangener Feststoff erhalten.



7.7.1.12 Synthese von Bis(η^5 -cyclopentylcyclopentadienyl)-titan-di-(-)-camphersulfonat (-)-**187g**

Gemäß **AAV 11** wird **177g** (385 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187g** (480 mg, 0.62 mmol, 62 %) als orangener Feststoff erhalten.

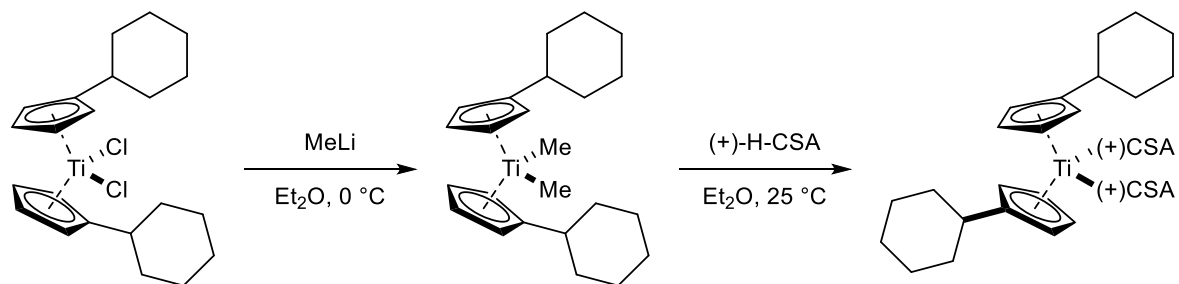


C₄₀H₅₆O₈S₂Cl₂Ti
776.87 g/mol

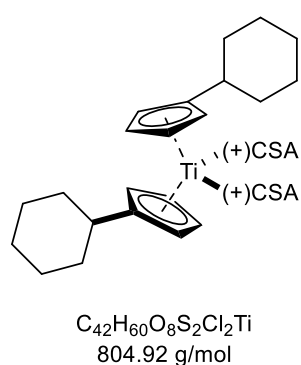
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.75 (d, J = 1.3 Hz, 8H), 3.47 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 3.09 (ddd, J = 9.1, 7.5, 1.6 Hz, 2H), 3.01 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 2.65 – 2.48 (m, 2H), 2.35 (ddd, J = 18.0, 4.8, 3.1 Hz, 2H), 2.14 – 1.97 (m, 8H), 1.97 – 1.84 (m, 2H), 1.77 – 1.32 (m, 16H), 1.13 (s, 6H), 0.88 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 147.7, 120.5, 120.4, 119.4, 119.3, 58.7, 49.0, 48.2, 43.3, 43.0, 41.3, 33.6, 27.3, 25.3, 25.3, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\max}$ 3110, 2955, 1735, 1300, 1145, 990, 945, 835, 610, 575, 520, 490, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 545.2203 gef. 545.220; **Smp**: 175.1-179.6 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +2.5°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.13 Synthese von Bis(η^5 -cyclohexylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187h**



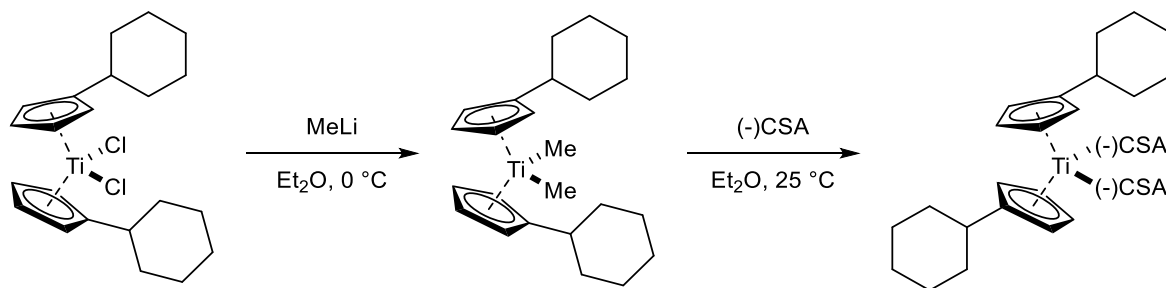
Gemäß **AAV 11** wird **177h** (1.95 g, 4.72 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 22 mL, 18.8 mmol, 4.00 Äq) in Et₂O (20 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (2.17 g, 9.44 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187h** (2.98 g, 3.71 mmol, 79 %) als orangener Feststoff erhalten.



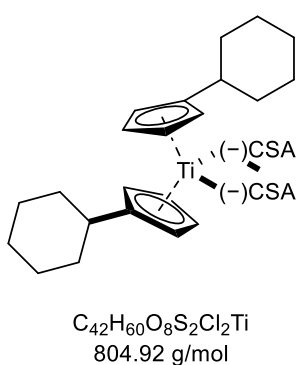
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.81 – 6.75 (m, 4H), 6.73 (ddd, $J = 2.7, 1.8$ Hz, 4H), 3.48 (d, $J = 14.7$ Hz, 2H), 3.04 (d, $J = 14.8$ Hz, 2H), 2.70 – 2.51 (m, 4H), 2.41 – 2.28 (m, 2H), 2.12 – 1.57 (m, 18H), 1.50 – 1.32 (m, 6H), 1.27 – 1.10 (m, 12H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 150.1, 119.3, 119.1, 119.0, 118.9, 58.7, 49.1, 48.2, 43.3, 43.0, 38.9, 33.5, 33.4, 27.3, 26.5, 26.5, 26.3, 25.3, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 3155, 2925, 1745, 1290, 1145, 975, 930, 850, 605, 490, 435, 425; **HRMS** (ESI)

m/z ber. für [M+Na]⁺ 827.3106 gef. 827.3108; **Smp**: 194.0-196.1 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -7.7°.

7.7.1.14 Synthese von Bis(η^5 -cyclohexylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (–)-**187h**



Gemäß **AAV 11** wird **177h** (1.95 g, 4.72 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 22 mL, 18.8 mmol, 4.00 Äq) in Et₂O (20 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (–)-Camphersulfonsäure (2.17 g, 9.44 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (–)-**187h** (2.79 g, 3.46 mmol, 73 %) als orangener Feststoff erhalten.

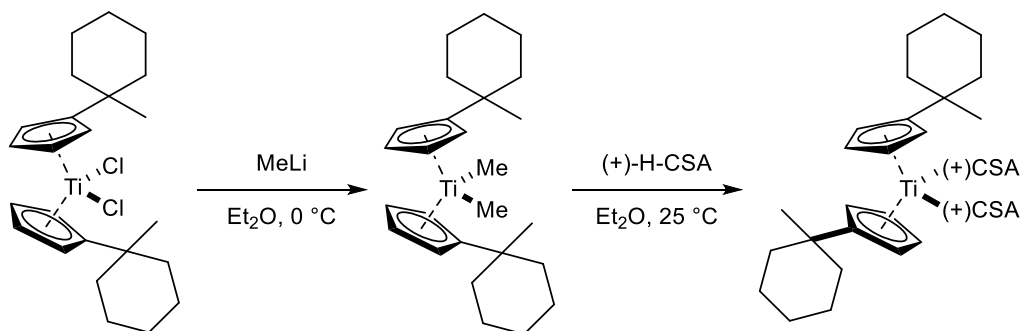


¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.81 – 6.75 (m, 4H), 6.73 (td, J = 2.7, 1.8 Hz, 4H), 3.48 (d, J = 14.7 Hz, 2H), 3.04 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 2.70 – 2.51 (m, 4H), 2.41 – 2.28 (m, 2H), 2.12 – 1.57 (m, 18H), 1.50 – 1.32 (m, 6H), 1.27 – 1.10 (m, 12H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 150.1, 119.3, 119.1, 119.0, 118.9, 58.7, 49.1, 48.2, 43.3, 43.0, 38.9, 33.5, 33.4, 27.3, 26.5, 26.5, 26.3, 25.3, 20.2, 20.0; **IR** [cm^{–1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 3155, 2925, 1745, 1290, 1145, 975, 930, 850, 605, 490, 435, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber.

für [M+Na]⁺ 827.3106 gef. 827.3108; **Smp**: 194.0–196.1 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = –+15.7°.

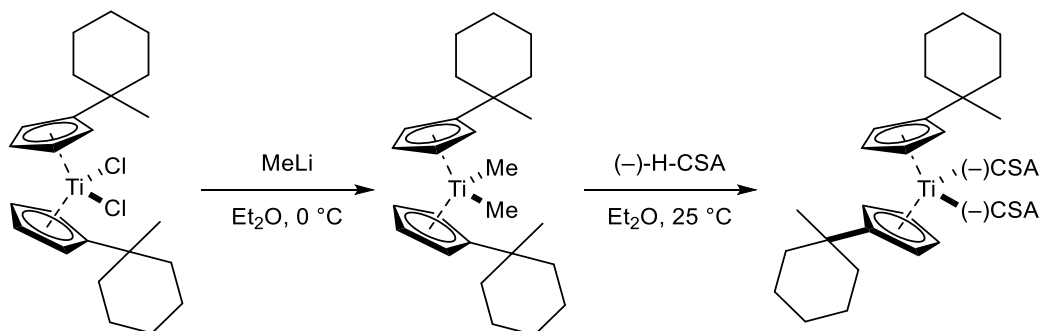
6. Experimenteller Teil

7.7.1.15 Synthese von Bis(η^5 -1-(1-methylcyclohexyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1S)-camphersulfonat (+)-**187i**



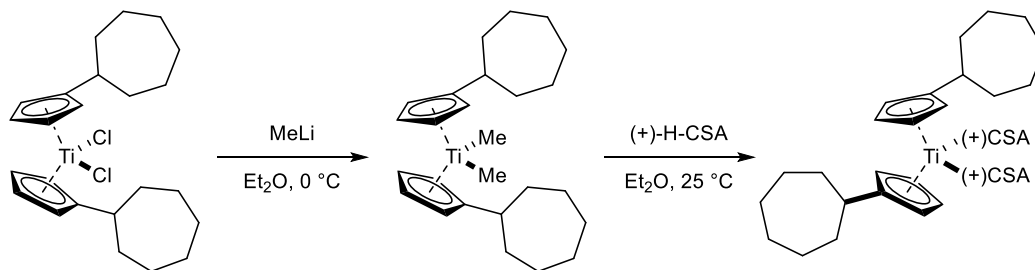
Gemäß **AAV 11** wird **177i** (441 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187i** nicht erhalten

7.7.1.16 Synthese von Bis(η^5 -1-(1-methylcyclohexyl)cyclopentadienyl)-titan-di-(1R)-camphersulfonat (-)-**187i**

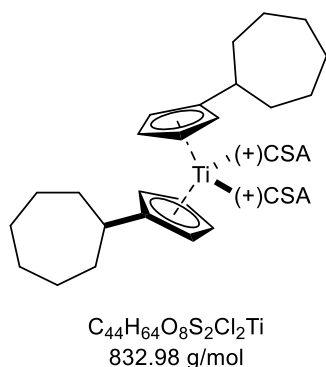


Gemäß **AAV 11** wird **177i** (441 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**187i** nicht erhalten.

7.7.1.17 Synthese von Bis(η^5 -cycloheptylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**187j**



Gemäß **AAV 11** wird **177j** (441 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 1.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (20 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**187j** (651 g, 0.78 mmol, 78 %) als orangener Feststoff erhalten.

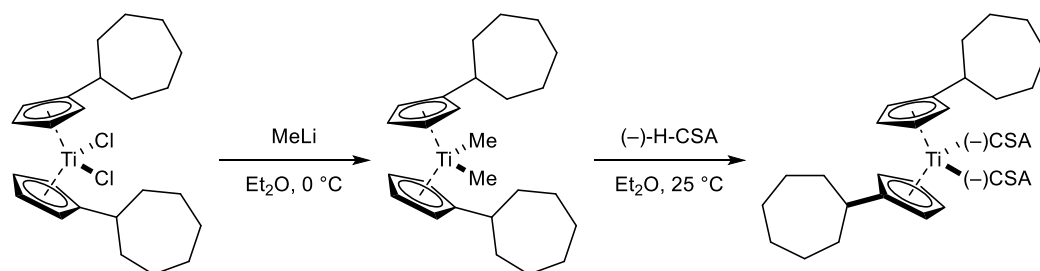


¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 6.76 (dd, *J* = 2.6, 2.6 Hz, 4H), 6.71 (dd, *J* = 2.6, 2.5 Hz, 2H), 6.69 (dd, *J* = 2.5, 2.5 Hz, 2H), 3.49 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.05 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.84 (tq, *J* = 12.2, 4.1 Hz, 2H), 2.62 – 2.54 (m, 2H), 2.39 – 2.32 (m, 2H), 2.21 – 1.33 (m, 34H), 1.14 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 151.3, 119.6, 119.1, 119.0, 118.9, 58.7, 49.2, 48.2, 43.3, 43.0, 41.0, 35.5, 35.3, 28.4, 27.3, 26.6, 26.5, 25.4, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 1745, 1290, 1145, 975, 926,

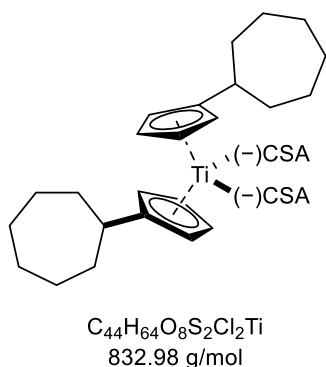
840, 605, 585, 490, 435; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 601.2824 gef. 601.2812; **Smp**: 198.0-203.0 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -7.3°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.18 Synthese von Bis(η^5 -cycloheptylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (–)-**187j**



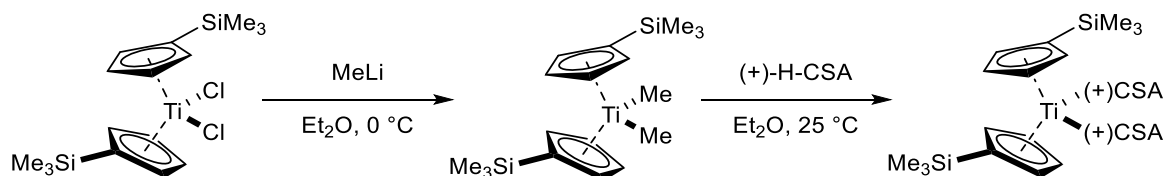
Gemäß **AAV 11** wird **177j** (441 g, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 1.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (20 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (–)-Camphersulfonsäure (465 mg, 1.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (–)-**187j** (651 g, 0.78 mmol, 78 %) als orangener Feststoff erhalten.



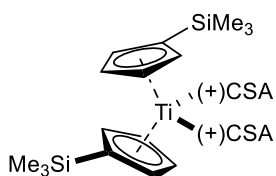
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 6.76 (dd, *J* = 2.6, 2.6 Hz, 4H), 6.71 (dd, *J* = 2.6, 2.5 Hz, 2H), 6.69 (dd, *J* = 2.5, 2.5 Hz, 2H), 3.49 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.05 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.84 (tq, *J* = 12.2, 4.1 Hz, 2H), 2.62 – 2.54 (m, 2H), 2.39 – 2.32 (m, 2H), 2.21 – 1.33 (m, 34H), 1.14 (s, 6H), 0.89 (s, 6H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-*d*₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 151.3, 119.6, 119.1, 119.0, 118.9, 58.7, 49.2, 48.2, 43.3, 43.0, 41.0, 35.5, 35.3, 28.4, 27.3, 26.6, 26.5, 25.4, 20.2, 20.0; **IR** [cm^{–1}] $\tilde{\nu}_{max}$ 1745, 1290, 1145, 975, 926,

840, 605, 585, 490, 435; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 601.2824 gef. 601.2812; **Smp**: 198.0-203.0 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +10.0°.

7.7.1.19 Synthese von Bis(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*S*)-camphersulfonat (+)-**194a**



Gemäß **AAV 11** wird **196a** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 3.12 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**194a** (611 mg, 0.78 mmol, 78 %) als orangener Feststoff erhalten.



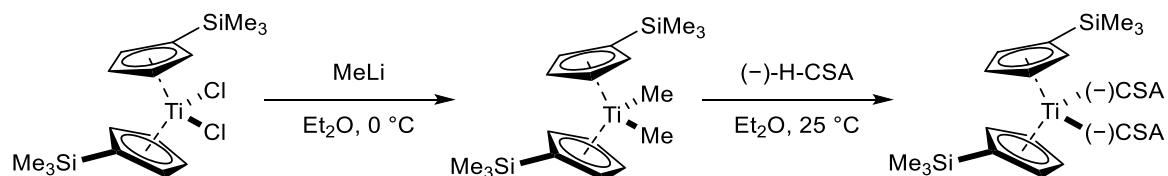
C₃₆H₅₆O₈S₂Si₂Cl₂Ti
784.99 g/mol

¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 7.23 (ddd, *J* = 3.3, 3.1, 1.8 Hz, 4H), 6.91 (ddd, *J* = 2.9, 2.8, 1.9 Hz, 2H), 6.85 (ddd, *J* = 2.8, 2.8, 1.9 Hz, 2H), 3.50 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 3.02 (d, *J* = 14.8 Hz, 2H), 2.68 – 2.50 (m, 2H), 2.40 – 2.29 (m, 2H), 2.10 – 2.00 (m, 4H), 1.95 – 1.85 (m, 2H), 1.66 (ddd, *J* = 13.8, 9.3, 4.4 Hz, 2H), 1.48 – 1.39 (m, 2H), 1.13 (s, 6H), 0.88 (s, 6H), 0.35 (s, 18H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂,

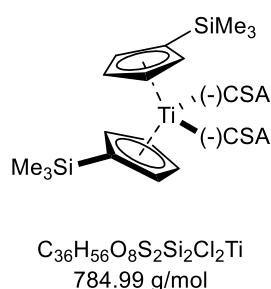
RT) δ [ppm]: 215.4, 133.5, 132.0, 130.2, 123.9, 123.7, 58.7, 48.9, 48.2, 43.3, 43.0, 27.3, 25.3, 20.2, 20.0, -0.3; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 2365, 1145, 995, 930, 895, 830, 755, 580, 425; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 553.1739 gef. 553.1742; **Smp**: 145.0-146.0 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = -11.8°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.20 Synthese von Bis(η^5 -trimethylsilylcyclopentadienyl)-titan-di-(1*R*)-camphersulfonat (-)-**194a**

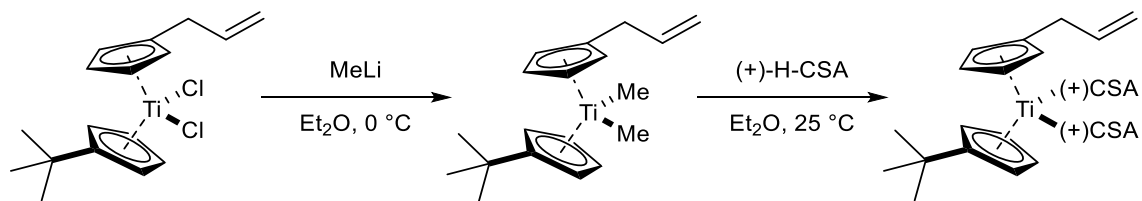


Gemäß **AAV 11** wird **196a** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 3.12 mL, 5.00 mmol, 5.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (+)-**194a** (619 mg, 0.79 mmol, 79 %) als orangener Feststoff erhalten.

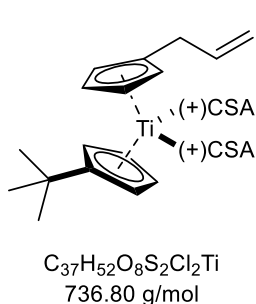


¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 7.23 (ddd, J = 3.3, 3.1, 1.8 Hz, 4H), 6.91 (ddd, J = 2.9, 2.8, 1.9 Hz, 2H), 6.85 (ddd, J = 2.8, 2.8, 1.9 Hz, 2H), 3.50 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 3.02 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 2.68 – 2.50 (m, 2H), 2.40 – 2.29 (m, 2H), 2.10 – 2.00 (m, 4H), 1.95 – 1.85 (m, 2H), 1.66 (ddd, J = 13.8, 9.3, 4.4 Hz, 2H), 1.48 – 1.39 (m, 2H), 1.13 (s, 6H), 0.88 (s, 6H), 0.35 (s, 18H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 133.5, 132.0, 130.2, 123.9, 123.7, 58.7, 48.9, 48.2, 43.3, 43.0, 27.3, 25.3, 20.2, 20.0, -0.3; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{max}$ 2365, 1145, 995, 930, 895, 830, 755, 580, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 553.1739 gef. 553.1742; **Smp**: 145.0-146.0 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +12.3°.

7.7.1.21 Synthese von $(\eta^5\text{-Allylcyclopentadienyl})(\eta^5\text{-tert-butylcyclopentadienyl})\text{-titan-di-}(1S)\text{-camphersulfonat (+)-195a}$



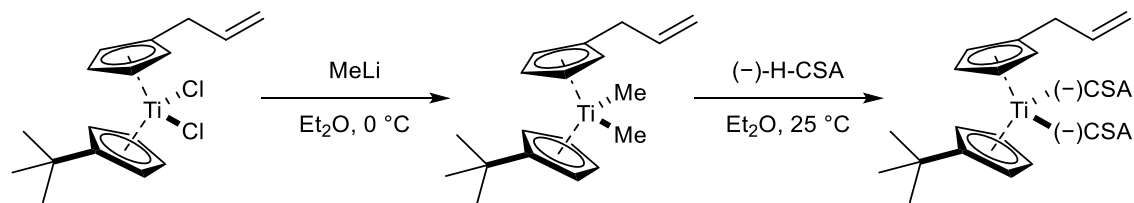
Gemäß **AAV 11** wird **201a** (345 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (+)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt **(+)-195a** (383 mg, 0.52 mmol, 52 %) als orangener Feststoff erhalten.



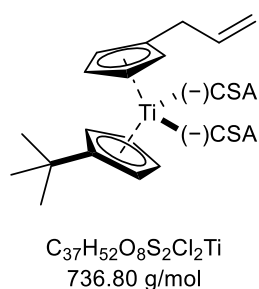
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.94 (ddd, $J = 3.2, 2.3, 2.3$ Hz, 1H), 6.90 – 6.87 (m, 2H), 6.86 (ddd, $J = 3.2, 2.2, 0.9$ Hz, 1H), 6.81 (ddd, $J = 3.2, 3.2, 2.2$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 2.5, 2.4$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $J = 2.4, 2.4$ Hz, 1H), 5.87 (ddt, $J = 17.5, 9.7, 6.7$ Hz, 1H), 5.11 (dddd, $J = 14.8, 3.3, 1.7, 1.7$ Hz, 2H), 3.52 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.49 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.35 (dt, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 2H), 3.11 (d, $J = 14.8$ Hz, 1H), 3.05 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H), 2.57 (ddt, $J = 14.9, 10.1, 4.2$ Hz, 2H), 2.40 – 2.29 (m, 2H), 2.10 – 1.99 (m, 4H), 1.95 – 1.84 (m, 2H), 1.66 (dddd, $J = 13.8, 9.1, 4.5, 1.5$ Hz, 2H), 1.50 – 1.32 (m, 2H), 1.24 (s, 9H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.89 (s, 4H), 0.89 (s, 3H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 215.4, 152.7, 140.7, 135.5, 122.1, 121.9, 121.0, 120.2, 120.1, 119.9, 119.8, 119.1, 117.7, 58.7, 49.1, 49.0, 48.2, 48.2, 43.3, 43.3, 43.0, 34.8, 34.4, 30.9, 27.3, 27.3, 25.5, 25.4, 20.2, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1750, 1735, 1300, 1145, 975, 925, 865, 845, 835, 595, 575, 520, 495, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 505.1887 gef. 505.1878; **Smp**: 160-162°C; **$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$** (CH₂Cl₂) = -5.0°.

6. Experimenteller Teil

7.7.1.22 Synthese von $(\eta^5\text{-Allylcyclopentadienyl})(\eta^5\text{-tert-butylcyclopentadienyl})\text{-titan-di-}(1R)\text{-camphersulfonat } (-)\text{-195a}$

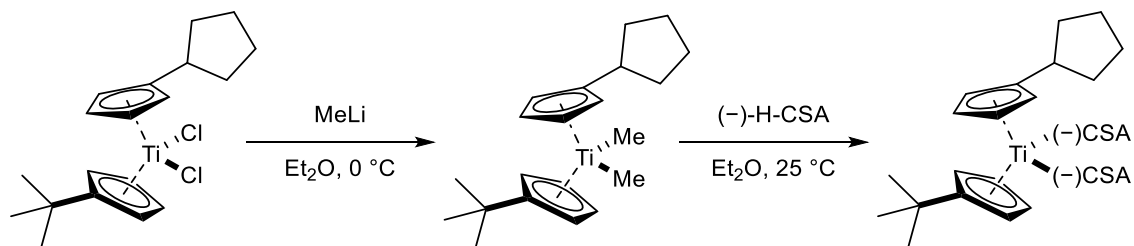


Gemäß **AAV 11** wird **201a** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 1.88 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (465 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt **(-)-195a** (368 mg, 0.50 mmol, 50 %) als orangener Feststoff erhalten.

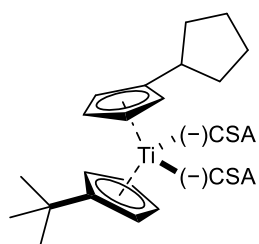


¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.94 (ddd, $J = 3.2, 2.3, 2.3$ Hz, 1H), 6.90 – 6.87 (m, 2H), 6.86 (ddd, $J = 3.2, 2.2, 0.9$ Hz, 1H), 6.81 (ddd, $J = 3.2, 3.2, 2.2$ Hz, 1H), 6.76 (dd, $J = 2.5, 2.4$ Hz, 1H), 6.73 (dd, $J = 2.4, 2.4$ Hz, 1H), 5.87 (ddt, $J = 17.5, 9.7, 6.7$ Hz, 1H), 5.11 (dddd, $J = 14.8, 3.3, 1.7, 1.7$ Hz, 2H), 3.52 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.49 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.35 (dt, $J = 6.7, 1.5$ Hz, 2H), 3.11 (d, $J = 14.8$ Hz, 1H), 3.05 (d, $J = 14.7$ Hz, 1H), 2.57 (ddt, $J = 14.9, 10.1, 4.2$ Hz, 2H), 2.40 – 2.29 (m, 2H), 2.10 – 1.99 (m, 4H), 1.95 – 1.84 (m, 2H), 1.66 (dddd, $J = 13.8, 9.1, 4.5, 1.5$ Hz, 2H), 1.50 – 1.32 (m, 2H), 1.24 (s, 9H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.89 (s, 4H), 0.89 (s, 3H); **¹³C-NMR** (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 215.4, 152.7, 140.7, 135.5, 122.1, 121.9, 121.0, 120.2, 120.1, 119.9, 119.8, 119.1, 117.7, 58.7, 49.1, 49.0, 48.2, 48.2, 43.3, 43.3, 43.0, 34.8, 34.4, 30.9, 27.3, 27.3, 25.5, 25.4, 20.2, 20.2, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1750, 1735, 1300, 1145, 975, 925, 865, 845, 835, 595, 575, 520, 495, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber. für [M-CSA]⁺ 505.1887 gef. 505.1884; **Smp**: 160-162 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +6.2°.

7.7.1.23 Synthese von $(\eta^5\text{-Cyclopentylcyclopentadienyl})(\eta^5\text{-tert-butylcyclopentadienyl})\text{-titan- di-}(-)(1R)\text{-camphersulfonat } (-)\text{-195b}$



Gemäß **AAV 11** wird **201b** (361 mg, 1.28 mmol, 1.00 Äq) mit MeLi (1.60 M in Et₂O, 2.41 mL, 3.85 mmol, 3.00 Äq) in Et₂O (5 mL) bei 0 °C zu zur Reaktion gebracht und für 30 min gerührt. Nach Aufarbeiten mit wässriger 6 w% NH₄Cl-Lösung, Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung wird über MgSO₄ sorgfältig für 10 min getrocknet. Nach Abfiltrieren wird die Lösung anschließend mit (-)-Camphersulfonsäure (595 mg, 2.56 mmol, 2.00 Äq) versetzt und für 2 d gerührt. Nach Filtrieren, Waschen und Trocknen wird das Produkt (-)-**195b** (724 mg, 1.00 mmol, 74 %) als orangener Feststoff erhalten.

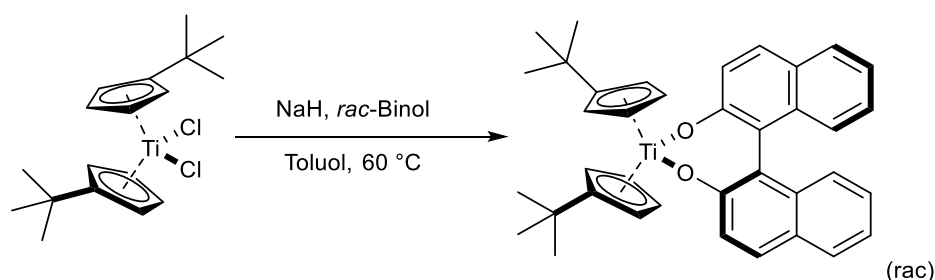


C₃₉H₅₆O₈S₂Cl₂Ti
764.86 g/mol

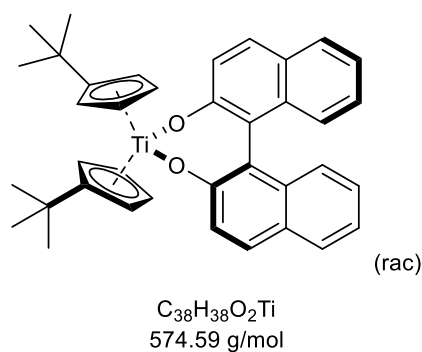
¹H-NMR (500 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 6.92 (ddd, *J* = 3.2, 2.2, 2.2 Hz, 1H), 6.87 – 6.81 (m, 4H), 6.80 – 6.73 (m, 3H), 3.51 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 3.49 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 3.10 (d, *J* = 14.8 Hz, 1H), 3.08 – 2.99 (m, 2H), 2.64 – 2.50 (m, 2H), 2.41 – 2.29 (m, 2H), 2.07 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 2.05 – 1.99 (m, 4H), 1.94 – 1.86 (m, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 6H), 1.52 – 1.35 (m, 4H), 1.24 (s, 9H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.89 (s, 3H), 0.88 (s, 3H); **¹³C-**

NMR (126 MHz, Dichlormethan-d₂, RT) δ [ppm]: 215.4, 215.4, 152.6, 147.8, 120.7, 120.4, 120.4, 120.2, 119.7, 119.7, 119.5, 119.3, 58.7, 58.7, 49.0, 49.0, 48.2, 43.4, 43.3, 43.0, 43.0, 41.4, 34.4, 33.7, 33.4, 30.8, 27.3, 27.3, 25.5, 25.4, 25.3, 20.3, 20.2, 20.0, 20.0; **IR** [cm⁻¹] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1735, 1145, 980, 930, 850, 830, 580; **HRMS** (ESI) *m/z* ber. für [M-CSA]⁺ 533.2205 gef. 533.2205; **Smp**: 190.0 °C; **[α]_D²⁰** (CH₂Cl₂) = +13.8°.

7.7.2 Synthese weiterer chiraler Titankomplexe

7.7.2.1 Synthese von Bis(η^5 -*tert*-butylcyclopentadienyl)-titan-bisnaphtolat *rac*-**188d**

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird in Toluol (15 mL) (*rac*-Binol) (286 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) vorgelegt und anschließend wird NaH (60 % in Mineralöl, 80.0 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq) hinzugegeben und bei 60 °C gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu erkennen ist. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und **177d** (361 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) wird hinzugegeben und erneut bei 60 °C erhitzt und für 30 min gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit DCM aufgenommen und über Celite® abgefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt *rac*-**188d** (547 mg, 0.95 mmol, 95 %) als dunkelroter Feststoff erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 7.83 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.81 – 7.77 (m, 2H), 7.19 (ddd, $J = 8.0$, 6.7, 1.2 Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.03 (ddd, $J = 8.2$, 6.7, 1.4 Hz, 2H), 6.92 (dd, $J = 8.6$, 1.1 Hz, 2H), 6.51 (dd, $J = 2.8$, 2.8 Hz, 2H), 6.34 (dd, $J = 2.4$, 2.4 Hz, 2H), 6.11 (ddd, $J = 3.2$, 3.2, 2.2 Hz, 2H), 5.20 (ddd, $J = 3.3$, 2.3, 2.3 Hz, 2H), 0.96 (s, 18H); **$^{13}\text{C-NMR}$** (126 MHz, Dichlormethan- d_2 , RT) δ [ppm]: 165.8, 150.8, 134.6, 128.8, 128.6, 127.8, 127.0, 125.3, 122.2, 120.7, 119.9, 117.3, 114.8, 108.8, 107.4, 33.3, 30.1; **IR** [cm^{-1}] $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 1330, 1275, 1245, 955, 820, 805, 750, 665, 595, 580, 495, 425; **HRMS** (ESI) m/z ber. für $[\text{M}+\text{H}]^+$ 575.2428 gef. 575.2423; **Smp**: 243.2–257.5 °C.

7.8 Hydrosilylierung

7.8.1 Hydrosilylierung von Dodecenoxid

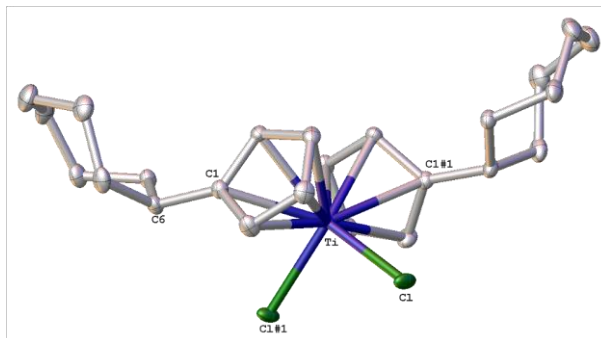
7.8.1.1 Synthese von 1-Dodecanol

In einem ausgeheiztem Schlenkkolben wird das Silyl-substituierte Titanocen (0.05 mmol, 0.05 Äq) in THF oder THF:1,4-Dioxan (1:1) (5 mL/mmol) vorgelegt und mit BnMgBr (0.63 M in Et₂O, 174 µL, 0.11 mmol, 0.11 Äq) versetzt und ein Farbumschlag nach dunkelviolett ist zu erkennen. Nach 5 min wird PhSiH₃ (184 µL, 1.50 mmol, 1.50 Äq) hinzuge tropft und bis zum Farbumschlag gewartet. Es wird Dodecenoxid (184 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq) hinzugegeben und mit THF oder THF:1,4-Dioxan (1:1) (5 mL/mmol) nachgespült. Die Reaktion wird für 24 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung mit THF (20 mL) in einen Rundkolben überführt und verdünnt. Es wird wässrige NaOH-Lösung (2.00 M, 25 mL) hinzugegeben und über Nacht refluxiert. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase 3x mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 2x mit Wasser und einmal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Es wird über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Die Ausbeute wird über quantitatives NMR mit CH₂Br₂ (35.0 µL) als Standard bestimmt. Die analytischen Daten stimmen mit den von kommerziell erhältlichen 1-Dodecanol überein.

Titanocen	LSM	<i>r.r.</i>	Umsatz	NMR-Ausbeute
217a	THF	56:44	60 %	27 %
217a	THF:1,4-Dioxan	74:26	60 %	43 %
196d	THF	72:28	94 %	69 %
196d	THF:1,4-Dioxan	86:14	100 %	80 %
196e	THF	91:9	100 %	80 %
196e	THF:1,4-Dioxan	92:8	100 %	95 %

8 Kristallstrukturdaten

8.1 Kristallstrukturdaten **177h**

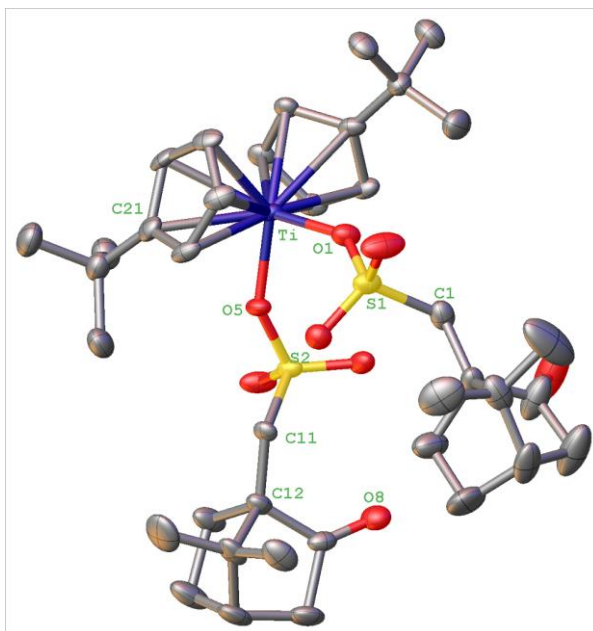


Identifikationscode	GGAN109, TK-95 // GXray6179f	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{Ti}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	441.31	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$\text{C2}/c$	
Zelldimensionen	a [Å]	27.6601(12)
	b [Å]	6.4521(3)
	c [Å]	13.6675(6)
	α [°]	90
	β [°]	117.344(10)
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2166.64(7)	
Z	4	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]	1.353	
μ [mm^{-1}]	0.649	
$F(000)$	936.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T_{min} ; T_{max}	0.6313; 0.7461	
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2θ Bereich [°]	6.528 bis 55.994	
Vollständigkeit für θ	0.998	
Indexgrenzen	$-36 \leq h \leq 36$, $-8 \leq k \leq 8$, $-18 \leq l \leq 17$	

Anzahl gemessener Reflexe	20883
Unabhängige Reflexe	2623 [$R_{\text{int}} = 0.0260$, $R_{\text{sigma}} = 0.0133$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2623/0/123
Güte des Fits für F^2	1.052
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0230$, $wR_2 = 0.0660$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0246$, $wR_2 = 0.0673$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.35/-0.30

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.2 Kristallstrukturdaten (-)-**187d**

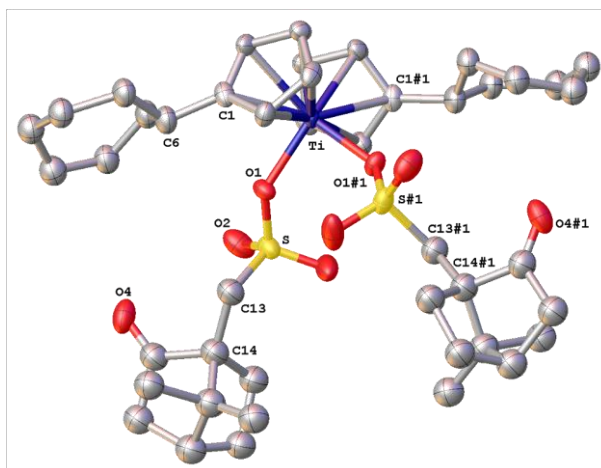


Identifikationscode	GGAN121, TK-tBu(-) // GXrayshelx	
Gerätetyp	KappaCCD	
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ti}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	752.84	
Temperatur [K]	123.15	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Zelldimensionen	a [Å]	11.6960(3)
	b [Å]	15.2311(4)
	c [Å]	11.8692(3)
	α [°]	90
	β [°]	117.2250(10)
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1880.17(9)	
Z	2	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.330	
μ [mm^{-1}]	0.389	
F(000)	804.0	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	

$T_{\min}; T_{\max}$	0.8604; 1.1032
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Gemessener 2θ Bereich [°]	6.598 bis 50.498°
Vollständigkeit für Θ	0.967
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 18, -14 \leq l \leq 14$
Anzahl gemessener Reflexe	14296
Unabhängige Reflexe	6083 [$R_{\text{int}} = 0.1132, R_{\text{sigma}} = 0.0846$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	6083/1/442
Güte des Fits für F^2	1.039
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0519, wR_2 = 0.1280$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0619, wR_2 = 0.1344$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.58/-0.49
Flack-Parameter	0.00(3)

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.3 Kristallstrukturdaten (+)-**187h**

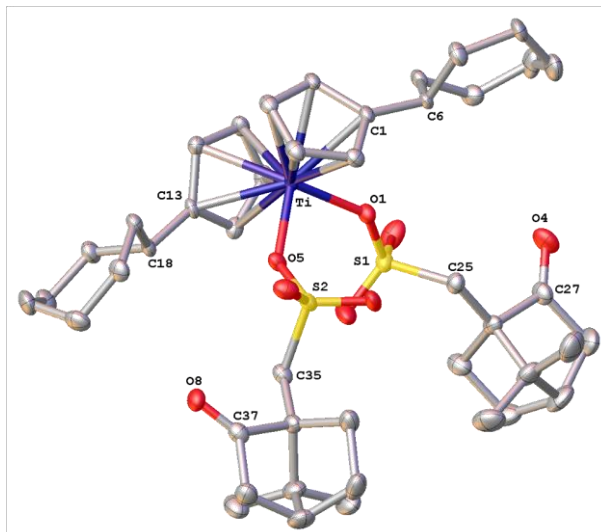


Identifikationscode	GGAN111, TK-101(+) // GXray6215	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	C ₄₄ H ₆₄ O ₈ S ₂ Ti	
Molmasse [g·mol ⁻¹]	832.97	
Temperatur [K]	115	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	P ₄ ₃ 2 ₁ 2	
Zelldimensionen	a [Å]	12.2259(13)
	b [Å]	12.2259(13)
	c [Å]	27.997(4)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4184.7(11)	
Z	4	
ρ _{calc} [g·cm ³]	1.322	
μ [mm ⁻¹]	0.357	
F(000)	1784.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T _{min} ; T _{max}	0.6058; 0.7461	
Strahlung	MoKα (λ = 0.71073)	
Gemessener 2θ Bereich [°]	3.636 bis 55.994	
Vollständigkeit für θ	0.999	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -36 ≤ l ≤ 36	

Anzahl gemessener Reflexe	76760
Unabhängige Reflexe	5050 [$R_{\text{int}} = 0.1488$, $R_{\text{sigma}} = 0.0615$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	5050/208/283
Güte des Fits für F^2	2.290
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1236$, $wR_2 = 0.3270$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.1489$, $wR_2 = 0.3381$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.81/-1.31
Flack-Parameter	0.08(14)

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.4 Kristallstrukturdaten (-)-**187h**

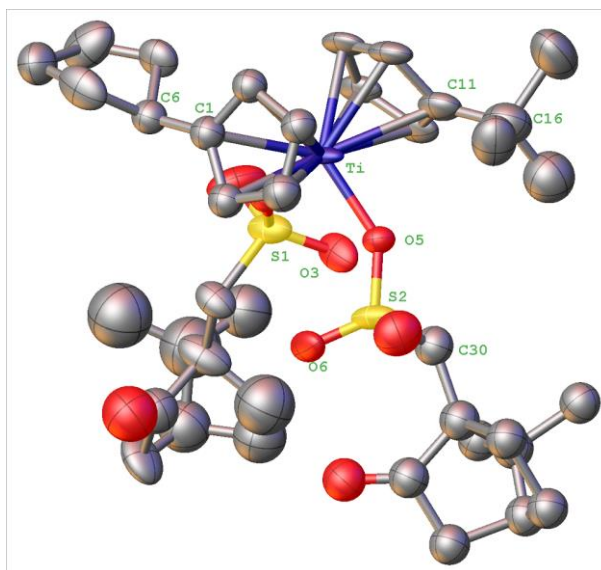


Identifikationscode	GGAN112, TK-102(-) // GXray6216f	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$C_{44}H_{64}O_8S_2Ti$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	832.97	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zelldimensionen	a [Å]	12.0780(10)
	b [Å]	12.3019(8)
	c [Å]	27.8980(19)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4145.2(5)	
Z	4	
ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.335	
μ [mm^{-1}]	0.360	
F(000)	1784.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T _{min} ; T _{max}	0.6021; 0.7460	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2 θ Bereich [°]	2.92 bis 55.996	
Vollständigkeit für θ	0.993	

Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 15, -16 \leq k \leq 15, -36 \leq l \leq 34$
Anzahl gemessener Reflexe	36349
Unabhängige Reflexe	9972 [$R_{\text{int}} = 0.0816, R_{\text{sigma}} = 0.0760$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	9972/0/501
Güte des Fits für F^2	1.088
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0640, wR_2 = 0.1623$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0818, wR_2 = 0.1746$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.87/-0.81
Flack-Parameter	0.06(5)

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.5 Kristallstrukturdaten (-)-**195b**

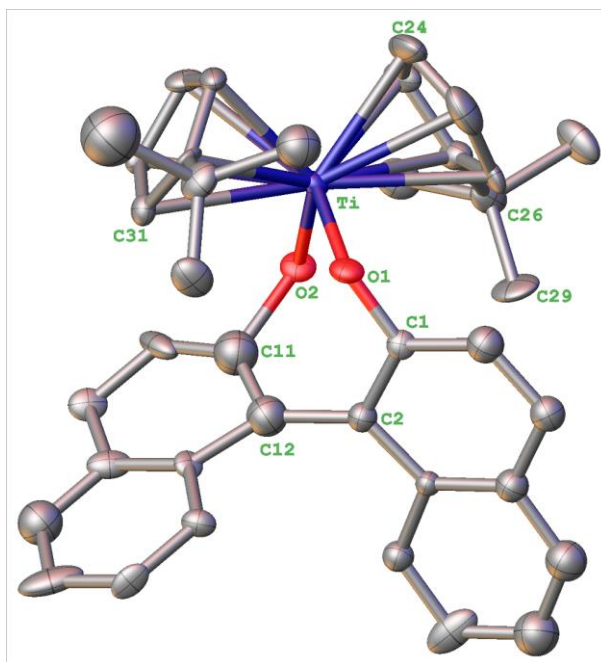


Identifikationscode	GGAN125, TK-239(-) // GXray6702f	
Gerätetyp	Bruker D8 Venture	
Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{S}_2\text{Ti}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	764.85	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a [Å]	11.7716(15)
	b [Å]	14.8669(15)
	c [Å]	21.875(2)
	α [°]	90
	β [°]	96.723(4)
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3802.0(7)	
Z	4	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.336	
μ [mm^{-1}]	0.386	
F(000)	1632.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T_{min} ; T_{max}	0.2539; 0.7541	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2 θ Bereich [°]	4.146 bis 55.984	

Vollständigkeit für Θ	1.000
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 15, -19 \leq k \leq 19, -28 \leq l \leq 28$
Anzahl gemessener Reflexe	46009
Unabhängige Reflexe	9159 [$R_{\text{int}} = 0.0840, R_{\text{sigma}} = 0.0600$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	9159/285/458
Güte des Fits für F^2	2.337
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.2072, wR_2 = 0.5475$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.2472, wR_2 = 0.5778$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	2.33/-2.67

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.6 Kristallstrukturdaten **188d**

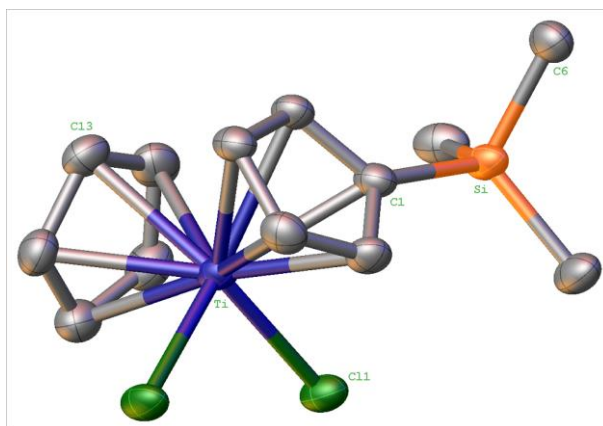


Identifikationscode	GGAN131, TK-153 // GXray6507bf	
Gerätetyp	Bruker D8 Venture	
Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Ti}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	574.58	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Zelldimensionen	a [Å]	16.6084(12)
	b [Å]	18.8171(13)
	c [Å]	19.1361(12)
	α [°]	90
	β [°]	90
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5980.5(7)	
Z	8	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]	1.276	
μ [mm^{-1}]	0.319	
F(000)	2432.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T_{min} ; T_{max}	0.6113; 0.7460	

Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Gemessener 2θ Bereich [°]	4.824 bis 55.996°
Vollständigkeit für Θ	0.999
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 21, -23 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 25$
Anzahl gemessener Reflexe	55281
Unabhängige Reflexe	7088 [$R_{\text{int}} = 0.1833, R_{\text{sigma}} = 0.1185$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	7088/92/343
Güte des Fits für F^2	2.156
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.2238, wR_2 = 0.5361$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.3192, wR_2 = 0.5923$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	3.70/-2.40

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.7 Kristallstrukturdaten **215a**

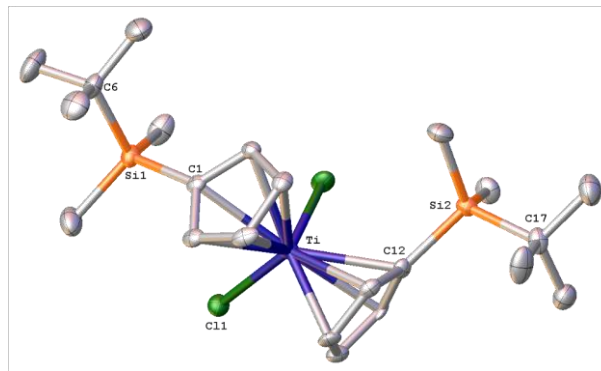


Identifikationscode	GGAN126, TK-158 // GXray6740	
Gerätetyp	STOE IPDS-2T	
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{SiTi}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	321.16	
Temperatur [K]	123(2)	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a [Å]	6.6539(7)
	b [Å]	9.5147(10)
	c [Å]	12.8674(15)
	α [°]	102.316(9)
	β [°]	99.451(9)
	γ [°]	107.440(8)
Zellvolumen [Å ³]	736.20(15)	
Z	2	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.449	
μ [mm^{-1}]	1.002	
F(000)	332.0	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{min} ; T_{max}	0.6079; 0.9426	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2 θ Bereich [°]	6.46 bis 51.998	
Vollständigkeit für θ	0.998	
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 7$, $-11 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 15$	
Anzahl gemessener Reflexe	2887	

Unabhängige Reflexe	2887 [$R_{\text{int}} = 0.1073$, $R_{\text{sigma}} = 0.1012$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	2887/0/158
Güte des Fits für F^2	1.093
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0859$, $wR_2 = 0.2526$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0947$, $wR_2 = 0.2645$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.80/-1.00

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.8 Kristallstrukturdaten **196f**

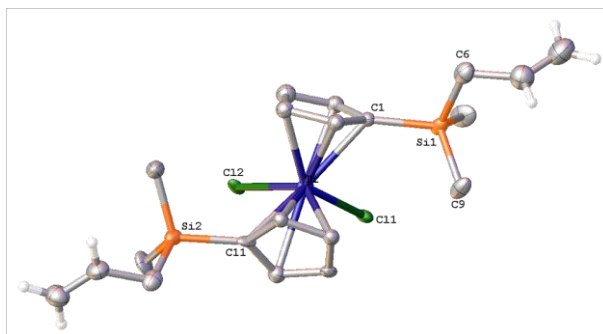


Identifikationscode	GGAN110, TK-96roh // GXray6213	
Gerätetyp	STOE IPDS-2T	
Summenformel	$C_{22}H_{38}Cl_2Si_2Ti$	
Molmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	477.50	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a [Å]	7.5814(3)
	b [Å]	28.4395(11)
	c [Å]	11.7876(5)
	α [°]	90
	β [°]	94.187(3)
	γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2534.76(18)	
Z	4	
ρ_{calc} [$g \cdot cm^{-3}$]	1.251	
μ [mm^{-1}]	0.649	
F(000)	1016.0	
Absorptionskorrektur	Integration	
T_{min} ; T_{max}	0.7128; 0.9537	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2θ Bereich [°]	5.52 bis 51.998	
Vollständigkeit für θ	0.963	
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9$, $-33 \leq k \leq 34$, $-10 \leq l \leq 14$	
Anzahl gemessener Reflexe	11698	
Unabhängige Reflexe	4815 [$R_{int} = 0.0523$, $R_{sigma} = 0.0628$]	

Daten/Einschränkungen/Parameter	4815/1/254
Güte des Fits für F^2	1.089
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0596$, $wR_2 = 0.1379$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.0851$, $wR_2 = 0.1455$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	1.79/-0.35

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

8.9 Kristallstrukturdaten **196f**



Identifikationscode	GGAN108, TK-85 // GXray6159g	
Gerätetyp	Bruker X8-KappaApexII	
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{Cl}_2\text{Ti}$	
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	445.42	
Temperatur [K]	100	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a [Å]	13.177(2)
	b [Å]	13.574(2)
	c [Å]	13.638(2)
	α [°]	70.600(5)
	β [°]	89.999(5)
	γ [°]	76.052(5)
Zellvolumen [Å ³]	2224.4(6)	
Z	4	
ρ_{calc} [$\text{g}\cdot\text{cm}^3$]	1.330	
μ [mm^{-1}]	0.735	
F(000)	936.0	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
T_{min} ; T_{max}	0.6049; 0.7461	
Strahlung	MoK α ($\lambda = 0.71073$)	
Gemessener 2θ Bereich [°]	3.178 bis 55.998	
Vollständigkeit für θ	1.000	
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17$, $-17 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$	
Anzahl gemessener Reflexe	71227	

Unabhängige Reflexe	10719 [$R_{\text{int}} = 0.1203$, $R_{\text{sigma}} = 0.0888$]
Daten/Einschränkungen/Parameter	10719/118/500
Güte des Fits für F^2	1.804
Endgültige R Indexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1811$, $wR_2 = 0.4329$
Endgültige R Indexe [alle Daten]	$R_1 = 0.2408$, $wR_2 = 0.4913$
Größte Differenz. Peak/Hole [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	7.07/-2.56

9 Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°	Grad
$[\alpha]_D^{20}$	spezifischer Drehwert bei 20 °C
E_1^0	Standardpotential
°C	Grad Celsius
1,4-CHD	1,4-Cyclohexadien
3DPAFIPN	2,4,6-Tris(diphenylamino)-5-fluorisophthalonitril
Å	Angström
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
acac	Acetylacetonat
ACDC	Asymmetric Counterion-directed Catalysis
AIBN	Azabisisobutylnitril
<i>ansa</i>	Verbrückung
APCI	atmospheric pressure chemical ionizations
aq	wässrig
Äq	Äquivalente
atm	Atmosphäre (Druck)
bar	Druckeinheit
ber.	berechnet
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	B
BOM	Benzyloxymethyl
bpy	2,2'-Bipyridin
C_1	C_1 -Gruppensymbol
C_2	C_2 -Drehachse
C_2	C_1 -Gruppensymbol
C_{2v}	C_{2v} -Gruppensymbol
ca.	circa
CAN	Ammoniumcer(IV)nitrat
CH	Cyclohexan
Coll	1,3,5-Trimethylpyridin

COSMO	Conductor-like Screening Model
Cp	Cyclopentadienyl
Cp'	chirales Cyclopentadienyl
CREST	Conformer–Rotamer Ensemble Sampling Tool
CSA	Camphersulfonat
Cy	Cyclohexyl
CyBu	Cyclobutyl
CyHept	Cyclohept
CyHex	Cyclohexyl
CyPent	Cyclopentyl
d	Duplett
d	Tage
<i>d.r.</i>	Diastereomerenverhältnis
DAST	Diethylaminoschwefeltrifluorid
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DEO	diastereodivergente Epoxidöffnung
DET	Diethyltatrat
df(CF ₃)ppy	Bis(3,5-difluor-2-(5-(trifluormethyl)-2-pyridin- <i>N</i>)phenyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIAD	Diisopropylazodicarbonsäure
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMPU	Dimethylpropylenharnstoff
DOS	Diversity-Oriented Synthesis
dtpy	4,4'-Bis(<i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridin
<i>e.r.</i>	Enantiomerenverhältnis
ebthi	1,2-Bis(4,5,6,7-tetrahydro-1H-inden-2-yl)ethan
EDA	Ethylendiamin
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EE	Ethylacetat
<i>e_g</i>	<i>e_g</i> -Orbital
EI	Elektronenstoßionisierung

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

ENSO	Energetic Sorting of Conformers
<i>ent</i>	enantiomer
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und weitere/Mitarbeiter
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocen
g	Gramm
gef.	gefunden
HAD	Wasserstoffatomdonor
HAT	Wasserstoffatomtransfer
hept	Heptett
HMPA	Hexamethylphosphoramid
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
<i>hν</i>	Bestrahlung mit Licht
<i>i</i> Pr	Isopropyl
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Intersystem Crossing
K	Kelvin
cal	Kalorie
L	Ligand
L	Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LED	Light Emitting Diod
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LSM	Lösungsmittel
Lut	1,5-Dimethylpyridin
M	Molarität
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	Meter
m	Multiplett
m/z	Masse/Ladung
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
mol	Stoffmenge

mol%	Stoffmengenanteil
MOM	Methoxymethyl
Ms	Mesyl
MTG	Methylthioglykolat
<i>n</i> Bu	<i>n</i> Butyl
n.e.	nicht erhalten
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OPR	Organophotoredox-
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p</i>	Pentett
PCET	Proton Coupled Electron Transfer
Ph	Phenyl
pK _s	Säurekonstante
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
PMHS	Polymethylhydrosiloxan
ppm	parts per million
ppy	Phenylpyridin
PR	Photoredox-
PRC	Photoredoxkatalyse
q	Quartett
R	Rest
<i>r.r.</i>	Regioisomerenverhältnis
<i>rac.</i>	racemisch
REO	Regiodivergente Epoxidöffnung
RHAT	Rückwasserstoffatomtransfer
RMI	Reaktionsmaterialinkooperation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	Standard-Calomel-Elektrode
SET	Ein-Elektronentransfer
Smp.	Schmelzpunkt
S _N 2	Nukleophile Substitution zweiter Ordnung
S _R Ar	radikalische aromatische Substitution
S-X ₂	Sulfonamid-X ₂
t	Triplett

9. Einheiten- und Abkürzungsverzeichnis

t	Zeit
t_{2g}	t_{2g} -Orbital
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TES	Triethylsilyl
Tf	Triflyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TOS	Target-Oriented Synthesis
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett
V	Volt
W	Watt
w%	Massenanteil
X	Halogen, Pseudohalogen, Sulfonsäuren
Z	Formeleinheit
Δ	Erhitzen
δ	chemische Verschiebung
ΔG	<i>Gibbs</i> -Energie
λ	Wellenlänge
σ	Spiegelebene

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Konstitutionsisomere Strukturen von Ammoniumcyanat und Harnstoff. ^[2]	1
Abbildung 2: Ekliptisches und gestaffeltes Konformationsisomer von <i>n</i> -Butan. ^[1]	1
Abbildung 3: Enantiomere mit verschiedenen Chiralitätselementen und Deskriptoren. ^[4]	2
Abbildung 4: Vergleich der Konfigurationsisomere der Weinsäure: (<i>R,R</i>)-Enantiomer 1 (links), (<i>S,S</i>)-Enantiomer <i>ent</i> - 1 (rechts) und <i>meso</i> Diastereomer <i>meso</i> - 1 (unten). ^[4]	3
Abbildung 5: <i>E/Z</i> -Isomeren der But-2-endisäure. Fumarsäure ((<i>E</i>)-But-2-endisäure) und Maleisäure ((<i>Z</i>)-But-2-endisäure).	3
Abbildung 6: Strukturen von (<i>R</i>)- und (<i>S</i>)-Limonen.	5
Abbildung 7: Struktur von (<i>S</i>)-Ibuprofen (3) und (<i>S</i>)-Penicillamin (4).	5
Abbildung 8: Beispiele für Substanzen aus dem <i>chiral pool</i> . ^[10,12]	8
Abbildung 9: Synthese von (+)-Yingzhaosu A ausgehend von (<i>S</i>)-Limonen. ^[13]	8
Abbildung 10: Enantioselektive Alkylierung von Pseudoephedrinamiden. ^[16]	9
Abbildung 11: Enantioselektive Schritte in der Synthese von (+)-Tolterodin (14). ^[21-24]	11
Abbildung 12: Schematischer Verlauf der kinetischen Racematspaltung. ^[42]	13
Abbildung 13: Reaktion von <i>rac</i> - 16 in der hydrolytischen kinetischen Racematspaltung. ^[43,44]	13
Abbildung 14: Schematischer Verlauf der DKR. ^[42]	14
Abbildung 15: Asymmetrische Hydrierung von β -Ketoester nach <i>Noyori</i> . ^[45]	15
Abbildung 16: DKR der asymmetrischen Reduktion von α -substituierten β -Ketoester <i>rac</i> - 21 nach <i>Noyori</i> . ^[42,46]	16
Abbildung 17: Prinzip der katalytischen parallelen Racematspaltung von zwei Enantiomeren. ^[48-50]	17
Abbildung 18: Prinzip der regiodivergenten Katalyse von enantiomerenreinen Substraten. ^[50]	18
Abbildung 19: Regiodivergente Carbonylierung von <i>cis</i> -1,2-Epoxiden zu β -Lactonen von <i>Coates et al.</i> ^[53]	19
Abbildung 20: Zerfall von AIBN unter photochemischen oder thermischen Homolysebedingungen (oben) und Start der radikalischen Kettenreaktion (unten). ^[64]	21
Abbildung 21: Propagation und Terminierung freier radikalischer Kettenreaktionen. ^[65]	21
Abbildung 22: Oxidative (oben) und reduktive (unten) Radikalgenerierung. ^[58]	23
Abbildung 23: Enantioselektive Samarium(II)-vermittelte reduktive Kupplung von Ketonen und ungesättigten Estern. ^[62,84]	24
Abbildung 24: <i>Sharpless</i> Epoxidierung mit Hilfe eines Titankomplexes. ^[96,97]	26
Abbildung 25: Generierung von Cp_2TiCl und Strukturen in THF. ^[98,99]	27

Abbildung 26: Regioselektivität der nukleophilen Öffnung zum Alkoholat und homolytische Epoxidöffnung zum β -Titanoxyradikal. ^[57,100–102]	27
Abbildung 27: Mögliche homolytische C-O-Bindungsspaltung zum β -Titanoxyradikalbildungen. ^[57,103]	28
Abbildung 28: Katalytische radikalische Epoxidöffnung nach <i>Gansäuer et al.</i> ^[104]	29
Abbildung 29: Katalytische radikalischen Arylierung von Epoxiden nach <i>Gansäuer et al.</i> ^[105]	31
Abbildung 30: <i>Resting state</i> von $\text{Cp}_2\text{Ti(III)Cl}$ mit $\text{Coll}\cdot\text{HCl}$. ^[105]	32
Abbildung 31: Kristallstruktur von 69 und <i>L-Kagan</i> . ^[122,123]	36
Abbildung 32: Mittels DFT berechnete Struktur des <i>Lewis</i> -Säure-Base Addukts 70 mit BP Funktional und TZVP Basissatz ^[121]	37
Abbildung 33: Reagenzkontrollierte Epoxidöffnung durch verschieden starke Wechselwirkung des Katalysators mit den identischen Resten des <i>meso</i> -Epoxids. ^[122]	37
Abbildung 34: Rechenbeispiel zur Erläuterung der erhöhten Enantioselektivität nach der REO. ^[125]	39
Abbildung 35: Amphotericin B und Atorvastatin mit den 1,3- (blau) und 1,4- (rot)-Dioluntereinheiten. ^[128]	40
Abbildung 36: <i>Narasaka-Prasad</i> -Reduktionsschritt in der Synthese von Atorvastatin. ^[131]	41
Abbildung 37: REO-Schlüsselschritt zur Synthese von 1,3- und 1,4-funktionalisierten Alkoholen. ^[139]	42
Abbildung 38: Syntheseroute der REO-Substrate. ^[139]	43
Abbildung 39: Weitere Beispiele von <i>Funken</i> und <i>Mühlhaus</i> mit funktionellen Gruppen und Substituenten. Angegeben ist der <i>r.r.</i> (1,3:1,4) und der <i>d.r.</i> (<i>syn:anti</i>). ^[139]	45
Abbildung 40: Struktur des $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -Kations und des $\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_3$ Komplexes. ^[141,142]	46
Abbildung 41: Vereinfachtes Molekülorbitalschema von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ zum angeregten Triplettzustand ($\tau = 1.9 \mu\text{s}$, $56 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und reduktiver und oxidativer SET. ^[141]	47
Abbildung 42: Vorgeschlagener Mechanismus der gekoppelten katalytischen Zyklen. ^[163]	48
Abbildung 43: Atomökonomische $\text{S}_{\text{R}}\text{A}_{\text{r}}$ mit $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$ und PR-Katalysator. ^[163]	49
Abbildung 44: Enantioselektive Epoxidöffnung von 66 mittels PR-Katalysator und <i>Kagan</i> . ^[163]	49
Abbildung 45: Photochemische Anregung und Reduktion zum aktiven Katalysator durch $i\text{Pr}_2\text{NEt}$. ^[167]	51
Abbildung 46: Radikalische Epoxidöffnung von 77 mit Cp_2TiCl_2 als PR-Katalysator. ^[167]	52
Abbildung 47: Vorgeschlagener Mechanismus für die Epoxidreduktion mit photochemisch angeregten $\text{Cp}_2\text{Ti(IV)Cl}_2$. ^[167]	52
Abbildung 48: Entwicklung der REO unter photochemischer Aktivierung von Titanocenen.	54

Abbildung 49: Erste REO von <i>Zhang</i> mit OPR-Katalysator. Abgebildet ist das Hauptregioisomer. ^[168]	55
Abbildung 50: Dreiteiliger Katalysemechanismus der REO mit OPR-Katalysator. ^[168]	56
Abbildung 51: Rechenbeispiel der Produktzusammensetzung in der DEO des Diastereomerengemisches <i>syn-76/anti-76</i>	62
Abbildung 52: Alle Stereoisomere die in der DEO erhalten werden. Umrandet sind die Hauptisomere der jeweiligen Reaktionen. ^[183]	63
Abbildung 53: Ausgewählte DEO- Beispiele von <i>Adamietz</i> und <i>Mühlhaus</i> . ^[182,183]	64
Abbildung 54: Addukt von Sulfonamid-H ₂ und einem Chloridion. ^[186]	68
Abbildung 55: Berechnete Stabilisierung von Cp ₂ Ti(III)Cl durch Sulfonamid-H ₂ . C (grau), H (weiß), O (rot), S (gelb), Ti (dunkelblau) Cl (dunkelgrün), N (hellblau), F (hellgrün). ^[186]	69
Abbildung 56: Angenommener Katalysezyklus der REO mit <i>Kagan</i> -Komplex als PR-Katalysator	70
Abbildung 57: Testreaktion der REO bei 25 °C	75
Abbildung 58: Retrosynthese der REO und DEO-Substrate. ^[139,183]	79
Abbildung 59: HKR von Propenoxid mit dem oligomeren <i>Jacobsen</i> -(<i>S,S</i>)-salen-Co ^{III} -Komplex. ^[139,188]	80
Abbildung 60: Dekinaddition an (<i>S</i>)- 16 zur Synthese von 142 . ^[139]	81
Abbildung 61: (<i>Z</i>)-selektive Hydrierung nach <i>Brown</i> . ^[139,190]	81
Abbildung 62: Diastereoselektive Epoxidierung von 144 mit VO(acac) ₂ . ^[139,191,192]	82
Abbildung 63: Diastereoselektive Epoxidierung von Methylricinolat mit VO(acac) ₂ . ^[139,191,192]	82
Abbildung 64: <i>Mitsunobu</i> -Inversion von 145	83
Abbildung 65: <i>Mitsunobu</i> -Inversion von 146	83
Abbildung 66: Epoxidierung von 143 mit <i>m</i> CPBA zu 148 . ^[183]	84
Abbildung 67: Epoxidierung von Methylricinolat mit <i>m</i> CPBA zu 149 . ^[181]	84
Abbildung 68: Methylierung von 145 zu 125	86
Abbildung 69: Allylierung von 148 zu 110	87
Abbildung 70: Fluorierung von 148 mit DAST zu 114 . ^[183,193]	87
Abbildung 71: Konzept zur Ausnutzung von dynamischen Prozessen zur Synthese enantiomerenreiner Titanocene.	88
Abbildung 72: Salzmetathese zur Titanocendichloridsynthese. ^[195]	89
Abbildung 73: Kombinationen von Liganden und Substituenten an Titanocenkomplexen. ^[196]	89
Abbildung 74: Schematischer Synthesewege für die Synthese von substituierten Titanocenen. ^[196]	90
Abbildung 75: Synthese enantiomerenreiner Titanocene mit Ti-zentraler Chiralität. ^[197]	91

Abbildung 76: Beispiele für homotope, enantiotope und diastereotope Liganden. ^[198]	92
Abbildung 77: <i>Mitsunobu</i> -Inversion von D-Menthol nach <i>Funken</i> . ^[176]	93
Abbildung 78: Synthese des <i>Kagan</i> -Komplexes. ^[176,194]	94
Abbildung 79: Beide Enantiomere des <i>Brintzinger</i> -(ebthi)TiCl ₂ -Komplex 68	94
Abbildung 80: Addition von Pivaldehyd an (<i>S,S</i>)- 66 . ^[201]	95
Abbildung 81: Vorgeschlagener Mechanismus der enantioselektiven radikalischen Zyklisierung von Ketonitrilen. ^[118]	97
Abbildung 82: Angenommener Übergangszustand im Zyklisierungsschritt. ^[118]	98
Abbildung 83: Syntheseroute des <i>ansa</i> -Titanocens (<i>S,S</i>)- 68 . ^[a] Ausbeute des Diastereomerengemisches; ^[b] Keine Ausbeute angegeben für den Schritt der Bestrahlung. ^[113,202,203]	99
Abbildung 84: Photolytische Umwandlung des <i>meso</i> - 68 in das (<i>R,R</i>)-(68). ^[204]	99
Abbildung 85: Verbesserte Diastereoselektivität der Metallierung nach <i>Streuff et al.</i> . ^[206] ..	100
Abbildung 86: Rotationsgehinderte <i>ansa</i> - und frei rotierende substituierte Titanocene.	101
Abbildung 87: Kristallstrukturen von substituierten Titanocendichloriden. ^[208–212]	102
Abbildung 88: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von 177d in THF mit mehr als 3 % <i>Boltzmann</i> -Anteil. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen. Suche der Konformere mittels <i>CREST</i> und <i>ENSO</i> zur Berechnung der Energien. Eingesetzte Funktionale: Präoptimierung der Geometrie durch GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie: B97-3c/def2-mTZVP[DCOSMO-RS]; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G _{solv} : COSMO-RS. ^[213]	103
Abbildung 89: Dynamische „Racemisierung“ des protonierten <i>cis</i> -1,2-Diaminocyclohexans. ^[215]	104
Abbildung 90: Komplexierung des <i>cis</i> -1,2-Diaminocyclohexans mit einem enantiomerenreinen Kronenether nach <i>Reetz et al.</i> . ^[215]	104
Abbildung 91: ACDC in der enantioselektiven Epoxidierung nach <i>List</i> . ^[221]	106
Abbildung 92: (+) und (–)-Camphorsulfonsäure (H-CSA) mit Camphereinheit (rot) Sulfonsäureeinheit (blau). ^[10]	108
Abbildung 93: Allgemeine Syntheseroute zur Einführung von CSA an Titanocene.	109
Abbildung 94: Konzept der gegenionengesteuerten Deracemisierung durch CSA.	109
Abbildung 95: Von <i>Weißbarth</i> aufgenommenes ¹³ C-NMR-Spektrum von 177d . Gemessen bei 126 MHz und Raumtemperatur in CD ₂ Cl ₂ . ^[222]	110
Abbildung 96: Von <i>Weißbarth</i> aufgenommenes ¹³ C-NMR-Spektrum von (+)- 187d . Gemessen bei 75 MHz und Raumtemperatur in CD ₂ Cl ₂ . ^[222]	111
Abbildung 97: ¹³ C-NMR (+)- 187d und (<i>rac</i>)- 187d (oben) und ¹ H-NMR von (tBuC ₅ H ₄) ₂ Ti(<i>rac</i> -Binolat) (<i>rac</i>)- 188d (unten)	112
Abbildung 98: Synthese und Kristallstruktur von 188d	113

Abbildung 99: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)- 187d in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % <i>Boltzmann</i> -Anteil. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen.....	114
Abbildung 100: Kristallstrukturen von (+)- 187d und (–)- 187d . ^[a] Hergestellt von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	115
Abbildung 101: Angenommener Mechanismus der Titanocendicamphersulfonatbildung.	116
Abbildung 102: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von 186d in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % <i>Boltzmann</i> -Anteil. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen. ^[213]	117
Abbildung 103: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von 189d in THF bei 298.15 K mit mehr als 3 % <i>Boltzmann</i> -Anteil. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen. ^[213]	118
Abbildung 104: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)- 190d in THF bei 298.15 K. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen. ^[213]	119
Abbildung 105: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Konformere von (+)- 191d in THF bei 298.15 K. Angegeben sind die <i>Gibbs</i> -Energien und <i>Boltzmann</i> -Gewichtungen. ^[213]	120
Abbildung 106: Von <i>Hilche</i> berechnete Intermediate mittels <i>ORCA</i> und Energien mittels <i>ENSO</i> in THF bei 298.15 K. Übergangszustand von (+)- 187d zu (+)- 187d' über (+)- 193d ermittelt durch r ² SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch BP86-D3[CPCM]/def2-TZVP. (+)- 187d zu (+)- 187d' über (+)- 193d ermittelt durch r ² SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. Die Übergangszustände für den direkten Weg (+)- 191d zu (+)- 191d' und (+)- 191d über (+)- 192d zu (+)- 191d' wurden durch r ² SCAN-3c-libxc-D4[COSMO(THF)]/def2-mTZVP ermittelt. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. (+)- 191d zu (+)- 187d oder (+)- 191d' zu (+)- 187d' ermittelt durch PBEh-3c-D3/def2-mSVP und verfeinert mit PBEh-3c-D3[COSMO(THF)]/def2-mSVP. Die vorangegangene Reaktionsweganalyse erfolgte durch GFN2-xTB[ALPB]. Zur Übersicht ist das CSA-Anion weggelassen worden. ^[213]	121
Abbildung 107: Alle in Kooperation mit <i>Weißbarth</i> und <i>Lang</i> hergestellten Titanocendicamphersulfonate. (+) und (–) beziehen sich auf das eingesetzte CSA Enantiomer. ^[a] Hergestellt von <i>Weißbarth</i> . ^[222] ^[b] Hergestellt von <i>Lang</i> . ^[224]	123
Abbildung 108: Kristallstrukturen der Enantiomere von 187j und 187h sowie (–)- 187e . ^[a] Struktur erhalten von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	125
Abbildung 109: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Diastereomere von (+)- 187h /(+)- 187h' und die Übergangsstruktur (+)- 193h in THF bei 298.15 K. Angegeben ist die <i>Gibbs</i> -Energien. Strukturen stammen aus einer manuellen Rechnung. Präoptimierung der Geometrie	

durch GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie BP97-3c[DCOSMO-RS(THF)]/DEF2-mTZVP; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G _{solv} : COSMO-RS. ^[213]	127
Abbildung 110: Kristallstrukturen der gemischten Titanocendicamphersulfonate(+)- 186a . ^[a] Kristall erhalten von <i>Lang</i> . ^[224]	128
Abbildung 111: Von <i>Hilche</i> durchgeführte Rechnungen der Diastereomere von (-)- 195b /(-)- 195b' in THF bei 298.15 K. Angegeben ist die <i>Gibbs</i> -Energien. Strukturen stammen aus einer manuellen Rechnung. Eingesetzte Funktionale: Präoptimierung der Geometrie durch 52GFN2-xTB [GBSA]; Geometrie BP97-3c-[DCOSMO-RS(THF)]/def2-TZVP; Single-point-Energien: PW6B95-D3/def2-TZVPP; RRHO: GFN2-xTB; G _{solv} : COSMO-RS. ^[213]	129
Abbildung 112: Syntheseroute der einheitlich substituierten Titanocendichloride 154 (oben) und über diese Route synthetisierte Titanocene (unten). ^[a] Hergestellt von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	130
Abbildung 113: Synthese der Fulvene 197c,e,g,j . ^[225]	131
Abbildung 114: Synthese der reduzierten Fulvene 198c,e,g und j . ^[a] Hergestellt von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	131
Abbildung 115: Methylierung von 197e zu 198f .	132
Abbildung 116: Synthese der einheitlich substituierten Titanocene. ^[a] Hergestellt von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	132
Abbildung 117: Kristallstrukturen von 177e und 177j . ^[a] Struktur erhalten von <i>Weißbarth</i> . ^[222]	133
Abbildung 118: Methylierung mit anschließender Metallierung zur Synthese von 177d .	133
Abbildung 119: Syntheseroute der unterschiedlich substituierten Titanocendichloride (oben) und über die Route synthetisierte Titanocene (unten). ^[a] Hergestellt von <i>Lang</i> . ^[224]	134
Abbildung 120: Von <i>Lang</i> durchgeführte Synthese des <i>t</i> Butyl-substituierten Halbsandwichkomplexes 200d . ^[224]	135
Abbildung 121: Von <i>Lang</i> durchgeführte Synthese der unterschiedlich substituierten Titanocendichloride 201b und 201c . ^[224]	135
Abbildung 122: Synthese des Allyl- und <i>t</i> Butyl-substituierten Titanocendichlorids 186a .	136
Abbildung 123: Katalysezyklus der titanocenkatalysierten Hydrosilylierung nach <i>Gansäuer et al.</i> . ^[226]	137
Abbildung 124: „Allyl- und Benzylaktivierung“ zur Erzeugung von Cp ₂ Ti(III)H. ^[232]	138
Abbildung 125: Beispielreaktion der titanocenkataysierten Hydrosilylierung nach „Allylaktivierung“. ^[226]	138
Abbildung 126: Beispielreaktion der titanocenkataysierten Hydrosilylierung mit „Benzylaktivierung“ und PMHS. ^[227]	139
Abbildung 127: Das Tensid Natriumlaurylethersulfat 209 mit Dodecanol Fettkoholuntereinheit (blau). ^[234]	140
Abbildung 128: Cp ₂ Ti(III)Cl-katalysierte Dodecenoxidöffnung. ^[235]	140

Abbildung 129: Von <i>Klare</i> optimierte Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung von 210 . ^[230]	141
Abbildung 130: Angenommene intramolekulare Koordination von einem oder zweier Siliciumzentren der Liganden zur Unterdrückung der Nukleophilie des Titanocenhydrids (213).....	142
Abbildung 131: Synthese von 196a nach <i>Moïse et al.</i> . ^[236]	143
Abbildung 132: Silyl-Titanocene mit unterschiedlicher Bindungssituation.....	143
Abbildung 133: Synthese des monosubstituierten Titanocendichlorid 215a	144
Abbildung 134: Kristallstruktur von 215a	144
Abbildung 135: Synthese des <i>ansa</i> -Titanocens 216a . ^[237]	145
Abbildung 136: Synthese von 217a . ^[238]	145
Abbildung 137: Synthese der Silyl-substituierten Cyclopentadiene. ^[240]	147
Abbildung 138: Synthese der Silyl-substituierten Titanocene mit unterschiedlich sterischen Ansprüchen. ^[236]	147
Abbildung 139: Kristallstrukturen von 196b und 196f	148
Abbildung 140: Synthese des <i>para</i> -fluorsubstituierte Triphenylsilylchlorid 220g nach <i>Beyer et al.</i> . ^[a] Verunreinigt mit Bis(4-fluorophenyl) und <i>para</i> -fluorsubstituiertem Tetraphenylsilan. ^[242]	150
Abbildung 141: Synthese des Vorläufers 221g nach <i>Steed et al.</i> . ^[243]	150
Abbildung 142: Alternative Synthese von 220g	151
Abbildung 143: Mechanismus der photochemischen Chlorierung nach <i>Fang et al.</i> . ^[247]	152
Abbildung 144: Photochemische Chlorierung von 221g nach <i>Fang et al.</i> . ^[247]	153
Abbildung 145: Synthese des Regioisomerengemisches 214j . ^[248]	153
Abbildung 146: Verbesserte Silylsubstitution des Cyclopentadien zu 214g . ^[249]	154
Abbildung 147: Synthese von 196g	154
Abbildung 148: Synthese der Silylchloride 220h-k durchführt von <i>Höthker</i> . ^[250,251]	155
Abbildung 149: Synthese des Regioisomerengemisches 214h-k durchführt von <i>Höthker</i> . ^[250,251]	156
Abbildung 150: Synthese der Titanocene 196h-k . ^[a] Hergestellt von <i>Höthker</i> . ^[252]	156
Abbildung 151: Route zur Synthese von 214l . ^[252–254]	158
Abbildung 152: Synthese von 196l . ^[252]	158
Abbildung 153: In Kooperation mit <i>Höthker</i> synthetisierte und getestete Titanocene. ^[a] Hergestellt von <i>Höthker</i> . ^[250]	160
Abbildung 154: Vergleich der bisherigen mit den neuen photochemischen Bedingungen. ^[139]	162
Abbildung 155: Desymmetrisierung durch Chloridsubstitution durch enantiomerenreine Camphersulfonsäure.	163

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 156: Kristallstrukturen beider Enantiomere der Cycloheptyl-substituierten Titanocendicamphersulfonsäuren.....	164
Abbildung 157: Silyl-substituierte Titanocendichloride in der selektiven titanocen-katalysierten Hydrosilylierung von 1-Dodecenoxid zu 1-Dodecanol.....	164

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Routen zur Synthese von (+)-Tolterodin. ^[23]	12
Tabelle 2: S _R Ar unter verschiedenen Bedingungen. ^[105]	32
Tabelle 3: Titanocen(IV)-Sulfonate und die elektrochemischen Potentiale der Zink-reduzierten Lösungen gemessen gegen Fc/Fc ⁺ . ^[107]	34
Tabelle 4: Desymmetrisierung von 66 durch verschieden Titanocenkomplexe. ^[112]	35
Tabelle 5: Parallele Racematspaltung und regiodivergente Epoxidöffnung. ^[121,125]	38
Tabelle 6: Synthese der <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Produkte von <i>syn</i> - 80 und <i>anti</i> - 81 in der REO. ^[139]	44
Tabelle 7: Ergebnisse der REO mit OPR-Katalysator.	57
Tabelle 8: Ergebnisse der REO mit OPR-Katalysator.	65
Tabelle 9: Screeningbedingungen für die REO mit <i>Kagan</i> als PR-Katalysator. ^[184]	67
Tabelle 10: Durchgeführte REO mit Sulfonamid-F ₂ bei 45 °C.	71
Tabelle 11: Durchgeführte REO bei 60 °C und Sulfonamid-H ₂	76
Tabelle 12: Schützung der β -Epoxyalkohole mit Silylgruppen	85
Tabelle 13: Besten Ergebnisse des Screenings von 196a , 215-217a	146
Tabelle 14: Besten Ergebnisse des Screenings von 196b-e	149
Tabelle 15: Hydrosilylierung von 196g.	155
Tabelle 16: Besten Ergebnisse des Screenings von 196h-k.	157
Tabelle 17: Hydrosilylierung von 196l	159

12 Literaturverzeichnis

- [1] Charles E. Mortimer, Ulrich Müller, *Chemie*, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2010**.
- [2] F. Wöhler, *Ann. Phys. Chem.* **1828**, 88, 253–256.
- [3] S. Esteban, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 1201.
- [4] K.-H. Hellwich, *Stereochemie. Grundbegriffe*, 2. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [5] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 385–415; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413–447.
- [6] G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander *Römpf encyclopedia*, Thieme, Stuttgart, New York, **2000**.
- [7] L. A. Nguyen, H. He, C. Pham-Huy, *Int. J. Biomed. Sci.* **2006**, 2, 85–100.
- [8] H. Cheng, J. D. Rogers, J. L. Demetriades, S. D. Holland, J. R. Seibold, E. Depuy, *Pharm. Res.* **1994**, 11, 824–830.
- [9] K. P. Stock, G. Geisslinger, D. Loew, W. S. Beck, G. L. Bach, K. Brune, *Rheumatol. Int.* **1991**, 11, 199–202.
- [10] P. Wyatt, S. G. Warren, *Organic synthesis. Strategy and control*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [11] G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander *Carotenoids, Vol. 2*, Birkhäuser Basel, Basel, **1996**.
- [12] R. A. Aitken, S. N. Kilényi, *Asymmetric synthesis*, Blackie Academic & Professional, London, **1995**.
- [13] A. M. Szpilman, E. E. Korshin, H. Rozenberg, M. D. Bachi, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3618–3632.
- [14] Z. G. Brill, M. L. Condakes, C. P. Ting, T. J. Maimone, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 11753–11795.
- [15] N. Fujii, T. Takata, N. Fujii, K. Aki, H. Sakaue, *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.* **2018**, 1866, 840–847.
- [16] A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, L. McKinstry, D. J. Kopecky, J. L. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6496–6511.
- [17] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 686–694.
- [18] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301–312.
- [19] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2395–2396.
- [20] NobelPrize.org, "The Nobel Prize in Chemistry 2021", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/press-release/>, Zugegriffen: 03. März 2022.
- [21] Y. Kumar, M. Prasad, S. Misra, WO 2003014060, **2003**.
- [22] P. G. Andersson, H. E. Schink, K. Österlund, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8067–8070.

- [23] J. J. Song, R. P. Frutos, T. Tampone, C. H. Senanayake, D. Krishnamurthy in *Comprehensive chirality*, v. 1 (Hrsg.: Erick M. Carreira and Hisashi Yamamoto), Elsevier, Amsterdam, **2012**.
- [24] G. Chen, N. Tokunaga, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, 7, 2285–2288.
- [25] M. C. Noe, M. A. Letavic, S. L. Snow in *Organic Reactions* (Hrsg.: S. W. McCombie), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**.
- [26] Z. Zhang, N. A. Butt, W. Zhang, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14769–14827.
- [27] J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1713–1760.
- [28] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112.
- [29] P. Etayo, A. Vidal-Ferran, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 728–754.
- [30] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3029–3070.
- [31] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 79–92; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 83–98.
- [32] Q.-H. Xia, H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, K.-X. Su, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1603–1662.
- [33] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801–2803.
- [34] Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11224–11235.
- [35] A. H. Cherney, N. T. Kadunce, S. E. Reisman, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9587–9652.
- [36] S. Y. Shim, D. H. Ryu, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2349–2360.
- [37] S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1069–1094.
- [38] D. Enders, U. Reinhold, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 1895–1946.
- [39] R. Bloch, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1407–1438.
- [40] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 833–856.
- [41] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 49–69; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 34–55.
- [42] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**.
- [43] D. D. Ford, L. P. C. Nielsen, S. J. Zuend, C. B. Musgrave, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15595–15608.
- [44] M. Tokunaga, J. F. Larrow, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, 277, 936–938.
- [45] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856–5858.
- [46] R. Noyori, M. Tokunaga, M. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 36–55.
- [47] E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3974–4001; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4040–4069.
- [48] J. R. Dehli, V. Gotor, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 365–370.
- [49] H. B. Kagan, *Tetrahedron* **2001**, 57, 2449–2468.

- [50] N. Funken, Y.-Q. Zhang, A. Gansäuer, *Chemistry* **2017**, *23*, 19–32.
- [51] M. S. Visser, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4383–4394.
- [52] J. Eames, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 885–888; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 913–916.
- [53] M. Mulzer, W. C. Ellis, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1928–1933.
- [54] M. Mulzer, G. W. Coates, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11851–11862.
- [55] M. Mulzer, B. T. Whiting, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10930–10933.
- [56] H. Weißbarth, F. Mühlhaus, A. Gansäuer, *Synthesis* **2020**, *52*, 2940–2947.
- [57] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986–997.
- [58] S. Z. Zard, *Radical reactions in organic synthesis*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2003**.
- [59] A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58–102; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 58–106.
- [60] A. Luedtke, K. Meng, J. W. Timberlake, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4255–4258.
- [61] J. M. Kanabus-Kaminska, B. C. Gilbert, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3311–3314.
- [62] C. Chatgililoglu, A. Studer *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology and materials*, Wiley, Chichester, **2012**.
- [63] A. Gansäuer, A. Barchuk, *Radicals in synthesis*. Radicals in Synthesis, Springer, Berlin, **2006**.
- [64] M. B. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry. Reactions, mechanisms, and structure*, 6. Aufl., Wiley, New York, Weinheim, **2007**.
- [65] C. P. Jasperse, D. P. Curran, T. L. Fevig, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1237–1286.
- [66] IFA GESTIS-Stoffdatenbank, "Tributylstannan", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/data?name=490279>, Zugegriffen: 07. April 2022.
- [67] G. J. Rowlands, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2011**, *107*, 19.
- [68] R. J. Lewis, *Sax's dangerous properties of industrial materials*, 12. Aufl., Wiley, Hoboken, N. J., **2012**.
- [69] A. D'Annibale, A. Pesce, S. Resta, C. Trogolo, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1829–1832.
- [70] B. B. Snider, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 339–364.
- [71] E.-A. I. Heiba, R. M. Dessau, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 524–527.
- [72] A. Citterio, A. Cerati, R. Sebastiano, C. Finzi, R. Santi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1289–1292.
- [73] F. Minisci, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 165–171.
- [74] R. A. Sheldon, J. K. Kochi in *Organic Reactions* (Hrsg.: S. W. McCombie), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2004**, S. 279–421.
- [75] A. Gansäuer, S. Hildebrandt in *Topics in Heterocyclic Chemistry* (Hrsg.: Y. Landais), Springer International Publishing, Cham, **2018**, S. 253–283.
- [76] J. Inanaga, O. Ujikawa, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1737–1740.

- [77] J. Inanaga, J. Katsuki, O. Ujikawa, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4921–4924.
- [78] P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2693–2698.
- [79] S. Hoz, *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 2680–2691.
- [80] K. C. Nicolaou, S. P. Ellery, J. S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7140–7165; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7276–7301.
- [81] D. J. Edmonds, D. Johnston, D. J. Procter, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3371–3404.
- [82] IFA GESTIS-Stoffdatenbank, "Hexamethylphosphorsäuretriamid", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/data?name=034040>, Zugriffen: 08. April 2022.
- [83] David J Procter, Robert A Flowers, Troels Skrydstrup, *Organic Synthesis using Samarium Diiodide*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [84] K. Mikami, M. Yamaoka, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4501–4504.
- [85] A. Gansäuer, *Chem. Commun.* **1997**, 457–458.
- [86] N. Kern, M. P. Plesniak, J. J. W. McDouall, D. J. Procter, *Nat. Chem.* **2017**, 9, 1198–1204.
- [87] D. Riber, R. Hazell, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5382–5390.
- [88] G. Jantsch, N. Skalla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, 193, 391–405.
- [89] R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11666–11667.
- [90] H.-M. Huang, J. J. W. McDouall, D. J. Procter, *Nat. Catal.* **2019**, 2, 211–218.
- [91] W. M. Haynes *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, **2004**.
- [92] E. Wiberg, N. Wiberg, G. Fischer, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [93] M. Manßen, L. L. Schafer, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 6947–6994.
- [94] T. Colacot *Catalysis Series*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2014**.
- [95] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 857–875; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 869–887.
- [96] I. D. Williams, S. F. Pedersen, K. B. Sharpless, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6430–6431.
- [97] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974–5976.
- [98] K. Daasbjerg, H. Svith, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2041–2044; *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2095–2044.
- [99] R. J. Enemaerke, J. Larsen, T. Skrydstrup, K. Daasbjerg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7853–7864.
- [100] T. V. RajanBabu, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4525–4527.
- [101] W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8561–8562.
- [102] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.

- [103] A. Gansäuer, A. Barchuk, F. Keller, M. Schmitt, S. Grimme, M. Gerenkamp, C. Mück-Lichtenfeld, K. Daasbjerg, H. Svith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1359–1371.
- [104] A. Gansäuer, S. Narayan, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 465.
- [105] A. Gansäuer, M. Behlendorf, D. von Laufenberg, A. Fleckhaus, C. Kube, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4739–4742; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4819–4823.
- [106] A. Gansäuer, C. Kube, K. Daasbjerg, R. Sure, S. Grimme, G. D. Fianu, D. V. Sadasivam, R. A. Flowers, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1663–1671.
- [107] R. B. Richrath, T. Olyschläger, S. Hildebrandt, D. G. Enny, G. D. Fianu, R. A. Flowers, A. Gansäuer, *Chemistry* **2018**, *24*, 6371–6379.
- [108] B. G. Conway, M. D. Rausch, *Organometallics* **1985**, *4*, 688–693.
- [109] R. N. Grimes *Inorganic Syntheses*, Wiley, New York, **1992**.
- [110] A. Michelmann, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [111] A. Gansäuer, S. Hildebrandt, A. Michelmann, T. Dahmen, D. von Laufenberg, C. Kube, G. D. Fianu, R. A. Flowers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7003–7006; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7109–7112.
- [112] A. Gansäuer, H. Bluhm, T. Lauterbach, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 785–787.
- [113] F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.
- [114] R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 883–892.
- [115] E. Cesarotti, H. B. Kagan, R. Goddard, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 297–309.
- [116] X. Verdaguer, U. E. W. Lange, M. T. Reding, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6784–6785.
- [117] J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5640–5644.
- [118] J. Streuff, M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661–8664; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8789–8792.
- [119] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908–6909.
- [120] A. Gansäuer, *Synlett* **2020**, *32*, 447–456.
- [121] A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Keller, P. Karbaum, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8084–8090.
- [122] A. Gansäuer, T. Lauterbach, H. Bluhm, M. Noltemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2909–2910; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3112–3114.
- [123] A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, M. Keller, *Organometallics* **2001**, *20*, 914–919.
- [124] A. Gansäuer, H. Bluhm, B. Rinker, S. Narayan, M. Schick, T. Lauterbach, M. Pierobon, *Chemistry* **2003**, *9*, 531–542.
- [125] A. Gansäuer, C.-A. Fan, F. Keller, J. Keil, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3484–3485.

- [126] M. D. Burke, S. L. Schreiber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46–58; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 48–60.
- [127] S. E. Bode, M. Wolberg, M. Müller, *Synthesis* **2006**, *2006*, 557–588.
- [128] K. C. Nicolaou, R. A. Daines, J. Uenishi, W. S. Li, D. P. Papahatjis, T. K. Chakraborty, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4672–4685.
- [129] P. Jones, S. Kafonek, I. Laurora, D. Hunninghake, *Am. J. Cardiol.* **1998**, *81*, 582–587.
- [130] E. M. O'Shaughnessy, C. A. Lyman, T. J. Walsh in *Antimicrobial Drug Resistance* (Hrsg.: D. L. Mayers), Humana Press, Totowa, NJ, **2009**, S. 295–305.
- [131] F.D. King, A.W. Oxford, A. B. Reitz, S. L. Dax *Progress in Medicinal Chemistry*, Elsevier, **2002**.
- [132] K. Narasaka, F.-C. Pai, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2233–2238.
- [133] K.-M. Chen, G. E. Hardtmann, K. Prasad, O. Repič, M. J. Shapiro, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 155–158.
- [134] D. A. Evans, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6447–6449.
- [135] I. Paterson, L. J. Gibson, S. B. J. Kan, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5530–5533.
- [136] M. Kretschmer, M. Dieckmann, P. Li, S. Rudolph, D. Herkommer, J. Troendlin, D. Menche, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15993–16018.
- [137] S. Spindler, L. M. Wingen, M. Schönenbroicher, M. Seul, M. Adamek, S. Essig, M. Kurz, N. Ziemert, D. Menche, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1175–1180.
- [138] S. Masamune, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1587–1596.
- [139] N. Funken, F. Mühlhaus, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12030–12034; *Angew. Chem.*, **2016**, *128*, 12209–12213.
- [140] A. Albini, M. Fagnoni, *Green Chem.* **2004**, *6*, 1.
- [141] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926.
- [142] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [143] Y. Cheng, J. Yang, Y. Qu, P. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 98–101.
- [144] S. Maity, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9562–9566; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9700–9704.
- [145] C. Pac, M. Ihama, M. Yasuda, Y. Miyauchi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6495–6497.
- [146] L. Furst, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9655–9659; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9829.
- [147] J. W. Tucker, J. M. R. Narayanam, S. W. Krabbe, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 368–371.
- [148] J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.

- [149] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854–859.
- [150] J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604–14605.
- [151] E. L. Tyson, E. P. Farney, T. P. Yoon, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1110–1113.
- [152] S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19350–19353.
- [153] J. Du, K. L. Skubi, D. M. Schultz, T. P. Yoon, *Science* **2014**, *344*, 392–396.
- [154] A. McNally, C. K. Prier, D. W. C. MacMillan, *Science* **2011**, *334*, 1114–1117.
- [155] S. B. Lang, K. M. O'Nele, J. T. Douglas, J. A. Tunge, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18589–18593.
- [156] D. Kalyani, K. B. McMurtrey, S. R. Neufeldt, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18566–18569.
- [157] J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, *Science* **2014**, *345*, 433–436.
- [158] A. Noble, S. J. McCarver, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 624–627.
- [159] M. S. Oderinde, A. Varela-Alvarez, B. Aquila, D. W. Robbins, J. W. Johannes, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 7642–7651.
- [160] S. H. Lau, M. A. Borden, T. J. Steiman, L. S. Wang, M. Parasram, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15873–15881.
- [161] A. Lipp, S. O. Badir, G. A. Molander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 1714–1726; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 1738–1750.
- [162] Y. Ye, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9034–9037.
- [163] Z. Zhang, R. B. Richrath, A. Gansäuer, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3208–3212.
- [164] J. W. Kenney, D. R. Boone, D. R. Striplin, Y. H. Chen, K. B. Hamar, *Organometallics* **1993**, *12*, 3671–3676.
- [165] R. W. Harrigan, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 79–85.
- [166] Z.-T. Tsai, C. H. Brubaker, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *166*, 199–210.
- [167] Z. Zhang, T. Hilche, D. Slak, N. R. Rietdijk, U. N. Oloyede, R. A. Flowers, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9355–9359; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 9441–9445.
- [168] Z. Zhang, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2020**.
- [169] P. A. Baguley, J. C. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3072–3082; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3272–3283.
- [170] W. Russell Bowman, S. L. Krintel, M. B. Schilling, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 585–592.
- [171] A. Studer, S. Amrein, *Synthesis* **2002**, *2002*, 835–849.
- [172] J. Luo, J. Zhang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14302–14303.
- [173] Z. Zhang, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2021**.
- [174] D. Slak, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [175] B. C. Ranu, S. Bhar, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 371–409.
- [176] N. Funken, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.

- [177] D. Schmauch, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [178] M. Einig, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [179] R. D. Crouch, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2265–2279.
- [180] P. Karbaum, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2014**.
- [181] F. Mühlhaus, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [182] F. Mühlhaus, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2015**.
- [183] M. Adamietz, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [184] Z. Zhang, D. Slak, T. Krebs, M. Leuschner, E. Kuchuk, U. N. Oloyede, J. B. Stückrath, S. Grimme, R. A. Flowers II, A. Gansäuer, *Manuskript in Bearbeitung*.
- [185] P. A. Gale, N. Busschaert, C. J. E. Haynes, L. E. Karagiannidis, I. L. Kirby, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 205–241.
- [186] T. Hilche, P. H. Reinsberg, S. Klare, T. Liedtke, L. Schäfer, A. Gansäuer, *Chemistry* **2021**, *27*, 4903–4912.
- [187] Z. You, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 547–550; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 555–558.
- [188] D. E. White, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14*, 3633–3638.
- [189] S. E. Schaus, B. D. Brandes, J. F. Larrow, M. Tokunaga, K. B. Hansen, A. E. Gould, M. E. Furrow, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1307–1315.
- [190] C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 553–554.
- [191] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136–6137.
- [192] E. D. Mihelich, K. Daniels, D. J. Eickhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7690–7692.
- [193] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 574–578.
- [194] A. Gansäuer, S. Narayan, N. Schiffer-Ndene, H. Bluhm, J. E. Oltra, J. M. Cuerva, A. Rosales, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2327–2331.
- [195] G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281–4284.
- [196] Y. Qian, J. Huang, M. D. Bala, B. Lian, H. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2633–2690.
- [197] C. Moise, J. C. Leblanc, J. Tirouflet, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6272–6274.
- [198] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [199] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691–1693.
- [200] A. H. Hoveyda, J. P. Morken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1262–1284.
- [201] S. Collins, B. A. Kuntz, Y. Hong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4154–4158.
- [202] M. A. Bau, S. Wiesler, S. L. Younas, J. Streuff, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 10531–10545.

- [203] S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 21–29.
- [204] A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, 11, 1869–1876.
- [205] A. Schäfer, E. Karl, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 87–99.
- [206] S. Wiesler, M. A. Bau, S. L. Younas, H.-T. Luu, D. Kratzert, J. Streuff, *Chemistry* **2018**, 24, 16532–16536.
- [207] B. Chin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5650–5651.
- [208] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 268, 149–154.
- [209] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, *Acta Crystallogr. C* **1985**, 41, 1045–1047.
- [210] J. L. Petersen, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6422–6433.
- [211] Q. Huang, Y. Qian, Y. Tang, S. Chen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 179–185.
- [212] H.-M. Huang, M. H. Garduño-Castro, C. Morrill, D. J. Procter, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 4626–4638.
- [213] T. Hilche, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [214] T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 383.
- [215] M. T. Reetz, J. Rudolph, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4494–4495.
- [216] S. Mayer, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4193–4195.
- [217] G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, 317, 496–499.
- [218] M. Barbazanges, M. Augé, J. Moussa, H. Amouri, C. Aubert, C. Desmarets, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, C. Ollivier, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 13789–13794.
- [219] S. Mukherjee, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11336–11337.
- [220] S. Liao, B. List, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354, 2363–2367.
- [221] S. Liao, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 628–631; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 638–641.
- [222] H. Weißbarth, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2021**.
- [223] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. A* **1983**, 39, 876–881.
- [224] F. Lang, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2021**.
- [225] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849–1853.
- [226] D. S. G. Henriques, K. Zimmer, S. Klare, A. Meyer, E. Rojo-Wiechel, M. Bauer, R. Sure, S. Grimme, O. Schiemann, R. A. Flowers et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, 55, 7671–7675.
- [227] J. H. Schacht, S. Wu, S. Klare, S. Höthker, N. Schmickler, A. Gansäuer, *ChemCatChem* **2022**, e202200852.
- [228] M. F. Lappert, A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1314–1320.

- [229] E. Samuel, J. F. Harrod, D. Gourier, Y. Dromzee, F. Robert, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3252–3259.
- [230] S. Klare, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2019**.
- [231] K. Zimmer, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2016**.
- [232] D. S. G. Henriques, E. Rojo-Wiechel, S. Klare, R. Mika, S. Höthker, J. H. Schacht, N. Schmickler, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202114198; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202114198.
- [233] H. A. Martin, F. Jellinek, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 115–128.
- [234] A. Behr, T. Seidensticker, *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2018**.
- [235] A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849–12859.
- [236] J. Martin, M. Fauconet, C. Moïse, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 87–99.
- [237] H. Lang, D. Seyferth, *Organometallics* **1991**, *10*, 347–349.
- [238] K. Rudolf, D. Robinette, T. Koenig, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 641–647.
- [239] J. H. Schacht, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [240] W. A. Herrmann, A. Salzer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, 1. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [241] F. A. Carey, R. J. Sunberg, *Advanced Organic Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **2002**.
- [242] C. Beyer, U. Böhme, C. Pietzsch, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *654*, 187–201.
- [243] P. D. Prince, M. J. Bearpark, G. S. McGrady, J. W. Steed, *Dalton Trans.* **2008**, 271–282.
- [244] V. Pongkittiphan, E. A. Theodorakis, W. Chavasiri, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5080–5082.
- [245] R. K. Akhiani, M. I. Moore, J. G. Pribyl, S. L. Wiskur, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2384–2396.
- [246] L. P. Stepovik, M. V. Gulenova, I. M. Martynova, N. S. Skvortsov, V. K. Cherkasov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75*, 1098–1107.
- [247] X. Fan, P. Xiao, Z. Jiao, T. Yang, X. Dai, W. Xu, J. Da Tan, G. Cui, H. Su, W. Fang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12580–12584; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12710–12714.
- [248] F. Allais, R. Angelaud, B. Camuzat-Dedenis, K. Julienne, Y. Landais, *European J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 1069–1073.
- [249] K. Yoshihisa, K. Koji and N. Masatoshi, EP0617044B1, **1994**.
- [250] S. Höthker, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [251] A. Deally, F. Hackenberg, G. Lally, H. Müller-Bunz, M. Tacke, *Organometallics* **2012**, *31*, 5782–5790.

- [252] S. Höthker, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, **2022**.
- [253] D. L. Warner, A. M. Hibberd, M. Kalman, A. Klapars, E. Vedejs, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8519–8522.
- [254] A. R. Bassindale, T. Stout, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, C1–C3.
- [255] D. Hartmann, M. Schädler, L. Greb, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7379–7388.
- [256] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509–510.
- [257] D. A. L. Otte, D. E. Borchmann, C. Lin, M. Weck, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1566–1569.
- [258] M. N. B. Omar, R. J. Hamilton, H. A. Moynihan, *Arkivoc* **2003**, *2003*, 190–199.
- [259] K. Tanaka, Y. Asada, Y. Hoshino, K. Honda, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 8074–8078.
- [260] J. Paradies, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 15333–15337.
- [261] M. Sai, H. Someya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2545–2547.
- [262] J. H. Davis, H.-N. Sun, D. Redfield, G. D. Stucky, *J. Magn. Reson.* **1980**, *37*, 441–448; J. Magn. Reson.
- [263] P. C. Möhring, N. Vlachakis, N. E. Grimmer, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 159–166.
- [264] R. A. Howie, G. P. McQuillan, D. W. Thompson, G. A. Lock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *303*, 213–220.
- [265] J. Cano, P. Gómez-Sal, G. Heinz, G. Martínez, P. Royo, *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *345*, 15–26.
- [266] H. Lang, E. Meichel, T. Stein, S. Back, E. Hovestreydt, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 71–78.
- [267] C. P. Raptopoulou, N. Tzavellas, N. Klouras, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1387–1391.

13 Kurzzusammenfassung

Stichworte: Photochemie, Regioselektivität, Stereoselektivität, enantiomerenreine Titanocene, Katalyse

Diese Arbeit beschäftigt sich mit drei verschiedenen Aspekten, die die Modifikation von Anwendungen, stereochemischen Aspekten und Selektivitätseigenschaften von Titanocenen behandeln. Im ersten Teil der Dissertation geht es um photochemisch aktivierte enantiomerenreine Titanocene sowie der Substratsynthese. Basierend auf der Entdeckung der photochemischen Aktivierung von Titanocenen ist dieses System auf die regiodivergente und diastereodivergente Epoxidöffnung durch das chirale *Kagan*-Titanocen angewendet worden. Die photochemische Aktivierung kann dabei über einen Photokatalysator oder den *Kagan*-Komplex selbst erfolgen. Diese Systeme ermöglichen Zugang zu enantio- und diastereomerenreinen 1,3- und 1,4-funktionalisierten (Di)alkohol Motiven. Diese neuen Bedingungen tolerieren erstmalig Silylschutzgruppen, welche unter den bisherigen Bedingungen nicht zugänglich waren und vermeiden den Einsatz von giftigen und überstöchiometrisch eingesetzten Reagenzien.

Im zweiten Teil ist die rotatorische Dynamik um die (C₅H₄R)-Ti-Achse von substituierten Titanocenen ausgenutzt worden, um ein neues Konzept zur Synthese enantiomerenreiner Titanocen zu etablieren. Im Vergleich zu bisherigen Syntheseansätzen können achirale Titanocendichloride durch Chloridsubstitution mit der kommerziell erhältlichen enantiomerenreinen Camphersulfonsäure desymmetrisiert werden. Abhängig vom eingesetzten Sulfonsäureenantiomer wird ein enantiomerenreines planar chirales Titanocen erhalten. Durch NMR-Spektroskopie, Einkristallstrukturanalyse und DFT-Rechnungen sind die Strukturen und Strukturbildungsprozesse von synthetisierten substituierten Titanocendichloriden und -camphersulfonaten aufgeklärt und analysiert worden. Dabei sind unterschiedliche Effekte verschiedener Cp-Substituenten festgestellt und analysiert worden. Dabei wurde gefunden, dass der Substitutionsgrad des Substituenten ausschlaggebend für die absolute Konfiguration am Titanzentrum ist.

Der letzte Teil beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger Silyl-substituierter Titanocendichloride und ihrem Einsatz in der selektiven titanocenkatalysierten Hydrosilylierung von terminalen 1-Dodecenoxid zu 1-Dodecanol. Dabei wurden verschiedene Silylgruppen mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Effekten sowie veränderten Cp-Substitutionsmustern untersucht. Aus durchgeführten Screeningreaktionen sind Rückschlüsse auf die Effekte der Silylgruppen gezogen worden. Es ist festgestellt worden, dass sterisch anspruchsvolle sowie elektronenziehende Substituenten die Ausbeute und Selektivität positiv beeinflussen.

