



PHOSPHA-FERROCENDERIVATE MIT N-HETEROCYCLISCHEN DONORGRUPPEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

VORGELEGT VON

HOLGER WILLMS
AUS DÜSSELDORF

DÜSSELDORF, APRIL 2009

aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. C. Ganter
Koreferent: Prof. Dr. T. J. J. Müller
Koreferent: Prof. Dr. A. Salzer

Tag der mündlichen Prüfung: 29.04.2009

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2006 bis April 2009 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Holger Willms, Walter Frank, Christian Ganter: "Hybrid Ligands with N-Heterocyclic Carbene and Chiral Phosphaferrocene Components", *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2719–2729.

Holger Willms, Walter Frank, Christian Ganter: "Coordination Chemistry and Catalytic Application of Bidentate Phosphaferrocene-Pyrazole and -Imidazole Based P,N-Ligands", *Organometallics*, angenommen.

Für meine Eltern

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Christian Ganter für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Prof. Dr. T. J. J. Müller und Prof. Dr. A. Salzer danke ich für die Übernahme des zweiten und dritten Gutachtens.

Meinen Arbeitskollegen Markus Braun, Julia Faßbender, Dr. Stefan Faßbender, Maria Georgiou, Charlotte Gers, Björn Hildebrandt, Dr. Rebekka Loschen, Christoph Müller, Julia Nickel, Dominique Peters, Verena Schnitzler und Martin Weiler gilt mein Dank für zahllose aufbauende Diskussionen zu fachlichen und privaten Themen und für all die fröhlichen Stunden in unseren Laboratorien und Büros.

Bei Dagmar Biercher und Dorothea Grunewald bedanke ich mich für den steten Nachschub an 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd und viele kleine Hilfeleistungen.

Den Mitarbeitern der Analyseabteilungen danke ich für die Aufnahme der Spektren und Durchführung der Analysen.

Prof. Dr. Walter Frank danke ich für die Bestimmung der Kristallstrukturen.

Nadine Körber danke ich für die Durchführung der chiralen HPLC.

Bei Björn Hildebrandt und Monika Lindner bedanke ich mich herzlich für die Korrektur des Manuskriptes und ihre Verbesserungsvorschläge.

Meinen Vertiefungsstudenten danke ich für ihre zahlreichen Synthesen.

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für die freundliche Atmosphäre.

Abkürzungsverzeichnis

Ad	Adamantyl
Ar	Arylgruppe
br	breit
BuLi	Butyllithium
cod	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
dba	<i>trans,trans</i> -Dibenzylidenaceton
dd(d)	Dublett von Dubletts (von Dubletts)
de	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
DMC	Dimethylcarbonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalent(e)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethylgruppe
Ether	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen(ylgruppe)
HPLC	High Performance (Pressure) Liquid Chromatography
HV	Hochvakuum
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
m	Multiplett
M ⁺	Molpeak
mah	Maleinsäureanhydrid

MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methylgruppe
min	Minute(n)
MS	Massenspektrum
nbd	Norbornadien
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
OTf^-	Trifluormethansulfonat CF_3SO_3^- , kurz: Triflat
Pfc	(3,4-Dimethyl-)phosphaferrocen(-2-ylgruppe)
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
Py	Pyridin
Pz	Pyrazol
q	Quartett
R	beliebiger Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
t^{Bu}	<i>tertiär</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
UV	Ultraviolett
vt	virtuelles Triplett
X^-	Anion

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	4
2.1	Elektronische Differenzierung	4
2.2	Phosphaferrocen in der enantioselektiven Katalyse.....	6
2.3	N-heterocyclische Carbene – Neue Entwicklungen	8
2.4	P,N-Chelatliganden in der asymmetrischen Katalyse	12
2.5	Stickstoff-Aktivierung.....	15
2.5.1	Vom Haber-Bosch-Prozess zur ersten homogenkatalytischen Ammoniaksynthese	15
2.5.2	P,N,P-Liganden in der Aktivierung von Distickstoff	17
2.6	Pyrazol- und NHC-substituierte Phosphinoferrocene	19
2.7	Phosphaferrocenylsubstituierte NHC und Zielsetzung	23
3	Ergebnisse und Diskussion	26
3.1	Imidazolin-2-ylidene mit Phosphaferrocensubstituenten	26
3.1.1	Synthese neuer NHC-Phosphaferrocen-Hybridliganden	26
3.1.2	Koordinationschemie der Pfc-NHC-Hybridliganden.....	30
3.1.2.1	Molybdän-Komplexe	30
3.1.2.2	Ruthenium-Komplexe	36
3.1.2.3	Komplexe anderer Metalle	40
3.1.3	Pfc-NHC in der homogenen Katalyse: Suzuki-Kreuzkupplung.....	50
3.2	Pyrazol- und Imidazol-substituierte Phosphaferrocene	53
3.2.1	Synthese der P,N-Liganden	54
3.2.2	Koordinationschemie der P,N-Liganden.....	59
3.2.2.1	Molybdän-Komplexe	60
3.2.2.2	Ruthenium-Komplexe	65
3.2.2.3	Iridium-Komplexe	71
3.2.2.4	Palladium-Komplexe	74
3.2.3	Anwendung der neuen P,N-Liganden in der enantioselektiven Katalyse: Asymmetrische allylische Alkylierung	81
3.3	Umpolung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd	91
3.4	P,N,P-Liganden auf Basis von Phosphaferrocen und Pyridin	94
3.4.1	Synthese der P,N,P-Liganden.....	94
3.4.2	Koordinationschemie der P,N,P-Liganden	102
4	Zusammenfassung	107
5	Summary	112
6	Experimenteller Teil	117
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik	117
6.2	Analytik.....	117
6.3	Chemikalien	118
6.4	Allgemeine Darstellung der Carbene.....	119
6.5	Synthesen und spektroskopische Daten	120
6.5.1	Synthese der Imidazolin-2-ylidene mit Phosphaferrocensubstituenten	120
6.5.1.1	1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (43)	120

6.5.1.2	1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazoliumiodid (39)	121
6.5.1.3	1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazolin-2-yliden (41)	122
6.5.1.4	1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazoliumiodid (47)	123
6.5.1.5	<i>rac-/meso</i> -1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazoliumiodid (40)	124
6.5.1.6	<i>rac-/meso</i> -1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazolin-2-yliden (42)	125
6.5.2	Komplexe der Pfc-NHC-Hybridliganden	126
6.5.2.1	<i>cis</i> -[1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methyl]-3-methylimidazolin-2-yliden]tetracarbonylmolybdän(0) (48)	126
6.5.2.2	<i>cis</i> -[1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)ethyl]-3-methylimidazolin-2-yliden]tetracarbonylmolybdän(0) (49)	127
6.5.2.3	Chloro-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methyl]-3-methylimidazolin-2-yliden](pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II) (51)	128
6.5.2.4	[1,3-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methyl]-imidazolin-2-yliden](pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II)-chlorid (53Cl)	129
6.5.2.5	Palladium(I)-Komplex (55)	131
6.5.2.6	(η^4 -Cyclooctadien)-[1,3-bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methyl]imidazolin-2-yliden]iridium(I)-chlorid (61Cl)	132
6.5.2.7	(η^4 -Cyclooctadien)-[1,3-bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)ethyl]imidazolin-2-yliden]iridium(I)-chlorid (62Cl)	134
6.5.2.8	[1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methyl]-3-methylimidazolium]diido(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-iodid (66I)	135
6.5.3	Synthese Pyrazol- und Imidazol-substituierter Phosphaferrocene	136
6.5.3.1	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (36a)	136
6.5.3.2	1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (36b)	137
6.5.3.3	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol (36c)	138
6.5.3.4	1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]imidazol (78a)	139
6.5.3.5	1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (79a)	140
6.5.3.6	1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-hydroxyethyl]imidazol (78b)	141
6.5.3.7	1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (79b)	143
6.5.3.8	3-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)pyrazol (73a)	145
6.5.3.9	3-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (73b)	146
6.5.3.10	1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]imidazol (75)	147

6.5.3.11	1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (76).....	148
6.5.3.12	2-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (77)	149
6.5.4	Komplexe der P,N-Liganden	150
6.5.4.1	[1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]-pentacarbonylmolybdän(0) (84a) und <i>cis</i> -Bis-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]-tetracarbonylmolybdän(0) (85a).....	150
6.5.4.2	[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol]-pentacarbonylmolybdän(0) (84b) und <i>cis</i> -Bis-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol]tetracarbonylmolybdän(0) (85b)	152
6.5.4.3	<i>cis</i> -[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN]-tetracarbonylmolybdän(0) (83b).....	154
6.5.4.4	Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (91a).....	155
6.5.4.5	[1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN]-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]- (pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-triflat (92aOTf)	156
6.5.4.6	Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]- (pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (93a)	157
6.5.4.7	Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (91b)	158
6.5.4.8	[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN]-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol]- (pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-triflat (92bOTf).....	159
6.5.4.9	Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN](pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)-ruthenium(II) (93b)	160
6.5.4.10	(η ⁴ -Cyclooctadien)-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)-methylpyrazol-κN]iridium(I)-hexafluorophosphat (94aPF₆).....	161
6.5.4.11	Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN](pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-hexafluorophosphat (95aPF₆).....	162
6.5.4.12	(η ⁴ -Cyclooctadien)-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN]iridium(I)-hexafluorophosphat (94bPF₆)	163
6.5.4.13	Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN](pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-hexafluorophosphat (95bPF₆)	164
6.5.4.14	η ³ -Allyl-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN]palladium(II)-hexafluorophosphat (96aPF₆)	165
6.5.4.15	η ³ -Allyl-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN]palladium(II)-hexafluorophosphat (96bPF₆).....	166
6.5.4.16	η ³ -Allyl-[1-{(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methyl}-3,5-dimethylpyrazol-κN]palladium(II)-hexafluorophosphat (96cPF₆)....	168

6.5.4.17	η^3 -Allyl-[1-methyl-2-((3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)-methyl)imidazol- κM]palladium(II)-hexafluorophosphat (98a PF ₆)....	169
6.5.4.18	η^3 -Allyl-[1-methyl-2-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)-ethyl}imidazol- κM]palladium(II)-hexafluorophosphat (98b PF ₆).....	170
6.5.5	Umpolung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd	171
6.5.5.1	[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-triphenylphosphoniumiodid (103).....	171
6.5.5.2	<i>E/Z</i> -1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-phenylethen (106) ..	172
6.5.5.3	<i>E/Z</i> -1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-ferrocenylethen (107).....	173
6.5.6	Synthese der P,N,P-Liganden.....	175
6.5.6.1	<i>rac</i> - <i>meso</i> -2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-pyridin (22b).....	175
6.5.6.2	<i>rac</i> - <i>meso</i> -2,6-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-pyridin (22c).....	180
6.5.6.3	2-Trifluoracetyl-3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen (109a) und 2-Phenyl-3,4-dimethyl-1'-trifluoracetylphosphaferrocen (121)	182
6.5.6.4	2-(1-Hydroxy-2,2,2-trifluorethyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-1',2',3',4',5'-pentamethylphosphaferrocen (122).....	183
6.5.6.5	<i>rac</i> - <i>meso</i> -2,6-Bis-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen-2-yl)-carbonyl]pyridin (123a)	184
6.5.6.6	<i>rac</i> - <i>meso</i> -2,6-Bis-[(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)-methyl]pyridin (21a)	185
6.5.7	Komplexe der P,N,P-Liganden.....	186
6.5.7.1	[2,6-Bis-[(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl]-pyridin](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid (125aCl).....	186
6.5.7.2	[2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin]- (pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid (125bCl).....	187
6.5.7.3	[2,6-Bis-[(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl]-pyridin]chloro(triphenylphosphan)ruthenium(II)-chlorid (129aCl) ...	188
6.5.7.4	[2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin]-chloro(triphenylphosphan)ruthenium(II)-chlorid (129bCl).....	189
6.6	Katalytische Anwendungen	190
6.6.1	Suzuki-Kreuzkupplung	190
6.6.2	Asymmetrische allylische Alkylierung.....	190
6.7	Kristallstrukturdaten.....	191
7	Literaturverzeichnis	198

1 Einleitung

Der Klimawandel und steigende Preise für Rohstoffe aller Art beschäftigen die Menschheit zu Beginn des 21. Jahrhunderts. Das rasante Bevölkerungswachstum in weiten Teilen der Welt und das kräftige Wirtschaftswachstum in den Schwellenländern bewirken eine zunehmende Nachfrage nach Energieträgern und Rohstoffen, aber auch nach Nahrungsmitteln und Wasser. Dem gegenüber steht ein begrenztes Angebot an Ressourcen, Anbaufläche und Süßwasser. Ein sparsamer Umgang mit Energie und Rohstoffen ist daher notwendig, um den Ausstoß von Treibhausgasen zu senken, Konflikte zu vermeiden und zukünftigen Generationen ausreichende Mittel für einen Lebensstandard, wie wir ihn gewohnt sind, zu hinterlassen.

Neben der Entwicklung neuer Materialien und Methoden zur Umwandlung, Speicherung, Nutzung und Einsparung von Energie ist die Entwicklung effizienterer Syntheseverfahren ein wichtiger Beitrag der Chemie, die Probleme unserer Zeit zu lösen.^[1] Unter dem Aspekt eines verminderten Verbrauchs von Energie und Rohstoffen kommt der Katalyse dabei eine besondere Bedeutung zu.^[2, 3]

Unter Katalyse versteht man die Beeinflussung der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion durch die Gegenwart eines in der Reaktionsgleichung nicht auftretenden Stoffes. Da dieser Katalysator bei der Reaktion nicht verbraucht wird und den Katalysezyklus so mehrfach durchlaufen kann, genügt meist eine geringe Menge, um eine weit größere Menge des Substrates umzusetzen. Die Thermodynamik der Reaktion wird dabei nicht beeinflusst. Der Katalysator ermöglicht vielmehr neue Reaktionswege und kann die Aktivierungsenergie einer Reaktion durch Ausbildung energieärmerer Zwischenstufen herabsetzen und so nach Arrhenius die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.^[4]

Je nachdem, ob der Katalysator mit den übrigen an der Reaktion teilnehmenden Stoffen mischbar ist oder ein Zweiphasensystem vorliegt, spricht man von homogener oder heterogener Katalyse. Die heterogene Katalyse zeichnet sich vor allem durch die hohe Lebensdauer der Katalysatoren und die unproblematische Abtrennung der Produkte vom Katalysator aus. Sie findet Anwendung in

bedeutungsvollen großtechnischen Verfahren wie z. B. der Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch (s. auch Kap. 2.5.1) oder der Umsetzung von Synthesegas zu Methanol. Während die heterogene Katalyse in der Regel jedoch hohe Temperaturen und Drücke erfordert, sind mit der homogenen Katalyse vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen bei gleichzeitig hoher Aktivität und Selektivität verbunden. Den größten Vorteil der homogenen Katalyse stellt aber das Vorliegen definierter Katalysatormoleküle dar, die ein vergleichsweise einfaches mechanistisches Verständnis der Reaktion sowie eine Feinabstimmung der sterischen und elektronischen Eigenschaften des Katalysators ermöglichen.^[5] Veränderungen an den Liganden erlauben eine Optimierung des Katalysators in Bezug auf die jeweilige Reaktion und speziell das umzusetzende Substrat hinsichtlich Regio- und Stereoselektivität und damit auch eine stetige Anpassung an die marktwirtschaftlichen Erfordernisse.

Die zunehmende Nachfrage nach enantiomerenreinen Verbindungen für Pharmazie, Agrikultur und Feinchemie führt zu einer verstärkten Forschung auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse. Unter Verwendung von chiralen Liganden lässt sich metallkatalysiert gezielt das gewünschte Enantiomer einer Verbindung synthetisieren, während die Bildung des wirkungslosen oder gar schädlichen Spiegelbildes der Verbindung unterdrückt wird. Die vielfache Übertragung der Stereoinformation der zentral, planar oder axial chiralen Liganden (Abb. 1.1) auf die Substratmoleküle gestattet eine hohe Atomökonomie verglichen mit stöchiometrischen und nicht enantioselektiven Methoden. Bei der Modellierung derartiger Liganden sind sowohl sterische als auch elektronische Faktoren zu beachten. So kann der Ligand durch seine räumliche Struktur nicht nur eine bestimmte Anbindung des Substrats an das Zentralmetall begünstigen, sondern auch die elektronischen Eigenschaften des Metallfragmentes beeinflussen. Letzteres spielt vor allem bei zwei- und mehrzähligen Liganden mit unterschiedlichen Donorgruppen eine Rolle (z. B. P,N-Liganden, Kap. 2.4) und ist für die Palladium-katalysierte asymmetrische allylische Substitution gut belegt. Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Donoratome beeinflussen die gesamte elektronische Struktur des Zentralmetalls, begünstigen den Angriff des Nucleophils auf eine bestimmte Stelle des koordinierten Allylsubstrates und bewirken damit die bevorzugte Bildung eines Enantiomers (s. Kap. 2.1).

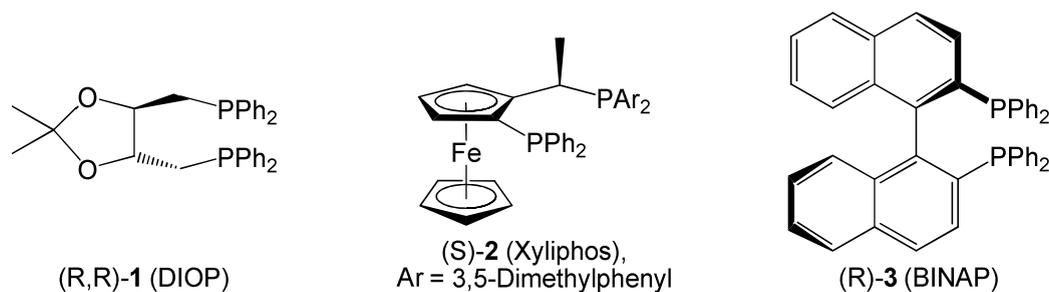


Abb. 1.1: Ausgewählte zentral (1), planar (2) und axial (3) chirale Liganden.

Wichtige homogenkatalysierte Verfahren sind die Pd-katalysierte Herstellung von Acetaldehyd nach Wacker-Höchst, die Hydroformylierung von Olefinen und die Monsanto-Essigsäureproduktion an Rh(I)-Komplexen sowie die Olefinpolymerisation an Metallocenkatalysatoren.^[5]

Meilensteine in der Entwicklung der asymmetrischen Katalyse stellen die Synthesen von L-Dopa und L-Menthol dar. Der entscheidende Schritt in der Herstellung des Antiparkinsonmittels L-Dopa bei Monsanto ist die enantioselektive Hydrierung der Enamidzwischenstufe mit Hilfe eines von Knowles entdeckten zentral chiralen Diphosphanliganden.^[6] Die Synthese von 2.000 Jahrestonnen L-Menthol der japanischen Firma Takasago wurde erst durch Verwendung des von Noyori entwickelten BINAP-Liganden **3** in einer stereoselektiven Wasserstoffwanderung möglich.^[5] Die bahnbrechenden Arbeiten von Knowles, Noyori und Sharpless auf dem Gebiet der katalytischen asymmetrischen Synthese wurden im Jahr 2001 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt.^[7]

Die Herstellung des Herbizids (S)-Metolachlor ist seit 1997 mit einer Kapazität von mehr als 10.000 Jahrestonnen die im größten Maßstab durchgeführte asymmetrische Katalyse. Schlüsselschritt ist die enantioselektive Hydrierung einer Iminzwischenstufe. Bei einem Wasserstoffdruck von 80 bar und 50 °C erreicht der aus $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ und **2** gebildete Katalysator mit einer TON von 1.000.000 einen Umsatz von mehr als 99% und einen Enantiomerenüberschuss von über 80%.^[8]

Der Umstieg auf eine „grüne Chemie“ sollte mit marktwirtschaftlichen Vorteilen für die Industrie einhergehen. Dies stellt eine Herausforderung dar, die intensive Forschung in Industrie und Universitäten erfordert.^[2] Die vorliegende Arbeit soll mit der Untersuchung neuer Phosphaferrocenderivate mit N-heterocyclischen Donorgruppen einen Beitrag zur Entwicklung leistungsfähiger Liganden leisten.

2 Stand der Forschung

2.1 Elektronische Differenzierung

Neben der Leitung des angreifenden Nucleophils durch funktionale Liganden und der Erzeugung chiraler Taschen am Katalysatorkomplex ist die elektronische Differenzierung durch verschiedene Donoratome in einer asymmetrischen räumlichen Umgebung ein häufig angewandtes Konzept, um hohe Stereoselektivitäten in der allylischen Substitution zu erzielen.^[9, 10] Während sterische Faktoren des Chelatliganden über die *exo*- oder *endo*-Anordnung des Allylsubstrates am Metall-Ligand-Fragment entscheiden, ist der stereoselektive Angriff des Nucleophils auf eines der terminalen Allylkohlenstoffatome eine Folge der von unterschiedlichen Donorgruppen am Metallfragment induzierten elektronischen Asymmetrie (Abb. 2.1). Zahlreiche Veröffentlichungen belegen dabei die sogenannte „*trans*-Regel“, wonach der Angriff stets *trans* zum stärkeren π -Akzeptor stattfindet – bei P,N-Liganden also *trans* zum Phosphor. Der P-Donor übt einen stärkeren *trans*-Einfluss aus, was sich in einer längeren Pd–C_{allyl}-Bindung und damit einer stärkeren Elektrophilie dieses Allylterminus niederschlägt.^[11]

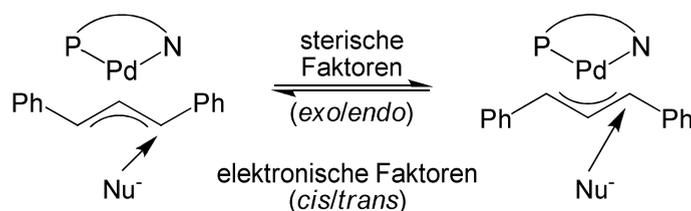


Abb. 2.1: Ursprung der Stereoselektivität bei allylischen Substitutionen.

Neuere theoretische Berechnungen haben weiterhin ergeben, dass nicht nur die durch Phosphor als π -Akzeptor und Stickstoff als σ -Donor verursachte elektronische Differenzierung über die Stereoselektivität der Reaktion entscheidet, sondern auch die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate.^[9] So fanden Goldfuss und Mitarbeiter an ihrem Modellsystem $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\text{PH}_3)(p\text{-X-Pyridin})]^+$ heraus, dass eine Nitrogruppe ($\text{X} = \text{NO}_2$) in *para*-Stellung des Pyridinliganden eine höhere Selektivität für den Angriff eines Ammoniakmoleküls auf den Allylliganden bewirkt als eine Dimethylaminogruppe ($\text{X} = \text{NMe}_2$). Da *p*-Nitropyridin aufgrund des elektronenziehenden Effektes der Nitrogruppe ein schwächerer σ -Donor als *p*-

Dimethylaminopyridin ist und die intrinsische elektronische Differenzierung im System aus P- und N-Donorliganden damit kleiner, würde man einen gegenteiligen Effekt erwarten. Tatsächlich wurde für den Katalysatorkomplex mit Nitrosubstituent ein kleinerer energetischer Vorteil des durch *trans*-Angriff gebildeten Produktkomplexes gegenüber dem durch *cis*-Angriff geformten Produktkomplex gefunden als für die analoge Dimethylaminoverbindung (Abb. 2.2.). Die größere Selektivität der allylischen Substitution ist jedoch nicht thermodynamisch, sondern kinetisch bedingt. Der Unterschied der Aktivierungsenergien der zu den beiden Produkten führenden Übergangszustände ist im Fall der Nitroverbindung ausgeprägter, weil es sich – erkennbar an der vergleichsweise langen $C_{\text{allyl}}-\text{NH}_3$ -Bindung – um einen „früheren“ Übergangszustand handelt. Damit einher geht eine kürzere Pd- C_{allyl} -Bindung und eine stärkere Wechselwirkung zwischen Pyridin und Allylligand über das Metall hinweg.

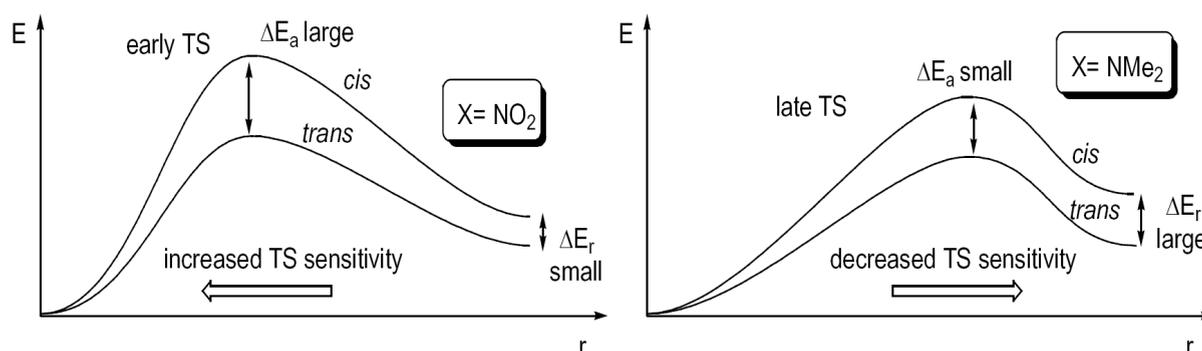


Abb. 2.2: Zusammenhang zwischen der Lage des Übergangszustandes und Effizienz der elektronischen Differenzierung nach Goldfuss.^[9]

Nach Goldfuss ist die aus einem Phosphordonor als π -Akzeptor und einem Stickstoffliganden als σ -Donor resultierende elektronische Differenzierung in einem frühen Übergangszustand also besonders wirksam im Hinblick auf eine hohe Enantioselektivität. Daher ist es – neben einer durch sterische Faktoren einzustellenden *exo*- oder *endo*-Orientierung des Allylsubstrates – wichtig, dass es sich beim Stickstoffliganden nur um einen moderaten σ -Donor handelt.^[9]

2.2 Phosphaferrocen in der enantioselektiven Katalyse

Ersetzt man im Ferrocen eine CH-Einheit durch ein isolobales Phosphoratom, so gelangt man zum Phosphaferrocen. Über das freie Elektronenpaar des sp^2 -hybridisierten Phosphoratoms kann Phosphaferrocen als 2-Elektronenligand fungieren. Es weist als Ligand starke π -Akzeptor- und nur moderate σ -Donoreigenschaften auf und verhält sich damit mehr wie ein Phosphitligand als ein Phosphan.^[12, 13] Diese elektronischen Eigenschaften sowie die planare Chiralität asymmetrisch substituierter Derivate, die Nähe der chiralen Information zum P-gebundenen Metall in seinen Komplexen und der große sterische Anspruch lassen eine besondere Eignung des Metallocenfragmentes für die asymmetrische homogene Katalyse erwarten.^[14] Tatsächlich wurden bereits einige Hybridliganden auf Phosphaferrocenbasis erfolgreich in derartigen Reaktionen eingesetzt.^[15-17] Die notwendigen enantiomerenreinen Phosphaferrocenderivate lassen sich durch Racematspaltung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** und dessen weitere Funktionalisierung erhalten.^[18] Ähnliche Verfahren wurden für Diphosphaferrocene entwickelt.^[19, 20] Auch über die Gewinnung enantiomerenreiner Phospha-^[21] und Diphosphaferrocenderivate^[22] mittels chiraler HPLC oder durch Trennung diastereomerer Komplexe und deren nachfolgende Spaltung^[23] wurde berichtet. In einer neuen Route zu enantiomerenreinen Phosphaferrocenen und -ruthenocenen werden Menthylester-substituierte Phospholidanionen mit Cp^* -Metallfragmenten umgesetzt, die resultierenden diastereomeren Metallocene säulenchromatographisch getrennt und mit $LiAlH_4$ zu den entsprechenden Alkoholen reduziert (Abb. 2.3).^[24, 25]

1998 vermeldete Fu die erstmalige Verwendung von Phosphaferrocen in der asymmetrischen Katalyse. Der Phosphaferrocenligand **5a** mit einer Phosphaneinheit als Donorsubstituent lieferte bei der Hydrierung ungesättigter Aminosäuren an Rhodium(I) Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96%.^[21] Auch zur enantioselektiven Isomerisierung von Allylalkoholen zu Aldehyden wurde das System aus P,P-Ligand **5a** und Rh(I) erfolgreich eingesetzt.^[26, 27] Die dabei erzielten Ausbeuten und Enantioselektivitäten lagen deutlich über denen des zuvor eingesetzten Rh^+ /BINAP-Katalysators.

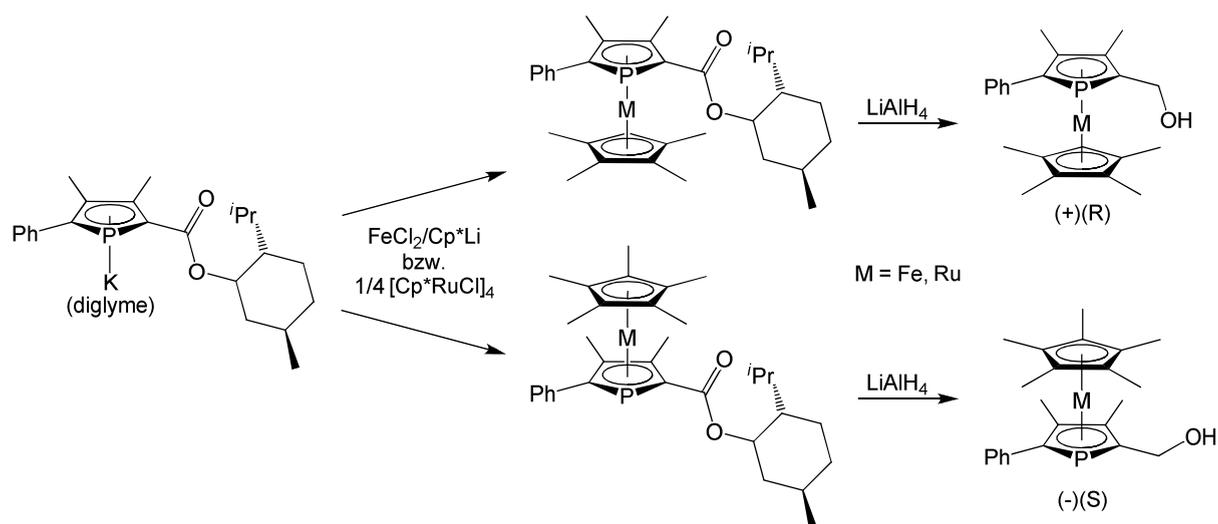


Abb. 2.3: Synthese enantiomerenreiner Phosphametalloenderivate nach Carmichael.

Ein Vergleich von Ligand **5b** mit seinem Ruthenium-Analogon in der asymmetrischen Hydrierung von *p*-substituierten Methyl-N-acetylcinnamaten an Rh(I) zeigte mit bis zu 80% ee zwar eine akzeptable Enantioselektivität für **5b**, doch erwies sich die Rutheniumverbindung sowohl in ihrer Enantioselektivität von bis zu 96% als auch in der Reaktionsgeschwindigkeit überlegen.^[25]

Bis zu 99% ee wurden von Hayashi für die Pd-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung mit dem zweifach menthylsubstituierten und damit nicht planar chiralen Liganden **6** gefunden.^[28] In der gleichen Reaktion erwiesen sich mit ee-Werten von bis zu 79 bzw. 82% auch der Bisphosphaferrocenligand **7** aus der Arbeitsgruppe Ganter^[29] sowie die von Fu untersuchten planar chiralen P,N-Chelatliganden **8** auf Basis von Phosphaferrocen und Oxazolin^[30] als erfolgreich. Der P,N-Ligand **9** enttäuschte dagegen mit ee-Werten von 11 und 19% je nach Länge der Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen.^[31]

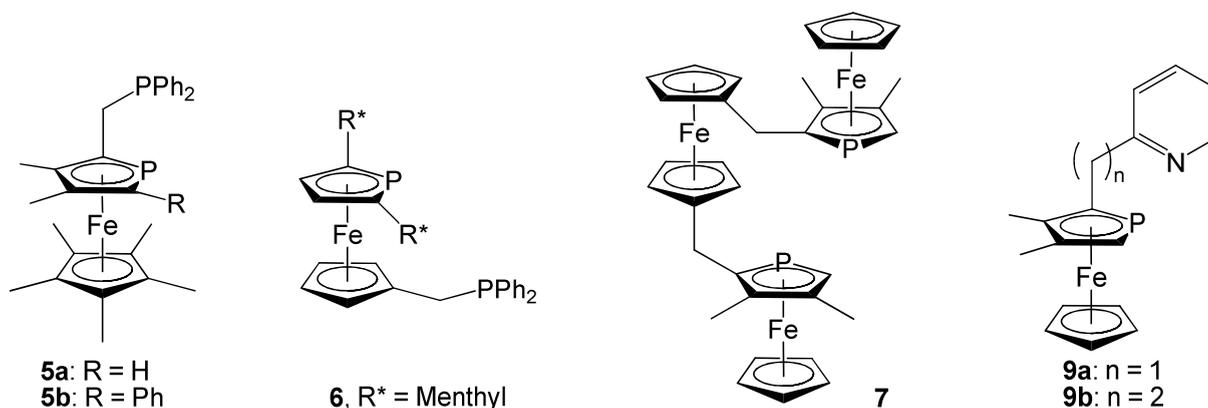


Abb. 2.4: In der asymmetrischen Katalyse erfolgreich eingesetzte (planar) chirale Phosphaferrocene.

Die Untersuchung von **8** ergab, dass die planare Chiralität der Phosphaferroceneinheit von **8** und nicht die Konfiguration am Oxazolinsubstituenten die Konfiguration des Produktes bestimmt, während bei der verwandten Phosphinoferrocenverbindung **10** die Stereochemie des Substituenten entscheidend ist. Liganden vom Typ **8** fanden außerdem Verwendung in der kupferkatalysierten enantioselektiven konjugierten Addition von Diethylzink an acyclische Enone,^[32] in der enantioselektiven [3+2]-Cycloaddition von terminalen Alkinen und Azomethiniminen zu N-Heterocyclen^[33] und bei der ebenfalls enantioselektiven intramolekularen Kinugasa-Reaktion, der Bildung von β -Lactamen aus einem Alkin-Nitron.^[34]

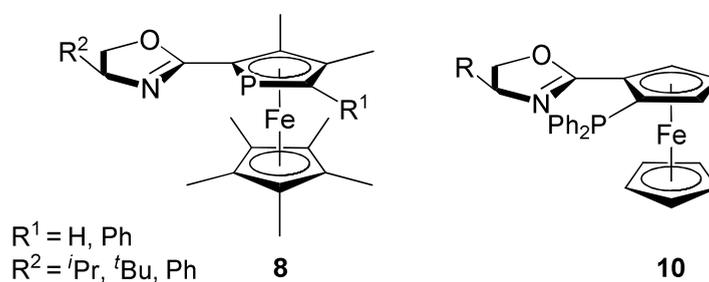


Abb. 2.5: Verwandte P,N-Liganden mit planarer Chiralität und chiraalem Oxazolinsubstituenten.

Phosphaferrocenderivate fanden seit 1997 auch in mehreren nicht asymmetrisch verlaufenden Katalysen Anwendung, z. B. in der Ringöffnung von Epoxiden,^[35] der Suzuki-Kreuzkupplung^[36] und der Synthese von Arylboronsäureestern.^[37] Auf diese Reaktionen sowie die vielfältigen anderen Phospholidkomplexe und ihre Anwendungen^[38, 39] soll hier nicht näher eingegangen werden.

2.3 N-heterocyclische Carbene – Neue Entwicklungen

Die in den 1990er Jahren wiederentdeckten N-heterocyclischen Carbene (NHC) weisen als Liganden elektronische Eigenschaften auf, die denen des Phosphaferrocens (Kap. 2.2) entgegengesetzt sind. Intensive Untersuchungen der elektronischen Verhältnisse in NHC-Komplexen belegen in Einzelfällen zwar immer wieder gewisse π -Akzeptoranteile^[40] in Abhängigkeit vom Metall und den übrigen Liganden,^[41] doch lassen sich die starke Ligand–Metall-Bindung und die hohe thermische Stabilität dieser Komplexe und damit schließlich auch der Erfolg in der Katalyse an Übergangsmetallzentren^[42] im Wesentlichen auf den ausgeprägten σ -

Donorcharakter der NHC zurückführen. Auf die wachsende Bedeutung der NHC als Organokatalysatoren^[43] soll im Folgenden nicht weiter eingegangen werden.

Nach der Synthese des ersten stabilen, kristallinen Carbens durch Arduengo^[44] im Jahr 1991 stand zunächst die Aufklärung des Ursprungs der Stabilität der NHC im Vordergrund. Dabei stellte sich heraus, dass weder sterisch anspruchsvolle N-Substituenten,^[45] noch ein ungesättigtes Rückgrat^[46] oder ein Cyclus^[47] überhaupt die Stabilität der NHC begründen, sondern diese einzig und allein auf dem durch –I- und +M-Effekt der Stickstoffatome hervorgerufenen „Push-Pull-Effekt“ beruht.^[48] Mit diesem Wissen wurden in den letzten Jahren vermehrt Anstrengungen unternommen, die elektronischen Eigenschaften der NHC gezielt zu verändern. Variation der N-Substituenten führt dabei nur zu sehr geringen Abweichungen in der Donorstärke der NHC,^[49, 50] während Veränderungen am Ringsystem selbst einen deutlichen Einfluss haben (Abb. 2.6). So stellten sich die von Alder^[47] entdeckten acyclischen Diaminocarbone (ADC) als leicht zugängliche Alternative zu den NHC heraus und zeigten sich in der katalytischen Anwendung als stärkere Lewisbasen^[51] den NHC teilweise überlegen.^[52]

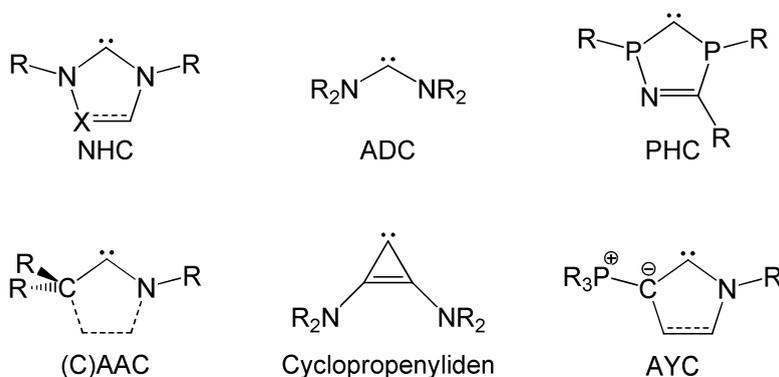


Abb. 2.6: N-heterocyclische Carbene und daraus abgeleitete σ -Donorliganden.

Im Bestreben, die σ -Donorstärke der Carbene weiter zu erhöhen, wurden auch die Stickstoffatome sukzessive durch Phosphor oder Kohlenstoff ersetzt. So zeigen die von Bertrand hergestellten P-heterocyclischen Carbene (PHC)^[53, 54] als Phosphoranaloga der von Enders untersuchten, wenig basischen Triazolin-5-ylidene^[55] (X = N in Abb. 2.6) eine σ -Donorstärke, die mit der gesättigter NHC vergleichbar ist. Durch sterisch anspruchsvolle P-Substituenten kann eine Pyramidalisierung der Phosphoratome und damit eine Destabilisierung der PHC vermieden werden. Eine weitere Steigerung der σ -Donorstärke wird von den noch

unbekannten PHC ohne den bisher synthesebedingten Stickstoff im Rückgrat erwartet. Auch die (cyclischen) Alkylaminocarbone, (C)AAC, erwiesen sich als gute σ -Donorliganden. Die besonderen sterischen Eigenschaften der CAAC im Vergleich zu Diamino- und Diphosphinocarbenen und die Möglichkeit der asymmetrischen Substitution des Kohlenstoffs in α -Position zum Carbenkohlenstoffatom machen die CAAC zu interessanten Liganden für schwach koordinierte Übergangsmetalle^[56] sowie für die enantioselektive Katalyse.^[57] Cyclopropenyliene^[58] weisen zwar kein Heteroatom im Ring auf, sind aber mittlerweile isolierbar und werden als einfachste cyclische Singulettcarbene im Zusammenhang mit NHC genannt.^[59] Die neueste Entwicklung stellen die Aminoylidcarbene (AYC) dar.^[60] Da das Phosphorylid den benachbarten Carbenkohlenstoff über einen +M-Effekt stabilisieren kann, der –I-Effekt aber geringer ausgeprägt ist als beim Stickstoff der NHC, sind die AYC momentan die am stärksten basischen Carbene.

Auch unter Beibehaltung des NCN-Systems bieten NHC mehr Möglichkeiten als Phosphane zum Einstellen der elektronischen und sterischen Eigenschaften,^[61] welche wie bei Phosphanen durch Tolmans^[62] elektronischen Parameter (TEP) und den von Cavallo^[63] eingeführten sterischen Parameter $\%V_{\text{Bur}}$ quantitativ beschrieben und mit denen anderer Liganden verglichen werden können. Die Wahl der N-Substituenten wirkt sich zwar sterisch stärker aus als bei Phosphanen,^[63] hat aber – wie bereits erwähnt – kaum Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des NHC.^[49, 50] Diese sind dagegen von der Wahl des NHC-Rückgrats abhängig. So sind die gesättigten Imidazolidin-2-ylidene stärkere σ -Donoren und π -Akzeptoren als die ungesättigten Imidazolin-2-ylidene.^[64] Die π -Akzeptorfähigkeit der NHC kann durch elektronenziehende Gruppen in 4- und 5-Position^[65] oder auch durch den Einbau von Heteroatomen in das Rückgrat^[66] erhöht werden.

Zunehmend Bedeutung^[67] erlangen auch die anomal, nämlich über die 4(5)-Position gebundenen N-heterocyclischen Carbene (aNHC), die sich abhängig vom Anion^[68] des Imidazoliumvorläufers sowie den sterischen, elektronischen und kinetischen Faktoren anstelle der gewöhnlichen, über C2 koordinierenden nNHC bilden können und stärkere σ -Donoren sind (Abb. 2.7).^[61] Erfolgt am Metall eine weitere CH-Aktivierung, so können aNHC als Brückenliganden in mehrkernigen Komplexen fungieren.^[69, 70] Eine solche CH-Aktivierung an den bisher als Zuschauerliganden erachteten NHC ist jedoch in den meisten Fällen unerwünscht, kann sie doch zur

Deaktivierung katalytisch aktiver Komplexe führen.^[70] Auch über die Möglichkeit der CC-^[71] und CX-Aktivierung^[72] an den N-Substituenten in NHC-Komplexen wurde kürzlich berichtet. Neben nNHC und aNHC sind auch rNHC (remote NHC) bekannt, bei denen der Carbenkohlenstoff weiter entfernt vom Stickstoffatom ist.^[73] Kürzlich entdeckte Danopoulos, dass nNHC mit ungesättigtem Rückgrat, die Imidazolin-2-ylidene, neben der Koordination über C2 auch noch über die Doppelbindung zwischen C4 und C5 η^2 an Metalle binden können.^[74]

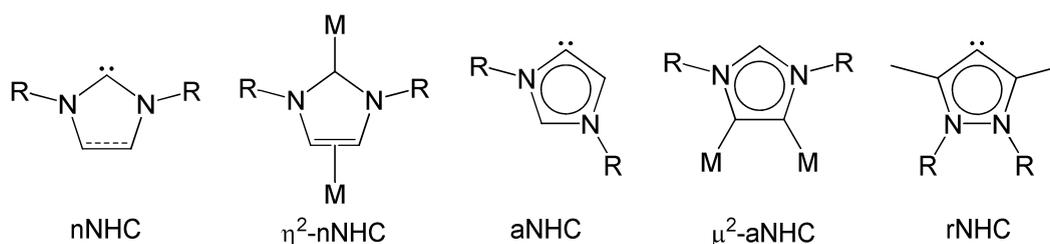


Abb. 2.7: Bindungsmöglichkeiten von NHCs.

Auf der Suche nach NHC mit besonderen Ligandeneigenschaften wurde auch die Ringgröße zwischen vier und sieben Atomen inklusive NCN-Einheit variiert. Die am Rückgrat gesättigten Siebenringe erscheinen aufgrund ihrer bei den kleinen Ringen nicht vorkommenden axialen Chiralität, einer hohen σ -Donorstärke und des größeren NCN-Winkels besonders interessant für die asymmetrische Katalyse.^[75] An der Synthese kationischer Sechsring-NHC, deren Silicium-^[76] und Germaniumanaloga^[77] bereits bekannt sind, wird zur Zeit im Arbeitskreis auf der Suche nach neuartigen elektronischen Eigenschaften gearbeitet (Abb. 2.8).

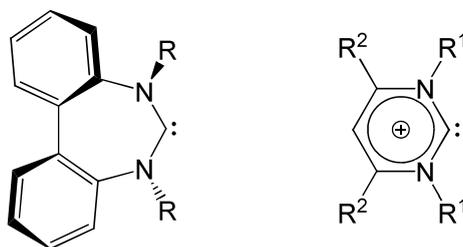


Abb. 2.8: Stahls axial chirales Siebenring- und ein bislang unbekanntes kationisches Sechsring-NHC.

Zu den etablierten Methoden der Darstellung von NHC-Komplexen wie der Umsetzung von freien NHC mit geeigneten Vorläuferkomplexen oder der Transmetallierung von Silber-NHC-Komplexen^[78] sind in den letzten Jahren einige Möglichkeiten mit größerer Anwendungsbreite hinzugekommen. Dazu gehören die oxidative Addition von Imidazoliumionen an elektronenreiche d^8 - und d^{10} -Metalle,^[79]

die CH-Aktivierung von Pyridinen und anderen N-Heterocyclen an Rh, Ir, Ru und Os, die zu entsprechenden NHC-Komplexen führt,^[80] die Überführung von Imidazol- in NHC-Komplexe^[81] sowie die Übertragung von NHC durch Imidazoliumcarboxylate (Abb. 2.9).^[82] Auch wurde mit der Lagerung von NHC in Silicoderivaten eine Möglichkeit gefunden, NHC über längere Zeiträume gebrauchsfertig und ohne Reaktivitätsverlust aufzubewahren.^[83]

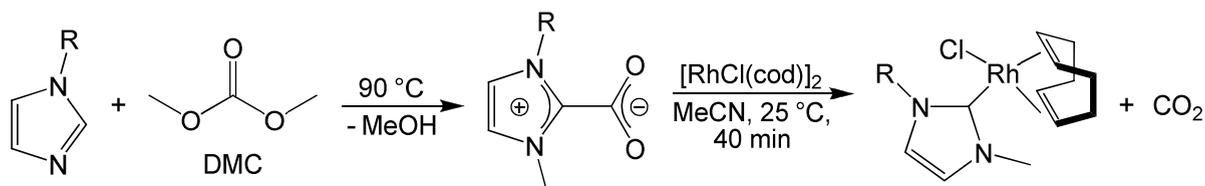


Abb. 2.9: Aus 1-Alkylimidazolen und DMC gebildete Imidazoliumcarboxylate als NHC-Überträger.

Trotz der vielfältigen Möglichkeiten, NHC elektronisch und sterisch für bestimmte katalytische Anwendungen zu optimieren,^[59] waren die Erfolge in der asymmetrischen Katalyse – gemessen am erzielten Enantiomerenüberschuss – bis vor wenigen Jahren noch sehr überschaubar.^[14, 84, 85] Chirale NHC-Komplexe erfordern entweder optisch aktive Substituenten am Stickstoff, chirale Elemente im Heterocyclen selbst oder ein stereogenes Metallzentrum.^[14, 48] Die Übersichtsartikel von Burgess^[84] und Gade^[14] lassen Annahmen über essentielle räumliche Eigenschaften von NHC zu, um diese für die asymmetrische Katalyse zu qualifizieren. So sollte die chirale Information möglichst nahe am Reaktionszentrum liegen. Außerdem sollten die chiralen N-Substituenten sterisch anspruchsvoll sein und eine festgelegte Konformation aufweisen. Neuere Arbeiten greifen diesen Ansatz teilweise auf^[86, 87] und auch Phosphaferrocen-NHC-Hybridliganden sollten diesen Anforderungen aufgrund der besonderen Eigenschaften des Metallocensubstituenten genügen (Kap. 2.7).

2.4 P,N-Chelatliganden in der asymmetrischen Katalyse

Unter den Liganden mit zwei verschiedenen Donoratomen kommt den P,N-Chelatliganden die größte Bedeutung in der asymmetrischen Katalyse zu. Die Asymmetrie des Katalysators wird bei P,N-Liganden nicht nur durch sterische Faktoren hervorgerufen, sondern auch durch die elektronischen Eigenschaften der Donorgruppen, die sich auf das Zentralmetall des aktiven Komplexes übertragen.^[88]

Man spricht in diesem Zusammenhang von elektronischer Differenzierung (s. Kap. 2.1). Eine sterische und elektronische Optimierung der Liganden für die zu katalysierende Reaktion ist durch Variation der Donorgruppen und ihrer Substituenten möglich.^[89] Die elektronischen Eigenschaften der Donorgruppen entscheiden dabei nicht nur über die Produktverteilung, sondern beeinflussen auch die Stabilität von Zwischenstufen des Katalysezyklus. So erhöhen an den Phosphor gebundene elektronektivere Atome wie z. B. Sauerstoff dessen π -Akzeptorfähigkeit und damit die Stabilität niedriger Oxidationsstufen am Metall. Eine Erhöhung der σ -Donorfähigkeit des Stickstoffdonoratoms – zum Beispiel durch Ersatz einer Amino- durch eine Iminogruppe – stärkt die Stickstoff-Metallbindung und macht das Metall für oxidative Additionen zugänglicher. Während eine Phosphangruppe in der Regel den Phosphordonor darstellt, kommen für den Stickstoffdonor beispielsweise acyclische und cyclische Amine^[90] und Imine oder Pyridinderivate^[91] in Frage.

Zur Synthese von Aminophosphanen bedient man sich häufig chiraler Naturstoffe als Ausgangsverbindungen. Kostengünstige und gut verfügbare Bestandteile dieses „chiral pools“ sind Aminosäuren, Aminoalkohole und Weinsäure. Beispiele für P,N-Chelatliganden mit solchen Grundkörpern sind Alaphos **11a**, Valphos **11b**, der aus Ephedrin hergestellte Ligand **12** sowie **13**, welcher ein P,N-Analogon zu DIOP **1** darstellt.^[88]

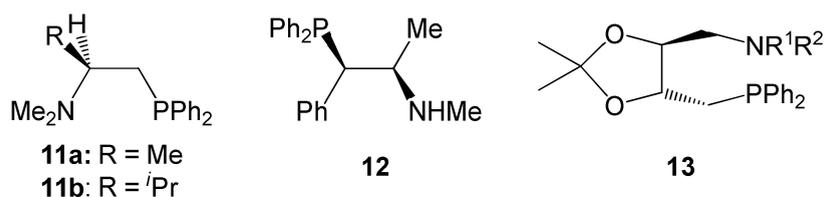


Abb. 2.10: Aus chiralen Naturstoffen gewonnene P,N-Liganden.

Eine herausragende Stellung in der asymmetrischen Katalyse haben auch Liganden auf Ferrocenbasis. Ferrocen hat als Grundgerüst für Chelatliganden viele Vorteile wie den niedrigen Preis, thermische Stabilität und Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Sauerstoff und vielen anderen Reagenzien. Es ist über elektrophile aromatische Reaktionen oder Lithiierung leicht zu funktionalisieren und vermag pseudo-benzyliche Kationen zu stabilisieren.^[92] Vor allem aber brechen zwei verschiedene Ringsubstituenten die Symmetrie des Metallocens und führen damit zu planarer Chiralität. P,N-Chelatliganden wie **14** lassen sich auf einfache Weise aus dem Ugi-

Amin synthetisieren.^[93] Andere wichtige P,N-Liganden auf Ferrocenbasis sind die Ferrocenylphosphanyloxazoline **15** und die Pyrazol-haltigen Ferrocenylliganden vom Typ **16**, auf die in Kapitel 2.6 gesondert eingegangen wird.^[88]

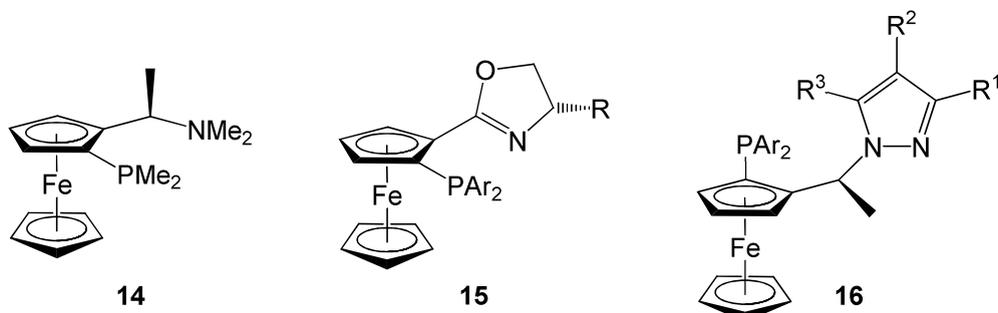


Abb. 2.11: Chirale P,N-Chelatliganden auf Ferrocenbasis.

Weitere Struktur motive werden durch VALAP **17**, das Iminophosphan **18**, das Pyridinderivat **19** oder das axial chirale, binaphthylartige QUINAP **20** repräsentiert.^[88]

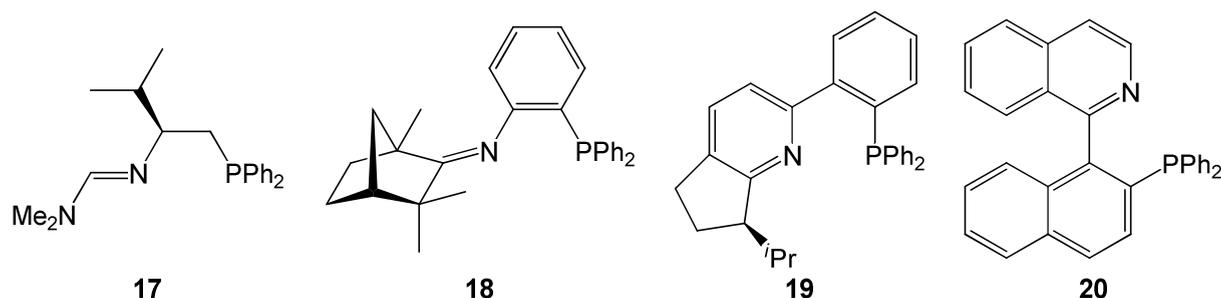


Abb. 2.12: Iminophosphane und Pyridinderivate als Struktur motive für P,N-Liganden.

Zahlreiche weitere Liganden mit derartigen Donorgruppen oder Kombinationen verschiedener Struktur motive wurden in den letzten Jahren hergestellt und in der asymmetrischen Katalyse getestet.^[88] Obwohl dabei teils sehr gute Enantioselektivitäten erzielt wurden, bleibt es doch ein offenkundiges Problem, dass die Liganden für jede Reaktion und jedes Substrat mit großem Aufwand optimiert werden müssen. Es gibt nach wie vor keinen Liganden, der bei verschiedenen Reaktionen und Substraten stets gute Ergebnisse hinsichtlich Reaktivität und Selektivität liefert. Eine Vorhersage der zu erwartenden Enantioselektivitäten ist noch immer nur sehr eingeschränkt möglich. Diese Einschränkung sollte die beeindruckenden bisherigen Erfolge vieler Chelat- und speziell der P,N-Liganden in der asymmetrischen Katalyse jedoch nicht schmälern, sondern vielmehr zu weiterer Forschung auf diesem aussichtsreichen Gebiet motivieren.

2.5 Stickstoff-Aktivierung

2.5.1 Vom Haber-Bosch-Prozess zur ersten homogenkatalytischen Ammoniaksynthese

Zur Produktion von Salpetersäure, Harnstoff und Kunststoffen, hauptsächlich aber von Düngemitteln, werden weltweit etwa 150 Mio. Tonnen Ammoniak jährlich benötigt. Doch nur ein geringer Anteil des Stickstoffes auf der Erde liegt chemisch gebunden vor, etwa als Salpeter oder als Bestandteil des Guanos. Mehr als 99% finden sich in elementarer Form in der Atmosphäre. Dieser Luftstickstoff wird seit annähernd 100 Jahren nach dem Haber-Bosch-Prozess mit Wasserstoff Eisenkatalysiert zu Ammoniak umgesetzt. Die Katalyse läuft aber nur bei hohen Temperaturen und Drücken (500 °C, 200 bar) mit zufriedenstellender Geschwindigkeit und Ausbeute ab, während andere kleine Moleküle wie CO, H₂, O₂ und Ethen bei relativ milden Bedingungen homogenkatalytisch umgesetzt werden können und auch die natürliche Ammoniakbildung durch Nitrogenasen bei Normaldruck und Umgebungstemperatur abläuft.^[94] Seit der Entdeckung des ersten Distickstoffkomplexes durch Senoff^[95] im Jahr 1965 arbeiten Chemiker daher fieberhaft an der Entwicklung eines homogenkatalytischen Verfahrens, bei dem Stickstoff und Wasserstoff unter ähnlich günstigen Bedingungen zu Ammoniak umgesetzt werden können.

Der Mechanismus der Ammoniakbildung durch die Fe-, Mo- und V-haltigen Nitrogenasen ist jedoch nach wie vor nicht sicher geklärt.^[96] Auch die Synthese der für die angestrebte Katalyse studierten Distickstoffkomplexe liefert aufgrund der zahlreichen Koordinationsarten des Distickstoffmoleküls^[97] (Abb. 2.13) immer wieder neuartige und unerwartete Ergebnisse. Der Koordinationsmodus von N₂ wird durch zahlreiche Faktoren beeinflusst, darunter Art und Oxidationsstufe des Metalls, Hilfsliganden und Synthesebedingungen.^[98]

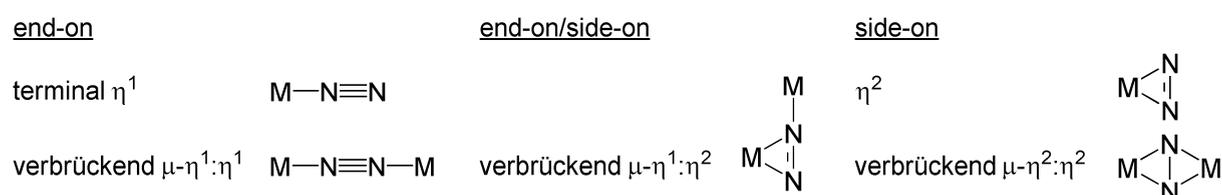


Abb. 2.13: Koordinationsmöglichkeiten von Distickstoff.

Es gibt mittlerweile zahlreiche Beispiele für die Bildung von Ammoniak und Hydrazin aus Distickstoffkomplexen durch Behandlung mit Mineralsäuren.^[94] Auch gelang in vielen Fällen eine Umsetzung der Komplexe mit Carbonylverbindungen, Alkylhalogeniden und anderen Elektrophilen^[94, 97] oder eine teilweise Hydrogenierung des gebundenen Distickstoffs.^[99] So sind Komplexe bekannt, deren N–N-Bindungslänge deutlich über der des Hydrazins liegt,^[94, 100] und auch über die vollständige Spaltung der N-N-Dreifachbindung wurde berichtet.^[101, 102] Trotz all dieser Erfolge erscheint eine homogen katalysierte Reaktion von elementarem Stickstoff mit elementarem Wasserstoff aber noch in weiter Ferne. Die wenigen publizierten Synthesen von Ammoniak aus den Elementen an definierten Metallkomplexen erfordern stöchiometrische Mengen dieser Komplexe. So gelang beispielsweise die Bildung von Ammoniak aus einem Distickstoffwolfram- und einem Diwasserstoffrutheniumkomplex (Abb. 2.14).^[103] Auch der dinukleare Zirkoniumkomplex $[\{Zr(\eta^5-C_5Me_4H)_2\}_2(\mu^2, \eta^2, \eta^2-N_2)]$ addiert bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 bereits Wasserstoff an das verbrückende Distickstoffmolekül und setzt bei 85 °C in geringen Ausbeuten von 10-15% Ammoniak frei.^[101]

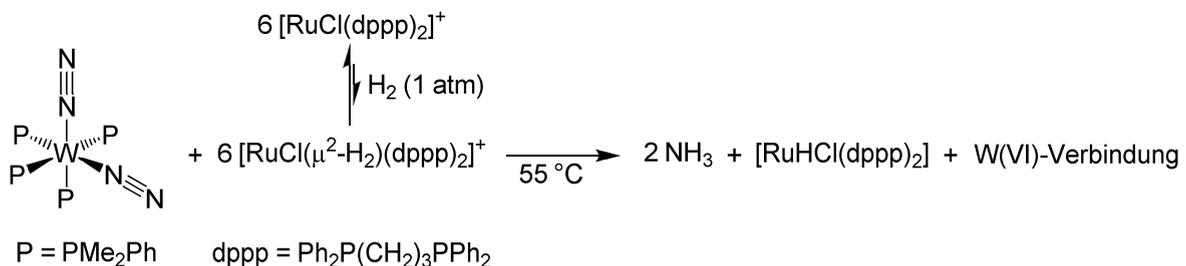


Abb. 2.14: NH₃-Bildung aus den Elementen mit stöchiometrisch eingesetzten W- und Ru-Komplexen.

Die erste erfolgreiche homogenkatalytische Ammoniaksynthese an einem einkernigen, durch einen sterisch anspruchsvollen Triamidoaminliganden geschützten Molybdän-Komplex benötigt dagegen Lutidiniumsalze als Protonenquelle und Decamethylchromocen als Elektronenquelle, geht also nicht von elementarem Wasserstoff aus.^[104] Der angenommene Katalysezyklus konnte durch erfolgreiche Synthese und Charakterisierung vieler hypothetischer Zwischenstufen abgesichert werden. Er lässt etwa viermal durchlaufen (TON ≈ 4).

2.5.2 P,N,P-Liganden in der Aktivierung von Distickstoff

Eine kürzlich veröffentlichte Studie von Leitner und Mitarbeitern zur homogenkatalytischen Ammoniaksynthese an Metallen der Eisengruppe unter Verwendung von P,X,P-Chelatliganden offenbarte überraschend niedrige Aktivierungsenergien für die einzelnen Katalyseschritte bei (P,O,P)Ru-Komplexen.^[105] Allerdings wurden im Fall der untersuchten P,O,P-Liganden auf Basis von γ -Pyran oder Furan sowie Dimethylphosphanylgruppen auch Schwierigkeiten bei der Erzeugung der aktiven Katalysatorspezies $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{N}_2)(\text{P},\text{O},\text{P})]$ **21** (Abb. 2.15) aus dem Vorläuferkomplex $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)(\text{P},\text{O},\text{P})]$ deutlich. Der entsprechende P,N,P-Ligand mit Pyridindonorgruppe gestattete dagegen die Bildung des aktiven Komplexes, zeigte aber eine zu hohe Aktivierungsenergie für den ersten Schritt des Katalysezyklus, die Übertragung des ersten Hydrides auf das koordinierte Distickstoffmolekül. Weitere bislang unveröffentlichte Rechnungen ergaben, dass $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)(\text{P},\text{N},\text{P})]$ mit einem auf Phosphaferrocen und Pyridin basierenden P,N,P-Liganden **22a** (Abb. 2.15) einen geeigneten Katalysatorvorläufer darstellen könnte. Sterisch anspruchsvolle Phenylsubstituenten in α -Stellung zum Phosphor sollten dabei eine Dimerisierung der Distickstoffkomplexe zu dinuklearen Komplexen vom Typ $\text{M}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{M}$ verhindern (Abb. 2.13).

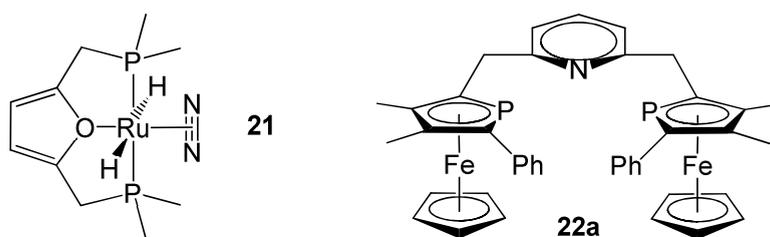


Abb. 2.15: Im Rahmen von DFT-Rechnungen zur Ammoniaksynthese untersuchte Moleküle.

Ein nichtklassischer Ruthenium-Hydrido-Komplex mit P,N,P-Ligand wurde bereits von Leitner synthetisiert und erfolgreich im katalytischen H/D-Austausch eingesetzt.^[106] Auch konnte das nichtklassisch gebundene H_2 -Molekül in **23** reversibel gegen N_2 ausgetauscht werden (Abb. 2.16a). Ein derartiger nichtklassischer Ruthenium-Hydrido-Komplex ist auch mit 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen als Ligand bekannt (**25**, Abb. 2.16b).^[107] Auch an **25** ist H/D-Austausch oder die Substitution des Dihydrogenmoleküls gegen andere 2-Elektronen-Donorliganden möglich.

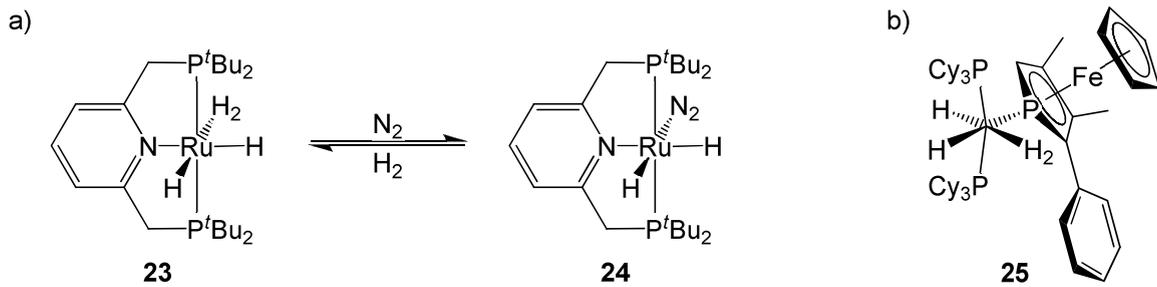


Abb. 2.16: Bekannte Dihydrogenkomplexe mit P,N,P-Ligand oder Phosphaferrocenderivat als Ligand.

Über einen neuen P,N,P-„Pincer“-Liganden mit zwei Phosphinindonoreinheiten und einer verbrückenden Pyridingruppe wurde kürzlich von Müller berichtet (Abb. 2.17).^[108] Phosphinine sind wie Phosphaferrocene π -Akzeptoren. Somit weist der Terpyridin-ähnliche Ligand **26** elektronische Eigenschaften auf, wie sie auch von **22a** erwartet werden und unterscheidet sich von den Phosphan-basierten P,N,P-Liganden (vgl. Abb. 2.16a).

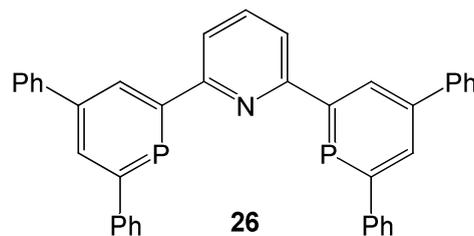


Abb. 2.17: Ein P,N,P-Ligand, der einen σ -Donor mit zwei π -Akzeptoren kombiniert.

Auf dem Weg zum vermeintlich aktiven Katalysator $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{N}_2)(\mathbf{22a})]$ ist auch Komplex **29** aus der Arbeitsgruppe Milstein erwähnenswert (Abb. 2.18).

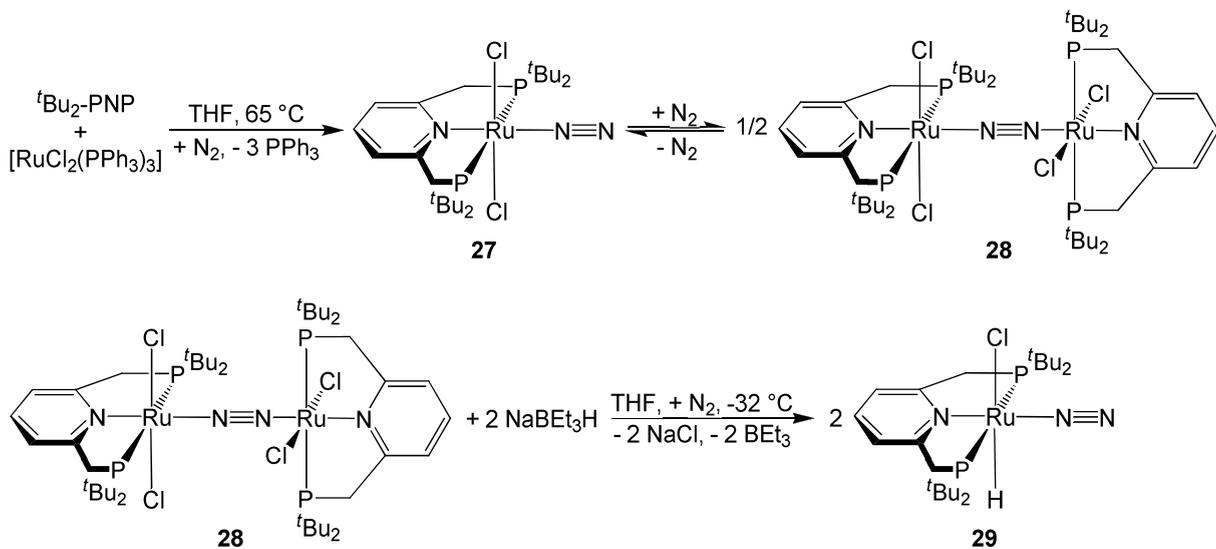


Abb. 2.18: Milsteins P,N,P-Ligand an einem Distickstoffhydridoruthenium(II)-Komplex.

Dieser Komplex, der neben dem meridional bindenden P,N,P-Liganden bereits koordinierten Distickstoff und einen Hydridoliganden enthält, ist durch Umsetzung der dinuklearen Verbindung **28** mit NaBEt_3H erhältlich, welche wiederum in einem vom Stickstoffdruck abhängigen Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex **27** steht.

2.6 Pyrazol- und NHC-substituierte Phosphinoferrocene

Im Jahr 1995 berichtete Togni über den erfolgreichen Einsatz Pyrazol-haltiger Ferrocenylliganden in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol mit Catecholboran.^[109] Durch modularen Aufbau der enantiomerenreinen Liganden **16** in zwei Stufen ausgehend vom Ugi-Amin **30** war eine einfache Variation der Substituenten an den Donorgruppen und damit der elektronischen Eigenschaften des Liganden möglich (Abb. 2.19).^[110] Die monomolekulare nukleophile Substitution der NMe_2 -Gruppe durch den Pyrazolylrest über ein intermediäres pseudobenzylisches, ferrocenylstabilisiertes Carbokation erfolgte dabei unter Beibehaltung der Konfiguration des zentral chiralen Kohlenstoffatoms. Die Kombination verschiedener elektronenziehender und elektronenschiebender Reste an der Phosphan- und Pyrazoleinheit offenbarte starke Einflüsse der elektronischen Struktur auf die Stereoselektivität der Hydroborierungsreaktion. Die größte elektronische Differenzierung am Metall (s. Kap. 2.1) wurde für den Liganden **16** mit Methylgruppen in 3- und 5-Position des Pyrazols und *p*-Trifluormethylphenylgruppen am Phosphordonor gefunden. Mit diesem Liganden konnte in der untersuchten Hydroborierung ein Enantiomerenüberschuss von 98% erzielt werden. Unter Verwendung eines Liganden **16** mit entgegengesetzten elektronischen Eigenschaften ($\text{Ar} = p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CF}_3$; $\text{R}^2 = \text{H}$) wurden dagegen nur 5% ee erreicht.^[111] Hohe Enantioselektivitäten werden demnach erhalten, wenn der Phosphorligand ein guter π -Akzeptor und der Stickstoffligand ein guter σ -Donor ist.^[109, 111] Ein Vergleich der CO-Streckschwingungsfrequenzen verschiedener $[\text{Rh}(\text{CO})(\mathbf{16})\text{Cl}]$ -Komplexe unterstützte die Annahme elektronischer Ursachen für die beobachtete Tendenz in der Hydroborierung.^[111] Sterische Gründe oder die teilweise Abdissoziation des Stickstoffdonors und damit eine einzählige Koordination des P,N-Liganden konnten als Ursache für die beobachteten Tendenzen weitgehend ausgeschlossen werden.^[109]

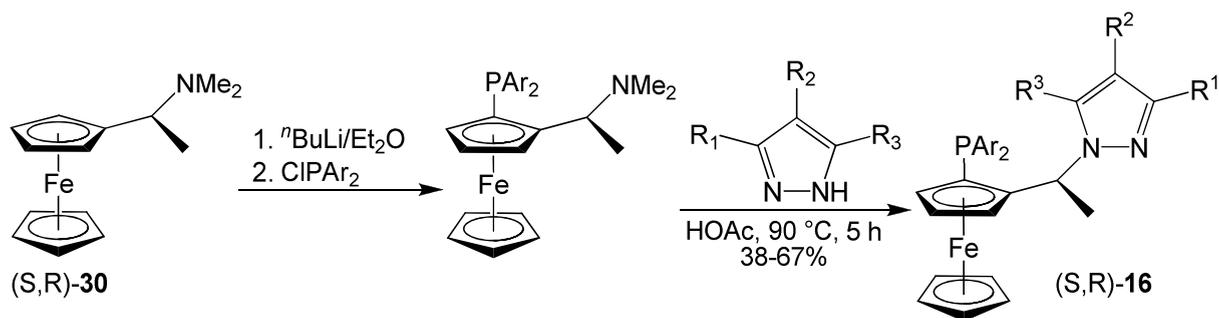


Abb. 2.19: Modularer Aufbau von Tognis Phosphiniferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden.

Die hohe elektronische Asymmetrie, die von Liganden des Typs **16** am Metallzentrum induziert wird, führte zu ebenso bemerkenswerten Ergebnissen in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Aminierung.^[112] In Gegenwart von Ligand **16a** mit sterisch anspruchsvollem Adamantylsubstituenten (als R¹) wurde in der Reaktion von 1,3-Diphenylallyl ethylcarbonat mit Benzylamin ein Enantiomerenüberschuss von 99% erreicht (Abb. 2.20, Abb. 2.21).

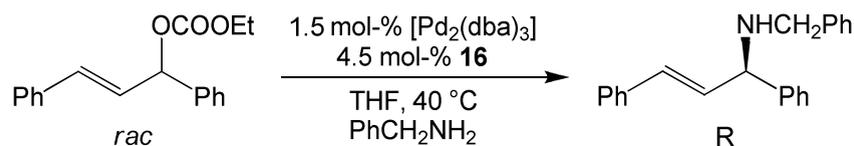


Abb. 2.20: Asymmetrische allylische Aminierung mit Tognis P,N-Liganden.

Mechanistische Untersuchungen unter Verwendung von 2D-NMR-Methoden sowie Röntgenstrukturanalysen zeigten, dass die Liganden durch ihren räumlichen Bau effektiv die Orientierung des Allylsubstrates am Metall (*exo* oder *endo* zum unsubstituierten Cyclopentadienylring) und die Stellung der terminalen Allylsubstituenten (*syn* oder *anti* zum zentralen Allyl-H) bestimmen können (Abb. 2.1).^[112, 113] DFT-Rechnungen,^[114] nach denen eine Korrelation der experimentell gefundenen absoluten Produktkonfiguration mit der Anordnung der Liganden im Hauptisomer besteht, deuten klar auf eine bevorzugte oder sogar ausschließliche Addition des Nucleophils an den Allylkohlenstoff *trans* zum Phosphor hin.^[112] Die beobachtete Enantioselektivität ist damit nachweislich das Ergebnis sterischer und elektronischer Faktoren, während verschiedene Reaktionsraten der einzelnen isomeren Allylkomplexe nur eine untergeordnete Rolle spielen.^[112, 114] Die röntgenographisch bestimmte Struktur der Allylkomplexe zeigt außerdem, dass das zentrale Allylkohlenstoffatom sowie das *trans* zum Stickstoff liegende bereits annähernd in der Koordinationsebene des olefinischen Produktkomplexes liegen.^[112, 113] Der daraus

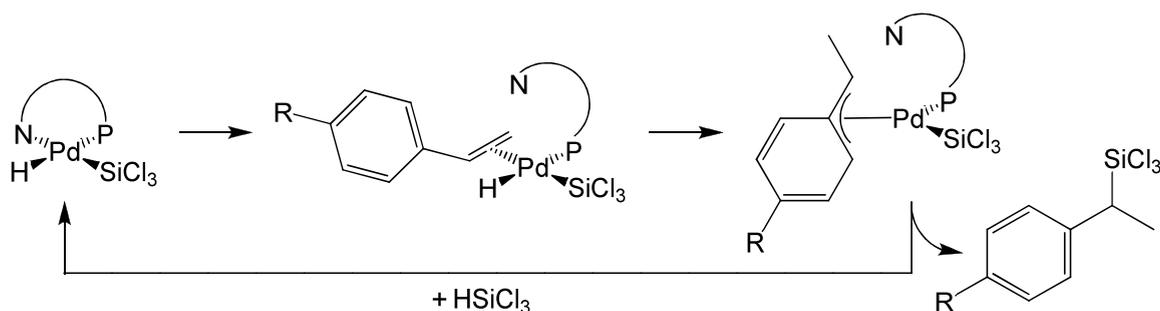


Abb. 2.22: Vermuteter Mechanismus für die Pd-katalysierte asymmetrische Hydrosilylierung von Styrolderivaten. Der N-Donor des P,N-Liganden muss im Verlauf des Katalysezyklus abdissoziieren.

Kürzlich veröffentlichte Togni die Ergebnisse eines Vergleichs der oben beschriebenen P,N-Liganden mit isostrukturellen P,C-Liganden in der asymmetrischen allylischen Aminierung (vgl. Abb. 2.20).^[118] Die Vertauschung von N2 und C3 im Pyrazol-basierten und in 3-Position substituierten Liganden **16b** führt zum Hybridliganden **32a**, der eine Phosphandonorgruppe mit einem N-heterocyclischen Carben kombiniert (Abb. 2.23). Derartige P,C- und auch dreizählige C₂-symmetrische P,C,P-Liganden sind bereits von Chung^[119] und Togni^[120] beschrieben und mit mäßigem Erfolg in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt worden. Aufgrund der vergleichbaren sterischen Eigenschaften des Liganden **32a** im Vergleich zu **16b**, die sich in einem nahezu identischen *exo/endo*-Verhältnis der entsprechenden Pd(η^3 -Allyl)-Komplexe äußern, sollten die für NHC erwarteten elektronischen Eigenschaften (Kap. 2.3) anhand der in der Katalyse beobachteten Enantioselektivitäten überprüft werden.

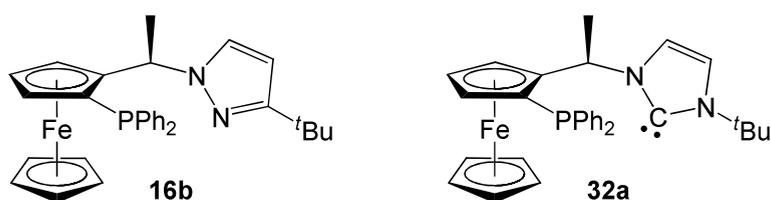


Abb. 2.23: Gegenüberstellung isostruktureller P,N- und P,C-Chelatliganden.

Kinetische Untersuchungen ergaben eine markant niedrigere katalytische Reaktivität des Pd(η^3 -Allyl)-Komplexes von **32a** gegenüber dem von **16b**. Das NHC als starker σ -Donor setzt die Elektronendichte an Metall und koordiniertem Allylsubstrat herauf, sodass letzteres einen weit weniger elektrophilen Charakter aufweist. In der asymmetrischen allylischen Aminierung mit Benzylamin oder Piperidin zeigte [Pd(η^3 -PhCHCHCHPh)(**16b**)]⁺ hohe Enantioselektivitäten von 97.7 bzw. 97.2% bei quantitativem Umsatz. Der entsprechende Komplex des Liganden **32a** lieferte

dagegen ein annähernd racemisches Produkt (5% ee) bei Umsätzen von nur 32 und 58%. Dieser Einbruch der Stereoselektivität bei Ersatz der Pyrazoldonorgruppe durch die NHC-Einheit kann auf den ähnlichen *trans*-Einfluss der beiden Donorgruppen zurückgeführt werden, der eine geringe elektronische Differenzierung bewirkt (vgl. Kap. 2.1). Das angreifende Nukleophil vermag folglich nicht mehr ausreichend zwischen den beiden terminalen Allylkohlenstoffen zu unterscheiden, während mit dem P,N-Liganden **16b** ein Angriff selektiv *trans* zum Phosphor, dem stärkeren π -Akzeptor, erfolgt.

2.7 Phosphaferrocenylsubstituierte NHC und Zielsetzung

Obwohl N-heterocyclische Carbene ein aktuelles Forschungsgebiet darstellen und Verwendung in so wichtigen katalytischen Anwendungen wie der Olefin-Metathese^[121] gefunden haben,^[42] ist ihr Erfolg in der stereoselektiven Katalyse bislang bescheiden. Durchsicht entsprechender Veröffentlichungen und das wachsende Verständnis ihrer Chemie (Kap. 2.3) lassen jedoch Wege zu aussichtsreichen NHC erkennen. Nach Burgess^[84] und Gade^[14] sind NHC mit chiralen, sterisch anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff vielversprechend, die eine festgelegte Konformation aufweisen und ihre chirale Information nahe am Metallzentrum tragen. Diese rein sterischen Eigenschaften sind von zweizähligen Hybridliganden auf Basis eines NHC mit chiralen Phosphaferrocensubstituenten (Kap. 2.2) zu erwarten. Die chirale Information und damit das gesamte Metallocenfragment liegen in Komplexen des Phosphaferrocens näher an Zentralmetall und reaktivem Zentrum eines Katalysators als in vergleichbaren Komplexen mit Phosphinoferrocenen als Ligand.^[12] Mit einer zweizähligen Koordination an das Metall und der somit bestimmten Anordnung des chiralen Chelatliganden sollten phosphaferrocenylsubstituierte NHC den sterischen Anforderungen an Liganden für die asymmetrische Katalyse genügen.

Die von der Kombination eines NHC mit Phosphaferrocen erwarteten elektronischen Eigenschaften stellen ein Novum dar. Zwar sind P,C-Chelatliganden auf Basis eines NHC und einer Phosphandonorgruppe mittlerweile ausreichend bekannt und haben sich teilweise auch in der stereoselektiven Katalyse bewährt (**32a**, Abb. 2.23; Abb. 2.24).^[122-126] Doch weist Phosphaferrocen mit seinen guten π -Akzeptor- und

moderaten σ -Donorfähigkeiten den gewöhnlichen Phosphanen entgegengesetzte elektronische Eigenschaften auf (Kap. 2.2). Die Kombination dieses π -Akzeptors mit einem starken σ -Donor, dem NHC, lässt eine ausgeprägte elektronische Differenzierung (Kap. 2.1) erwarten, die jene der Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden (Kap. 2.6) noch übersteigen sollte: Phosphaferrocen ist ein stärkerer π -Akzeptor als die Phosphinogruppe und das N-heterocyclische Carben ein stärkerer σ -Donor als ein Pyrazol.

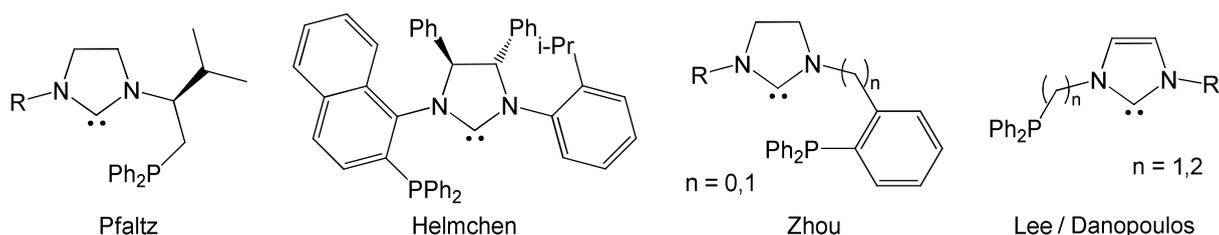


Abb. 2.24: Ausgewählte Diphenylphosphino-NHC-Hybridliganden.

Die ersten N-heterocyclischen Carbene mit Phosphaferrocensubstituenten, **33** und **34**, wurden kürzlich in unserer Arbeitsgruppe^[127, 128] durch Deprotonierung der entsprechenden Imidazoliumsalze gewonnen und erwiesen sich in Lösung unter Stickstoff als auffallend stabil (Abb. 2.25). Während die allgemein übliche Bildung von Carbenkomplexen durch Reaktion der Imidazoliumsalze mit basischen Übergangsmetallsalzen wie $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ oder Ag_2O ausblieb, war der Weg über das freie Carben **34** erfolgreich. Die Eignung der neuen Verbindungsklasse als mehrzählige Liganden konnte durch Koordination von **34** an Molybdän demonstriert werden. Die IR-spektroskopische Untersuchung des Produktes **35** bestätigte die erwarteten elektronischen Eigenschaften der neuen Hybridliganden.

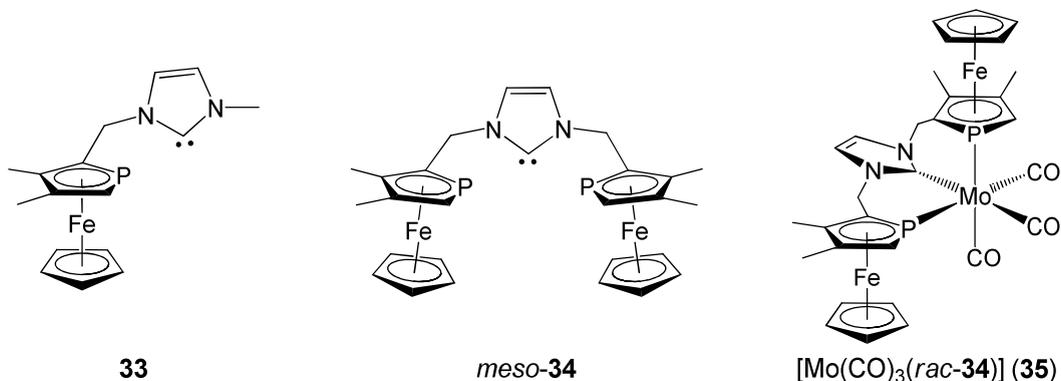


Abb. 2.25: Zu Beginn dieser Arbeit bekannte NHC mit Phosphaferrocenylsubstituenten und ein Mo-Komplex des P,C,P-Liganden.

Die Ligandenklasse der phosphoferrocenylsubstituierten NHC soll im Rahmen dieser Arbeit erweitert und hinsichtlich ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften untersucht werden. Die Chelatliganden sollen an verschiedene Metallfragmente koordiniert und geeignete Komplexe in der homogenen Katalyse eingesetzt werden.

Anknüpfend an die beeindruckenden Ergebnisse Tognis Phosphiniferrocen-Pyrazol-basierter P,N-Liganden (Kap. 2.6) in der asymmetrischen Katalyse^[112] und seiner Schlussfolgerung, dass gute Enantioselektivitäten bei Kombination eines guten σ -Donors mit einem guten π -Akzeptor beobachtet werden,^[109] sollen auch die verwandten P,N-Liganden **36** auf Basis von Phosphoferrocen hergestellt und in der enantioselektiven allylischen Aminierung mit Tognis P,N-Liganden verglichen werden (Abb. 2.26). Desweiteren soll ihre Koordinationschemie mit der der Phosphoferrocenylsubstituierten NHC verglichen werden.

In einem weiteren Teil der Arbeit soll eine neue Klasse von P,N,P-Chelatliganden **22** auf Basis von Phosphoferrocen und Pyridin erschlossen werden, die sich DFT-Rechnungen nach (Kap. 2.5.2) für die homogenkatalytische Synthese von Ammoniak an Ruthenium eignen könnten (Abb. 2.26).

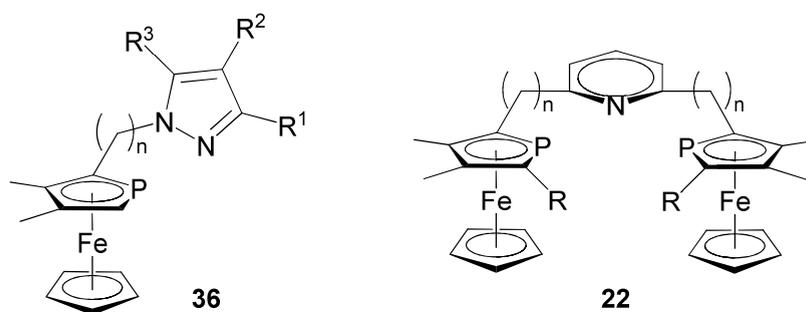


Abb. 2.26: Neue Klassen von P,N- und P,N,P-Chelatliganden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Imidazolin-2-ylidene mit Phosphaferrocensubstituenten

3.1.1 Synthese neuer NHC-Phosphaferrocen-Hybridliganden

Die ersten Vertreter der neuen Ligandenklasse von P,C- und P,C,P-Chelatliganden, **33** und **34** (Abb. 2.25), konnten im Rahmen meiner Diplomarbeit durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze **37** und **38** gewonnen sowie NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert werden.^[127] Auch konnte der dreizählige Ligand **34** sowohl über alle drei Donorgruppen (κ^3P,C,P) als auch nur über zwei Donorgruppen (κ^2P,C) an Molybdän koordiniert werden. Um eine ausführlichere Analyse der Koordinationschemie der neuen Hybridliganden zu ermöglichen, sollten zunächst die Carbenvorläufer **39** und **40** mit verlängerter Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen hergestellt und zu den Imidazolin-2-ylidenen **41** und **42** deprotoniert werden.

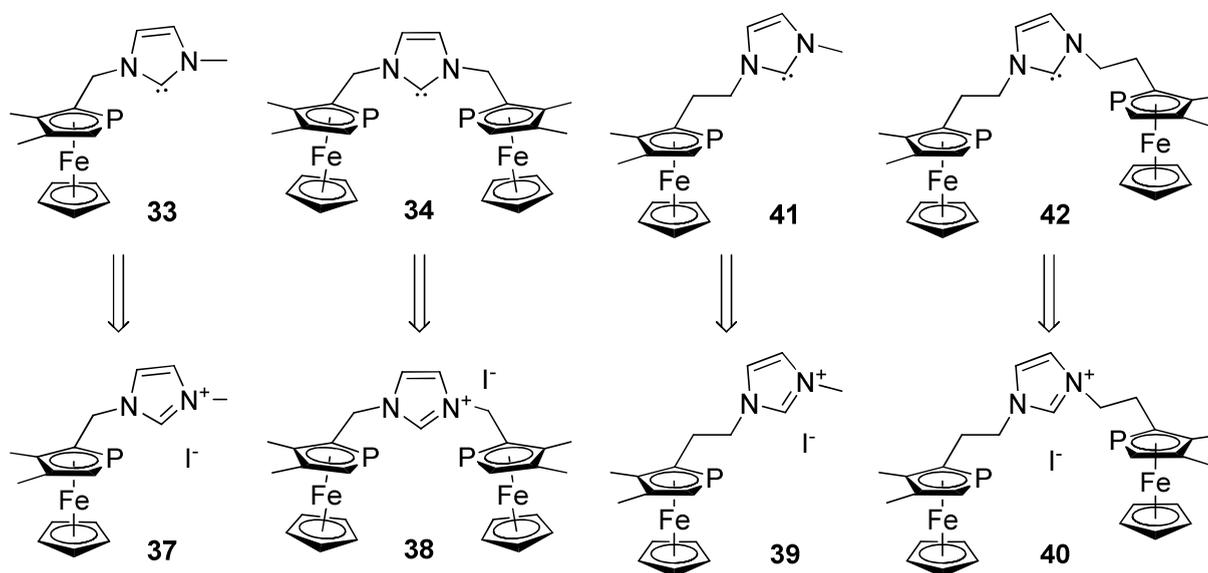


Abb. 3.1: Pfc-NHC und die entsprechenden Imidazoliumsalze als Carbenvorläufer.

Das zur Synthese von **39** und **40** notwendige Schlüsselprodukt **43** sollte durch eine S_N2 -Reaktion von Imidazol oder Natriumimidazolid mit einem eine geeignete Abgangsgruppe tragenden Reagenz erhalten werden. Erste Versuche mit dem Alkyliodid **44** waren erfolglos geblieben.^[127] Alkylierung von Natriumimidazolid mit dem bekannten Mesylat **45**^[129] in siedendem THF ergab schließlich das zu **39** und **40**

führende Imidazolderivat **43** in guter Ausbeute von 87%. Eine direkte Zweifachsubstitution zu **40** blieb aus, während die nach einem S_N1-Mechanismus verlaufende Reaktion von Imidazol mit (3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methylammoniumiodid **46** auch bei exakter Einhaltung der Stöchiometrie stets Anteile von **38** liefert.

Weitere Alkylierung von **43** mit Methyljodid in siedendem Acetonitril führte zum Imidazoliumsalz **39**, das nach Waschen mit 2N HCl in einer Ausbeute von 73% erhalten werden konnte. Umsetzung von **43** mit einem weiteren Äquivalent **45** lieferte ein Produktgemisch, aus dem **39** (als Mesylat) nicht abgetrennt werden konnte. Die Reaktion von **43** mit dem Alkyljodid **44** verlief dagegen erfolgreich. Nach Erhitzen der Edukte in Acetonitril über Nacht und Aufarbeitung des Rohproduktes konnte **40** in einer akzeptablen Ausbeute von 67% isoliert werden. Auch Verbindung **47** mit verschiedenen langen Alkylgruppen zwischen den Heterocyclen ließ sich auf diese Weise in 88% Ausbeute durch Alkylierung von **43** mit **46** erhalten.

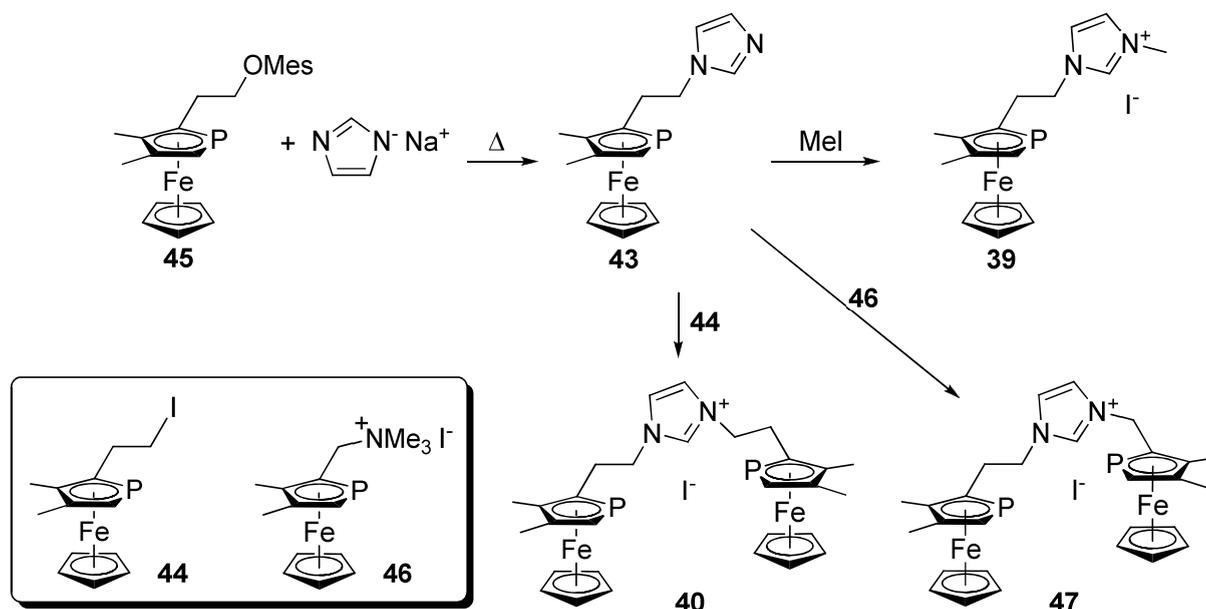


Abb. 3.2: Synthese der zu Pfc-NHC führenden Imidazoliumsalze.

Da die Synthesen aller genannten Imidazoliumsalze von racemischem 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** ausgingen, wurde **39** als Racemat isoliert. Wie zuvor **38**, fiel auch die zum P,C,P-Liganden **42** führende Verbindung **40** als 1:1-Mischung von C₂-symmetrischem Racemat und *meso*-Verbindung an. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **40** zeigt daher zwei Singulets bei -77.2 und -77.3 ppm. Das ungleich substituierte Imidazoliumiodid **47** besteht aus zwei Diastereomeren, die

jeweils racemisch sind (Abb. 3.3). Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum fallen die Signale für die Phosphaferrocensubstituenten mit langer Alkylbrücke bei -77.0 ppm zusammen. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen der über eine Methylenbrücke gebundenen Substituenten beider Diastereomere reicht hingegen zur Auflösung zweier basisliniengetrennter Singulets bei -71.9 und -72.1 ppm aus. Wie bei **37** und **38** sind die Signale der über eine Methylenbrücke gebundenen Phosphaferrocensubstituenten in **47** damit tieffeldverschoben gegenüber denen der Substituenten an einer Ethylenbrücke. Dies lässt sich durch den geringeren Abstand zum elektronenziehenden Imidazoliumring erklären.

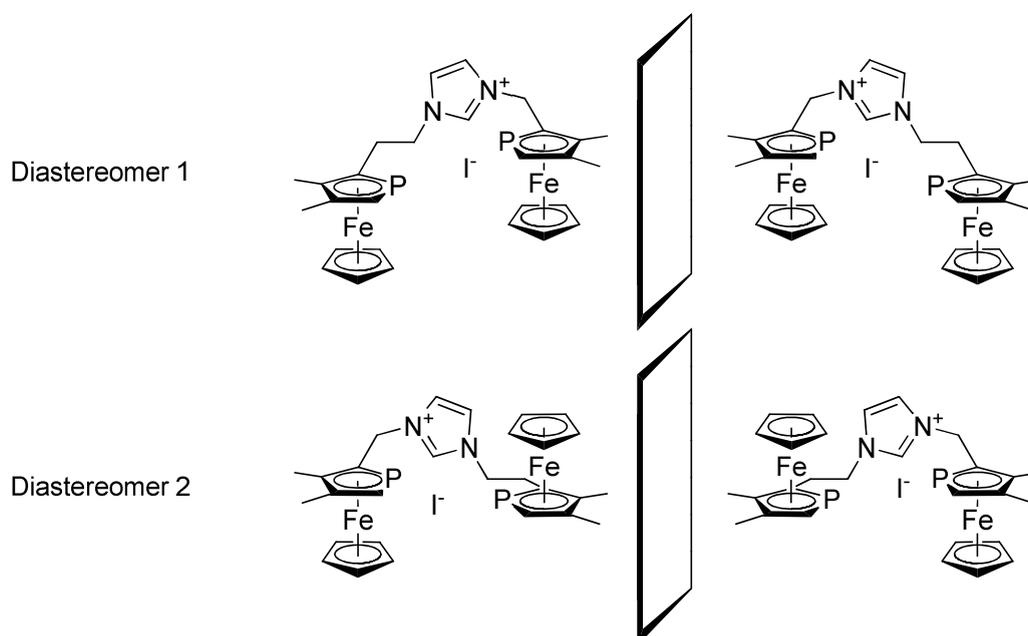


Abb. 3.3: Darstellung der beiden racemischen Diastereomere von **47**.

Die Deprotonierung der Imidazoliumsalze gelang nach der schon von Arduengo beschriebenen Methode mit Natriumhydrid in THF und katalytischen Mengen DMSO,^[44] die auch im Fall von **33** und **34** Anwendung gefunden hatte. So wurden die Iodide **39** und **40** in 0.1 mL DMSO gelöst, mit 2.0 ml THF versetzt und durch Zugabe festen Natriumhydrids deprotoniert bis das Abklingen der Wasserstoffentwicklung die vollständige Deprotonierung anzeigte. Die 2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-ethyl-substituierten Imidazolin-2-ylidene **41** und **42** erwiesen sich als weniger stabil als die Liganden **33** und **34** mit kürzerer Alkylbrücke. Dies kann auf eine verminderte sterische Abschirmung des zentralen Carbens durch die weiter entfernten Metallocensubstituenten zurückgeführt werden. Elektronische Wechselwirkungen zwischen dem NHC-Kern und den 3,4-Dimethylphosphaferrocengruppen über die

Alkylbrücken hinweg können wie im Fall der verwandten Ferrocen-Verbindungen, die von Bildstein und Mitarbeitern cyclovoltammetrisch untersucht wurden, ausgeschlossen werden.^[130]

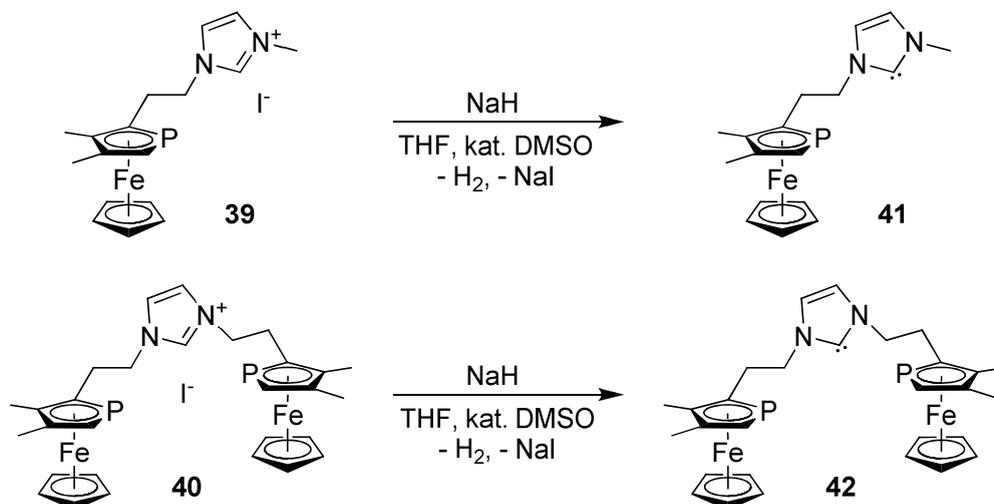


Abb. 3.4: Bildung der Pfc-NHC durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze mit Natriumhydrid.

Trotz langsamer Zersetzung konnten die neuen NHC **41** und **42** NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum weisen sie je ein Singulett bei einer im Vergleich zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen leicht erhöhten chemischen Verschiebung von -78.1 bzw. 78.3 ppm auf. Der wichtigste Beleg für die erfolgreiche Bildung der NHC ist das Verschwinden des ¹H-Signals für das Proton an C2 der Carbenvorläufer **39** und **40** im ¹H-NMR-Spektrum.

3.1.2 Koordinationschemie der Pfc-NHC-Hybridliganden

3.1.2.1 Molybdän-Komplexe

Nach der gelungenen Koordination des P,C,P-Liganden **34** an Mo über zwei oder drei Donorgruppen (κ^2P,C bzw. κ^3P,C,P)^[127, 128] und ersten Untersuchungen seiner elektronischen Eigenschaften sollte anhand eines einfacheren Systems untersucht werden, welchen Einfluss die Alkylbrückenlänge und damit der Bisswinkel der Pfc-NHC-Hybridliganden auf ihre Komplexe hat. Dazu sollten die P,C-Chelatliganden **33** bzw. **41** an das gleiche Molybdänfragment koordiniert und die resultierenden Komplexe vollständig charakterisiert und miteinander verglichen werden.

Zu diesem Zweck wurde das Imidazoliumiodid **37** in DMSO/THF mit einem Überschuss Natriumhydrid deprotoniert und mit festem $[Mo(CO)_6]$ versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h auf 60 °C erhitzt, wobei sie sich intensiv rot färbte. Säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes ergab den racemischen Komplex **48** in einer Ausbeute von 52%. Analoge Vorgehensweise mit dem NHC-Vorläufer **41** lieferte zu 80% Komplex **49** als gelben Feststoff.

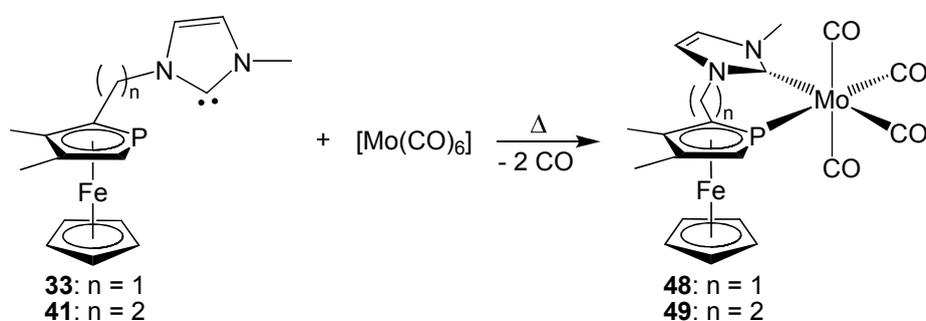


Abb. 3.5: Koordination der P,C-Chelatliganden an Molybdän.

Die zweizählige Koordination der Liganden **33** und **41** in den Komplexen **48** und **49** konnte durch multinukleare NMR-Spektroskopie abgesichert werden. Die 1H -NMR-Spektren zeigen in beiden Fällen die für NHC-Komplexe erwartete Hochfeldverschiebung^[131] der Protonen an C4 und C5 des N-Heterocyclus, während die Protonen an C2 erwartungsgemäß nicht mehr nachweisbar sind. Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren weisen Singulets bei -17.8 bzw. -23.1 ppm und damit eine deutliche Tieffeldverschiebung von mehr als 50 ppm im Vergleich zu den Imidazoliumsalzen **37** und **39** auf. Dies ist für Phosphaferrocenkomplexe ebenso charakteristisch wie die im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtete Verringerung der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 37 auf 34 Hz.^[31] Im Fall des Komplexes **48** konnte auch das quaternäre Kohlenstoffatom C1 detektiert werden. Die chemische Verschiebung des Signals von 189 ppm mit einer $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung von 15 Hz liegt in einem für Molybdän-NHC-Komplexe typischen Bereich^[132] und die Aufspaltung des Signals zu einem Dublett aufgrund einer $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung zum Phosphordonor des Liganden beweist die erfolgreiche Bildung des Chelatkomplexes.

Überschichten von Chloroformlösungen der Komplexe **48** und **49** mit Hexan ergab jeweils orangefarbene Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Beide Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Äquivalenten in der Elementarzelle. Die Kristallstruktur von **48** zeigt eine verzerrt oktaedrische Umgebung um das Zentralmetall, das Teil eines sechsgliedrigen Metallacyclus mit Bootkonformation ist (Abb. 3.6). Trotz asymmetrischer Koordination der Phosphaferroceneinheit (C5-P1-Mo1 $116.27(13)^\circ$; C8-P1-Mo1 $153.27(14)^\circ$) bleibt der Bisswinkel des *cis*-gebundenen P,C-Liganden (P1-Mo1-C1 $79.85(10)^\circ$) klein im Vergleich zum entsprechenden Komplex des Phosphaferrocen-Phosphan-Hybridliganden **50b** (P-Mo-P $81.59(2)^\circ$).^[129] Dies ist mit der eingeschränkten konformativen Beweglichkeit des N-Heterocyclus gegenüber der Phosphanylgruppe in Ligand **50b** zu begründen, welcher aufgrund der längeren Alkylbrücke zwischen den Donorgruppen ebenfalls die Bildung sechsgliedriger Chelatringe ermöglicht (Abb. 3.8). Die beobachtete seitliche Ablenkung des Phosphor–Metall-Vektors aus der Spiegelebene eines gedanklich unsubstituierten 3,4-Dimethylphosphaferrocens ist als Ausdruck der Ringspannung des Chelates nicht ungewöhnlich.

Der Mo–P-Abstand in **48** beträgt $2.4863(11) \text{ \AA}$ und liegt damit in der Größenordnung anderer Molybdänkomplexe mit Phosphaferrocen-basierten Chelatliganden.^[29, 129, 133] Der Mo–Carben-Abstand fällt mit $2.300(4) \text{ \AA}$ in das obere Ende des bekannten Spektrums solcher Bindungen, das sich von $2.229(4)$ bis $2.293(3) \text{ \AA}$ erstreckt.^[134-138] Der N-C-N-Winkel des koordinierten NHC von $102.8(3)^\circ$ ist auffallend klein, werden bis auf eine Ausnahme^[137] doch üblicherweise Werte um 107° gefunden.

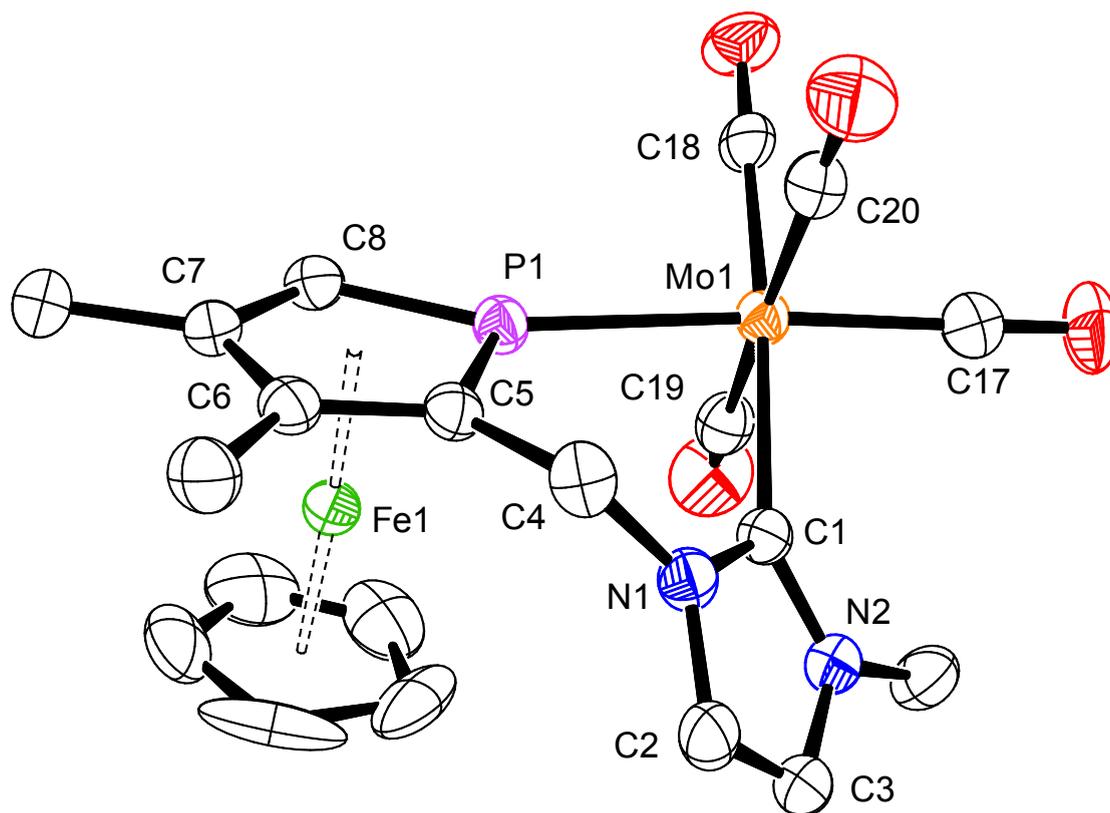


Abb. 3.6: Kristallstruktur von [Mo(CO)₄(33)] (48).

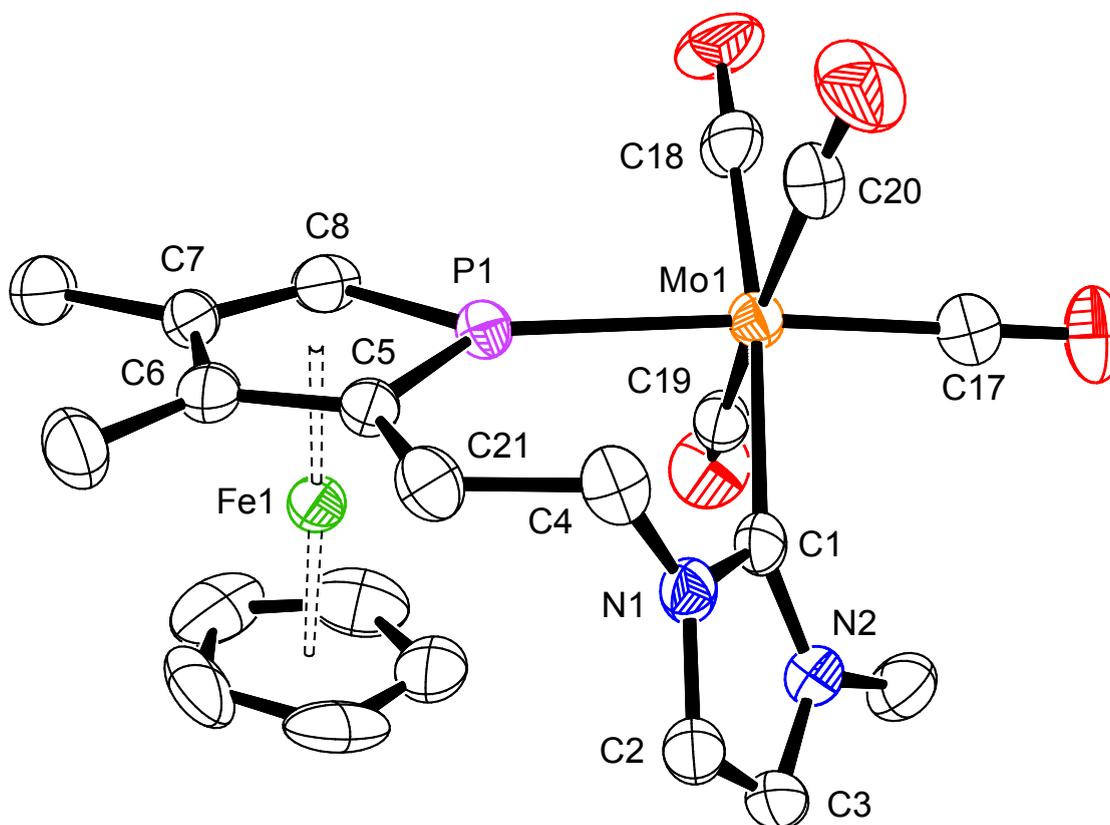
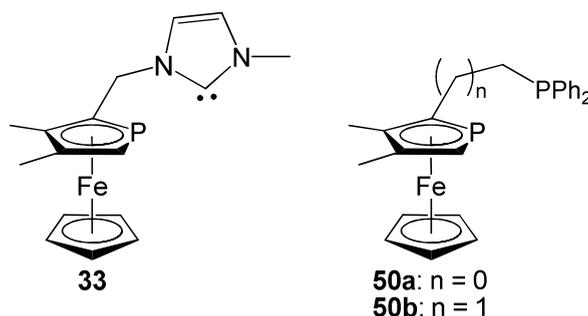


Abb. 3.7: Kristallstruktur von [Mo(CO)₄(41)] (49).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Molybdänkomplexe **48** und **49**.

	48	49
Mo1–C1	2.300(4)	2.268(5)
Mo1–P1	2.4863(11)	2.5057(13)
Mo1–C18	1.979(5)	1.966(6)
Mo1–C17	1.988(5)	1.968(5)
Mo1–C19	2.036(4)	2.040(6)
Mo1–C20	2.050(4)	2.038(6)
P1–Mo1–C1	79.85(10)	82.75(11)
C5–P1–Mo1	116.27(13)	132.63(14)
C8–P1–Mo1	153.27(14)	137.0(2)
N1–C1–Mo1	129.0(3)	128.3(3)
N2–C1–Mo1	128.1(3)	129.2(4)
N1–C1–N2	102.8(3)	102.0(4)
C5–P1–C8	90.36(19)	90.2(2)
C18–Mo1–P1–C8	25.4(3)	34.3(3)
C17–Mo1–C1–N2	–44.7(3)	–54.9(4)
P1–Mo1–C1–N1	–36.2(3)	–43.3(3)

Die Kristallstruktur von Komplex **49** zeigt wie erwartet eine geringere Verzerrung des Koordinationsoktaeders um Molybdän im Vergleich zu Komplex **48** (Abb. 3.7). Die um eine Methylengruppe verlängerte Alkylbrücke im P,C-Liganden **41** gestattet einen größeren Bisswinkel von 82.75° bei gleichzeitig annähernd symmetrischer Koordination der Phosphaferroceneinheit (C5-P1-Mo1 132.63(14)°; C8-P1-Mo1 137.0(2)°). Bei Pfc-NHC sind folglich siebengliedrige Chelatringe nötig, um eine spannungsfreie Geometrie zu erreichen, während im Fall der Phosphan-funktionalisierten Phosphaferrocene ein sechsgliedriger Ring ausreichend ist.^[129]

**Abb. 3.8:** Gegenüberstellung des Pfc-NHC-Liganden **33** mit einem P,P-Liganden.

In den übrigen Bindungslängen und Winkeln unterscheidet sich **49** nur unwesentlich von **48**. Nur der N-C-N-Winkel des N-Heterocyclus ist in **49** mit 102.0(4)° noch kleiner als in **48**. Bei der Betrachtung der Torsionswinkel fällt auf, dass das NHC-Fragment im gespannteren Komplex **48** etwa in der Winkelhalbierenden der es umgebenden

CO-Liganden C17 und C19 liegt. Bei Verbindung **49** mit entspannter Geometrie liegt dagegen der Phospholyring des Metallocens mehr in der Winkelhalbierenden der CO-Liganden C18 und C19, während das NHC eine größere Abweichung erfährt.

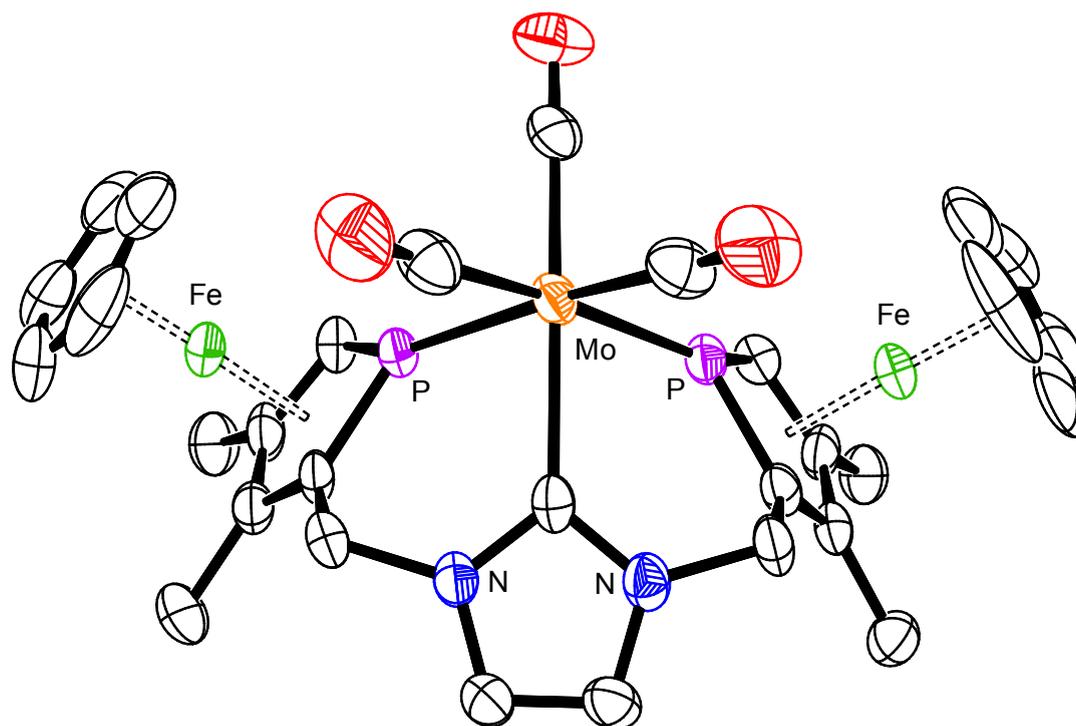
Die Metall–CO-Abstände *trans* zu Phosphaferrocen- und NHC-Einheiten sind im Rahmen der Messungengenauigkeit identisch und spiegeln damit nicht die unterschiedlichen Donor-/Akzeptoreigenschaften der beiden Donorgruppen wieder. Diese Abstände zwischen Molybdän und CO-Liganden sind jedoch kürzer als die der übrigen beiden *trans* zueinander stehenden Carbonylliganden. Sowohl N-heterocyclische Carbene als auch Phosphaferrocen erlauben durch einen stärkeren σ -Donor- bzw. einen schwächeren π -Akzeptorcharakter eine stärkere Rückbindung vom Zentralmetall zum *trans*-stehenden CO-Liganden und damit eine Verringerung der Mo–CO-Distanz.

Der Mo–CO-Abstand ist aufgrund der geringen Empfindlichkeit jedoch keine gute Sonde für eine Evaluation der elektronischen Ligandeneigenschaften. Tolmans elektronischer Parameter, ein Vergleich der Lagen der A_1 -CO-Streckschwingungsbanden in Infrarotspektren von $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}]$, stellt eine geeignetere Methode dar.^[62] Auch andere Carbonylkomplexe können dazu herangezogen werden. Eine IR-spektroskopische Untersuchung von Komplex **35** (Abb. 2.25), der durch Umsetzung von **34** mit $[\text{Mo}(\text{MeCN})_3(\text{CO})_3]$ gebildet wird, hatte eine Mittelung der elektronischen Eigenschaften von Pfc- und NHC-Donorgruppen demonstriert.^[127, 128] Dieser Befund wird durch die IR-Spektren der neuen Komplexe **48** und **49** untermauert. Auch sie zeigen eine Mittelung der zu den CO-Streckschwingungen gehörenden Wellenzahlen verglichen mit *cis*-Bisphosphaferrocen- oder *cis*-Bis-NHC-Komplexen (Tabelle 2). Auch die Ähnlichkeit der π -Akzeptorfähigkeit von Phosphaferrocen und Phosphoniten ist anhand der ersten beiden Tabelleneinträge ersichtlich.

Tabelle 2: CO-Streckschwingungsbanden von Komplexen *cis*-[Mo(CO)₄(L)₂] bzw. *cis*-[Mo(CO)₄(L-L)].

Komplex	Wellenzahlen/cm ⁻¹	Literatur
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ {(MeP(OMe) ₂) ₂ } ₂]	2031.5, 1940.5, (1940.5), 1921.0	Braterman ^[139]
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ {(PfcCH ₂ O) ₂ SiMe ₂ }]	2029, 1935, (1920), (1900)	Ganter ^[140]
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (PPh ₃) ₂]	2023, 1929, 1911, 1899	Stelzer ^[141]
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (33)] 48	2010, 1896, 1869	diese Arbeit
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (41)] 49	2010, 1891, 1861	diese Arbeit
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (NHC-NHC)] ¹	1994, 1872, 1841	Herrmann ^[142]
<i>cis</i> -[Mo(CO) ₄ (NHC) ₂] ²	1991, 1866, 1859, 1835	Herrmann ^[142]

Von Komplex [Mo(CO)₃(*meso*-**34**)] (**35**) konnten im Rahmen dieser Arbeit auch Kristalle gezüchtet werden, deren Röntgenstrukturanalyse die faciale Koordination des P,C,P-Liganden über alle drei Donorgruppen belegt (Abb. 3.9). Aufgrund der geringen Qualität dieser Kristalle wird an dieser Stelle allerdings auf eine Diskussion der Strukturparameter verzichtet.

**Abb. 3.9:** Kristallstruktur von [Mo(CO)₃(*meso*-**34**)] (**35**).¹ NHC-NHC = 1,1'-Methylen-3,3'-dimethyl-4,4'-diimidazolin-2,2'-diyliden² NHC = 1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden (IME)

3.1.2.2 Ruthenium-Komplexe

Zur weitergehenden Untersuchung der Koordinationschemie der Pfc-NHC-Hybridliganden bot sich das von Fagan entdeckte $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ als Metallfragment an, an das bereits einige Phosphaferrocen-basierte Chelatliganden erfolgreich koordiniert werden konnten.^[31, 143, 144]

Zugabe von einem Äquivalent des frisch aus dem Imidazoliumsalz **37** erzeugten Carbens **33** zu einer Suspension von $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ in THF führte zur sofortigen Bildung des Chelatkomplexes **51**, der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 85% gewonnen werden konnte. Auch die einfachere Zugabe des festen Rutheniumkomplexes zur Suspension des Carbens ohne vorherige Abtrennung überschüssigen Natriumhydrids erwies sich als möglich.

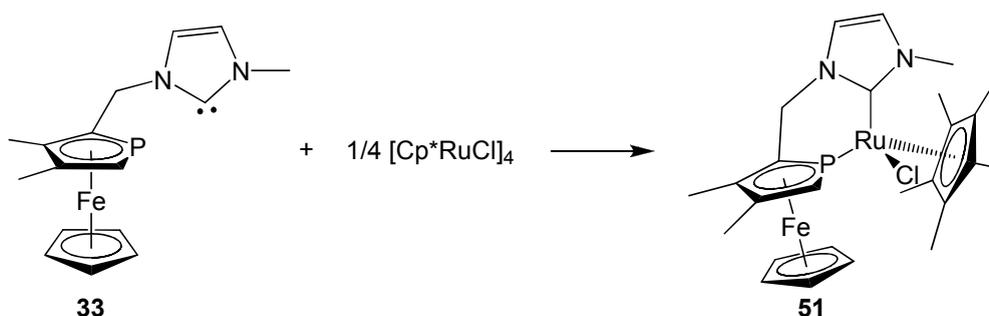


Abb. 3.10: Koordination eines P,C-Hybridliganden an Ruthenium(II).

Bei der Koordination des racemischen Liganden **33** an $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ werden die Rutheniumatome zu stereogenen Zentren. Daher ist theoretisch die Bildung zweier racemischer Diastereomere denkbar; die Reaktion verläuft jedoch diastereospezifisch. Das Phänomen hoher Diastereoselektivität ist aus der Koordination anderer P,N- und P,P-Chelatliganden mit Phosphaferrocendonorguppe an $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ bekannt und auf die räumliche Abstoßung der beiden sterisch anspruchsvollen Fragmente CpFe und Cp* zurückzuführen.^[31, 143, 144]

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt einen einzelnen Signalsatz mit stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die Protonen an C4 und C5 von 7.18 und 8.24 ppm. Die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante beträgt 34 Hz statt der 37 Hz im Carbenvorläufer **37**. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum befindet sich ein Singulett bei 15.7 ppm und damit mehr als 90 ppm tieffeldverschoben gegenüber dem Signal des freien Carbens. Das durch die Kopplung zum Phosphor bedingte Dublett für den Carbenkohlenstoff im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR-Spektrum bei 174.3 ppm mit einer ${}^2J_{PC}$ -Kopplungskonstante von 27 Hz bestätigt die κ^2P,C -Koordination des Liganden.

Nach Umsetzung des P,C,P-Liganden **34** mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ in THF zeigte das ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes mehrere Signale für koordinierte und unkoordinierte Phosphaferrocengruppen in einem 1:1-Verhältnis. Es müssen also zunächst Diastereomere des neutralen Komplexes **52** mit κ^2P,C -koordiniertem Chelatliganden entstanden sein. Diese Intermediate konnten allerdings nicht isoliert werden, da sie sich bei einem Wechsel des Lösungsmittels, wie er zur Durchführung einer Säulenchromatographie unvermeidlich ist, in die ionische Verbindung **53Cl** umlagerten. Auch Erhitzen der THF-Lösung von **52** führte zur Bildung von **53Cl**.

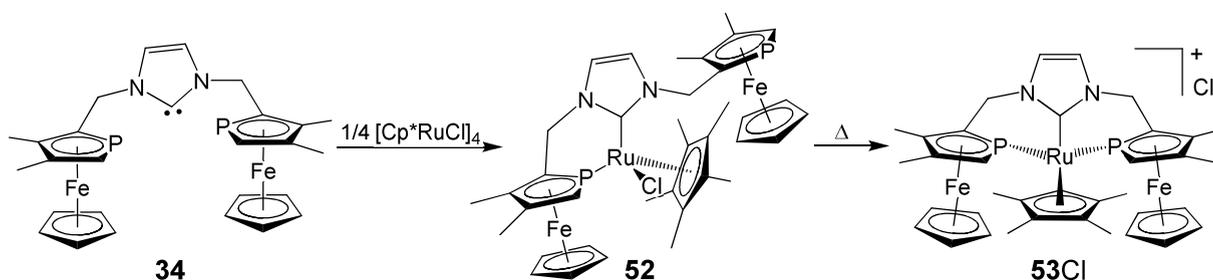


Abb. 3.11: Koordination eines P,C,P-Hybridliganden an Ruthenium(II).

Komplex **53**⁺ mit *meso*-**34** ist C_s -symmetrisch und weist im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum ein Singulett bei 10.5 ppm auf. Nur eins der beiden denkbaren Diastereomere des Komplexes **53**⁺ mit *meso*-**34**, die sich in der Orientierung der CpFe-Fragmente bezüglich des Cp*-Liganden unterscheiden, wird also gebildet. Die diastereomere Verbindung **53**⁺ mit Ligand *rac*-**34** besitzt aufgrund ihrer C_1 -Symmetrie zwei unterschiedliche Phosphoratome. Man beobachtet im ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum daher zwei Dubletts mit einer ${}^2J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 52 Hz.

Durch Überschichten einer Chloroform/Dichlormethan-Lösung von **53Cl** konnten rote Kristalle von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\textit{meso}\text{-}\mathbf{34})]_2\text{FeCl}_4$ (**(53)**₂FeCl₄) erhalten werden, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Der Ursprung des Tetrachloroferrat(II)-Anions kann nicht sicher geklärt werden. Wahrscheinlich ist es durch teilweise Zersetzung des Komplexes **53Cl** entstanden. Die Elementaranalyse vor Kristallisation bestätigte jedoch das Vorliegen eines Chloridanions zu Komplex **53**⁺.

Komplex $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{meso-34})]_2\text{FeCl}_4$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ als Solvat mit einem Molekül CHCl_3 und zwei Molekülen CH_2Cl_2 . Die Kristallstruktur (Abb. 3.12) zeigt eine starke Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Rutheniumatoms durch die kleinen Bisswinkel des Liganden von $82.5(3)$ und $84.0(4)^\circ$. Auch die unsymmetrische Koordination der Phosphaferrocensubstituenten ($\text{C5-P1-Ru1 } 116.6(4)^\circ$; $\text{C8-P1-Ru1 } 149.6(4)^\circ$) erlaubt dem P,C,P-Liganden **meso-34** keine zur Entspannung der Koordinationsgeometrie ausreichende Vergrößerung des Bisswinkels. Um die sterische Abstoßung zu minimieren, weisen die CpFe-Fragmente in die dem Cp*-Liganden entgegengesetzte Raumrichtung. Zusätzlich sind die P–Ru-Vektoren um 18.6 bzw. 26.5° aus der Phospholyebene in Richtung des Zentralmetalls und weg von den CpFe-Fragmenten abgelenkt. Dies ist – abgesehen von verbrückenden Phosphaferrocenen (vgl. Kap. 3.2.2.4) – die größte bislang bekannte Auslenkung dieser Art.^[31, 143] Das NHC ist um 4.5° mehr vom Cp*-Liganden abgewandt als der Ru–Carbenkohlenstoffvektor.

Weitere Strukturparameter belegen die Spannung im Komplexkation und zeigen wie im Fall der Mo-Komplexe **48** und **49**, dass sechsgliedrige Chelatringe für Pfc-NHC ungünstig sind. So sind die C-P-C-Winkel der Phospholyringe mit $86.9(6)$ und $88.6(7)^\circ$ deutlich kleiner als die üblicherweise gefundenen Werte von über 90° .^[143, 145, 146] Auch der N-C-N-Winkel des NHC ist mit $98.6(10)^\circ$ statt der gewöhnlichen 102 bis 104° außergewöhnlich klein.^[147-152] Die Ru–P-Bindungen von $2.223(4)$ und $2.250(4)$ Å liegen im unteren Bereich der für zweizählige Phosphaferrocenliganden bekannten Werte ($2.238(1)$ – $2.2912(13)$ Å).^[143, 145, 146] Der Abstand zwischen dem Carbenkohlenstoff und Ruthenium beträgt $2.028(13)$ Å und ist damit deutlich kürzer als die von anderen Cp^(*)Ru(NHC)-Komplexen berichteten Ru–C-Distanzen von etwa 2.10 Å.^[147-151] Er fügt sich allerdings in den Bereich, der von anderen Rutheniumkomplexen mit P,C,P-Liganden abgedeckt wurde.^[152, 153]

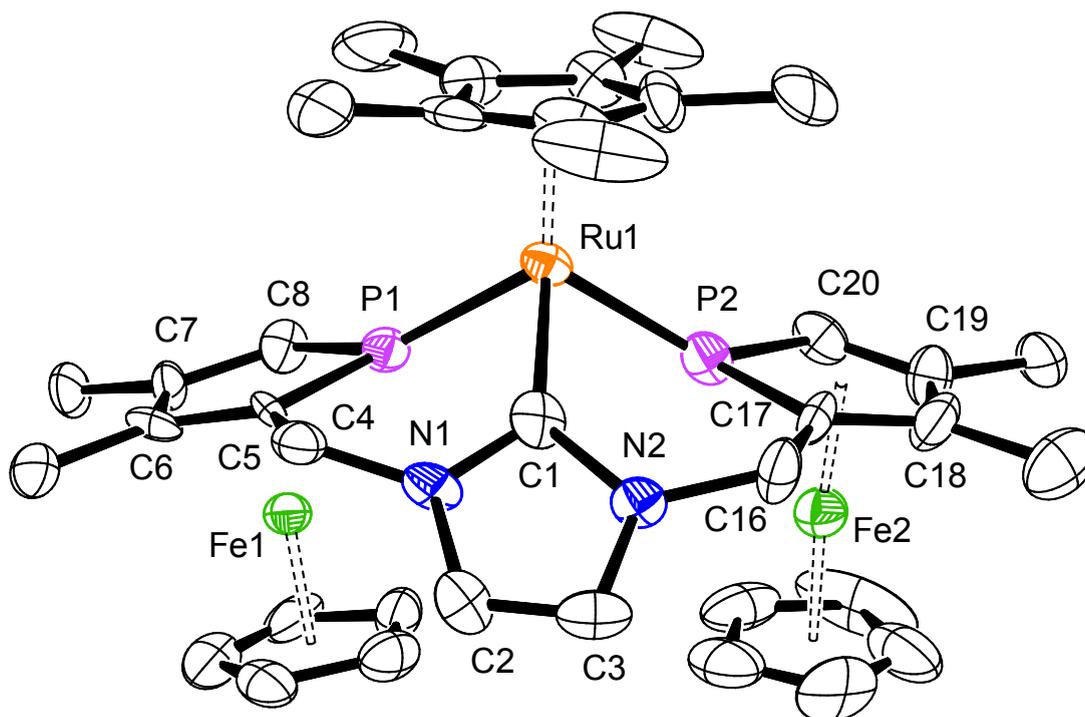


Abb. 3.12: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{meso-34})]^+$ (53^+).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexkations $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{meso-34})]^+$.

Ru1–C1	2.028(13)	C7–C8	1.399(15)
Ru1–P1	2.232(4)	C8–P1	1.711(11)
Ru1–P2	2.259(4)	P1–Ru1–P2	105.03(14)
C1–N1	1.385(14)	C1–Ru1–P1	82.5(3)
N1–C2	1.345(13)	C1–Ru1–P2	84.0(4)
C2–C3	1.323(15)	N1–C1–N2	98.6(10)
C3–N2	1.369(13)	C5–P1–Ru1	116.6(4)
N2–C1	1.426(14)	C8–P1–Ru1	149.6(4)
P1–C5	1.722(11)	C5–P1–C8	86.9(6)
C5–C6	1.396(14)	C17–P2–C20	88.6(7)
C6–C7	1.400(15)		

3.1.2.3 Komplexe anderer Metalle

Die Untersuchung der Molybdän- und Rutheniumkomplexe der Phosphaferrocenyl-substituierten NHC hatte vielversprechende Daten zu den elektronischen und sterischen Eigenschaften dieser Hybridliganden geliefert. Unter der Annahme, dass siebengliedrige Chelatringe stabiler sind und die unterschiedlichen σ -Donor-/ π -Akzeptoreigenschaften der Donorgruppen eine wirkungsvolle elektronische Differenzierung (Kap. 2.1) zulassen sollten, wurde die Synthese katalytisch aktiver Komplexe angestrebt. Dazu wurden Komplexierungsversuche mit zahlreichen Metallfragmenten der Eisen-Platin-Gruppe unternommen.

Die Synthese von Komplexen der Pfc-NHC durch Umsetzung entsprechender Imidazoliumsalze mit Metallvorläufern, die basische Liganden tragen, erwies sich schon im Rahmen meiner Diplomarbeit als unmöglich.^[127] Im Fall von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ trat gar sofortige Zersetzung und Niederschlag schwarzen Palladiums auf.

Die Koordination des P,C-Liganden **33** an ein Pd(allyl)-Fragment sollte zur Bildung des Komplexkations **54**⁺ führen (Abb. 3.13). Ein solcher Pd-Komplex sollte in der asymmetrischen allylischen Substitution einsetzbar sein und anhand der gefundenen Enantioselektivität weitere Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften des Hybridliganden **33** und die elektronische Differenzierung im Katalysatorkomplex erlauben. Der von Togni untersuchte Pd-Komplex des P,C-Liganden **32a** wies aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften von Phosphan- und NHC-Donorgruppe zwar eine sehr geringe Enantioselektivität auf (Kap. 2.6). Außerdem waren die Reaktionsraten wegen der hohen Elektronendichte am Metall geringer als bei Verwendung des isostrukturellen P,N-Liganden **16b**, der eine Pyrazoldonorgruppe anstelle des stark σ -donierenden NHC trägt.^[118] Doch ist Phosphaferrocen ein guter π -Akzeptor, sodass die Elektronendichte am Zentralmetall im Komplex **54**⁺ geringer sein sollte als in Tognis Komplex, die elektronische Differenzierung dagegen höher.

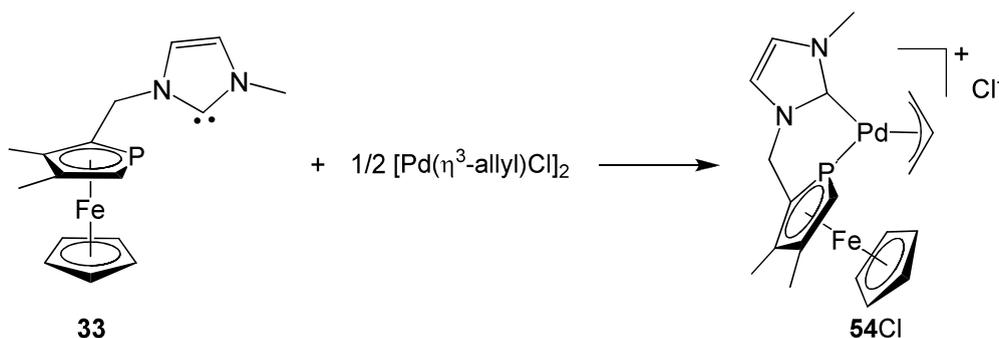


Abb. 3.13: Synthese eines Pd(allyl)-Komplexes mit Pfc-NHC-Hybridligand.

Bei Zugabe des frisch erzeugten Carbens **33** zu einer THF-Lösung von $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ entstand ein orange-brauner Feststoff. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes in der Reaktionslösung aus THF und DMSO zeigte bei Raumtemperatur im Wesentlichen zwei breite Signale bei -45.1 und -42.0 ppm und damit im erwarteten Bereich für an Pd(II) koordiniertes Phosphaferrocen.^[31] Es wird angenommen, dass diese Signale zu den *endo*- und *exo*-Isomeren von **54Cl** gehören. Ein Massenspektrum des Rohproduktes bestätigte die Bildung des Allylkomplexes anhand des für **54⁺** erwarteten Isotopenmusters. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte außerdem ein scharfes Singulett bei -43.1 ppm und ein Paar von Dubletts bei -45.7 und -27.7 ppm mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 543 Hz. Da das ^1H -NMR-Spektrum anhand eines Signals für ein C2-Proton Hinweise auf teilweise Reprotonierung des Carbens **33** lieferte, wurde das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert, wobei mit THF ein orangefarbenes Produkt eluiert werden konnte. Ein breites Signal in dessen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -33.2 ppm, das auch bei 223 K nicht aufspaltete, könnte zu **54Cl** gehören. Im Massenspektrum fand sich nach der chromatographischen Aufreinigung noch das entsprechende Isotopenmuster. Der größte Teil des Komplexes **54⁺** lässt sich im Zuge der Säulenchromatographie jedoch nicht mehr eluieren und das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des orangefarbenen Eluats zeigt hauptsächlich das bereits zuvor bemerkte Singulett und das Paar von Dubletts. Diese Signale gehören nicht zu den verschiedenen Rotations- und Konformationsisomeren, die für **54⁺** denkbar wären (vgl. Kap. 3.2.2.4), sondern zum Pd-Komplex **55**, der in einem weiteren Versuch und nach Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid in einer Ausbeute von 66% isoliert werden konnte.

Aus den erwähnten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen sowie dem dazugehörigen ^1H -NMR-Spektrum wurde geschlossen, dass es sich bei Verbindung **55** um einen

Bisligandkomplex handelt und dieser in Form zweier Diastereomere vorliegt. Das ^1H -NMR-Spektrum belegt die Koordination der P,C-Liganden über beide Donorgruppen anhand der Reduktion der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 37 auf 32 bzw. 33 Hz sowie der typischen Hochfeldverschiebung für die Protonen an C4 und C5 der NHC.

Komplex **55** wurde auch durch Umsetzung des Liganden mit einem Pd(0)-Vorläuferkomplex erhalten. Wurde eine Lösung des Carbens **33** zu einer Suspension von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3]$ oder $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ in THF gespritzt, entstand hauptsächlich schwarzer Niederschlag („palladium black“). Allerdings zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der überstehenden Lösung die oben beschriebenen Signale koordinierten Phosphaferrocens. Bei der anschließenden Säulenchromatographie konnte mit THF eine gelbe Fraktion eluiert werden, die allerdings neben dem Pd-Komplex **55** auch Dibenzylidenaceton enthielt. Durch langsame Diffusion von Hexan in eine Methylenchlorid-Lösung des Rohproduktes konnte **55** in geringer Ausbeute (<5%) in Form roter Kristalle isoliert werden.

Zwar zeigt das MALDI-Massenspektrum die Existenz eines $[\text{Pd}_2\text{I}(\mathbf{33})_2]^+$ -Ions, doch erst die röntgenographische Untersuchung der Kristalle lieferte schließlich Aufschluss über die Konstitution von **55**. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 als Solvat mit einem Molekül CH_2Cl_2 . Die Kristallstruktur (Abb. 3.14) zeigt einen homochiralen, dinuklearen Pd(I)-Komplex mit einer Metall-Metall-Bindung und zwei unsymmetrischen $\mu\text{-33-}\kappa\text{P}:\kappa\text{C}$ -Brücken. Durch die Atome I-Pd-Pd-I verläuft annähernd eine C_2 -Achse. Beide Metallatome haben eine quadratisch-planare Umgebung, ihre Koordinationsebenen bilden einen Winkel von 69.3° . Die Koordinationsstellen *trans* zum jeweils anderen Metallfragment besetzen Iodidliganden. Die Vervollständigung der Koordinationssphäre erfolgt an einem Palladiumatom durch zwei NHC-Donorgruppen, die fast in einer Ebene liegen; am anderen Palladiumatom erfolgt sie durch zwei Phosphaferroceneinheiten. Die quadratisch-planare Geometrie ist im ersten Fall nahezu ideal, im zweiten findet man eine deutliche Verzerrung. Daneben fällt auf, dass die Phosphaferrocengruppen in den siebengliedrigen Dimetallchelatrinen fast symmetrisch an das Zentralmetall gebunden sind, während die einkernigen Mo- und Ru-Komplexe der Liganden **33** und **34** aufgrund des kleinen Bisswinkels eine starke Ablenkung der Metall-P-Vektoren von der C_2 -Achse der Phospholyrings aufwiesen.

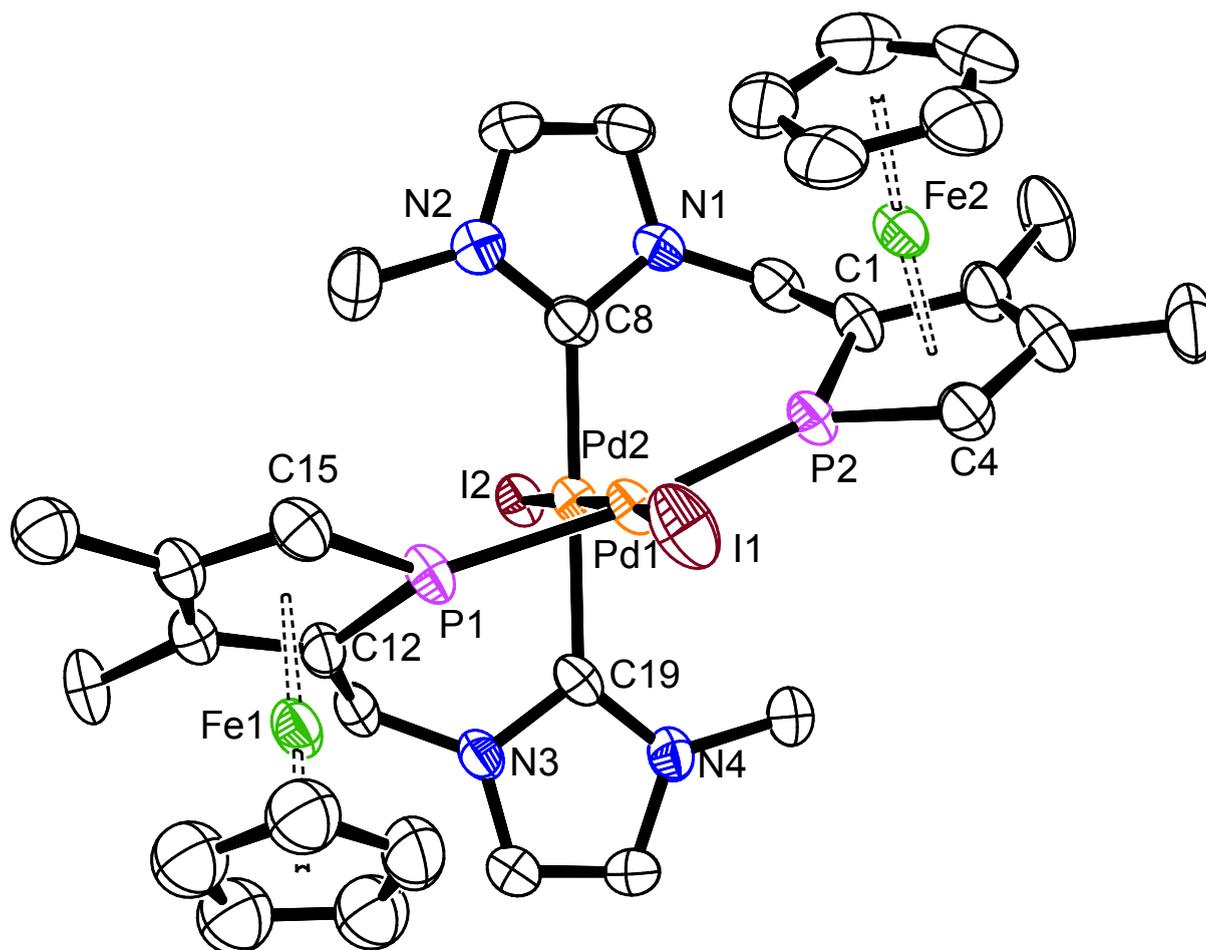


Abb. 3.14: Kristallstruktur von (Λ,R_p,R_p) - $[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ (**55**).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von (Λ,R_p,R_p) - $[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ (**55**).

Pd1–Pd2	2.5593(8)	C12–P1–C15	90.6(4)
Pd1–P1	2.2396(18)	P1–Pd1–Pd2	78.57(5)
Pd1–P2	2.2529(17)	P2–Pd1–Pd2	84.64(5)
Pd2–C8	2.000(8)	C8–Pd2–Pd1	89.6(2)
Pd2–C19	2.020(7)	C19–Pd2–Pd1	88.30(18)
Pd1–I1	2.6998(8)	N1–C8–Pd2–Pd1	96.38
Pd2–I2	2.6703(7)	N3–C19–Pd2–Pd1	95.09
N1–C8–N2	103.4(6)	C1–P2–Pd1–Pd2	30.58
N3–C19–N4	104.7(6)	C12–P1–Pd1–Pd2	27.68
C1–P2–C4	90.2(3)		

Die Pd–Pd-Bindung ist mit 2.5593(8) Å deutlich kürzer als in **97BF₄** (Kap. 3.2.2.4, 2.7633(8) Å) und den von Mathey untersuchten dinuklearen Pd(I)-Komplexen^[154] mit Distanzen von 2.824(1) und 2.8442(2) Å zwischen den Metallatomen. Die Pd–P-Bindungslängen in **55** (2.2396(18) und 2.2529(17) Å) unterscheiden sich nur

geringfügig von den 2.274(3) Å, die man im Pd(II)-Komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\mathbf{9b})]\text{PF}_6$ vorfindet.^[31] Vergleichsdaten für Pd(I)–NHC-Bindungen liegen nicht vor.

Zusätzlich zur planaren Chiralität der einzelnen Chelatliganden tritt in **55** helicale Chiralität auf, deren Konfiguration sich durch Blick entlang der I–Pd–Pd–I-Achse bestimmen lässt. Für den homochiralen Komplex **55** sind zwei diastereomere Enantiomerenpaare denkbar (Abb. 3.15). Der untersuchte Kristall enthält ausschließlich das Diastereomer, das aus den beiden Enantiomeren $(\Lambda, R_p, R_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ und $(\Delta, S_p, S_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ gebildet wird. Ändert man die Konfiguration beider Phosphaferroceneinheiten, so gelangt man zum anderen Diastereomer, einem Racemat aus $(\Lambda, S_p, S_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ und $(\Delta, R_p, R_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$. In diesem käme es aber zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den CpFe-Fragmenten und den NHC-Einheiten des anderen Liganden. Es wird daher nicht gebildet, wie das einzelne Singulett im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR beweist.

Der heterochirale Komplex **55** existiert nur in Form eines Enantiomerenpaares – $(\Lambda, R_p, S_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ und $(\Delta, S_p, R_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$. Das theoretische Enantiomerenpaar $(\Lambda, S_p, R_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]/(\Delta, R_p, S_p)\text{-}[\text{Pd}_2\text{I}_2(\mathbf{33})_2]$ ist identisch dazu und durch Drehung um die I–Pd–Pd–I-Achse in dieses überführbar. Der heterochirale Komplex besitzt C_1 -Symmetrie. Die beiden Phosphoratome sind chemisch nicht äquivalent und ergeben im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts. Damit ist die helicale Anordnung in **55** bei Raumtemperatur konfigurationsstabil.

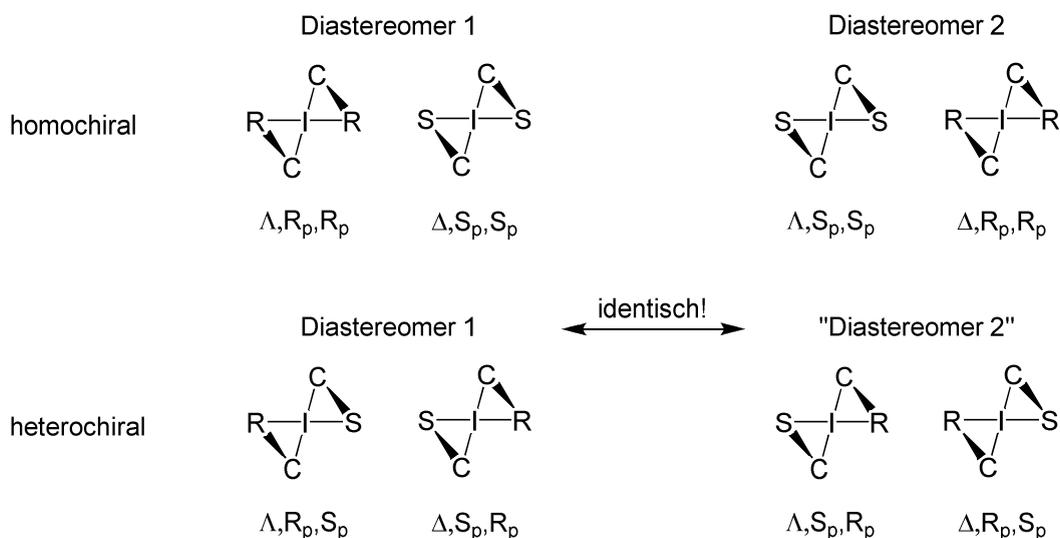


Abb. 3.15: Die diastereomeren Enantiomerenpaare von **55**. R und S bezeichnen die Konfigurationen des Phosphaferrocens, C steht für eine NHC-Donorgruppe und I für die I–Pd–Pd–I-Achse.

Da der Pd(I)-Komplex **55** ausgehend von $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ nur in geringer Ausbeute entstand und diese auch unter Verwendung anderer Pd(0)-Edukte wie $[\text{Pd}(\text{nbd})(\text{mah})]$ und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ nicht verbessert werden konnte, bleibt unklar, welches Oxidationsmittel das Pd(I) generiert hat. Bei der Synthese von **55** aus **33** und der Pd(II)-Quelle $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ könnte Phosphaferrocen als Reduktionsmittel dienen.^[154] Der Ursprung der Iodidliganden ist in beiden Fällen das NaI, welches bei der Deprotonierung des Imidazoliumiodids **37** mit NaH entstand und im Gegensatz zu überschüssigem NaH nicht abzentrifugiert werden konnte.

In Komplex **55** wird ein Pd-Atom von zwei starken σ -Donorliganden, den NHC, stabilisiert, das andere von zwei Phosphaferroceneinheiten, die als gute π -Akzeptoren dienen. Dies wirft die Frage auf, wieso NHC- und Pfc-Donorgruppen nicht *trans* zueinander stehen, wie man es aufgrund des *trans*-Einflusses erwarten würde. Die gefundene Anordnung der Liganden lässt eine sehr ungleiche Ladungsverteilung zwischen den Pd-Atomen der formalen Oxidationsstufe +I mit einem elektronenarmen und einem elektronenreichen Zentralmetall annehmen. Berechnungen zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Zentralmetallen erscheinen daher interessant.

Die Umsetzung des Phosphaferrocen-substituierten NHC **33** mit anderen Pd(II)-Vorläuferkomplexen wie $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ oder $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ führte zur Bildung dunklen Niederschlags. Es konnten keine weiteren Pd(II)-Komplexe isoliert werden.

Nach Komplexierungsversuchen von **33** mit den Platin-Vorläuferkomplexen $[\text{PtCl}_2(\text{PhCN})_2]$, $[\text{Pt}(\text{cod})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ in THF ließen sich NMR-spektroskopisch ebenfalls keine Komplexe nachweisen. Die Umsetzung von **33** mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ führte zu breiten Signalen im für koordinierte Phosphaferrocenderivate erwarteten Bereich des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums. Nach Wiederholung des Versuches unter Zugabe von AgBF_4 zur Ausfällung des Chloridliganden zeigten sich im gleichen Bereich des Spektrums zahlreiche scharfe Singulets und Dubletts. Eine Identifizierung der Produkte und insbesondere des gewünschten Komplexes **56Cl** durch Massenspektrometrie gelang indes ebenso wenig wie eine säulenchromatographische Auftrennung des Produktgemisches.

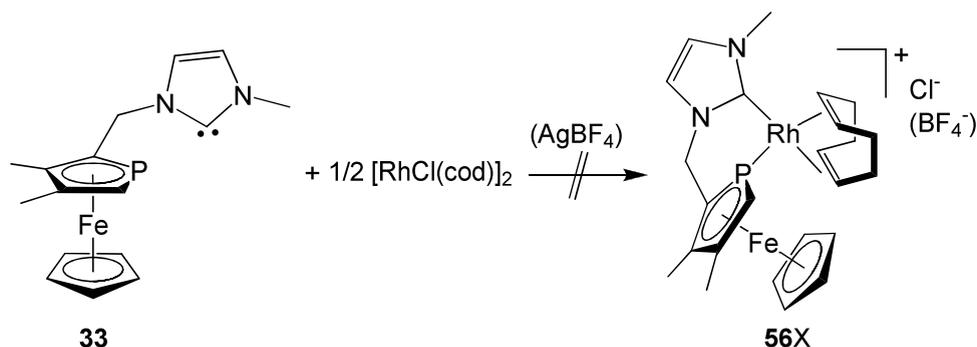


Abb. 3.16: Angestrebte Synthese eines Rh(cod)-Komplexes mit Pfc-NHC-Hybridligand.

Die Reaktion der analogen Iridiumverbindung $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ mit dem P,C-Liganden **33** lieferte ebenfalls ein Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung. Auffällig ist jedoch ein Paar intensiver Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei chemischen Verschiebungen von -59.4 und -40.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 30 Hz. Ein ähnliches Dublett paar bei -60.0 und -47.0 ppm mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 39 Hz wurde nach dem gleichen Versuch mit dem P,C-Liganden **41** detektiert. Im erstgenannten Fall zeigt das Massenspektrum (MALDI) hauptsächlich das für $[\text{Ir}(\text{cod})(\mathbf{33})]^+$ (**57**⁺) erwartete Isotopenmuster, daneben auch das für $[\text{Ir}(\mathbf{33})_2]^+$. Die Isolierung des Produktes durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid gestaltete sich aufgrund der hohen Polarität schwierig. Das ^1H -NMR-Spektrum einer mit MeOH eluierten Fraktion legt jedoch trotz der Verunreinigungen nahe, dass in den gefundenen Komplexen ein P,C-Ligand $\kappa^2\text{P,C}$ an Iridium gebunden ist, während ein zweiter nur über die Pfc-Donorgruppe koordiniert und sein NHC-Rest wieder zum Imidazoliumkation protoniert ist. Diese vermeintliche Re protonierung des Carbens ließ sich allerdings in zahlreichen, mit höchster Sorgfalt durchgeführten Versuchen nicht vermeiden. Die vierte Koordinationsstelle einer quadratisch-planaren Ir(I)-Verbindung könnte von einem η^2 -gebundenem cod-Liganden besetzt sein, der jedoch im ^1H -NMR-Spektrum nicht nachzuweisen ist. Die Existenz eines koordinierten Chloridliganden im Produktkomplex kann nicht ausgeschlossen werden, ist aber unwahrscheinlich, da sehr ähnliche Dubletts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR beobachtet wurden, wenn der Iridium-Vorläuferkomplex vor Zugabe des Chelatliganden mit AgBF_4 enthalogeniert wurde. Folglich wird die Bildung des Komplexes **58CIX** angenommen, der bei der massenspektrometrischen Untersuchung den ionischen, einzähnigen Liganden **33**-HX verliert und damit das für $[\text{Ir}(\text{cod})(\mathbf{33})]^+$ erwartete Isotopenmuster zeigt. Ausgehend vom racemischen Liganden **33** könnte sich **58**²⁺ homo- und heterochiral bilden. Offensichtlich verläuft die

Komplexierung aus sterischen Gründen aber diastereospezifisch. Die gezielte Darstellung von **57I** durch Reaktion des Imidazoliumsalzes **37** mit $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ in Ethanol verlief erfolglos.

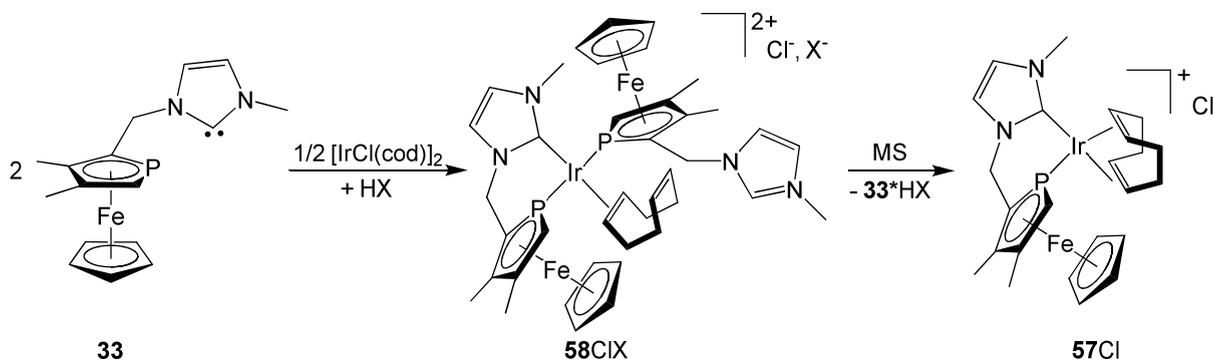


Abb. 3.17: Erklärungsversuch für die Beobachtungen aus NMR- und Massenspektren.

Möglicherweise ist der cod-Ligand in $\mathbf{58}^{2+}$ aber noch über beide Doppelbindungen gebunden (η^4). Pentakoordinierte Ir(I)-Ionen mit 3,4-Dimethylphosphaferrocen- (**59**) und cod-Liganden sind aus Arbeiten Matheys bekannt ($\mathbf{60}^+$, Abb. 3.18).^[155]

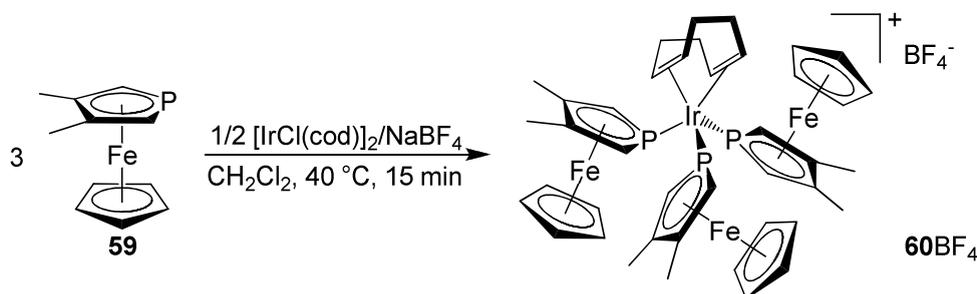


Abb. 3.18: Synthese eines pentakoordinierten Ir(I)-Komplexes nach Mathey.

Eindeutiger verlief die in THF durchgeführte Reaktion der P,C,P-Chelatliganden **34** und **42** mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$. Im Falle des Liganden mit längeren Alkylbrücken, **42**, wurde Komplex **62Cl** in einer Ausbeute von 40% erhalten. Das FAB-Massenspektrum bestätigt die Existenz des koordinierten cod-Liganden, der im ^1H -NMR-Spektrum aufgrund der geringen Symmetrie von $\mathbf{62}^+$ nicht sicher nachweisbar ist. $\mathbf{62}^+$ besteht aus zwei Diastereomeren. Der Komplex mit dem racemischen Liganden **42** weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei -58.5 und -54.7 ppm und einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung über das Metall von 24 Hz auf. Es kann sich daher nicht um einen quadratisch-planaren d^8 -Komplex handeln, für den man aufgrund der C_2 -Symmetrie nur ein Singulett erwartet würde. Wie bei $\mathbf{60}^+$ und möglicherweise auch $\mathbf{58}^{2+}$ muss es sich daher um einen pentakoordinierten Komplex von C_1 -Symmetrie handeln, in dem

der cod-Ligand zwei Koordinationsstellen besetzt. Von den beiden möglichen Diastereomeren mit *meso*-**42** wird selektiv nur eines gebildet. Es zeigt ein Singulett bei -54.0 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die $\kappa^3\text{P,C,P}$ -Koordination der Liganden in den diastereomeren Komplexen **62**⁺ anhand der charakteristischen Verkleinerung der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten auf 32 bzw. 33 Hz und der fehlenden Signale der Protonen an C2 der NHC-Gruppen.

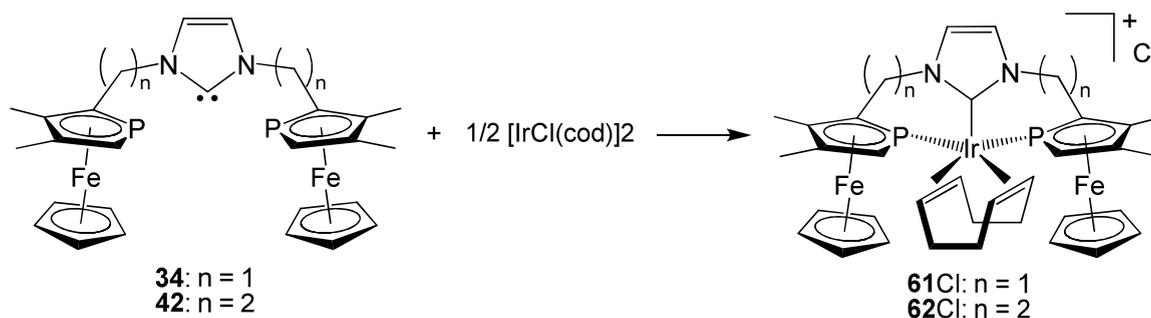


Abb. 3.19: Koordination der dreizähligen Pfc-NHC-Hybridliganden an Ir(I).

Auch für Komplex **61Cl** findet man den Molpeak des Kations im FAB-Massenspektrum. Die Verbindung mit *rac*-**34** als Ligand zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zwei Dubletts bei -68.3 und -56.9 ppm mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 24.8 Hz. Komplex **61**⁺ mit *meso*-**34** entsteht in Form zweier Diastereomere, die sich in der Orientierung der CpFe-Fragmente bezüglich des cod-Liganden unterscheiden. Diesen Diastereomeren werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Singuletts bei -69.7 und -53.7 ppm zugeordnet. Das ^1H -NMR zeigt im NHC-Bereich zwei Singuletts für den Komplex mit racemischen Liganden und zwei Singuletts, die zu den Diastereomeren mit *meso*-**34** gehören. Es werden keinerlei Protonen an C2 der NHC beobachtet.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass Pfc-NHC-Hybridliganden an Ir(I) zu koordinieren vermögen, sollten auch Ir(III)-Komplexe untersucht werden. Bei Umsetzung des P,C,P-Liganden **34** mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ in THF wurde die Bildung von Komplex **64**²⁺ erwartet, der strukturell der Rutheniumverbindung **53**⁺ (Abb. 3.11) ähneln sollte. Wie im Falle des Rutheniums zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Vereinigung von Carben und Iridiumvorläufer zahlreiche Signale für koordiniertes und unkoordiniertes Phosphaferrocen der möglichen Diastereomere von **63**⁺ im Verhältnis 1:1. Es wurde angenommen, dass der intermediäre Komplex **63**⁺ thermisch in **64**²⁺ überführt werden könnte. Nach einstündigem Refluxieren der Reaktionslösung hatte sich das Integralverhältnis für koordiniertes bzw. unkoordiniertes Phosphaferrocen tatsächlich

auf etwa 10:4 verändert. Allerdings war nicht das von 53^+ bekannte Signalmuster, sondern ein komplexes Produktgemisch zu erkennen. Das Massenspektrum des Produktes zeigt das Fragment $[\text{Cp}^*\text{Ir}(34)]^+$, das sich nur durch Reduktion von Ir(III) erklären lässt. Die Substitution des Chloridliganden durch eine neutrale Donorgruppe ist im kationischen Intermediat 63^+ erwartungsgemäß nicht so einfach möglich wie im neutralen Rutheniumkomplex **52**. Die Synthese und Isolierung von 64Cl_2 wurde daher nicht weiter verfolgt.

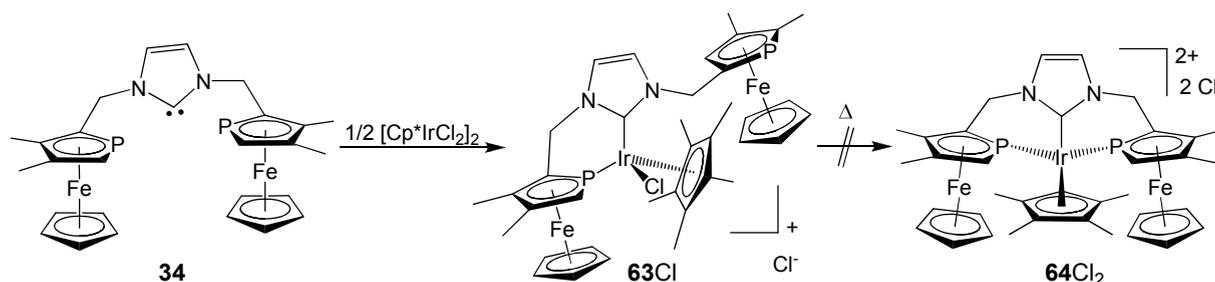


Abb. 3.20: Versuchte $\kappa^3\text{P,C,P}$ -Koordination eines Pfc-NHC-Hybridliganden an ein Cp^*Ir -Fragment.

Auch die Umsetzung des frisch erzeugten Carbens **33** mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ lieferte nicht den erwarteten Komplex 65Cl . Es wurde stets eine Protonierung des NHC und eine einzählige Koordination des Chelatliganden über die Phosphordonorgruppe gefunden. Komplex 66I wurde bei Durchführung der Reaktion mit einem Überschuss NaI selektiv als Diiodokomplex erhalten. Ohne diesen Überschuss entstand durch aus der Deprotonierung des Imidazoliumsalzes **37** stammendes NaI neben dem Dichloro-Komplex auch die gemischte Halogenverbindung.

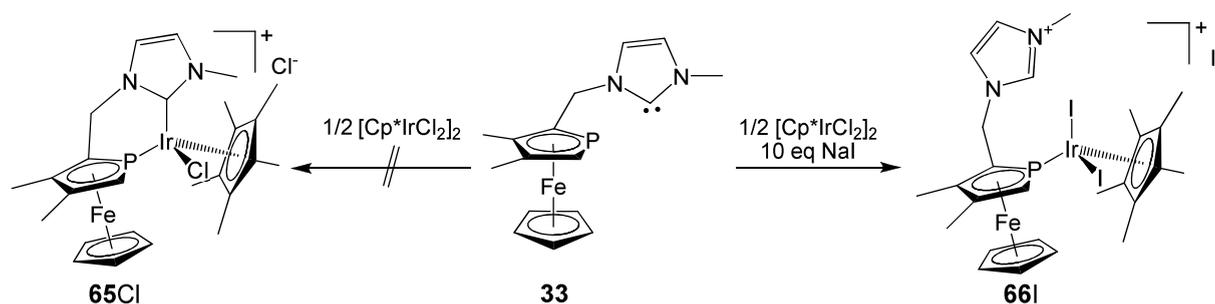


Abb. 3.21: Reaktion des Pfc-NHC-Hybridliganden **33** mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$.

Das Imidazoliumsalz **37** konnte mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ und einem Überschuss an NaI ebenfalls zu 66I umgesetzt werden. Das nach wässriger Aufarbeitung aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist identisch mit jenem aus der Reaktion des Carbens mit dem Iridiumvorläuferkomplex.

3.1.3 Pfc-NHC in der homogenen Katalyse: Suzuki-Kreuzkupplung

Zweizählige Phosphan-NHC-Hybridliganden haben sich unlängst als hocheffektive Liganden für Katalysatoren in der Suzuki-Kreuzkupplung erwiesen. Die Arbeitsgruppe um Zhou testete den aus **67**·HCl, $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ und einer Base *in situ* gebildeten Katalysator mit Erfolg in der Kupplung verschieden substituierter Arylbromide und aktivierter Arylchloride mit Phenylboronsäure.^[156] Lee nutzte einen zuvor isolierten Nickel(II)-Bischelatkomplex des Liganden **68**.^[126] Dieser Katalysator zeigte sich anderen Nickel-NHC-Komplexen weit überlegen und ließ auch die Umsetzung unreaktiver Arylchloride zu.

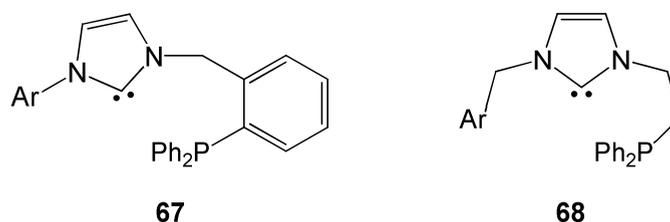


Abb. 3.22: In der Suzuki-Kreuzkupplung eingesetzte Phosphan-substituierte Imidazolin-2-ylidene.

Shi und Mitarbeiter haben mit **32** Phosphinoferrocen-NHC-basierte P,C-Chelatliganden eingesetzt, die strukturell mit dem in dieser Arbeit untersuchten Pfc-NHC-Hybridliganden **33** verwandt sind (vgl. Kap. 2.6 und 2.7).^[157] Die *in situ* aus **32**·HI und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ erzeugten Katalysatoren führten zu deutlich höheren Reaktionsraten und Ausbeuten in der Kupplung von *p*-Bromtoluol mit Phenylboronsäure als die einzähligen NHC-Liganden **69**. Auch die Stabilität des Katalysators erhöhte sich mit dem Chelatliganden deutlich. Zahlreiche aktivierte, desaktivierte und sterisch gehinderte Arylbromide und auch aktivierte Arylchloride konnten mit Phenylboronsäure gekuppelt werden. TONs von bis zu 20.000 und TOFs von bis zu 10.000 h^{-1} wurden erreicht.

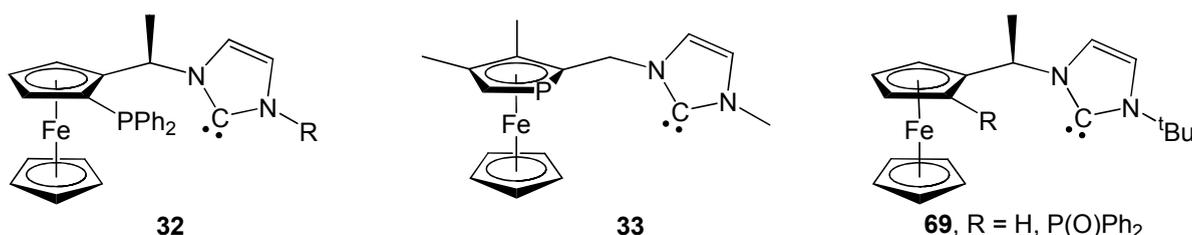


Abb. 3.23: Vergleich ähnlicher, in der Suzuki-Kreuzkupplung eingesetzter Metallocen-NHC-Liganden.

Motiviert von diesen Ergebnissen wurde der aus $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ und Ligand **33** entstandene dinukleare Pd-Komplex **55** ebenfalls in der Suzuki-Kreuzkupplung getestet. Als Substrate wurden *p*-Bromacetophenon und Phenylboronsäure gewählt. Dieses System findet häufig Verwendung, da die Acetylgruppe das Arylbromid elektronenarm und damit besser zugänglich für eine oxidative Addition an ein Metallzentrum macht.

In einem Schlenkkolben wurden ein Äquivalent *p*-Bromacetophenon, anderthalb Äquivalente Phenylboronsäure und zwei Äquivalente Kaliumcarbonat eingewogen, sekuriert und in Toluol suspendiert. Daraufhin wurden 0.01 mol-% des Katalysators **55** in kristalliner Form zugegeben und die Suspension für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion wurden nach zwei, drei und vier Stunden Proben entnommen, um den Fortschritt durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Methylgruppen von Edukt und Produkt zu verfolgen. Es wurden dabei Umsätze von 88, 92 und 97% gefunden. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes konnte *p*-Phenylacetophenon in einer Ausbeute von über 95% isoliert werden.^[158]

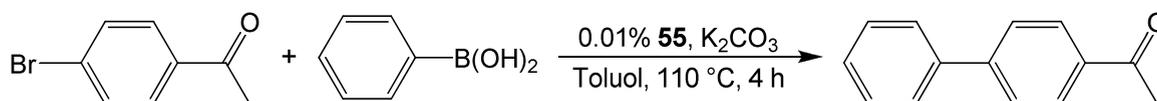


Abb. 3.24: Suzuki-Kreuzkupplung von *p*-Bromacetophenon und Phenylboronsäure.

Die mit dem Katalysator erzielte TON liegt damit nach vier Stunden bei etwa 9500 und die TOF innerhalb der ersten beiden Stunden bei etwa 4400 h^{-1} . Es muss aber berücksichtigt werden, dass **55** dinuklear und die TON pro Metallatom daher nur halb so groß ist. Die erreichten Ergebnisse liegen in der Größenordnung der von Shi und Zhou eingesetzten Pd-Katalysatoren mit Phosphan-substituierten NHC (Tabelle 5), können allerdings bei weitem nicht an die Effizienz anderer Katalysatorsysteme heranreichen. In diesem Kontext erwähnenswert ist vor allem die hohe Aktivität des von Mathey verwendeten Pd-Octaethyldiphosphaferrocen-Systems. Aufgrund der geringen Ausbeuten bei der Synthese des Komplexes **55** konnten die Reaktionsbedingungen nicht weiter optimiert werden.

Tabelle 5: Vergleichsdaten für die Suzuki-Kupplung von *p*-Bromacetophenon und Phenylboronsäure.

Katalysator ¹	Literatur	Metall	Zeit	Umsatz	TON	TOF
PR ₃ /Pd(OAc) ₂	Buchwald ^[159]	1*10 ⁻⁶ %	24 h	91%	9.1*10 ⁷	3.8*10 ⁶
[PdCl(P,C,P)]	Frech ^[160]	0.001%	4 min	100%	1.5*10 ⁶	1.0*10 ⁵
[Pd(OEPfc) ₂]	Mathey ^[36]	1*10 ⁻⁴ %	1 h	77%	7.7*10 ⁵	7.7*10 ⁵
32 ·HI/Pd(OAc) ₂	Shi ^[157]	0.005%	2 h	> 99%	20000	10000
[Pd ₂ I ₂ (33) ₂] (55)	diese Arbeit	0.02%	2 h	88%	4400	2200
67 /[Pd(η ³ -allyl)Cl] ₂	Zhou ^[156]	0.1%	6 h	100%	1000	167
[Ni(68) ₂]Cl ₂	Lee ^[126]	3%	3 h	100%	33	11

¹ PR₃ = (*o*-biph)P(^tBu)₂; P,C,P = C₆H₃(NHP(piperidinyl)₂)₂; OEPfc = Octaethyldiphosphaferrocen

3.2 Pyrazol- und Imidazol-substituierte Phosphaferrocene

In einer vergleichenden Studie konnte Togni nachweisen, dass die Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden **16** den isostrukturellen Phosphinoferrocen-NHC-basierten P,C-Liganden **32** in der enantioselektiven allylischen Substitution deutlich überlegen sind (Kap. 2.6, Abb. 2.23).^[118] Komplexe der P,N-Liganden überzeugten durch höhere Reaktionsraten und eine exzellente Enantioselektivität, während die P,C-Liganden eine hohe Elektronendichte und geringe elektronische Differenzierung an Metall und Allylligand induzierten und damit niedrige Reaktionsraten und Enantioselektivitäten der entsprechenden Pd-Komplexe bewirkten.

Ein derart unterschiedlicher Eignungsgrad für die asymmetrische Katalyse wurde bei den Phosphaferrocen-basierten P,C- und P,N-Chelatliganden wie **33** und **36a** nicht erwartet, da sich Phosphaferrocen als π -Akzeptor im Gegensatz zu einem Phosphan elektronisch sowohl von Pyrazoldonorgruppen als auch von NHC hinreichend unterscheidet. Für die Kombination von Phosphaferrocen als gutem π -Akzeptor und NHC als starkem σ -Donor wurde sogar eine höhere elektronische Differenzierung in Pd-Komplexen angenommen als für Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden. Allerdings konnte der Pd(η^3 -allyl)-Komplex von **33**, **54**⁺, nicht vollständig charakterisiert werden (Kap. 3.1.2.3), sodass eine experimentelle Überprüfung dieser These anhand der in der allylischen Substitution erzielten Enantioselektivität oder anhand von ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen der terminalen Allylkohlenstoffatome nicht erfolgen konnte. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollten die entsprechenden P,N-Liganden von Typ **36** synthetisiert und nach der Untersuchung ihrer Koordinationschemie in der enantioselektiven Katalyse getestet werden. Die Substitution der Phosphinoferrocengruppe durch eine Phosphaferrocengruppe ließ ein hohes Maß an elektronischer Differenzierung annehmen. Schon Togni hatte in der Rh-katalysierten Hydroborierung besonders „hohe Enantioselektivitäten erhalten, wenn der N-Ligand ein guter σ -Donor und der P-Ligand ein guter π -Acceptor ist.“^[109]

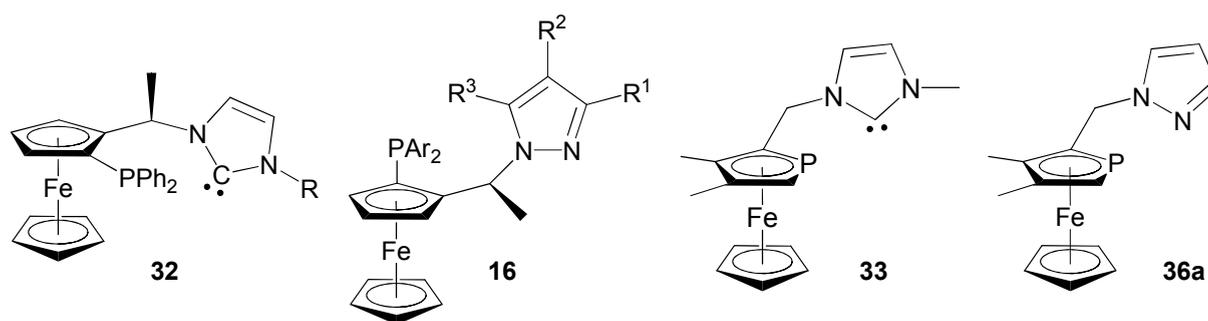


Abb. 3.25: Gegenüberstellung NHC- und Pyrazol-substituierter Phosphino- und Phosphaferrocene.

3.2.1 Synthese der P,N-Liganden

Der modulare Aufbau der neuen Chelatliganden durch Umsetzung eines geeigneten Phosphaferrocenderivates mit verschiedenen Pyrazolen eröffnet den Weg zu einer ganzen Ligandenfamilie. Der einfachste Vertreter der neuen Klasse von P,N-Liganden auf Basis von Phosphaferrocen und Pyrazol ist das unsubstituierte Derivat **36a**. Erhitzen einer Lösung von Trimethylammoniumiodid **46** und zehn Äquivalenten Pyrazol in Eisessig über einen Zeitraum von 24 h lieferte **36a** in guter Ausbeute von 86% nach wässriger Aufarbeitung. Die Synthese von **46** wurde derweil so optimiert, dass die Verbindung durch reduktive Aminierung^[143] von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** und Methylierung des nicht weiter aufgereinigten Dimethylamins in CH₂Cl₂/Diethylether innerhalb eines Tages im 10-Gramm-Maßstab hergestellt werden konnte. Auch **36c** mit 3,5-Dimethylpyrazolylgruppe erwies sich durch Erhitzen einer Acetonitril-Lösung von **46** mit zehn Äquivalenten 3,5-Dimethylpyrazol unter Rückfluss als leicht zugänglich. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch von den Edukten getrennt und in einer Ausbeute von 65% isoliert. Der P,N-Ligand **36b** mit verlängerter Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen wurde durch thermische Umsetzung des Mesylats **45** mit Natriumimidazolid in THF gewonnen. Diese S_N2-Reaktion verläuft mit einer exzellenten Ausbeute von 95% und rechtfertigt damit die aufwendige Synthese des Mesylats **45** über vier Stufen ausgehend von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4**.^[129]

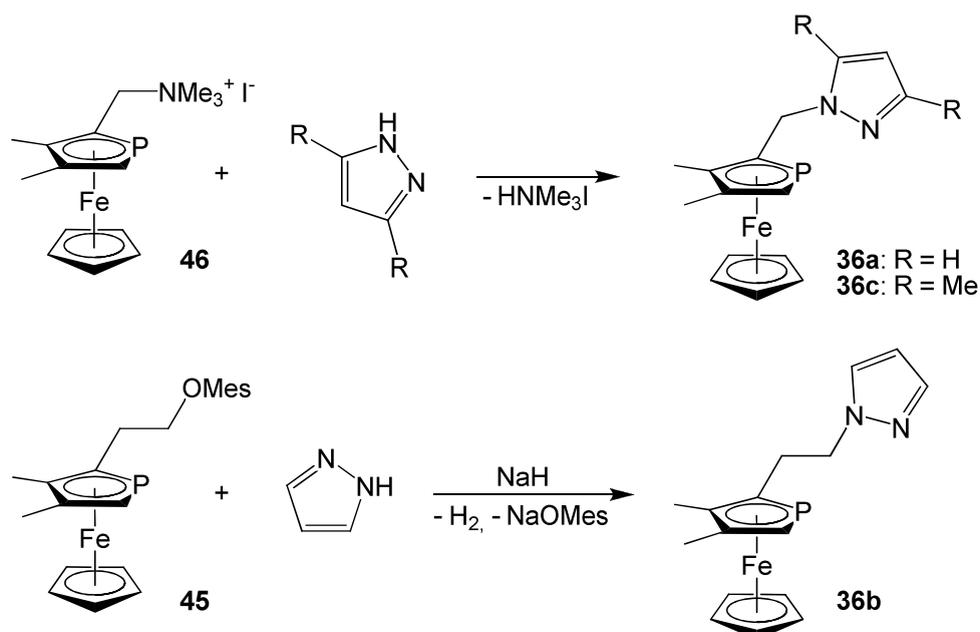


Abb. 3.26: Synthese der 1-Phosphaferrocen-2-yl(m)ethyl-substituierten Pyrazolderivate.

P,N-Liganden vom Typ **36** sind Neutralliganden. Um zu anionischen Hybridliganden zu gelangen, musste ein Weg zu Pyrazolderivaten gefunden werden, die ihren Phosphaferrocen-2-yl(methyl)substituenten an C3 statt N1 tragen. Es wurde angenommen, dass solche Verbindungen zu den entsprechenden Pyrazoliden deprotoniert und als anionische Chelatliganden an Metalle koordiniert werden können (vgl. Abb. 3.30 und Abb. 3.31).^[161, 162] Eine allgemeine Route von Aldehyden zu 3(5)-substituierten Pyrazolverbindungen wurde von Santagostino und Mitarbeitern entwickelt.^[163] Demnach reagieren Aldehyde RCHO mit dem Phosphonat **70** nach dessen zweifacher Deprotonierung in einer Horner-Emmons-Reaktion zu α,β -ungesättigten Tosylhydrazonen vom Typ **71** (Abb. 3.27), deren Ringschluss danach thermisch eingeleitet wird. Nach dieser Vorschrift wurden 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** und der Acetaldehyd **72** in 100 bzw. 60% Ausbeute zu den 3-substituierten Pyrazolderivaten **73a** und **73b** umgesetzt. Solche in 1,2-Position unsubstituierten Pyrazole mit Substituent an C3 stehen in Lösung im Gleichgewicht mit dem an C5 substituierten Tautomer, wobei das 3-substituierte Isomer vorherrscht.^[164]

Für den Liganden **73a** ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Kap. 3.1.2.1 ein sehr kleiner Bisswinkel zu erwarten. Phosphaferrocen-basierte Chelatliganden mit vergleichbarer Geometrie sind aber durchaus bekannt. Zu nennen sind beispielsweise Matheys 2-(2'-Pyridyl)-3,4-dimethylphosphaferrocen^[165] **74** und der

von Fu untersuchte Pfc-Oxazolin-Ligand **8**,^[32] der seine Eignung für die enantioselektive Katalyse eindrucksvoll unter Beweis gestellt hat (Kap. 2.2).

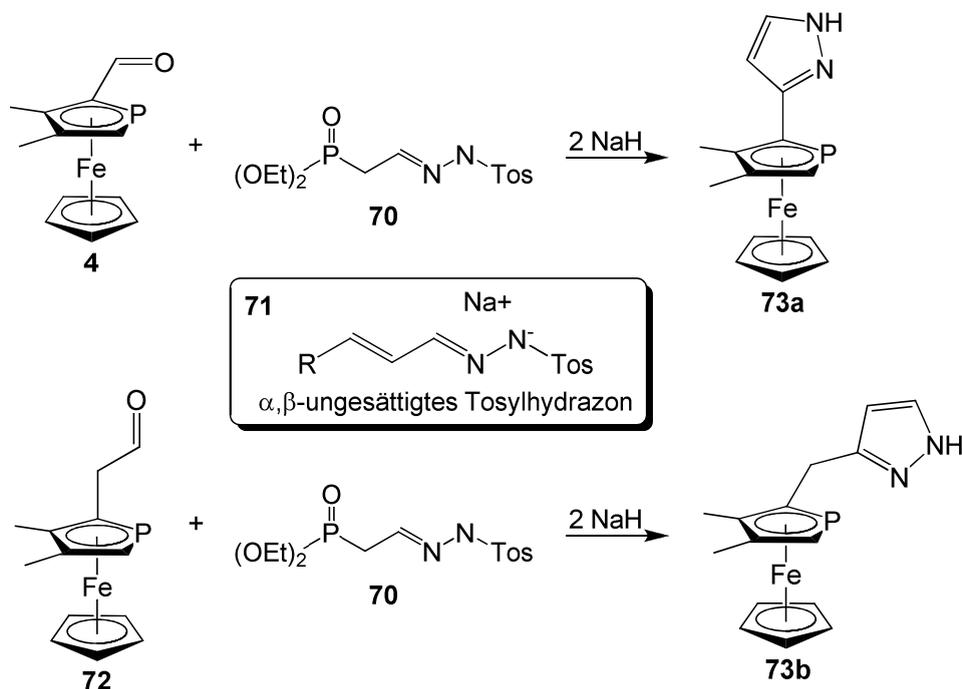


Abb. 3.27: Synthese von 3(5)-Phosphaferrocen-2-yl(methyl)substituierten Pyrazolen.

In die Untersuchung verschiedener Phosphaferrocenderivate mit N-heterocyclischen Donorgruppen sollten neben den Pyrazol-substituierten Phosphaferrocenen auch Imidazol-basierte Verbindungen einbezogen werden. Ein Vergleich dieser Ligandenklassen in der asymmetrischen Katalyse erschien interessant, da Pyrazol-, Imidazol- und auch NHC-substituierte Phosphaferrocene mit gleicher Brückenlänge sich sterisch – abgesehen von evtl. vorhandenen Substituenten des Heterocyclus – nicht merklich unterscheiden. Unterschiedliche Stereoselektivitäten ihrer Komplexe müssen damit auf elektronische Effekte zurückzuführen sein.

Zunächst wurde das Imidazolderivat **77** ohne N-Substituenten synthetisiert. Dazu wurde Imidazol am Stickstoff durch eine N,N-Dimethylamidogruppe geschützt,^[166] bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit $^n\text{Buli}$ an C2 lithiiert und anschließend an den Aldehyd **4** addiert. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der Alkohol **75** in einer Ausbeute von 80% isoliert. Von den beiden möglichen Diastereomeren des Alkohols **75** wurde wenig überraschend^[167] selektiv nur eins gebildet. Es zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -82.6 ppm und damit im typischen Bereich für Phosphaferrocen-2-ylmethylalkohole. Mit NaBH_4 in Trifluoressigsäure konnte **75**

dann in 95%iger Ausbeute zu **76** reduziert werden, bevor die Schutzgruppe in 2N HCl/EtOH quantitativ abgespalten wurde. Die Gesamtausbeute von **77** über drei Stufen betrug damit 76%.

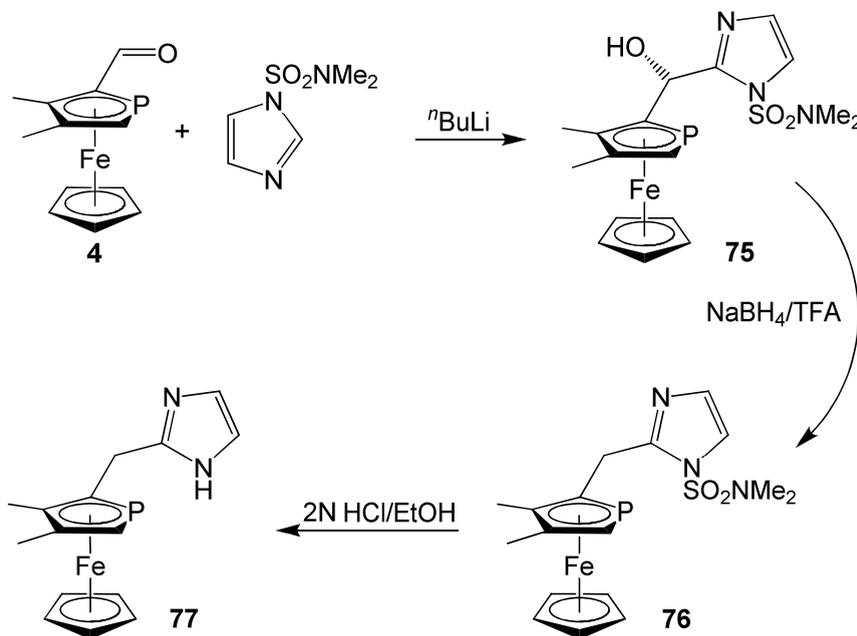


Abb. 3.28: Synthese des an 2-Position substituierten Pfc-Imidazol-Hybridliganden.

Auch die am Stickstoff methylierten Imidazolderivate **79** konnten durch Addition lithierter Imidazolderivate an 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** gewonnen werden. Über vergleichbare P,N-Liganden mit 1-Methylimidazol- und Phosphandonorgruppe wurde bislang nur von Nishikawa berichtet.^[168]

Lithiierung von 1-Methylimidazol mit $n\text{BuLi}$ erfolgte dabei an C2, sodass zuerst der Alkohol **78a** erhalten wurde. Wie bei **75** verlief die Addition dabei diastereoselektiv. Die Lithiierung von 1,2-Dimethylimidazol erfolgte an der C2-Methylgruppe und führte zum Alkohol **78b** als 5:1-Gemisch der beiden denkbaren Diastereomere. Die Alkohole **78a** und **78b** konnten mit NaBH_4 in Trifluoressigsäure zu den entsprechenden methylenverbrückten P,N-Liganden **79** reduziert werden. Die Gesamtausbeuten über beide Stufen ausgehend von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** betragen 44 bzw. 69%.

Bei der Reduktion des Alkohols **78b** mit NaBH_4 und Trifluoressigsäure entstand als Nebenprodukt auch die ungesättigte Verbindung **80** als Mischung ihrer *E*- und *Z*-Diastereomere. **80** konnte säulenchromatographisch von **79b** getrennt werden.

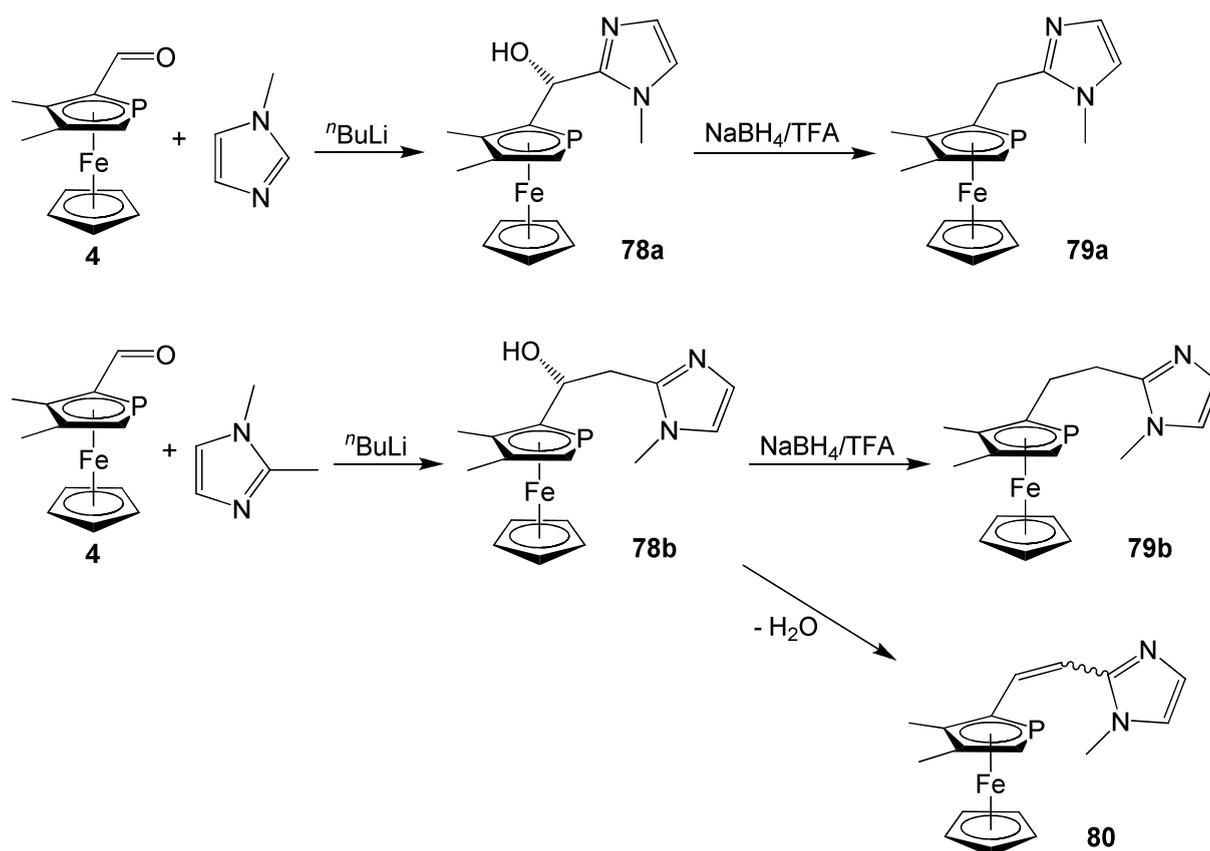


Abb. 3.29: Synthese der 2-Phosphaferrocen-2-yl(m)ethyl-substituierten 1-Methylimidazolderivate.

Da die Vilsmeier-Haack-Formylierung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen **59** 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** als Enantiomerenpaar entstehen lässt, sind alle in diesem Kapitel genannten Liganden als Racemate erhalten und als solche in den nachfolgend beschriebenen Koordinationsversuchen (Kap. 3.2.2) eingesetzt worden. Für die Verwendung in der asymmetrischen Katalyse (Kap. 3.2.3) wurde der Aldehyd als Ausgangsstoff aller Synthesen jedoch einer in unserer Gruppe entwickelten Racematspaltung unterzogen. Rühren des Aldehyds **4** mit 1,2-(*R,R*)-*trans*-Bis(N-methylamino)cyclohexan führte nach dieser Vorschrift quantitativ zu zwei diastereomeren Aminen, die säulenchromatographisch getrennt und dann mit 2N HCl wieder zu den beiden Enantiomeren des Aldehyds **4** gespalten werden konnten.^[18] Ausgehend von enantiomerenreinem Aldehyd **4** wurden die Liganden **36a-c** sowie **79a** und **b** ebenfalls enantiomerenrein hergestellt.

3.2.2 Koordinationschemie der P,N-Liganden

Während **36a-c** sowie **79a** und **b** nur als Neutralliganden an Metallfragmente koordinieren können (Abb. 3.30a), sollten die P,N-Liganden **73** und **77** nach Deprotonierung des Pyrazolrestes auch als anionische Chelat-Liganden fungieren können (Abb. 3.30b).

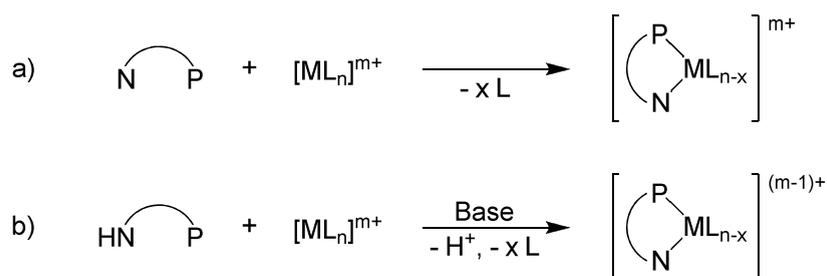


Abb. 3.30: Allgemeinschema zur Koordination neutraler (a) und anionischer P,N-Liganden (b).

Die Koordination eines anionischen Phosphan-Pyrazol-basierten P,N,N,N-Liganden an $[\text{Ir}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ist bekannt (Abb. 3.31). Der neutrale Produktkomplex **82** konnte von Akita vollständig charakterisiert und mit weiteren Metallfragmenten zu zweikernigen Komplexen umgesetzt werden.^[161, 162]

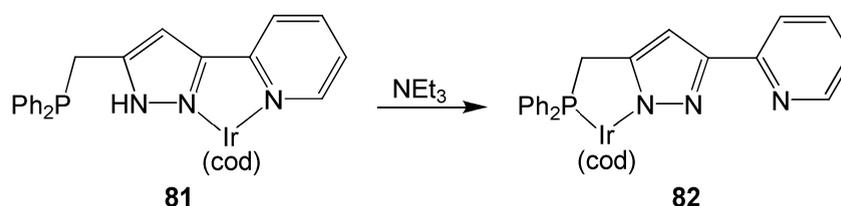


Abb. 3.31: Darstellung eines Iridiumkomplexes mit deprotoniertem Phosphan-Pyrazol-Hybridliganden.

In zahlreichen Vorabversuchen erwies sich die Koordinationschemie der Liganden **73** und **77** jedoch als problematisch. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Identität der Liganden und daraus resultierende Unsicherheiten in der eindeutigen Identifizierung ihrer Komplexe mittels NMR- und Massenspektrometrie ließen keine belastbaren Aussagen über die Koordinationschemie der Liganden **73** und **77** zu.

Die neutralen Liganden **36a-c** sowie **79a** und **b** konnten dagegen mit verschiedenen Metallfragmenten zu eindeutig charakterisierbaren Komplexen umgesetzt werden und ermöglichten damit eine Einschätzung ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften. Mo-, Ru-, Ir- und Pd-Komplexe dieser Liganden werden in den folgenden Unterkapiteln behandelt.

3.2.2.1 Molybdän-Komplexe

Molybdän-Carbonylkomplexe sind vielseitige Ausgangsstoffe für Komplexe verschiedenster Liganden. Mit $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ und $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ existieren neben $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ leicht zugängliche Vorläuferkomplexe mit unterschiedlich vielen schwach gebundenen Liganden, die sich leicht durch andere Liganden ersetzen lassen. Die resultierenden Komplexe lassen sich häufig gut säulenchromatographisch reinigen und kristallisieren. Desweiteren erlauben sie eine Einschätzung der elektronischen Eigenschaften der zu untersuchenden (Chelat-)Liganden anhand der für die CO-Streckschwingungen im Infrarotspektrum detektierten Wellenzahlen. Von vielen der in unserem Arbeitskreis entwickelten Liganden sind Molybdän-Carbonylkomplexe bekannt und bieten nun nützliche Vergleichsdaten.^[29, 128, 129, 133, 140, 167] Die neutralen Pyrazolbasierten P,N-Chelatliganden **36a** und **36b** sollten ebenfalls über beide Donorgruppen an Molybdän koordiniert und die resultierenden Komplexe **83a** und **83b** mit denen der bis auf den N-Methylsubstituenten isostrukturellen Pfc-NHC-Hybridliganden **33** und **41** (Kap. 3.1.2.1) verglichen werden.

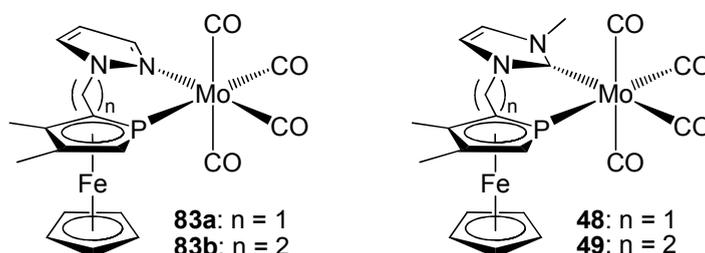


Abb. 3.32: Gegenüberstellung der Zielkomplexe mit isostrukturellen Komplexen der Pfc-NHC.

In einem ersten Versuch, die P,N-Liganden in der bei den P,C-Liganden angewandten Vorgehensweise an ein Mo-Carbonylfragment zu koordinieren, wurde eine THF-Lösung von **36a** und $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ im Verhältnis 1:1 unter Rückfluss erhitzt. Nach vier Stunden zeigte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes drei große Singulett, zwei davon in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander. Durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid gelang eine Trennung der Produkte. Die mit Hexan/Ether 3:1 eluierte Fraktion erwies sich nach Charakterisierung mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie als Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\mathbf{36a})]$ (**84a**), in welchem **36a** nur über das Phosphoratom an das Zentralmetall gebunden ist, während die Pyrazoldonorgruppe unkoordiniert bleibt. Komplex **84a** konnte im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum das Singulett bei -21.4 ppm

zugewiesen werden. Die beiden anderen Singulett bei -18.0 und -17.9 ppm gehören zu den beiden Diastereomeren von Komplex $cis\text{-}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\mathbf{36a})_2]$ (**85a**), der mit reinem Ether eluiert wurde. Die Tieffeldverschiebung von mehr als 50 ppm in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sowie die typische Reduktion der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung der Protonen in α -Stellung zum Phosphor belegen die Koordination der Phosphaferrocen-donorgruppen. Die Signale der Pyrazolprotonen unterscheiden sich in **84a** nur marginal von denen des freien Liganden, in **85a** sind sie leicht zu höherem Feld hin verschoben. Auch im Bisligandkomplex **85a** sind die beiden Liganden nur über die Phosphordonorgruppen an das Molybdän gebunden. Da **36a** als Racemat eingesetzt wurde, erhält man **85a** in Form zweier Diastereomere: Ein Enantiomerenpaar mit den Ligandenkombinationen $(R_p, R_p)/(S_p, S_p)$ am $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment sowie die *meso*-Verbindung mit der Kombination (R_p, S_p) . Bei einer Wiederholung des Versuches wurden die Edukte bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht gerührt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohlösung zeigte für diesen Ansatz ein weiteres Singulett bei -25.8 ppm von höherer Intensität als die der Signale von **84a** und **85a** zusammen. Dieses Signal könnte zum Chelatkomplex **83a** gehören. Allerdings konnten nach Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid wieder nur **84a** und **85a** in Ausbeuten von 40 bzw. 11% isoliert werden. Silica als Trennmittel erwies sich für die Mo-Komplexe der P,N-Liganden aufgrund der schlechteren Trennleistung als ungeeignet.

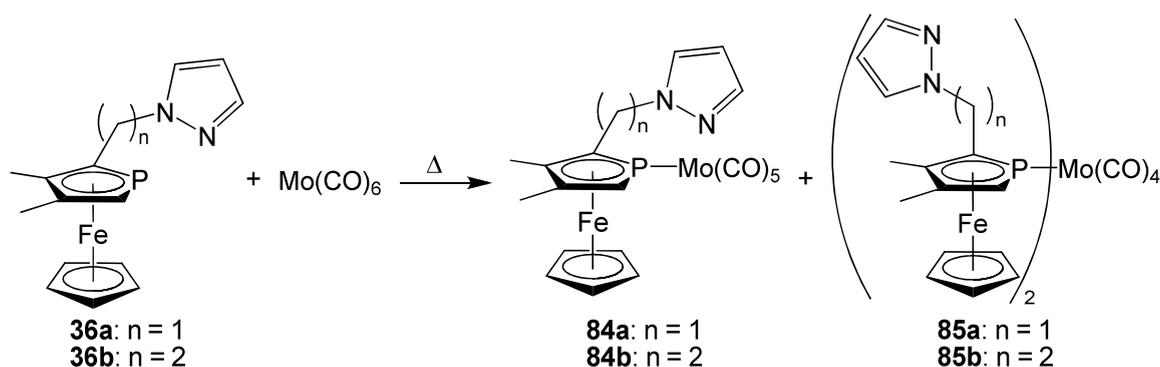


Abb. 3.33: Einzähnige Koordination von P,N-Chelatliganden an ein Molybdän-Carbonylfragment.

Nach langsamer Zugabe des Liganden zu einer THF-Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ wurde im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Rohlösung neben den leicht verschobenen bekannten Signalen von **84a** und **85a** ein noch größeres Singulett bei -25.1 ppm detektiert. Dieses könnte zum angestrebten Chelatkomplex **83a** gehören, obwohl der verwendete Vorläuferkomplex in der Regel nur eine leicht zugängliche

Koordinationsstelle bietet. Allerdings konnten nach Trennung des Produktgemisches durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid nur die Komplexe **84a** und **85a** isoliert werden.

Um zum gewünschten Chelatkomplex **83a** zu gelangen, wurde der Ligand **36a** auch mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ in einem 1:1-Verhältnis umgesetzt. Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ in THF vorgelegt und tropfenweise mit einer THF-Lösung des Liganden versetzt. Nach vier Stunden zeigte das ohne Lock aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Lösung drei Singulett in einem Verhältnis von etwa 1:1:7. Die kleineren Signale konnten dem Bisligandkomplex **85a** zugeordnet werden. Das größere Signal bei -21.6 ppm wird wahrscheinlich vom gewünschten Chelatkomplex **83a** erzeugt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum und lösen in CDCl_3 wurden allerdings nur noch die beiden Diastereomere von **85a** in den NMR-Spektren gefunden und nach Säulenchromatographie neben Spuren von **84a** und **36a** in einer Ausbeute von 80% isoliert.

Koordinationsversuche an Molybdän wurden nachfolgend auch mit dem brückenverlängerten Chelatliganden **36b** durchgeführt. Erhitzen einer Lösung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ und einem Äquivalent **36b** über einen Zeitraum von 36 h führte zu drei Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohlösung bei -31.0 , -27.5 und -24.8 ppm. Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid lieferte die zu **84a** und **85a** analogen Komplexe **84b** und **85b** in Ausbeuten von 35 und 32%. In diesen Komplexen sind die P,N-Liganden jeweils nur über ihre Phosphordonorgruppen an das Metall koordiniert. **84b** kann im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in CDCl_3 ein Singulett bei -27.5 ppm zugeordnet werden, den beiden Diastereomeren von **85b** zwei Singulett bei -22.6 und -22.5 ppm. In den ^1H -NMR-Spektren von **84b** und **85b** erkennt man die Reduktion der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung des α -Protons am Phospholyring. Die Pyrazolprotonen zeigen dagegen die gleiche chemische Verschiebung wie im freien Liganden **36b**. Es liegt nahe, anzunehmen, dass eins der Signale im Rohprodukt zum gewünschten Chelatkomplex **83b** gehört. Dieser konnte allerdings nicht isoliert werden. Eine Zersetzung im Zuge der Säulenchromatographie unter teilweiser Umwandlung zu **84b** und vor allem **85b** erscheint wahrscheinlich.

Nach Reaktion von **36b** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ in THF ließ sich im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Rohlösung neben den Signalen für **85b** auch ein größeres Singulett

beobachten, dass auf den Chelatkomplex **83b** zurückgeführt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels zeigte das in CDCl_3 aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum **83b** und **85b** im Verhältnis 2:1. Eine Trennung der beiden Komplexe war nicht möglich, da sich **83b** im Zuge der Säulenchromatographie weitgehend zu **85b** zersetzt.

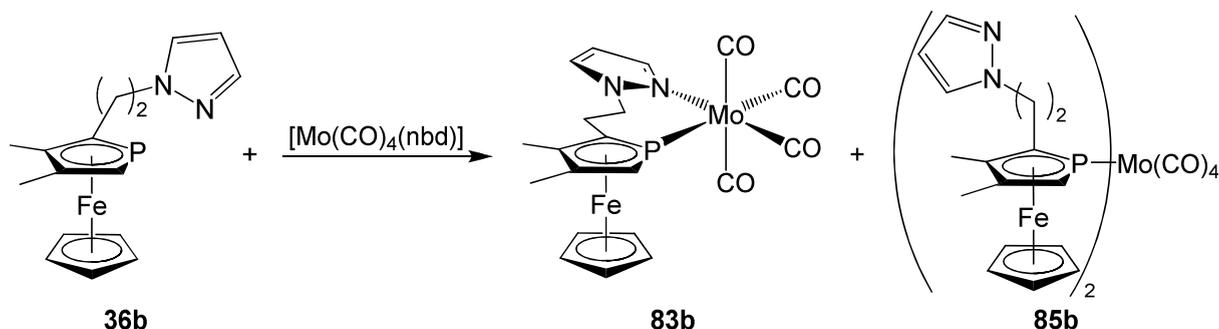


Abb. 3.34: Teilweise Bildung des gewünschten Chelatkomplexes mit $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$.

Die Daten des ^1H -NMR-Signalsatzes, der **83b** aus dem erwähnten 2:1-Gemisch zugeordnet werden kann, sprechen ebenfalls für die Bildung des Chelatkomplexes. Die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante ist mit 34 Hz kleiner als im freien Liganden **36b** und bestätigt die Koordination des Phosphaferrocenfragmentes ebenso wie die deutliche Tieffeldverschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Die Signale der Pyrazolprotonen sind bis zu 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben, wie es bei den Komplexen **84** und **85** nie beobachtet, für koordiniertes Pyrazol aber erwartet wurde.^[169] Desweiteren fällt ein symmetrisches Multiplett zwischen 4.63 und 4.95 ppm auf, das den Protonen der dem Pyrazol benachbarten Methylengruppe zugewiesen werden kann. Sowohl im freien Liganden als auch in den Komplexen **84b** und **85b** bilden diese sonst breite Multipletts im Bereich um 4.0 ppm.

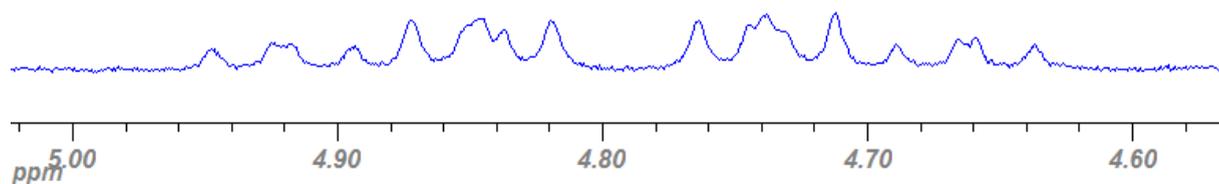


Abb. 3.35: Multiplett der dem Pyrazolring benachbarten CH_2 -Gruppe im Chelatkomplex **83b**.

Die Gesamtbetrachtung der vorliegenden Daten legt den Schluss nahe, dass die Chelatkomplexe **83a** und **83b** zwar intermediär unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, aufgrund der Hemilabilität der P,N-Liganden thermodynamisch aber weniger stabil als die Komplexe **84** und **85** mit einzähnig koordinierten Liganden sind. Unter

den Bedingungen der Säulenchromatographie oder bei längerem Erhitzen ihrer Lösungen kommt es daher unter teilweiser Zersetzung zu einer Umwandlung der Chelatkomplexe **83** in die Komplexe **84** und **85**.

Die Tatsache, dass der Chelatkomplex **83b** im Gegensatz zu **83a** dennoch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, lässt sich mit dem größeren Bisswinkel des ethylenverbrückten P,N-Chelatliganden **36b** im Vergleich zu **36a** begründen. Bei Betrachtung der Kristallstrukturen der isostrukturellen Pfc-NHC-Komplexe **48** und **49** (Kap. 3.1.2.1) wird die Spannung im Komplex des methylenverbrückten und mit **36a** vergleichbaren Liganden **33** anhand der größeren Verzerrung des Koordinationsoktaeders am Molybdän und der unsymmetrischen Koordination des Phosphaferrocendonors deutlich. Die herausragende Stärke von Metall–NHC-Bindungen, die, unter kinetischer Kontrolle gebildet, auch unter Spannung nicht ohne weiteres dissoziieren, erklärt die Stabilität von **48** und **49** gegenüber **83a** und **83b**. Vor allem in **83a** ist die Spannung im Chelat zu groß für die im Vergleich zu Phosphaferrocen- oder NHC–Metall-Bindungen schwache Pyrazol–Metall-Bindung der neuen P,N-Liganden, deren hemilabiler Charakter^[170] sich auch bei der Untersuchung ihrer Ruthenium-Komplexe offenbarte (Kap. 3.2.2.2).

Prinzipiell ist die Koordination Phosphan-Pyrazol-basierter P,N-Liganden an ein Molybdän-Carbonylfragment über beide Donorgruppen jedoch möglich, wie Huttner am Beispiel eines neopentylbasierten Chelatliganden zeigen konnte.^[169] **86** entstand durch Umsetzung des vierzähligen P,N,N,O-Liganden mit $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$. Im siebengliedrigen Chelat bindet der Ligand über den Phosphor- und einen Stickstoffdonor an das Metall, während die zweite Pyrazoldonorgruppe eine Wasserstoffbrückenbindung mit der Hydroxygruppe ausbildet. Auch neutrale Mo-Carbonylkomplexe mit Poly-1-pyrazolyliganden sind bekannt. Als Beispiel diene Komplex **87**, über den von Trofimenko berichtet wurde.^[171]

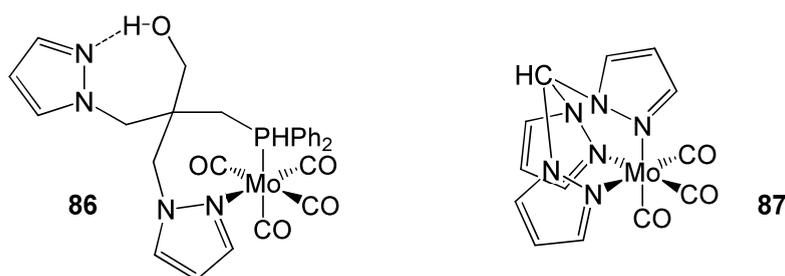


Abb. 3.36: Neutrale Molybdän-Carbonylkomplexe mit Pyrazol-basierten Chelatliganden.

3.2.2.2 Ruthenium-Komplexe

Weitere Komplexierungsversuche mit den Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden wurden mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ unternommen. Die zwei freien Koordinationsstellen dieses Ruthenium-Vorläuferkomplexes wurden in früheren Arbeiten unserer Gruppe bereits mit den Phosphaferrocen-basierten P,N-Chelatliganden **9** und **88** besetzt.^[31, 143] Sowohl **9a** und **b** als auch **88b** bildeten mit den Cp^*RuCl -Fragmenten sechs- bzw. siebengliedrige Chelatringer vom Typ **89**. Der im Fall des methylenverbrückten P,N-Liganden **88a** zu erwartende fünfgliedrige Chelatringer wurde allerdings nicht gebildet. Stattdessen entstand $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mathbf{88a})_2]$ (**90**) mit zwei einzähnig an das Zentralmetall koordinierten Chelatliganden.

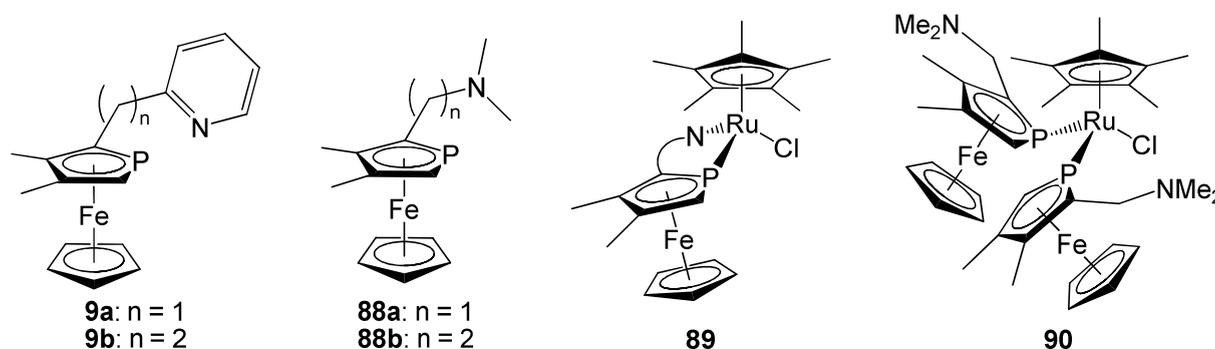


Abb. 3.37: Bekannte P,N-Liganden auf Basis von Phosphaferrocen und ihre Cp^*RuCl -Komplexe.

Umsetzung der Pyrazol-basierten Hybridliganden **36a** und **36b** mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ in einem 1:1-Verhältnis in THF führte zur sofortigen Bildung der zu **89** analogen Chelatkomplexe **91a** und **91b** mit sechs- bzw. siebengliedrigen Chelatringer. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen bei 223 K scharfe Singulets bei 7.7 ppm für **91a** und 16.4 ppm für **91b**. In beiden Fällen erfolgt die Bildung des Chelatkomplexes also diastereospezifisch. Von den beiden jeweils möglichen diastereomeren Komplexen mit nunmehr stereogenen Ru-Atomen bilden sich nur diejenigen mit einer entgegengesetzten Orientierung der sterisch anspruchsvollen CpFe - und Cp^* -Fragmente. Hohe Diastereomerenüberschüsse von über 90% wurden auch bei der Bildung der Komplexe **89** der Liganden **9** und **88b** beobachtet.^[31, 143]

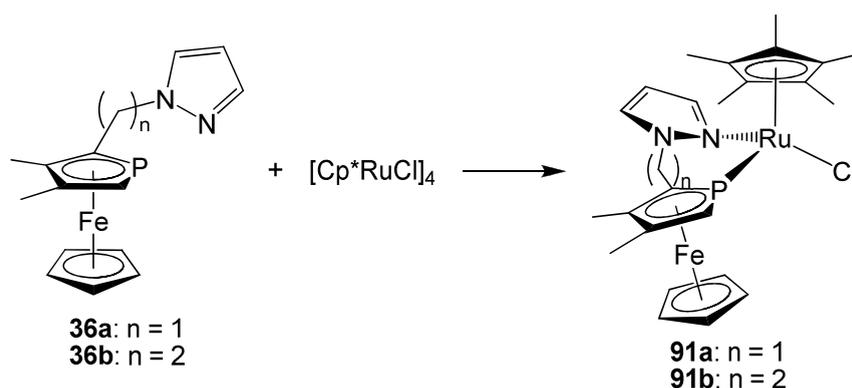


Abb. 3.38: Koordination der Pfc-Pyrazol-Hybridliganden an Cp^*RuCl .

Die Koordination der Phosphaferrocendonorgruppen wird durch markante Tieffeldverschiebungen der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von über 80 bzw. 90 ppm und durch die Reduktion der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der α -Protonen der Phospholyringe in den ^1H -NMR-Spektren bestätigt. Die zusätzliche Koordination der Pyrazolgruppen und damit die erfolgreiche Bildung der Chelatkomplexe lässt sich anhand deutlicher Tieffeldverschiebungen der Pyrazolprotonen belegen (Tabelle 6). Würden die Chelatliganden dagegen nur über ihre Phosphaferrocendonorgruppen an Ruthenium binden, müssten mit **90** vergleichbare Bisligandkomplexe $[\text{Cp}^*\text{RuCl}(\mathbf{36})_2]$ in Form zweier Diastereomere entstehen. Desweiteren verbliebe bei einer 1:1-Umsetzung von Liganden und Metallvorläuferkomplex die Hälfte des Letzteren unverändert suspendiert in THF.

Tabelle 6: Chemische Verschiebungen der Pyrazolprotonen in ppm (CDCl_3).

Ligand 36a	→	Komplex 91a	Ligand 36b	→	Komplex 91b
6.18		6.32	6.20		6.39
7.30		7.41	7.25		7.55
7.45		8.13	7.51		8.41

Nimmt man NMR-Spektren der gleichen Proben bei 296 K auf, so stellt man eine Verbreiterung der Signale fest, die bei **91a** deutlich stärker ausgeprägt ist als bei **91b**. Dieses Verhalten lässt auf einen hemilabilen Charakter der Pfc-Pyrazol-Hybridliganden schließen. Der Chelatring kann sich also reversibel an der schwächsten Metall-Ligand-Bindung öffnen und zu einer koordinativ ungesättigten Verbindung führen.^[170] Über die Hemilabilität vergleichbarer Phosphan-Pyrazol-Hybridliganden wurde auch von Messerle berichtet.^[172] Die offensichtlich geringere Hemilabilität von **91b** verglichen mit **91a** muss auf die längere Alkylbrücke und den dadurch größeren Bisswinkel des Liganden **36b** zurückgeführt werden. Diese

Feststellung unterstützt die in Kap. 3.2.2.1 aufgestellte These, dass Molybdän-Chelatkomplexe des methylenverbrückten Liganden **36a** aufgrund des stärker gespannten sechsgliedrigen Chelatringes weniger stabil als die siebengliedrigen Chelatringe von **36b** sind und daher eher zu Umlagerungen im Zuge der Säulenchromatographie neigen.

Auch die Komplexe **91a** und **91b** lassen sich nicht durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid reinigen. Bei derartigen Versuchen traten Umlagerungen ein, die in Ausbeuten von etwa 50 bis 60% bezogen auf die Liganden die Komplexe **92aCl** und **92bCl** lieferten. Nur **91b** ließ sich nach der Säulenchromatographie noch in der mit THF eluierten Fraktion nachweisen, während **91a** vollständig zu **92aCl** und Nebenprodukten reagierte. Dies bestätigt erneut die im Vergleich zu **91a** höhere Stabilität von **91b**.

Die auf diese Weise gewonnenen Komplexe **92Cl**, die sich als $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mathbf{36})_2]\text{Cl}$ erwiesen, konnten nicht von Nebenprodukten getrennt werden. Eine selektive und nahezu quantitative Synthese von **92aOTf** und **92bOTf** erfolgte daher durch Reaktion von jeweils zwei Äquivalenten der Liganden **36a** bzw. **36b** mit einem Äquivalent $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{OTf}$.

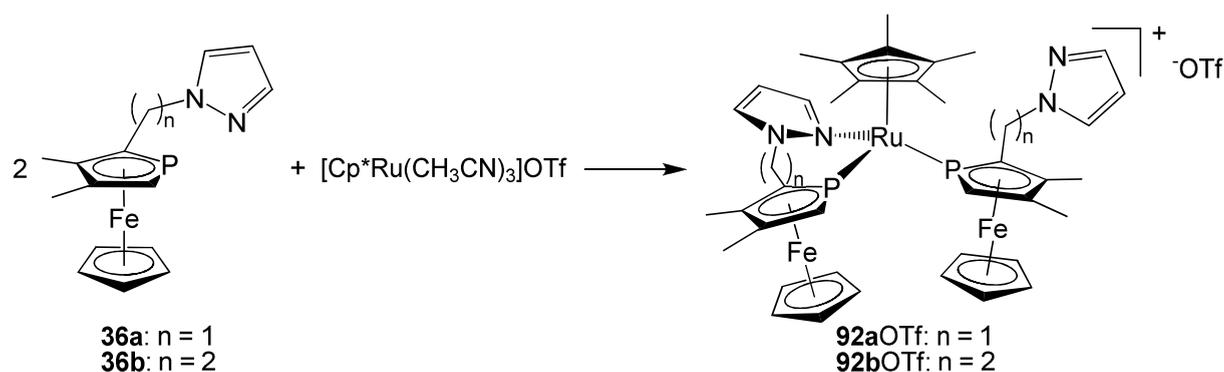


Abb. 3.39: Gezielte Synthese der zuvor zufällig entdeckten Komplexkationen $\mathbf{92}^+$.

Die Komplexe $\mathbf{92}^+$ besitzen jeweils zwei Chelatliganden **36**, von denen jedoch lediglich einer über beide Donorgruppen an das Rutheniumatom koordiniert ist. Der zweite P,N-Ligand bindet nur über seine P-Donorgruppe, während der Pyrazolylrest unkoordiniert bleibt. Bei Verwendung racemischer Liganden entstehen beide Komplexe als 1:1-Gemisch zweier diastereomerer Enantiomerenpaare. $\mathbf{92a}^+$ zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Paare von Dubletts mit $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstanten von

55 und 56 Hz, für **92b**⁺ findet man Kopplungskonstanten von 61 und 64 Hz. Die ¹H-NMR-Spektren weisen jeweils vier Signalsätze für P,N-Liganden auf, von denen jeweils zwei anhand der Tieffeldverschiebung ihrer Signale auf koordinierte Pyrazolgruppen hindeuten.

Durch langsame Diffusion von Hexan in eine CH₂Cl₂-Lösung von **92bCl** wurden orangefarbene Kristalle erhalten, die sich für eine röntgenographische Untersuchung eigneten. Die Kristalle der Raumgruppe *P2₁/n* zeigen das Komplexkation **92b**⁺ über seine freie Pyrazoldonorgruppe an ein FeCl₃⁻-Fragment gebunden und von einem CH₂Cl₂-Molekül solvatisiert (Abb. 3.40). Der Ursprung des Eisenfragmentes ist ungewiss; möglicherweise ist es durch teilweise Zersetzung von Komplex **92bCl** entstanden.

Das Rutheniumatom wird in [Cp*₂Ru(**36b**)₂FeCl₃] von einem Cp*-Liganden und zwei P,N-Liganden **36b** koordinativ gesättigt. Einer dieser Liganden ist über beide Donorgruppen an das Metall gebunden, der zweite nur über sein Phosphoratom. Die Ru–P-Abstände sind für beide Hybridliganden annähernd identisch und liegen am oberen Ende des für Rutheniumkomplexe mit Phosphaferrocen-basierten Chelatliganden gefundenen Bereichs von 2.232(4) bis 2.2912(13) Å.^[143, 145, 146] Auch die Ru–N-Bindungslänge passt zu vergleichbaren Literaturdaten.^[172] Der Bisswinkel des ethylenverbrückten Liganden **36b** von 91.70(11)° gestattet einen spannungsfreien Chelatrium und eine fast ideal oktaedrische Umgebung des Zentralmetalls. Die Phosphaferroceneinheit des zweizählig an Ru gebundenen Liganden bindet ebenso wie die des einzählig gebundenen Liganden nahezu symmetrisch an das Ru-Atom (C6-P1-Ru1 129.8(2); C9-P1-Ru1 133.23(19)°). Ihr Ru–P-Vektor ist jedoch um 19.9° aus der Phospholyebene vom CpFe-Fragment weg und zum Rutheniumatom hin abgelenkt, um die sterische Wechselwirkung zwischen Cp* und CpFe-Fragmenten zu minimieren. Diese Abweichung beträgt im Falle des einzählig an Ru koordinierten Liganden nur 9.7°.

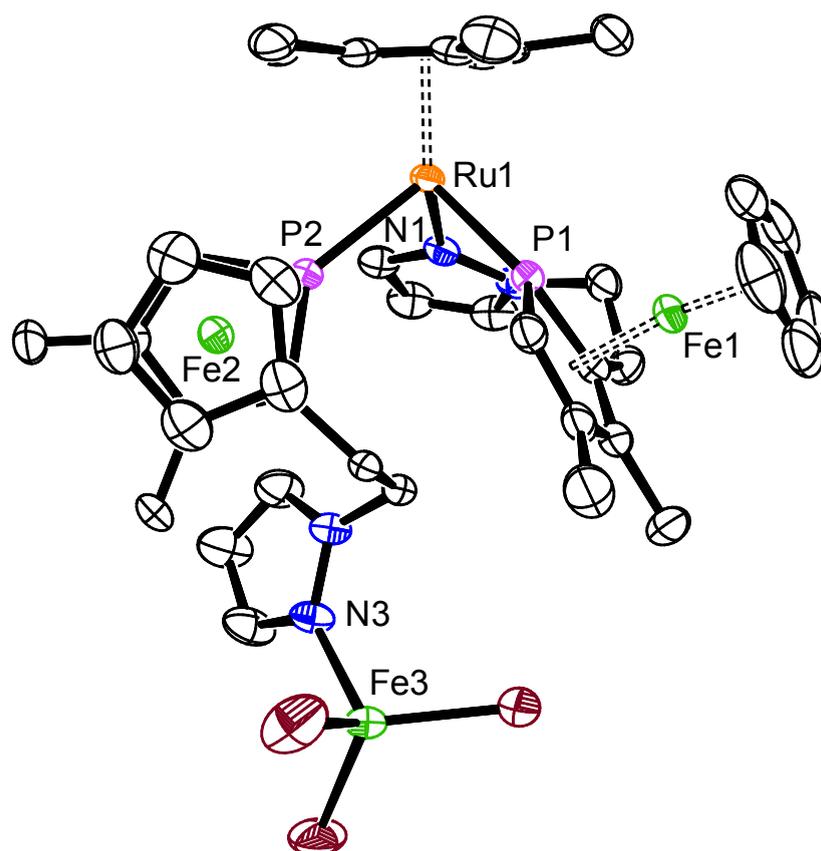


Abb. 3.40: Kristallstruktur von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mathbf{36b}\text{-}\kappa^2\text{P},\text{N})(\mu\text{-}\mathbf{36b}\text{-}\kappa\text{P}:\kappa\text{N})\text{FeCl}_3]$.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\mathbf{36b}\text{-}\kappa^2\text{P},\text{N})(\mu\text{-}\mathbf{36b}\text{-}\kappa\text{P}:\kappa\text{N})\text{FeCl}_3]$.

Ru1–P1	2.3080(13)	P2–Ru1–P1	89.54(4)
Ru1–P2	2.2918(12)	C9–P1–C6	90.9(3)
Ru1–N1	2.149(4)	C25–P2–C22	90.3(2)
Ru–Cp*	1.870	C6–P1–Ru1	129.8(2)
Fe3–N3	2.117(5)	C9–P1–Ru1	133.23(19)
P1–Ru–N1	91.70(11)	C22–P2–Ru1	136.72(16)
N1–Ru1–P2	87.14(11)	C25–P2–Ru1	131.35(17)

Die Umwandlung der Komplexe **91** in die Komplexe **92Cl** hatte gezeigt, dass die P,N-Liganden **36** hemilabil an das Cp^*RuCl -Fragment gebunden sind. Der schwächer koordinierte Pyrazoldonor sollte sich daher durch andere Liganden substituieren lassen. Zugabe eines Äquivalentes PPh_3 zu einer CH_2Cl_2 -Lösung von **91a** führte tatsächlich zur Bildung von Komplex **93a**, in dem der P,N-Ligand nur noch über sein Phosphoratom an das Metall koordiniert ist und das Triphenylphosphan die Koordinationsstelle der Pyrazolgruppe eingenommen hat. Die Konfiguration des Zentralmetalls bleibt im Zuge der Substitution weitgehend erhalten. Man findet im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR zwei Paare von Dubletts mit Kopplungskonstanten von 65 bzw. 54 Hz

in einem Verhältnis von etwa 11.4:1. Der Diastereomerenüberschuss beträgt damit 84%.

Durchführung der gleichen Reaktion mit Komplex **91b**, der den um eine Methylengruppe verlängerten Chelatliganden **36b** trägt, lieferte **93b** in quantitativer NMR-Ausbeute. Nach Säulenchromatographie über Aluminiumoxid ließ sich **93b** in einer Ausbeute von 45% isolieren. Die beiden Diastereomere mit $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten von 68 und 55 Hz wiesen vor Aufarbeitung ein Verhältnis von 8.9:1 auf, was einem Diastereomerenüberschuss von 80% entspricht.

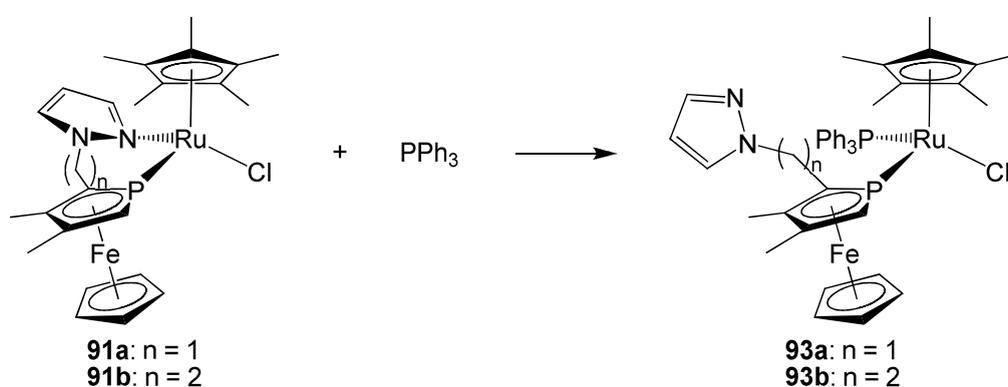


Abb. 3.41: Substitution der schwach koordinierten Pyrazolgruppen durch Triphenylphosphan.

Die Öffnung von Chelatringen in Cp^{*}Ru-Komplexen zweizähliger Phosphaferrocen-basierter P,N-Liganden mit anderen 2-Elektronendonoren wie PPh₃ oder CO ist bekannt. Nach Behandlung der Cp^{*}RuCl-Komplexe **89** der Liganden **9a** und **9b** mit PPh₃ wurden de-Werte von 84 und 72% gefunden.^[31] Begasung mit CO führte dagegen zu fast vollständiger Epimerisation des stereogenen Rutheniumatoms. Auch im Fall der verwandten Phosphan-Pyrazol-basierten P,N-Liganden lassen sich an Ruthenium(II) koordinierte N-Donorgruppen durch CO verdrängen.^[172]

3.2.2.3 Iridium-Komplexe

Die Koordination der neuen P,N-Liganden an Ir(I)- und Ir(III)-Fragmente erschien interessant, da Ir-Komplexe solcher Hybridliganden Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung von C=C, C=N und C=O-Bindungen finden könnten.^[173-175]

Langsame Zugabe einer Lösung des methylenverbrückten Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden **36a** zu einer Suspension von $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ in Aceton und nachfolgende Behandlung mit TIPF_6 lieferte den erwarteten Komplex **94a** PF_6 in quantitativer NMR-Ausbeute. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Verbindung bestätigt anhand des Singulett bei -31.4 ppm die Koordination der Phosphaferroceneinheit ebenso wie die Reduktion der $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante des α -Protons im ^1H -Spektrum von 36 auf 34 Hz. Die Bindung der Pyrazoldonorgruppe an das Metall ist an der Tieffeldverschiebung der entsprechenden Protonensignale von bis zu 0.82 ppm erkennbar. Die Protonen des Cyclooctadien-Liganden sind aufgrund der C_1 -Symmetrie des Komplexes alle chemisch verschieden und koppeln miteinander. Ihre Signale können daher nicht eindeutig zugeordnet werden. Das MALDI-Spektrum zeigt aber den Molpeak für **94a** $^+$ und bestätigt somit, dass der cod-Ligand nach wie vor Teil des Komplexes ist.

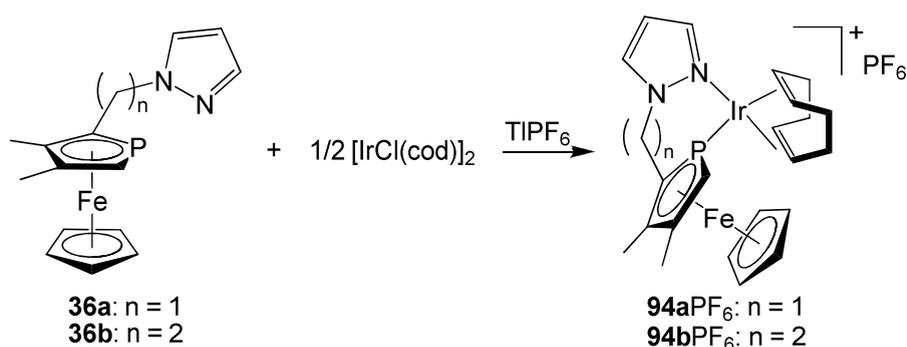


Abb. 3.42: Koordination der Pfc-Pyrazol-Hybridliganden an Ir(I).

Der Komplex **94b** PF_6 ließ sich in analoger Vorgehensweise darstellen. Das bei Raumtemperatur aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt anhand eines breiten Signals bei -26.5 ppm die quantitative Bildung des Komplexes. Der Molpeak im MALDI-Spektrum bestätigt die Konstitution von **94b** $^+$. Allerdings lassen die breiten Signale im ^1H -NMR-Spektrum eine Dynamik des Komplexes vermuten, die in Chloroform weniger ausgeprägt ist als in Aceton. Tatsächlich spalten die Signale

sowohl im ^1H - als auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 223 K auf. Das Verhältnis der Isomeren beträgt in Aceton etwa 2:1 und in Chloroform 4:1. Die Identität der Isomeren konnte nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise handelt es sich um Konformationsisomere, die sich in der Geometrie des Chelatringes unterscheiden.

Durch analoge Umsetzung der Liganden **36a** und **b** mit $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ und TIPF_6 wurden die Ir(III)-Komplexe **95a** PF_6 und **95b** PF_6 in Ausbeuten von 88 bzw. 84% gewonnen. Das Zentralmetall wird durch Koordination der P,N-Liganden über beide Donorgruppen zum stereogenen Zentrum, sodass die Komplexe **95** $^+$ als Gemisch zweier diastereomerer Enantiomerenpaare entstehen. **95a** $^+$ zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum folglich zwei Singulets bei -23.7 und -9.8 ppm, **95b** $^+$ bei -18.5 und -7.6 ppm. Im Fall des methylenverbrückten Liganden **36a** findet man ein Diastereomerenverhältnis von etwa 10:1 ($de = 82\%$), beim ethylenverbrückten Liganden **36b** beträgt das Verhältnis 2:1 ($de = 33\%$). Bei Bestimmung dieser Werte aus den NMR-Spektren fiel auf, dass sich die beiden jeweils möglichen Diastereomere in ihren Relaxationszeiten deutlich unterscheiden. Dies kann vor allem bei der Nutzung von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu größeren Fehlern führen, wenn die Wartezeit zwischen den einzelnen Pulsen (D1) nicht ausreichend dimensioniert ist. Die erwähnten Diastereomerenverhältnisse wurden den mit einer D1-Zeit von zehn Sekunden aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren entnommen. Bei einer D1-Zeit von einer Sekunde wurden dagegen Diastereomerenverhältnisse von 17:1 für **95a** $^+$ und 9:1 für **95b** $^+$ gefunden.

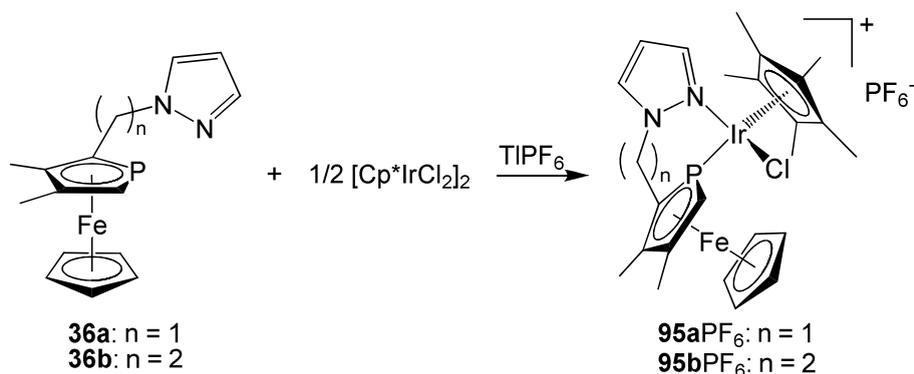


Abb. 3.43: Koordination der Pfc-Pyrazol-Hybridliganden an Ir(III).

Durch Überschichten einer Aceton-Lösung von Komplex **95a** PF_6 mit Hexan und langsame Diffusion der Lösungsmittel ineinander wuchsen gelb-orangefarbene,

monokline Kristalle der Raumgruppe $P2_1/c$, die einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen wurden.

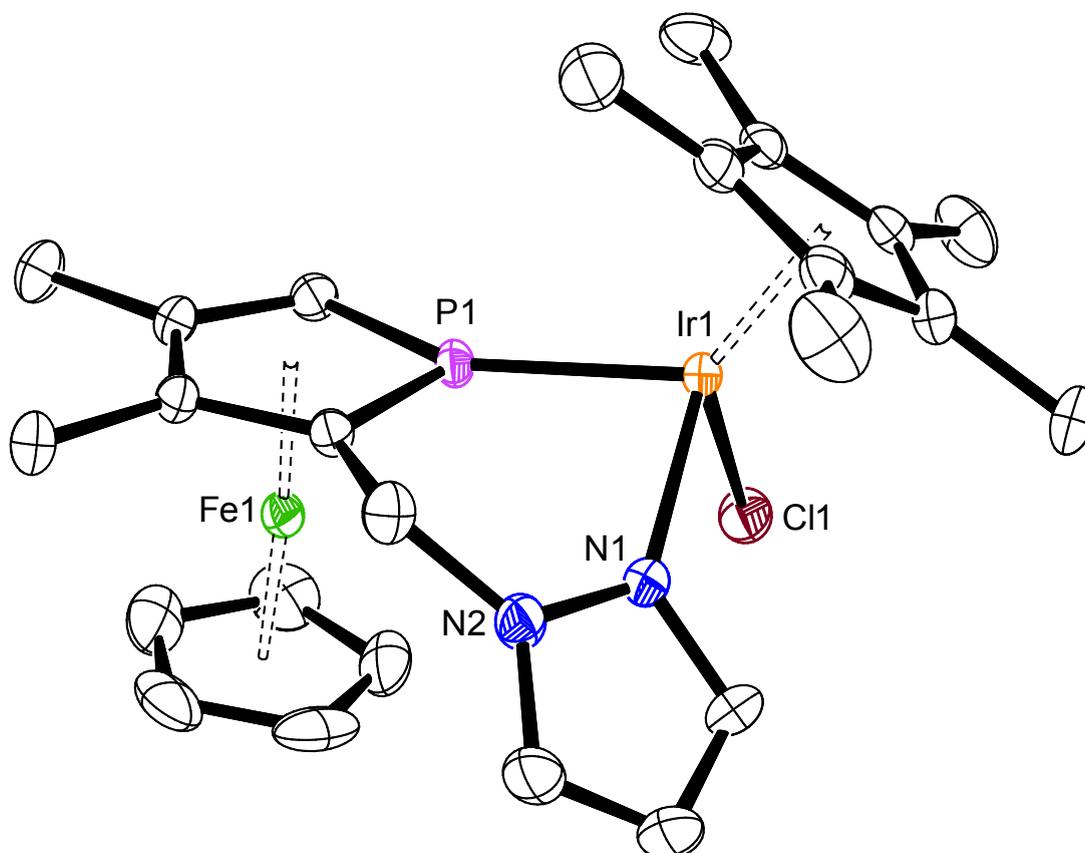


Abb. 3.44: Kristallstruktur von $95a^+$.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexkations $95a^+$.

Ir(1)–P(1)	2.2782(10)	C(5)–P(1)–C(8)	92.5(2)
Ir(1)–N(1)	2.115(3)	N(1)–Ir(1)–P(1)	83.71(9)
Ir(1)–Cl(1)	2.3932(13)	N(1)–Ir(1)–Cl(1)	86.16(11)
Ir(1)–Cp*	1.813	P(1)–Ir(1)–Cl(1)	93.76(4)

Die Kristallstruktur von $95a^+$ zeigt, dass der kleine Bisswinkel des Chelatliganden von $83.71(9)^\circ$ zu einer Verzerrung der oktaedrischen Umgebung des Ir-Atoms führt. Die Ir–N-Bindung ist etwas länger als bislang bekannte Cp*Ir–Pyrazol-Bindungen, die sich über einen Bereich von 2.053(7) bis 2.107(14) Å erstrecken. Die Phosphaferrocen–Ir(III)-Bindung ist marginal kürzer als in einem von Herberich synthetisierten Cp*Ir-Komplex mit einzähnigem Phosphaferrocenliganden (2.298(5) Å).^[176] Der Cp*-Ligand und das CpFe-Fragment weisen in $95a^+$ in unterschiedliche Raumrichtungen, um die sterische Wechselwirkung zu minimieren.

Dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach handelt es sich beim auskristallisierten Isomeren um das Überschussdiastereomer.

3.2.2.4 Palladium-Komplexe

Nach der Untersuchung der Koordinationschemie der Phosphaferrocen-Pyrazol-basierten Hybridliganden anhand von Mo-, Ru- und Ir-Komplexen (Kap. 3.2.2.1 bis 3.2.2.3) sollte der elektronische Einfluss der unterschiedlichen Donorfunktionen und die Eignung der Liganden für die enantioselektive Katalyse erforscht werden. Wie schon bei den Pfc-NHC-Chelatliganden (Kap. 3.1.2.3) wurden zu diesem Zweck die Synthese von Pd-Allylkomplexen angestrebt, die in der asymmetrischen allylischen Substitution getestet werden sollten.

Umsetzung der Liganden **36a** und **36b** mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ in Aceton und anschließende Zugabe von TIPF_6 ergab die gewünschten Komplexe **96aPF₆** und **96bPF₆** in quantitativer NMR-Ausbeute. Auch **36c**, dessen Pyrazolgruppe aufgrund der Methylgruppen ein besserer σ -Donor sein sollte, wurde mit dem Pd-Vorläuferkomplex auf diese Weise zu **96cPF₆** umgesetzt.

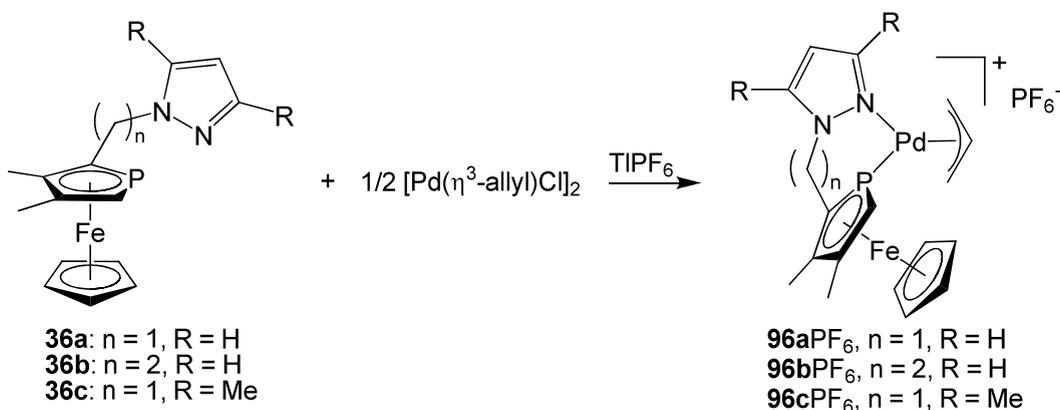


Abb. 3.45: Darstellung von Pd-Allylkomplexen der Pfc-Pyrazol-Hybridliganden.

Obwohl die NMR-Spektren von **96PF₆** keine Ligandensignale mehr aufwiesen und damit eine quantitative Bildung der Komplexe andeuteten, gelang es weder durch Filtration der Lösungen über Celite noch durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid oder Silica, die orangefarbenen Komplexe **96PF₆** vollständig von Resten schwarzen Palladiums zu befreien. Die Identität der Verbindungen konnte jedoch über multinukleare NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie abgesichert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komplex **96a** PF_6 in Aceton- d_6 zeigt zwar einen einzelnen Signalsatz für den koordinierten Liganden **36a**. Das sehr breite Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum suggeriert aber dynamisches Verhalten. Bei 223 K, unterhalb der Koaleszenztemperatur, beobachtet man eine Aufspaltung der Signale. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nun vier Singuletts, von denen zwei noch immer breit sind, und ein Paar von Dubletts mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 63 Hz. Dazu passend findet man im ^1H -NMR-Spektrum bei 223 K sechs Cp-Signale, von denen ebenfalls zwei breit sind. Ein ähnliches Verhalten wird für Komplex **96b** PF_6 beobachtet. Der einzelne Signalsatz des ^1H -NMR-Spektrums bei Raumtemperatur spaltet bei 223 K auf. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist bei 296 K zwei breite Signale auf, die bei 223 K zu vier eindeutig getrennten Signalen im Bereich zwischen -64.7 und -38.4 ppm aufspalten. Komplex **96c** PF_6 mit dem durch die Methylgruppen sterisch etwas anspruchsvolleren und elektronenreicheren P,N-Liganden **36c** zeigt bei 223 K drei scharfe Singuletts und ein Paar von Dubletts im erwarteten Bereich des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrums. Diese Signale sind auch bei Raumtemperatur noch teilweise separiert. Im ^1H -NMR-Spektrum ist schon bei 296 K eine Aufspaltung der Signale bemerkbar. Erst bei 333 K vereinfacht sich das Spektrum zu einem einzelnen Signalsatz.

Die Koordination der Liganden **36** über beide Donorgruppen lässt sich aus den NMR-Spektren der Komplexe **96** PF_6 ableiten. Zwar reduzieren sich die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten der α -Protonen durch die Koordination an Pd kaum, die deutliche Tieffeldverschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR belegt aber eindeutig die Koordination der Phosphaferrocendonorguppe. Die zusätzliche Koordination der Pyrazolgruppen zeigt sich anhand der Tieffeldverschiebung ihrer Protonen in **96a** PF_6 und **96b** PF_6 von bis zu 0.8 ppm.

Die verschiedenen bei niedriger Temperatur in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren detektierten Singuletts lassen sich mit dem Vorliegen von Rotations- und Konformationsisomeren erklären, die auch Togni bei der Untersuchung von Pd- β -Pinen-Komplexen seiner Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Chelatliganden **16** (Kap. 2.6) entdeckt und mit Hilfe von 2D ^1H -NOESY-Messungen studiert hat.^[113] Die Rotationsisomere unterscheiden sich in der Orientierung des Allylliganden zum CpFe-Fragment des Phosphaferrocens (*exo* oder *endo*), die Konformationsisomere in der Konformation des Chelatrings. Auch der Pd-Allylkomplex des Phosphaferrocen-Pyridin-Hybridliganden **9b** zeigte bei 213 K vier basislinien-

getrennte Singulets.^[31] Das dynamische Verhalten der Komplexe **96PF₆** könnte nicht nur durch $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Umlagerungen des Allylliganden, sondern auch durch den hemilabilen Charakter der Liganden **36** hervorgerufen werden. Abdissoziation der Pyrazoldonorgruppe und ihre erneute Koordination nach einer Drehung um die Pd–P-Bindung kommen im Ergebnis einer Allylrotation gleich.^[11]

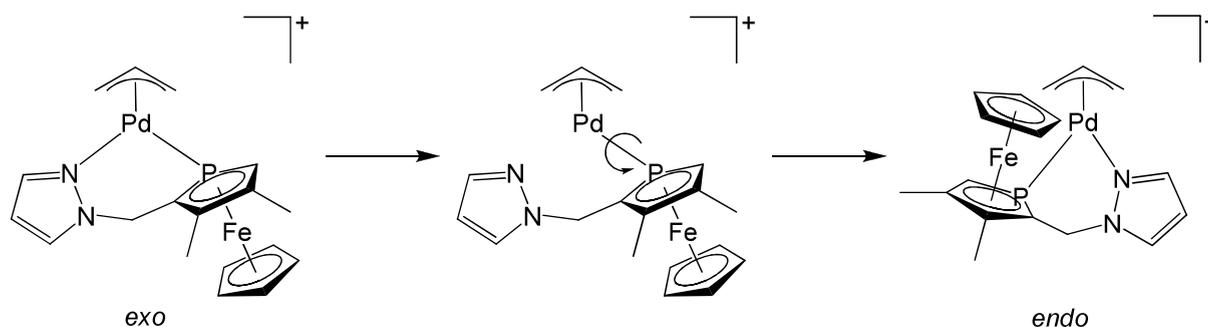


Abb. 3.46: Umlagerung vom *exo*- zum *endo*-Isomer durch Hemilabilität des P,N-Liganden.

Die einzelnen ¹H-NMR-Signalsätze der Komplexe **96PF₆** demonstrieren, dass sich bei Raumtemperatur alle Isomere ineinander umwandeln (bei **96cPF₆** erst bei 333 K vollständig). Da die nachfolgenden katalytischen Untersuchungen (Kap. 3.2.3) bei Raumtemperatur durchgeführt werden sollten, wurden keine Versuche zur Identifizierung der verschiedenen Tieftemperatur-Isomere unternommen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass bei Verwendung von 1,3-Diphenylallylacetat als Substrat in der Katalyse neben Rotations- und Konformationsisomeren auch noch verschiedene Isomere des 1,3-Diphenylallylliganden auftreten könnten, die sich in der Orientierung der Phenylgruppen bezüglich des zentralen Allylprotons unterscheiden (*syn* oder *anti*). Diese Isomere, die sich über eine $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Umlagerung und intermediäre Drehung um die $\text{sp}^3\text{-C}\text{-}\text{sp}^2\text{-C}$ -Bindung ineinander umwandeln, lassen sich ebenfalls anhand von 2D ¹H-NOESY-Spektren identifizieren.^[11] Im Fall der Phosphiniferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden konnte Togni auch einen Zusammenhang zwischen dem Anteil der einzelnen Isomere und der in der Katalyse gefundenen Enantioselektivität der Komplexe nachweisen (Kap. 2.6).^[112, 114]

Die Dubletts, die nur für die Komplexe **96aPF₆** und **96cPF₆** mit methylenverbrückten P,N-Liganden aufgenommen wurden, sind wahrscheinlich auf reversibel gebildete, mehrkernige Komplexe zurückzuführen. Für die Reaktion des im Bisswinkel vergleichbaren Liganden **9a** mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ wurde aus unserem Arbeitskreis

bereits über die Bildung einer polymeren, in gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung durch verbrückende statt chelatisierender Koordination des Liganden berichtet.^[31]

In einem frühen Versuch, einen Pd-Allylkomplex des Liganden **36a** zu synthetisieren, wurde **36a** mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ und AgBF_4 in Aceton zur Reaktion gebracht. Dabei wurde der erwartete Komplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\mathbf{36a})]\text{BF}_4$ zwar nicht erhalten. Überschichten der Reaktionslösung mit Hexan und langsame Diffusion der Lösungsmittel ineinander lieferte aber Kristalle der Raumgruppe $P2_1/n$, deren röntgenographische Untersuchung Komplex **97** BF_4 solvatisiert von drei Molekülen Aceton zeigt (Abb. 3.47). Obgleich **97** BF_4 nur als Nebenprodukt oder durch Zersetzung anderer Verbindungen entstanden ist, demonstriert der Komplex die Fähigkeit des Liganden **36a**, trotz seines kleinen Bisswinkels zwei *cis* zueinander liegende Koordinationsstellen eines quadratisch-planaren Pd-Komplexes zu besetzen.

Das Komplexkation **97**⁺ besteht aus zwei identischen Untereinheiten (Abb. 3.48), die über einen Chloridliganden miteinander verbrückt sind. Jede Untereinheit, von denen im Folgenden nur diejenige mit Pd1 und Pd2 besprochen werden soll, besitzt zwei Palladium(I)-Atome in verzerrt quadratisch-planaren Umgebungen (P2-Pd1-N3 94.06(16)°, P1-Pd1-P2 82.92(7)°; P1-Pd2-N1 95.07(17)°, P1-Pd2-P2 83.26(7)°), wobei die Abweichung von der idealen Geometrie gemessen an den Winkelsummen von 362.94° und 359.95° für die inneren Pd-Atome etwas höher ist als für die äußeren. Die beiden Koordinationsebenen der diskutierten Untereinheit stehen in einem Winkel von 71.8° zueinander und ermöglichen so eine Wechselwirkung zwischen den Pd(I)-Atomen zusätzlich zur von den Liganden gebildeten quadratisch-planaren Umgebung. Der Pd1–Pd2-Abstand von 2.7633(8) Å ist etwas geringer als in den von Mathey beschriebenen dinuklearen Pd(I)-Komplexen^[154] mit Distanzen von 2.824(1) und 2.8442(2) Å zwischen den Metallatomen und lässt damit auf eine Metall–Metall-Bindung schließen.

Jede Untereinheit von **97**⁺ enthält zwei P,N-Liganden **36a**, die über ihre Phosphaferrocendonorguppe verbrückend an beide Pd(I)-Atome gebunden sind und zusätzlich noch über ihre Pyrazoldonorgruppe an ein Zentralmetall koordinieren. In dieser bei Phosphaferrocenen selten beobachteten verbrückenden Rolle^[154] sind die

P2–Pd1- und P2–Pd2-Vektoren um 41.4 bzw. 30.5° aus der Phospholyebene abgelenkt. Daneben bilden die beiden Ringe der Metalloceneinheiten Winkel von 11.2 und 12.1 zueinander, um die sterische Wechselwirkung im Komplex zu verringern. Die Pd–P-Bindungsängen fallen mit 2.223(2) bis 2.2917(19) Å in den üblichen Bereich.^[154] Der Unterschied der beiden Pd–P-Bindungsängen pro Zentralmetall ist dabei für die äußeren Pd-Atome ausgeprägter als für die inneren. Die Koordinationsgeometrie der Pd-Atome wird durch einen terminalen bzw. einen verbrückenden Chloridliganden vervollständigt.

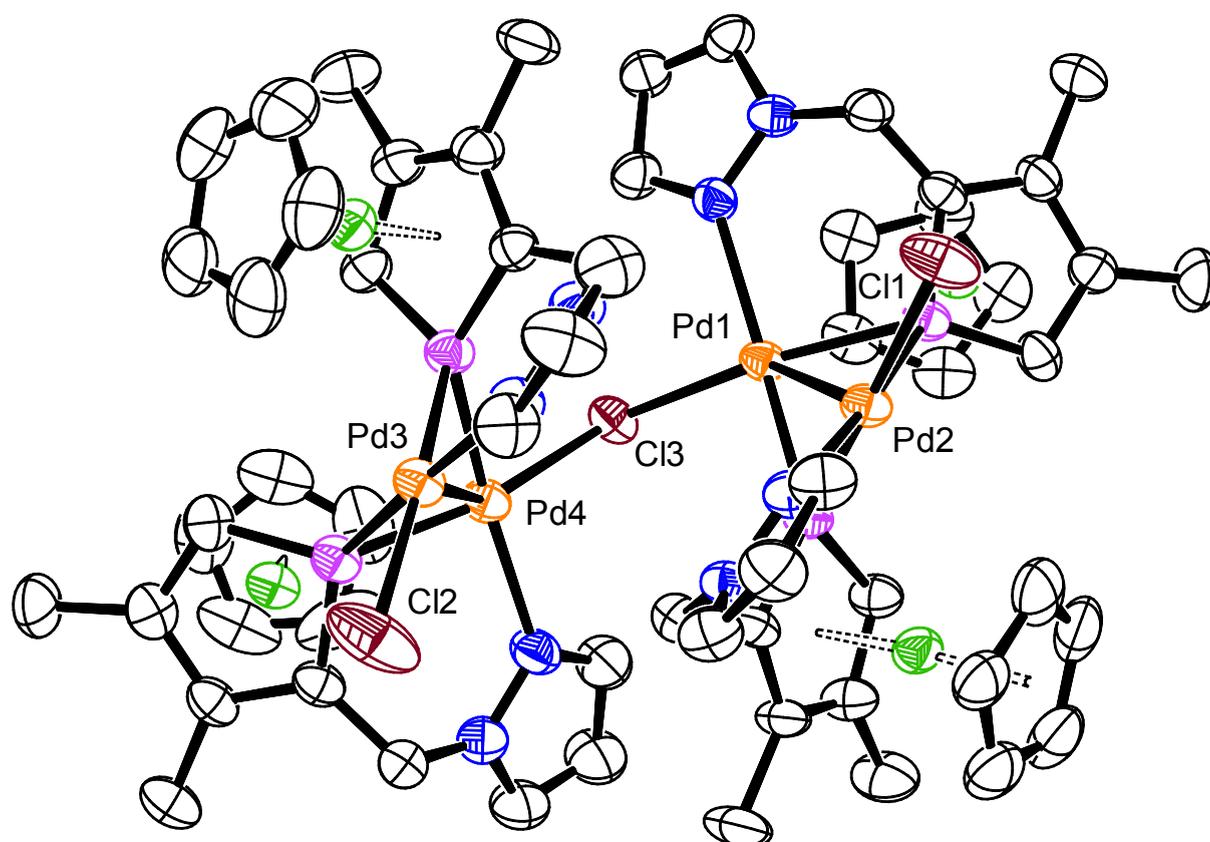


Abb. 3.47: Kristallstruktur von 97^+ .

Vergleicht man die Kristallstrukturen von **55** und einer Untereinheit von 97^+ , so fällt eine große Ähnlichkeit in der Koordinationssphäre der dinuklearen Pd(I)-Komplexe auf. Man findet jeweils eine Halogen–Pd–Pd–Halogenkette und zwei Chelatliganden. In **55** ist die I–Pd–Pd–I-Kette annähernd linear und die Metallatome sind von den P,C-Chelatliganden **33** μ - $\kappa P:\kappa C$ -verbrückt. In 97^+ ist die Cl–Pd–Pd–Cl-Kette deutlich gewinkelt und die P,N-Chelatliganden binden über die Phosphoratome ihrer Phosphaferroceneinheiten jeweils verbrückend an beide Metallatome ($\kappa P:\kappa^2 P,N$).

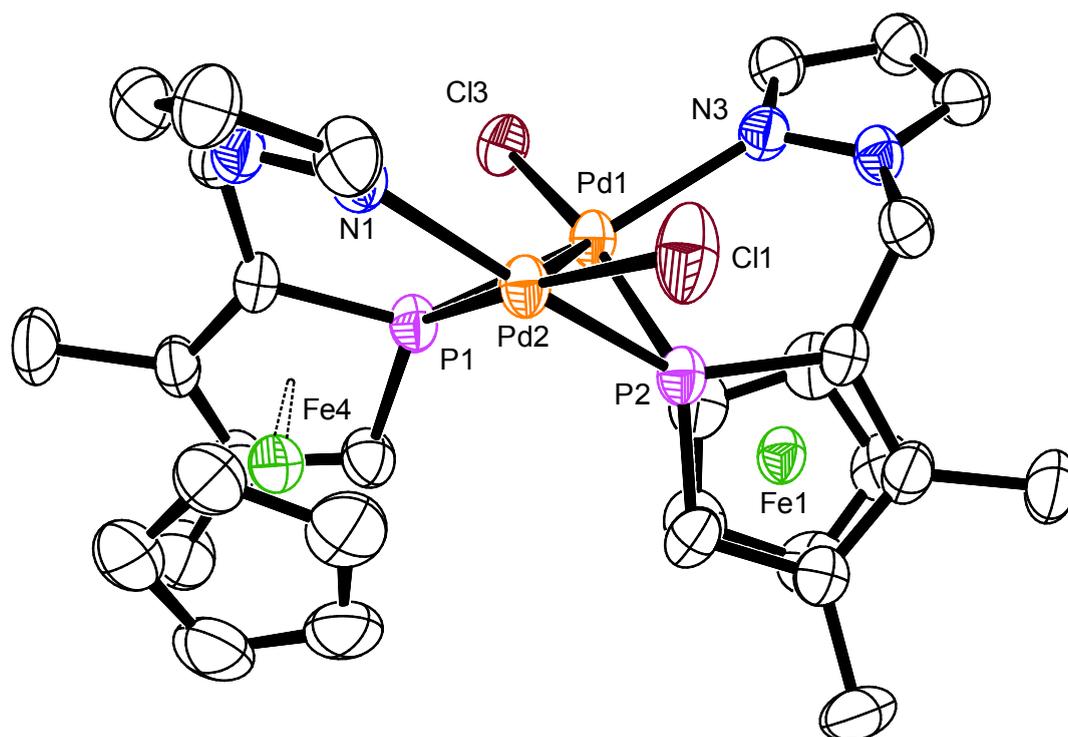


Abb. 3.48: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **97⁺**.

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] des Komplexkations **97⁺**.

Pd1–Pd2	2.7633(8)	Pd2–Cl1	2.430(2)
Pd3–Pd4	2.7645(9)	Pd1–Cl3–Pd4	111.09(8)
Pd1–P1	2.273(2)	P1–Pd1–P2	82.92(7)
Pd1–P2	2.258(2)	P2–Pd1–N3	94.06(16)
Pd2–P1	2.2917(19)	P1–Pd2–P2	83.26(7)
Pd2–P2	2.223(2)	P1–Pd2–N1	95.07(17)
Pd1–N3	2.256(6)	Pd1–P1–Pd2	74.51(6)
Pd1–Cl3	2.486(2)	Pd1–P2–Pd2	76.14(7)
Pd2–N1	2.182(6)		

Auch die Phosphaferrocen-1-Methylimidazol-basierten P,N-Liganden **79a** und **79b** wurden in Aceton mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ und TIPF_6 zu entsprechenden Pd-Allylkomplexen umgesetzt.

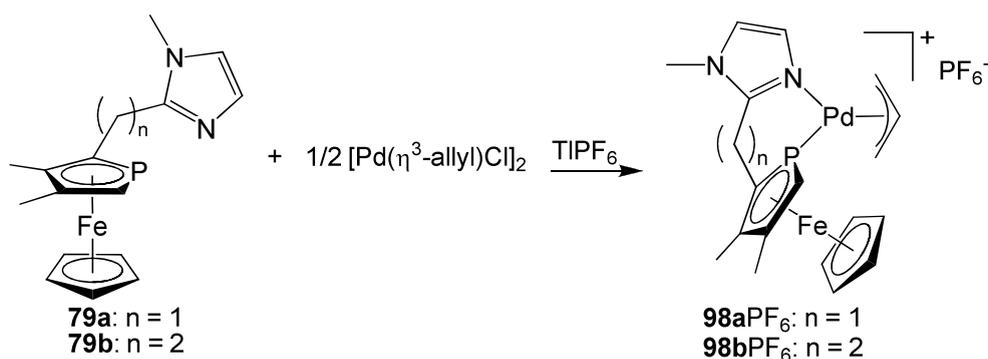


Abb. 3.49: Darstellung von Pd-Allylkomplexen der Pfc-Methylimidazol-Hybridliganden.

Die Komplexe **98aPF₆** und **98bPF₆** weisen bei 333 K bzw. bei Raumtemperatur jeweils nur einen Satz scharfer Signale in den ¹H-NMR-Spektren auf, der sich mit fallender Temperatur verbreitert und bei 223 K teilweise aufgespalten ist. Wie bei den Komplexen **96PF₆** mit den Pyrazol-substituierten Phosphaferrocenliganden **36** verringern sich die ²J_{PH}-Kopplungskonstanten für die Dubletts der Phospholyl- α -Protonen bei Koordination kaum. Die Koordination der Imidazoldonorgruppen äußert sich dagegen in einer markanten Tieffeldverschiebung der Protonen an C4 und C5 von 0.42 bis zu 0.57 ppm. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **98aPF₆** zeigt bei 223 K lediglich ein breites Signal im von den Phosphaferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden bekannten Bereich des Spektrums. Bei einem Versuch, das schwarze Palladium durch Säulenchromatographie über Kieselgel abzutrennen, konnte mit Ether/Aceton eine kleine Fraktion erhalten werden, bei der dieses Signal bei 223 K in zwei basisliniengetrennte Singulets und ein Paar von Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 64 Hz aufgetrennt ist. Mit steigender Temperatur verbreitern sich diese Signale. Aufgrund der geringen Ausbeute ist eine solche Chromatographie der neuen Pd-Komplexe aber nicht empfehlenswert. Komplex **98bPF₆** gab sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nur durch ein sehr breites Signal im erwarteten Bereich zu erkennen, das auch bei 223 K nicht weiter aufgelöst werden konnte.

Die Komplexe **98PF₆** liegen bei tiefer Temperatur also ebenso wie die Komplexe **96PF₆** in Form verschiedener Isomere vor, die aufgrund ihrer Umwandlung ineinander bei Raumtemperatur nicht weiter identifiziert wurden. Wie im Fall der Komplexe **96aPF₆** und **96cPF₆** mit methylenverbrücktem P,N-Liganden fallen auch bei **98aPF₆** Dubletts im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum auf, die wahrscheinlich mit der reversiblen Bildung mehrkerniger Komplexe zusammenhängen.^[31]

3.2.3 Anwendung der neuen P,N-Liganden in der enantioselektiven Katalyse: Asymmetrische allylische Alkylierung

Mit seinen Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden **16** (Kap. 2.6) erzielte Togni exzellente Enantioselektivitäten in der asymmetrischen allylischen Aminierung^[112] sowie in der enantioselektiven Hydroborierung^[109] und Hydrosilylierung.^[117] Als besonders geeignet stellten sich die Liganden heraus, in denen der Pyrazolrest ein guter σ -Donor ist und die Phosphinogruppe ein guter π -Akzeptor. Ein Einsatz der zu **16** verwandten Phosphaferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden **36** in der enantioselektiven Katalyse erschien vielversprechend, da Phosphaferrocen ein besserer π -Akzeptor ist als die Phosphinogruppe^[12] und somit eine hohe elektronische Differenzierung (Kap. 2.1) im aktiven Katalysator gewährleisten sollte. Außerdem liegt die stereogene Information näher am Metallzentrum, sodass die chirale Umgebung des reagierenden Substrates besser definiert sein sollte als durch Liganden vom Typ **16**. Dies ist in Abb. 3.50 am Beispiel von $\text{Pd}(\eta^3\text{-1,3-diphenylallyl})$ -Komplexen der entsprechenden Ligandenklassen schematisch dargestellt.

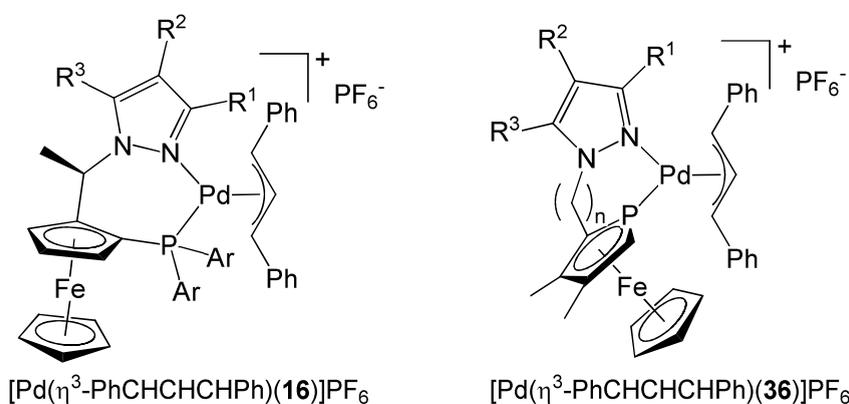


Abb. 3.50: Vergleich von Pd-Komplexen mit Phosphinoferrocen- und Pfc-basierten P,N-Liganden.

Einen Anhaltspunkt dafür, dass die elektronische Differenzierung am Allylliganden in Pd-Allylkomplexen der Liganden **36** tatsächlich hoch ist und die neuen P,N-Liganden damit für die asymmetrische Katalyse geeignete elektronische Eigenschaften aufweisen, lässt sich aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})(\mathbf{36b})]\text{PF}_6$ (**96bPF₆**) ableiten. Hier zeigen die terminalen Allylkohlenstoffatome *trans* zu P- und N-Donorgruppe stark unterschiedliche chemische Verschiebungen von 84.8 bzw. 56.8 ppm. Dies muss zwar nicht zwangsläufig mit einer hohen Enantioselektivität in der Katalyse korrelieren,^[113] da neben elektronischen auch

sterische Parameter eine Rolle spielen. Ausreichende elektronische Differenzierung ist jedoch ein bedeutender Faktor in diesem Zusammenhang,^[9] da sie einen Unterschied in den Pd–Allylkohlenstoff-Bindungslängen und eine größere Elektrophilie des C-Atoms *trans* zum Phosphor bewirkt. Die für **96b**PF₆ gefundene Differenz der chemischen Verschiebungen von 28.0 ppm ist genau so groß wie die für den entsprechenden Pd-Allylkomplex von Tognis P,N-Ligand **16b** (Abb. 2.23).^[118] Mit diesem Katalysator wurden in der asymmetrischen allylischen Aminierung Enantioselektivitäten von mehr als 97% erzielt, während der isostrukturelle NHC-basierte P,C-Ligand **32a** mit einer Differenz der chemischen Verschiebungen von nur 8.1 ppm bescheidene 5% ee erreichte.

Aus unserem Arbeitskreis wurde bereits über die Verwendung von Phosphaferrocen-basierten P,N-Liganden in der Pd-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung berichtet.^[31] Die Liganden **9** mit Pyridindonorgruppe lieferten allerdings nur geringe Enantiomerenüberschüsse von 11 und 19% je nach Länge der Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen. Der von Fu untersuchte Pfc-Oxazolin-Ligand **8** erreichte in der gleichen Reaktion bis zu 82% ee (Kap. 2.2).^[30] Nach Tognis beeindruckenden Ergebnissen mit den verwandten Phosphinoferrocenliganden **16** bot sich ein Vergleich dieser Resultate mit denen der neuen Phosphaferrocenderivate mit Pyrazoldonorgruppe **36** in der enantioselektiven allylischen Alkylierung an.

Auch die strukturell mit **36** verwandten Phosphaferrocenderivate mit 1-Methylimidazoldonorgruppe **79** wurden in die Katalyseversuche einbezogen. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von [Pd(η³-allyl)(**79b**)]PF₆ (**98b**PF₆) lassen sich den terminalen Allylkohlenstoffatomen *trans* zu Pfc- bzw. Pyrazoldonorgruppe chemische Verschiebungen von 82.2 und 56.1 ppm zuordnen. Die Differenz von 26.1 ppm ist annähernd so groß wie in den Komplexen **96b**PF₆ oder [Pd(η³-allyl)(**16b**)]CO₂CF₃ und spiegelt damit eine ähnlich große elektronische Differenzierung in den Palladiumkomplexen der Liganden **79** wieder.

Als Testsystem wurde die Reaktion von 1,3-Diphenylallylacetat mit Natriumdimethylmalonat gewählt. Dieses System hat sich als Standard etabliert,^[11] da die symmetrische 1,3-Disubstitution des Allylsubstrates die Bildung verschiedener Konstitutionsisomere verhindert und arylsubstituierte Derivate reaktiver als

aliphatische Derivate sind. Die Enantioselektivität wird bei *meso*- π -Allylintermediaten wie dem 1,3-Diphenylallylsystem durch die Regiochemie der nukleophilen Addition an die diastereotopen Allyltermini des Komplexes bestimmt.^[177] Dimethylmalonat gilt mit einem pK_a -Wert seiner konjugierten Säure von unter 25 per Definition als weiches Nukleophil und greift damit direkt das an das Metall koordinierte allylische Substrat von der dem Metall abgewandten Seite an. Harte Nukleophile koordinieren dagegen zunächst an das Metallzentrum, bevor das Produkt durch reduktive Eliminierung abgespalten wird.^[11]

Eine Leitung des angreifenden Nukleophils durch funktionale Seitengruppen spielt bei den zu untersuchenden Liganden keine Rolle. Die Enantioselektivität wird im gegebenen Testsystem von Allylsubstrat und Nukleophil und unter Beibehaltung von Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Stöchiometrie, Gegenionen und zeitlichem Ablauf lediglich durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften der verschiedenen P,N-Liganden bestimmt. Die räumliche Gestalt der Liganden – im Idealfall mit der chiralen Tasche eines Enzyms vergleichbar – übt eine asymmetrische Induktion auf das Allylsubstrat aus und bevorzugt damit eine *exo*- oder *endo*-Orientierung dieses Substrates und eine *syn*- oder *anti*-Orientierung der Allylsubstituenten im katalytisch aktiven Komplex. Bei P,N-Chelatliganden entscheiden dann im Wesentlichen die elektronischen Eigenschaften darüber, welches terminale Allylkohlenstoffatom vom Nukleophil angegriffen wird (Abb. 1.1). Nach der „*trans*-Regel“ erfolgt der Angriff selektiv *trans* zum Phosphor, der als stärkerer π -Akzeptor durch seinen *trans*-Einfluss eine Verlängerung der gegenüberliegenden Metall–Allylkohlenstoff-Bindung und damit eine gesteigerte Elektrophilie dieses Allylterminus bewirkt.^[11]

Die verschiedenen Katalysatoren **96**PF₆ und **98**PF₆ wurden in THF suspendiert und mit 1,3-Diphenylallylacetat versetzt. Zugabe des aus NaH und Malonsäure-dimethylester erzeugten Malonats in THF führte zu roten Lösungen, die bei Raumtemperatur über Nacht gerührt wurden. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das Alkylierungsprodukt **99** in Ausbeuten von über 90% isoliert. Die ¹H-NMR-Signale entsprachen den Literaturwerten.^[178]

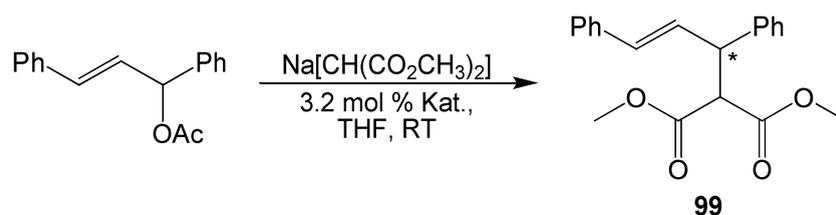


Abb. 3.51: Testsystem zur asymmetrischen allylischen Substitution.

Die mit den einzelnen Liganden erzielten Enantiomerenüberschüsse wurden mittels chiraler HPLC bestimmt. Die absolute Konfiguration des Produktes **99** wurde durch Polarimetrie und Vergleich des gemessenen Drehwertes mit dem Literaturwert^[179] ermittelt. Die gesammelten Daten sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Ergebnisse der asymmetrischen allylischen Substitution gemäß Abb. 3.51.

Katalysator	Ligand	Zusatz	ee (%) ^b	Abs. Konfig. ^c
96a PF ₆	R- 36a	---	42	(+)-R
96a PF ₆	R- 36a	NH ₄ F ^a	13	(+)-R
96b PF ₆	R- 36b	---	19	(-)-S
96c PF ₆	R- 36c	---	6	(+)-R
98a PF ₆	S- 79a	---	33	(+)-R
98b PF ₆	S- 79b	---	39	(+)-R

^a Zwei Äquivalente, als 1.0 M Lösung in THF hinzugefügt.

^b Durch chirale HPLC bestimmt (s. Experimenteller Teil, Kap. 6.2).

^c Durch Polarimetrie und Vergleich mit publizierten Daten bestimmt.^[179]

Der höchste Enantiomerenüberschuss der Testreihe wurde unter Verwendung des am Pyrazolring unsubstituierten Liganden **36a** erreicht. Der ee-Wert von 42% übertrifft klar die Ergebnisse der Pyridin-substituierten Phosphaferrocenliganden **9** von 11 bis 19%.^[31] Die mit Tognis Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden^[112] **16** erlangten Enantioselektivitäten von bis zu 99% oder die von Fu für den Phosphaferrocen-Oxazolin-Ligand^[30] **8** bestimmten Werte von bis zu 82% werden allerdings bei weitem nicht erreicht.

Erstaunlich ist, dass der am Pyrazolring methylierte und damit elektronenreichere Ligand **36c** ein Abfallen des Enantiomerenüberschusses von 42 auf 6% bewirkt. Die σ -Donorfähigkeit des Pyrazoldonors sollte durch die Methylierung steigen und zu einer erhöhten elektronischen Differenzierung im Komplex führen. Tognis Ergebnisse zur allylischen Aminierung^[112] und vor allem zur Hydroborierung^[109] unter Einsatz der P,N-Liganden **16** stützen diese Annahme. Andererseits belegen die Ergebnisse von Goldfuss (Kap. 2.1), dass sich ein zu guter σ -Donor durch einen späten

Übergangszustand in der Katalyse auch negativ auf die Enantioselektivität auswirken kann.^[9]

Auch der Zusatz von zwei Äquivalenten NH_4F zur Katalysatormischung wirkte sich negativ aus. Der Enantiomerenüberschuss sank von 42% auf 13%. Togni hatte dagegen herausgefunden, dass kleine, harte Anionen wie F^- , BH_4^- und OH^- die Stereoselektivität erhöhen, während größere, schwach koordinierende Anionen wie PF_6^- in der Katalyse zu fast racemischen Aminierungsprodukten führen. Es wurde vermutet, dass erstgenannte Anionen reversibel an das Metall koordinieren und die intermediären pentakoordinierten Komplexe eine schnelle Umwandlung der zu verschiedenen Enantiomeren führenden Rotationsisomere zulassen. Diese Curtin-Hammett-Bedingungen sollten die bevorzugte Bildung des stabileren Isomers und damit eines der enantiomeren Aminierungsprodukte ermöglichen.^[180]

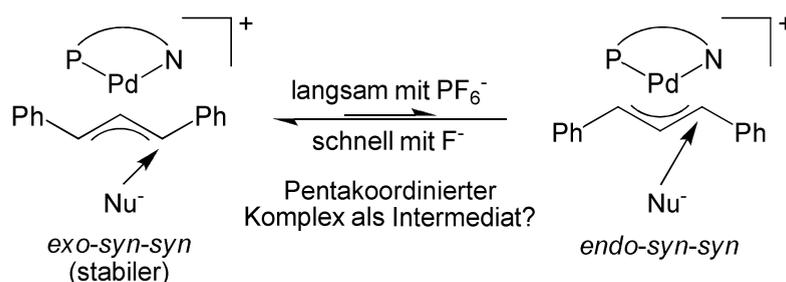


Abb. 3.52: Anioneneinfluss auf die Enantioselektivität bei Togni.

Überraschend ist auch die Tatsache, dass der Ligand **36b** mit verlängerter Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen die Bildung des Alkylierungsproduktes **99** in der S-Konfiguration begünstigt, während die methylenverbrückten Liganden **36a** und **36c** zum R-Enantiomer führen. Die zusätzliche CH_2 -Gruppe im Liganden vergrößert zwar den Bisswinkel des P,N-Liganden (vgl. Kap. 3.1.2.1), eine wesentliche Änderung des sterischen Einflusses auf Allylsubstrat und angreifendes Nukleophil ist jedoch nicht naheliegend. Eine Umkehrung der elektronischen Eigenschaften des Liganden durch die zusätzliche Methylgruppe erscheint ebenfalls ausgeschlossen.

Ohne weiterführende Rechnungen, Röntgenstrukturanalysen der katalytisch aktiven Komplexe sowie 2D ^1H -NOESY-Untersuchungen lässt sich keine Aussage über den Ursprung der gemessenen Stereoselektivitäten und unerwarteten Tendenzen treffen. Eine Kristallisation der Allylkomplexe **96** PF_6 und **98** PF_6 und damit eine röntgenographische Untersuchung gelangen leider nicht. Mit Hilfe von 2D ^1H -

NOESY-Spektren könnten nicht nur die Anteile der verschiedenen Rotations- und Konformationsisomere des C_3H_5 -Liganden bestimmt werden, sondern auch die im Katalysezyklus auftretenden *syn*- oder *anti*-Orientierungen der Phenylsubstituenten in Komplexen des η^3 -1,3-Diphenylallylliganden.

Derartige Untersuchungen müssten auch für die Pd-Komplexe der Imidazol-basierten Liganden **79** vorgenommen werden, um deren Katalyseergebnisse zu verstehen. Sowohl der methylen- als auch der ethylenverbrückte Ligand bewirken die bevorzugte Bildung des R-Enantiomers von **99**. Die Bildung des gleichen Enantiomers würde man zwar erwarten. Allerdings wurden die Liganden **79** mit S-Konfiguration des Phosphaferrocens eingesetzt und sollten daher nicht zum gleichen Enantiomer führen wie die strukturell sehr ähnlichen Pyrazol-basierten Liganden **36**, die in R-Konfiguration verwendet wurden.

Generell fällt auf, dass sich die hohe elektronische Differenzierung, die für die katalytisch aktiven Pd-Komplexe der Liganden **36** und **79** angenommen wird, nicht in den beobachteten Enantiomerenüberschüssen widerspiegelt. Nimmt man vereinfachend an, dass die im Laufe der Katalyse auftretenden 1,3-Diphenylallylkomplexe der Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden **36** wie die von Tognis Phosphinoferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden **16** hauptsächlich in Form des *exo-syn-syn*-Isomers vorliegen,^[113] so sollten die Liganden R-**36** bei einem Angriff des C-Nucleophils *trans* zum Phosphor zu R-**99** führen und die Liganden S-**76** zum S-Enantiomer (Abb. 3.53).

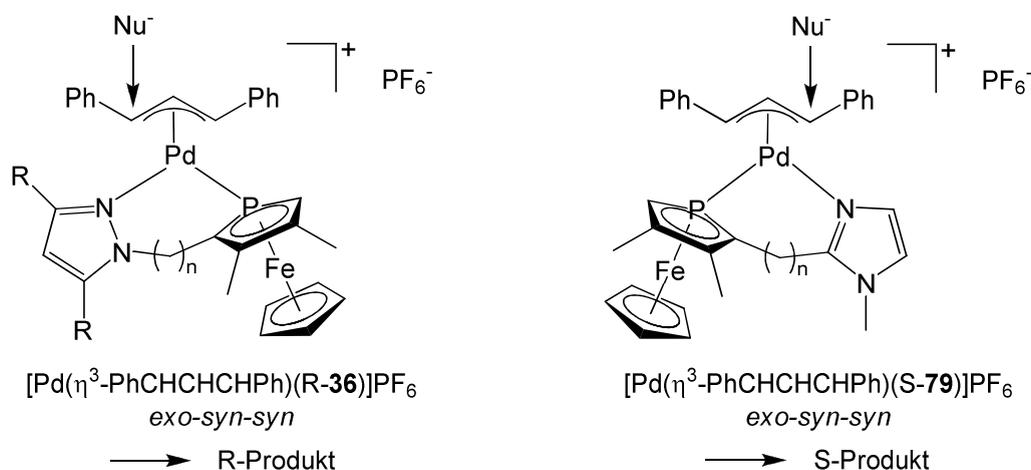


Abb. 3.53: Erwartete Enantiomere des Alkylierungsproduktes bei *exo-syn-syn*-Komplexen. Die hier ermittelten Produktkonfigurationen gelten für $\text{Nu}^- = (\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{HC}^-$, nicht für Tognis N-Nucleophile.

Die trotz vermeintlich hoher elektronischer Differenzierung niedrigen Enantioselektivitäten der getesteten Komplexe lassen unter Voraussetzung eines *trans*-Angriffes zwei mögliche Schlussfolgerungen zu. Entweder liegt hauptsächlich jeweils ein Isomer der Pd-Komplexe vor, das jedoch langsamer mit dem Nukleophil reagiert als die zum anderen Enantiomer von **99** führenden Unterschussisomere. Oder die getesteten Liganden sind sterisch gar nicht erst in der Lage, eine bestimmte Orientierung des Allylsubstrates ausreichend gegenüber anderen zu bevorzugen. Auch in diesem Fall hängt die erzielte Enantioselektivität von den Reaktionsraten der einzelnen Isomere mit dem Nukleophil ab. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe **96PF₆** und **98PF₆** mit unsubstituierten Allylliganden zeigen bei tiefer Temperatur verschiedene Isomere, ohne dass eines deutlich bevorzugt wäre. Die zweitgenannte Möglichkeit trifft also zu. Die größere Nähe der chiralen Information zum Metall und zum Substrat in den Phosphaferrocenkomplexen bewirkt offenbar auch beim 1,3-Diphenylallylsubstrat keine relative Stabilisierung eines Isomers gegenüber den Übrigen. Das bei 223 K aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Pd}(1,3\text{-PhCHCHCHPh})(\mathbf{36a})]\text{PF}_6$ zeigt Signale für drei Isomere in einem Verhältnis von 3:1:3 und bestätigt damit die Annahme fehlender Wechselwirkung zwischen den P,N-Liganden **36** und dem allylischen Substrat. Das Spektrum zeigt allerdings keine Dubletts wie das von **96aPF₆**, **96cPF₆** und **98aPF₆**. Der sterisch anspruchsvollere 1,3-Diphenylallylligand unterdrückt offenbar die Bildung polynuklearer Komplexe.

Die hier untersuchten Phosphaferrocenderivate **36** unterscheiden sich von Tognis P,N-Liganden **16** hauptsächlich durch das Fehlen der Methylgruppe an der Methylenbrücke sowie Substitution einer C-PPh₂-Einheit am Cp-Ring durch ein Phosphoratom. Während die zusätzliche Methylgruppe am stereogenen Kohlenstoff von **16** in Kristallstrukturen vom Allylliganden wegweist,^[112, 113] dürfte der PPh₂-Gruppe jedoch trotz ihres geringeren π -Akzeptorcharakters und der damit geringeren elektronischen Differenzierung der P,N-Liganden **16** eine wichtige sterische Rolle zukommen. Kristallstrukturen von Komplexkationen des Typs $[\text{Pd}(\eta^3\text{-PhCHCHCHPh})(\mathbf{16})]^+$ deuten auf Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen der Phosphordonorgruppe und einer Phenylgruppe des Allylliganden hin, die zu einer favorisierten Anordnung des Allylsubstrates führen könnten.^[112] Ein solcher Effekt ist bei den Liganden **36** und **79** nicht zu erwarten. Die sterische Wechselwirkung zwischen den P,N-Liganden und dem Allylsubstrat ist zu gering, um ein Isomer der

Pd-Komplexe signifikant zu favorisieren. Die hohe elektronische Differenzierung der Hybridliganden und der selektive Angriff des Nukleophils *trans* zur Phosphordonorgruppe kann sich folglich nicht in einer entsprechend hohen Enantioselektivität widerspiegeln.

In weiterführenden Arbeiten müssten die sterischen Eigenschaften des bislang erfolgreichsten P,N-Liganden **36a** derart modifiziert werden, dass Teile des P,N-Liganden im Pd-Allylkomplex bis auf die Seite des Allylliganden reichen, um mit diesem wechselwirken zu können. In diesem Zusammenhang wären Kristallstrukturen der Komplexe **96PF₆** oder Rechnungen von Nutzen. Erste Hinweise auf vielversprechende Substitutionen am Liganden **36a** liefert aber auch der Vergleich mit anderen erfolgreichen Liganden. So erreichten die von Fu eingesetzten Phosphaferrocen-Oxazolin-basierten P,N-Liganden **8** Enantiomerenüberschüsse von bis zu 82% in der asymmetrischen allylischen Alkylierung. Die anzunehmende größere sterische Wechselwirkung dieses Liganden mit dem Allylliganden sollte dabei mehr mit dem Pentamethylcyclopentadienylliganden als mit den ⁱPropyl-/ⁱButylsubstituenten am Oxazolinring zusammenhängen, konnte Fu doch nachweisen, dass die planare Chiralität des Phosphaferrocens und nicht die stereogene Information am Substituenten die Enantioselektivität bestimmt.^[30] Auch bei der Rh-katalysierten enantioselektiven Hydrierung von Dehydroaminosäuren brachte der Wechsel vom Cp-Phosphaferrocenliganden **50a** zum analogen P,P-Liganden **5a** mit Cp*-Ligand eine deutliche Verbesserung von 20% ee auf bis zu 96% unter optimierten Bedingungen.^[21, 181] Neben dem Austausch des Cp- gegen einen Cp*-Liganden ist der Test anderer Substituenten an C3 des Pyrazolrings der Liganden **36** sinnvoll. Im Fall der Liganden **16** ließ sich ein Einfluss dortiger Substituenten auf die erzielten Enantiomerenüberschüsse nachweisen. Durch einen sterisch anspruchsvollen 9-Anthrylsubstituenten an C3 änderte sich die Konfiguration des Alkylierungsproduktes. Mit 9-Triptycylsubstituent blieb die Reaktion gar ganz aus. Ursache sind sterische Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten und der Phenylgruppe am Allylliganden *cis* zur N-Donorgruppe, die wiederum eine bestimmte Stellung dieser Phenylgruppe begünstigen.^[112] Die höchste Enantioselektivität von 99% ergab Ligand **16a** mit Adamantylsubstituent (vgl. Abb. 2.21). Auch der Wechsel von einer Methyl- zu einer Phenylgruppe – bei ebenfalls vorhandener Methylgruppe an C5 – steigerte den ee-Wert von 90 auf 96%. Vielversprechende P,N-Liganden auf

Basis von Phosphaferrocen könnten auf Grundlage dieser Fakten die Hybridliganden **36d** und **36e** darstellen (Abb. 3.54). Diese Verbindungen sollten durch Reaktion des aus Aldehyd **100**^[21] erhältlichen Cp*-Trimethylammoniumiodids **101** mit unsymmetrisch substituierten Pyrazolderivaten erhältlich sein. Die Bildung von Regioisomeren ist dabei nicht zu erwarten. Der Pyrazolring sollte selektiv am weniger behinderten Stickstoff alkyliert werden.^[110]

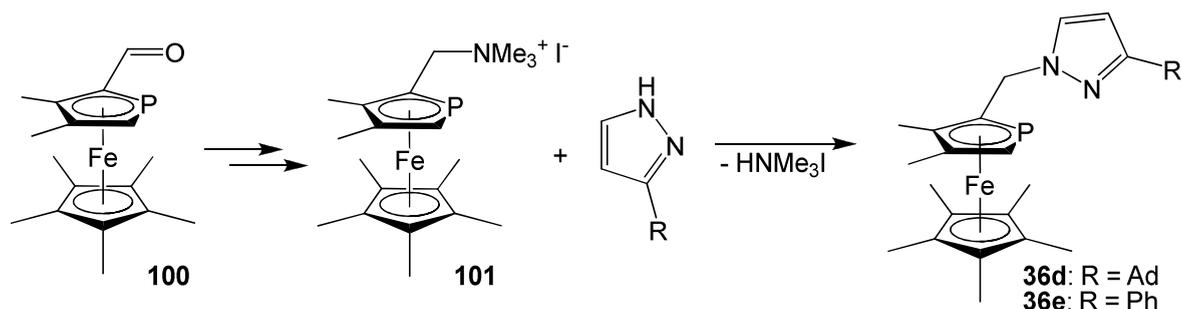


Abb. 3.54: Synthese sterisch optimierter Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden.

Um eine größere sterische Wechselwirkung zwischen dem P,N-Liganden und dem an Pd koordinierten 1,3-Diphenylallylsubstrat zu erreichen, könnte in α -Position zum Phosphor ebenfalls ein Substituent eingeführt werden. Die Zweifachsubstitution von Phosphaferrocen ist in der Regel nur über die Umsetzung entsprechend substituierter Phospholidanionen mit „CpFeCl“ möglich (vgl. aber Kap. 3.4.1). Am besten zugänglich sind Derivate, in denen einer der α -Substituenten eine Phenylgruppe ist. Eine Route zum enantiomerenreinen Alkohol **102** ist von Carmichael entwickelt worden (Abb. 2.3).^[25] Dieser Alkohol sollte sich unter sauren Bedingungen mit verschiedenen Pyrazolderivaten zu sterisch optimierten P,N-Liganden wie **36f** und **36g** umsetzen lassen (Abb. 3.55). Diese Methode würde damit in wenigen Schritten die Einführung der Phenylgruppe am Phosphorring, des Cp*-Liganden und eines substituierten Pyrazoldonors ermöglichen. Sie besticht zudem durch die Tatsache, dass die Liganden direkt in der für die asymmetrische Katalyse notwendigen enantiomerenreinen Form synthetisiert werden könnten. Die Racematspaltung des Aldehyds **100** analog zum Cp-Derivat ließe sich umgehen.^[18] Weiterhin bietet sich zur zeiteffizienten Synthese der entsprechenden Phospholidanionen durch [1,5]-sigmatrope Umlagerung entsprechender Phosphole die Verwendung von Mikrowellenstrahlung an.^[182]

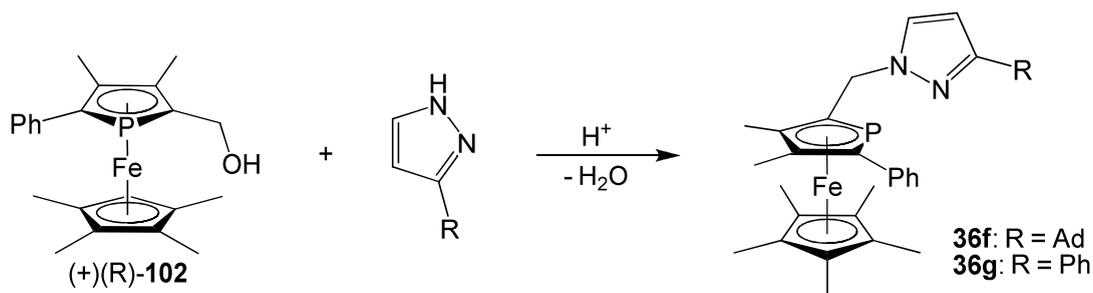


Abb. 3.55: Synthese sterisch optimierter Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die elektronischen Eigenschaften der neuen Pyrazol- und Imidazol-substituierten Phosphaferrocenliganden wohl ausreichend für einen erfolgreichen Einsatz dieser P,N-Liganden in der asymmetrischen allylischen Substitution sind. Die räumlichen Wechselwirkungen zwischen diesen Liganden und dem koordinierten Allylfragment im aktiven Katalysator sind aber noch nicht ausreichend, um ein Isomer der entsprechenden Komplexe zu favorisieren. Eine Modifizierung der sterischen Eigenschaften der Liganden sollte aber eine Vorzugsorientierung des Allylsubstrates und damit eine gesteigerte Enantioselektivität ihrer Komplexe in der Katalyse ermöglichen.

3.3 Umpolung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd

Bei der Synthese des unsymmetrisch substituierten Imidazoliumsalzes **47** wurde die Bildung eines Nebenproduktes bemerkt. War das Imidazolderivat **43** noch mit Spuren von PPh_3 verunreinigt, die aus der Verlängerung des 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyds **4** durch eine Wittigreaktion^[129] stammten, so entstand daraus bei Reaktion mit **46** in kleinen Mengen das Phosphoniumiodid **103**. Die entsprechenden Edukte wurden daraufhin gezielt miteinander umgesetzt. Erhitzen von **46** mit einem Äquivalent PPh_3 in Acetonitril über Nacht lieferte **103** in quantitativer Ausbeute. Das Phosphoniumsalz **103** zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei -73.6 und 20.6 ppm mit einer $^3J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 3.2 Hz.

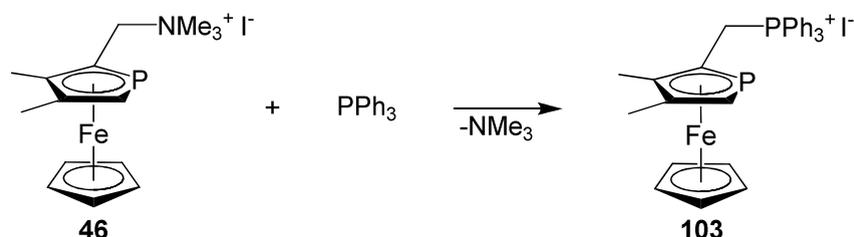


Abb. 3.56: Darstellung eines Phosphaferrocen-basierten Phosphoniumsalzes.

103 ließ sich am pseudobenzylischen Kohlenstoff mit Phenyllithium zum entsprechenden Ylen/Ylid **104** deprotonieren, das auch NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.^[183] Die Erzeugung des nukleophilen Ylens/Ylids **104** aus 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** über vier Stufen bei einer Gesamtausbeute von 86% stellt eine Umpolung der Reaktivität des elektrophilen Carbonylkohlenstoffes dar.^[184]

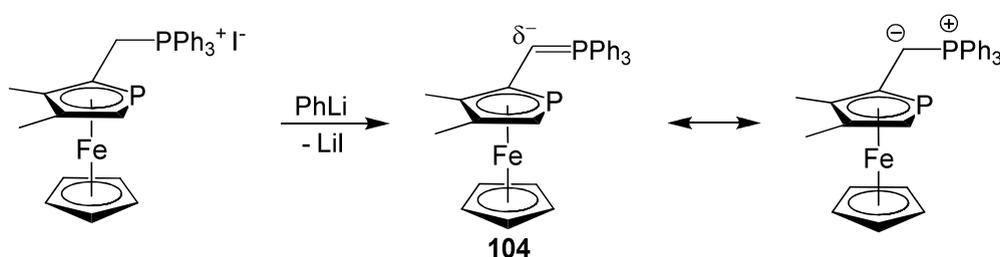


Abb. 3.57: Deprotonierung des Phosphoniumsalzes zum Ylen/Ylid.

Die Wittig-Reaktion des Ylens **104** mit Aldehyd **4** im NMR-Versuch ergab in geringer Ausbeute das Ethenderivat **105** mit zwei Phosphaferrocensubstituenten als Gemisch von vier Diastereomeren im Verhältnis 1:2:10:9.

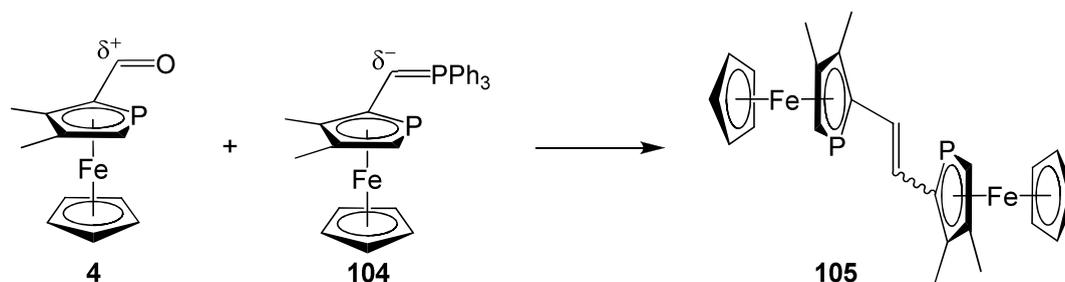


Abb. 3.58: Synthese von 1,2-Bis-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethen.

Die kleineren Singulettts im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -72.0 und -73.1 ppm lassen sich den *Z*-Diastereomeren mit C_s - und C_2 -Symmetrie zuordnen, die größeren Singulettts bei 84.9 und 86.0 ppm gehören zu den beiden diastereomeren *E*-Enantiomerenpaaren mit C_i - und C_2 -Symmetrie. Über die Synthese von **105** durch reduzierende Kupplung des Aldehyds unter McMurry-Bedingungen wurde aus unserer Arbeitsgruppe bereits berichtet.^[133]

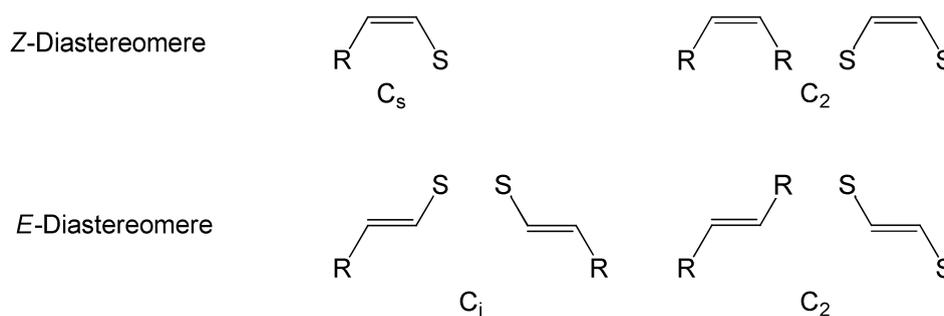


Abb. 3.59: Verschiedene Diastereomere von **105**.

Die Umpolung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** zum Ylen **104** erweitert die Bandbreite der vom Aldehyd aus zugänglichen Phosphaferrocenderivate enorm. Zur Demonstration des synthetischen Nutzens wurde das Ylen *in situ* aus dem Phosphoniumsalz **103** erzeugt und mit Benzaldehyd und Ferrocencarbaldehyd umgesetzt. Die Produkte **106** und **107** wurden nach Säulenchromatographie über Aluminiumoxid in Ausbeuten von 36 bzw. 52% isoliert. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen *E/Z*-Verhältnisse von 4:1 für die diastereomeren Enantiomerenpaare von **106** und 3:2 für jene von **107**.

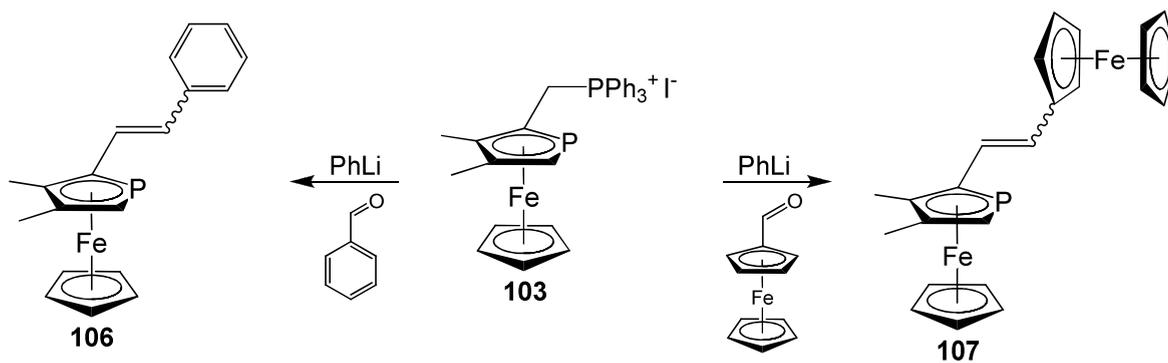


Abb. 3.60: Wittig-Reaktionen ausgehend vom Phosphoniumiodid **103**.

3.4 P,N,P-Liganden auf Basis von Phosphaferrocen und Pyridin

3.4.1 Synthese der P,N,P-Liganden

Das Zielmolekül **22a** (Kap. 2.5.2) besitzt zwei Phosphaferroceneinheiten, die jeweils in beiden α -Positionen substituiert sind. Ein derartiger Substitutionsgrad ist in der Chemie des Phosphaferrocens bislang unerreicht. Dies liegt an der Schwierigkeit der elektrophilen Zweitsubstitution, die selbst bei der Synthese einzähniger Phosphaferrocenliganden mit Substituenten in 2- und 5-Position nur geringe Ausbeuten zulässt. Daher werden derart substituierte Phosphaferrocene gewöhnlich über die Umsetzung 2,5-disubstituierter Phospholidanionen mit *in situ* erzeugtem „CpFeCl“ aufgebaut.^[15] Dies gilt auch, wenn einer der Substituenten eine Phenylgruppe ist.^[25, 185] Es ist bislang nur ein Fall bekannt, in dem ein Phenyl-substituiertes Phosphaferrocen – allerdings mit Pentamethylcyclopentadienylligand – in guter Ausbeute weiter substituiert werden konnte. Dies ist die Reaktion von **108b** mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und Trifluoressigsäureanhydrid zum Trifluoracetylderivat **109b**.^[32]

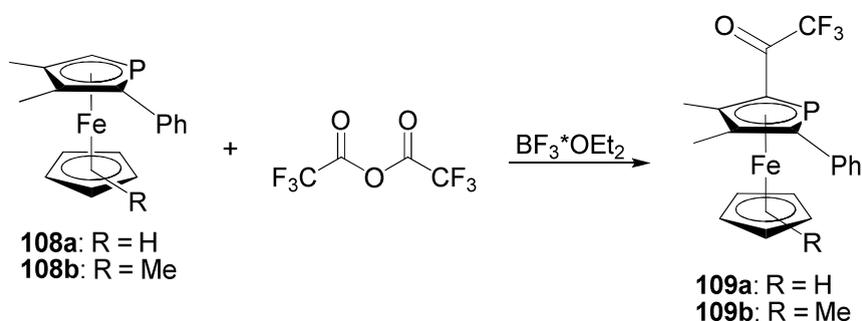


Abb. 3.61: Trifluoracetylierung von Phenyl-substituierten Phosphaferrocenen.

Vor der Herstellung des Phenyl-substituierten P,N,P-Liganden **22a** sollte zu Testzwecken zunächst der an jeder Phosphaferroceneinheit einfach substituierte Ligand **22b** hergestellt werden. Es wurde angenommen, dass dieser durch Reaktion von 2,6-Dilithiopyridin mit zwei Äquivalenten 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** und Reduktion des sich ergebenden Dialkohols zugänglich ist. Über die Synthese der verwandten Phosphaferrocen-Pyridin-Hybridliganden **9** durch Reaktion von einfach lithiiertem Pyridin bzw. 2-Methylpyridin mit Aldehyd **4** und nachfolgende Reduktion des jeweiligen Alkohols wurde aus unserem Arbeitskreis bereits berichtet.^[31]

So wurde 2,6-Dibrompyridin in THF gelöst und bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $n\text{BuLi}$ versetzt, bevor nach 2 h Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine THF-Lösung des Aldehyds **4** zugetropft wurde.^[186] Nach wässriger Aufarbeitung der Reaktion offenbarte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Rohproduktes das Vorliegen verschiedener diastereomerer Alkohole **110** (und **111a**) – deutlich erkennbar an den charakteristischen chemischen Verschiebungen zwischen -90 und -80 ppm. Nicht umgesetzter Aldehyd wurde durch Säulenchromatographie abgetrennt. Die verschiedenen Alkohole **110** wurden nicht weiter charakterisiert. Es ist aber davon auszugehen, dass die Addition des lithiierten Pyridins an den Aldehyd diastereoselektiv erfolgt.^[167] **111a** konnte in einem Versuch isoliert und charakterisiert werden. Die Verbindung liegt in Form eines einzelnen Diastereomeren vor und zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei -86.1 ppm.

Die Reduktion der Alkohole zu den methylenverbrückten Verbindungen gelang mit NaBH_4/TFA . Nach wässriger Aufarbeitung wurde ein Gemisch aus dem gewünschten P,N,P-Liganden **22b** und dem nur einfach substituierten Pyridinderivat **112** erhalten. Durch Säulenchromatographie über eine lange mit neutralem Aluminiumoxid gepackte Säule konnte **22b** von **112** getrennt werden. Diese Trennung erwies sich allerdings als sehr aufwendig und schwierig. Gleichwohl konnten sowohl der P,N,P-Ligand **22b** als auch die Nebenprodukte **111a** und **112** mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert werden.

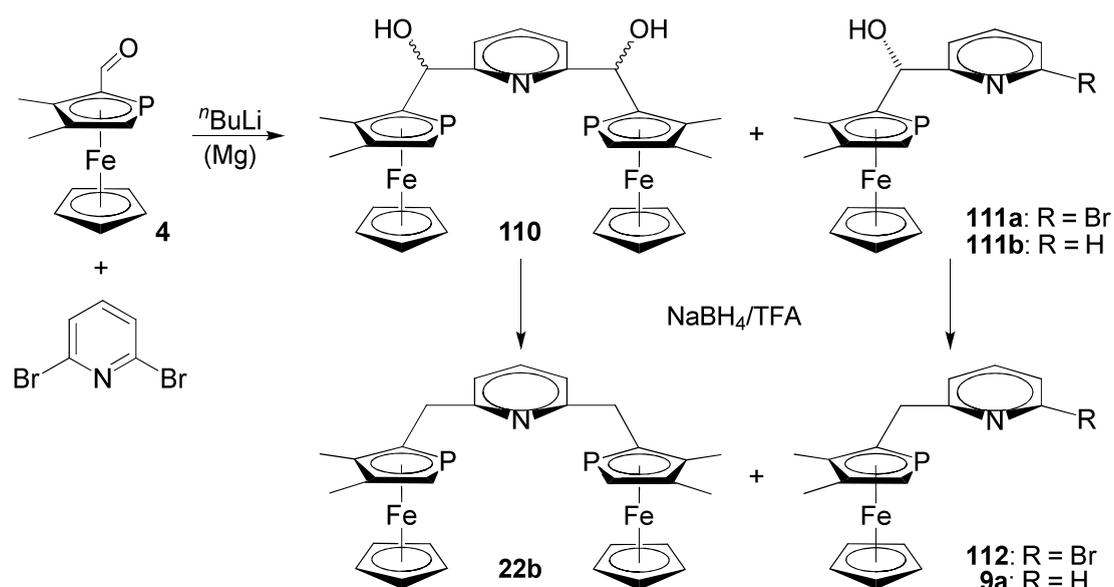


Abb. 3.62: Darstellung des P,N,P-Liganden **22b** durch Lithiierung bzw. Grignard-Reaktion.

Der Ligand **22b** wird nach der oben beschriebenen Methode in einer Ausbeute von 23% erhalten. Ausgehend von racemischem 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** entsteht er als 1:1-Gemisch aus *meso*-Verbindung und Racemat. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR findet man dementsprechend zwei Singulets bei -75.3 und -75.2 ppm. Die Ausbeute des Nebenproduktes **112** beträgt 8%. Das FAB-Massenspektrum zeigt das für bromierte Verbindungen typische Isotopenmuster. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum liegt das Singulett bei -75.4 ppm und damit unweit der Signale von **22b**.

Die Darstellung der diastereomeren Alkohole **110** war auch durch Grignard-Reaktion möglich. Dazu wurde 2,6-Dibrompyridin in wenig THF zunächst mit frisch gemörserter Magnesiumspänen zur Reaktion gebracht und anschließend mit zwei Äquivalenten 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Die Reduktion der erhaltenen Hydroxyverbindungen erfolgte wie gehabt mit NaBH_4/TFA und lieferte den P,N,P-Liganden **22b** nach Säulenchromatographie in einer Ausbeute von 34%. Im Unterschied zur oben beschriebenen Darstellungsmethode unter Verwendung von $n\text{BuLi}$ entstanden die diastereomeren Verbindungen *meso*- und *rac*-**22b** jedoch nicht in einem 1:1-Verhältnis, sondern in einem Verhältnis von etwa 2:3, wobei eine Zuordnung der NMR-Signale zu den Diastereomeren nicht möglich ist.

Die vorgestellten Methoden unterscheiden sich weiterhin in der Art des als Nebenprodukt anfallenden P,N-Liganden. Nach Reduktion der Grignard-Produkte erhält man den literaturbekannten^[31] Chelatliganden **9a** als Beiprodukt. Dieser lässt sich wie **112** auch über eine lange mit Aluminium gepackte Säule nur schwierig quantitativ vom P,N,P-Liganden **22b** trennen.

Durch zweifache Lithiierung von 2,6-Lutidin^[187] in Diethylether und Addition der lithiierten Verbindung an den Aldehyd **4** entstanden verschiedene Hydroxyverbindungen, die nicht weiter charakterisiert, sondern direkt mit NaBH_4 und TFA zum ethylenverbrückten P,N,P-Liganden **22c** reduziert wurden. Bei Spuren von Feuchtigkeit, insbesondere bei Durchführung der Reaktion in THF, bildete sich als Nebenprodukt der P,N-Ligand **114**, der sich säulenchromatographisch nur schlecht vom P,N,P-Liganden **22c** trennen ließ.

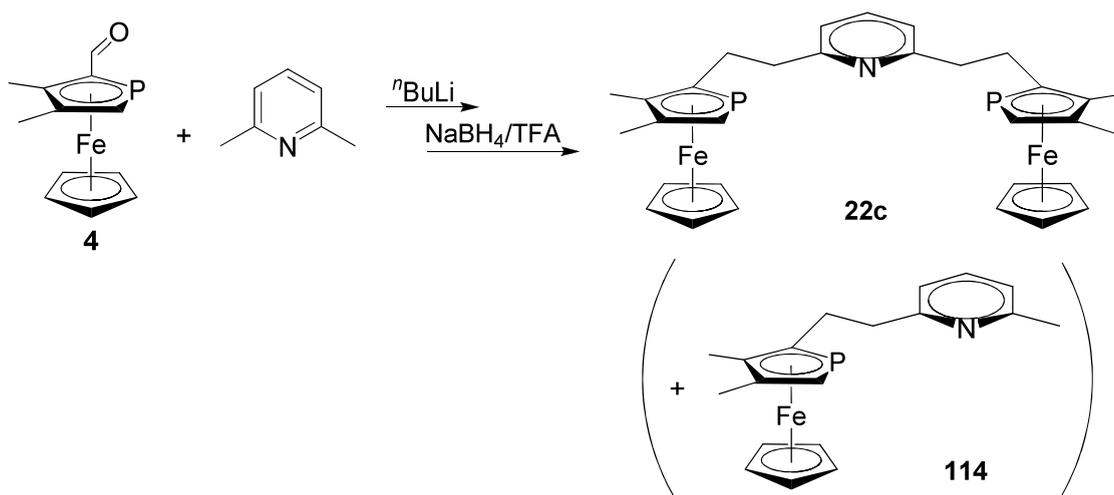


Abb. 3.63: Synthese des ethylenverbrückten P,N,P-Liganden **22c**.

Die erfolgreiche Synthese der P,N,P-Liganden mit einfach substituierten 3,4-Dimethylphosphaferrocenfragmenten durch Addition lithierter Pyridinderivate an 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** sollte nachfolgend auf das Phenylsubstituierte Zielmolekül **22a** übertragen werden. Der dazu notwendige 3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **117** war zwar nicht bekannt, stellte als mögliche Ausgangsverbindung für eine Vielzahl zweifach substituierter Phosphaferrocenderivate aber ein attraktives Etappenziel dar. Es wurde angenommen, dass **117** in vier Stufen ausgehend von 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol **115** zugänglich wäre. Letzteres kann mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ bei mäßiger Ausbeute von etwa 40% in großen Chargen gezielt zum Phenylphosphaferrocen **108a** umgesetzt werden. Wie in unserem Arbeitskreis herausgefunden wurde, kann bei Durchführung der Reaktion in siedendem Decalin auf zusätzlichen CO-Druck^[188] verzichtet werden. Das Eisendimer reagiert bei 190 °C selektiv mit dem durch [1,5]-sigmatrope Umlagerung gebildeten 2*H*-Phosphol zu **108a**, während in siedendem Xylol nur 3,4-Dimethylphosphaferrocen **59** gebildet wird. Aus **108a** sollte analog zur Reaktion der verwandten Cp*-Verbindung **108b** mit Trifluoressigsäureanhydrid (Abb. 3.61) **109a** erhalten werden, von welchem die mögliche Reduktion zum Alkohol **116** erwartet wurde. Über eine solche Transformation am Ruthenocenderivat **119** wurde von Carmichael berichtet (Abb. 3.66a).^[189] Oxidation von **116** – beispielsweise mit geeigneten metallhaltigen Oxidationsmitteln^[190] oder durch Swern-Oxidation^[191] – würde Aldehyd **117** liefern, der dann mit 2,6-Dilithiopyridin zum Dialkohol **118** umgesetzt werden könnte. Reduktion von **118** mit NaBH_4/TFA sollte den Zielliganden **22a** ergeben.

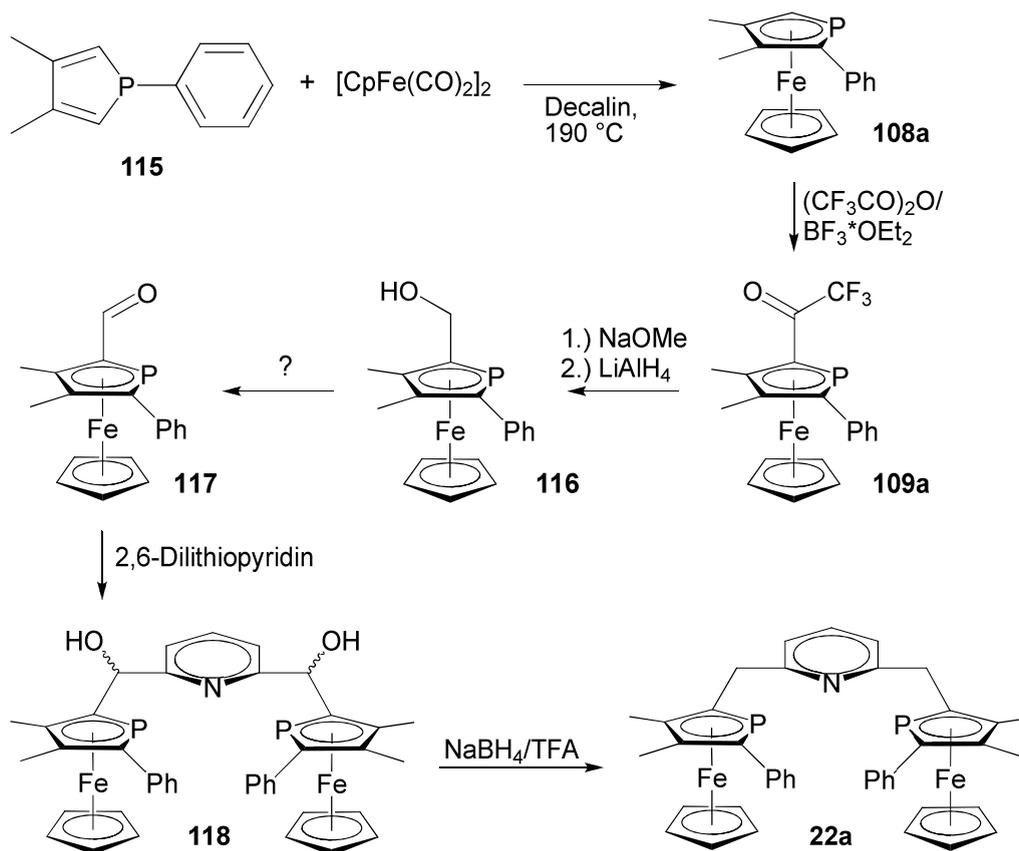


Abb. 3.64: Geplante Synthese des Phenyl-substituierten P,N,P-Liganden **22a**.

Unerwartete Probleme zeigten sich jedoch bereits bei der Trifluoracetylierung des Phenylphosphaferrocens **108a**. Während Fu für entsprechende Reaktion der Cp*-Verbindung **108b** eine Ausbeute von 89% publizierte (Abb. 3.61), wurde bei der Umsetzung von **108a** unter gleichen Bedingungen ein Umsatz von nur 7% erzielt. Das Produkt erwies sich außerdem als 2:1-Gemisch zweier Konstitutionsisomere. Neben der gewünschten Verbindung **109a** konnte auch das am Cp-Liganden substituierte Phosphaferrocenderivat **121** nachgewiesen werden.

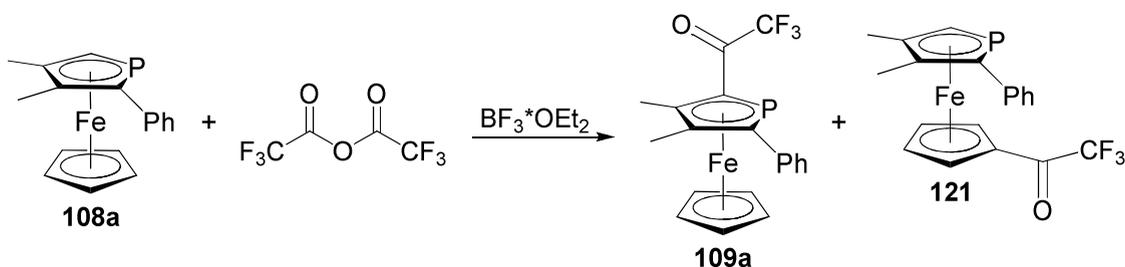


Abb. 3.65: Überraschender Angriff des Elektrophils TFA-Anhydrid am Cp-Ring von **108a**.

109a weist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -40.2 ppm ein Quartett mit einer $^4J_{\text{PF}}$ -Kopplungskonstante von 57 Hz auf, **121** zeigt bei -65.9 ppm ein Quartett mit einer $^5J_{\text{PF}}$ -Kopplung von 4 Hz. Die Bildung von **121** überrascht, da bislang davon

ausgegangen wurde, dass Monophosphaferrocene im Zuge elektrophiler Substitutionen stets selektiv am Phospholyring angegriffen werden.^[15] Die hohe Reaktivität des Acetylierungsreagenzes wird offenbar mit einer verminderten Regioselektivität erkauft. Da die beiden Konstitutionsisomere **109a** und **121** jedoch nicht voneinander getrennt werden konnten und die Ausbeute ohnehin wenig zufriedenstellend war, wurde versucht, die nach Fu synthetisierte Cp*-Verbindung **109b** nach Carmichaels Bedingungen zum entsprechenden Alkohol zu reduzieren. Die Abspaltung der CF₃-Gruppe durch Natriummethoxid gelang jedoch nicht. **109b** ließ sich somit nur zum Alkohol **122** reduzieren, der für die angestrebte Syntheseroute nicht von Nutzen war (Abb. 3.66b).¹

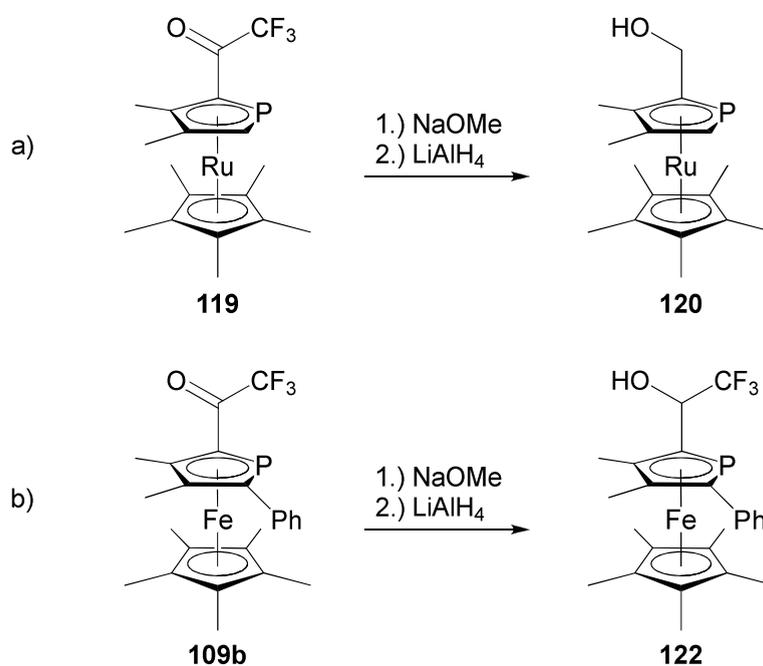


Abb. 3.66: Reduktion des Trifluoracetylruthenocens **119** nach Carmichael (a) bzw. von **108b** (b).

Aufgrund der Probleme bei der Synthese des Alkohols **116** oder des Cp*-Derivates und der möglichen weiteren Probleme bei der Oxidation zum Aldehyd **117** durch Oxidation des Metallocens oder seine Koordination an metallhaltige Oxidationsmittel^[190] wurde die sechsstufige Syntheseroute (Abb. 3.64) zum Phenylsubstituierten P,N,P-Liganden **22a** verworfen.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung des Zielliganden **22a** stellte die Friedel-Crafts-Acylierung des Phenylphosphaferrocens **108a** mit 2,6-Pyridindicarbonyl-

¹ Über eine elegante Route zum **122** ähnlichen, enantiomerenreinen Alkohol **102** wurde von Carmichael berichtet (vgl. Kap. 2.2)^[25]

dichlorid und AlCl_3 dar. Wie bereits erwähnt ist die elektrophile Zweitsubstitution an Phosphaferrocenen problematisch. Um so erstaunlicher war die Tatsache, dass das Diketon **123a**, zu dessen Bildung die Reaktion gleich zweimal pro Molekül glücken muss, in einer Ausbeute von 22% nach Säulenchromatographie isoliert werden konnte. Ein Vorteil dieser Reaktion, der die bescheidene Ausbeute wettmacht, ist die einfache Aufreinigung des Rohproduktes. Mit reinem Diethylether lässt sich lediglich das Diketon **123a** eluieren, während das als Nebenprodukt denkbare einfach substituierte Pyridincarbonsäurederivat deutlich polarer ist.

Wie alle Liganden mit zwei Phosphaferrocendonorgruppen entsteht **123a** als Mischung aus Racemat und *meso*-Verbindung, wenn racemische Edukte verwendet werden. Die Verbindung zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum folglich zwei Singulets bei recht unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von -38.8 und -34.0 ppm.

Die Reduktion von **123a** zum P,N,P-Liganden **22a** mit NaBH_4/TFA ist möglich,^[192] aber sehr aufwendig. Zum einen verläuft die Reaktion nicht vollständig und muss daher in der Regel ein zweites Mal durchgeführt werden. Erhöhung der Reaktionsdauer oder -temperatur sowie der Menge des Reduktionsmittels brachte keine Verbesserung. Zum anderen lässt sich das Produkt **22a** bei der säulenchromatographischen Reinigung nur mit Mühe von teilreduzierten Monoketonen trennen. Ausbeuten von etwa 40% lassen sich in diesem Reaktionsschritt nur selten erreichen. Die Schwierigkeit der Reduktion könnte ihre Ursache in der sterischen Abschirmung der Ketogruppen durch die benachbarten Donorgruppen und einer vollständigen elektronischen Konjugation im Molekül haben.

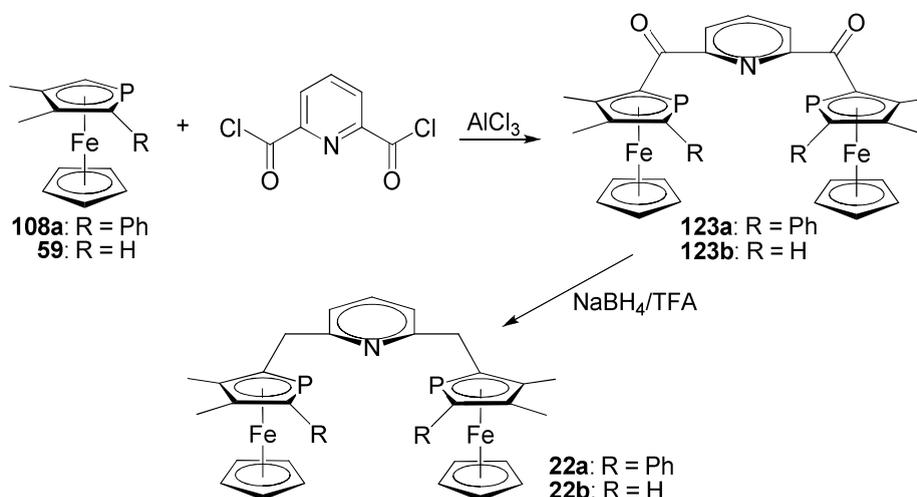


Abb. 3.67: Darstellung des Phenyl-P,N,P-Liganden durch Friedel-Crafts-Acylierung.

Auch der Ligand **22b** ohne Phenylsubstituenten ließ sich durch Friedel-Crafts-Acetylierung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen **59** und nachfolgende Reduktion des Diketons **123b** mit NaBH_4/TFA darstellen. Da sich die Dialkohole **110** aber deutlich besser zu **22b** reduzieren lassen als das Diketon **123b** und außerdem in größeren Mengen zugänglich sind, erweist sich die weiter oben beschriebene Methode der Darstellung von **22b** über nukleophile Addition von Pyridinderivaten an 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** als vorteilhafter. Der Phenyl-substituierte P,N,P-Ligand **22a** kann dagegen nur über die Friedel-Crafts-Acetylierung gewonnen werden. Überraschenderweise ließ sich das P,N,P-Diketon **123c** als Cp*-Analogon zu **123a** nach Umsetzung von **108b** mit 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid und AlCl_3 nicht nachweisen. Lediglich nicht umgesetztes Edukt **108b** konnte nach Säulenchromatographie isoliert werden.

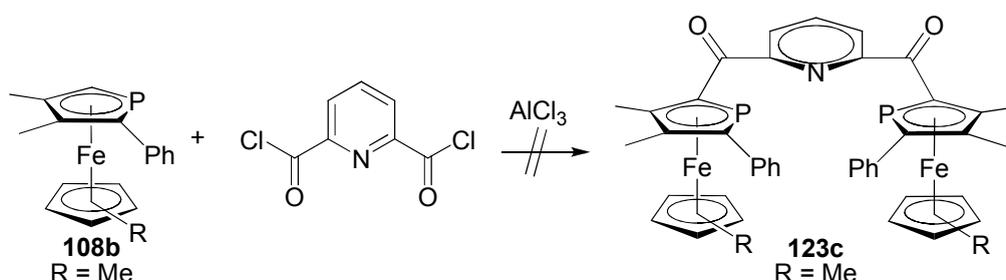


Abb. 3.68: Die bei **123a** und **123b** erfolgreiche Friedel-Crafts-Acetylierung versagt bei **123c**.

3.4.2 Koordinationschemie der P,N,P-Liganden

Der Ru(II)-Komplex **124b** des Phenyl-substituierten P,N,P-Liganden **22a** mit einem Distickstoff- und zwei Hydridoliganden soll unveröffentlichten Rechnungen zufolge (Kap. 2.5.2) in der homogenkatalysierten Ammoniaksynthese aus den Elementen aktiv sein. Die Synthese des Präkatalysators mit Dihydrogenligand **123a** sollte in Anlehnung an die Darstellung von **23** (Abb. 2.16) durch Umsetzung des dreizähligen Liganden mit $[\text{Ru}(\eta^3\text{-2-methylallyl})_2(\text{cod})]$ unter Wasserstoffatmosphäre erfolgen und in Gegenwart von Stickstoff die katalytisch aktive Spezies **124b** ergeben.^[193]

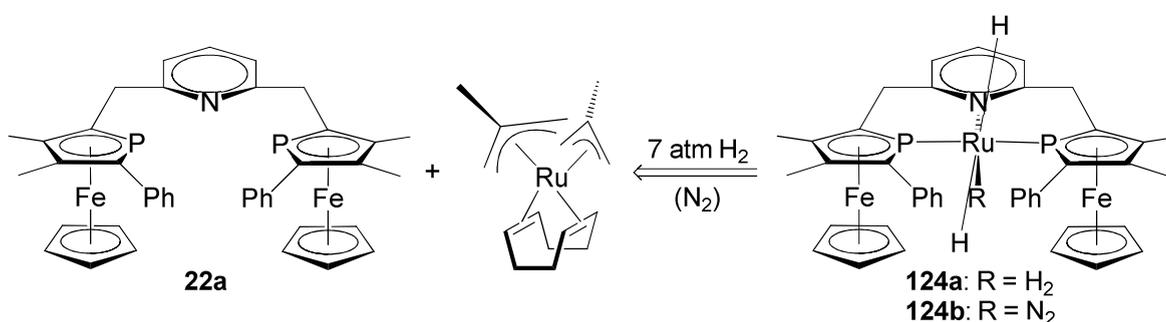


Abb. 3.69: Angestrebte Synthese des (Prä-)katalysators.

Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der P,N,P-Liganden **22** und in Erwartung einer schwierigen Handhabung der Zielkomplexe **124** wurden zunächst andere Versuche der Koordination der P,N,P-Liganden **22a** und **b** an Ru(II)-Fragmente unternommen. So wurden beide Liganden mit $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ in Ausbeuten von 74 und 76% zu den Komplexen **125aCl** bzw. **125bCl** umgesetzt. Massenspektren zeigen die für die Komplexkationen erwarteten Isotopenmuster bei m/z -Werten von 804 bzw. 956. Die Koordination von *meso*-**22a** an Cp^*RuCl führt zu einem C_s -symmetrischen Komplexkation **125a⁺**, *rac*-**22a** führt zum Diastereomer mit C_1 -Symmetrie. Dazu passend zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Diastereomeregemisches von **125aCl** ein Singulett bei 15.0 ppm und zwei Dubletts bei 14.5 und 15.7 ppm mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 62 Hz. Ähnliche Werte findet man für die Komplexe **125bCl** mit den diastereomeren Liganden **22b** ohne Phenylsubstituenten. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist hier ein Singulett bei 22.3 ppm und zwei Dubletts bei 16.5 und 25.6 ppm mit einer $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von 88 Hz auf. Die Koordination der Pyridindonorgruppe kann nicht sicher nachgewiesen werden. Eine deutliche Tieffeldverschiebung der Ringprotonen wie bei Koordination der Pyrazol- und 1-Methylimidazol-basierten P,N-Liganden **36** bzw. **79** oder der einfach substituierten

Pyridinliganden **86**^[31] wird in den Komplexen **125Cl** nicht beobachtet. Wenn die Pyridindonorgruppe allerdings nicht an das Ruthenium bände, bliebe der Chloridligand des Vorläuferkomplexes koordiniert und der Komplex somit neutral. Die hohe Polarität der Komplexe, die sich in der Notwendigkeit von THF/MeOH-Mischungen zum Eluieren der Produkte bei der säulenchromatographischen Reinigung äußert, spricht für eine Koordination der P,N,P-Liganden über alle drei Donorgruppen. Diese Koordinationsgeometrie liegt dem ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum nach bereits in der Reaktionslösung vor. Damit unterscheiden sich die P,N,P-Liganden **22** in ihrer Koordinationschemie vom Phosphaferrocen-NHC-basierten P,C,P-Liganden **34**, bei dem eine vorübergehende Bindung über zwei Donorgruppen an das Cp*RuCl-Fragment gefunden wird, bevor die dritte Donorgruppe im Zuge eines Lösungsmittelwechsels oder einer Erwärmung der Lösung den Chloridliganden vom Metall verdrängt (Kap. 3.1.2.2).

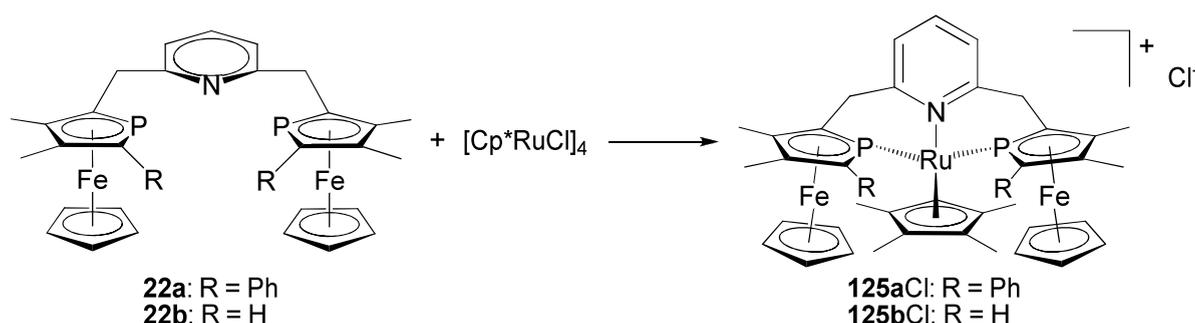


Abb. 3.70: Koordination der neuen P,N,P-Liganden an Ru(II).

Weiterhin wurden die methylenverbrückten P,N,P-Liganden **22a** und **22b** mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ umgesetzt. Für diese, wie üblich unter Stickstoffatmosphäre durchgeführte Reaktion wurde in Anbetracht der Ergebnisse Milsteins (Kap. 2.5.2, Abb. 2.18) mit der Bildung mononuklearer Distickstoffkomplexe **126** gerechnet. Letztere hätten mit NaBEt_3H behandelt werden und zu Hydridokomplexen **128** führen können, die dem Zielkomplex **124b** sehr nahe kämen.^[194] Die Bildung von N_2 -verbrückten dinuklearen Komplexen **127** sollte dabei aus sterischen Gründen vor allem im Fall des Phenyl-substituierten P,N,P-Liganden **22a** ausbleiben. Eine solche Dimerisation ist beim Zielkomplex **124b** nicht erwünscht, da der resultierende dinukleare Komplex wahrscheinlich katalytisch inaktiv wäre.^[105]

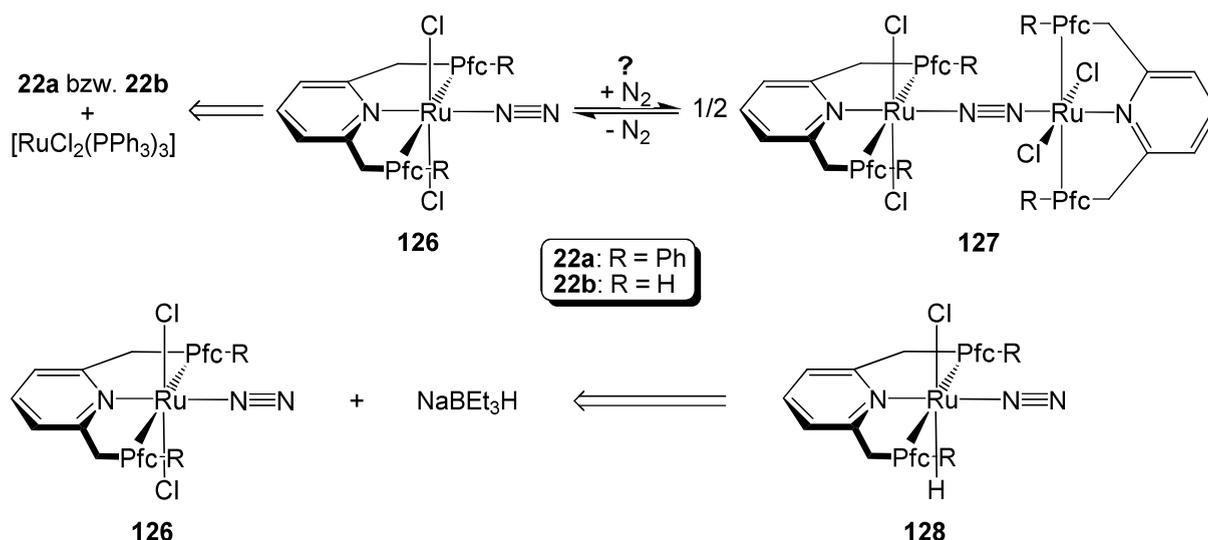


Abb. 3.71: Erwartete Reaktion der P,N,P-Liganden **22a** und **b** mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Bei der Umsetzung der Liganden **22a** und **22b** mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ entstanden aber nicht die erwarteten Komplexe des Typs **126**, sondern solche vom Typ **129Cl**, in denen ein Triphenylphosphanligand an das Rutheniumatom gebunden bleibt (Abb. 3.72). Eine ähnliche Reaktivität wurde von Jia beobachtet, der $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ unter N_2 -Atmosphäre mit dem zu Milsteins P,N,P-Liganden $2,6\text{-}(\text{tBu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ verwandten Liganden $2,6\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ behandelte (Abb. 3.73).^[195] Nur zwei PPh_3 -Liganden wurden dabei vom P,N,P-Liganden verdrängt, der dritte verblieb in *trans*-Stellung zur Pyridindonorgruppe an Ru koordiniert. Komplex **130** hat folglich C_{2v} -Symmetrie. Mit NaBEt_3H ließ sich wie bei **28** (Abb. 2.18) ein Chloridligand durch einen Hydridoliganden substituieren.

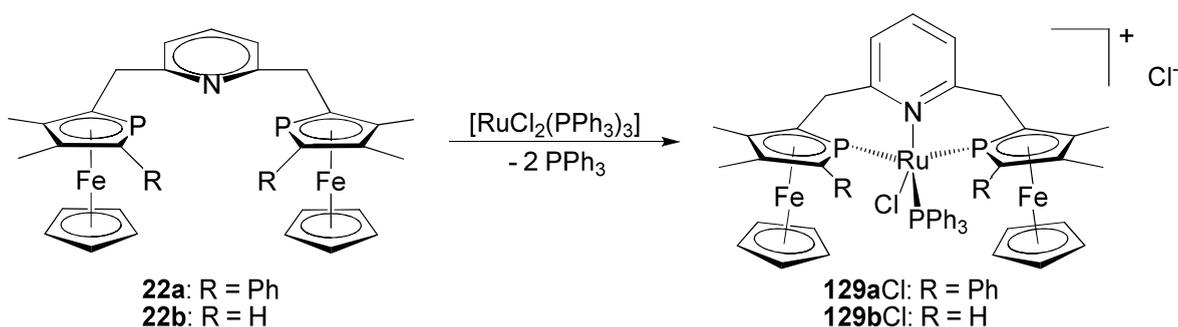


Abb. 3.72: Umsetzung der P,N,P-Liganden **22a** und **b** mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

Die Massenspektren zeigen die für $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\mathbf{22})]^+$ erwarteten Isotopenmuster. Eine oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Zentralmetall mit meridional koordiniertem P,N,P-Liganden und dem PPh_3 -Liganden in *trans*-Stellung zur Pyridindonorgruppe wäre naheliegend. Letztere Annahme wird durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-

Spektren zumindest für die Komplexe mit racemischen Liganden widerlegt, müsste in diesem Fall doch C_2 -Symmetrie und damit chemische Äquivalenz der Phosphaferroceneinheiten vorliegen. Die Spektren zeigen jedoch für alle drei Phosphoratome der Komplexe mit racemischen Liganden Dubletts von Dubletts und damit eine chemische Nichtäquivalenz der beiden Phosphaferrocendonorguppen (vgl. Abb. 3.74). Für die Komplexe **129Cl** mit *meso*-**22a** bzw. *meso*-**22b** findet man jeweils ein Triplett für den PPh_3 -Liganden und ein Dublett für die beiden Phosphaferrocendonorguppen des P,N,P-Liganden. Die C_s -Symmetrie bleibt im Komplex also erhalten.

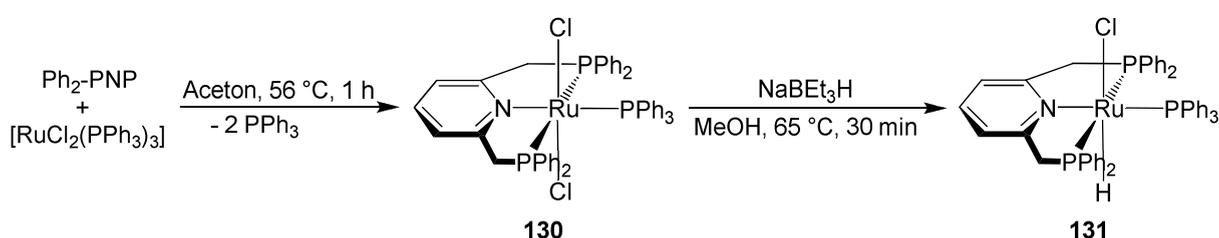


Abb. 3.73: Umsetzung eines Phosphan-basierten P,N,P-Liganden mit $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ nach Jia.

Die vorliegenden Daten deuten auf eine faciale Koordination der P,N,P-Liganden hin. Berücksichtigt man zusätzlich die hohe Polarität der Komplexe **129Cl**, die sich im Zuge der chromatographischen Aufreinigung erst mit MeOH eluieren lassen, muss für die Komplexe die Koordinationszahl 5 und damit kationischer Charakter angenommen werden.

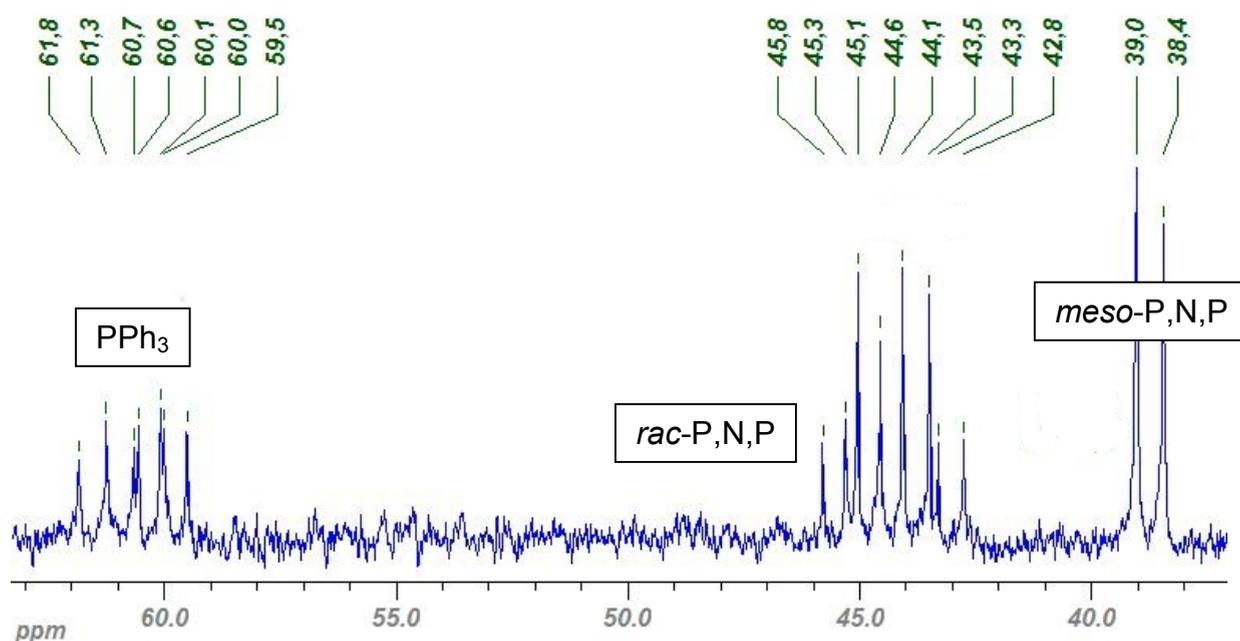


Abb. 3.74: Ausschnitt aus dem $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **129bCl**.

Nach der erfolgreichen Koordination der neuen P,N,P-Liganden an Ru(II)-Fragmente wurde die Synthese des Präkatalysators **124a** versucht (Abb. 3.69). Dazu wurden der P,N,P-Ligand **22a** und der Ru-Vorläuferkomplex $[\text{Ru}(\eta^3\text{-2-methylallyl})_2(\text{cod})]$ in einem Glasautoklaven in Benzol oder Hexan/Diethylether für 18 h bei 7 bar Wasserstoffdruck und 55 °C gerührt.^[193] Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum und Waschen des Rückstandes unter einem H₂-Strom ließ sich in den Proben in Benzol-d₆ mittels NMR-Spektroskopie jedoch kein Komplex nachweisen. MALDI-Massenspektren des Rückstandes zeigen reproduzierbar das Isotopenmuster für $[\text{RuH}(\mathbf{22a})_2]^+$. Dies bestätigt zwar die Koordination des Liganden an Ruthenium, zeigt aber auch, dass die Phenylsubstituenten in **22a** die unerwünschte Koordination zweier P,N,P-Liganden nicht zu vermeiden vermögen. Weitere Versuche zur Darstellung von **124a** wurden aufgrund der geringen Verfügbarkeit des Liganden **22a** nicht durchgeführt.

4 Zusammenfassung

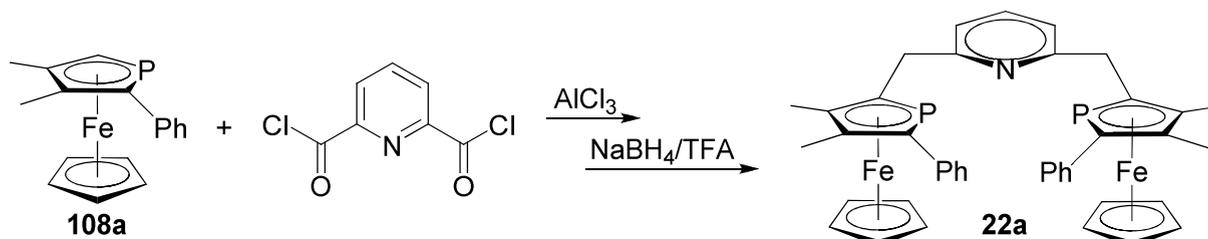
Die vorliegende Arbeit hatte die Synthese neuer Phosphaferrocenderivate mit N-heterocyclischen Donorgruppen zum Ziel. Die Koordinationschemie der neuen P,C-, P,C,P-, P,N- und P,N,P-Chelatliganden sowie die Eignung ihrer Komplexe für die asymmetrische Katalyse sollten untersucht werden. Besonderes Interesse galt dabei der von der Kombination eines π -Akzeptors mit guten σ -Donorgruppen erwarteten elektronischen Differenzierung in katalytisch aktiven Komplexen.

Ein Teil dieser Arbeit befasste sich mit Phosphaferrocen-NHC-Hybridliganden. Die ersten N-heterocyclischen Carbene dieser Art waren mit den methylenverbrückten Verbindungen **33** und **34** bereits bekannt. Durch Umsetzung des Imidazolderivates **43** mit Methyljodid oder 2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyljodid **44** gelang auch die Darstellung der Imidazoliumiodide **39** und **40** mit Ethylenbrücke zwischen den beiden Heterocyclen. Diese ließen sich mit NaH in THF und katalytischen Mengen DMSO zu den freien Carbenen **41** und **42** deprotonieren. Die NHC **41** und **42** weisen eine geringere Stabilität auf als die methylenverbrückten Derivate **33** und **34**, konnten jedoch NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

Ausgehend vom Ammoniumiodid **46** wurden auch die zu den NHC isostrukturellen Pyrazol-basierten, modular aufbaubaren P,N-Chelatliganden **36a** und **36c** mit hohen Ausbeuten hergestellt. Die zu **36a** analoge Verbindung mit längerer Alkylbrücke **36b** konnte durch Reaktion des Mesylats **45** mit Natriumpyrazolid erhalten werden. Die strukturell ebenfalls ähnlichen P,N-Liganden **79a** und **79b** mit 1-Methylimidazol-Donorgruppe waren durch Umsetzung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd **4** mit lithiiertem 1-Methylimidazol bzw. 1,2-Dimethylimidazol und nachfolgende Reduktion der entstehenden Alkohole **78** mit NaBH₄/TFA zugänglich.

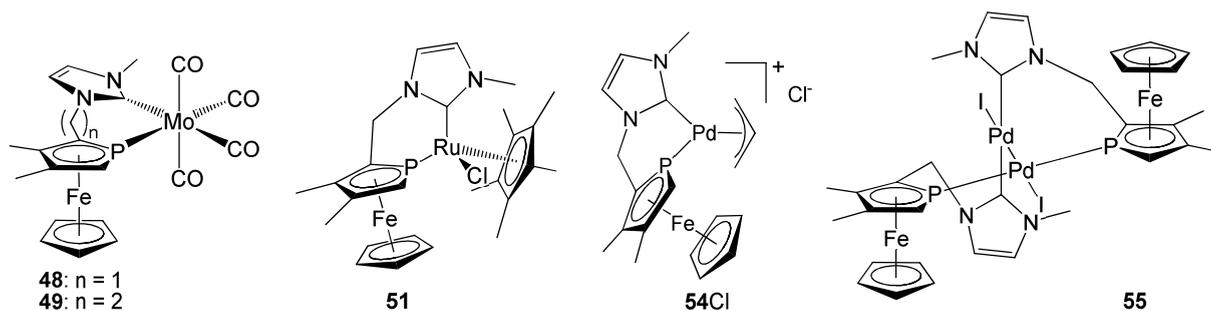
Eine vergleichbare Addition zweifach lithiierten Pyridins bzw. 2,6-Lutidins an den Aldehyd **4** führte nach Reduktion der zunächst gebildeten Alkohole mit NaBH₄/TFA zu den P,N,P-Liganden **22b** und **22c**, die sich nur in der Länge der Alkylbrücke unterscheiden. Bei Verwendung racemischen Aldehyds **4** entstehen die P,N,P-Liganden ebenso wie die P,C,P-Liganden **34** und **42** als 1:1-Gemisch von *meso*-Verbindung und Racemat.

Die Darstellung des P,N,P-Liganden **22a** mit zwei Phenylsubstituenten war durch Friedel-Crafts-Acylierung von zwei Molekülen 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen **108a** mit 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid und Reduktion des Diketons **123a** mit NaBH_4/TFA möglich. **22a** ist die erste bekannte Verbindung mit zwei in beiden α -Positionen substituierten Phosphaferroceneinheiten.

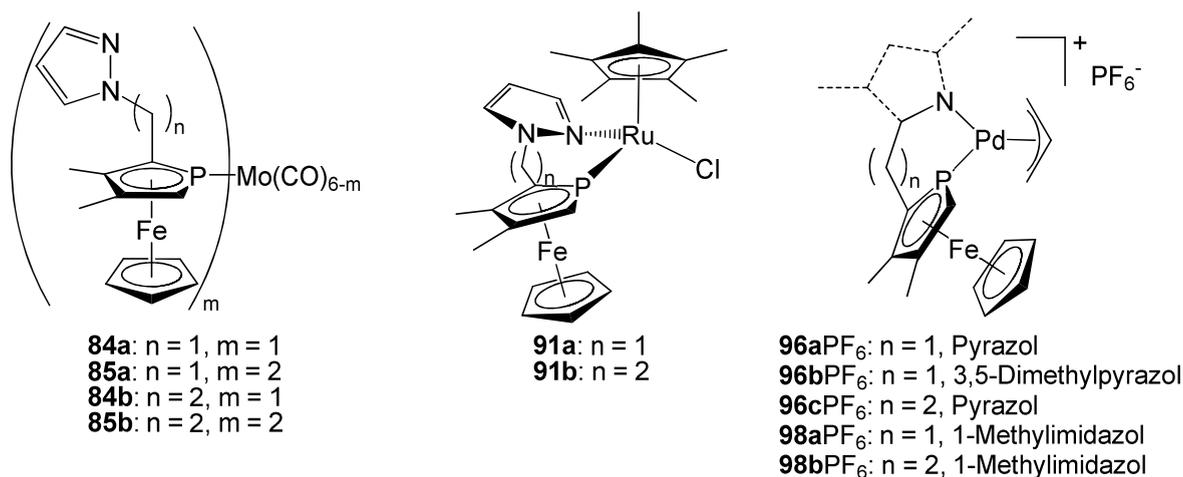


Die Phosphaferrocen-NHC- und Phosphaferrocen-Pyrazol-Hybridliganden wurden an Mo-, Ru-, Ir- und Pd-Fragmente gebunden. Röntgenstrukturen der Mo-Komplexe **48** und **49** ermöglichten einen Vergleich der Bisswinkel der P,C-Liganden **33** und **41** mit unterschiedlich langer Alkylbrücke zwischen den Heterocyclen. Es stellte sich heraus, dass erst siebengliedrige Chelatringe bei dieser Ligandenklasse und damit auch bei den strukturell verwandten Pyrazol- und 1-Methylimidazol-substituierten Phosphaferrocenen **36** und **79** eine spannungsfreie Anordnung der Donorgruppen um das Zentralmetall ermöglichen. IR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **48** und **49** zeigen deutlich die erwartete Mittelung der elektronischen Effekte der verschiedenen Donorgruppen.

Aufgrund der planaren Chiralität der zweizähligen P,C- und P,N-Liganden sind bei Koordination an ein stereogenes Metallzentrum über beide Donorgruppen zwei Diastereomere zu erwarten. Aus sterischen Gründen entstanden die Ru-Komplexe **51** und **91** jedoch diastereomerenrein. Im Gegensatz zu den P,C-Liganden binden die P,N-Liganden **36** dabei hemilabil an das Metall, sodass die schwächer koordinierte Pyrazoldonorgruppe in **91** unter weitgehender Beibehaltung der stereogenen Information am Metall durch PPh_3 verdrängt werden konnte. Die zu **48** und **49** analogen Mo-Chelatkomplexe der Phosphaferrocen-Pyrazol-basierten Liganden ließen sich aus diesem Grund nicht isolieren, obgleich ihre intermediäre Bildung nachgewiesen werden konnte. Stattdessen ergab die thermische Reaktion der Liganden **36a** und **36b** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ nur die Komplexe **84** und **85** mit einem oder zwei nur über die Phosphordonorgruppe koordinierten Chelatliganden.



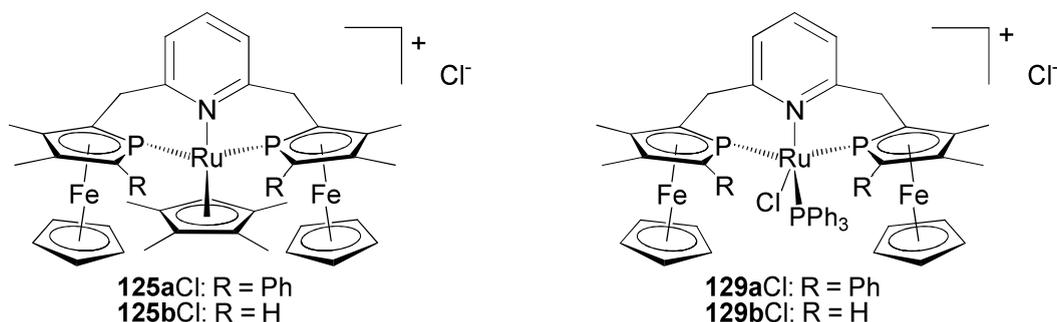
Die Reaktion des freien Carbens **33** mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ ergab den Allylkomplex **54Cl**, der jedoch nicht aufgereinigt und vollständig charakterisiert werden konnte. Stattdessen wurde bei der Aufarbeitung von **54Cl** der dinukleare, helical chirale Pd(I)-Komplex **55** isoliert. Dieser Komplex konnte auch nach Umsetzung von **33** mit $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ und NaI in geringer Ausbeute erhalten und röntgenographisch untersucht werden. **55** katalysiert die Suzuki-Kreuzkupplung von *p*-Bromacetophenon und Phenylboronsäure mit einer TON von 4400 und einer TOF von 2200 h^{-1} .



Reaktion der P,N-Liganden **36** und **79** mit $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ und TIPF_6 lieferte die Pd-Komplexe **96PF₆** bzw. **98PF₆** in quantitativen Ausbeuten. Aufgrund verschiedener Rotations- und Konformationsisomere zeigen diese Verbindungen bei Raumtemperatur ein dynamisches Verhalten. Im Fall der methylenverbrückten Liganden wird zusätzlich die reversible Bildung mehrkerniger Komplexe angenommen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **96bPF₆** und **98bPF₆** mit den Liganden **36b** bzw. **79b** offenbarten einen deutlichen Unterschied in den chemischen Verschiebungen der beiden terminalen Allylkohlenstoffatome und bestätigten somit die angenommene elektronische Differenzierung in Komplexen dieser Chelatliganden. Die Komplexe **96PF₆** sowie **98PF₆** mit enantiomerenreinen P,N-Liganden **36** bzw. **79** wurden daher in der asymmetrischen allylischen Alkylierung

von 1,3-Diphenylallylacetat mit Natriumdimethylmalonat auf ihre Eignung für die stereoselektive Katalyse getestet. Dabei wurden Enantiomerenüberschüsse von maximal 42% mit dem Liganden **36a** bestimmt. Die trotz der vermeintlich hohen elektronischen Differenzierung bescheidenen Enantioselektivitäten wurden auf einen Mangel an sterischer Wechselwirkung zwischen den Phosphaferrocen-basierten P,N-Liganden mit dem koordinierten Allylsubstrat im katalytisch aktiven Komplex zurückgeführt. Phosphaferrocen-Pyrazol-basierte Hybridliganden der zweiten Generation sollten daher sterisch derart modifiziert werden, dass sie eine bestimmte Orientierung des Allylsubstrates und seiner Substituenten bevorzugen und damit hohe Enantioselektivitäten durch einen regiospezifischen Angriff des Nucleophils *trans* zur Phosphordonorgruppe ermöglichen.

Auch die Synthese der Komplexe **125Cl** und **129Cl** durch faciale Koordination der Phosphaferrocen-Pyridin-basierten P,N,P-Chelatliganden **22a** und **22b** an Ru(II)-Fragmente gelang im Rahmen dieser Arbeit.



Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die neuen Phosphaferrocen-derivate mit N-heterocyclischen Donorgruppen abgesehen von den P,N,P-Liganden in guten Ausbeuten zugänglich sind. Die Phosphaferrocen-NHC-Hybridliganden bilden stabile Chelatkomplexe, während die P,N-Liganden hemilabilen Charakter aufweisen. Beide Ligandenklassen besitzen zwar eine ausgeprägte elektronische Differenzierung. Aufgrund der einfacheren Handhabung und einer größeren Einsatzbreite wird den Phosphaferrocen-Pyrazol-basierten P,N-Liganden nach einer Optimierung der sterischen Eigenschaften aber das größere Potential in der asymmetrischen Katalyse eingeräumt.

5 Summary

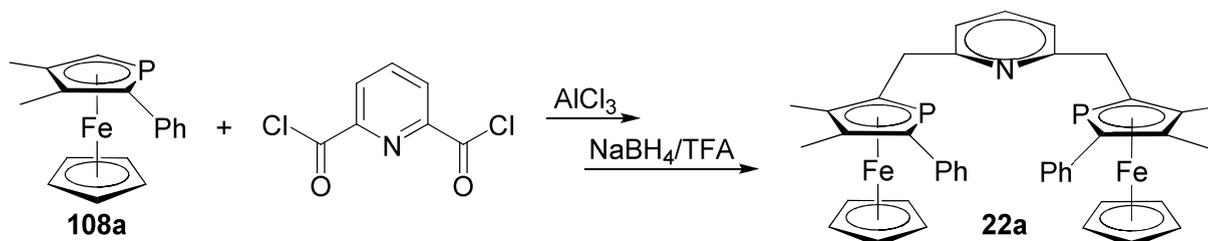
The intention of the present PhD thesis was the preparation of new phosphaferrrocene derivatives with N-heterocyclic donor groups. Moreover, the coordination chemistry of the novel classes of P,C-, P,C,P-, P,N- and P,N,P-chelate ligands and the applicability of their complexes in enantioselective catalysis should be investigated. The main focus was put on the electronic differentiation in catalytically active complexes, expected from the combination of a π -acceptor with good σ -donor groups.

One part of this work dealt with phosphaferrrocene-NHC hybrid ligands. The first N-heterocyclic carbenes of this kind were known to be the methylene bridged compounds **33** and **34**. Reaction of the imidazole derivative **43** with methyl iodide or 2-(3,4-dimethylphosphaferrrocene-2-yl)ethyl iodide **44** afforded the imidazolium iodides **39** and **40** featuring an ethylene bridge between the heterocycles. These carbene precursors were converted to the free carbenes **41** and **42** by deprotonation with NaH in THF and catalytic amounts of DMSO. Although being less stable than the methylene bridged derivatives **33** and **34**, the NHC **41** and **42** could be characterized by NMR-spectroscopy.

The pyrazole based P,N-chelate ligands **36a** and **36c**, which are isostructural to the NHC mentioned above, were available in high yields by a modular synthesis starting from the ammonium iodide **46**. **36b**, the elongated analogue to **36a**, was prepared by reaction of mesylate **45** with sodium pyrazolide. Treatment of 3,4-dimethylphosphaferrrocene-2-carbaldehyde **4** with lithiated 1-methyl- or 1,2-dimethylimidazole and subsequent reduction of the alcohols **78** with NaBH₄/TFA afforded the structurally comparable P,N-ligands **79a** and **79b** with 1-methylimidazole donor group.

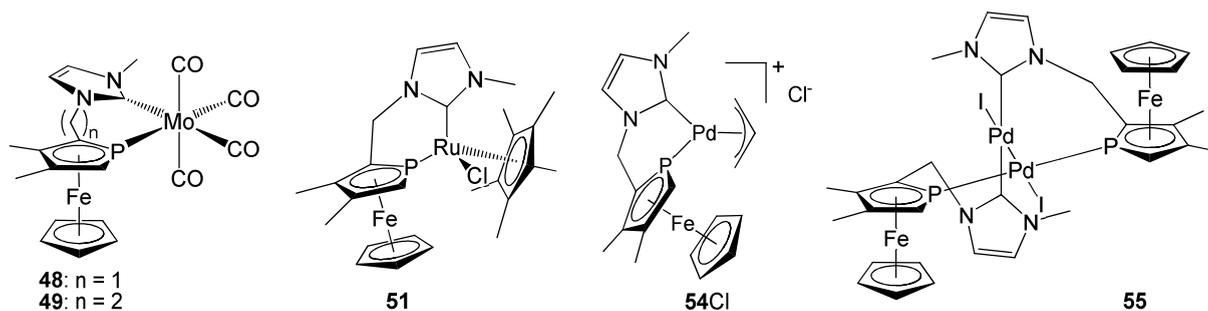
A similar addition of double lithiated pyridine or 2,6-lutidine to aldehyde **4** and subsequent reduction of the resulting alcohols with NaBH₄/TFA yielded the P,N,P-ligands **22b** and **22c** with either methylene or ethylene bridge between the heterocycles. As the aldehyde **4** was used as a racemic mixture, the P,N,P-ligands as well as the P,C,P-ligands **34** and **42** were obtained as a 1:1 mixture of *meso*-compound and racemate.

The phenyl substituted P,N,P-ligand **22a** was accessible by Friedel-Crafts-acylation of two equivalents of 2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocene **108a** with 2,6-pyridinedicarbonyl dichloride and subsequent reduction of the diketone **123a** with NaBH₄/TFA. **22a** is the first compound containing two phosphoferrocene units which are substituted in both α -positions.

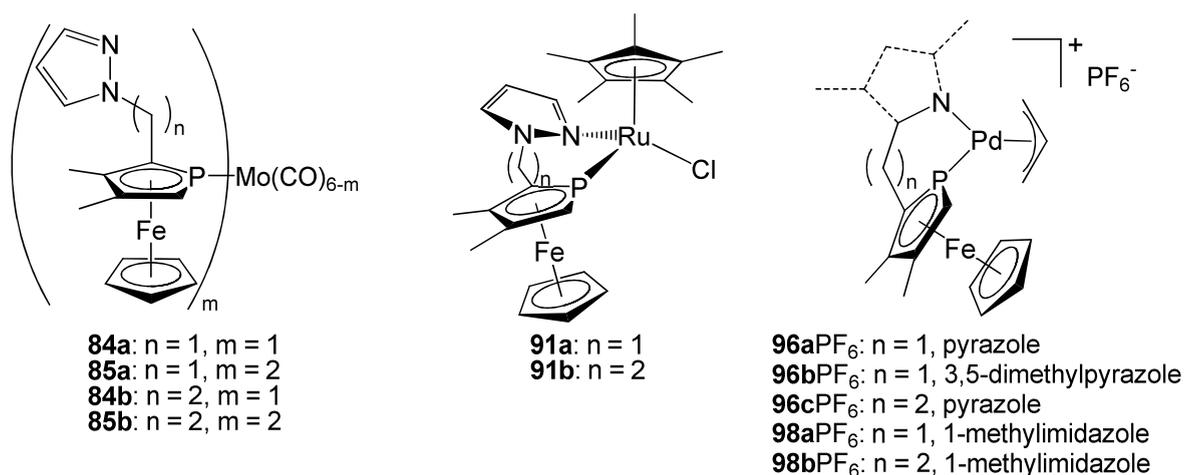


The phosphoferrocene-NHC and phosphoferrocene-pyrazole based hybrid ligands were coordinated to Mo-, Ru-, Ir- and Pd-fragments. The bite angles of the P,C-ligands **33** and **41**, differing in the length of the alkyl bridge, could be compared by means of X-ray structures of the Mo complexes **48** and **49**. Seven-membered chelate rings turned out to be necessary for a relaxed arrangement of the donor groups around the central metal in case of the phosphoferrocene-NHC based chelate ligands and thus the isostructural P,N-ligands **36** and **79**. IR-spectra of the Mo complexes **48** and **49** showed the expected averaging of the electronic effects of the different donor groups.

The planar chirality of the bidentate P,C- and P,N-ligands should result in the formation of two diastereomers upon coordination to a stereogenic metal atom. However, due to steric interactions only one diastereomer of the Ru complexes **51** and **91** was formed. In contrast to the P,C-ligands the P,N-ligands **36** show hemilability when coordinated to metal fragments. Accordingly the weaker bound pyrazole donor group in **91** could be substituted by PPh₃ with almost complete retention of configuration at the stereogenic metal atom. Although the intermediate formation of Mo chelate complexes of the phosphoferrocene-pyrazole based ligands could be proved, it was not possible to isolate such analogues to the complexes **48** and **49**. Instead of that the thermic reaction of the ligands **36a** and **36b** with [Mo(CO)₆] afforded complexes **84** and **85** which feature one or two P,N-ligands binding just via their P donor group.



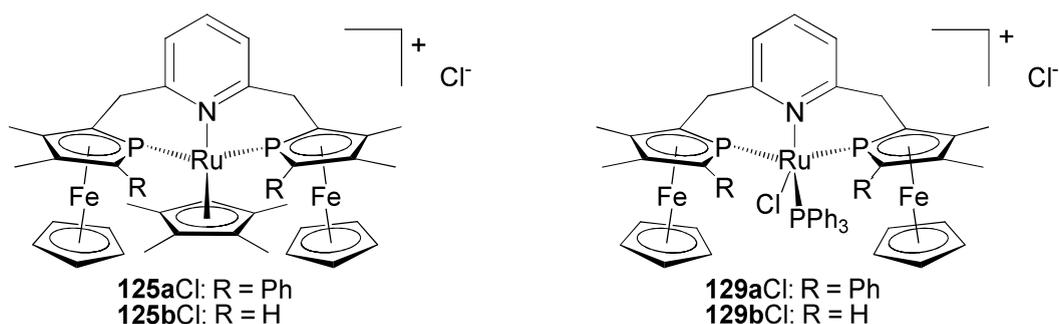
Reaction of the free carbene **33** with $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ yielded the allyl complex **54Cl**, which could not be isolated and fully characterized. However, upon workup of **54Cl** the dinuclear, helical chiral Pd(I)-complex **55** was isolated. This complex was also obtained in low yield from the reaction of **33** with $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ and NaI and could be investigated by X-ray analysis. **55** is an active catalyst in the Suzuki cross coupling reaction of *p*-bromoacetophenone and phenyl boronic acid, for which a TON of 4400 and a TOF of 2200 h^{-1} was determined.



Treatment of $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ with the P,N-ligands **36** or **79** and TIPF_6 yielded the Pd complexes **96PF₆** and **98PF₆** quantitatively. Due to the existence of rotational and conformational isomers these compounds exhibit a dynamic behavior at ambient temperature. Moreover, the methylene bridged ligands are believed to reversibly form polynuclear compounds. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectra of **96bPF₆** and **98bPF₆** containing the ligands **36b** and **79b**, respectively, revealed a distinct difference in the chemical shifts of the terminal allyl carbon atoms and thus confirm the anticipated electronic differentiation in complexes of these chelate ligands. Consequently complexes **96PF₆** and **98PF₆** with enantiopure P,N-ligands **36** and **79** were applied in the asymmetric allylic alkylation reaction of 1,3-diphenylallyl acetate with sodium dimethylmalonate in order to evaluate their potential in enantioselective catalysis. However, the

enantiomeric excesses determined did not exceed the 42% found for ligand **36a**. This low enantioselectivity does not reflect the high electronic differentiation derived from the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spectra and was attributed to a lack of steric interaction between the phosphaferrrocene based P,N-ligands and the coordinated allylic substrate during the catalytic cycle. Second generation phosphaferrrocene-pyrazole based hybrid ligands should be modified in their sterical properties in such a way that they favour a specific orientation of the allylic substrate and its substituents. This would allow high enantioselectivities by a regiospecific attack of the nucleophile *trans* to the P donor group.

Another objective achieved within this study is the preparation of the Ru(II)-complexes **125Cl** and **129Cl** of the phosphaferrrocene-pyridine based P,N,P-ligands **22a** and **22b** by their coordination to suitable Ru(II)-fragments.



In summary, the new phosphaferrrocene derivatives with N-heterocyclic donor groups are accessible in good yields – with the exception of the P,N,P-ligands. The phosphaferrrocene-NHC hybrid ligands form stable chelate complexes while the P,N-ligands feature a hemilabile behaviour. Both ligand classes possess a distinct electronic differentiation. However, due to the easier handling and thus a wider scope of application, sterically optimized phosphaferrrocene-pyrazole based P,N-ligands are believed to have the higher potential in asymmetric catalysis.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Versuche wurden unter Stickstoffatmosphäre in mehrfach sekurierten und begasten Glasgeräten durchgeführt. Schlenktechnik fand auch bei der darauffolgenden Aufarbeitung Anwendung.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit geeigneten Trockenmitteln vorgetrocknet und anschließend absolutiert. Diethylether und THF wurden über Natrium/Benzophenon destilliert, Hexan über Natrium und Methylenchlorid über LiAlH_4 . Alle anderen Lösungsmittel wurden analytisch rein erworben, mehrfach entgast und wie die bereits erwähnten Lösungsmittel unter Stickstoff aufbewahrt. Einsatz der Lösungsmittel und flüssiger Edukte erfolgte im Stickstoffgegenstrom über Kunststoffspritzen mit Edelstahlkanülen.

Das zur Säulenchromatographie verwendete neutrale Aluminiumoxid (50 – 200 micron) und Kieselgel (0,04 – 0,063 mm) wurden bei 200 °C ausgeheizt, im Hochvakuum abgekühlt unter Stickstoff gelagert. Das Aluminiumoxid wurde zusätzlich durch Zugabe von 5 Gewichtsprozent Wasser deaktiviert.

6.2 Analytik

^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem DRX 200 oder einem DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen, 2D-NMR-Spektren nur auf dem DRX 500. Bei ^1H -NMR-Spektren diente das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel als interner Standard. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden gegen Lösungsmittel als Standard gemessen. Für $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurde H_3PO_4 (85%) als externer Standard genutzt. Wenn nicht anders vermerkt, sind die Spektren bei einer Temperatur von 296 K aufgenommen worden. Chemische Verschiebungen sind in ppm, Kopplungskonstanten in Form ihrer Beträge angegeben.

Die Messung von FAB- und EI-Massenspektren erfolgte auf einem Finnigan MAT 8200, die der EI-Massenspektren auch auf einem Thermo Finnigan Trace DSQ.

MALDI-Spektren wurden auf einem Bruker Ultraflex I TOF aufgenommen und ESI-Spektren auf einem Finnigan LCQ Deca.

IR-Spektren (ATR) wurden mit Hilfe eines Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab gemessen.

Elementaranalysen wurden im Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mittels eines Elementaranalysators 2400 Serie II CHN der Firma Perkin-Elmer vorgenommen.

Die Strukturbestimmung wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II durchgeführt. Es wurde ein Diffraktometer der Firma Stoe & Cie GmbH verwendet.

Enantiomerenüberschüsse wurden mittels HPLC über eine Chiralpak IA-Säule der Firma Daicel bestimmt. Nach Einspritzen von 1 μ L Probenlösung wurde bei Raumtemperatur mit einer 95:5-Mischung aus *n*-Hexan und *i*-Propanol bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.3 mL/min eluiert. Die Produkte wurden bei einer UV-Wellenlänge von 254 nm detektiert und Retentionszeiten von 36.2 min für (*S*)-**99** und 44.4 min für (*R*)-**99** gefunden.

6.3 Chemikalien

Darstellung der verwendeten Chemikalien:

- a) $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ nach Fagan et al.^[196]
- b) $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ nach O'Connor^[197]
- c) $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ nach O'Connor^[198]
- d) $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})]_2$ nach O'Connor^[199]
- e) $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ nach Wilkinson et al.^[200]
- f) $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ nach Öfele et al.^[201]
- g) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ nach Coulson^[202]
- h) $[\text{Pd}(\text{nbd})(\text{mah})]$ nach Ishii et al.^[203]
- i) $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ nach Öfele et al.^[204]
- j) 1',2',3,3',4,4',5'-Heptamethyl-2-phenylphosphaferrocen nach Fu et al.^[32]

- k) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ nach Wilkinson et al.^[205]
 l) $\text{Ru}(\eta^3\text{-2-methylallyl})_2(\text{cod})$ nach Genêt et al.^[206]

Die übrigen Chemikalien wurden kommerziell erworben oder standen dem Arbeitskreis zur Verfügung.

6.4 Allgemeine Darstellung der Carbene

In einem Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen wird das Imidazoliumsalz gemäß Tabelle 11 in DMSO gelöst und mit 2 mL THF versetzt. Anschließend wird von Mineralöl befreites NaH zugegeben und der Fortschritt der Deprotonierung anhand der Gasentwicklung verfolgt. Dabei sollte das Schlenkrohr mit einem Gummistopfen verschlossen bleiben und der Druckausgleich über die N₂-Linie stattfinden. Sobald weitere Zugabe von NaH keine Gasentwicklung mehr bewirkt, wird das Schlenkrohr gewogen und zentrifugiert. Die Schlenkrohre sind je nach Zentrifuge mit Klebeband an dieser zu sichern; die Drehzahl ist sorgsam zu wählen. Nach 1 bis 2 min Zentrifugieren wird das Schlenkrohr mit dem Carben vorsichtig an die N₂-Linie angeschlossen. Die über dem NaH stehende rote Lösung des Carbens kann nun mit einer Spritze abgenommen und zu einer Reaktionsmischung gegeben werden. In einigen Fällen kann auf das Zentrifugieren verzichtet und der Vorläuferkomplex direkt zur das Carben enthaltenen Suspension gegeben werden.

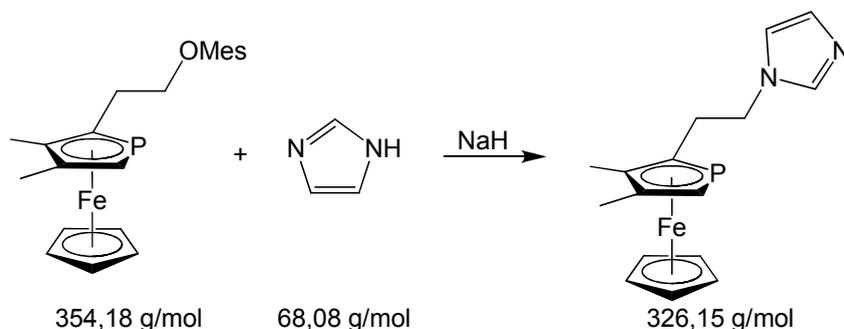
Tabelle 11: Zur Deprotonierung der Imidazoliumsalze nötige Volumina DMSO.

Imidazoliumsalz	m [mg]	n [mmol]	V _{DMSO} [mL]
1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (37)	80	0,18	0,2
<i>rac</i> -/ <i>meso</i> -1,3-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazoliumiodid (38)	100	0,15	0,1
1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazoliumiodid (39)	200	0,43	0,1
<i>rac</i> -/ <i>meso</i> -1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazoliumiodid (40)	100	0,14	0,1
1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazoliumiodid (47)	nicht getestet		

6.5 Synthesen und spektroskopische Daten

6.5.1 Synthese der Imidazolin-2-ylidene mit Phosphaferrocensubstituenten

6.5.1.1 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (43)



Eine THF-Lösung von 482 mg Imidazol (7,08 mmol = 2 eq) wird mit NaH deprotoniert, bis die Lösung weiß trüb und die Gasentwicklung schwach ist. Dann werden 1,111 g Methansulfonsäure[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]ester (3,14 mmol = 1 eq) in 15 mL THF zugespritzt und die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen wird die rote Lösung mit 5 mL Wasser gequench und mit CH₂Cl₂ in einen Scheidetrichter gespült. Die organische Phase wird isoliert und mehrmals mit 2N NaOH gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Produkt am HV vom LM befreit.

Ausbeute: 892 mg (2,73 mmol) rotes Öl = 87%

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 1.90 (s, 3 H, CCH₃), 2.13 (s, 3 H, CCH₃), 2.55 (m, 2 H, PfcCH₂CH₂), 3.69 (d, ²J_{PH} = 36.5 Hz, 1 H, α-CH), 3.85 (m, 2 H, PfcCH₂CH₂), 4.04 (s, 5 H, Cp), 6.79 (br s, 1 H, HC=CH), 6.98 (br s, 1 H, HC=CH), 7.30 (br s, 1 H, NCHN) ppm.

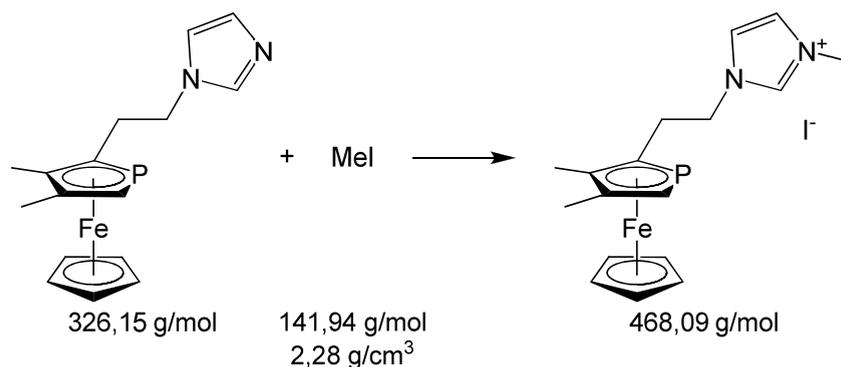
³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -78.3 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 13.1 (s, CCH₃), 16.8 (s, CCH₃), 32.7 (d, ²J_{PC} = 19.6 Hz, PfcCH₂CH₂), 49.1 (br s, PfcCH₂CH₂), 71.9 (s, Cp), 75.8 (d, ¹J_{PC} = 58.2 Hz, α-CH), 93.3 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, CCH₃), 94.1 (d, ¹J_{PC} = 58.8 Hz, α-CCH₂), 95.8

(d, $^2J_{PC} = 6.7$ Hz, $\underline{C}CH_3$), 119.0 (br s, $H\underline{C}=CH$), 129.2 (br s, $HC=\underline{C}H$), 137.1 (br s, NCHN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 327 ($[M+H]^+$, 98%), 326 (M^+ , 100%), 259 ($[PfcCH_2CH_2]^+$, 44%), 245 ($[PfcCH_2]^+$, 29%).

6.5.1.2 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazolium-iodid (39)



461 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (1,41 mmol = 1 eq) werden in 10 mL Acetonitril gelöst und mit 0,18 mL Methyliodid (2,8 mmol = 2 eq) versetzt. Die Lösung wird für 3,5 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend am HV eingedampft. Der Rückstand wird in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und zweimal mit je 10 mL 2N HCl und einmal mit 10 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet, vom Trockenmittel befreit und am HV eingedampft.

Ausbeute: 480 mg (1,03 mmol) orangefarbener Feststoff = 73%

1H -NMR (200 MHz in $CDCl_3$): $\delta = 2.06$ (s, 3 H, CCH_3), 2.09 (s, 3 H, CCH_3), 2.66 (m, 2 H, $PfcCH_2CH_2$), 3.59 (d, $^2J_{PH} = 36.5$ Hz, 1 H, α -CH), 3.97 (s, 3 H, NCH_3), 4.04 (s, 5 H, Cp), 4.22 (m, 2 H, $PfcCH_2CH_2$), 7.28 (br s, 1 H, $H\underline{C}=CH$), 7.51 (br s, 1 H, $HC=\underline{C}H$), 9.72 (br s, 1 H, NCHN) ppm.

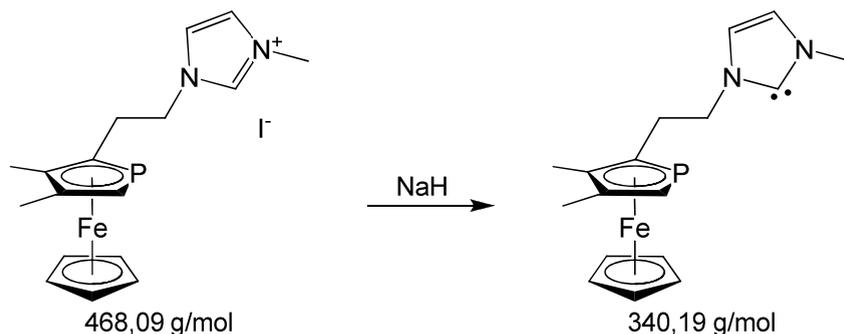
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz in $CDCl_3$): $\delta = -77.3$ (s) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz in $CDCl_3$): $\delta = 13.7$ (s, $\underline{C}CH_3$), 16.8 (s, $\underline{C}CH_3$), 32.6 (d, $^2J_{PC} = 18.3$ Hz, $Pfc\underline{C}H_2CH_2$), 38.9 (s, NCH_3), 49.5 (br s, $PfcCH_2\underline{C}H_2$), 72.3 (s, Cp), 74.8 (d, $^1J_{PC} = 52.3$ Hz, α -CH), 92.9 (d, $^1J_{PC} = 55.0$ Hz, α - $\underline{C}CH_2$), 93.1 (d, $^2J_{PC} = 5.5$ Hz,

$\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 95.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 121.2 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 121.8 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 136.3 (br s, NCHN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 341 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 100%), 259 ($[\text{PfcCH}_2\text{CH}_2]^+$, 38%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 16%).

6.5.1.3 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazolin-2-yliden (41)



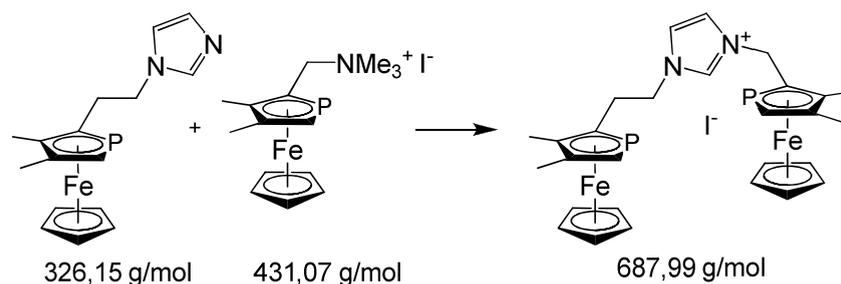
In einem Schlenkrohr werden 200 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazoliumiodid (0,43 mmol) gemäß Kap. 6.4 mit NaH deprotoniert. Nach Zentrifugieren des Schlenkrohres werden von der überstehenden Lösung NMR-Spektren aufgenommen.

Ausbeute: quantitativ nach NMR, merkliche Zersetzung

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz in THF-d_8 + 5% DMSO-d_6): $\delta = 2.22$ (s, 3 H, CCH_3), 2.23 (s, 3 H, CCH_3), 2.72 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.70 (d, $^2J_{\text{PC}} = 36.6$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.95 (s, 3 H, NCH_3), 4.20 (s, 5 H, Cp), 4.24 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 7.68 (br s, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}$), 7.71 (br s, 1 H, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in THF-d_8 + 5% DMSO-d_6): $\delta = -78.1$ (s) ppm.

6.5.1.4 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazoliumiodid (47)



149 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (0,46 mmol) und 197 mg (3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyltrimethylammoniumiodid (0,46 mmol) werden in 10 mL Acetonitril gelöst und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das LM wird daraufhin am HV entfernt und das Rohprodukt auf Aluminiumoxid aufgezogen und über eine sehr kurze (1-2 cm) Aluminiumoxidsäule chromatographiert. Mit THF bis THF/MeOH 50:1 können Unreinheiten abgetrennt werden; das Produkt wird mit THF/MeOH im Verhältnis 20:1 bis 10:1 eluiert.

Ausbeute: 283 mg (0,41 mmol) orangefarbener Feststoff = 88%

Für die folgende Auswertung der NMR-Spektren des Diastereomerenmischungs soll gelten: IS = langer Substituent, kS = kurzer Substituent

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.11, 2.11, 2.21, 2.25$ (4 s, 12 H, kS: CCH_3), 2.16, 2.19 (2 s, 12 H, IS: CCH_3), 2.75 (m, 4 H, IS: $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.64 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.5 \text{ Hz}$, 2 H, kS: $\alpha\text{-CH}$), 3.66 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.5 \text{ Hz}$, 2 H, kS: $\alpha\text{-CH}$), 3.89 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.7 \text{ Hz}$, 2 H, IS: $\alpha\text{-CH}$), 4.11, 4.12 (2 s, 10 H, IS: Cp), 4.26, 4.27 (2 s, 10 H, kS: Cp), 4.29 (m, 4 H, IS: $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.72, 4.73 (2 dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, kS: CH_2), 5.41 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 14.7 \text{ Hz}$, 2 H, kS: CH_2), 7.00, 7.03 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, HC=CH), 7.13, 7.14 (2 d, $^2J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 2 H, HC=CH), 10.12 (br s, 2 H, NCHN) ppm.

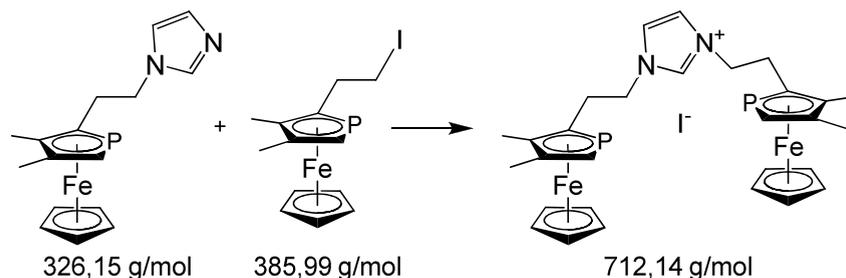
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -77.0$ (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pfc}$), -72.1 (s, CH_2Pfc), -71.9 (s, CH_2Pfc) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.7, 13.7, 13.9, 14.0, 16.5, 16.6, 16.6$ (7 s, CCH_3), 31.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.3 \text{ Hz}$, IS: $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 50.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 23.1 \text{ Hz}$, kS: PfcCH_2), 51.2 (br s, IS: $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 71.8 (s, Cp), 72.2 (s, Cp), 75.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.4 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}$),

77.3 (d, $^1J_{PC} = 58.8$ Hz, α -CH), 86.5 (d, $^1J_{PC} = 58.9$ Hz, α -CCH₂), 91.3 (d, $^1J_{PC} = 59.6$ Hz, α -CCH₂), 93.0, 93.9, 95.8, 97.1 (4 br s, CCH₃), 120.6, 122.3, 122.4 (3 s, HC=CH), 134.5 (br s, NCHN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 571 ([M-I]⁺, 19%), 245 ([PfcCH₂]⁺, 100%).

6.5.1.5 *rac*-/meso-1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-imidazoliumiodid (**40**)



Eine Lösung von 280 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (0,86 mmol) und 331 mg 2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyljodid (0,86 mmol) in 10 mL Acetonitril wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des LM am HV wird der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und mit 2N HCl und Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen über NaSO₄ und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Rohprodukt auf Aluminiumoxid aufgezogen und über eine sehr kurze (etwa 1 cm) Aluminiumoxidsäule chromatographiert. Evtl. vorhandenes Nebenprodukt **103** läuft als blass gelbe Bande mit THF (später zusätzlich 0,5% MeOH) als Laufmittel von der Säule. Das Produkt kann als kräftig gelb-orangefarbene Bande mit THF/MeOH im Verhältnis 50:1 eluiert werden.

Ausbeute: 407 mg (0,57 mmol) orangefarbener Feststoff = 67%

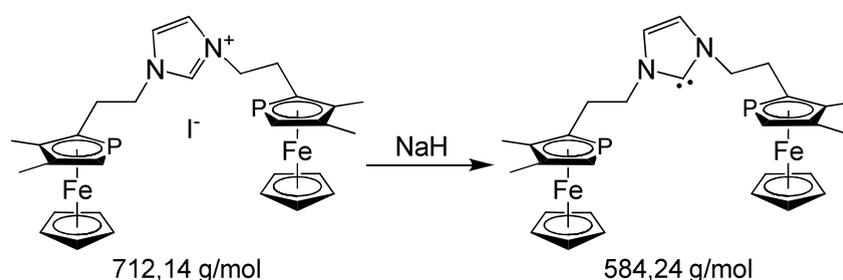
¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): $\delta = 2.15$ (s, 12 H, CCH₃), 2.18 (s, 6 H, CCH₃), 2.19 (s, 6 H, CCH₃), 2.78 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 3.69 (d, $^2J_{PH} = 36.6$ Hz, 4 H, α -CH), 4.13 (s, 2 H, Cp), 4.27 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 6.94 (d, $^3J_{HH} = 1.4$ Hz, 2 H, HC=CH), 6.96 (d, $^3J_{HH} = 1.4$ Hz, 2 H, HC=CH), 10.71 (br s, 2 H, NCHN) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): $\delta = -77.3$ (s), -77.2 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.9$ (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.9 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 31.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.8$ Hz, $\text{Pfc}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 31.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.2$ Hz, $\text{Pfc}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 51.4 (br s, $\text{PfcCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 72.3 (s, Cp), 75.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 75.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 92.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.4$ Hz, $\alpha\text{-}\underline{\text{C}}\text{CH}_2$), 93.6 (2 d, $^2J_{\text{PC}} = 4.2/4.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 96.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 96.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 121.9 (s, $\underline{\text{H}}\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 137.2 (2 s, NCHN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 585 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 100%), 259 ($[\text{PfcCH}_2\text{CH}_2]^+$, 91%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 35%).

6.5.1.6 *rac-/meso-1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-imidazolin-2-yliden (42)*



In einem NMR-Röhrchen werden 20 mg *rac-/meso-1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazoliumiodid* (0,04 mmol) in 0,03 mL DMSO und 0,6 mL THF gelöst und mit einem Überschuss NaH deprotoniert. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird das Röhrchen zentrifugiert, bevor von der überstehenden Lösung NMR-Spektren aufgenommen werden.

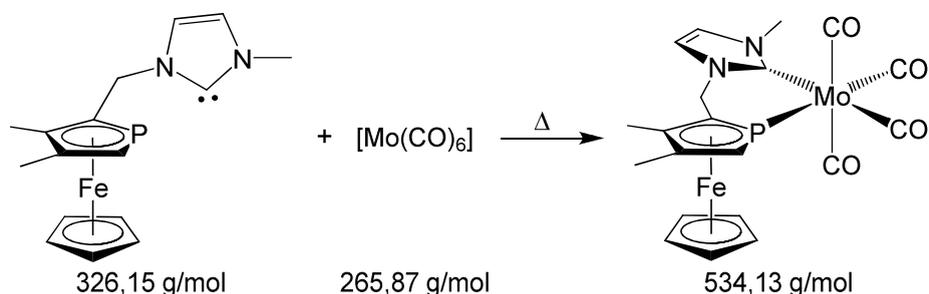
Ausbeute: quantitativ nach NMR, merkliche Zersetzung

^1H -NMR (200 MHz in $\text{THF-d}_8 + 5\% \text{DMSO-d}_6$): $\delta = 2.12, 2.18, 2.21, 2.25$ (4 s, 24 H, CCH_3), 2.55 (m, 8 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.66 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.6$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.72 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.5$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.12 (s, 10 H, Cp), 4.17 (s, 10 H, Cp), 4.17 (m, 8 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 7.53 (br s, 2 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 7.54 (br s, 2 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in $\text{THF-d}_8 + 5\% \text{DMSO-d}_6$): $\delta = -79.1$ (s) ppm.

6.5.2 Komplexe der Pfc-NHC-Hybridliganden

6.5.2.1 *cis*-[1-{(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methyl}-3-methylimidazolin-2-yliden]tetracarbonylmolybdän(0) (48)



80 mg 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (0,18 mmol) werden nach Kap. 6.4 mit ausreichend NaH deprotoniert und mit 47 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (0,18 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei 60 °C gerührt, wobei sie sich unter Gasentwicklung tiefrot färbt. Mit einigen Tropfen Wasser wird überschüssiges NaH gequencht. Anschließend wird die Lösung am HV eingedampft und der Rückstand über Aluminiumoxid chromatographiert. Das Produkt lässt sich mit Ether/THF im Verhältnis 5:1 eluieren. Gelbe Kristalle werden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan erhalten.

Ausbeute: 49 mg (0,09 mmol) gelber Feststoff = 52%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 2.22 (s, 3 H, CCH_3), 3.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.2$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.97 (s, 3 H, NCH_3), 4.03 (s, 5 H, Cp), 4.49 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz, 1 H, CH_2), 4.61 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 1 H, CH_2), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}$), 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -17.8 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in THF-d_8): δ = 11.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.1$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 15.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 38.6 (s, NCH_3), 49.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, CH_2), 69.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 72.5 (s, Cp), 87.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, $\alpha\text{-C}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 90.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 91.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 120.7 (s, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}$), 122.8 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 188.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz, NCN), 207.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, CO), 209.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, CO), 216.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 40.1$ Hz, CO), 216.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, CO) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 536 (M^+ , 54%), 480 ($[M-2CO]^+$, 100%), 424 ($[M-4CO]^+$, 98%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, cm^{-1}): 2010, 1896, 1869.

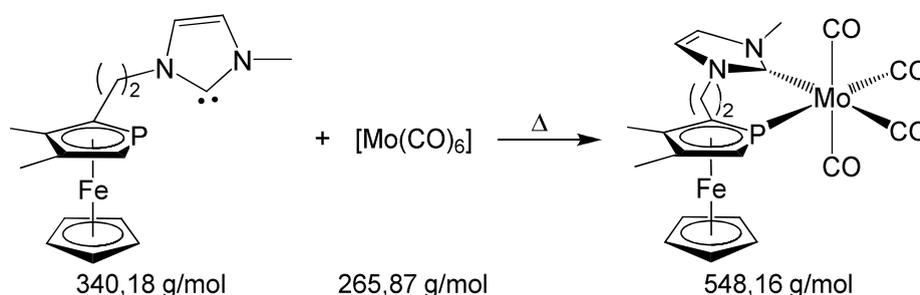
Elementaranalyse:

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{FeMoN}_2\text{O}_4\text{P}$

berechnet: 44.97% C, 3.59% H, 5.24% N

gefunden: 45.08% C, 3.62% H, 5.27% N

6.5.2.2 *cis*-[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}-3-methylimidazolin-2-yliden]tetracarbonylmolybdän(0) (49)



205 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]-3-methylimidazoliumiodid (0,44 mmol) werden nach Kap. 6.4 mit ausreichend NaH deprotoniert. Die rote Carbenlösung wird im Schlenkrohr mit 116 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (0,44 mmol) versetzt und 2 h lang bei 60 °C gerührt, wobei sie sich unter Gasentwicklung tiefrot färbt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit einigen Tropfen Wasser gequencht und am HV eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man über Aluminiumoxid, wobei sich das Produkt mit Ether bis THF eluieren lässt. Gelbe Kristalle werden durch Überschichten einer CH_2Cl_2 -Lösung mit Hexan erhalten.

Ausbeute: 192 mg (0,35 mmol) gelber Feststoff = 80%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.09 (s, 3 H, CCH_3), 2.16 (s, 3 H, CCH_3), 2.61 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.61 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.9$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.93 (s, 3 H, NCH_3), 4.15 (br s, 5 H, Cp), 4.38 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.88 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -23.1 (br s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.3$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.5$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 33.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, $\text{Pfc}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 39.9 (s, NCH_3), 49.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, $\text{PfcCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 69.8 (br s, $\alpha\text{-CH}$), 73.4 (s, Cp), 88.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, $\alpha\text{-}\underline{\text{C}}\text{CH}_2$), 91.5 (br s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 93.3 (s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 121.0 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 122.8 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 216.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, CO) ppm. Es sind keine weiteren Signale für CO auffindbar.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 550 (M^+ , 22%), 522 ($[\text{M}-\text{CO}]^+$, 6%), 494 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 100%), 438 ($[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 53%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, cm^{-1}): 2010, 1891, 1861.

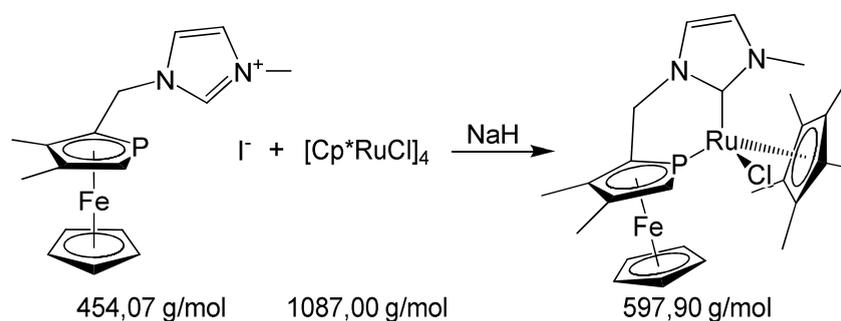
Elementaranalyse:

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{FeMoN}_2\text{O}_4\text{P}$

berechnet: 46.01% C, 3.86% H, 5.11% N

gefunden: 46.22% C, 4.14% H, 5.03% N

6.5.2.3 Chloro-[1-((3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methyl)-3-methylimidazolin-2-yliden](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (51)



In einem Schlenkrohr wird durch Deprotonierung von 133 mg 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (0,29 mmol = 4 eq) in 0,2 mL DMSO und 2 mL THF mit ausreichend NaH zunächst das Carben erzeugt. Zur resultierenden Suspension gibt man 100 mg festes (Pentamethylcyclopentadienyl)rutheniumchlorid-Tetramer (0,07 mmol = 1,25 eq). Dabei bildet sich eine tiefrote Lösung über wenig dunklem Feststoff. Diese Suspension wird mit etwas THF in einen Kolben gespült, mit Aluminiumoxid versetzt (Gasentwicklung durch überschüssiges NaH!) und nach Entfernung des LM am HV über Aluminiumoxid chromatographiert. Das Produkt läuft mit THF/MeOH im Verhältnis 10:1 als gelbe Bande von der Säule.

Ausbeute: 150 mg (0,25 mmol) orange-brauner Feststoff = 85%

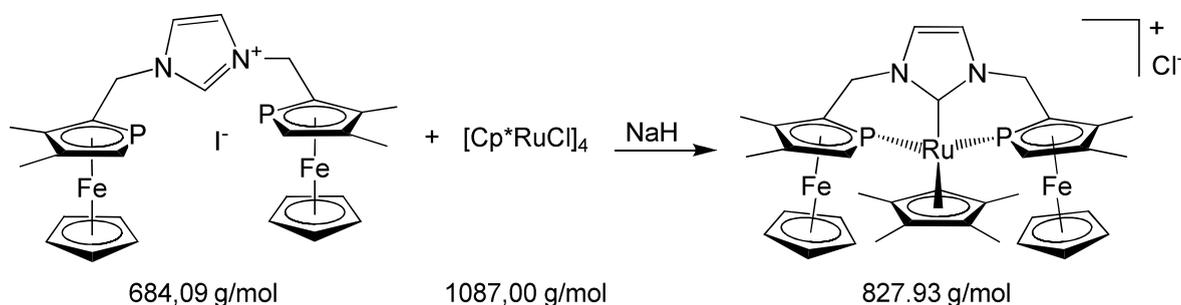
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.63$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 15 H, Cp^*), 2.29 (s, 3 H, CCH_3), 2.46 (s, 3 H, CCH_3), 3.35 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.0$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.04 (s, 3 H, NCH_3), 4.21 (s, 5 H, Cp), 4.43 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CH_2), 5.68 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 18.0$ Hz, 1 H, CH_2), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 8.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): $\delta = 15.7$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 10.0$ (s, $\text{Cp}^*\text{-Me}$), 13.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.2$ Hz, CCH_3), 16.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CCH_3), 39.0 (s, NCH_3), 51.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, CH_2), 59.8 (s, $\alpha\text{-CH}$), 74.3 (s, Cp), 78.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 91.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.2$ Hz, CCH_3), 92.5 (s, CCH_3), 93.7 (s, Cp^*), 122.3 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 127.1 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 174.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 26.5$ Hz, NCN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 563 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 100%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 30%).

6.5.2.4 [1,3-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methyl]imidazolin-2-yliden](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid (53Cl)



Aus 100 mg *rac*-/*meso*-1,3-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazoliumiodid (0,15 mmol = 4 eq) wird durch Deprotonierung nach Kap. 6.4 das entsprechende Carben erzeugt. 42 mg (Pentamethylcyclopentadienyl)rutheniumchlorid-Tetramer (0,04 mmol = 1 eq) werden in 1 mL THF suspendiert und mit dem Carben versetzt. Man erhält eine dunkle Suspension, für deren überstehende Lösung das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ den nur zweizählig gebundenen Liganden zeigt (mehrere Signale für koordinierten sowie unkoordinierten Phosphor in Verhältnis 1:1). Die Suspension wird am HV vom LM befreit und der Rückstand über Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Produkt mit THF/MeOH im Verhältnis 10:1 eluiert wird. Im Zuge des durch die Säulenchromatographie bedingten Wechsels des LM wird das an Ruthenium koordinierte Chloratom vom verbliebenen

unkoordinierten Pfc-Substituenten des Liganden verdrängt. Koordination des Liganden über drei Donoratome lässt sich auch durch Refluxieren der Suspension für 30 min erreichen.

Ausbeute: 85 mg (0,10 mmol) orangefarbener Feststoff = 70%;
Diastereomerenverhältnis *rac/meso* \approx 3:2

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.51, 1.92 (t/vt, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, Cp*), 2.14, 2.21, 2.24, 2.32, 2.34, 2.38 (6 s, CCH₃), 3.29 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.2$ Hz, α -CH), 3.40 (s, Cp^{*rac*}), 3.44 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.5$ Hz, α -CH), 3.55 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.7$ Hz, α -CH), 4.18 (s, Cp^{*meso*}), 4.40 (m, CH₂), 4.41 (s, Cp^{*rac*}), 4.78 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 21.8$ Hz, CH₂), 5.07 (m, CH₂), 7.52 (br s, HC=CH^{*rac*}), 7.64 (br s, HC=CH^{*rac*}), 7.67 (br s, HC=CH^{*meso*}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = 10.5 (s, *meso*), 18.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 52.3$ Hz, *rac*), 22.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 52.3$ Hz, *rac*) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 10.5 (s, Cp*-Me), 11.3 (s, Cp*-Me), 13.3 (s, CCH₃), 13.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CCH₃), 13.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, CCH₃), 16.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, CCH₃), 16.7 (s, CCH₃), 16.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, CCH₃), 49.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 15.8$ Hz, CH₂), 49.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, CH₂), 51.2 (br s, CH₂), 61.5 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz, α -CH), 63.4 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, α -CH), 64.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, α -CH), 72.7 (s, Cp), 73.7 (s, Cp), 74.1 (s, Cp), 80.2 (br s, α -CCH₂), 82.3 (br s, α -CCH₂), 84.0 (br s, α -CCH₂), 89.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz, CCH₃), 89.8 (s, CCH₃), 91.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, CCH₃), 91.6 (s, CCH₃), 91.7 (s, CCH₃), 92.4 (s, CCH₃), 92.7 (s, Cp*), 94.0 (s, Cp*), 122.8 (s, HC=CH), 124.4 (s, HC=CH), 124.6 (s, HC=CH) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 793 (M⁺, 100%), 245 ([PfcCH₂]⁺, 65%).

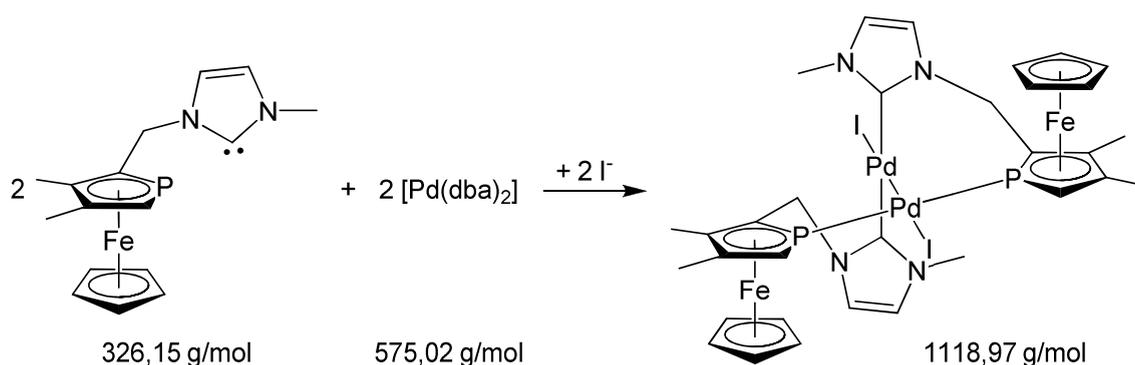
Elementaranalyse:

$\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{ClFe}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$

berechnet: 53.68% C, 5.48% H, 3.38% N

gefunden: 53.59% C, 5.68% H, 3.26% N

6.5.2.5 Palladium(I)-Komplex (55)

Aus $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$

80 mg 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (0,18 mmol = 2 eq) werden nach Kap. 6.4 mit ausreichend NaH deprotoniert. Die Carbenlösung wird zu einer Lösung von 32 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ (0,09 mmol = 1 eq) in 5 mL THF gespritzt. Es bildet sich ein orange-brauner Feststoff, der am HV vom LM befreit und einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid unterzogen wird. Das Produkt wird mit reinem THF eluiert.

Ausbeute: 65 mg (0,06 mmol) orangefarbener Feststoff = 66%

Aus $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$

In einem Schlenkrohr werden 80 mg 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (0,18 mmol) gemäß Kap. 6.4 mit ausreichend NaH deprotoniert. Nach Zentrifugieren der Suspension wird die überstehende Lösung des Carbens zu einer Suspension von 101 mg $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (0,18 mmol) in 2 mL THF getropft. Die dunkle Suspension wird am HV vom LM befreit und der Rückstand einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid unterzogen. Das Produkt und Dibenzylidenaceton werden mit reinem THF eluiert. Rote Kristalle des homochiralen Komplexes werden erhalten, indem man eine CH_2Cl_2 -Lösung des Eluats mit Hexan überschichtet.

Ausbeute: 5 mg (0,005 mmol) rote Kristalle = 5%

Homochiraler Komplex

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.27$ (s, 6 H, CCH_3), 2.28 (s, 6 H, CCH_3), 3.57 (s, 6 H, NCH_3), 4.12 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.0$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.26 (s, 10 H, Cp), 4.39 (m, 2 H, CH_2), 5.50 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz, 2 H, CH_2), 6.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, HC=CH), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 2 H, HC=CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -43.1$ (s) ppm.

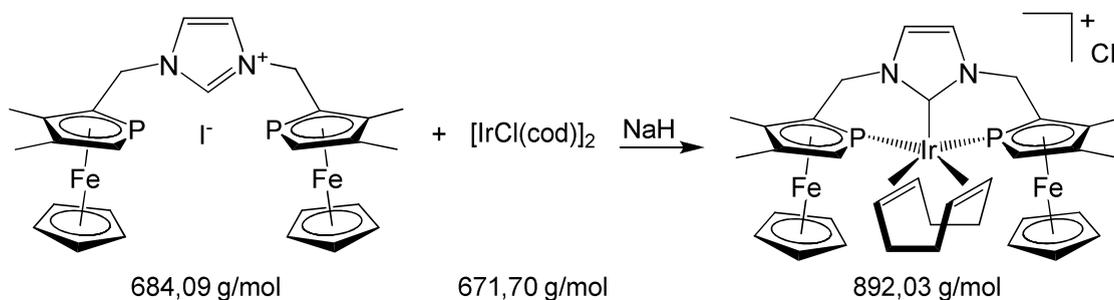
Heterochiraler Komplex

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.22$ (s, 6 H, CCH_3), 2.28 (verdecktes s, 3 H, CCH_3), 2.30 (s, 3 H, CCH_3), 3.18 (s, 3 H, NCH_3), 3.93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.6$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.14 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.5$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.29 (s, 5 H, Cp), 4.33 (s, 5 H, Cp), 4.39 (s, 3 H, NCH_3), 4.43 (m, 1 H, CH_2), 4.49 (m, 1 H, CH_2), 5.38 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, 1 H, CH_2), 5.79 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, 1 H, CH_2), 6.56, 6.66 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, HC=CH), 6.98, 7.01 (2 d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 2 H, HC=CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -45.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 543.0$ Hz), -27.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 543.0$ Hz) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 993 ($[\text{M-I}]^+$, 100%), 872 ($[\text{M-I-CpFe}]^+$, 19%), 751 ($[\text{M-I-2CpFe}]^+$, 53%).

6.5.2.6 (η^4 -Cyclooctadien)-[1,3-bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methyl]imidazolin-2-yliden]iridium(I)-chlorid (61Cl)



100 mg *rac-/meso*-1,3-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazolium-iodid (0,15 mmol = 2 eq) werden gemäß Kap. 6.4 deprotoniert. Das Carben wird zu einer Lösung von 49 mg $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (0,07 mmol = 1 eq) in 1 mL THF getropft. Nach

Entfernen des LM am HV wird der Rückstand einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid unterzogen, wobei das Produkt mit THF/MeOH 10:1 eluiert werden kann.

Ausbeute: 59 mg (0,07 mmol) gelber Feststoff = 45%; Diastereomerenverhältnis *meso*1/*meso*2/*rac* \approx 1:6:7

***meso*-Verbindung (Diastereomer 1)**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.36 (s, 6 H, CCH_3), 2.47 (s, 6 H, CCH_3), 3.51 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.6$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.19 (s, 10 H, Cp), 7.88 (s, 2 H, HC=CH) ppm. Die insgesamt 16 Protonen der CH_2 -Gruppen sowie des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -69.7 (s) ppm.

***meso*-Verbindung (Diastereomer 2)**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.12 (s, 6 H, CCH_3), 2.25 (s, 6 H, CCH_3), 3.19 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.5$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.37 (s, 10 H, Cp), 7.38 (s, 2 H, HC=CH) ppm. Die insgesamt 16 Protonen der CH_2 -Gruppen sowie des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -53.7 (s) ppm.

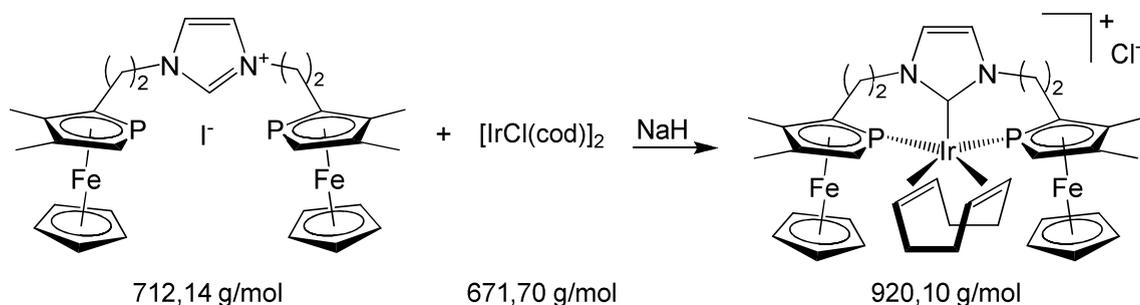
***rac*-Verbindung**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.23 (s, 3 H, CCH_3), 2.31 (s, 3 H, CCH_3), 2.41 (s, 3 H, CCH_3), 3.50 (s, 5 H, Cp), 3.40 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.9$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 35.7$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.41 (s, 5 H, Cp), 7.66 (s, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C=CH}$), 7.73 (s, 1 H, HC=CH) ppm. Die insgesamt 16 Protonen der CH_2 -Gruppen sowie des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -68.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 24.8$ Hz), -56.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 24.8$ Hz) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 857 (M^+ , 100%), 749 ($[M-cod]^+$, 52%), 684 ($[M-cod-Cp]^+$, 15%), 628 ($[M-cod-CpFe]^+$, 15%), 563 ($[M-cod-CpFe-Cp]^+$, 16%).

6.5.2.7 (η^4 -Cyclooctadien)-[1,3-bis-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)-ethyl}imidazolin-2-yliden]iridium(I)-chlorid (62Cl)



100 mg *rac*-/*meso*-1,3-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazolium-iodid (0,14 mmol = 2 eq) werden gemäß Kap. 6.4 deprotoniert. Das Carben wird zu einer Lösung von 47 mg $[IrCl(cod)]_2$ (0,07 mmol = 1 eq) in 1 mL THF getropft. Nach Entfernen des LM am HV wird der Rückstand einer Säulenchromatographie über Aluminiumoxid unterzogen, wobei das Produkt mit THF/MeOH 10:1 eluiert werden kann.

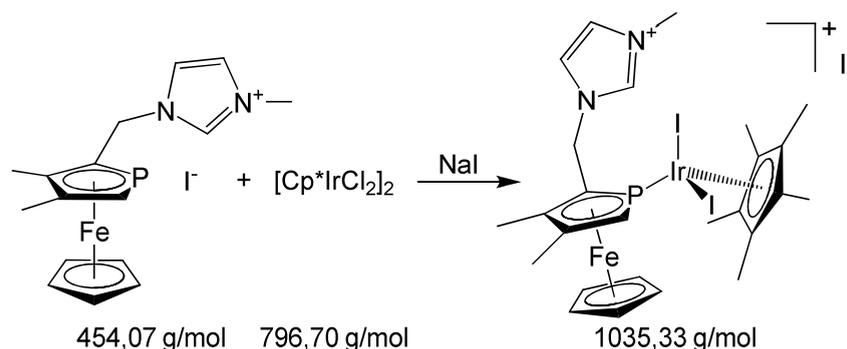
Ausbeute: 52 mg (0,06 mmol) gelber Feststoff = 40%; Diastereomerenverhältnis \approx 1:1

1H -NMR (200 MHz in $CDCl_3$): δ = 2.07 (s, CCH_3), 2.09 (br s, CCH_3), 2.20 (s, CCH_3), 2.26 (s, CCH_3), 2.71 (d, $^2J_{PH} = 31.9$ Hz, α -CH), 2.93 (d, $^2J_{PH} = 33.0$ Hz, α -CH), 3.02 (d, $^2J_{PH} = 33.3$ Hz, α -CH), 3.29 (s, Cp^{rac}), 4.27 (s, Cp^{meso}), 4.35 (s, Cp^{rac}), 7.45 (s, $\underline{HC=CH}$), 7.56 (s, $\underline{HC=CH}$), 7.84 (s, $\underline{HC=CH}$) ppm. Die insgesamt 40 Protonen der CH_2 -Gruppen sowie der cod-Liganden der Komplexe mit *meso*- und *rac*-P,C,P-Ligand können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz in $CDCl_3$): δ = -58.5 (d, $^2J_{PP} = 23.5$ Hz, *rac*), -54.7 (d, $^2J_{PP} = 23.5$ Hz, *rac*), -54.0 (s, *meso*) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 885 (M^+ , 100%), 777 ($[M-cod]^+$, 80%).

6.5.2.8 [1-((3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methyl)-3-methylimidazolium]diiodo(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-iodid (66I)



80 mg 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl-3-methylimidazoliumiodid (0,18 mmol = 2 eq), 70 mg $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (0,09 mmol = 1 eq) und 264 mg NaI (1,76 mmol = 10 eq) werden 10 min lang in 5 mL THF gerührt. Das LM wird am HV entfernt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und mehrmals mit H_2O gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das LM am HV entfernt.

Ausbeute: 182 mg (0,18 mmol) roter Feststoff = 100%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.00 (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz, 15 H, Cp^*), 2.32 (s, 3 H, CCH_3), 2.46 (s, 3 H, CCH_3), 3.54 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.4$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.05 (s, 3 H, NCH_3), 4.48 (s, 5 H, Cp), 4.92 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 19.9$ Hz, 1 H, CH_2), 5.79 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.2$ Hz, 1 H, CH_2), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}$), 7.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 9.58 (br s, 1 H, NCHN) ppm.

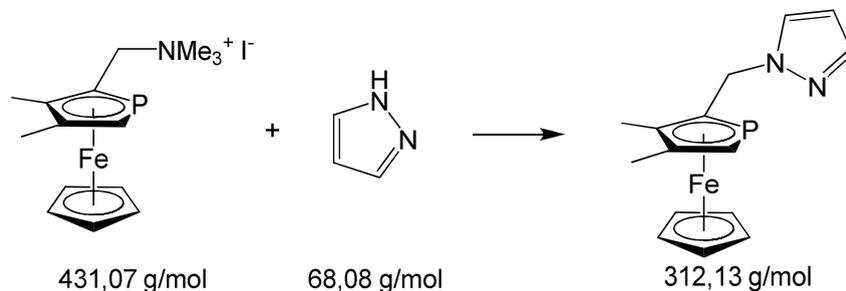
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -27.6 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in $\text{CDCl}_3 + 20\% \text{DMSO-}d_6$): δ = 9.5 (s, $\text{Cp}^*\text{-Me}$), 12.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 15.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 35.3 (s, NCH_3), 47.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, CH_2), 61.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 15.1$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 70.6 (br s, $\alpha\text{-CCH}_2$), 74.7 (s, Cp), 91.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 93.1 (s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 94.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, Cp^*), 120.8 (s, $\underline{\text{H}}\underline{\text{C}}=\text{CH}$), 122.4 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 134.7 (s, NCHN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 909 (M^+ , 12%), 781 ($[\text{M}-\text{HI}]^+$, 7%), 579 ($[\text{M}-\text{I}-\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2-\text{CpFe}]^+$, 13%), 452 ($[\text{M}-2\text{I}-\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2-\text{CpFe}]^+$, 31%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 100%).

6.5.3 Synthese Pyrazol- und Imidazol-substituierter Phosphaferrocene

6.5.3.1 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (36a)



Eine Lösung von 1,29 g (3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyltrimethylammoniumiodid (3,00 mmol = 1 eq) und 2,04 g Pyrazol (30,0 mmol = 10 eq) in 10 mL Eisessig wird über Nacht bei 90 °C Badtemperatur erhitzt. Die Reaktionsmischung wird daraufhin mit 2N NaOH basisch gestellt. Das Produkt wird mit CH_2Cl_2 extrahiert und die organische Phase dreimal mit 2N NaOH und je einmal mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über NaSO_4 wird das Trockenmittel abfiltriert und das Produkt am HV vom LM befreit.

Bei Lagerung des Produktes bei RT über längere Zeit wurde eine langsame Zersetzung des Liganden beobachtet. Dabei bildet sich am Kolbenrand ein Film, der sowohl in THF als auch in CH_2Cl_2 unlöslich ist. Aufbewahrung des Liganden bei einer Temperatur von -30 °C wirkt diesem Vorgang entgegen. Teilweise gealtertes Produkt kann durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid und Elution mit THF/MeOH (5%) aufgereinigt werden.

Ausbeute: 805 mg (2,58 mmol) rotes, sich verfestigendes Öl = 86%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.19 (s, 3 H, CCH₃), 2.19 (s, 3 H, CCH₃), 3.82 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 36.4 Hz, 1 H, α -CH), 4.18 (s, 5 H, Cp), 4.76 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.6 Hz, $^3J_{\text{PH}}$ = 7.0 Hz, 1 H, CH₂), 4.96 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.6 Hz, $^3J_{\text{PH}}$ = 14.6 Hz, 1 H, CH₂), 6.18 (vt, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 1 H, CHCHCH), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 1 H, CHCHCH), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 2.1 Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -73.9 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 13.5 (s, CCH_3), 16.8 (s, CCH_3), 51.7 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 22.8 Hz, CH_2), 71.1 (s, Cp), 77.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 59.2 Hz, $\alpha\text{-CH}$), 91.6 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 58.0 Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 94.1 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.7 Hz, CCH_3), 96.6 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.1 Hz, CCH_3), 105.4 (br s, CHCHCH), 128.2, 138.7 (2 br s, CHCHCH) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 312 (M^+ , 100%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 62%).

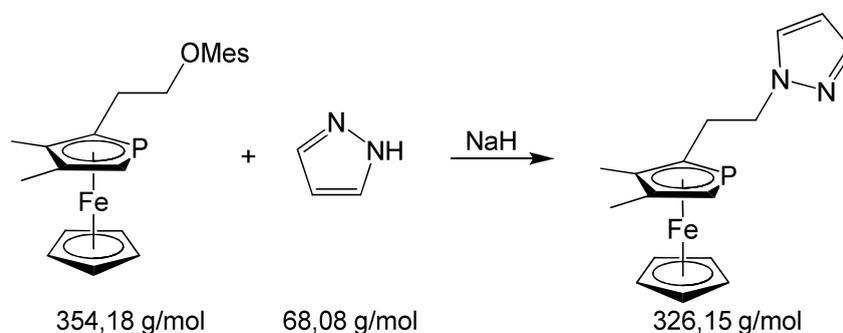
Elementaranalyse:

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeN}_2\text{P}$

berechnet: 57.72% C, 5.49% H, 8.98% N

gefunden: 57.50% C, 5.64% H, 8.72% N

6.5.3.2 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (36b)



In einem 250-mL-Schlenkcolben werden 1,622 g Pyrazol (23,83 mmol = 10 eq) in 10 mL THF gelöst und mit Natriumhydrid deprotoniert bis die Gasentwicklung nachlässt. Zu der nunmehr milchig trüben Lösung fügt man 844 mg Methansulfonsäure[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]ester (2,38 mmol = 1 eq) in 10 mL THF. Die Reaktionsmischung wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und am nächsten Morgen mit 100 mL Wasser und 50 mL CH_2Cl_2 versetzt. Man separiert die organische Phase und extrahiert die wässrige mit CH_2Cl_2 . Die vereinigten organischen Phasen werden mehrmals mit 2N NaOH und schließlich mit Wasser und dann gesättigter wässriger Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abfiltrieren des Trockenmittels entfernt man das LM am HV. Evtl. verbliebenes Pyrazol sublimiert dabei an den Kolbenhals und kann leicht abgetrennt werden.

Ausbeute: 737 mg (2,26 mmol) rotes Öl = 95%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.01 (s, 3 H, CCH_3), 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.70 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.4$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.09 (s, 5 H, Cp), 4.13 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.20 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -78.4 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): δ = 13.1 (s, CCH_3), 16.8 (s, CCH_3), 31.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.1$ Hz, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 53.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 71.9 (s, Cp), 75.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.2$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, CCH_3), 94.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.1$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 95.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, CCH_3), 105.0 (s, CHCHCH), 129.2 (s, CHCHCH), 139.1 (s, CHCHCH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 326 (M^+ , 42%), 258 ($[\text{PfcCH}_2\text{CH}]^+$, 100%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 8%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 14%).

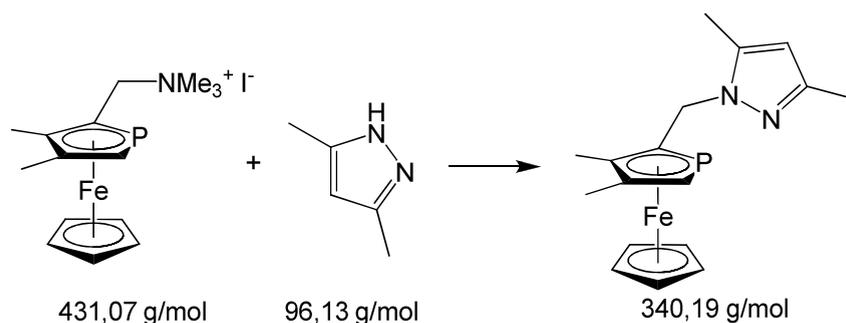
Elementaranalyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeN}_2\text{P}$

berechnet: 58.92% C, 5.87% H, 8.59% N

gefunden: 58.86% C, 5.73% H, 7.80% N

6.5.3.3 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol (36c)



0,50 g (3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyltrimethylammoniumiodid (1,16 mmol = 1 eq) und 1,115 g 3,5-Dimethylpyrazol (11,60 mmol = 10 eq) werden zusammen sekuriert und daraufhin in 10 mL Acetonitril gelöst. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und am nächsten Morgen am HV vom LM befreit. Der Rückstand wird über Aluminiumoxid chromatographiert und das Produkt mit Hexan/Diethylether 1:1 eluiert.

Ausbeute: 257 mg (0,76 mmol) gelber Feststoff = 65%

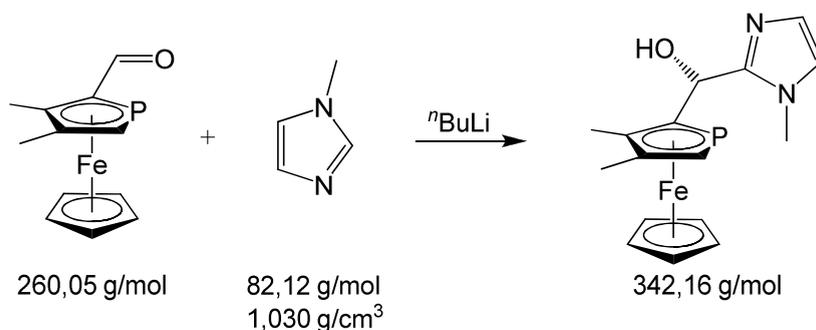
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 2.28 (br s, 3 H, CCH_3), 2.32 (s, 3 H, CCH_3), 3.73 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.4$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.16 (s, 5 H, Cp), 4.63 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.9$ Hz, 1 H, CH_2), 4.79 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 12.3$ Hz, 1 H, CH_2), 5.73 (s, 1 H, $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -74.3 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in CDCl_3): δ = 11.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, CCH_3), 13.5 (s, CCH_3), 14.2 (s, CCH_3), 16.9 (s, CCH_3), 49.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.6$ Hz, CH_2), 72.1 (s, Cp), 76.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.0$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CCH_3), 94.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.6$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 96.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 105.0 (s, $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$), 138.2 (s, $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$), 146.5 (s, $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 340 (M^+ , 14%), 244 ($[\text{PfcCH}]^+$, 87%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 100%), 56 (Fe^+ , 76%).

6.5.3.4 1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]imidazol (78a)



Man löst 0,40 mL 1-Methylimidazol (2,67 mmol = 1 eq) in 5 mL THF und tropft über ein Septum bei -78 °C 1,83 mL $n\text{BuLi}$ (1,6 M; 2,94 mmol = 1,1 eq) zu der Lösung. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird die nun gelbe Lösung mit 694 mg 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (2,67 mmol = 1 eq) in 5 mL THF versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Morgen wird mit Wasser hydrolysiert und das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Rohprodukt auf Aluminiumoxid

gezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Elution des Produktes erfolgt mit THF/5% MeOH.

Ausbeute: 702 mg (2,05 mmol) orangefarbenes Pulver = 77%; nur ein Diastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.12 (s, 3 H, CCH_3), 2.17 (s, 3 H, CCH_3), 3.62 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1 H, OH), 3.69 (s, 3 H, NCH_3), 3.75 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.8$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.24 (s, 5 H, Cp), 5.57 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 6.7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz, 1 H, HCOH), 6.72 (br s, 1 H, HC=CH), 6.87 (br s, 1 H, HC=CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -81.2 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): δ = 14.2 (s, CCH_3), 16.7 (s, CCH_3), 34.1 (d, $^5J_{\text{PC}} = 9.4$ Hz, NCH_3), 68.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.7$ Hz, HCOH), 72.4 (s, Cp), 75.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.0$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 92.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CCH_3), 96.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, CCH_3), 101.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.4$ Hz, $\alpha\text{-CCHOH}$), 122.1 (br s, HC=CH), 126.0 (br s, HC=CH), 148.6 (br s, NCN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 342 (M^+ , 94%), 277 ($[\text{M-Cp}]^+$, 100%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 24%).

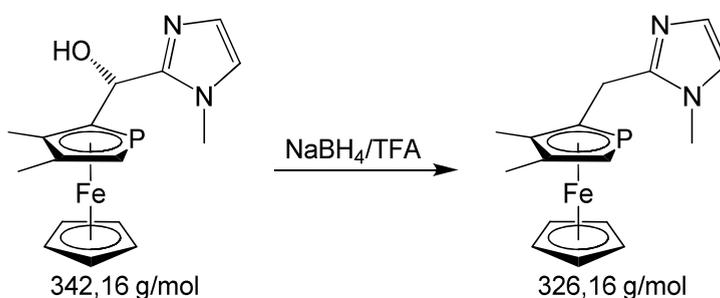
Elementaranalyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeN}_2\text{OP}$

berechnet: 56.17% C, 5.60% H, 8.19% N

gefunden: 56.34% C, 5.79% H, 7.91% N

6.5.3.5 1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (79a)



In einem 100-mL-Weithalskolben werden 500 mg NaBH_4 bei 0 °C über ein Septum vorsichtig mit 5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung werden 702 mg 1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]-

imidazol (2,05 mmol) – gelöst in 10 mL CH₂Cl₂ – zur Reaktionsmischung getropft. Man lässt die Suspension über Nacht rühren und hydrolysiert anschließend mit 40 mL 2N NaOH. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels am HV bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird über Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Produkt mit Ether/THF 1:1 eluiert wird.

Ausbeute: 382 mg (1,17 mmol) orangefarbenes Öl = 57%

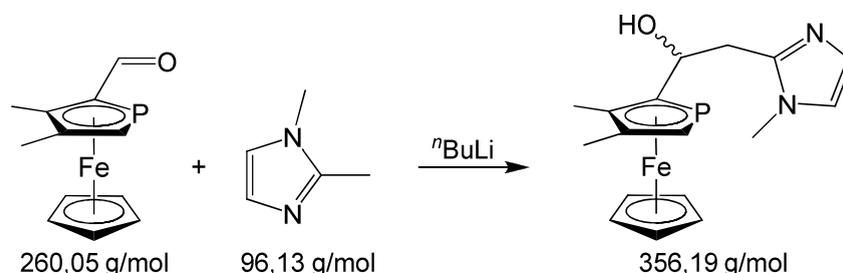
¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.18 (s, 3 H, CCH₃), 2.27 (s, 3 H, CCH₃), 3.50 (dd, ²J_{HH} = 15.7 Hz, ³J_{PH} = 8.1 Hz, 1 H, CH₂), 3.63 (dd, ²J_{HH} = 15.7 Hz, ³J_{PH} = 5.3 Hz, 1 H, CH₂), 3.62 (s, 3 H, NCH₃), 3.68 (d, ²J_{PH} = 36.2 Hz, 1 H, α-CH), 4.15 (s, 5 H, Cp), 6.74 (br s, 1 H, HC=CH), 6.90 (br s, 1 H, HC=CH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -75.4 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 14.0 (s, CCH₃), 16.9 (s, CCH₃), 28.6 (d, ²J_{PC} = 21.1 Hz, CH₂), 33.3 (d, ⁵J_{PC} = 8.0 Hz, NCH₃), 72.2 (s, Cp), 75.2 (d, ¹J_{PC} = 57.7 Hz, α-CH), 94.0 (d, ²J_{PC} = 3.3 Hz, CCH₃), 94.7 (d, ¹J_{PC} = 58.1 Hz, α-CCH₂), 95.8 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, CCH₃), 120.6 (s, HC=CH), 127.0 (s, HC=CH), 147.6 (br s, NCN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 326 (M⁺, 55%), 261 ([M-Cp]⁺, 100%), 205 ([M-CpFe]⁺, 13%), 121 ([CpFe]⁺, 45%), 56 (Fe⁺, 36%).

6.5.3.6 1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-hydroxy-ethyl]-imidazol (78b)



Man löst 277 mg 1,2-Dimethylimidazol (2,88 mmol = 1 eq) in 5 mL THF und tropft über ein Septum bei -78 °C 1,98 mL ⁿBuLi (1,6 M; 3,17 mmol = 1,1 eq) zu der

Lösung. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird die nun gelbe Lösung mit 750 mg 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (2,88 mmol = 1 eq) in 5 mL THF versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Morgen wird mit Wasser hydrolysiert und das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Rohprodukt auf Aluminiumoxid gezogen und säulenchromatographisch gereinigt. Elution des Produktes erfolgt mit reinem THF.

Ausbeute: 881 mg (2,47 mmol) gelb-orangefarbenes Pulver = 86%;
Diastereomerenverhältnis \approx 5:1

Überschussdiastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.14 (s, 3 H, CCH_3), 2.20 (s, 3 H, CCH_3), 2.77 (m, 2 H, CH_2), 3.45 (s, 3 H, NCH_3), 3.75 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.5$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.23 (s, 5 H, Cp), 4.83 (m, 1 H, HCOH), 6.78 (br s, 1 H, HC=CH), 6.95 (br s, 1 H, HC=CH) ppm.
Das Signal für das OH-Proton kann nicht sicher bestimmt werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -85.9 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in CDCl_3): δ = 13.6 (s, CCH_3), 16.5 (s, CCH_3), 32.5 (s, NCH_3), 36.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, CH_2), 69.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, HCOH), 72.0 (s, Cp), 75.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 91.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, CCH_3), 96.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, CCH_3), 104.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.0$ Hz, $\alpha\text{-CCHOH}$), 120.2 (s, HC=CH), 126.6 (s, HC=CH), 145.9 (s, NCN) ppm.

Unterschussdiastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.17 (s, 3 H, CCH_3), 2.31 (s, 3 H, CCH_3), 3.07 (m, 2 H, CH_2), 3.64 (s, 3 H, NCH_3), 3.79 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.6$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.15 (s, 5 H, Cp), 4.97 (m, 1 H, HCOH), 6.84 (br s, 1 H, HC=CH), 6.94 (br s, 1 H, HC=CH) ppm.
Das Signal für das OH-Proton kann nicht sicher bestimmt werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -83.5 (s) ppm.

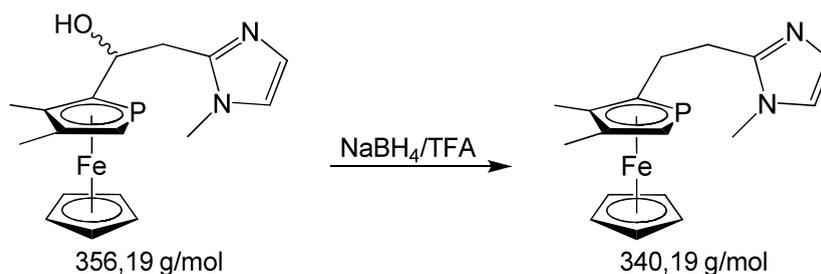
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): δ = 13.7 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.6 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.5 (s, NCH_3), 33.5 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 15.1 Hz, CH_2), 69.0 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 16.7 Hz, HCOH), 71.8 (s, Cp), 76.0 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 57.4 Hz, $\alpha\text{-CH}$), 94.2 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 5.1 Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 96.8 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.8 Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 99.7 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 60.8 Hz, $\alpha\text{-}\underline{\text{C}}\text{CHOH}$), 120.2 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 126.5 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 146.7 (s, NCN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 356 (M^+ , 61%), 273 ($[\text{M}-\text{Cp}-\text{H}_2\text{O}]^+$, 100%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 42%).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FeN}_2\text{OP}$

berechnet: 57.33% C, 5.94% H, 7.86% N

gefunden: 57.19% C, 6.18% H, 7.63% N

6.5.3.7 1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (79b)

In einem 100-mL-Weithalskolben werden 500 mg NaBH_4 bei 0 °C über ein Septum vorsichtig mit 5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung werden 819 mg 1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-hydroxyethyl]imidazol (2,30 mmol) – gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 – zur Reaktionsmischung getropft. Man lässt die Suspension über Nacht rühren und hydrolysiert anschließend mit 40 mL 2N NaOH. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels am HV bis zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird über Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Produkt mit Ether/THF 3:1 eluiert wird.

Ausbeute: 625 mg (1,84 mmol) orangefarbenes, später kristallisierendes Öl = 80%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.10$ (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 2.55–2.80 (m, 4 H, CH_2CH_2), 3.48 (s, 3 H, NCH_3), 3.69 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.2$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.10 (s, 5 H, Cp), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 6.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -79.4$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.0$ (s, CCH_3), 16.6 (s, CCH_3), 28.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz, CH_2), 29.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, CH_2), 32.4 (s, NCH_3), 71.6 (s, Cp), 75.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.1$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 92.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CCH_3), 95.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.5$ Hz, CCH_3), 98.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 58.5$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 120.4 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 126.7 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 148.3 (br s, NCN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 340 (M^+ , 40%), 275 ($[\text{M}-\text{Cp}]^+$, 100%), 219 ($[\text{M}-\text{CpFe}]^+$, 7%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 22%).

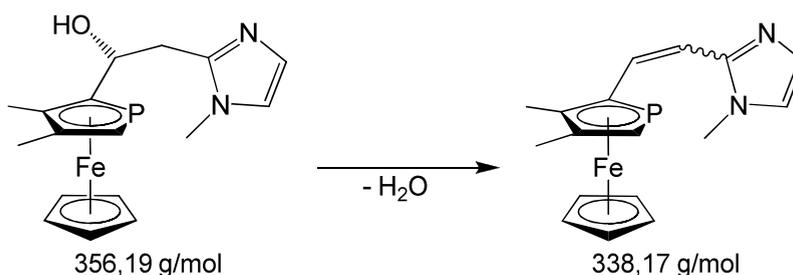
Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FeN}_2\text{P}$

berechnet: 60.02% C, 6.22% H, 8.23% N

gefunden: 59.87% C, 6.46% H, 8.08% N

***E*-1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)vinyl]imidazol (80)**



***E*-1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)vinyl]imidazol**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.23$ (s, 3 H, CCH_3), 2.30 (s, 3 H, CCH_3), 3.64 (s, 3 H, NCH_3), 3.93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 37.0$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.16 (s, 5 H, Cp), 6.55 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 1 H, $\text{PfcHC}=\text{CH}$), 6.82 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $\text{NHC}=\text{CHN}$), 7.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $\text{NHC}=\text{CHN}$), 7.34 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.9$ Hz, 1 H, $\text{PfcHC}=\text{CH}$) ppm.

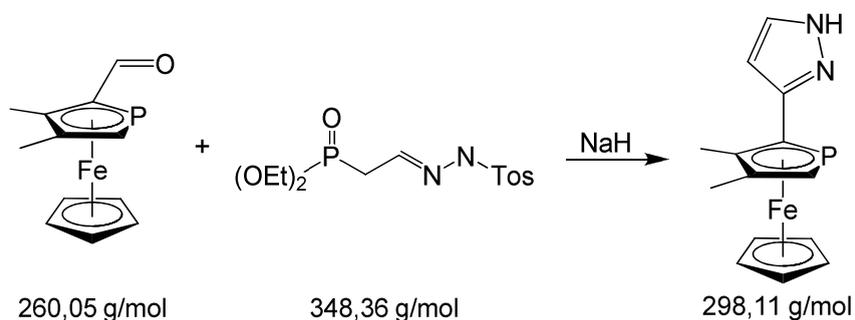
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -86.0$ (s) ppm.

Z-1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)vinyl]imidazol

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -74.8$ (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 338 (M^+ , 39%), 273 ($[\text{M}-\text{Cp}]^+$, 100%), 217 ($[\text{M}-\text{CpFe}]^+$, 6%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 19%).

6.5.3.8 3-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)pyrazol (73a)



Zu einer Suspension von 106 mg Natriumhydrid (4,4 mmol = 3 eq) in 3 mL THF werden über ein Septum bei 0 °C 750 mg Diethoxyphosphorylacetaldehyd-*p*-tosylhydrazone (2,2 mmol = 1,5 eq) in 4 mL THF getropft. Gasentwicklung setzt ein und die Lösung verfärbt sich hellgelb. Man lässt 30 min rühren und tropft dann 390 mg 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (1,5 mmol = 1 eq) in insgesamt 4 mL THF zu. Die Reaktionsmischung wird zunächst 1 h bei RT, dann 1 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich aus der Suspension eine klare, dunkelrote Lösung bildet. Diese wird anschließend zu 50 mL 5%iger NaH_2PO_4 -Lösung gegeben und das Produkt mit CH_2Cl_2 aus der wässrigen Phase extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das LM am HV entfernt. Bei der nachfolgenden Säulenchromatographie über Silica eluiert man das Produkt mit Hexan/Ether 1:1 bis zu reinem Ether.

Ausbeute: 447 mg (1,5 mmol) roter Feststoff = 100%

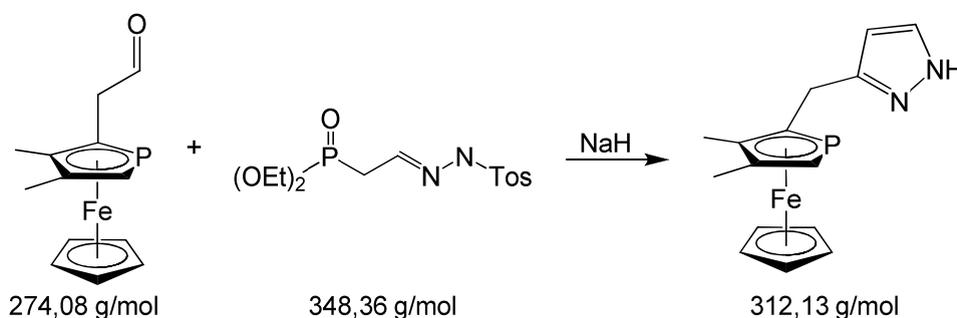
^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.26$ (s, 3 H, CCH_3), 2.34 (s, 3 H, CCH_3), 3.91 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.8$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.17 (s, 5 H, Cp), 6.25 (br s, 1 H, PfcCCH), 7.50 (br s, PfcCCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -76.6$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 15.0$ (s, CCH_3), 17.0 (s, CCH_3), 72.9 (s, Cp), 77.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.8$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 85.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.5$ Hz, $\alpha\text{-C-Pz}$), 92.7 (br s, CCH_3), 96.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, CCH_3), 104.9 (br s, PfcCCH), 136.4 (br s, PfcCCHCH), 145.6 (br s, PfcC) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 298 (M^+ , 100%), 232 ($[\text{Pfc}]^+$, 25%), 177 ($[\text{M-CpFe}]^+$, 20%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 80%).

6.5.3.9 3-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (73b)



Zu einer Suspension von 212 mg Natriumhydrid (8,8 mmol = 3 eq) in 3 mL THF werden über ein Septum bei 0 °C 1,50 g Diethoxyphosphorylacetaldheyd-*p*-tosylhydrazon (4,3 mmol = 1,5 eq) in 7 mL THF getropft. Gasentwicklung setzt ein und die Lösung verfärbt sich hellgelb. Man lässt 30 min rühren und tropft dann 821 mg 2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)acetaldehyd (3,00 mmol = 1 eq) in insgesamt 5 mL THF zu. Die Reaktionsmischung wird zunächst 1 h bei RT, dann 4 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich aus der Suspension eine klare, dunkelrote Lösung bildet. Diese wird anschließend zu 60 mL 5%iger NaH_2PO_4 -Lösung gegeben und das Produkt mit CH_2Cl_2 aus der wässrigen Phase extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das LM am HV entfernt. Bei der Säulenchromatographie über Aluminiumoxid eluiert man das Produkt mit Ether/THF 10:1.

Ausbeute: 558 mg (1,79 mmol) roter Feststoff = 60%

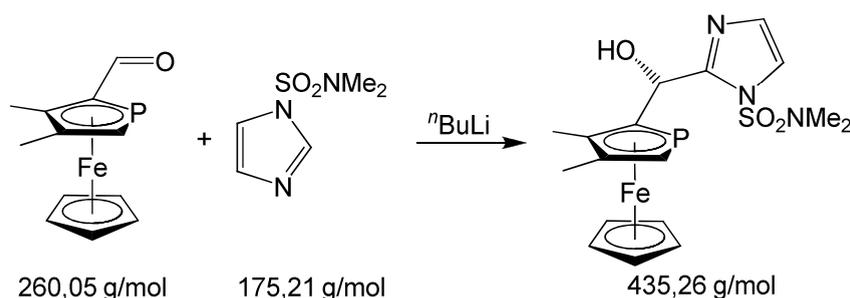
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 3.58 (m, 2 H, CH_2), 3.73 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.1$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.14 (s, 5 H, Cp), 6.15 (br s, 1 H, NHCHCH), 7.47 (br s, NHCHCH), 10.02 (br s, 1 H, NH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -76.9 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): δ = 13.6 (s, CCH_3), 17.0 (s, CCH_3), 28.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.5$ Hz, CH_2), 72.0 (s, Cp), 75.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.1$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CCH_3), 95.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, CCH_3), 96.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 57.9$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 104.7 (br s, CCHCH), 134.9 (br s, CCHCH) 149.2 (br s, PfcCH_2C) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 312 (M^+ , 100%), 247 ($[\text{M-Cp}]^+$, 70%), 191 ($[\text{M-CpFe}]^+$, 19%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 77%).

6.5.3.10 1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-hydroxymethyl]imidazol (75)



In einem 100-mL-Schlenkkolben werden 830 mg 1-N,N-Dimethylsulfonamidoimidazol (4,74 mmol = 1 eq) in 10 mL THF gelöst. Über ein Septum tropft man bei -78 °C 3,26 mL $^n\text{BuLi}$ (1,6 M; 5,21 mmol = 1,1 eq) zu und lässt die nun gelbe Lösung 1 h bei dieser Temperatur rühren. Dann gibt man 1,232 g 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (4,74 mmol = 1 eq) in 10 mL THF zu, entfernt die Kühlung und lässt die Reaktionsmischung über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Am nächsten Tag hydrolysiert man mit 2N HCl und wäscht die resultierende orangefarbene Suspension mehrmals mit Ether. Die wässrige Phase wird daraufhin vorsichtig mit festem NaOH basisch gestellt und das Produkt mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und am HV vom LM befreit.

Ausbeute: 1,654 g (3,80 mmol) orangefarbenes Pulver = 80%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.07$ (s, 3 H, CCH_3), 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 1 H, OH), 2.92 (s, 6 H, SO_2NMe_2), 3.81 (d, $^2J_{\text{PH}} = 37.0$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.27 (s, 5 H, Cp), 5.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.2$ Hz, 1 H, HCOH), 7.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -82.6$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.8$ (s, CCH_3), 16.8 (s, CCH_3), 38.3 (s, SO_2NMe_2), 65.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.3$ Hz, HCOH), 72.1 (s, Cp), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 92.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, CCH_3), 96.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, CCH_3), 102.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.4$ Hz, $\alpha\text{-CCHOH}$), 119.8 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 127.8 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 149.9 (s, NCN) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 435 (M^+ , 100%), 327 ($[\text{M}-\text{SO}_2\text{NMe}_2]^+$, 50%).

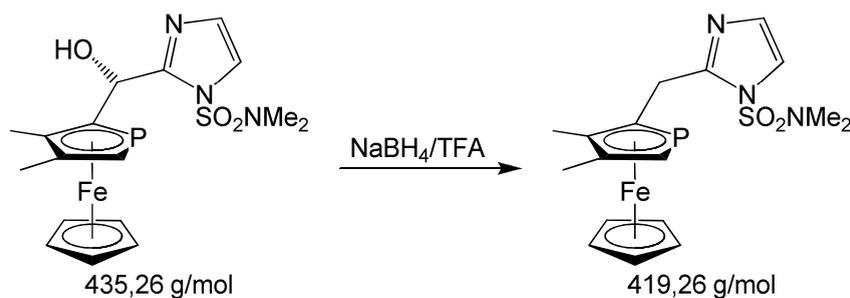
Elementaranalyse:

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{FeN}_3\text{O}_3\text{PS}$

berechnet: 46.91% C, 5.09% H, 9.65% N

gefunden: 46.72% C, 5.27% H, 9.48% N

6.5.3.11 1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-methyl]imidazol (76)



In einem 100-mL-Weithalskolben werden 500 mg NaBH_4 bei 0 °C über ein Septum vorsichtig mit 5 mL Trifluoressigsäure versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung werden 1,570 g 1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]imidazol (3,61 mmol) – gelöst in 10 mL CH_2Cl_2 – zur Reaktionsmischung getropft. Man lässt die Suspension über Nacht rühren und hydrolysiert anschließend mit 40 mL 2N NaOH. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden daraufhin mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4

getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels am HV bis zur Trockne eingengt. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt an dieser Stelle sauberes Produkt, doch sind die Signale wohl aufgrund paramagnetischer Verunreinigungen breit. Diese Spuren können durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid abgetrennt werden, wobei das Produkt mit Ether/THF 5:1 eluiert wird.

Ausbeute vor Säulenchromatographie: 1,436 g (3,43 mmol) orangefarbenes Pulver = 95%

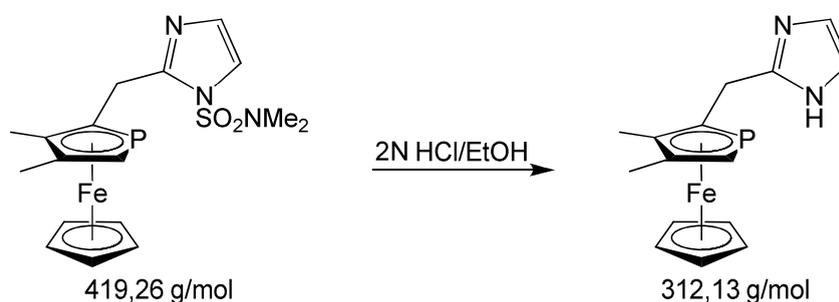
^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 2.91 (s, 6 H, SO_2NMe_2), 3.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.2$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.81 (m, 2 H, CH_2), 4.14 (s, 5 H, Cp), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 7.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -75.5 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): δ = 13.9 (s, CCH_3), 17.1 (s, CCH_3), 29.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.7$ Hz, CH_2), 38.3 (s, SO_2NMe_2), 72.2 (s, Cp), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 57.9$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 57.2$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 94.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, CCH_3), 95.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, CCH_3), 119.1 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 127.8 (s, $\text{HC}=\text{CH}$), 148.3 (s, NCN) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 419 (M^+ , 100%), 354 ($[\text{M}-\text{Cp}]^+$, 41%), 311 ($[\text{M}-\text{SO}_2\text{NMe}_2]^+$, 94%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 83%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 67%).

6.5.3.12 2-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (77)



Man löst 1,200 g 1-N,N-Dimethylsulfonamido-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (2,86 mmol) in 20 mL EtOH, versetzt die Lösung mit 20 mL 2N HCl und erhitzt sie über Nacht unter Rückfluss. Am nächsten Morgen gibt man 40 mL Wasser zu dieser Lösung und neutralisiert dann vorsichtig mit NaHCO_3 . Das Produkt

wird mit Ether extrahiert und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das LM am HV entfernt.

Ausbeute: 893 mg (2,86 mmol) orangefarbenes Pulver = 100%

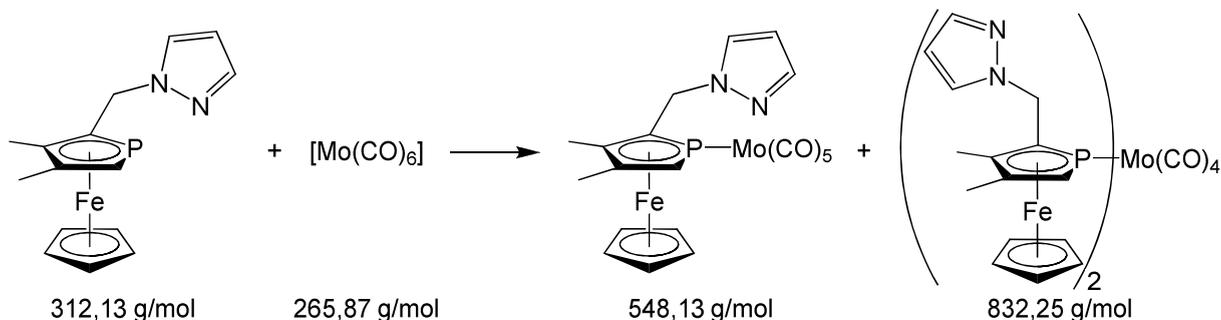
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.11 (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 3.75 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.2$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.56 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.4$ Hz, 1 H, CH_2), 3.72 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 16.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz, 1 H, CH_2), 4.15 (s, 5 H, Cp), 6.93 (br s, 2 H, HC=CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -76.7 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 312 (M^+ , 55%), 247 ($[\text{M-Cp}]^+$, 100%), 191 ($[\text{M-CpFe}]^+$, 33%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 90%).

6.5.4 Komplexe der P,N-Liganden

6.5.4.1 [1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methylpyrazol]pentacarbonylmolybdän(0) (84a) und cis-Bis-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methylpyrazol]tetracarbonylmolybdän(0) (85a)



In einem 100-mL-Schlenkkolben werden 241 mg 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,77 mmol) und 205 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (0,77 mmol) zusammen sekuriert und in 10 mL THF gelöst. Man lässt die Lösung über Nacht bei 60°C rühren, entfernt das LM am HV und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid. Die Pentacarbonylverbindung **84a** wird mit Hexan/Diethylether 3:1 bis 1:1 eluiert, Komplex **85a** läuft mit reinem Diethylether von der Säule.

Ausbeute (**84a**): 169 mg (0,31 mmol) gelbes Pulver = 40%; (**85a**): 36 mg (0,04 mmol) gelb-orangefarbener Feststoff = 11%

[1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]pentacarbonylmolybdän(0) (84a):

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.21 (s, 3 H, CCH₃), 2.22 (s, 3 H, CCH₃), 3.81 (d, ²J_{PH} = 33.7 Hz, 1 H, α-CH), 4.31 (s, 5 H, Cp), 4.65–4.98 (m, 2 H, CH₂), 6.21 (br s, 1 H, CHCHCH), 7.30 (br s, 1 H, CHCHCH), 7.47 (br s, 1 H, CHCHCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -21.4 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 13.6 (d, ³J_{PC} = 2.9 Hz, CCH₃), 16.6 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, CCH₃), 49.6 (d, ²J_{PC} = 19.1 Hz, CH₂), 72.3 (d, ¹J_{PC} = 3.2 Hz, α-CH), 73.9 (s, Cp), 84.6 (d, ²J_{PC} = 6.0 Hz, CCH₃), 93.4 (d, ²J_{PC} = 5.4 Hz, CCH₃), 95.2 (s, α-CCH₂), 105.7 (br s, CHCHCH), 128.0 (br s, CHCHCH), 139.2 (br s, CHCHCH), 204.0 (d, ²J_{PC} = 10.9 Hz, *cis*-CO), 208.0 (d, ²J_{PC} = 31.9 Hz, *trans*-CO) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 410 ([M-5CO]⁺, 24%), 312 ([**36a**]⁺, 48%), 244 ([PfcCH]⁺, 8%), 121 ([CpFe]⁺, 70%), 56 (Fe⁺, 41%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}$ (CO), cm⁻¹): 2078, 1956.

Elementaranalyse:C₂₀H₁₇FeMoN₂O₅P

berechnet: 43.83% C, 3.13% H, 5.11% N

gefunden: 43.88% C, 3.74% H, 5.40% N

***cis*-Bis-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol]tetracarbonylmolybdän(0) (85a):**

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.12 (s, 6 H, CCH₃), 2.14 (s, 12 H, CCH₃), 2.15 (s, 6 H, CCH₃), 3.56 (d, ²J_{PH} = 33.0 Hz, 2 H, α-CH), 3.57 (d, ²J_{PH} = 33.0 Hz, 2 H, α-CH), 4.79 (m, 8 H, CH₂), 4.25 (s, 20 H, Cp), 6.05 (vt, ²J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, CHCHCH), 6.09 (vt, ²J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, CHCHCH), 7.09 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, CHCHCH), 7.15 (d, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 2 H, CHCHCH), 7.38 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, CHCHCH), 7.39 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 2 H, CHCHCH) ppm.

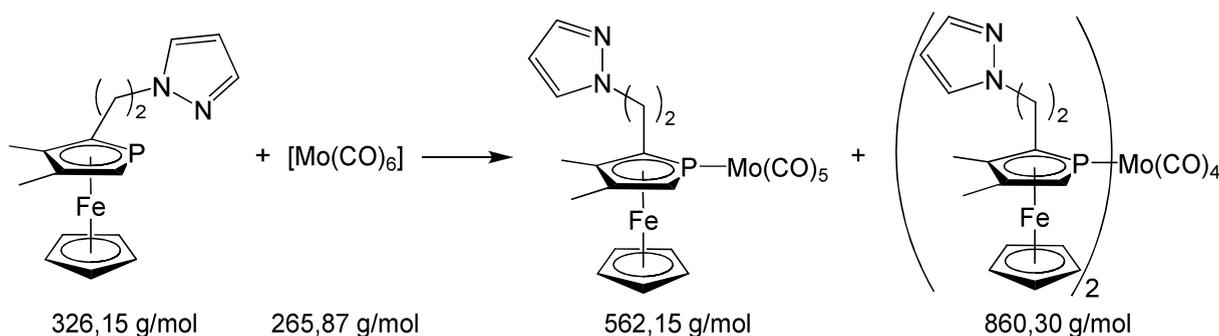
³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -18.0 (s), -17.9 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.7$ (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.6 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 16.6 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 50.3 (br s, CH_2), 72.5 (br s, $\alpha\text{-CH}$), 73.9 (s, Cp), 84.7 (br s, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 93.1 (br s, $\alpha\text{-}\underline{\text{C}}\text{CH}_2$), 94.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 107.0 (br s, $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{HCH}$), 128.8 (br s, $\underline{\text{C}}\text{HCHCH}$), 139.6 (br s, $\text{CHCH}\underline{\text{C}}\text{H}$), 206.5 (m, CO), 212.2 (m, CO) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 750 ($[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 23%), 494 ($[\text{M}-\mathbf{36a}-\text{CO}]^+$, 50%), 410 ($[\text{M}-\mathbf{36a}-4\text{CO}]^+$, 100%), 312 ($[\mathbf{36a}]^+$, 64%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 38%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 70%), 56 (Fe^+ , 41%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, cm^{-1}): 2028, 1933, 1906, 1897.

6.5.4.2 [1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol]pentacarbonylmolybdän(0) (84b**) und cis-Bis-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol]tetracarbonylmolybdän(0) (**85b**)**



In einem 100-mL-Schlenkkolben werden 401 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (1.23 mmol) und 327 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (1.23 mmol) zusammen sekuriert und in 10 mL THF gelöst. Man lässt 36 h bei 60 °C rühren, entfernt das LM am HV und chromatographiert den Rückstand über Aluminiumoxid. Die Pentacarbonylverbindung **84b** wird mit Hexan/Diethylether 3:1 eluiert, Komplex **85b** läuft mit reinem Diethylether von der Säule.

Ausbeute (**84b**): 244 mg (0,43 mmol) gelb-orangefarbener Feststoff = 35%; (**85b**): 170 mg (0,20 mmol) gelb-orangefarbenes Pulver = 32%

[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol]pentacarbonylmolybdän(0) (84b**):**

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.99$ (s, 3 H, CCH_3), 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.68 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.69 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.7$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.05 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$),

4.23 (s, 5 H, Cp), 6.20 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -27.5$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.0$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, CCH₃), 16.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, CCH₃), 30.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.0$ Hz, PfcCH₂CH₂), 53.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz, PfcCH₂CH₂), 70.9 (d, $^1J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, α -CH), 73.8 (s, Cp), 88.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, CCH₃), 92.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz, CCH₃), 94.3 (s, α -CCH₂), 105.4 (s, CHCHCH), 129.1 (s, CHCHCH), 139.5 (s, CHCHCH), 204.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9$ Hz, *cis*-CO), 208.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 30.9$ Hz, *trans*-CO) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 564 (M^+ , 15%), 508 ($[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 57%), 480 ($[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 34%), 452 ($[\text{M}-4\text{CO}]^+$, 17%), 424 ($[\text{M}-5\text{CO}]^+$, 74%), 326 ($[\mathbf{36b}]^+$, 92%), 258 ($[\text{PfcCH}_2\text{CH}]^+$, 100%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 29%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, cm^{-1}): 2075, 1949.

***cis*-Bis-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol]tetracarbonylmolybdän(0) (85b):**

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.01$ (s, 6 H, CCH₃), 2.02 (s, 6 H, CCH₃), 2.16 (s, 12 H, CCH₃), 2.70 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 3.59 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.6$ Hz, 4 H, α -CH), 4.06 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 4.19 (s, 10 H, Cp), 4.23 (s, 10 H, Cp), 6.19 (br s, 4 H, CHCHCH), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 2 H, CHCHCH), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 2 H, CHCHCH), 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 4 H, CHCHCH) ppm.

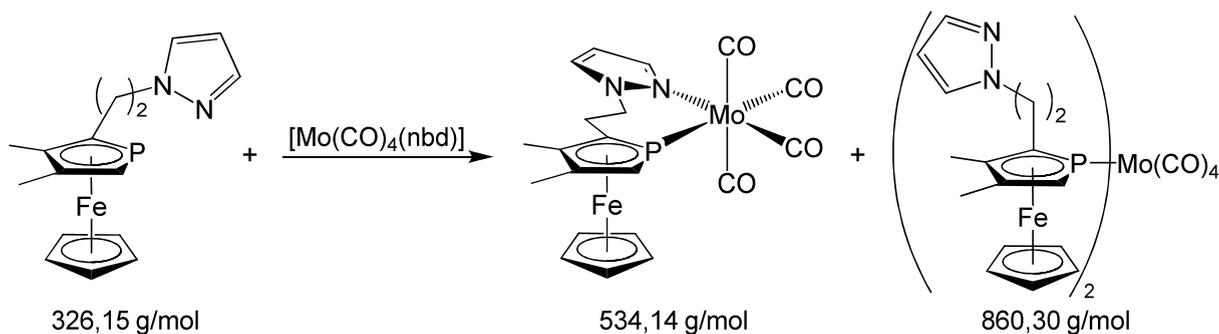
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -22.6$ (s), -22.5 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): $\delta = 13.1$ (br s, CCH₃), 16.6 (br s, CCH₃), 30.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, PfcCH₂CH₂), 30.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.0$ Hz, PfcCH₂CH₂), 53.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, PfcCH₂CH₂), 71.2 (br s, α -CH), 73.7 (s, Cp), 88.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, CCH₃), 88.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CCH₃), 92.4 (br s, CCH₃), 93.8 (s, α -CCH₂), 105.3 (s, CHCHCH), 129.1 (s, CHCHCH), 139.3 (s, CHCHCH), 207.1 (m, CO), 212.6 (m, CO) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 778 ($[M-3CO]^+$, 22%), 508 ($[M-36b-CO]^+$, 56%), 424 ($[M-36b-4CO]^+$, 100%), 326 ($[36b]^+$, 75%).

IR (ATR an ZnSe, $\tilde{\nu}(\text{CO})$, cm^{-1}): 2027, 1921, 1894.

6.5.4.3 *cis*-[1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]-tetracarbonylmolybdän(0) (**83b**)



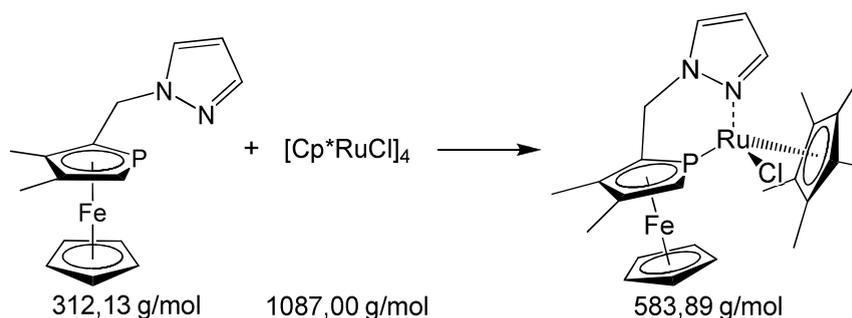
65 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0.20 mmol) werden in 10 mL THF gelöst und zu einer Lösung von 60 mg $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (0.20 mmol) in 5 mL THF getropft. Man lässt 4 h bei RT rühren und entfernt das LM daraufhin am HV. Die in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektren zeigen den Chelatkomplex **83b** und den Bisligandkomplex **85b** im Verhältnis 2:1.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.11 (s, 3 H, CCH_3), 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.67 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.71 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.11 (s, 5 H, Cp), 4.79 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.33 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 7.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -24.7 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 326 ($[36b]^+$, 41%), 258 ($[\text{PfcCH}_2\text{CH}]^+$, 100%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 11%).

6.5.4.4 Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN]-(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (91a)



137 mg $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0,13 mmol, 1 eq) werden in 5 mL THF gelöst und mit 157 mg 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,50 mmol, 4 eq) – gelöst in 5 mL THF – versetzt. Man lässt einige min rühren und entfernt das LM daraufhin am HV.

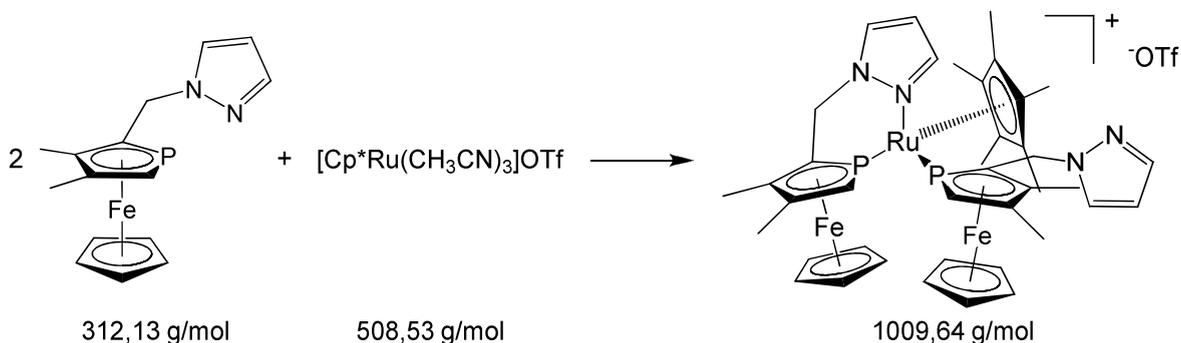
Ausbeute: 294 mg (0,50 mmol) bräunliches Pulver = 100%; nur ein Diastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3 , 223 K): δ = 1.60 (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, 15 H, Cp*), 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.21 (s, 3 H, CCH_3), 3.87 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.1$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.94 (s, 5 H, Cp), 4.50 (m, 2 H, CH_2), 6.32 (br s, 1 H, CHCHCH), 7.41 (br s, 1 H, CHCHCH), 8.13 (br s, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3 , 223 K): δ = 5.8 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 549 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 100%).

6.5.4.5 [1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN][1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-triflat (92aOTf)



Unter Schutzgas werden 68 mg $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{OTf}$ (0,13 mmol = 1 eq) in 5 mL THF suspendiert und langsam mit 84 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,27 mmol = 2 eq) in 8 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch 5 min gerührt und dann über eine P3-Fritte filtriert. Das gelbe Filtrat wird am HV vom LM befreit. Man erhält das Produkt als 1:1-Mischung zweier Diastereomere.

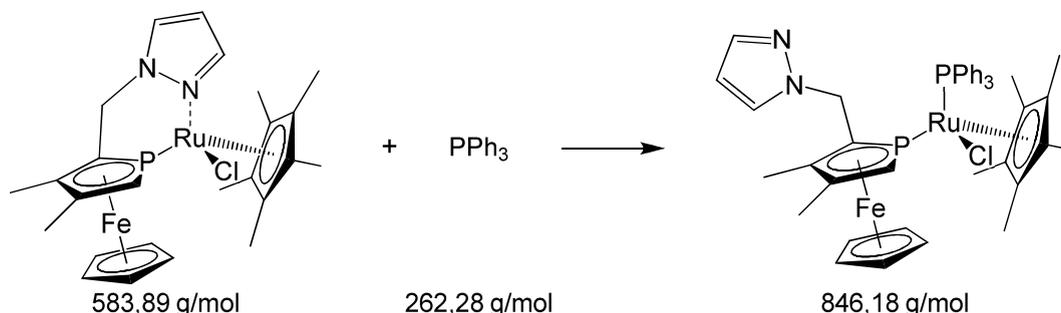
Ausbeute: 135 mg (0,13 mmol) orangefarbenes Pulver = 99%;
Diastereomenverhältnis \approx 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.42 (vt, $^4J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 15 H, Cp*), 1.68 (vt, $^4J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, 15 H, Cp*), 2.23 (s, 6 H, CCH₃), 2.30 (s, 3 H, CCH₃), 2.32 (s, 6 H, CCH₃), 2.40 (s, 6 H, CCH₃), 2.41 (s, 3 H, CCH₃), 3.34 (s, 5 H, Cp), 3.61 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.0$ Hz, 2 H, α -CH), 3.63 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.1$ Hz, 1 H, α -CH), 3.88 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.3$ Hz, 1 H, α -CH), 4.14 (s, 5 H, Cp), 4.19 (s, 5 H, Cp), 4.28–4.65 (m, 4 H, CH₂), 4.54 (s, 5 H, Cp), 4.85 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, 1 H, CH₂), 5.09 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.3$ Hz, 1 H, CH₂), 5.35–5.70 (m, 2 H, CH₂), 6.14 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.20 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.26 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.45 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.15 (br s, 1 H, CHCHCH), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.43 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.71 (br s, 1 H, CHCHCH), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = 0.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 55.1$ Hz), 13.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 56.4$ Hz), 25.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 56.4$ Hz), 31.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 55.1$ Hz) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 861 (M^+ , 3%), 549 ($[M-36a]^+$, 100%).

6.5.4.6 Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methylpyrazol- κM](pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (93a)



176 mg Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methylpyrazol- κM](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (0.30 mmol) werden in 5 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Lösung von 78 mg PPh_3 (0.30 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 versetzt. Man lässt die nun kräftig rote Lösung einige min rühren und entfernt das LM daraufhin am HV. Das NMR zeigt bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie quantitativen Umsatz zum Produkt. Bei Abweichungen kann das Produkt durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt werden, wobei mit reinem Diethylether eluiert wird.

Ausbeute nach Säulenchromatographie: 104 mg (0,12 mmol) orangefarbenes Pulver = 41%; Diastereomerenverhältnis $\approx 11,4:1$

Überschussdiastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.20 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 2.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 1.7 \text{ Hz}$, 15 H, Cp*), 2.17 (s, 3 H, CCH_3), 2.45 (s, 3 H, CCH_3), 2.98 (d, $^2J_{\text{PH}} = 30.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.45 (s, 5 H, Cp), 4.81 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 14.6 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2), 4.99 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.4 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 10.4 \text{ Hz}$, 1 H, CH_2), 6.16 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 7.35 (m, 15 H, PPh_3), 7.42 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 8.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 0.6 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH) ppm.

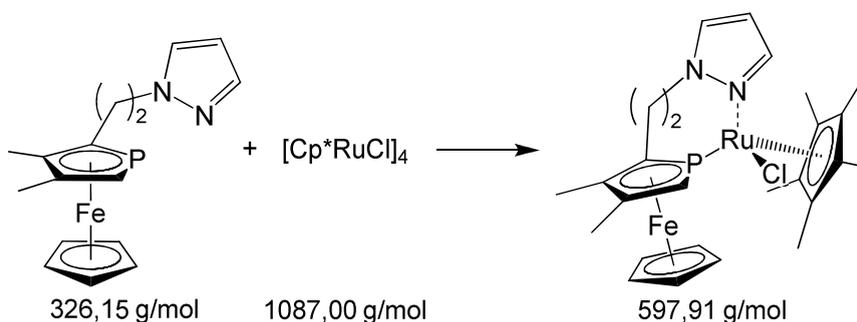
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = 22.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 65.1 \text{ Hz}$, Pfc), 49.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 65.1 \text{ Hz}$, PPh_3) ppm.

Unterschussdiastereomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = 24.1$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.1$ Hz, Pfc), 45.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.1$ Hz, PPh_3) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 811 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 5%), 549 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{PPh}_3]^+$, 100%).

**6.5.4.7 Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N}]-
(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (91b)**



101 mg $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0,09 mmol, 1 eq) werden in 5 mL THF gelöst und mit 121 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0,37 mmol, 4 eq) – gelöst in 5 mL THF – versetzt. Man lässt einige min rühren und entfernt das LM daraufhin am HV.

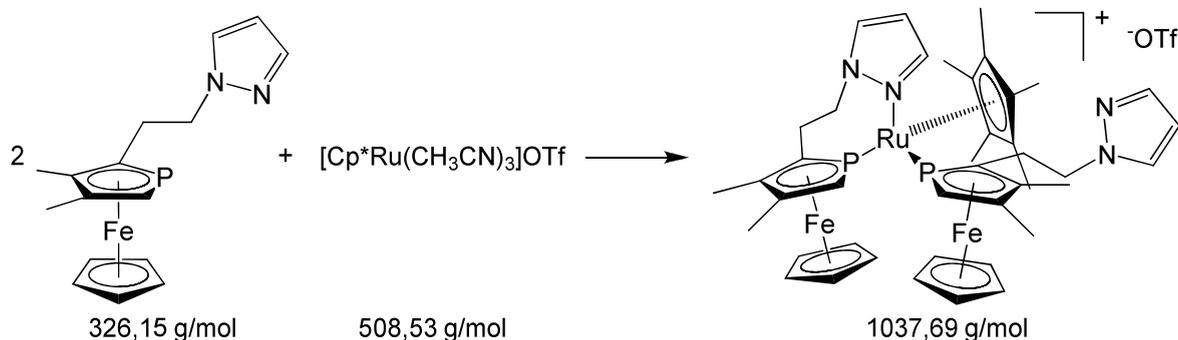
Ausbeute: 222 mg (0,37 mmol) rotes Pulver = 100%; nur ein Diastereomer

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3 , RT): $\delta = 1.62$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 2.7$ Hz, 15 H, Cp^*), 2.11 (s, 3 H, CCH_3), 2.17 (s, 3 H, CCH_3), 2.39–2.85 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.56 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.6$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.86 (s, 5 H, Cp), 4.23 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.99 (vt, $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.39 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.55 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3 , RT): $\delta = 16.4$ (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 563 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 100%).

6.5.4.8 [1-{2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol-κN][1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)ethyl}pyrazol](pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-triflat (92bOTf)



Unter Schutzgas werden 76 mg $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{OTf}$ (0,15 mmol = 1 eq) in 5 mL THF suspendiert und langsam mit 97 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0,30 mmol = 2 eq) in 8 mL THF versetzt. Die Reaktionsmischung wird noch 5 min gerührt und dann über eine P3-Fritte filtriert. Das gelbe Filtrat wird am HV vom LM befreit. Man erhält das Produkt als 1:1-Mischung zweier Diastereomere.

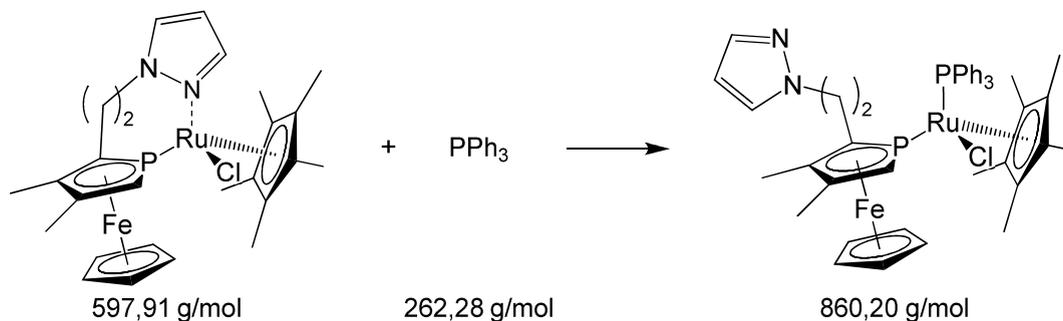
Ausbeute: 152 mg (0,15 mmol) orangefarbenes Pulver = 98%;
Diastereomenverhältnis \approx 1:1

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.85 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 2.6/3.1$ Hz, 15 H, Cp^*), 1.92 (vt, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, 15 H, Cp^*), 1.98 (s, 6 H, CCH_3), 2.02 (s, 6 H, CCH_3), 2.11 (s, 3 H, CCH_3), 2.20 (s, 3 H, CCH_3), 2.21 (s, 3 H, CCH_3), 2.26 (s, 3 H, CCH_3), 2.54–2.93 (m, 8 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.13 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.6$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.22 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.1$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.47 (d, $^2J_{\text{PH}} = 31.8$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.49 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.4$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.54 (s, 5 H, Cp), 3.94 (s, 5 H, Cp), 4.40 (s, 5 H, Cp), 4.43 (s, 5 H, Cp), 4.50–5.10 (m, 8 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.07 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.23 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.24 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.37 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 1 H, CHCHCH), 6.62 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.40 (br s, 1 H, CHCHCH), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = 10.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 61.2$ Hz), 13.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 64.1$ Hz), 18.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 61.2$ Hz), 26.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 64.1$ Hz) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 889 (M^+ , 2%), 563 ($[M-36b]^+$, 100%).

6.5.4.9 Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]}-(pentamethylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (93b)



215 mg Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]}-(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) (0.36 mmol) werden in 5 mL THF gelöst und mit einer Lösung von 94 mg PPh_3 (0.36 mmol) in 5 mL THF versetzt. Man lässt einige min rühren und entfernt das LM daraufhin am HV. Das NMR zeigt bei genauer Einhaltung der Stöchiometrie quantitativen Umsatz zum Produkt. Bei Abweichungen kann das Produkt durch Säulenchromatographie über Aluminiumoxid aufgereinigt werden, wobei mit reinem Diethylether eluiert wird.

Ausbeute nach Säulenchromatographie: 138 mg (0,16 mmol) rotes Pulver = 45%;
Diastereomerenverhältnis \approx 8,9:1

Überschussdiastereomer

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.26 (dd, $^4J_{\text{PH}} = 2.5 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{PH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 15 H, Cp^*), 2.22 (s, 6 H, CCH_3), 2.39 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 2.94 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.07 (d, $^2J_{\text{PH}} = 30.1 \text{ Hz}$, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 3.49 (s, 5 H, Cp), 3.98 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.29 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.16 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 7.33 (m, 15 H, PPh_3), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH) ppm.

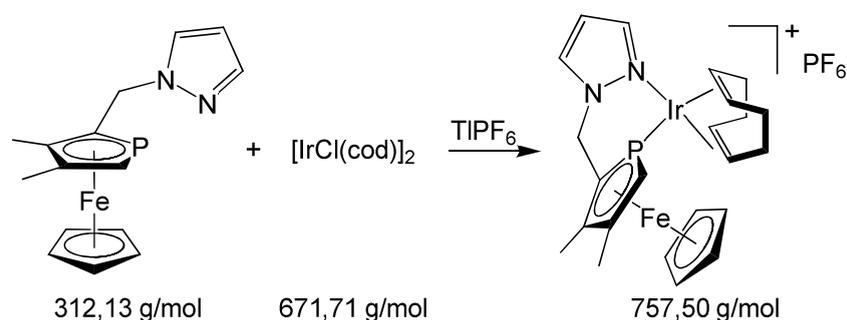
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = 17.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 67.5 \text{ Hz}$, Pfc), 49.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 67.5 \text{ Hz}$, PPh_3) ppm.

Unterschussdiastereomer

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = 25.7$ (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.6$ Hz, Pfc), 48.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 54.6$ Hz, PPh_3) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 825 ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 1%), 563 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{PPh}_3]^+$, 100%).

6.5.4.10 (η^4 -Cyclooctadien)-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methylpyrazol- κ N]iridium(I)-hexafluorophosphat (94aPF₆)



124 mg $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (0,18 mmol = 1 eq) werden in 5 mL Aceton suspendiert. Nach Zutropfen von 115 mg 1-[3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,37 mmol = 2 eq) in 10 mL Aceton erhält man eine dunkelrote Lösung, die man nach kurzem Rühren mit 129 mg TIPF_6 (0,37 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton versetzt. Der helle Niederschlag wird über Celite von der roten Lösung abfiltriert. Einengen des Filtrates am HV ergibt einen rot-braunen Feststoff.

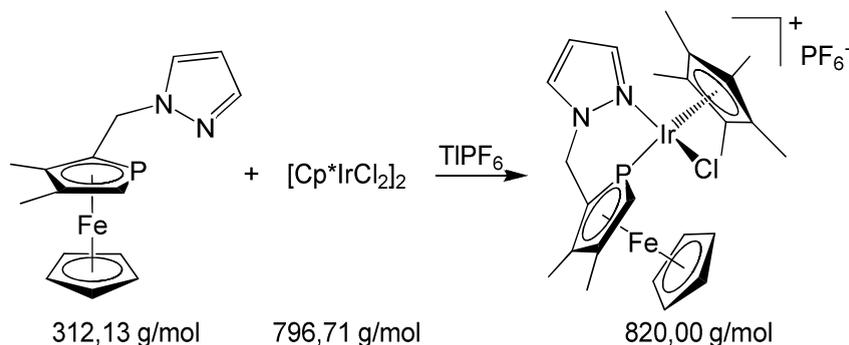
Ausbeute: quantitativ nach NMR

^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, 3 H, CCH_3), 2.35 (s, 3 H, CCH_3), 3.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 34.0$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.16 (s, 5 H, Cp), 4.91 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.4$ Hz, 1 H, CH_2), 5.38 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 21.7$ Hz, 1 H, CH_2), 6.53 (s, 1 H, CHCHCH), 7.77 (s, 1 H, CHCHCH), 8.27 (s, 1 H, CHCHCH) ppm. Die 12 Protonen des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -142.7$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 716.3$ Hz, PF_6^-), -31.4 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 613 (M^+ , 100%).

6.5.4.11 Chloro-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-κP-2-yl)methylpyrazol-κN]-(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-hexafluorophosphat (95aPF₆)



273 mg [Cp*IrCl₂]₂ (0,34 mmol = 1 eq) werden in 20 mL Aceton suspendiert. Nach Zutropfen von 214 mg 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,69 mmol = 2 eq) in 10 mL Aceton erhält man eine klare, rote Lösung, die man nach kurzem Rühren mit 240 mg TIPF₆ (0,69 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton versetzt. Der helle Niederschlag wird über Celite von der roten Lösung abfiltriert. Einengen des Filtrates am HV ergibt einen gelben Feststoff. Gelb-orangefarbene Kristalle werden durch Überschichten einer Aceton-Lösung mit Hexan erhalten.

Ausbeute: 495 mg (0,60 mmol) gelbes Pulver = 88%; Diastereomerenverhältnis ≈ 9:1

Überschussdiastereomer

¹H-NMR (200 MHz in Aceton-d₆): δ = 1.87 (d, ⁴J_{PH} = 4.9 Hz, 15 H, Cp*), 2.33 (s, 6 H, CCH₃), 4.24 (s, 5 H, Cp), 4.26 (d, ²J_{PH} = 35.1 Hz, 1 H, α-CH), 4.80 (dd, ²J_{HH} = 15.7 Hz, ³J_{PH} = 4.6 Hz, 1 H, CH₂), 5.34 (dd, ²J_{HH} = 15.7 Hz, ³J_{PH} = 22.7 Hz, 1 H, CH₂), 6.64 (vt, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1 H, CHCHCH), 8.04 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1 H, CHCHCH), 8.16 (d, ³J_{HH} = 2.6 Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

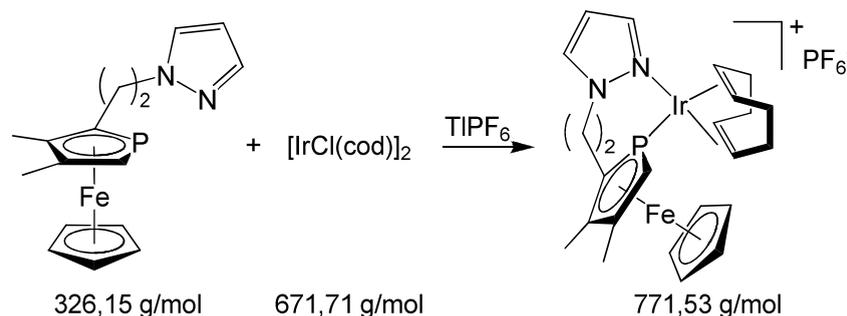
³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in Aceton-d₆): δ = -23.7 (s) ppm.

Unterschussdiastereomer

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in Aceton-d₆): δ = -9.8 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 675 (M⁺, 13%), 519 ([M-Cl-CpFe]⁺, 100%).

6.5.4.12 (η^4 -Cyclooctadien)-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]iridium(I)-hexafluorophosphat (94bPF₆)



139 mg [IrCl(cod)]₂ (0,21 mmol = 1 eq) werden in 5 mL Aceton suspendiert. Nach Zutropfen von 135 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0,41 mmol = 2 eq) in 10 mL Aceton erhält man eine dunkelrote Lösung, die man nach kurzem Rühren mit 145 mg TlPF₆ (0,41 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton versetzt. Der helle Niederschlag wird über Celite von der roten Lösung abfiltriert. Einengen des Filtrates am HV ergibt einen roten Feststoff.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

Überschussisomer

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃, 223 K): δ = 2.11 (s, 3 H, CCH₃), 2.14 (s, 3 H, CCH₃), 3.47 (d, ²J_{PH} = 33.6 Hz, 1 H, α -CH), 3.89 (s, 5 H, Cp), 6.65 (br s, 1 H, CHCH₂CH), 7.78 (br s, 1 H, CH₂CHCH), 8.17 (br s, 1 H, CHCH₂CH) ppm. Die 16 Protonen der CH₂-Gruppen und des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃, 223 K): δ = -143.1 (sept, ¹J_{PF} = 713.5 Hz, PF₆⁻), -25.2 (s) ppm.

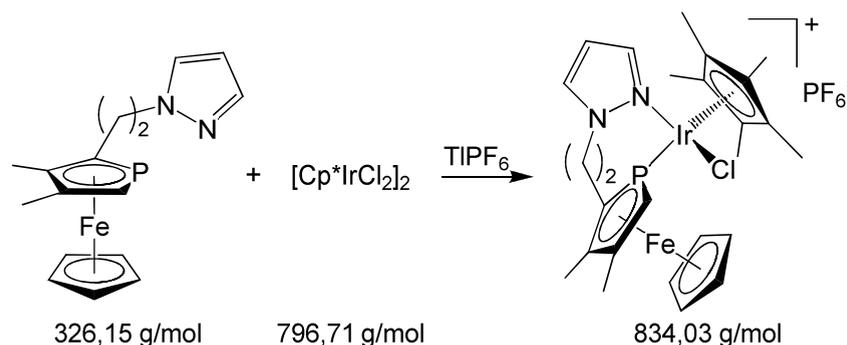
Unterschussisomer

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃, 223 K): δ = 2.12 (s, 3 H, CCH₃), 2.17 (s, 3 H, CCH₃), 3.72 (d, ²J_{PH} = 32.3 Hz, 1 H, α -CH), 4.34 (s, 5 H, Cp), 6.47 (br s, 1 H, CHCH₂CH), 7.55 (br s, 1 H, CH₂CHCH), 7.97 (br s, 1 H, CHCH₂CH) ppm. Die 16 Protonen der CH₂-Gruppen und des cod-Liganden können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3 , 223 K): $\delta = -143.1$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 713.5$ Hz, PF_6^-), -25.6 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 627 (M^+ , 100%).

6.5.4.13 Chloro-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]}-(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-hexafluorophosphat (95bPF₆)



132 mg $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (0,17 mmol = 1 eq) werden in 5 mL Aceton suspendiert. Nach Zutropfen von 108 mg 1-[2-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0,33 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton erhält man eine klare, rote Lösung, die man nach kurzem Rühren mit 116 mg TIPF_6 (0,33 mmol = 2 eq) in 2 mL Aceton versetzt. Der helle Niederschlag wird über Celite von der roten Lösung abfiltriert. Einengen des Filtrates am HV ergibt einen gelben, noch etwas schmierigen Feststoff. Dieser wird in CH_2Cl_2 suspendiert und das Produkt mit Diethylether ausgefällt. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der Feststoff noch zweimal mit Ether gewaschen und schließlich am HV getrocknet.

Ausbeute: 232 mg (0,28 mmol) gelbes Pulver = 84%; Diastereomerenverhältnis $\approx 2:1$

Überschussdiastereomer

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 1.84$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.7$ Hz, 15 H, Cp^*), 2.22 (s, 3 H, CCH_3), 2.27 (s, 3 H, CCH_3), 3.00 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.82 (d, $^2J_{\text{PH}} = 33.7$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.08 (s, 5 H, Cp), 4.44 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.88 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.78 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.26 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -143.0$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 707.4$ Hz, PF_6^-), -18.5 (s) ppm.

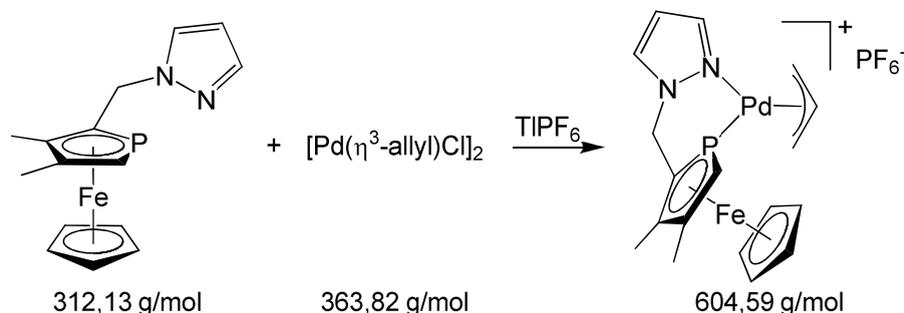
Unterschussdiastereomer

^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6): $\delta = 1.98$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 3.6$ Hz, 15 H, Cp^*), 2.24 (s, 3 H, CCH_3), 2.31 (s, 3 H, CCH_3), 3.00 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 3.38 (d, $^2J_{\text{PH}} = 32.5$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.64 (d, $^3J_{\text{PH}} = 0.4$ Hz, 5 H, Cp), 4.44 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.78 (m, 1 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.57 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.80 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.13 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton- d_6): $\delta = -143.0$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 707.4$ Hz, PF_6^-), -7.6 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 689 (M^+ , 16%), 533 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{CpFe}]^+$, 100%).

6.5.4.14 η^3 -Allyl-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κP -2-yl)methylpyrazol- κN]-palladium(II)-hexafluorophosphat (96a PF_6)



In der Wärme werden 116 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ (0,32 mmol = 1 eq) in 5 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 200 mg 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyrazol (0,64 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton. Nach kurzem Rühren gibt man zur orangefarbenen Lösung 223 mg TlPF_6 (0,64 mmol = 2 eq), gelöst in 2 mL Aceton. Das ausgefallene TlCl wird über Celite abfiltriert und die Lösung am HV eingedampft.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

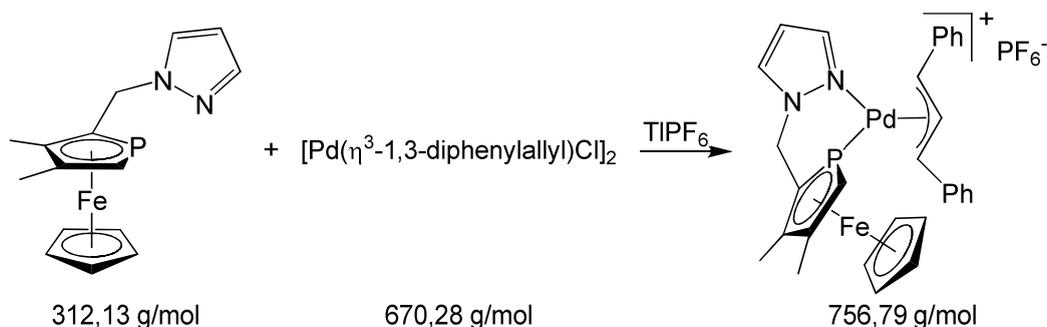
^1H -NMR (200 MHz in Aceton- d_6 , RT): $\delta = 2.32$ (s, 3 H, CCH_3), 2.38 (s, 3 H, CCH_3), 2.90 (br m, 1 H, allyl-H), 3.90 (br m, 1 H allyl-H), 4.27 (s, 5 H, Cp), 4.46 (d, $^2J_{\text{PH}} =$

36.7 Hz, 1 H, α -CH), 5.05 (br m, 2 H, allyl-H), 5.10 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz, 1 H, CH₂), 5.39 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 19.6$ Hz, 1 H, CH₂), 6.14 (br m, 1 H, allyl-H), 6.59 (s, 1 H, CHCHCH), 8.13 (s, 1 H, CHCHCH), 8.25 (s, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton-d₆, 223 K): $\delta = -143.1$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.6$ Hz, PF₆⁻), -50.6 (br s), -41.5 (br s), -38.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.7$ Hz), -36.3 (s), -34.5 (s), -33.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.7$ Hz) ppm.

MS (ESI): m/z (Fragment, Intensität) = 459 (M⁺, 100%).

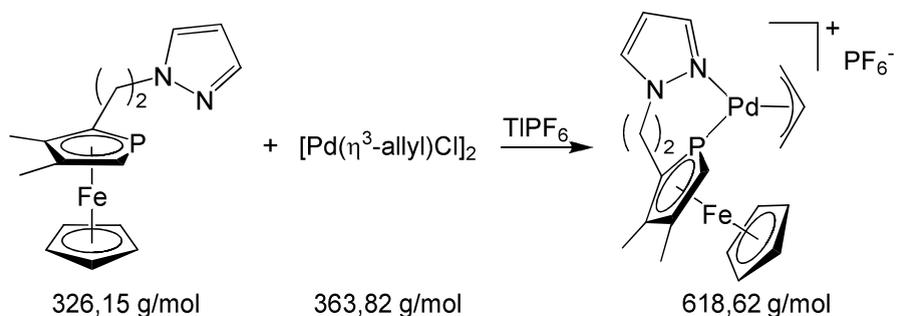
NMR-Versuch: η^3 -1,3-Diphenylallyl-[1-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)-methylpyrazol- κ N]palladium(II)-hexafluorophosphat



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in Aceton-d₆, 223 K): $\delta = -143.1$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.6$ Hz, PF₆⁻), -46.2 (s), -43.0 (s), -39.4 (s) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 611 (M⁺, 100%).

6.5.4.15 η^3 -Allyl-[1-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}pyrazol- κ N]-palladium(II)-hexafluorophosphat (96bPF₆)



In der Wärme werden 68 mg [Pd(η^3 -allyl)Cl]₂ (0,18 mmol = 1 eq) in 5 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 122 mg 1-[2-(3,4-

Dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyrazol (0,37 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton. Nach kurzem Rühren gibt man zur orangefarbenen Lösung 131 mg TIPF_6 (0,37 mmol = 2 eq), gelöst in 2 mL Aceton. Das ausgefallene TICl wird über Celite abfiltriert und die Lösung am HV eingedampft.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

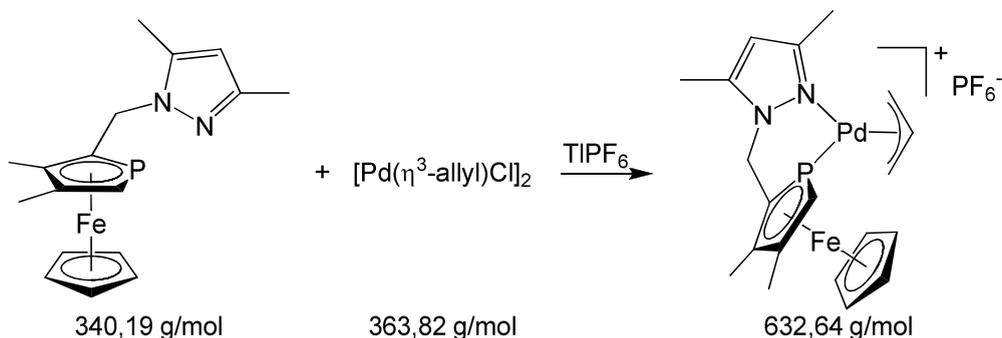
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6 , RT): δ = 2.22 (s, 3 H, CCH_3), 2.26 (s, 3 H, CCH_3), 2.96 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 4.25 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.1$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.28 (s, 5 H, Cp), 4.82 (m, 2 H, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 6.13 (br m, 1 H, allyl-H), 6.67 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCHCH), 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm. Die Signale der übrigen Allylprotonen können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in Aceton- d_6 , 223 K): δ = -143.1 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.6$ Hz, PF_6^-), -64.7 (br s), -56.4 (br s), -40.0 (br s), -38.4 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in Aceton- d_6 , RT): δ = 14.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.3$ Hz, CCH_3), 17.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CCH_3), 33.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 53.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, $\text{PfcCH}_2\text{CH}_2$), 56.8 (br s, CH_2CHCH_2), 70.7 (br s, $\alpha\text{-CH}$), 75.8 (s, Cp), 84.8 (br d, $^2J_{\text{PC}} = 34.0$ Hz, CH_2CHCH_2), 94.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, CCH_3), 96.5 (s, $\alpha\text{-CCH}_2$), 110.2 (s, CHCHCH), 122.5 (br s, CH_2CHCH_2), 135.8 (s, CHCHCH), 145.7 (s, CHCHCH) ppm. Das Signal des vierten Phosphoryl-C ist nicht zu erkennen.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 473 (M^+ , 100%).

6.5.4.16 η^3 -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol- κ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (96cPF₆)



In der Wärme werden 44 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ (0,12 mmol = 1 eq) in 5 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 82 mg 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol (0,24 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton. Nach kurzem Rühren gibt man zur orangefarbenen Lösung 84 mg TIPF_6 (0,24 mmol = 2 eq), gelöst in 2 mL Aceton. Das ausgefallene TiCl_4 wird über Celite abfiltriert und die Lösung am HV eingedampft.

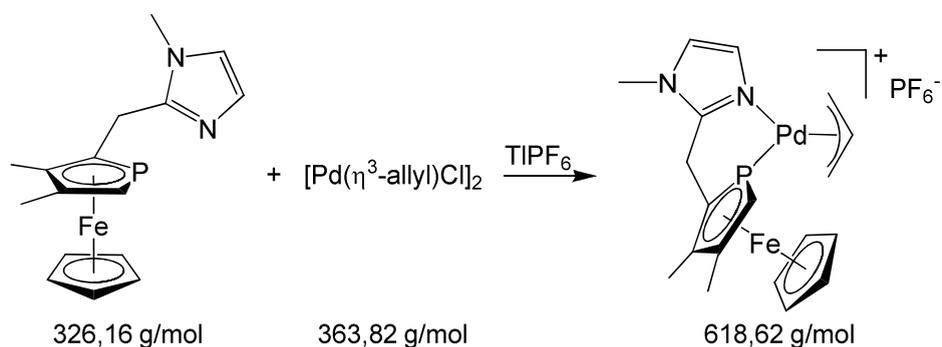
Ausbeute: quantitativ nach NMR

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6 , 333 K): δ = 2.33 (s, 3 H, CCH_3), 2.40 (s, 3 H, CCH_3), 2.43 (s, 3 H, CCH_3), 2.46 (s, 3 H, CCH_3), 4.21 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.6 \text{ Hz}$, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.37 (s, 5 H, Cp), 4.91 (s, 1 H, CH_2), 4.98 (s, 1 H, CH_2), 6.05 (m, 1 H, allyl-H), 6.18 (s, 1 H, $\text{CCH}_3\text{CHCCH}_3$) ppm. Die Signale der übrigen Allylprotonen können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in Aceton- d_6 , 223 K): δ = -143.1 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.5 \text{ Hz}$, PF_6^-), -36.8 (s), -30.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 63.3 \text{ Hz}$), -29.6 (s), -29.4 (s), -27.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 63.3 \text{ Hz}$) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 487 (M^+ , 100%).

6.5.4.17 η^3 -Allyl-[1-methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)methyl]imidazol- κ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (98aPF₆)



In der Wärme werden 120 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ (0,33 mmol = 1 eq) in 5 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 215 mg 1-Methyl-2-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]imidazol (0,66 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton. Nach kurzem Rühren gibt man zur orangefarbenen Lösung 230 mg TIPF_6 (0,66 mmol = 2 eq), gelöst in 2 mL Aceton. Das ausgefallene TiCl_4 wird über Celite abfiltriert und die Lösung am HV eingedampft.

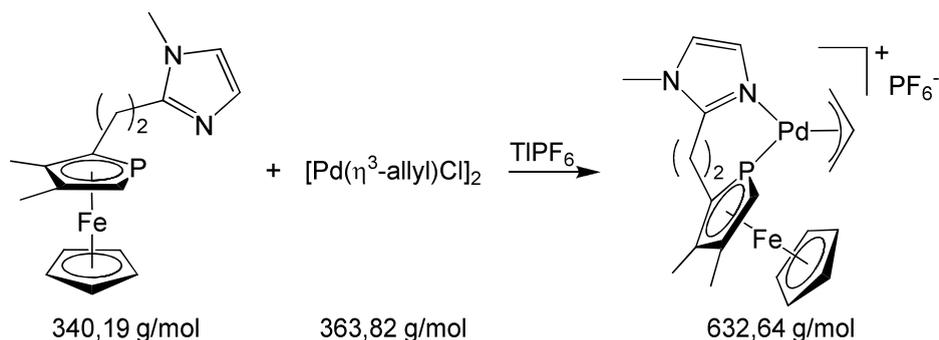
Ausbeute: quantitativ nach NMR

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in Aceton- d_6 , 333 K): $\delta = 2.34$ (s, 3 H, CCH_3), 2.40 (s, 3 H, CCH_3), 3.89 (s, 3 H, NCH_3), 3.91 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, 1 H, CH_2), 4.19 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 19.0$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 19.0$ Hz, 1 H, CH_2), 4.34 (s, 5 H, Cp), 4.56 (d, $^2J_{\text{PH}} = 37.0$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 6.05 (m, 1 H, allyl-H), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\text{CH}$) ppm. Die Signale der übrigen Allylprotonen können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in Aceton- d_6 , 223 K): $\delta = -143.2$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.4$ Hz, PF_6^-), -37.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 63.5$ Hz), -34.5 (s), -37.7 (s), -30.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 63.5$ Hz) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 473 (M^+ , 100%).

6.5.4.18 η^3 -Allyl-[1-methyl-2-{2-(3,4-dimethylphosphaferrocen- κ P-2-yl)ethyl}-imidazol- κ N}]palladium(II)-hexafluorophosphat (98bPF₆)



In der Wärme werden 71 mg $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$ (0,20 mmol = 1 eq) in 5 mL Aceton gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 133 mg 1-Methyl-2-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]imidazol (0,39 mmol = 2 eq) in 5 mL Aceton. Nach kurzem Rühren gibt man zur orangefarbenen Lösung 137 mg TIPF_6 (0,39 mmol = 2 eq), gelöst in 2 mL Aceton. Das ausgefallene TiCl_4 wird über Celite abfiltriert und die Lösung am HV eingedampft.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz in Aceton- d_6 , RT): $\delta = 2.21$ (s, 3 H, CCH_3), 2.26 (s, 3 H, CCH_3), 2.72 (m, 1 H, CH_2), 2.87 (m, 1 H, CH_2), 3.31 (m, 1 H, CH_2), 3.39 (m, 1 H, CH_2), 3.88 (s, 3 H, NCH_3), 4.17 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.5$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.30 (s, 5 H, Cp), 5.90 (m, 1 H, allyl-H), 7.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H, $\underline{\text{H}}\text{C}=\text{CH}$), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 1 H, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$) ppm. Die Signale der übrigen Allylprotonen können nicht sicher zugeordnet werden.

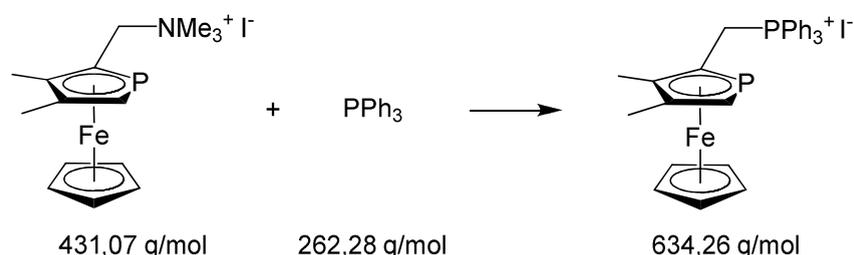
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in Aceton- d_6 , 223 K): $\delta = -143.1$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708.5$ Hz, PF_6^-), -37.6 (br s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz in Aceton- d_6 , RT): $\delta = 14.3$ (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 17.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 27.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz, CH_2), 29.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, CH_2), 56.1 (br s, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CHCH}_2$), 70.8 (br s, $\alpha\text{-CH}$), 75.8 (s, Cp), 82.2 (br d, $^2J_{\text{PC}} = 34.9$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 94.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 96.4 (s, $\alpha\text{-C}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 121.8 (br s, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}\text{CH}_2$), 124.9 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 131.4 (s, $\text{HC}=\underline{\text{C}}\text{H}$), 153.0 (s, NCN) ppm. Das Signal des vierten Phospholyl-C ist nicht zu erkennen.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 487 (M^+ , 100%).

6.5.5 Umpolung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd

6.5.5.1 [(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]triphenylphosphoniumiodid (103)



Eine Lösung von 86 mg (3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyltrimethylammoniumiodid (0,20 mmol) und 52 mg Triphenylphosphan (0,20 mmol) in 5 mL Acetonitril wird 6 h unter Rückfluss erhitzt. Sobald das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum quantitativen Umsatz zeigt, muss das Produkt nur noch am HV vom LM befreit werden. Überschüssiges Triphenylphosphan kann durch mehrmaliges Waschen des Rohproduktes mit Hexan im Ultraschallbad vollständig abgetrennt werden. Chromatographie über Aluminiumoxid ist im Normalfall unnötig, aber möglich. Das Produkt lässt sich dabei teilweise bereits mit THF eluieren, vollständig erst mit einem kleinen Anteil Methanol (2-5%).

Ausbeute: 127 mg (0,20 mmol) orangefarbener Feststoff = 100%

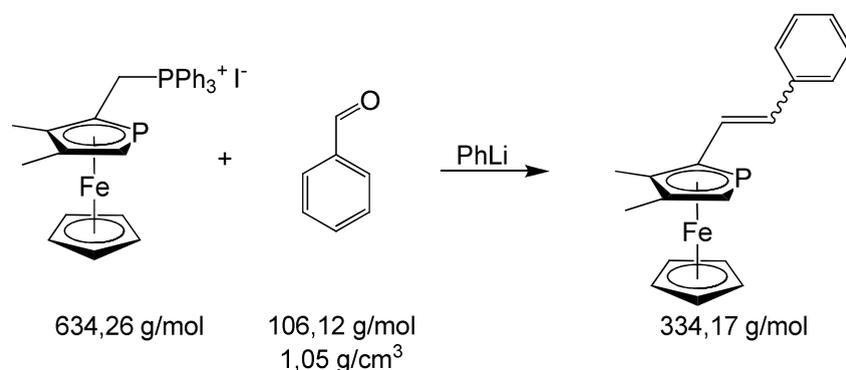
^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.46 (s, 3 H, CCH_3), 2.00 (s, 3 H, CCH_3), 3.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 37.1$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.26 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 10.1$ Hz, 1 H, CH_2), 4.27 (s, 5 H, Cp), 4.49 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 4.0$ Hz, 1 H, CH_2), 7.46–7.80 (m, 15 H, Ph) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -73.6 (d, $^3J_{\text{PP}} = 3.2$ Hz, Pfc), 20.6 (d, $^3J_{\text{PP}} = 3.2$ Hz, PPh_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 13.8 (s, CCH_3), 16.1 (s, CCH_3), 28.2 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 45.7$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, CH_2), 73.2 (s, Cp), 77.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.0$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 82.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 62.1$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 94.1 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, $^3J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz, CCH_3), 96.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, CCH_3), 129.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, CH^{Ph}), 134.2 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, CH^{Ph}), 134.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, CH^{Ph}), 136.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}^{\text{Ph}}$) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 507 ($[M-I]^+$, 43%), 245 ($[PfcCH_2]^+$, 100%).

6.5.5.2 *E/Z*-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-phenylethen (106)



In einem 100-mL-Schlenkkolben werden 566 mg [(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]triphenylphosphoniumiodid (0,89 mmol = 1 eq) in 20 mL Diethylether suspendiert. Bei 0 °C werden über ein Septum 0,47 mL Phenyllithium (2,0 M; 0,94 mmol = 1,05 eq) zugetropft. Die nunmehr rote Suspension wird 10 min bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 90 µL Benzaldehyd (0,89 mmol = 1 eq) versetzt. Nach Rühren über Nacht hydrolysiert man die Suspension mit 20 mL Wasser, säuert mit 2 mL 2N HCl an und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des LM am HV wird das Rohprodukt über Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Produkt mit Hexan/Diethylether 10:1 eluiert wird.

Ausbeute: 119 mg (0,32 mmol) rotes Öl = 36% (*E/Z* = 4:1)

E-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-phenylethen

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.24 (s, 3 H, CCH₃), 2.29 (s, 3 H, CCH₃), 3.90 (d, ² J_{PH} = 36.7 Hz, 1 H, α -CH), 4.15 (s, 5 H, Cp), 6.75 (d, ³ J_{HH} = 16.0 Hz, 1 H, PhCH), 6.87 (dd, ³ J_{HH} = 16.0 Hz, ³ J_{PH} = 8.1 Hz, 1 H, PfcCH), 7.15–7.45 (m, 5 H, Ph) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = –84.0 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 14.1 (s, CCH₃), 17.1 (s, CCH₃), 72.7 (s, Cp), 76.9 (d, ¹ J_{PC} = 58.4 Hz, α -CH), 92.8 (d, ² J_{PC} = 4.6 Hz, CCH₃), 93.8 (d, ¹ J_{PC} = 56.9 Hz,

α -CCH), 97.0 (d, $^2J_{PC} = 7.1$ Hz, CCH₃), 125.8 (s, CH^{Ph}), 126.8 (s, CH^{Ph}), 128.1 (d, $^3J_{PC} = 16.1$ Hz, PhCH), 128.6 (s, CH^{Ph}), 128.6 (d, $^2J_{PC} = 16.0$ Hz, PfcCH), 137.9 (s, C_{ipso}^{Ph}) ppm.

Z-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-phenylethen

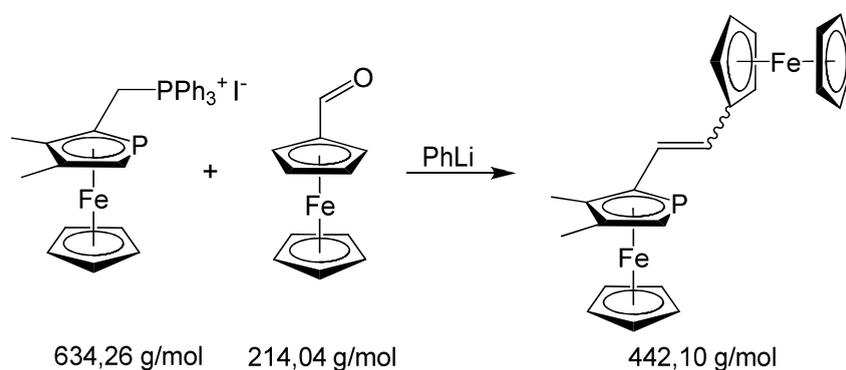
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl₃): $\delta = 2.05$ (s, 3 H, CCH₃), 2.21 (s, 3 H, CCH₃), 3.81 (d, $^2J_{PH} = 36.2$ Hz, 1 H, α -CH), 4.11 (s, 5 H, Cp), 6.26 (dd, $^3J_{HH} = 11.9$ Hz, $^3J_{PH} = 7.9$ Hz, 1 H, PfcCH), 6.45 (dd, $^3J_{HH} = 11.9$ Hz, $^4J_{PH} = 1.0$ Hz, 1 H, PhCH), 7.15–7.45 (m, 5 H, Ph) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl₃): $\delta = -74.3$ (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl₃): $\delta = 14.5$ (s, CCH₃), 17.0 (s, CCH₃), 72.7 (s, Cp), 77.6 (d, $^1J_{PC} = 60.4$ Hz, α -CH), 93.4 (d, $^1J_{PC} = 58.7$ Hz, α -CCH), 93.5 (d, $^2J_{PC} = 4.1$ Hz, CCH₃), 95.5 (d, $^2J_{PC} = 7.2$ Hz, CCH₃), 125.8 (s, CH^{Ph}), 126.7 (s, CH^{Ph}), 128.5 (s, CH^{Ph}), 129.2 (d, $^2J_{PC} = 3.3$ Hz, PfcCH), 130.0 (d, $^3J_{PC} = 4.8$ Hz, PhCH), 137.5 (s, C_{ipso}^{Ph}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 334 (M⁺, 100%), 269 ([M-Cp]⁺, 19%), 213 ([M-CpFe]⁺, 13%), 121 ([CpFe]⁺, 57%), 77 (Ph⁺, 18%), 56 (Fe⁺, 62%).

6.5.5.3 E-/Z-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-ferrocenylethen (107)



In einem 100-mL-Schlenkkolben werden 460 mg [(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]triphenylphosphoniumiodid (0,73 mmol = 1 eq) in 20 mL Diethylether suspendiert. Bei 0 °C werden über ein Septum 0,38 mL Phenyllithium (2,0 M; 0,76 mmol = 1,05 eq) zugetropft. Die nunmehr rote Suspension wird 10 min bei

dieser Temperatur gerührt und dann mit 155 mg Ferrocenaldehyd (0,73 mmol = 1 eq) in 5 mL Diethylether versetzt. Nach Rühren über Nacht hydrolysiert man die Suspension mit 20 mL Wasser, säuert mit 2 mL 2N HCl an und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des LM am HV wird das Rohprodukt über Aluminiumoxid chromatographiert, wobei das Produkt mit Hexan/Diethylether 10:1 eluiert wird.

Ausbeute: 166 mg (0,38 mmol) rotes Öl = 52% (*E/Z* = 3:2)

***E*-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-ferrocenylethen**

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.23 (s, 3 H, CCH₃), 2.25 (s, 3 H, CCH₃), 3.85 (d, ²J_{PH} = 36.7 Hz, 1 H, α-CH), 4.11 (s, 5 H, Cp), 4.12 (s, 5 H, Cp), 4.22 (m, 2 H, Cp^{subst}), 4.35 (m, 2 H, Cp^{subst}), 6.36 (dd, ³J_{HH} = 15.7 Hz, ³J_{PH} = 8.7 Hz, 1 H, PfcCH), 6.49 (dd, ³J_{HH} = 15.7 Hz, ⁴J_{PH} = 0.9 Hz, 1 H, FcCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -85.5 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 14.1 (s, C_CH₃), 17.1 (s, C_CH₃), 66.4 (s, Cp^{subst}), 68.6 (s, Cp^{subst}), 69.1 (s, Cp), 72.7 (s, Cp), 76.3 (d, ¹J_{PC} = 58.3 Hz, α-CH), 91.9 (d, ²J_{PC} = 4.6 Hz, C_CH₃), 95.0 (d, ¹J_{PC} = 56.5 Hz, α-C_CH), 96.7 (d, ²J_{PC} = 7.0 Hz, C_CH₃), 125.1 (d, ²J_{PC} = 16.0 Hz, PfcCH), 126.1 (d, ³J_{PC} = 15.4 Hz, FcCH) ppm.

***Z*-1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-2-ferrocenylethen**

¹H-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 2.06 (s, 3 H, CCH₃), 2.23 (s, 3 H, CCH₃), 3.83 (d, ²J_{PH} = 35.8 Hz, 1 H, α-CH), 4.09 (m, 2 H, Cp^{subst}), 4.06 (s, 5 H, Cp), 4.11 (s, 5 H, Cp), 4.17 (m, 2 H, Cp^{subst}), 6.02 (dd, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{PH} = 6.4 Hz, 1 H, PfcCH), 6.17 (dd, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ⁴J_{PH} = 0.9 Hz, 1 H, FcCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -75.3 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz in CDCl₃): δ = 14.5 (s, C_CH₃), 17.0 (s, C_CH₃), 66.1 (s, Cp^{subst}), 68.0 (s, Cp^{subst}), 69.1 (s, Cp), 72.5 (s, Cp), 77.1 (d, ¹J_{PC} = 60.3 Hz, α-CH),

Über ein Septum spritzt man nun bei 0 °C vorsichtig 5 mL Trifluoressigsäure zu 500 mg NaBH₄. Nach Abklingen der Gasentwicklung tropft man eine Lösung der alkoholischen Zwischenprodukte in 10 mL CH₂Cl₂ zu und lässt die Suspension über Nacht rühren. Am nächsten Tag wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet und das Reaktionsgemisch mit 2N NaOH basisch gestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das LM am HV entfernt. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgt säulenchromatographisch über eine längere mit Aluminiumoxid gepackte Säule. Man eluiert mit Hexan/Ether 5:1. Die kräftig gelbe Bande teilt sich erst spät auf. Die erste Fraktion enthält das einfach substituierte Pyridinderivat **112**, die zweite den P,N,P-Liganden **22b**.

Ausbeute (**22b**): 255 mg (0,45 mmol) rotes Öl = 23%

Ausbeute (**112**): 130 mg (0,32 mmol) rotes Öl = 8%

***rac*-/meso-2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (**22b**)**

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.11 (s, 12 H, CCH₃), 2.19 (s, 12 H, CCH₃), 3.68 (m, 8 H, CH₂), 3.73 (d, ²J_{PH} = 35.8 Hz, 4 H, α-CH), 4.14 (s, 20 H, Cp), 6.80 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, CHCHCH), 6.82 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, CHCHCH), 7.36 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, CHCHCH), 7.37 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = -75.3 (s), -75.2 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 13.9 (2 s, CCH₃), 17.1 (s, CCH₃), 39.4 (d, ²J_{PC} = 20.2 Hz, CH₂), 39.4 (d, ²J_{PC} = 20.1 Hz, CH₂), 72.2 (s, Cp), 76.0 (d, ¹J_{PC} = 58.2 Hz, α-CH), 93.8 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, CCH₃), 93.9 (d, ²J_{PC} = 4.8 Hz, CCH₃), 95.8 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, CCH₃), 95.9 (d, ²J_{PC} = 5.5 Hz, CCH₃), 96.0 (d, ¹J_{PC} = 57.6 Hz, α-CCH₂), 96.2 (d, ¹J_{PC} = 57.8 Hz, α-CCH₂), 119.3 (d, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, CHCHCH), 119.4 (d, ⁴J_{PC} = 2.1 Hz, CHCHCH), 136.5 (2 s, CHCHCH), 160.2 (s, CNC) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 567 (M⁺, 41%), 502 ([M-Cp]⁺, 100%).

2-Brom-6-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)hydroxymethyl]pyridin (111a)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.13 (s, 3 H, CCH_3), 2.19 (s, 3 H, CCH_3), 3.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1 H, OH), 3.72 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.9$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.22 (s, 5 H, Cp), 5.27 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1 H, HCOH), 7.21 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.39 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -86.1 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): δ = 14.5 (s, CCH_3), 16.7 (s, CCH_3), 72.1 (s, Cp), 73.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.3$ Hz, HCOH), 76.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.4$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, CCH_3), 96.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, CCH_3), 104.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.1$ Hz, $\alpha\text{-CCHOH}$), 119.1 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, CH), 126.5 (s, CH), 139.0 (s, CH), 140.5 (s, NCB r), 164.1 (s, N CCHOH) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensitat) = 417 (M^+ , 100%), 337 ($[\text{M-Br}]^+$, 91%), 272 ($[\text{M-Br-Cp}]^+$, 57%), 121 ($[\text{CpFe}]^+$, 19%).

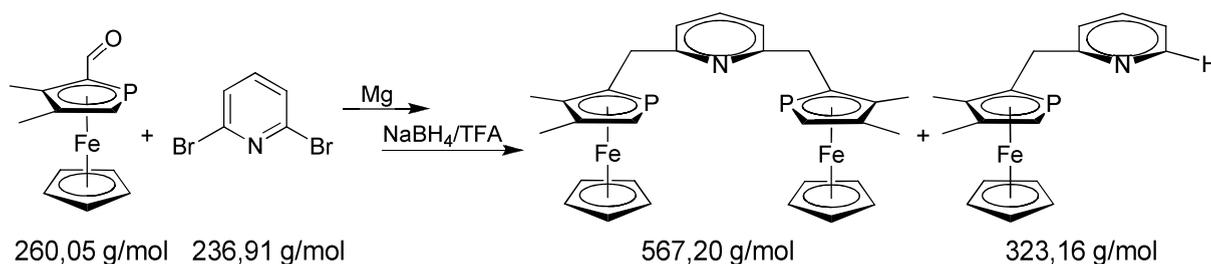
2-Brom-6-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (112)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.11 (s, 3 H, CCH_3), 2.20 (s, 3 H, CCH_3), 3.67 (m, 2 H, CH_2), 3.75 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.2$ Hz, 1 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.15 (s, 5 H, Cp), 6.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, CHCHCH), 7.38 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -75.4 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): δ = 13.8 (s, CCH_3), 17.0 (s, CCH_3), 38.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.5$ Hz, CH_2), 72.2 (s, Cp), 76.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.3$ Hz, $\alpha\text{-CH}$), 93.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, CCH_3), 95.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.1$ Hz, $\alpha\text{-CCH}_2$), 96.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, CCH_3), 120.9 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz, CH), 125.2 (s, CH), 138.5 (s, CH), 140.8 (s, NCB r), 162.9 (d, $^3J_{\text{PC}} = 1.2$ Hz, N CCH_2) ppm.

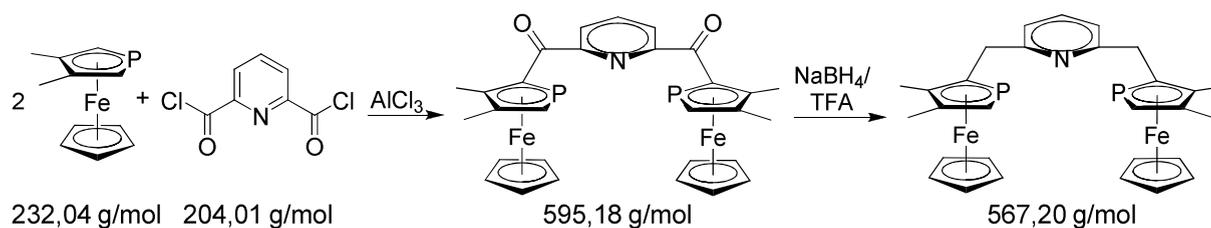
MS (FAB): m/z (Fragment, Intensitat) = 401 (M^+ , 100%), 245 ($[\text{PfcCH}_2]^+$, 35%).

Methode B: Grignard-Reaktion

Etwa 300 mg frisch gemörserte Magnesiumspäne (> 6 eq) werden gemeinsam mit 456 mg 2,6-Dibrompyridin (1,92 mmol = 1 eq) sekuriert. Kurz nach der Zugabe von 3 mL frisch destilliertem THF springt die Grignard-Reaktion ohne weitere Aktivierung an. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung erhitzt man die Reaktionsmischung noch 1 h unter Rückfluss, bevor man 1,00 g 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (3,85 mmol = 2 eq) in möglichst wenig THF (< 10 mL) durch ein Septum zutropft. Die Reaktionsmischung wird 1 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit einigen Tropfen Wasser hydrolysiert. Man fügt zunächst CH_2Cl_2 und dann mehr Wasser hinzu, trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 und trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 . Das Trockenmittel wird abfiltriert und das LM am HV entfernt. Die Reduktion der einfach und zweifach substituierten alkoholischen Zwischenprodukte erfolgt wie bei Methode A beschrieben. Bei der anschließenden Säulenchromatographie über Aluminiumoxid wird der P,N,P-Ligand **22b** mit Hexan/Ether 10:1 bis 5:1 eluiert. Mit Ether wurde ein Gemisch von **22b** und dem einfach substituierten und bereits von Kaulen beschriebenen P,N-Ligand **9a** aufgefangen.

Ausbeute (**22b**): 376 mg (0,66 mmol) rotes Öl = 34%

Ausbeute (**9a**): 107 mg (0,33 mmol) rotes Öl = 9%

Methode C: Friedel-Crafts-Acylierung

232 mg 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid (1,14 mmol = 1 eq) und 455 mg AlCl_3 (3,41 mmol = 3 eq) werden zusammen sekuriert und in 2 mL CH_2Cl_2 suspendiert. Zu dieser sich rosa färbenden Suspension tropft man eine Lösung von 528 mg 3,4-Dimethylphosphaferrocen (2,28 mmol = 2 eq) in 6 mL CH_2Cl_2 , wobei sich sofort dunkler Feststoff bildet. Nach Rühren über Nacht findet man eine grüne Suspension vor, die sich bei Hydrolyse mit 20 mL Wasser wieder rot färbt. Man trennt die Phasen, extrahiert die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 und trocknet die gesamte organische Phase über Na_2SO_4 . Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des LM am HV chromatographiert man den Rückstand über Aluminiumoxid. Die Dicarbonylverbindung **123b** lässt sich mit Ether eluieren.

Ausbeute (**123b**): 142 mg (0,24 mmol) rotes Pulver = 21%

rac-/meso-2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)carbonyl]pyridin (123b)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.26 (s, 6 H, CCH_3), 2.27 (s, 6 H, CCH_3), 2.52 (s, 6 H, CCH_3), 2.58 (s, 6 H, CCH_3), 4.09 (s, 10 H, Cp), 4.16 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.3$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.19 (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.1$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}$), 4.23 (s, 10 H, Cp), 7.95 (m, 6 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = -44.5 (s), -45.6 (s) ppm.

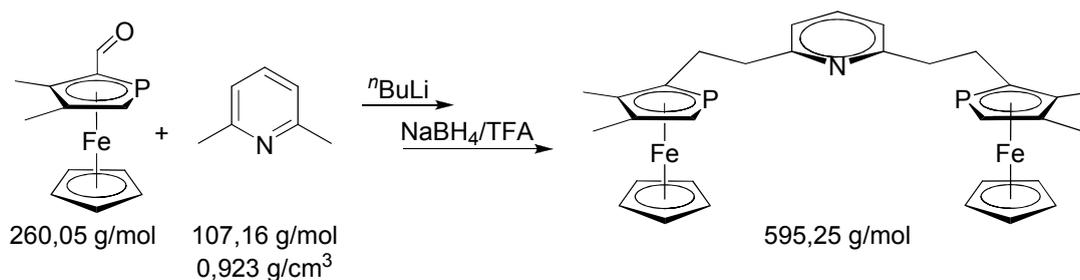
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz in CDCl_3): δ = 15.8 (s, CCH_3), 15.9 (s, CCH_3), 16.9 (s, CCH_3), 17.0 (s, CCH_3), 73.5 (s, Cp), 73.7 (s, Cp), 82.4–85.0, 95.3, 96.1, 99.7 (m bzw. 3 vt, Phospholyli-C-Atome), 123.7 (s, CHCHCH), 136.9 (s, CHCHCH), 137.3 (s, CHCHCH), 155.0 (s, CNC), 155.4 (s, CNC), 199.8 (m, CO), 200.8 (m, CO) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 595 (M^+ , 32%), 530 ($[M-CpFe]^+$, 100%), 121 ($[CpFe]^+$, 51%).

Die Reduktion der Dicarbonylverbindung **123b** erfolgt wie bei Methode A beschrieben. Vollständige Reduktion zu **22b** wird oft erst nach zweifacher Durchführung erreicht. Bei der anschließenden Säulenchromatographie über Aluminiumoxid wird der P,N,P-Ligand **22b** mit Hexan/Ether 5:1 als gelbe Bande eluiert. Die evtl. nachfolgende rosafarbene Bande enthält die Monocarbonylverbindung.

Ausbeute (**22b**): 58 mg (0,10 mmol) rotes Öl = 43%

6.5.6.2 *rac*-/*meso*-2,6-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyridin (**22c**)



Eine Lösung von 0,290 mL 2,6-Lutidin (2,50 mmol = 1 eq) in 5 mL Ether wird bei 0 °C mit 3,2 mL $n\text{BuLi}$ (1,6 M; 5,1 mmol = 2,02 eq) versetzt und 15 h refluxiert. Anschließend werden bei -78 °C 1,30 g 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-carbaldehyd (5,00 mmol = 2 eq) in 50 mL Ether zugegeben. Nachdem sich die Lösung wieder auf RT erwärmt hat, wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das LM am HV entfernt. An dieser Stelle sollte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR des Rohproduktes kein Signal für den Aldehyd zeigen. Ansonsten muss dieser säulenchromatographisch abgetrennt werden. Bei 0 °C werden nun vorsichtig 5 mL Trifluoressigsäure zu 500 mg NaBH_4 gespritzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird eine Lösung des alkoholischen Zwischenproduktes in 10 mL CH_2Cl_2 zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der gesamten organischen

Phase über Na₂SO₄ und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das LM am HV entfernt. Bei unvollständiger Reduktion des Alkohols (nach ³¹P{¹H}-NMR) muss die Reduktionsprozedur wiederholt werden. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch, wobei das Produkt mit Hexan/Ether 5:1 als gelbe Bande eluiert wird.

Ausbeute (**22c**): 317 mg (0,53 mmol) rotes Öl = 20%

rac-/meso-2,6-Bis-[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]pyridin (22c)

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.11 (br s, 12 H, CCH₃), 2.19 (s, 12 H, CCH₃), 2.50–2.66 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 2.83–2.94 (m, 8 H, PfcCH₂CH₂), 3.68 (d, ²J_{PH} = 36.0 Hz, 4 H, α-CH), 4.10 (s, 20 H, Cp), 6.90 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 4 H, CHCHCH), 7.45 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, CHCHCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = –78.6 (s) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz in CDCl₃): δ = 13.6 (s, CCH₃), 17.0 (s, CCH₃), 31.2 (d, ²J_{PC} = 18.8 Hz, PfcCH₂CH₂), 40.8 (br s, PfcCH₂CH₂), 72.0 (s, Cp), 75.3 (d, ¹J_{PC} = 58.0 Hz, α-CH), 93.2 (2 d, ²J_{PC} = 4.8/4.9 Hz, CCH₃), 95.5 (d, ²J_{PC} = 6.3 Hz, CCH₃), 99.2 (d, ¹J_{PC} = 59.2 Hz, α-CCH₂), 120.3 (br s, CHCHCH), 136.4 (br s, CHCHCH), 160.6 (br s, CNC) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 595 (M⁺, 100%), 530 ([M–Cp]⁺, 41%), 245 ([PfcCH₂]⁺, 86%).

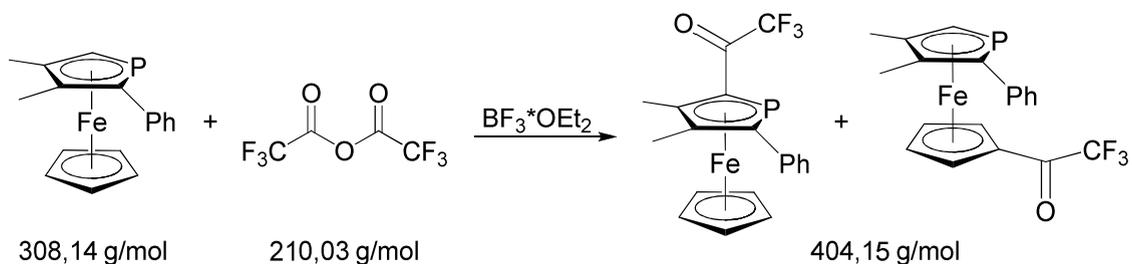
2-Methyl-6-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (114)

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 2.08 (s, 3 H, CCH₃), 2.18 (s, 3 H, CCH₃), 2.48–2.65 (m, 2 H, PfcCH₂CH₂), 2.54 (s, 3 H, CH₃), 2.80–2.93 (m, 2 H, PfcCH₂CH₂), 3.67 (d, ²J_{PH} = 36.0 Hz, 1 H, α-CH), 4.07 (s, 5 H, Cp), 6.88 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, CHCHCH), 6.96 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, CHCHCH), 7.44 (vt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1 H, CHCHCH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = –78.5 (s) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (Fragment, Intensität) = 351 (M^+ , 53%), 286 ($[M-Cp]^+$, 45%), 230 ($[M-CpFe]^+$, 25%), 121 ($[PfcCH_2]^+$, 100%).

6.5.6.3 2-Trifluoracetyl-3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen (109a) und 2-Phenyl-3,4-dimethyl-1'-trifluoracetylphosphaferrocen (121)



516 mg 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (1,67 mmol = 1 eq) werden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über ein Septum gibt man nacheinander 466 μ L Trifluoressigsäureanhydrid (3,35 mmol = 2 eq) und 374 μ L Bortrifluorid-Etherat (3,35 mmol = 2 eq) zu und lässt die Lösung 4 h bei RT rühren. Nach Hydrolyse der Reaktionsmischung mit 0,5 mL Wasser werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das LM am HV entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über Aluminiumoxid, wobei zunächst mit Hexan etwas Edukt und daraufhin mit Hexan/Ether 1:1 das Produkt als dunkelrot-violette Bande eluiert wird.

Ausbeute: 47 mg (0,12 mmol) rot-violetter Feststoff = 7%

2-Trifluoracetyl-3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen (109a)

1H -NMR (200 MHz in $CDCl_3$): δ = 2.34 (s, 3 H, CCH_3), 2.62 (s, 3 H, CCH_3), 4.31 (s, 5 H, Cp), 7.20–7.35 (m, 5 H, Ph) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz in $CDCl_3$): δ = -40.2 (q, $^4J_{PF} = 57.2$ Hz) ppm.

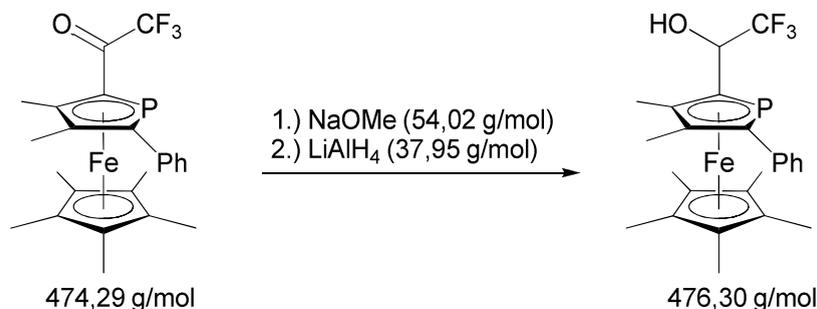
2-Phenyl-3,4-dimethyl-1'-trifluoracetylphosphaferrocen (121)

1H -NMR (200 MHz in $CDCl_3$): δ = 2.18 (s, 3 H, CCH_3), 2.20 (s, 3 H, CCH_3), 4.00 (d, $^2J_{PH} = 35.7$ Hz, 1 H, α -CH), 4.54 (m, 1 H, Cp), 4.71 (m, 1 H, Cp), 4.76 (m, 1 H, Cp), 5.13 (m, 1 H, Cp), 7.20–7.35 (m, 5 H, Ph) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -65.9$ (q, $^5J_{\text{PF}} = 4.3$ Hz) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 404 (M^+ , 100%).

6.5.6.4 2-(1-Hydroxy-2,2,2-trifluorethyl)-3,4-dimethyl-5-phenyl-1',2',3',4',5'-pentamethylphosphaferrocen (122)



44 mg NaOMe (0,82 mmol = 1 eq) wurden in 2 mL THF suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurden 387 mg 2-Trifluoracetyl-3,4-dimethyl-5-phenyl-1',2',3',4',5'-pentamethylphosphaferrocen (0,82 mmol = 1 eq) in 3 mL THF getropft. Die Mischung wurde auf RT kommen gelassen und dann noch 30 min gerührt. Nach Zugabe von 62 mg LiAlH_4 (1,63 mmol = 2 eq) wurde weitere 15 min gerührt, bevor die Reaktion mit etwas Wasser beendet wurde. Es wurde wässrig aufgearbeitet und das Rohprodukt über Aluminiumoxid gesäult, wobei das Produkt mit Diethylether eluiert wurde.

Ausbeute: 278 mg (0,58 mmol) rot-violetter Feststoff = 72%

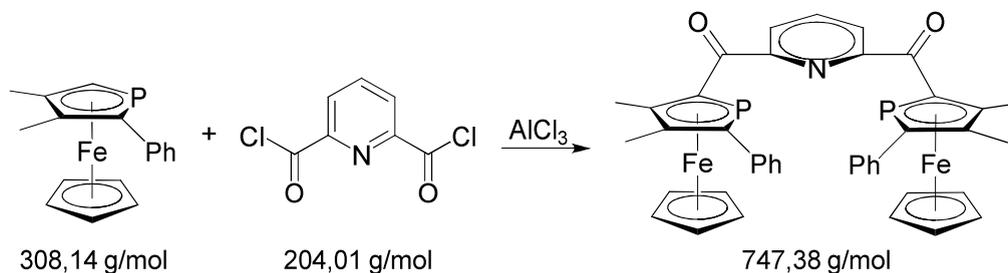
^1H -NMR (200 MHz in CDCl_3): $\delta = 1.72$ (s, 15 H, Cp*), 2.07 (br s, 3 H, CCH₃), 2.20 (m, 1 H, OH), 2.21 (s, 3 H, CCH₃), 4.55 (m, 1 H, HCOH), 7.21 (m, 3 H, Ph), 7.42 (m, 2 H, Ph) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): $\delta = -67.3$ (q, $^4J_{\text{PF}} = 11.2$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz in CDCl_3): $\delta = 10.0$ (s, Cp*-Me), 12.5 (q, $^5J_{\text{FC}} = 1.8$ Hz, CCH₃), 13.3 (s, CCH₃), 70.2 (dq, $^2J_{\text{FC}} = 31.6$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, HCOH), 83.0 (s, Cp*), 90.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, CCH₃), 91.3 (dq, $^1J_{\text{PC}} = 56.7$ Hz, $^3J_{\text{FC}} = 1.5$ Hz, α -CCHOH), 93.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.7$ Hz, CCH₃), 98.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 53.4$ Hz, α -C-Ph), 124.1 (q, $^1J_{\text{FC}} = 283.6$ Hz, CF₃), 125.6 (d, $^5J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz, CH^{Ph}), 127.6 (s, CH^{Ph}), 129.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.4$ Hz, CH^{Ph}), 139.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, C_{ipso}^{Ph}) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment, Intensität) = 476 (M^+ , 100%).

6.5.6.5 *rac*-/meso-2,6-Bis-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen-2-yl)-carbonyl]pyridin (123a)



304 mg 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (0,99 mmol = 2 eq) und 197 mg Aluminiumchlorid (1,48 mmol = 3 eq) werden zusammen eingewogen, sekuriert und in 2 mL CH_2Cl_2 suspendiert. Sogleich wird bei 0 °C eine Lösung von 101 mg 2,6-Pyridindicarbonyldichlorid (0,49 mmol = 1 eq) in 5 mL CH_2Cl_2 über ein Septum zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung verdunkelt. Man lässt über Nacht rühren, hydrolysiert mit 40 mL Wasser und extrahiert die wässrige Phase nach Phasentrennung mit CH_2Cl_2 . Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 und Abfiltrieren des Trockenmittels zieht man das Rohprodukt auf Aluminiumoxid auf und führt eine Säulenchromatographie durch. Das Produkt wird dabei mit reinem Ether eluiert.

Ausbeute: 80 mg (0,11 mmol) rotes Pulver = 22%

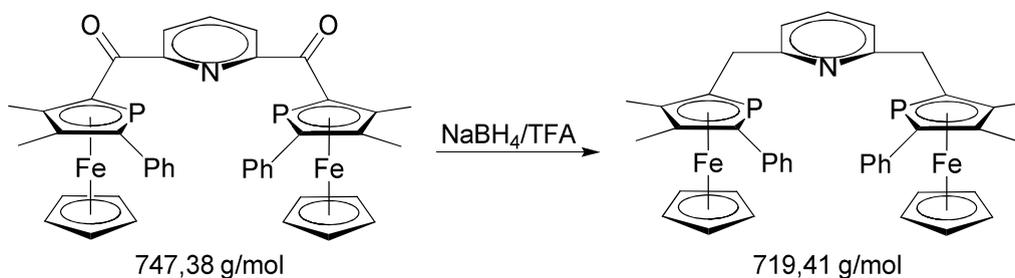
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.27 (s, 6 H, CCH_3), 2.28 (s, 6 H, CCH_3), 2.53 (s, 6 H, CCH_3), 2.65 (s, 6 H, CCH_3), 4.11 (s, 10 H, Cp), 4.19 (s, 10 H, Cp), 7.18 (m, 20 H, Ph), 8.01 (m, 6 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -38.8 (s), -34.0 (s) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 15.4 (s, CCH_3), 15.5 (s, CCH_3), 16.4 (s, CCH_3), 17.0 (s, CCH_3), 74.8 (s, Cp), 75.0 (s, Cp), 95.7, 96.4, 96.5, 97.4 (4 br s, Phospholyl-C-Atome), 104.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.2 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-C}$), 106.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 59.4 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-C}$), 124.0 (s, CHCHCH), 124.2 (s, CHCHCH), 137.3 (s, CHCHCH), 137.5 (s, CHCHCH), 154.9 (s, CNC), 155.0 (s, CNC), 199.8 (m, CO), 200.5 (m, CO) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 747 (M^+ , 3%), 682 ($[M-Cp]^+$, 4%), 307 ($[Ph-Pfc-H]^+$, 100%).

6.5.6.6 *rac-/meso-2,6-Bis-[(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl]pyridin (21a)*



Über ein Septum spritzt man bei 0 °C vorsichtig 5 mL Trifluoressigsäure zu 500 mg NaBH_4 . Nach Abklingen der Gasentwicklung tropft man eine Lösung von 144 mg *rac-/meso-2,6-Bis-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen-2-yl)carbonyl]pyridin* (0,19 mmol) in 5 mL CH_2Cl_2 zu und lässt die Suspension über Nacht rühren. Am nächsten Tag wird die Reaktion durch Zugabe von 20 mL Wasser beendet und das Reaktionsgemisch mit 2N NaOH basisch gestellt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Abfiltrieren des Trockenmittels wird das LM am HV entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt säulenchromatographisch über eine mit Aluminiumoxid gepackte Säule. Man eluiert das Produkt mit Hexan/Ether 5:1 als gelbe Bande. Die evtl. nachfolgende rosafarbene Bande enthält die Monocarbonylverbindung.

Ausbeute: 255 mg (0,45 mmol) rotes Öl = 36%

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 2.23 (s, 12 H, CCH_3), 2.28 (s, 12 H, CCH_3), 3.74 (m, 8 H, CH_2), 4.16 (s, 20 H, Cp), 6.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, CHCHCH), 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, CHCHCH), 7.24 (m, 20 H, Ph), 7.43 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = -63.2 (s), -63.2 (s) ppm.

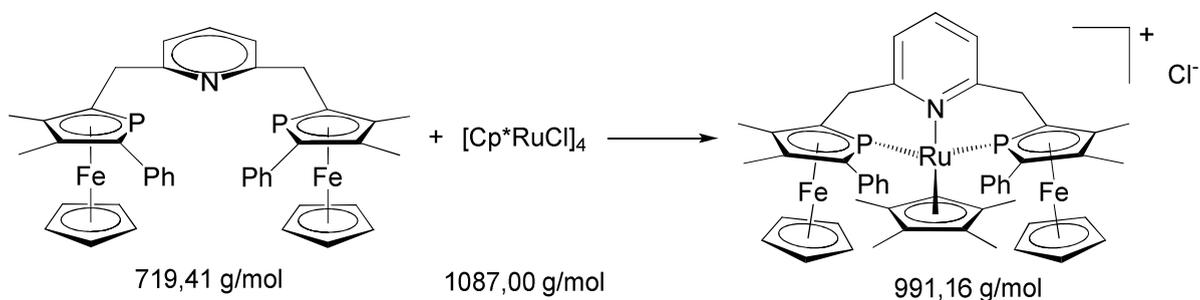
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in CDCl_3): δ = 14.6 (s, CCH_3), 14.7 (s, CCH_3), 15.7 (s, CCH_3), 38.8 (br s, CH_2), 73.7 (s, Cp), 92.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.0 \text{ Hz}$, CCH_3), 92.9 (d, $^2J_{\text{PC}} =$

3.4 Hz, $\underline{\text{CCH}_3}$), 95.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $\underline{\text{CCH}_3}$), 95.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.8$ Hz, $\underline{\text{CCH}_3}$), 98.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.1$ Hz, $\alpha\text{-}\underline{\text{CCH}_2}$), 119.8 (br s, $\text{CHCHCH}^{\text{Py}}$), 125.8 (s, CH^{Ph}), 127.6 (s, CH^{Ph}), 130.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, CH^{Ph}), 136.9 (br s, $\text{CHCHCH}^{\text{Py}}$), 140.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 17.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso}}^{\text{Ph}}$), 160.0 (br s, CNC) ppm. Das Signal für das zweite $\alpha\text{-C}$ ist nicht zu erkennen.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 719 (M^+ , 100%).

6.5.7 Komplexe der P,N,P-Liganden

6.5.7.1 [2,6-Bis-{(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl}pyridin]- (pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid (125aCl)



50 mg *rac/meso*-2,6-Bis-[(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl]pyridin (0,07 mmol = 4 eq) werden in 3 mL THF gelöst und zu einer Suspension von 19 mg $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0,02 mmol = 1 eq) in 2 mL THF gegeben. Man lässt 5 min rühren, entfernt das LM am HV und unterzieht den Rückstand einer Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid. Das Produkt wird mit THF/10% MeOH eluiert und vor Entfernen des LM am HV über Celite filtriert.

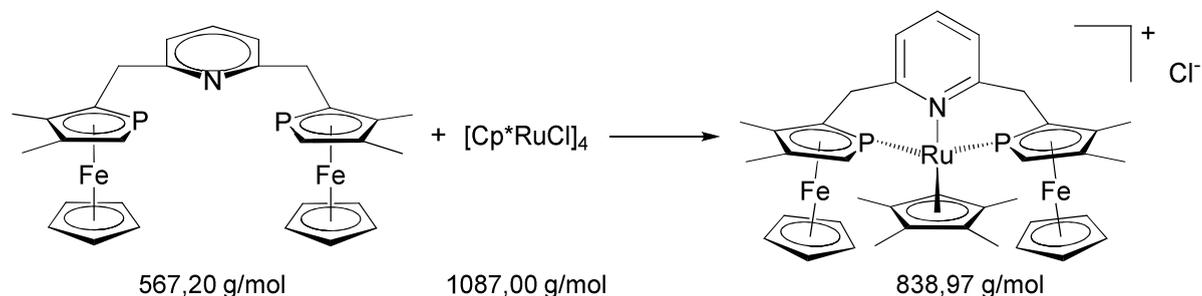
Ausbeute: 51 mg (0,05 mmol) orangefarbener Feststoff = 74%;
Diastereomerenverhältnis *rac/meso* \approx 2:1

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.56 (t, $^4J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, Cp^*), 1.74 (vt, $^4J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, Cp^*), 2.09, 2.28, 2.36, 2.40 (4 s, CH_3^{rac}), 2.46, 2.48 (2 s, $\text{CH}_3^{\text{meso}}$), 3.34 (s, Cp^{rac}), 3.70 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = \text{Hz}$, CH_2), 3.30–4.10 (m, CH_2), 4.10 (s, Cp^{meso}), 4.35 (s, Cp^{rac}), 6.50–7.85 (m, Py/Ph) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = 14.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.0$ Hz, *rac*), 15.0 (s, *meso*), 15.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 62.0$ Hz, *rac*) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 956 (M^+ , 100%).

6.5.7.2 [2,6-Bis-{(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl}pyridin](penta-methylcyclopentadienyl)ruthenium(II)-chlorid (125bCl)



32 mg *rac*-/*meso*-2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (0,056 mmol = 4 eq) werden in 3 mL THF gelöst und zu einer Suspension von 15 mg $[\text{Cp}^*\text{RuCl}]_4$ (0,014 mmol = 1 eq) in 2 mL THF gegeben. Man lässt 5 min rühren, entfernt das LM am HV und unterzieht den Rückstand einer Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid. Das Produkt wird von THF bis THF/5% MeOH eluiert.

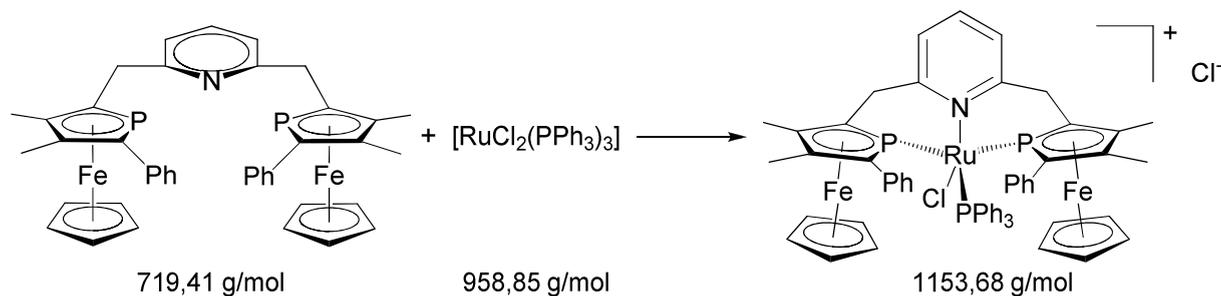
Ausbeute: 36 mg (0,04 mmol) orangefarbener Feststoff = 76%;
Diastereomerenverhältnis *rac*/*meso* \approx 2:1

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.88 (vt, $^4J_{\text{PH}} = 2.8$ Hz, Cp*), 2.04 (t, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$ Hz, Cp*), 1.98, 1.99, 2.06, 2.13, 2.22, 2.23 (6 s, CH₃), 3.05 (m, CH₂), 3.27 (s, Cp^{*rac*}), 3.29 (m, CH₂), 3.54 (m, CH₂), 3.76 (d, $^2J_{\text{PH}} = 27.9$ Hz, α -CH), 3.82 (d, $^2J_{\text{PH}} = 26.7$ Hz, α -CH), 4.18 (s, Cp^{*meso*}), 4.30 (s, Cp^{*rac*}), 4.31 (d, $^2J_{\text{PH}} = 26.6$ Hz, α -CH), 6.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CHCHCH), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CHCHCH), 6.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CHCHCH), 7.26 (vt, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CHCHCH), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CHCHCH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz in CDCl_3): δ = 16.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 88.3$ Hz, *rac*), 22.3 (s, *meso*), 25.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 88.3$ Hz, *rac*) ppm.

MS (FAB): m/z (Fragment, Intensität) = 804 (M^+ , 100%), 739 ($[\text{M}-\text{Cl}-\text{Cp}]^+$, 12%), 618 ($[\text{M}-\text{Cl}-2\text{Cp}-\text{Fe}]^+$, 38%).

6.5.7.3 [2,6-Bis-{(2-phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen-5-yl)methyl}pyridin]-chloro(triphenylphosphan)ruthenium(II)-chlorid (129aCl)



157 mg *rac*/*meso*-2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (0,22 mmol) werden in 3 mL THF gelöst und zu einer Lösung von 209 mg $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,22 mmol) in 2 mL THF getropft. Man erhält sogleich eine klare, rote Lösung, aus der sich das Produkt durch Zugabe von 40 mL Hexan ausfällen lässt. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit jeweils 20 mL Hexan gewaschen.

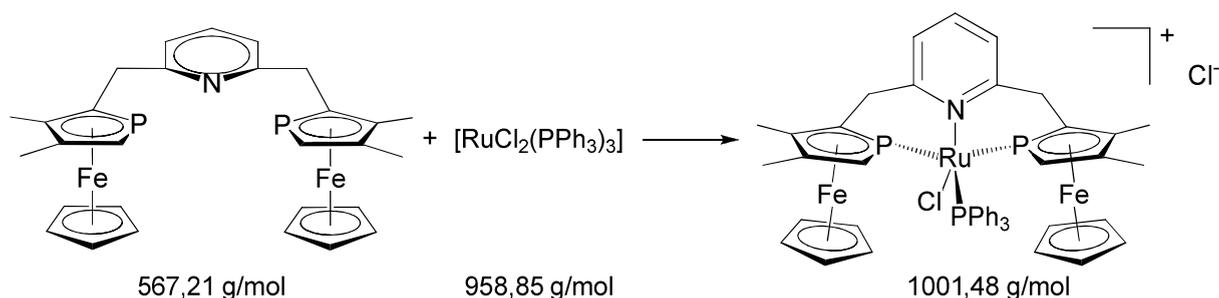
Ausbeute: quantitativ nach NMR, orangefarbener Feststoff; Diastereomerenverhältnis *rac*/*meso* \approx 4:1

¹H-NMR (200 MHz in CDCl₃): δ = 1.99 (s, CCH₃), 2.43 (s, CCH₃), 2.47 (s, CCH₃), 2.56 (s, CCH₃), 3.53 (m, CH₂), 3.72 (s, Cp^{*rac*}), 4.23 (s, Cp^{*meso*}), 4.26 (s, Cp^{*rac*}), 4.35 (m, CH₂), 5.95 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, Py), 6.55 (m, Py), 6.92–7.73 (m, PPh₃/Ph) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz in CDCl₃): δ = 16.4 (dd, ²J_{PP} = 60.6 Hz, ²J_{PP} = 35.3 Hz, PNP^{*rac*}), 24.4 (d, ²J_{PP} = 38.9 Hz, PNP^{*meso*}), 25.1 (dd, ²J_{PP} = 60.6 Hz, ²J_{PP} = 42.2 Hz, PNP^{*rac*}), 52.6 (t, ²J_{PP} = 38.9 Hz, PPh₃), 54.6 (dd, ²J_{PP} = 42.2 Hz, ²J_{PP} = 35.3 Hz, PPh₃) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 1118 (M⁺, 100%).

6.5.7.4 [2,6-Bis-{(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl}pyridin]chloro-(triphenylphosphan)ruthenium(II)-chlorid (129bCl)



69 mg *rac/meso*-2,6-Bis-[(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]pyridin (0,12 mmol) werden in 3 mL THF gelöst und zu einer Lösung von 117 mg $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,12 mmol) in 2 mL THF getropft. Man erhält sogleich eine klare, rote Lösung, aus der sich das Produkt durch Zugabe von 40 mL Hexan ausfällen lässt. Die überstehende Lösung wird abgenommen und der zurückbleibende Feststoff dreimal mit jeweils 20 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: quantitativ nach NMR, orangefarbener Feststoff; Diastereomerenverhältnis *rac/meso* \approx 2:1

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz in CDCl_3): δ = 1.94 (s, CCH_3), 2.00 (s, CCH_3), 2.16 (s, CCH_3), 2.17 (s, CCH_3), 2.48 (d, $^2J_{\text{PH}} = 30.8 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 2.63 (d, $^2J_{\text{PH}} = 29.7 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 2.97–3.29 (m, CH_2), 2.99 (d, $^2J_{\text{PH}} = 29.5 \text{ Hz}$, $\alpha\text{-CH}$), 3.24 (s, Cp^{rac}), 4.08 (s, Cp^{rac}), 4.14 (s, Cp^{meso}), 5.59 (m, CH_2), 5.92 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_2), 6.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, Py), 6.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, Py), 6.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, Py), 7.25–7.48 (m, PPh_3/Py), 7.43 (m, PPh_3), 7.81 (m, PPh_3), 7.98 (m, PPh_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz in CDCl_3): δ = 38.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 47.4 \text{ Hz}$, PNP^{meso}), 43.4 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 60.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 46.0 \text{ Hz}$, PNP^{rac}), 45.2 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 60.5 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 39.2 \text{ Hz}$, PNP^{rac}), 60.0 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 46.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PP}} = 39.2 \text{ Hz}$, PPh_3), 61.3 (t, $^2J_{\text{PP}} = 47.4 \text{ Hz}$, PPh_3) ppm.

MS (MALDI): m/z (Fragment) = 966 (M^+ , 100%).

6.6 Katalytische Anwendungen

6.6.1 Suzuki-Kreuzkupplung

In einem Schlenkkolben wurden *p*-Bromacetophenon (3,38 g = 17,0 mmol = 1,0 eq), Phenylboronsäure (3,11 g = 25,5 mmol = 1,5 eq) und Kaliumcarbonat (4,70 g = 34,0 mmol = 2,0 eq) eingewogen und sekuriert. Komplex **55** (2,0 mg = $1.7 \cdot 10^{-6}$ mmol = 0.01 mol-%) wurde in kristalliner Form zugefügt und die Suspension dann für 4 h in 30 mL Toluol unter Rückfluss erhitzt. Nach 2, 3 und 4 h wurden Proben entnommen und der Fortschritt der Reaktion anhand der Integrale der ^1H -NMR-Signale der Methylgruppen von *p*-Bromacetophenon und *p*-Phenylacetophenon verfolgt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid gereinigt.

6.6.2 Asymmetrische allylische Alkylierung

Die Palladium-Komplexe **96**PF₆ oder **98**PF₆ (10 mg = 0,016 mmol) und 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat (114 μL = 0,5 mmol) wurden in 5 mL THF suspendiert. NaH (24 mg = 1,0 mmol) und Dimethylmalonat (115 μL = 1,0 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst und die Lösung des resultierenden Natriummalonats zur Suspension des Komplexes gegeben. Die nunmehr rote Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Am nächsten Morgen wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 mL Eisessig beendet und das LM im HV entfernt. Der Rückstand wurde mit 40 mL Wasser versetzt und das Produkt mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mehrfach mit Wasser und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das LM wurde erneut am HV entfernt und der ölige, gelbe Rückstand durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid aufgereinigt. Das Alkylierungsprodukt **99** wurde mit Hexan/Diethylether 4:1 eluiert. Seine Konfiguration wurde durch Polarimetrie und Vergleich mit publizierten Daten^[179] ermittelt, die Enantiomerenüberschüsse wurden mittels chiraler HPLC (Kap. 6.2) bestimmt. Die NMR-Daten von **99** entsprechen den Literaturwerten.^[178]

6.7 Kristallstrukturdaten*Molybdän-Komplex 48*

Empirical formula	C ₂₀ H ₁₉ Fe Mo N ₂ O ₄ P	
Formula weight	534.13	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P2₁/n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.200(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 16.911(4) Å	$\beta = 98.84(2)^\circ$.
	<i>c</i> = 11.364(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2126.8(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.668 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.375 mm ⁻¹	
F(000)	1072	
Theta range for data collection	2.18 to 26.08°.	
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	
Reflections collected	19050	
Independent reflections	4170 [R(int) = 0.0748]	
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2831	
Completeness to theta = 26.08°	99.2%	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4170 / 0 / 265	
Goodness-of-fit on F ²	0.998	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0385, <i>wR</i> 2 = 0.0864	
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0549, <i>wR</i> 2 = 0.0891	
Largest diff. peak and hole	0.726 and -0.306 e.Å ⁻³	

Molybdän-Komplex 49

Empirical formula	C ₂₁ H ₂₁ Fe Mo N ₂ O ₄ P
Formula weight	548.16
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P2₁/n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 11.0112(8) Å $\alpha = 90^\circ$. <i>b</i> = 17.4908(16) Å $\beta = 95.089(9)^\circ$. <i>c</i> = 11.5612(8) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2217.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.642 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.321 mm ⁻¹
F(000)	1104
Theta range for data collection	2.12 to 25.90°.
Index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflections collected	15846
Independent reflections	4207 [R(int) = 0.0877]
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	2686
Completeness to theta = 25.90°	97.4%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4207 / 0 / 274
Goodness-of-fit on F ²	1.261
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0410, <i>wR</i> 2 = 0.0792
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0616, <i>wR</i> 2 = 0.0807
Largest diff. peak and hole	0.673 and -0.797 e.Å ⁻³

Ruthenium-Komplex [Cp*Ru(*meso*-**34**)]₂FeCl₄ · 2 CH₂Cl₂ · CHCl₃

Empirical formula	C ₇₇ H ₉₅ Cl ₁₁ Fe ₅ N ₄ P ₄ Ru ₂
Formula weight	2071.79
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 20.6545(12) Å <i>α</i> = 90°. <i>b</i> = 18.7192(12) Å <i>β</i> = 97.364(7)°. <i>c</i> = 23.3704(13) Å <i>γ</i> = 90°.
Volume	8961.3(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.536 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.556 mm ⁻¹
F(000)	4200
Theta range for data collection	1.99 to 26.10°.
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflections collected	127936
Independent reflections	17629 [R(int) = 0.2239]
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	4195
Completeness to theta = 26.10°	99.0%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17629 / 474 / 946
Goodness-of-fit on F ²	0.844
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0646, <i>wR</i> 2 = 0.1270
R indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.2142, <i>wR</i> 2 = 0.1373
Largest diff. peak and hole	1.919 and -0.816 e.Å ⁻³

Palladium-Komplex 55 · CH₂Cl₂

Empirical formula	C ₃₃ H ₄₀ Cl ₂ Fe ₂ I ₂ N ₄ P ₂ Pd ₂
Formula weight	1203.83
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 8.3285(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.302(11)^\circ$. $b = 11.3400(10) \text{ \AA}$ $\beta = 96.469(11)^\circ$. $c = 21.7835(19) \text{ \AA}$ $\gamma = 97.497(11)^\circ$.
Volume	2021.3(3) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.978 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.346 mm ⁻¹
F(000)	1160
Crystal size	0.52 x 0.49 x 0.32 mm ³
Theta range for data collection	2.52 to 25.00°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	26586
Independent reflections	6721 [R(int) = 0.0912]
Completeness to theta = 25.00°	94.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.342 and 0.238
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6721 / 6 / 427
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0528, wR2 = 0.1290
R indices (all data)	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1319
Largest diff. peak and hole	1.447 and -0.708 e.Å ⁻³

Ruthenium-Komplex [Cp*Ru(**36b**)₂FeCl₃] · CH₂Cl₂

Empirical formula	C ₄₃ H ₅₅ Cl ₅ Fe ₃ N ₄ P ₂ Ru
Formula weight	1135.72
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.6217(7) Å <i>α</i> = 90°. <i>b</i> = 30.3377(19) Å <i>β</i> = 97.290(8)°. <i>c</i> = 15.2301(9) Å <i>γ</i> = 90°.
Volume	4868.1(5) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.550 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.555 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	2312
Crystal size	0.28 x 0.28 x 0.25 mm ³
Theta range for data collection	1.90 to 25.00°.
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -36 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	35167
Independent reflections	8202 [<i>R</i> (int) = 0.0622]
Completeness to theta = 25.00°	95.7%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	8202 / 0 / 532
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.035
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0427, <i>wR</i> 2 = 0.0965
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0666, <i>wR</i> 2 = 0.0993
Largest diff. peak and hole	0.718 and -0.730 e.Å ⁻³

*Iridiumkomplex 95a*PF₆

Empirical formula	C ₂₅ H ₃₂ Cl F ₆ Fe Ir N ₂ P ₂
Formula weight	819.99
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$a = 12.9425(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$. $b = 11.4293(8)$ Å $\beta = 95.002(6)^\circ$. $c = 19.3059(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$.
Volume	2844.9(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.914 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.447 mm ⁻¹
F(000)	1600
Crystal size	0.52 x 0.50 x 0.33 mm ³
Theta range for data collection	2.07 to 25.00°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	25833
Independent reflections	4831 [R(int) = 0.0504]
Completeness to theta = 25.00°	96.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.099 and 0.047
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4831 / 0 / 350
Goodness-of-fit on F ²	1.063
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0725
R indices (all data)	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0763
Largest diff. peak and hole	1.065 and -0.792 e.Å ⁻³

Palladium-Komplex **97**BF₄ · 3 (CH₃)₂CO

Empirical formula	C ₆₉ H ₈₆ B Cl ₃ F ₄ Fe ₄ N ₈ O ₃ P ₄ Pd ₄
Formula weight	2041.50
Temperature	294(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	<i>P2</i> ₁ / <i>n</i>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.7190(7) Å <i>α</i> = 90°. <i>b</i> = 40.852(3) Å <i>β</i> = 90.774(7)°. <i>c</i> = 15.2655(8) Å <i>γ</i> = 90°.
Volume	7931.2(8) Å ³
<i>Z</i>	4
Density (calculated)	1.710 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.835 mm ⁻¹
<i>F</i> (000)	4080
Crystal size	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³
Theta range for data collection	2.00 to 26.14°.
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -50 ≤ <i>k</i> ≤ 50, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	114385
Independent reflections	15616 [<i>R</i> (int) = 0.0997]
Completeness to theta = 26.14°	98.8%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	15616 / 0 / 826
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.086
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0446, <i>wR</i> 2 = 0.0850
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.1059, <i>wR</i> 2 = 0.0879
Largest diff. peak and hole	0.895 and -0.577 e.Å ⁻³

7 Literaturverzeichnis

- [1] Positionspapier von DECHEMA, GDCh, DBG, DGMK, VDI-GVC und VCI, "Energieversorgung der Zukunft – der Beitrag der Chemie –" **2007**.
- [2] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807.
- [3] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352.
- [4] Thieme Chemistry (Hrsg.), in *RÖMPP Online - Version 3.3.*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart **2008**.
- [5] B. Cornils, W. A. Herrmann, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed. (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [6] W. S. Knowles, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Eds.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 23.
- [7] P. Ahlberg, in *Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2001*, The Royal Swedish Academy of Sciences **2001**.
- [8] H.-U. Blaser, R. Hanreich, H.-D. Schneider, F. Spindler, B. Steinacher, in *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale* (Eds.: H.-U. Blaser, E. Schmidt), Wiley-VCH, Weinheim **2004**, 55.
- [9] B. Goldfuss, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 4508.
- [10] B. M. Trost, C. Lee, in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, 2nd ed. (Ed.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York **2000**, 593.
- [11] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.
- [12] C. Ganter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3541.
- [13] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 15.
- [14] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619.
- [15] C. Ganter, in *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis, Vol. 1* (Ed.: A. Börner), Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 393.
- [16] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 853.
- [17] D. Carmichael, F. Mathey, *Top. Curr. Chem.* **2002**, 220, 27.
- [18] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 2607.
- [19] A. Klys, J. Zakrzewski, A. Rybarczyk-Pirekb, T. A. Olszab, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 533.
- [20] A. Klys, J. Zakrzewski, L. Jerzykiewicz, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 3343.
- [21] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4168.
- [22] S. Qiao, D. A. Hoic, G. C. Fu, *Organometallics* **1997**, 17, 773.
- [23] Y. Cabon, D. Carmichael, X.-F. L. Goff, *Organometallics* **2009**, 28, 370.
- [24] D. Carmichael, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2004**, 1144.

- [25] D. Carmichael, G. Goldet, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, M. Stankevič, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5492.
- [26] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870.
- [27] K. Tanaka, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8177.
- [28] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3913.
- [29] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444.
- [30] R. Shintani, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3695.
- [31] C. Ganter, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1163.
- [32] R. Shintani, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3699.
- [33] R. Shintani, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10778.
- [34] R. Shintani, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4216.
- [35] C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4534.
- [36] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899.
- [37] M. Melaimi, F. Mathey, P. L. Floch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *640*, 197.
- [38] F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1.
- [39] P. L. Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627.
- [40] L. Mercks, G. Labat, A. Neels, A. Ehlers, M. Albrecht, *Organometallics* **2006**, *25*, 5648.
- [41] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Organometallics* **2008**, *27*, 3410.
- [42] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342.
- [43] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3046.
- [44] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [45] A. J. Arduengo, III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
- [46] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.
- [47] R. W. Alder, P. R. Allen, M. Murray, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211.
- [48] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [49] R. A. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202.
- [50] S. Leuthäuser, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7195.
- [51] K. Denk, P. Sirsch, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 219.
- [52] E. L. Rosen, M. D. Sanderson, S. Saravanakumar, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 5774.

- [53] D. Martin, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1728.
- [54] J. D. Masuda, D. Martin, C. Lyon-Saunier, A. Baceiredo, H. Gornitzka, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 178.
- [55] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1119.
- [56] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402.
- [57] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851.
- [58] V. Lavallo, Y. Ishida, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6804.
- [59] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166.
- [60] S.-y. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1157.
- [61] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3146.
- [62] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [63] L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407.
- [64] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880.
- [65] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, *26*, 6042.
- [66] A. Kausamo, H. M. Tuononen, K. E. Krahulic, R. Roesler, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1145.
- [67] M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601.
- [68] M. Baya, B. Eguillor, M. A. Esteruelas, M. Oliván, E. Oñate, *Organometallics* **2007**, *26*, 6556.
- [69] C. E. Ellul, M. F. Mahon, O. Saker, M. K. Whittlesey, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6459.
- [70] U. J. Scheele, S. Dechert, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5112.
- [71] R. A. Diggle, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 617.
- [72] R. A. Diggle, A. A. Kennedy, S. A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2008**, *27*, 938.
- [73] Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics* **2007**, *26*, 6581.
- [74] A. A. Danopoulos, D. Pugh, J. A. Wright, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9911.
- [75] C. C. Scarborough, B. V. Popp, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6143.
- [76] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. v. Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882.
- [77] M. Stender, A. D. Phillips, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5314.

- [78] J. M. Hayes, M. Viciano, E. Peris, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2007**, *26*, 6170.
- [79] D. S. McGuinness, K. J. Cavell, B. F. Yates, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317.
- [80] S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4452.
- [81] J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298.
- [82] A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834.
- [83] F. Bonnette, T. Kato, M. Destarac, G. Mignani, F. P. Cossío, A. Baceiredo, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8786.
- [84] M. C. Perry, K. Burgess, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 951.
- [85] S. Roland, P. Mangeney, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *15*, 191.
- [86] E. P. Kündig, T. M. Seidel, Y.-x. Jia, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8636.
- [87] X. Luan, R. Mariz, M. Gatti, C. Costabile, A. Poater, L. Cavallo, A. Linden, R. Dorta, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6848.
- [88] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497.
- [89] A. Pfaltz, W. J. Drury III, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 5723.
- [90] D. Amoroso, T. W. Graham, R. Guo, C.-W. Tsang, K. Abdur-Rashid, *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 15.
- [91] G. Chelucci, G. Orrù, G. A. Pinna, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 9471.
- [92] R. G. Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836.
- [93] T. J. Colacot, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3101.
- [94] M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 379.
- [95] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621.
- [96] L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochemistry* **2004**, *43*, 1401.
- [97] M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115.
- [98] D. Pun, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6047.
- [99] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445.
- [100] M. Hirotsu, P. P. Fontaine, P. Y. Zavalij, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12690.
- [101] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527.
- [102] F. Akagi, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8934.
- [103] Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
- [104] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [105] M. Hölscher, M. H. G. Prechtel, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6636.

- [106] M. H. G. Pechtl, M. Hölscher, Y. Ben-David, N. Theyssen, R. Loschen, D. Milstein, W. Leitner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2319.
- [107] A. J. Toner, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, X. Sava, F. Mathey, P. L. Floch, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3034.
- [108] C. Müller, E. A. Pidko, M. Lutz, A. L. Spek, D. Vogt, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8803.
- [109] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996.
- [110] U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder, A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 5415.
- [111] A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli, *Organometallics* **1997**, *16*, 255.
- [112] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1031.
- [113] U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 3496.
- [114] P. E. Blöchl, A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 4125.
- [115] U. Burckhardt, D. Drommi, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 183.
- [116] A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Köllner, G. Pioda, R. Schneider, A. Schnyder, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1531.
- [117] G. Pioda, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3903.
- [118] F. Visentin, A. Togni, *Organometallics* **2007**, *26*, 3746.
- [119] H. Seo, H.-j. Park, B. Y. Kim, J. H. Lee, S. U. Son, Y. K. Chung, *Organometallics* **2003**, *22*, 618.
- [120] S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4745.
- [121] Y. Schrodi, R. L. Pederson, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 45.
- [122] E. Bappert, G. Helmchen, *Synlett* **2004**, 1789.
- [123] S. Nanchen, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1559.
- [124] J. Zhong, J.-H. Xie, A.-E. Wang, W. Zhang, Q.-L. Zhou, *Synlett* **2006**, 1193.
- [125] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith, *Organometallics* **2007**, *26*, 253.
- [126] C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 582.
- [127] H. Willms, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2006**.
- [128] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2719.
- [129] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1771.
- [130] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 45.
- [131] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256.
- [132] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177.

- [133] S. O. Agustsson, C. Hu, U. Englert, T. Marx, L. Wesemann, C. Ganter, *Organometallics* **2002**, *21*, 2993.
- [134] M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. Dalton* **1977**, 1272.
- [135] O. Scheidsteger, G. Huttner, V. Bejenke, W. Gartzke, *Z. Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1598.
- [136] J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 89.
- [137] C.-Y. Liu, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, S.-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055.
- [138] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551.
- [139] P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press Inc., London **1975**.
- [140] R. Loschen, C. Loschen, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 553.
- [141] O. Stelzer, E. Unger, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1246.
- [142] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1.
- [143] C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862.
- [144] L. Brassat, Dissertation, RWTH (Aachen), **1997**.
- [145] L. Jekki, C. Pala, B. Calmuschi, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 745.
- [146] C. Kaulen, C. Pala, C. Hu, C. Ganter, *Organometallics* **2001**, *20*, 1614.
- [147] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49.
- [148] J. Huang, L. Jafarpour, A. C. Hillier, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2001**, *20*, 2878.
- [149] W. Baratta, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *Organometallics* **2002**, *21*, 2101.
- [150] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [151] E. Becker, V. Stingl, K. Mereiter, K. Kirchner, *Organometallics* **2006**, *25*, 4166.
- [152] P. L. Chiu, H. M. Lee, *Organometallics* **2005**, *24*, 1692.
- [153] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2004**, *23*, 2479.
- [154] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3159.
- [155] X. Sava, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 807.
- [156] A.-E. Wang, J. Zhong, J.-H. Xie, K. Li, Q.-L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*.
- [157] J.-C. Shi, P.-Y. Yang, Q. Tong, Y. Wu, Y. Peng, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *259*, 7.
- [158] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4435.

- [159] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550.
- [160] J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6634.
- [161] C. Dubs, A. Inagaki, M. Akita, *Chem. Commun.* **2004**, 2760.
- [162] C. Dubs, T. Yamamoto, A. Inagaki, M. Akita, *Organometallics* **2006**, *26*, 1344.
- [163] N. Almirante, A. Cerri, G. Fedrizzi, G. Marazzi, M. Santagostino, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 3287.
- [164] T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1994**.
- [165] B. Deschamps, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *548*, 17.
- [166] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York **1999**.
- [167] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2148.
- [168] M. A. Jalil, S. Fujinami, H. Senda, H. Nishikawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1655.
- [169] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, S. Cunksis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 675.
- [170] M. Bassetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4473.
- [171] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5118.
- [172] S. L. Dabb, B. A. Messerle, M. K. Smith, A. C. Willis, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3034.
- [173] A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33.
- [174] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887.
- [175] L. Dahlenburg, R. Götz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 888.
- [176] G. E. Herberich, B. Ganter, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 100.
- [177] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2129.
- [178] M. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 663.
- [179] P. v. Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
- [180] U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 155.
- [181] C. Kaulen, Dissertation, RWTH (Aachen), **1999**.
- [182] S. v. Zutphen, G. Mora, V. J. Margarit, X. F. L. Goff, D. Carmichael, P. L. Floch, *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 1734.
- [183] C. Gers, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität (Düsseldorf), **2008**.
- [184] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259.
- [185] D. Carmichael, L. Ricard, N. Seeboth, J. M. Brown, T. D. W. Claridge, B. Odell, *Dalton Transactions* **2005**, 2173.

- [186] S. Bellemin-Laponnaz, K. S. Coleman, P. Dierkes, J.-P. Masson, J. A. Osborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1645.
- [187] M. Kawatsura, J. F. Hartwig, *Organometallics* **2001**, *20*, 1960.
- [188] F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *263*, 55.
- [189] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2002**, 2976.
- [190] J. Holeček, K. Handlíř, *Transition Metal Chemistry* **1983**, *8*, 252.
- [191] A. J. Mancuso, D. S. Brownfain, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4148.
- [192] G. W. Gribble, W. J. Kelly, S. E. Emery, *Synthesis* **1978**, 763.
- [193] M. H. G. Pechtl, Y. Ben-David, D. Giunta, S. Busch, Y. Taniguchi, W. Wisniewski, H. Görls, R. J. Mynott, N. Theyssen, D. Milstein, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1539.
- [194] J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 4026.
- [195] G. Jia, H. M. Lee, I. D. Williams, C. P. Lau, Y. Chen, *Organometallics* **1997**, *16*, 3941.
- [196] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1698.
- [197] J. M. O'Connor, in *Science of Synthesis* **2001**, 679.
- [198] J. M. O'Connor, in *Science of Synthesis* **2001**, 635.
- [199] J. M. O'Connor, in *Science of Synthesis* **2001**, 687.
- [200] W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585.
- [201] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3* (Ed.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1981**, 1904.
- [202] D. R. Coulson, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 121.
- [203] K. Itoh, F. Ueda, K. Hirai, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1977**, 877.
- [204] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3* (Ed.: G. Brauer), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1981**, 1884.
- [205] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 237.
- [206] J. P. Genêt, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallard, X. Pfister, M. C. C. d. Andrade, J. A. Laffitte, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 665.

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt habe und dass ich diese in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Fakultät eingereicht habe. Ich habe bislang keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.