



**CHIRALE PHOSPHA-FERROCENDERIVATE:  
SYNTHESEN UND ANWENDUNG IN KOORDINATIONSCHEMIE  
UND KATALYSE**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

VORGELEGT VON

**JULIA FAßBENDER**

AUS HILDEN

DÜSSELDORF, MAI 2011

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: PD Dr. K. Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2011

Diese Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis Januar 2008 und von April 2009 bis Mai 2011 am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Abteilung für Metallorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter durchgeführt.

*Für Finlay und Stefan*

## Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Christian Ganter für die interessanten Themenstellungen, seiner permanenten Gesprächsbereitschaft sowie für das angenehme Arbeitsklima.

PD Dr. Klaus Schaper danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Meinen Arbeitskollegen Sebastian Appel, Dagmar Biercher, Markus Braun, Dr. Stefan Faßbender, Dr. Maria Georgiou, Björn Hildebrandt, Markus Jonek, Philipp Koch, Dr. Monika Lindner, Dr. Rebekka Loschen, Abdelaziz Makhloufi, Gamall Makhloufi, Christoph Müller, Julia Nickel, Verena Schnitzler, Jessica Vreuls und Dr. Holger Willms gilt mein Dank für das angenehme und unkomplizierte Arbeitsklima und die ständige Hilfsbereitschaft.

Bei Dagmar Biercher und Dorothea Grunewald bedanke ich mich für die Synthesen von 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen oder ähnlichen PFC-Derivate und für viele kleine Hilfeleistungen.

Den Mitarbeitern der Analyseabteilungen (besonders Herrn Peter Behm, Herrn Ralf Bürgel und Herrn Dr. Peter Tommes) danke ich für die Aufnahme der Spektren und Durchführung der Analysen.

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

Allen Mitarbeitern des Institutes danke ich für die freundliche Atmosphäre.

Ganz besonders danke ich meiner Familie: Stefan, Finlay, meinen Eltern und meinen Geschwistern dafür, dass es sie gibt und sie immer für mich da sind.

**Abkürzungsverzeichnis**

AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
Ar	Arylgruppe
br	breit
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
dd(d)	Dublett von Dubletts (von Dubletts)
de	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethylgruppe
Ether	Diethylether
FAB	Fast Atom Bombardment
HPLC	High Performance (Pressure) Liquid Chromatography
HV	Hochvakuum
HWE	Horner-Wandsworth-Emons
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Metall
m	Multiplett
M <sup>+</sup>	Molpeak
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methylgruppe
Min.	Minute(n)

---

MS	Massenspektrum
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PFc	(3,4-Dimethyl-)phosphaferrocen(-2-ylgruppe)
Ph	Phenyl
PhLi	Phenyllithium
q	Quartett
R	beliebiger Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
<sup>t</sup> Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
ÜZ	Übergangszustand
UV	Ultraviolett
vt	virtuelles Triplett
X <sup>-</sup>	Anion
Z	Substituent

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung .....</b>	<b>6</b>
2.1	Phosphole: Bausteine der Phosphaferrocene .....	6
2.2	Phosphaferrocen allgemein .....	9
2.2.1	Synthesen.....	9
2.2.2	Funktionalisierung.....	11
2.2.3	Phosphaferrocen als Ligand .....	14
2.3	Phosphaferrocen in der enantioselektiven Katalyse .....	17
2.4	P,N-Chelatliganden .....	20
2.4.1	Allgemeines (Elektronische und Sterische Differenzierung).....	20
2.4.2	Pyrazolsubstituierte Phosphinoferrocene und Phosphaferrocene und deren Einsatz in der asymmetrischen Katalyse.....	23
2.5	Zielsetzung .....	29
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>30</b>
3.1	Additionsversuche mit 2-Vinyl-3,4-dimethylphosphaferrocen ( <b>11</b> ).....	30
3.1.1	Koordinationsversuche verschiedener PFc-Derivate an CuCl.....	35
3.1.2	Synthese und Reaktionen von 2-Brom-1-(3,4-dimethyl-phosphaferrocen-2-yl)-ethen ( <b>18</b> ).....	42
3.2	Pyrazolsubstituierte Phosphaferrocene .....	52
3.2.1	Mögliche PFc- sowie Pyrazolausgangsverbindungen .....	53
3.2.2	Synthese der P,N-Liganden .....	58
3.2.3	Koordination der P,N-Liganden an Palladium.....	61
3.2.4	Anwendung der neuen P,N-Liganden in der enantioselektiven Katalyse: Asymmetrische allylische Alkylierung.....	66
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>74</b>
<b>5</b>	<b>Summary .....</b>	<b>79</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>83</b>

6.1	Allgemeine Arbeitstechnik .....	83
6.2	Analytik.....	83
6.3	Chemikalien.....	84
6.4	Synthesen und spektroskopische Daten .....	85
6.4.1	Reaktionen mit Vinyl-PFc ( <b>11</b> ).....	85
6.4.1.1	Tri-1-(2-3,4-dimethylphosphaferrocen-2-ylethyl)boran ( <b>16</b> ) .....	85
6.4.1.2	1-3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylethan-2-ol ( <b>17</b> ).....	86
6.4.1.3	1-3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylethan-1-ol ( <b>17a</b> ).....	87
6.4.1.4	Phosphaferrocenkupfer-Komplexe .....	88
6.4.2	Synthese und Reaktionen einer alternativen Vinylverbindung .....	89
6.4.2.1	2-Brom-1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethen ( <b>18</b> ).....	89
6.4.2.2	3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylacetylen ( <b>19</b> ) .....	90
6.4.2.3	3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl(benzoyl)acetylen ( <b>22b</b> ) .....	91
6.4.2.4	3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl(trimethylsilyl)acetylen ( <b>23</b> ).....	92
6.4.3	Koordination von PFc-C≡C-R an Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> .....	93
6.4.3.1	Umsetzung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylacetylen 19 mit Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> zu ( <b>20</b> ).....	93
6.4.3.2	Darstellung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl(trimethylsilyl)acetylen- Co <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> ( <b>24</b> ).....	94
6.4.4	Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner PFc-Derivate.....	95
6.4.4.1	1-Carboxy-(-)-menthyl-(3,4-dimethyl)phosphol ( <b>6</b> ).....	95
6.4.4.2	2-Carboxy-(-)-menthyl-3,4-dimethylphosphaferrocen ( <b>25</b> ) .....	96
6.4.4.3	2-Carboxy-(-)-menthylphospholid ( <b>7</b> ).....	97
6.4.4.4	2-Carboxy-(-)-menthyl-3,4-dimethylphosphaferrocen* ( <b>34</b> ).....	97
6.4.4.5	Enantiomerenreines 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen* ( <b>36</b> ).....	99
6.4.5	Synthese der P,N-Liganden .....	101
6.4.5.1	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-3,5-diphenyl-pyrazol ( <b>30</b> ).....	101
6.4.5.2	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen* -2-yl)methyl]-pyrazol ( <b>39</b> ) .....	102
6.4.5.3	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen* -2-yl)methyl]-3,5-dimethyl-pyrazol ( <b>41</b> ) .....	103
6.4.5.4	1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen* -2-yl)methyl]-3,5-diphenyl-pyrazol ( <b>43</b> ).....	105

6.4.5.5	1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -2-yl)methyl] pyrazol ( <b>47</b> ) .....	106
6.4.5.6	1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol ( <b>49</b> ).....	107
6.4.5.7	1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol ( <b>51</b> ).....	109
6.4.6	Koordination an Pd(II) .....	111
6.4.6.1	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)methyl]-pyrazol- KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>40</b> ) .....	111
6.4.6.2	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)methyl]-3,5- dimethylpyrazol-KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>42</b> ) .....	112
6.4.6.3	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol- KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>44</b> ) .....	113
6.4.6.4	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)me-thyl]pyrazol- KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>48</b> ) .....	114
6.4.6.5	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)me-thyl]-3,5- dimethylpyrazol-KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>50</b> ) .....	115
6.4.6.6	$\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen <sup>*</sup> -KP-2-yl)me-thyl]-3,5- diphenylpyrazol-KN]palladium(II)-hexafluorophosphat ( <b>52</b> ) .....	116
6.4.7	Katalytische Anwendung.....	117
6.4.7.1	Asymmetrische allylische Alkylierung .....	117
6.5	Kristallstrukturdaten .....	118
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>123</b>

## 1 Einleitung

In der heutigen Zeit ist der Einsatz von Katalysatoren kaum noch wegzudenken. Über 80% aller chemischen Erzeugnisse werden mit Hilfe katalytischer Prozesse hergestellt. Durch deren Optimierung kann der Energie- und Ressourcenaufwand entscheidend verringert werden.<sup>[1,2]</sup> „Die Erforschung und der Einsatz von Katalysatoren ist der Königsweg dazu, die Chemie umweltschonender, energiesparender und vielfältiger werden zu lassen.“<sup>[1]</sup>

Chemische Reaktionen können mit Hilfe von Katalysatoren in ihrer Geschwindigkeit oder ihrem Verlauf beeinflusst werden. Der Katalysator geht dabei unverändert aus der Reaktion hervor und kann den Katalysezyklus mehrfach durchlaufen. Daher reicht oft eine kleine Menge an Katalysator aus, um eine große Menge an Substrat umzusetzen.

Damit ein Katalysator wirken kann, muss er in das Reaktionsgeschehen eingreifen. Eine katalysierte Reaktion verläuft also auf einem anderen Weg als die unkatalysierte Reaktion. Der Katalysator eröffnet einen neuen Weg für den Ablauf der Reaktion, bei der die Aktivierungsenergie durch Ausbildung energieärmerer Zwischenstufen herabgesetzt wird und dadurch in der Regel auch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird.

Bei der homogenen Katalyse befinden sich Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase, bei der heterogenen Katalyse liegen sie in einem Zwei-Phasensystem in verschiedenen Phasen vor. Heterogene Katalysatoren sind meist Feststoffe mit sehr großer Oberfläche, an die Reaktanden adsorbiert werden, welche dann durch Schwächung oder Aufbrechen bestimmter Bindungen miteinander reagieren können. Bei homogenen Katalysatoren handelt es sich größtenteils um Metallkomplexe mit einem katalytisch aktiven Metallzentrum<sup>[3]</sup> und Liganden, die durch sterische und elektronische Eigenschaften Einfluss auf die Selektivität und Aktivität des Katalysators nehmen.<sup>[4]</sup> Bei Einsatz chiraler Liganden ist es möglich, asymmetrische Katalyse durchzuführen, also chemische Reaktionen nicht nur zu

---

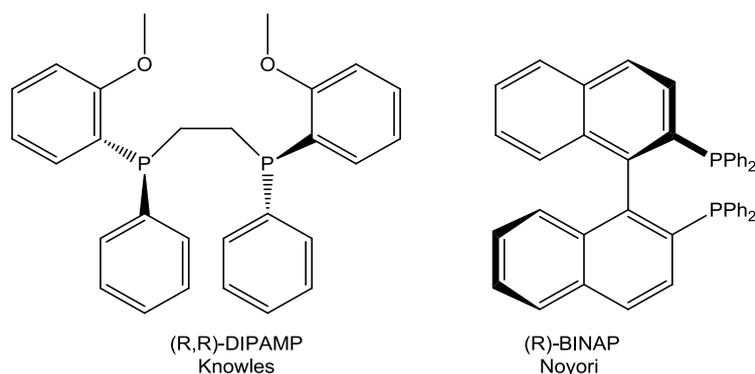
<sup>i</sup> Zitat IG BCE Industriegewerkschaft Bergbau, Chemie, Energie.

ermöglichen und zu beschleunigen, sondern auch so zu beeinflussen, dass die Bildung eines von zwei enantiomeren Produkten begünstigt wird oder sogar selektiv enantiomerenreine Verbindungen erhalten werden. Genauer gesagt kann ein prochirales Substrat an freien Koordinationsstellen eines chiralen Katalysatorkomplexes in zwei unterschiedlichen Orientierungen gebunden werden. Diese zueinander diastereomeren Komplexe zeigen unterschiedliche Stabilität und Reaktivität, so dass bestenfalls nur ein Isomer weiter reagiert. Die Vergangenheit hat immer wieder gezeigt, dass jedes Enantiomer einer chiralen Verbindung unterschiedliche biologische Wirkung besitzen kann (molekulare Erkennung, „Schlüssel-Schloß-Prinzip“)<sup>[5]</sup>, so dass viele biologisch wirksame Substanzen wie Pharmaka oder Pestizide nur noch enantiomerenrein auf den Markt gebracht wurden.<sup>[6]</sup> Die stetige Nachfrage nach enantiomerenreinen Verbindungen treibt die Forschung auf diesem Gebiet weiter und gewinnt immer mehr an Bedeutung.<sup>[7]</sup>

Phosphorhaltige Liganden wie Phosphane haben dabei große Bedeutung als Liganden in der homogenen Katalyse. Sie stabilisieren eine Vielzahl von Übergangsmetall-Katalysatoren und ermöglichen durch ihre strukturellen und elektronischen Variationsmöglichkeiten eine genaue Einstellung der benötigten Katalysator-Eigenschaften. Ein Durchbruch im Bereich der homogenen Katalyse gelang durch die Arbeiten von Wilkinson im Jahre 1966 durch den Einsatz des Rhodium-Komplexes  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ , dem ersten homogenen Hydrierungskatalysator.<sup>[8]</sup> Es war naheliegend, das achirale Triphenylphosphan durch chirale Phosphanliganden zu ersetzen, um auch asymmetrische Hydrierungen zu ermöglichen. Mit Hilfe chiraler Phosphane und Diphosphane ist die enantiomerenreine Darstellung vieler organischer Verbindungen erst ermöglicht worden.<sup>[9]</sup>

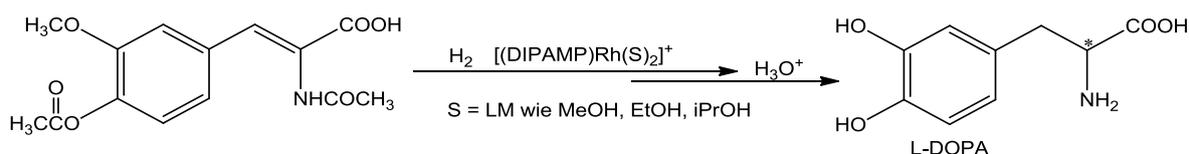
Im Jahr 2001 bekamen Noyori, Sharpless und Knowles für ihre bedeutenden Arbeiten zu chiral katalysierten Hydrierungs- und Oxidationsreaktionen den Nobelpreis.<sup>[9]</sup> Noyori entdeckte 1966 bei der Cyclopropanierung von Styrol mit Ethyldiazoacetat das erste Beispiel für eine asymmetrische Katalyse durch einen chiralen Kupfer(II)-Komplex mit chiralen N,O-Liganden.<sup>[10]</sup>

Erfolgreich eingesetzte Diphosphan-Chelatliganden in der homogenen Katalyse sind unter anderem Knowles DIPAMP<sup>[11]</sup> und Noyoris BINAP<sup>[12]</sup>.



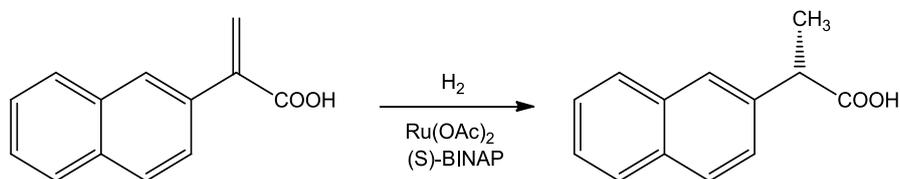
**Abb. 1.1:** erfolgreich eingesetzte chirale Diphosphanliganden in der asymmetrischen Katalyse.

Mit dem chiralen Phosphanliganden DIPAMP wurden die ersten enantioselektiven Synthesen des pharmazeutisch bedeutenden Parkinsonmedikaments L-DOPA durchgeführt.<sup>[13]</sup> Der durch den chiralen Liganden modifizierte Wilkinson-Komplex ist in der Lage prochirale Olefine enantioselektiv zu hydrieren.



**Abb. 1.2:** enantioselektive Synthese von L-DOPA mittels  $[\text{Rh}(\text{R,R}\text{-DIPAMP})\text{COD}]\text{BF}_4$  als Katalysator.

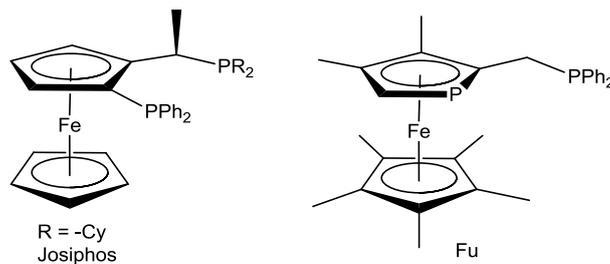
Ein weiteres Beispiel für eine bedeutende Anwendung ist die Synthese des entzündungshemmenden Analgetikums Naproxen. Die Synthese erfolgt über eine Ruthenium-katalysierte enantioselektive Hydrierung mit dem chiralen Chelatliganden (S)-BINAP (Abb. 1.1).<sup>[14]</sup>



**Abb. 1.3:** Enantioselektive Naproxen-Synthese.

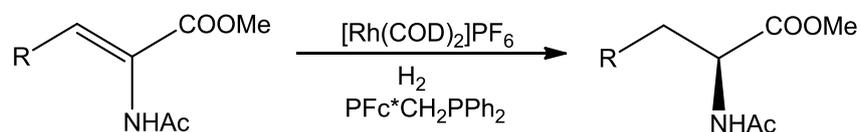
Weitere chirale Phosphorliganden, die Verwendung in der enantioselektiven Katalyse finden, sind mit Phosphanen zweifach substituierte planarchirale Ferrocene sowie einfach substituierte planarchirale Phosphaferrocene (Abb. 1.4). Tognis Josiphos<sup>[15]</sup> beispielsweise wurde schon in zahlreichen Katalysen getestet und erzielte unter anderem in der Hydrierung von C=N-, C=C- und C=O-Funktionen bestimmter Verbindungen sowie in der Hydroborierung

von Styrol mit Catecholboran und der allylischen Alkylierung von 1,3-Diphenylallylacetat mit Dimethylmalonat sehr gute Erfolge. Es werden immer noch neue Anwendungen in der Katalyse für diese Klasse der P,P-Liganden gefunden. 2010 konnte Josiphos z. B. erfolgreich in der asymmetrischen Homodimerisierung von Ketoketen zu  $\beta$ -Lactonen eingesetzt werden, die ein wichtiges Intermediat zur Synthese biologisch aktiver Verbindungen sind.<sup>[16]</sup>



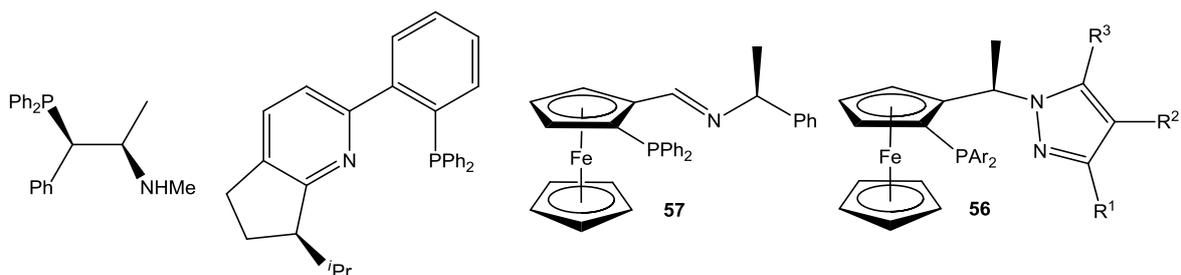
**Abb. 1.4:** erfolgreich eingesetzte planarchirale P,P-Liganden auf Ferrocen- und Phosphaferrocenbasis.

Auf Phosphaferrocen basierende chirale Liganden wurden ebenfalls schon in vielen enantioselektiven Katalyse-Reaktionen ausprobiert. In der Rh-katalysierten Hydrierung ungesättigter Aminosäurederivate (Abb. 1.5) erhält man beispielsweise je nach Derivat und Lösemittel mit dem Liganden von Fu (oben) Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96%.<sup>[17]</sup>



**Abb. 1.5:** Rh-katalysierte Hydrierung ungesättigter Aminosäurederivate.

Natürlich sind nicht nur P,P-Chelatliganden in der enantioselektiven Katalyse wirksam, sondern auch Liganden mit z. B. zwei verschiedenen Donoratomen, wobei besonders den P,N-Liganden eine große Bedeutung zu kommt.



**Abb. 1.6:** Beispiele für verschiedene P,N-Liganden.

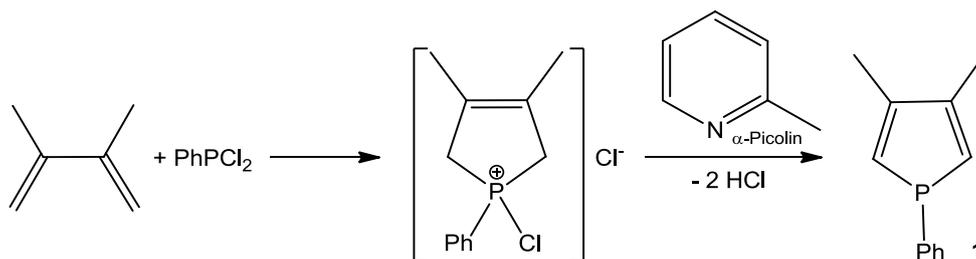
Meistens stellen Phosphangruppen dabei den Phosphordonor und Amingruppen den Stickstoffdonor dar. Bei den Amingruppen kann es sich dabei unter anderem um acyclische Amine sowie cyclische Amine<sup>[18]</sup> wie Pyridin<sup>[19]</sup>- und Pyrazolderivate<sup>[20]</sup> handeln. Als Brücken zwischen den Donoratomen kommen ebenfalls die verschiedensten Möglichkeiten in Frage. Angefangen von einfachen Alkylbrücken über Arylbrücken bis zu ferrocenylverbrückten meist planar chiralen P,N-Liganden. Diese, sowie zahlreiche andere Liganden, wurden bisher in der asymmetrischen Katalyse mit teilweise sehr guten Enantioselektivitäten getestet. Die beiden ferrocenylverbrückten Liganden **56** (für bestimmte Reste) und **57** lieferten beispielsweise hervorragende Ergebnisse in der Pd-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution.<sup>[21, 22]</sup>

Es gibt aber bisher keinen Liganden, der in verschiedenen Katalysereaktionen stets gute Ergebnisse erzielt hat. Für jede Reaktion und jedes Substrat muss der Ligand angepasst und verbessert werden. Das ist Anreiz dieser Arbeit zur weiteren Forschung insbesondere auf Basis der Phosphaferrocenchemie und dem Einsatz von Phosphaferrocenderivaten in der asymmetrischen Katalyse.

## 2 Stand der Forschung

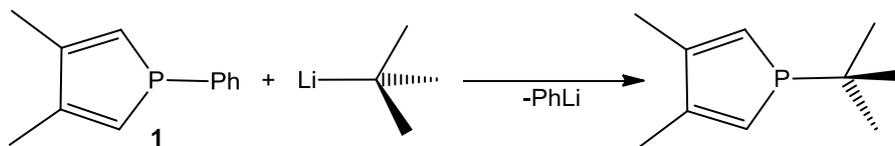
### 2.1 Phosphole: Bausteine der Phosphaferrocene

Phosphole sind wichtige Bausteine zur Bildung der Phosphaferrocene oder allgemein von Phosphametalocenen. Das erste bekannte Phosphol war das Pentaphenylphosphol, welches 1959 erstmals synthetisiert wurde.<sup>[23, 24]</sup> Das unsubstituierte 1H-Phosphol wurde erstmals 1983 hergestellt.<sup>[25]</sup> Allgemein können solche Phosphole z. B. durch Umsatz eines Butadiens mit Dichlorphenylphosphan erhalten werden. Zunächst entstehen Phospholeniumsals (McCormack-Reaktion) und durch anschließende Abspaltung von HCl mit  $\alpha$ -Picolin oder N-Methylimidazol die entsprechenden Phosphole (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** möglicher Syntheseweg für Phosphole am Beispiel von 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol **1**.

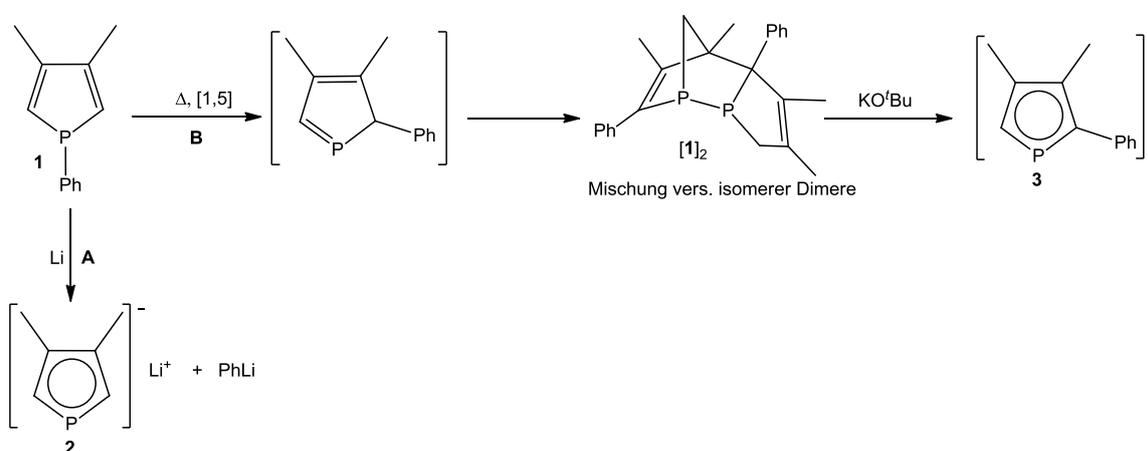
Meist wird statt des unsubstituierten Butadiens z.B. 2,3-Dimethylbutadien verwendet, da es sich hierbei um eine Flüssigkeit handelt im Gegensatz zum gasförmigen 1,3-Butadien. Die Ausbeuten für das Phenylphosphol **1** sind besonders gut, weshalb schwerer zugängliche Alkylphosphole auch über den Umweg des Phenylphosphols hergestellt werden. 1-<sup>t</sup>Butyl-3,4-dimethylphosphol wird beispielsweise durch Umsatz von Phosphol **1** mit <sup>t</sup>BuLi hergestellt (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Darstellungsmöglichkeit für Alkylphosphane am Beispiel von 1-<sup>t</sup>Butylphosphol.

Aufgrund der pyramidalen Geometrie am Phosphoratom besitzen Phosphole nur eine geringe Aromatizität und eine starke Tendenz zur [1,5]-sigmatropen Verschiebung von Substituenten am Phosphor zum  $\alpha$ -Kohlenstoff. Dabei sind die Wanderungstendenzen je nach Rest am Phosphoratom unterschiedlich. Bei Raumtemperatur wandern schon Reste wie  $-H$ ,  $-CHO$  und  $-SiH_3$ , eine höhere Aktivierungsenergie benötigen Reste wie  $-COOR$ ,  $-Aryl$ ,  $-Vinyl$ ,  $-CN$  und  $-SH$ . Kaum Wanderungstendenzen zeigen hingegen Alkyl-Reste (z.B.  $-tBu$ ) und  $-OH$ . Ist eine Tendenz zur [1,5]-sigmatropen Verschiebung vorhanden, dann bilden sich aus den 1-R-Phospholen intermediär teilweise die entsprechenden 2-R-Phosphole, die eine starke Neigung zur Dimerisierung zum [4+2]-*endo*-Dimer haben.

Um die in Phosphaferrocenen vorliegenden Liganden zu erhalten, müssen die Phosphole zu Phospholiden umgesetzt werden. Im Prinzip gibt es zwei Möglichkeiten der Phospholidsynthese (s. unten). Die Methode **A** besteht im Fall von Phenylphosphol **1** in einer reduktiven Spaltung der P-Ph-Bindung. Dabei entsteht das unsubstituierte Phospholid-Anion **2** und  $PhLi$ , das meist bei den darauf folgenden Reaktionen aufgrund seiner Nukleophilie stört, so dass seine Reaktivität durch Zusatz von  $AlCl_3$  herabgesetzt werden muss.<sup>[26]</sup>



**Abb. 2.3:** Möglichkeiten zur Phospholidsynthese am Beispiel von 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol **1**.

Methode **B** beruht auf der Wanderungstendenz der am Phosphoratom substituierten Reste (in Abb. 2.3 ein Ph-Rest). Das entstandene intermediäre tautomere 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphol dimerisiert zu einer Mischung verschiedener isomerer Dimere. Werden die Dimere mit Basen wie  $KO^tBu$  behandelt, tritt Retrosplattung unter gleichzeitiger Deprotonierung ein, wobei das 2-substituierte Phospholid-Anion **3** erhalten wird.

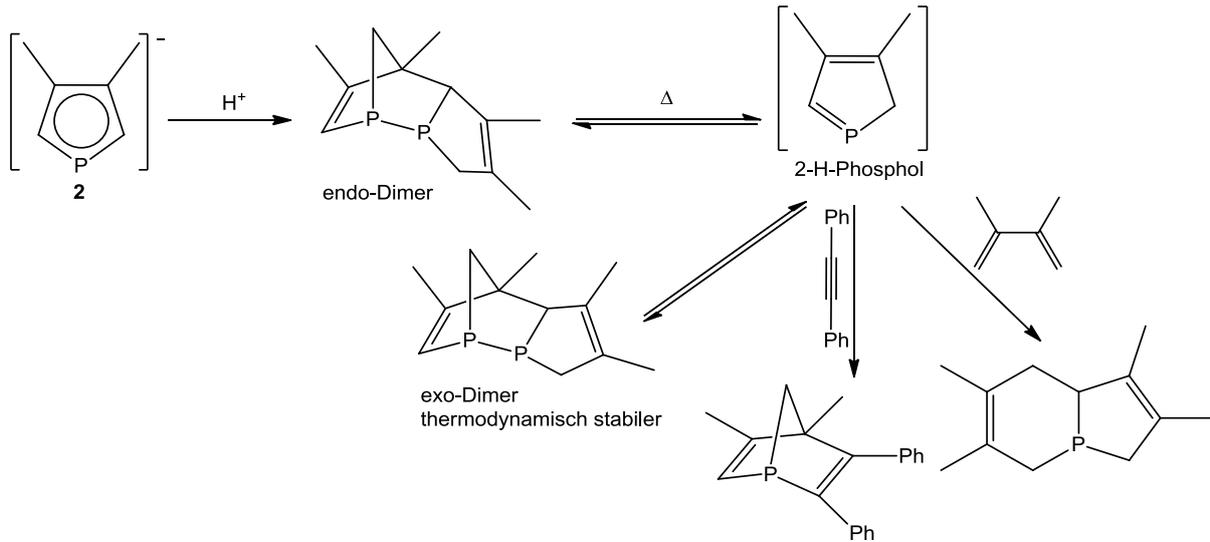


Abb. 2.4: Bildung und Reaktivität von 2H-Phosphol.

Durch Protonierung von Phospholid **2** wird durch [4+2]-Cycloaddition zunächst das *endo*-Dimer erhalten, welches durch Wärmezufuhr wieder in das entsprechende Monomer 2-H-Phosphol überführt werden kann (Abb. 2.4). Mit z.B. Dimethylbutadien oder Diphenylacetylen kann das intermediäre 2-H-Phosphol abgefangen werden.<sup>[27]</sup> In Abwesenheit von Abfangreagenzien dimerisiert 2-H-Phosphol allerdings zum thermodynamisch stabileren *exo*-Dimer.

Durch Zugabe von RX (R = -Alkyl, -COOR; X = Cl, Br) zu Phospholiden entstehen wieder am Phosphoratom substituierte Phosphole, welche durch erneute Phospholidbildung nach Methode **B** zu zweifach substituierten Phospholid-Anionen umgesetzt werden können (Abb. 2.5 und Abb. 2.6).

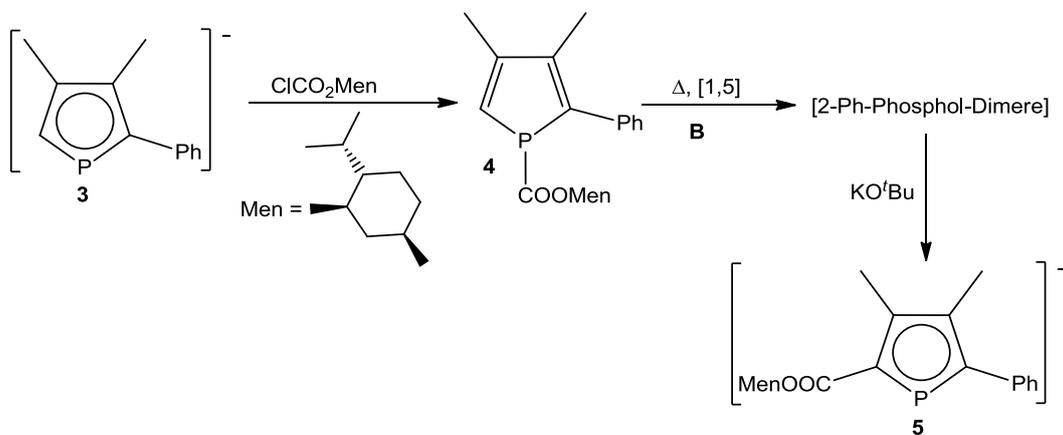


Abb. 2.5: Bildung von disubstituierten Phospholiden.

In Abb. 2.5 ist beispielsweise die Synthese des menthylestersubstituierten Phospholids **5** von Carmichael<sup>[28]</sup> dargestellt, welches bei der Bildung chiraler PFC eine Rolle spielt. Abb. 2.6 zeigt die Bildung von diestersubstituierten Phospholiden.<sup>[29]</sup>

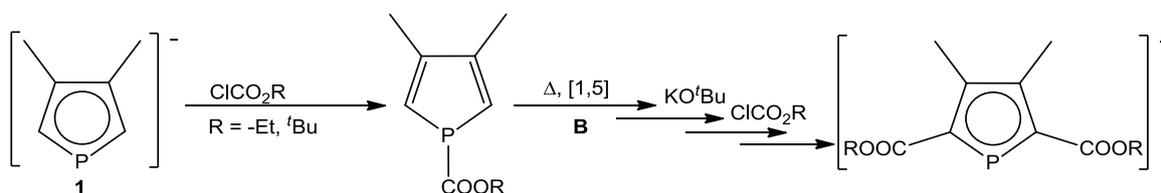


Abb. 2.6: weiteres Bsp. für 2-fachsubstituiertes Phospholid.

## 2.2 Phosphaferrocen allgemein

Die Substitution einer CH-Einheit im Ferrocenmolekül durch ein Phosphoratom führt zum Phosphaferrocen, wobei das Phosphoratom  $sp^2$ -hybridisiert vorliegt. Über das freie Elektronenpaar kann Phosphaferrocen als Ligand fungieren, wobei es starke  $\pi$ -Akzeptor- und nur schwache  $\sigma$ -Donoreigenschaften aufweist. Im Vergleich mit anderen Phosphorliganden ähneln Phosphaferrocene mehr den Phosphiten als den Phosphanen.<sup>[30, 31]</sup>

### 2.2.1 Synthesen

Es gibt verschiedene Methoden der Herstellung für Phosphaferrocene. Erstmals wurde 1977 von François Mathey die thermische Synthese aus 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol **1** und Cyclopentadienyldicarbonyl Eisen(I)-Dimer beschrieben.<sup>[32]</sup> Neben Phosphaferrocen **8** wird durch die schon in Kap. 2.1 erwähnte sigmatrope Verschiebung noch das Umlagerungsprodukt 2-Phenyl-3,4-dimethylphosphaferrocen **13** erhalten. Wird statt des Phenylphosphols **1** das  $t$ Butyl-substituierte Phosphol (Abb. 2.7) eingesetzt, so werden keinerlei Nebenprodukte dieser Art beobachtet.<sup>[33]</sup> 1- $t$ Butyl-3,4-dimethylphosphol hat neben

den in Kap. 2.1 erwähnten Synthesevorteilen, noch einen weiteren Vorteil. Bei späterer Funktionalisierung sind die  $\beta$ -Positionen zum Phosphor blockiert, wodurch mögliche Nebenprodukte eingeschränkt werden.

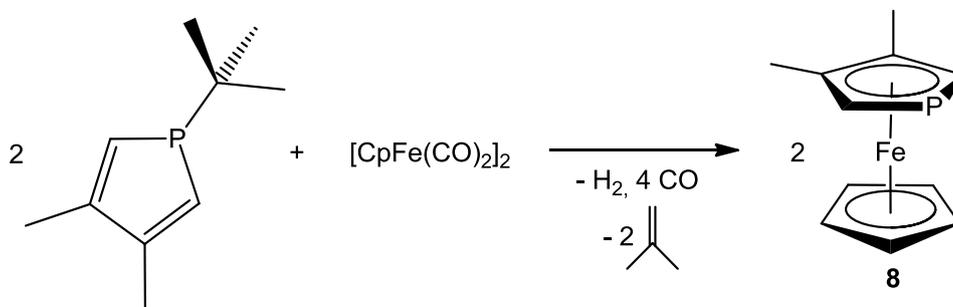


Abb. 2.7: Phosphaferrocensynthese.

Robert und Wells beschrieben 1986 eine Methode, bei der eine  $[\text{CpFe}]^+$ -Quelle (z.B.:  $[\text{CpFeMes}]^+$ ) mit einem Phospholid-Anion umgesetzt wird.<sup>[34]</sup> Diese ähnelt der Synthese von  $\text{Cp}^*$ -haltigem Phosphaferrocen **35** (Abb. 2.8), die Mathey wenig später beschrieb.<sup>[35]</sup> Dabei werden ebenfalls die Phospholide mit dem entsprechenden  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Fragment umgesetzt.

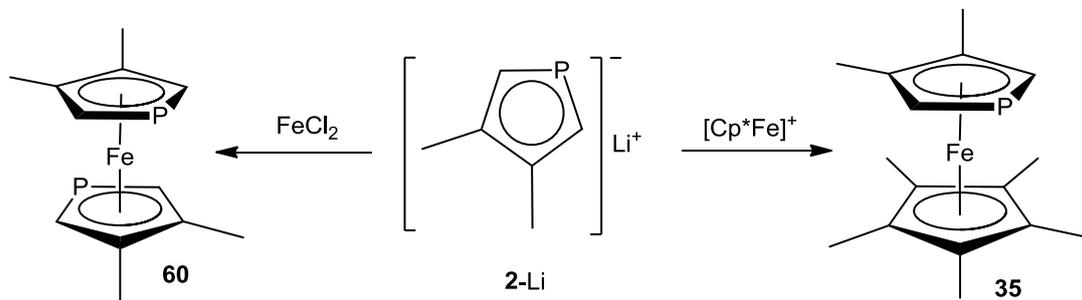


Abb. 2.8:  $\text{Cp}^*$ -haltige Phosphaferrocen- und Diphosphaferrocensynthese nach Mathey.

Aus Phospholid **2-Li** kann durch Umsatz mit  $\text{FeCl}_2$  das Diphosphaferrocen **60** synthetisiert werden.<sup>[36]</sup>

## 2.2.2 Funktionalisierung

Wird ein zusätzlicher Substituent am Phospholyring des 3,4-Dimethylphosphaferrocen (PFc) **8** eingeführt, so wird es planar chiral. PFc **8** kann auf verschiedene Weisen in  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom einfach funktionalisiert werden. Dabei ist es recht reaktiv gegenüber Elektrophilen, weniger gegenüber Basen, anders als beim Ferrocen. Die für diese Arbeit wichtigste Reaktion ist die Vilsmeier-Formylierung<sup>[36]</sup> (siehe Abb. 2.9-2). Acylierung mit Essigsäurechlorid und Aluminiumtrichlorid<sup>[36]</sup> sowie die Einführung einer Estergruppe mit Chlorameisensäureethylester und Aluminiumchlorid (Abb. 2.9-1,3) sind ebenfalls möglich.<sup>[37]</sup>

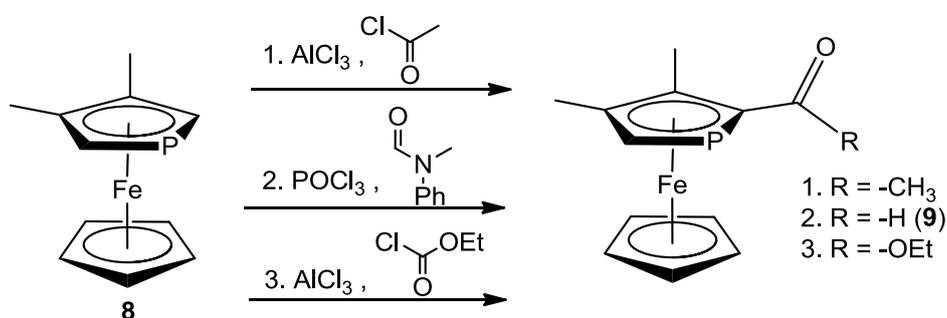


Abb. 2.9: Funktionalisierung von Phosphaferrocen

Das über die Vilsmeier-Formylierung erhaltene racemische 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen **9** ist Ausgangsstoff für viele weitere Reaktionen (Abb. 2.10). Eine Besonderheit an **9** ist, dass es bei Additionsreaktionen aus sterischen Gründen hauptsächlich aus der Z-Konfiguration reagiert. Die E-Konfiguration wird aufgrund der sterisch ungünstigen Konstellation der Carbonylgruppe zur Methylgruppe bei der Reaktion vermieden. Außerdem kann das Nucleophil nur von oben angreifen, da es beim Angriff von unten sterisch durch den Cp-Ring des PFC gehindert wird.<sup>[38]</sup> Meistens werden dabei fast diastereomerenreine Produkte (d.e. > 99%) erhalten.<sup>[39]</sup>

Auch reduktive Aminierung<sup>[40]</sup>, Umsatz mit zahlreichen Wittig<sup>[39, 41]</sup>- sowie HWE-Reagenzien<sup>[42]</sup>, Reduktion zum Alkohol mit LiAlH<sub>4</sub>, Addition von Organolithiumverbindungen<sup>[43]</sup> sowie Umsatz mit Cyclopentadien zum PFC-fulven<sup>[44]</sup> sind neben vielen weiteren Reaktionen möglich (Abb. 2.10).

Mithilfe der Wittigreaktion lässt sich mit [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>]I Vinyl-PFC **11** synthetisieren<sup>[45]</sup>, das in dieser Arbeit in seiner Reaktivität untersucht wurde. Viele Additionsreaktionen, die mit dem

entsprechenden Ferrocenanalogen oder allgemein mit Vinylgruppen möglich sind, wie z.B. Hydrosilylierung, Bromierung, Hydroborierung, Polymerisierung und Epoxidierung wurden mit **11** getestet.

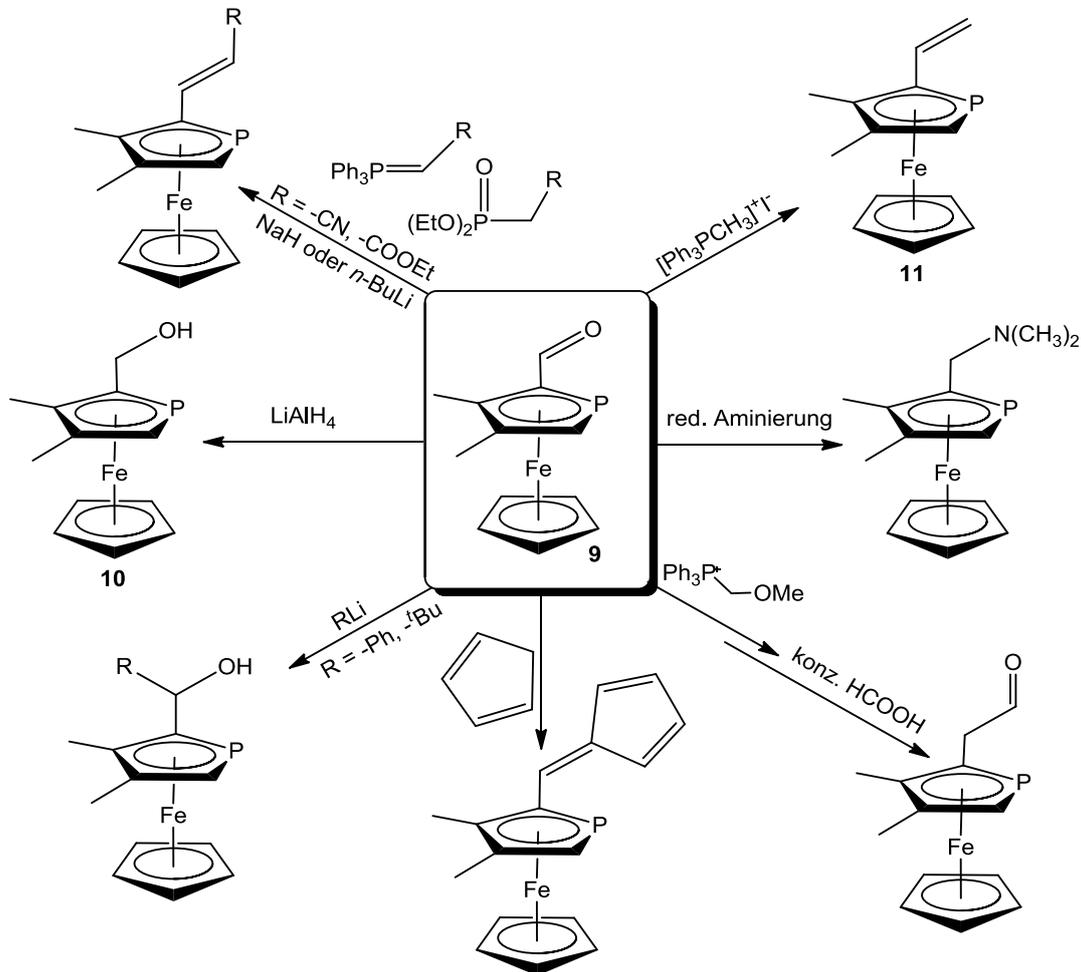
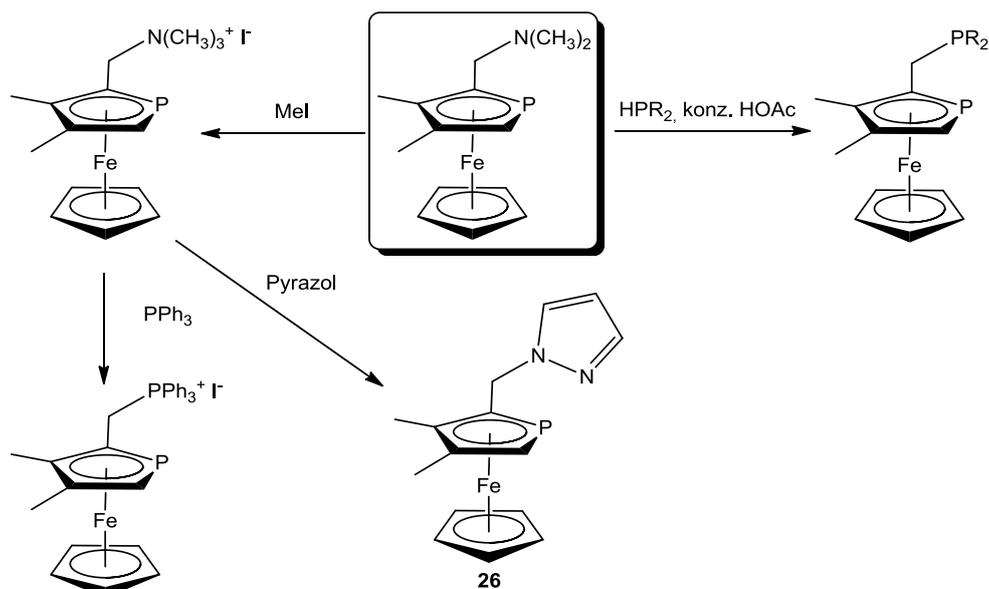


Abb. 2.10: 2-Formyl-PfC (9) als Ausgangsstoff für viele weitere Derivate.

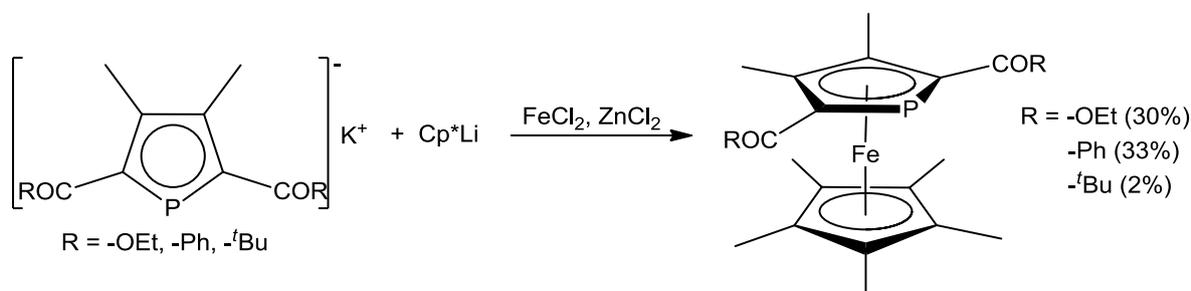
Das bei der reduktiven Aminierung entstehende Amin ist wiederum Ausgangsstoff für weitere wertvolle Reaktionen. Einerseits kann es mit Diarylphosphanen zu katalytisch wertvollen P,P-Liganden umgesetzt werden (Abb. 2.11), andererseits kann durch Methylierung des Stickstoffatoms mit Methyljodid das entsprechende Ammoniumiodid hergestellt werden<sup>[46]</sup>, welches wiederum mit Triphenylphosphan zum Phosphoniumion und durch Zugabe von Base zum entsprechenden Ylid umsetzbar ist. Dieses kann dann in Wittig-Reaktionen mit Aldehyden oder Ketonen umgesetzt werden. Dadurch ist eine Umpolung des in  $\alpha$ -Position substituierten Kohlenstoffs gelungen, die bisher so noch nicht möglich war.<sup>[47]</sup>



**Abb. 2.11:** mögliche Reaktionen ausgehend von 2-Dimethylaminomethyl-PFc.

Durch Umsatz mit Pyrazolen können unter anderem die für diese Arbeit wichtigen Verbindungen wie **26** erhalten werden, pyrazolsubstituierte Phosphaferrocene die teilweise schon als P,N-Chelatliganden in der Katalyse eingesetzt wurden.<sup>[48]</sup>

Eine zweite Möglichkeit zu funktionalisierten Phosphaferrocenen zu gelangen, ist ein schon funktionalisiertes Phospholid wie in Abb. 2.8 an ein  $[\text{CpFe}]^+$ -Fragment zu koordinieren. Durch den Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  ist es mittlerweile auch gelungen, die sehr schwer zugänglichen disubstituierten Phosphaferrocene zu erhalten, von denen bisher nur silylsubstituierte Derivaten bekannt waren<sup>[49, 50]</sup>. Mit denen in Abb. 2.6 dargestellten Phospholiden ist es 2010 Mathey gelungen erstmalig unter anderem 2,5-Diethoxycarboxylphosphaferrocen in mäßigen Ausbeuten von 30% herzustellen (Abb. 2.12).<sup>[51]</sup>



**Abb. 2.12:** Synthese von difunktionalisierten Phosphaferrocenen unter Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$ .

Es wird vermutet, dass bei bisherigen Versuchen ohne den Zusatz von Zinkchlorid, wobei immer ein Gemisch an Zersetzungsprodukten entstand, das Eisen(II) teilweise vom

Phospholid-Anion reduziert wurde. Durch den Zusatz von Zn(II) wurde durch Metathese Zinkphospholid gebildet und so der ionische Charakter des Phospholid-Anions abgesenkt.<sup>[52]</sup> Auf diese Weise konnte die Koordination an Eisen(II) zum difunktionalisierten Diphosphaferrocen und an  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$  zum difunktionalisierten Phosphaferrocen erfolgen.<sup>[51]</sup>

### 2.2.3 Phosphaferrocen als Ligand

Es konnten schon die verschiedensten Übergangsmetalle (z.B. Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Au) an die unterschiedlichsten PFC-Derivate koordiniert werden. In Abb. 2.13 ist eine kleine Auswahl zu finden. Sie umfasst Komplexe verschiedener PFC-Derivate z. B. mit Metallcarbonylfragmenten oder anderen Metall-Vorläuferkomplexen sowie die Koordination von PFC-Chelatliganden (z.B.: P,C,P-, P,P- oder  $\text{P},\eta^5\text{-Cp}$ -Chelatliganden).

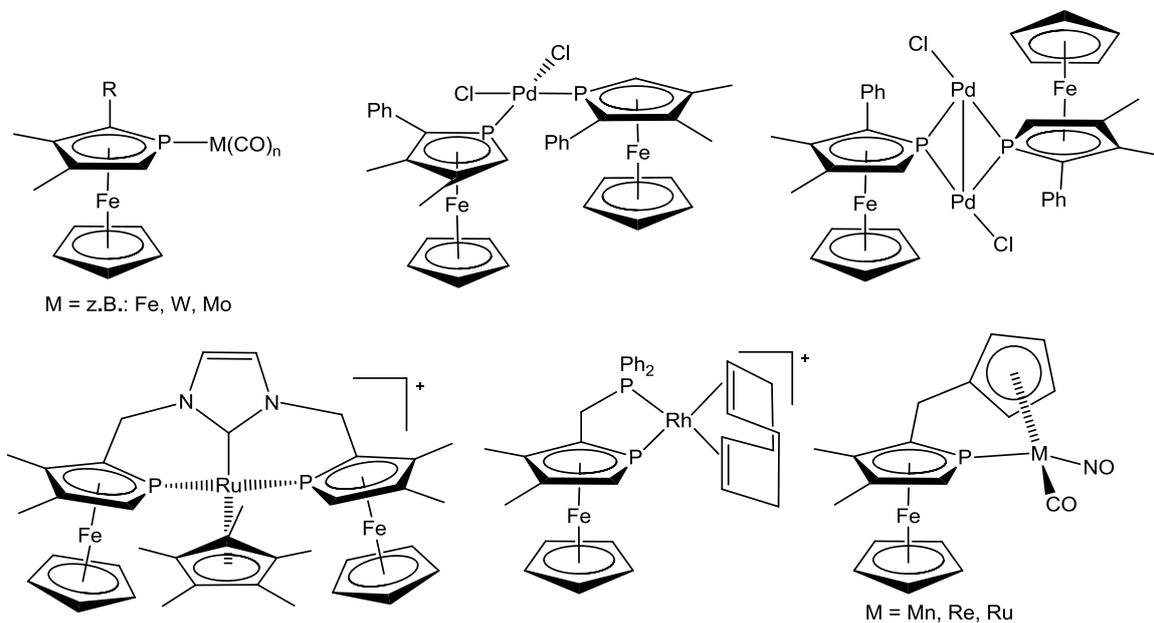
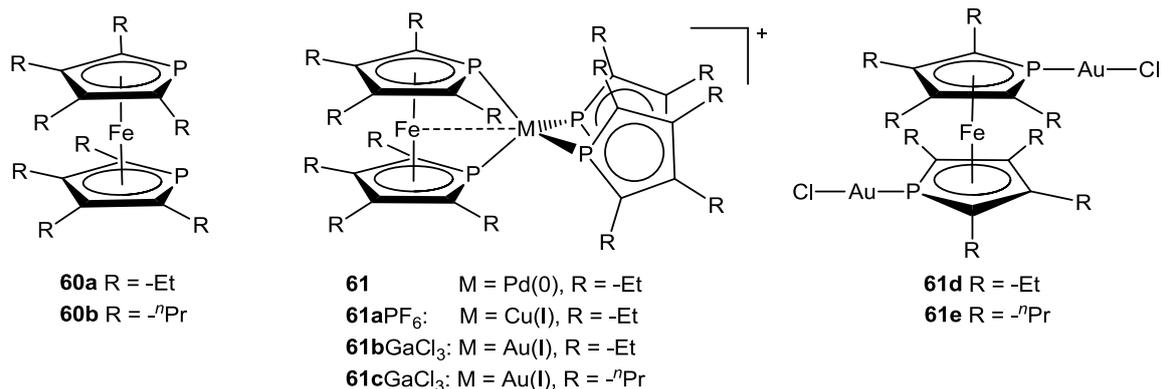


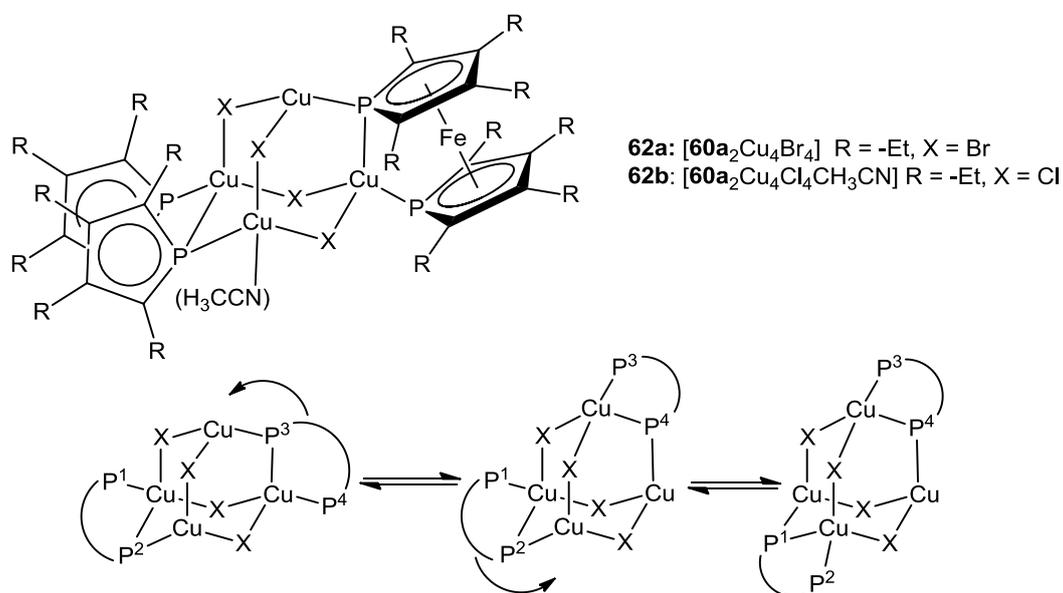
Abb. 2.13: Auswahl verschiedener PFC enthaltene Metallkomplexe.

Wie an den Pd(II)-Komplexen zu sehen ist, können Phosphaferrocene auch als Brückenligand an zwei Metallkerne koordinieren. Dabei können bei side-on Koordination gleichzeitige Wechselwirkungen des Palladiums mit dem Eisenatom zustande kommen.<sup>[53]</sup> Gleiches gilt auch bei den Diphosphaferrocenen, wenn diese als Chelatliganden eingesetzt werden.



**Abb. 2.14:** Bildung von Pd(0)-, Cu(I)- und Au(I)-Komplexen mit den Diphosphaferrocenen **60a** und **b**.

Mit den Diphosphaferrocenen **60a** und **b**<sup>[54]</sup> ist es gelungen, an Pd(0), Au(I) und Cu(I) zu koordinieren und die Chelatkomplexe **61**<sup>[53]</sup> und **61a-c** sowie die zweikernigen Komplexe **61d** und **e** zu erhalten, wo jeweils ein [AuCl]-Fragment terminal durch ein Phosphoratom koordiniert wird.<sup>[55]</sup> Sehr interessant ist die Koordination von **60a** an CuCl oder CuBr.<sup>[56]</sup> Es entstehen adamantyl-ähnliche Cu<sub>4</sub>X<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Käfige mit drei- und vierfach koordinierten Kupfer(I)ionen. Dabei koordiniert **60a** einmal wie in den Komplexen **61a-c** als Chelatligand an ein Kupferatom und eines der Phosphoratom fungiert zusätzlich noch als Brücke zwischen zwei verschiedenen Cu-Atomen.

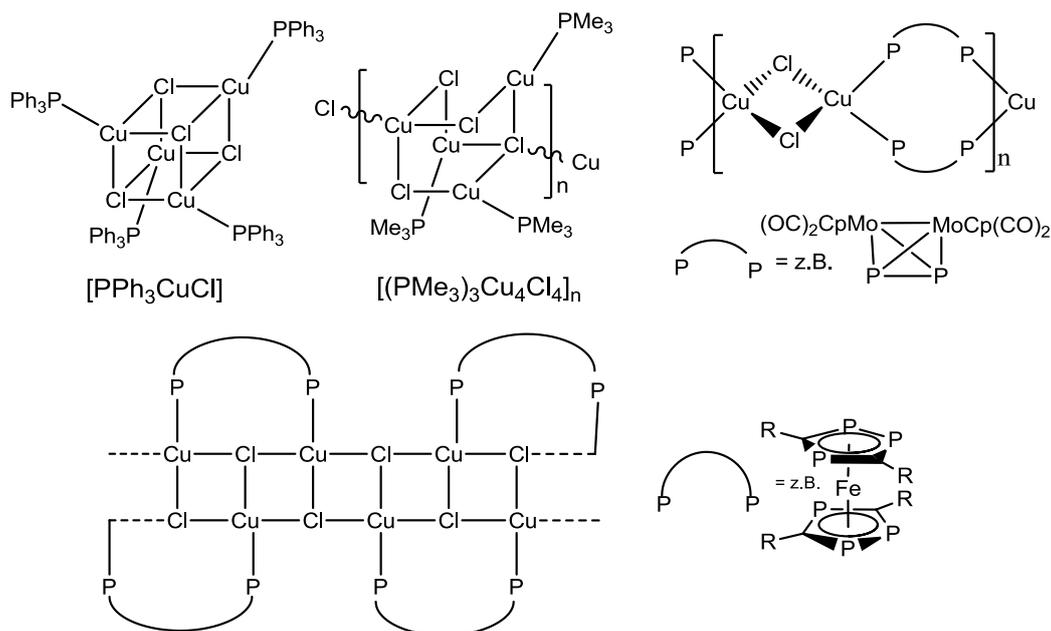


**Abb. 2.15:** Bildung von adamantyl-ähnlichen Cu<sub>4</sub>X<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Käfige mit **60a** als Ligand.

Es wird vermutet, dass sich das terminale und das verbrückende Phosphoratom eines Liganden **60a** scheibenwischerartig entlang der Cu-Cu-Achse ineinander umwandeln, wodurch sich automatisch auch die drei- und vierfach koordinierten Kupferionen ineinander

umwandeln. So ist es auch verständlich, dass in den NMR-Spektren von **62a** und **b** selbst bei Tieftemperatur-Messungen für die Ethylgruppen sowie für die Phosphoratome jeweils nur ein Signalsatz zu finden ist.<sup>[56]</sup>

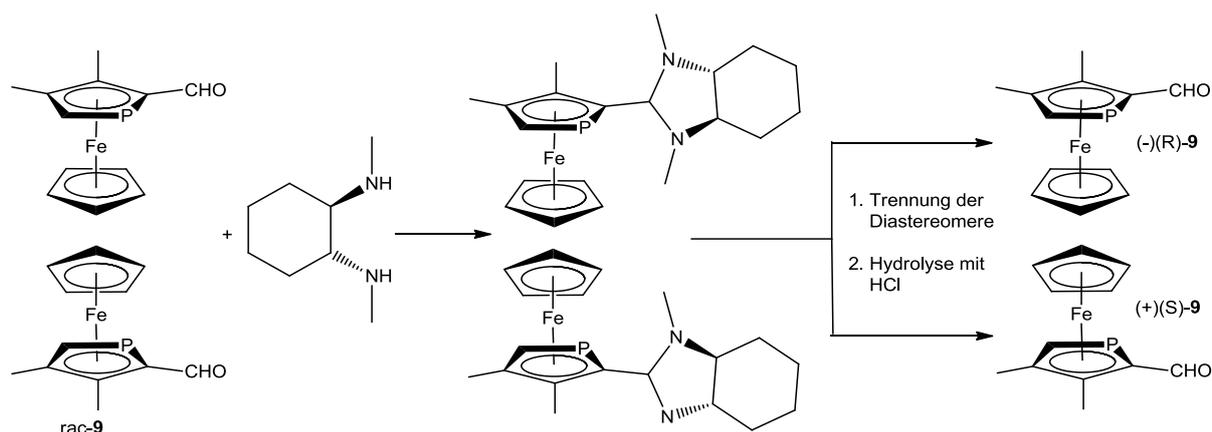
CuCl- oder allgemein Kupferhalogenid-Komplexe mit Phosphorliganden gibt es in den unterschiedlichsten Zusammensetzungen und Strukturen:  $[P_3CuX]$ ,  $[P_2CuX_2]$ ,  $[P_2CuX]_n$  ( $n = 1,2$ ),  $[P_2CuX_2CuP]$  sowie  $[PCuX]_n$  ( $n = 1,4$ ), ( $P =$  Phosphanligand).<sup>[57]</sup> Je nach Größe der Phosphanliganden hat  $[PCuX]_4$  einen würfelförmigen ( $P =$  weniger sperrig, z.B.  $[CuClPPh_3]_4$ )<sup>[58]</sup> oder einen stufenförmigen ( $P =$  sperrig) Bau. Im Fall von CuCl gibt es sowohl mit einfachen Phosphanen (Bsp.:  $[Cu_4Cl_4(PMe_3)_3]_n$  Abb. 2.16 oben mitte)<sup>[59]</sup> als auch mit Chelatliganden wie z.B. Hexaphosphaferrocenen<sup>[60]</sup> (Abb. 2.16 unten) Ausbildung von Kettenpolymeren. Mit P,P-Chelatliganden wie z.B. mit  $[(CpMo(CO)_2)_2(\mu, \eta^2-P_2)]$  (Abb. oben rechts) gibt es noch andere Möglichkeiten der Verknüpfung zu Polymeren.<sup>[61]</sup>



**Abb. 2.16:** CuCl-Komplexe mit verschiedenen Phosphorliganden.

## 2.3 Phosphaferrocen in der enantioselektiven Katalyse

Seit 1997 fanden PFc-Derivate in mehreren nicht asymmetrisch verlaufenden Katalysen Anwendung.<sup>[62]</sup> Mit den elektronischen Eigenschaften und der planaren Chiralität asymmetrisch substituierter Phosphaferrocene sind aber die Grundvoraussetzungen zur erfolgreichen Anwendung in der enantioselektiven Katalyse gegeben. Die Nähe der chiralen Information am Phosphor gebundenen Metallzentrum und der große sterische Anspruch lassen noch zusätzlich auf besondere Eignung hoffen. Zur Herstellung effizienter Liganden für die enantioselektive Katalyse werden die enantiomerenreinen Ausgangsstoffe benötigt. Vom Arbeitskreis Ganter wurde für das Cp-haltige planarchirale 2-Formyl-PFc **9** eine gute Methode gefunden die Enantiomere voneinander zu trennen.<sup>[63]</sup>

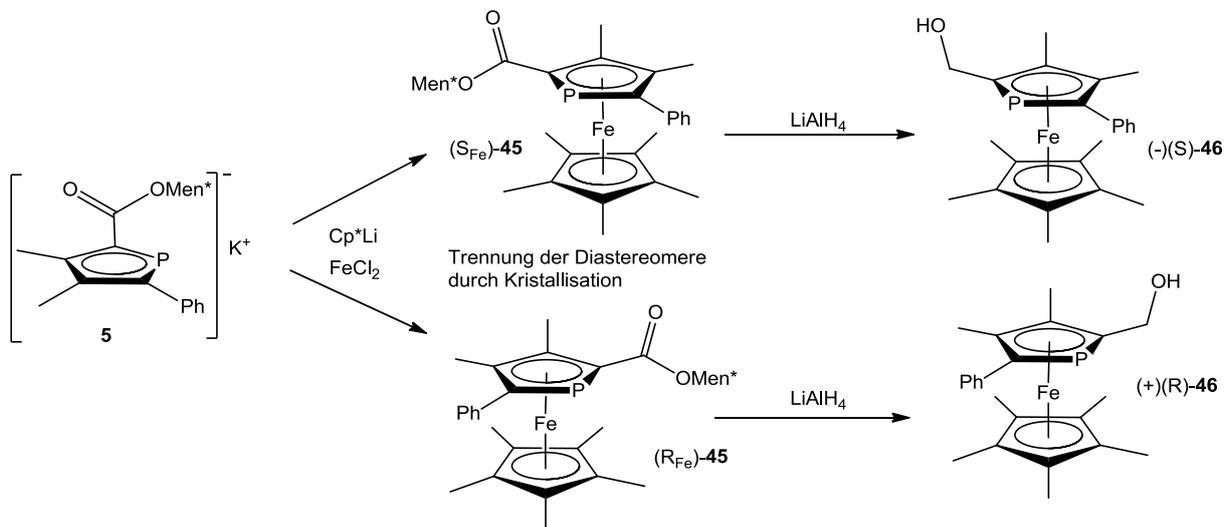


**Abb. 2.17:** Synthese des enantiomerenreine 2-Formyl-PFc (R)-**9** und (S)-**9** nach Ganter.<sup>[63]</sup>

Das racemische Gemisch von **9** wird mit (R,R)-1,2-Di(N-methylamino)cyclohexan quantitativ zu einer 1:1-Mischung der entsprechenden diastereomeren Aminale umgesetzt, die leicht chromatographisch an basischem Silica getrennt werden können. Anschließend werden die Diastereomere durch Hydrolyse mit HCl zu den enantiomerenreinen Aldehyden R-**9** und S-**9** umgesetzt.

In einer Route von Carmichael von 2007 werden ebenfalls enantiomerenreine Phosphaferrocene erhalten. Dabei wird aus dem (-)-menthylestersubstituierten Phospholidanion **5** mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Fragment das Phosphaferrocen **45** synthetisiert und die resultierenden Diastereomere durch Kristallisation voneinander getrennt. Durch

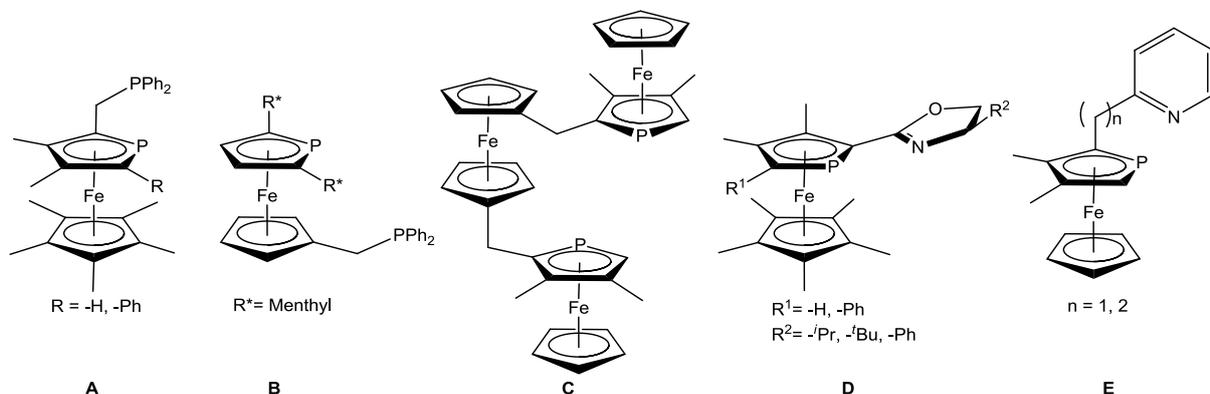
anschließende Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  werden die entsprechenden Alkohole **S-46** und **R-46** erhalten.<sup>[64]</sup>



**Abb. 2.18:** Syntheseweg für enantiomerenreine Phosphaferrocene nach Carmichael.

Auf diese Weise erhält man auf präparativem Weg enantiomerenreine  $\text{Cp}^*$ -haltige Phosphaferrocene, die zusätzlich noch in  $\alpha$ -Position zweifach-substituiert sind. Die  $\text{Cp}^*$ -haltigen einfach-substituierten Phosphaferrocene wurden bisher von Fu mittels präparativer HPLC im kleinen Maßstab getrennt und für katalytische Zwecke weiter verwendet.<sup>[17]</sup> Dabei fand er heraus, dass die  $\text{Cp}^*$ -haltigen PFC-Derivate (z.B. **A** und **D** in Abb. 2.19) oft bessere katalytische Ergebnisse lieferten, als die entsprechenden Cp-haltigen PFC-Verbindungen.

Ausgehend von den enantiomerenreinen Verbindungen konnten verschiedene für die Katalyse taugliche enantiomerenreine P,P- und P,N-Chelatliganden synthetisiert werden.



**Abb. 2.19:** Erfolgreich eingesetzte chirale Phosphaferrocen-Chelatliganden in der asymmetrischen Katalyse.

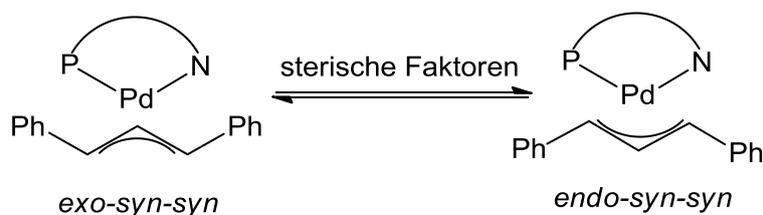
Der erste erfolgreiche Einsatz von PFC-Derivaten in der asymmetrischen Katalyse wurde 1998 von Fu entdeckt. Dabei erreichte der Ligand **A** mit R = H bei der Hydrierung ungesättigter Aminosäuren an Rhodium(I) Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96% (Abb. 1.5).<sup>[17]</sup> Der von Carmichael synthetisierte Ligand **A** mit R = Ph zeigte ebenfalls in einer Rh(I)-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von p-substituierten Methyl-N-acetylcinnamaten bis zu 80% ee. Die entsprechende Rutheniumverbindung von Ligand **A** mit R = Ph war jedoch mit bis zu 96% ee überlegen.<sup>[64]</sup> Mit Ligand **B**, dem in  $\alpha$ -Position zum Phosphor zweifach methylsubstituierten und am Cp-Ring phosphansubstituierten Liganden, wurden von Hayashi für die Pd-katalysierte asymmetrische Alkylierung Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99% gefunden.<sup>[65]</sup> In dieser Reaktion waren der von Ganter synthetisierte Bisphosphaferrocenligand **C** mit 79% ee<sup>[66]</sup> und die von Fu synthetisierten Liganden **D** mit 82% ee ebenfalls erfolgreich.<sup>[67]</sup> Diese oxazolinsubstituierten Liganden **D** konnten noch in vielen weiteren Katalysen erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[68, 69, 70]</sup> Die P,N-Liganden **E** von Ganter mit Pyridin-Substituenten waren wie **C** und **D** ebenfalls in der allylischen Alkylierung zum Einsatz gekommen, enttäuschten aber mit schlechten ee-Werten von 11 und 19% je nach Länge der Alkylbrücke.<sup>[71]</sup>

## 2.4 P,N-Chelatliganden

Wichtig für diese Arbeit ist der Einsatz von P,N-Liganden in der Palladium katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution. Daher sollen zunächst die Auswirkungen der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden auf das Metallzentrum sowie das koordinierende Substrat kurz besprochen werden.

### 2.4.1 Allgemeines (Elektronische und Sterische Differenzierung)

Die Stereoselektivität der Pd-katalysierten allylischen Substitution wird für die P,N-Liganden durch die Zusammenwirkung von sterischer und elektronischer Differenzierung hervorgerufen. Durch sterische Faktoren werden die *exo*- bzw. *endo*-Anordnung des Allylliganden zum P,N-Liganden sowie die *syn*- oder *anti*-Stellung der Phenylgruppen zum zentralen Allyl-H-Atom beeinflusst.



**Abb. 2.20:** *Exo*- und *endo*-Anordnung des Allylliganden bezogen auf die Stellung des zentralen Allyl-Wasserstoff zum P,N-Liganden.

Desweiteren erzeugen P,N-Liganden durch die unterschiedlichen Donoratome eine elektronische Differenzierung am Pd- $\eta^3$ -Allylintermediat. Ist der Phosphorligand ein  $\pi$ -Akzeptor und der Stickstoffligand ein  $\sigma$ -Donor, wird am Metallzentrum eine elektronische Asymmetrie induziert. Durch den stärkeren *trans*-Einfluss des Phosphorliganden, verlängert sich die Pd-C $_{\alpha}$ -Bindung, die Elektrophilie an diesem Kohlenstoffatom steigt (Abb. 2.21) und Nukleophile wie z. B. Dimethylmalonat addieren bevorzugt an dieser *trans* zum stärkeren  $\pi$ -Akzeptor-, also an der „*trans* zum Phosphor“-Position.<sup>[72]</sup>

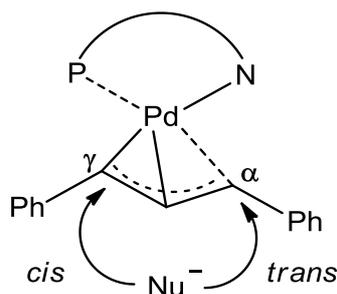


Abb. 2.21: postulierte Übergangszustände für den *cis*- bzw. *trans*-Angriff des Nucleophils.

Außerdem beeinflusst nach neueren theoretischen Berechnungen auch die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate die Stereoselektivität der Reaktion.<sup>[73]</sup> Goldfuß und Mitarbeiter fanden an einem Modellsystem (s. Abb. 2.22) durch Berechnungen der Aktivierungsenergien für die verschiedenen *cis/trans*-Übergangszustände sowie die *cis/trans*-En-Pd-Produkt-Komplexe heraus, dass die elektronische Differenzierung im Übergangszustand für elektronenziehende Substituenten ( $X = -\text{NO}_2$ ) am N-Ligand (z.B. para-Nitropyridin) besonders hoch sind, für die Produkt-Komplexe, aber genau umgekehrt, also elektronenschiebende Pyridinliganden (para-substituiert,  $X = -\text{NMe}_2$ ) die höchste elektronische Differenzierung erzielen (Abb. 2.22).<sup>[73]</sup>

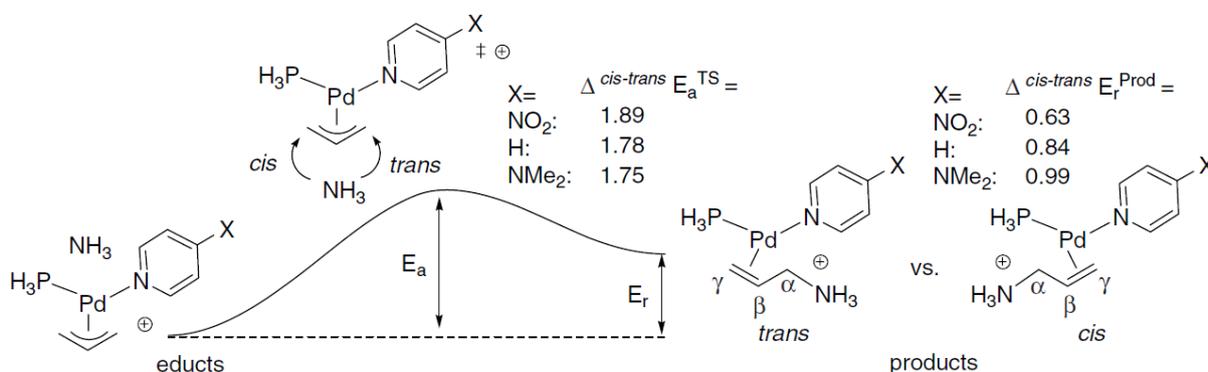
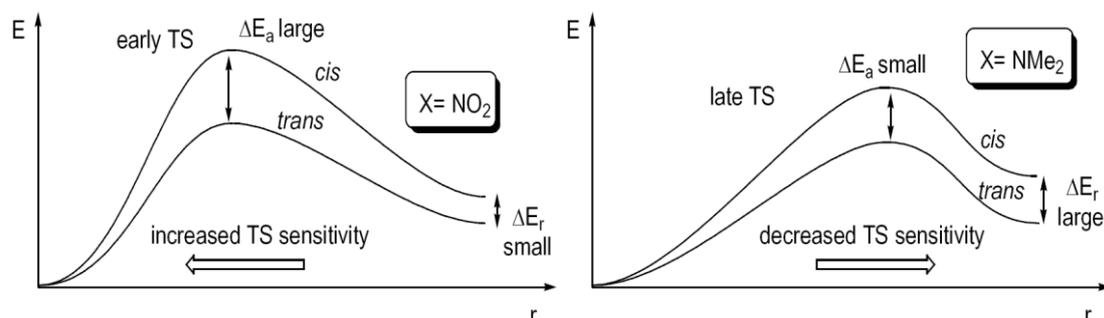


Abb. 2.22: Berechnung der elektronischen Differenzierung für verschiedene Substituenten ( $X = \text{NMe}_2, \text{H}, \text{NO}_2$ ) im Übergangszustand sowie im Produkt-Komplex [73].

Da für die hohe Enantioselektivität des Katalyseproduktes aber nur die *trans*-Stabilisierung, also die elektronische Differenzierung des Übergangszustandes eine Rolle spielt, die bei elektronenziehenden Resten ( $R = -\text{NO}_2$ ) am höchsten ist, muss der Stickstoffligand eher elektronenärmer, also mit nur moderaten  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften ausgestattet werden.

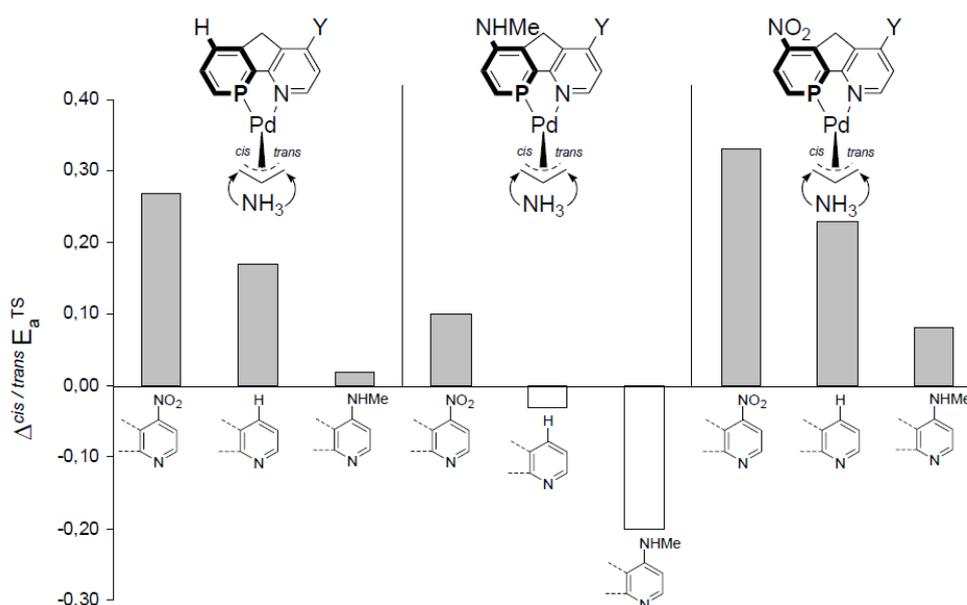
Die elektronische Differenzierung ist besonders hoch, wenn es sich um einen frühen allyl-ähnlichen Übergangszustand handelt, bei dem die  $\text{C}_\alpha\text{-NH}_3$ -Bindung noch lang und die  $\text{Pd-C}_\alpha$ -

Bindung noch relativ kurz ist und stärkere Wechselwirkung mit dem Liganden eingehen kann. Elektronenziehende Substituenten am N-Donor erzeugen somit frühere Übergangszustände mit einem engeren Pd-Allyl-Kontakt und dadurch eine höhere Sensitivität für die elektronische Differenzierung.



**Abb. 2.23:** Vergleich der elektronischen Differenzierung für frühe ÜZ ( $X = \text{NO}_2$ ) und für späte ÜZ ( $X = \text{NMe}_2$ ) [73].

An einem weiteren Testsystem (s. Abb. 2.24) mit P,N-Chelatliganden konnte wenig später ebenfalls von Goldfuss gezeigt werden, dass nicht nur bei der Pyridineinheit des Liganden, sondern auch im Phosphor-Teil (hier Phosphabenzol-Einheit) ein elektronenziehender Substituent einen frühen Übergangszustand begünstigt.<sup>[74]</sup> Schlussfolgernd erhöht sich die „trans zum Phosphor“-Selektivität ( $\Delta E_a^{\text{ÜZ}}$ ) in folgender Substituenten-Reihenfolge  $\text{HNMe} < \text{H} < \text{NO}_2$ . Veranschaulicht wird dieser Effekt nochmals mit Hilfe der folgenden Abbildung:



**Abb. 2.24:** Cis/trans-Selektivität ( $\Delta E_a^{\text{ÜZ}}$ ) in Abhängigkeit verschiedener Substituenten an der Phosphabenzol- sowie Pyridin-Einheit [74].

## 2.4.2 Pyrazolsubstituierte Phosphinoferrocene und Phosphaferrocene und deren Einsatz in der asymmetrischen Katalyse

Togni verwendete 1995 erstmals die Kombination aus Phosphan- und Pyrazolgruppe als P,N-Chelatliganden in der asymmetrischen Katalyse. Verschiedene ferrocenylverbrückte Derivate von **56** fanden dabei Anwendung in der Rhodium-katalysierten Hydroborierung von Styrol mit Catecholboran und es wurden dabei neben relativ schlechten Regioselektivitäten, zum Teil bisher nie erreichte Enantioselektivitäten von 98% ee beim verzweigten Produkt erreicht.<sup>[75]</sup> Es wurde festgestellt, dass die Enantioselektivitäten besonders hoch waren, wenn der Phosphorligand ein guter  $\pi$ -Akzeptor (z. B.: Ar = *p*-Trifluormethylphenylgruppe) und der Stickstoffligand ein guter  $\sigma$ -Donor (z. B.: R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = -Me) ist. Durch sterische und elektronische Variation des Liganden ließen sich so die Bedingungen für die Hydroborierung in Hinblick auf hohe Enantioselektivitäten einstellen. Bei Umkehr der elektronischen Eigenschaften beispielsweise durch Austausch der Methylgruppen am Pyrazolring gegen stark elektronenziehende Trifluormethylgruppen, sanken die ee-Werte auf 33%.<sup>[75]</sup> Bei zusätzlichem Austausch der Substituenten am Phosphorliganden gegen eine elektronenschiebende *p*-Methoxyphenylgruppe sank der ee-Wert weiter auf 5%<sup>[76]</sup>, was auch der Theorie von Goldfuß entspricht. Bei Erhöhung des sterischen Anspruchs in R<sup>1</sup>-Position durch Einführung einer *i*-Propyl- oder Phenylgruppe, sanken die ee-Werte ebenfalls, allerdings nicht so drastisch wie bei der Veränderung der elektronischen Eigenschaften, auf etwa 80% ee.<sup>[75]</sup>

Die Synthese dieser P,N-Liganden konnte auf einfachem Weg ausgehend vom Ugi-Amin (N,N-Dimethyl(1-ferrocenylethyl)amine) durchgeführt werden.

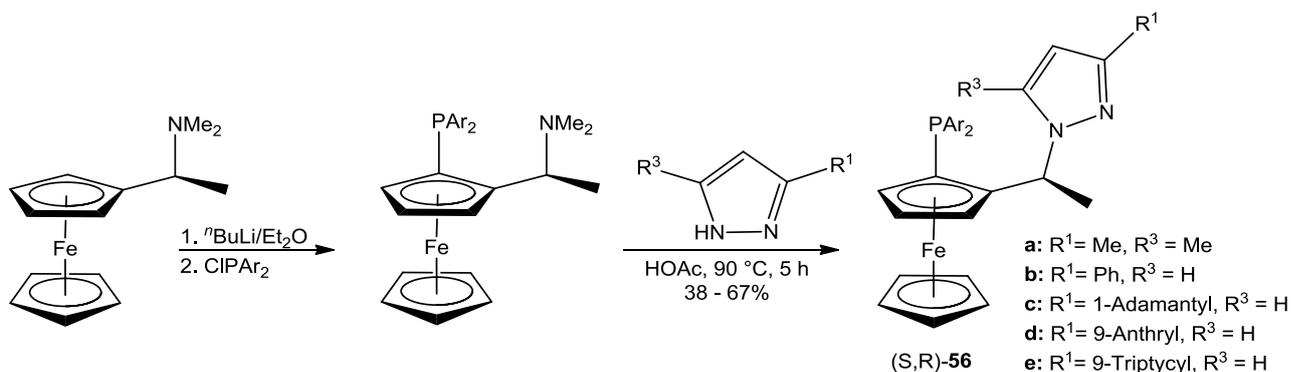
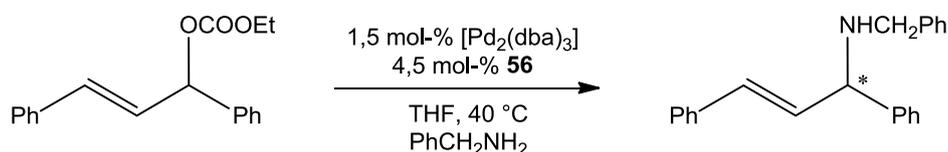


Abb. 2.25: Synthese der Togni-Liganden **56** ausgehend vom Ugi-Amin.

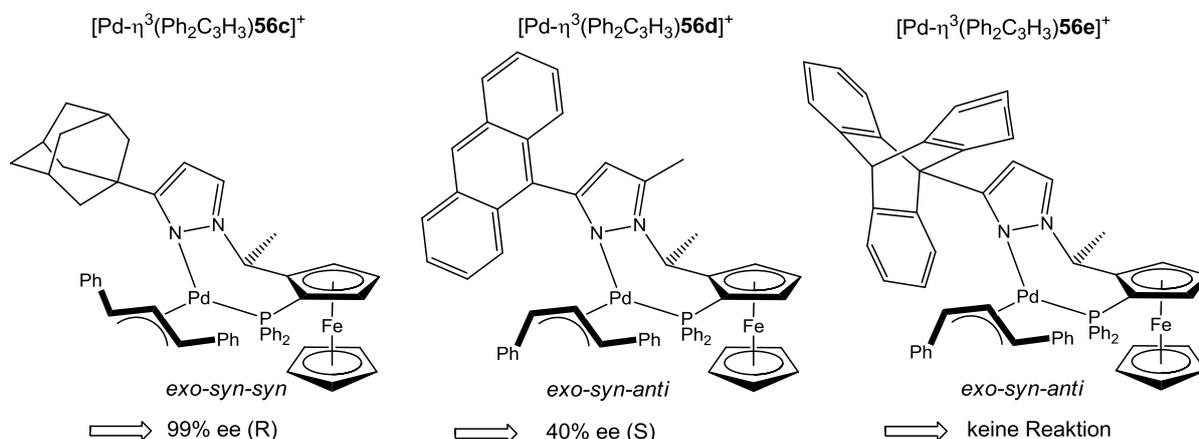
Durch Lithiierung des Ugi-Amins in  $\alpha$ -Position zum Amin-Substituenten und anschließendem Umsatz mit Diarylchlorphosphan konnten zunächst verschiedene Phosphanylgruppen eingeführt werden.<sup>[77, 78]</sup> Die säurekatalysierte nukleophile Substitution der  $\text{NMe}_2$ -Gruppe durch ein Pyrazolderivat erfolgte anschließend unter Beibehaltung der Konfiguration am zentral chiralen Kohlenstoff.<sup>[79]</sup>

Neben der Hydroborierung wurden die P,N-Liganden **56** mit  $\text{Ar} = \text{Ph}$  auch in der Pd-katalysierten asymmetrischen allylischen Aminierung von 1,3-Diphenylallylcarbonat mit Benzylamin getestet. Dabei wurden teilweise sehr hohe Enantioselektivitäten von 99% erreicht.<sup>[80]</sup>



**Abb. 2.26:** Testsystem für asymmetrische allylische Aminierung mit dem Togni seine P,N-Liganden **56** getestet hat.

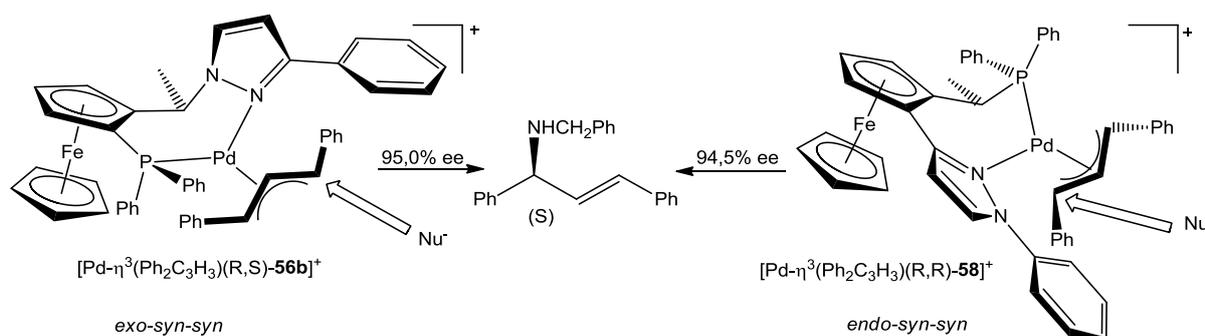
Von Ligand **56a** mit  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3 = \text{Me}$  mit 90% ee über **56b** mit  $\text{R}^1 = \text{Ph}$  (95% ee) bis zum adamantylsubstituierten Liganden **56c** (Abb. 2.27) mit überragenden 99% konnten die Enantioselektivitäten stetig erhöht werden. Bei weiterer Erhöhung des sterischen Anspruchs durch Einführung einer Anthryl(**56d**)- oder Triptycyl(**56e**)-Gruppe, sank im Fall von **56d** der ee-Wert auf 40% und die Bildung des anderen Enantiomers (S) wurde bevorzugt. Im Fall von **56e** blieb die Reaktion ganz aus (Abb. 2.27).



**Abb. 2.27:** Pd-Komplexe von Togni's P,N-Liganden **56** mit  $\text{R}^1 = 1$ -Adamantyl, 9-Anthryl und 9-Triptycyl und deren Auswirkungen auf die Hauptanordnung des Diphenylallyl-Liganden und davon abhängigen Katalyseergebnissen.

Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen und 2D-NMR-Methoden konnte festgestellt werden, dass die Liganden durch ihren räumlichen Bau unterschiedliche Anordnungen des Allylliganden am Pd bewirkten.<sup>[80, 81]</sup> Der Allylligand kann in den Komplexen bevorzugt *exo* (zentrales Allyl-H zeigt weg vom unsubstituierten Cp-Ring) oder *endo* stehen und die Phenylreste des Allylliganden entweder *syn* oder *anti* zum zentralen Allyl-H. In den Pd-Komplexen mit **56a-c** war der Allylligand hauptsächlich *exo-syn-syn* orientiert. **56c** zeigte in Lösung unter Katalysebedingungen ausschließlich das eine Diastereomer. Auch die Kristallstruktur von  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-PhCHCHCHPh})\mathbf{56b}]^+$  zeigte eine *exo-syn-syn*-Anordnung, in Lösung unter Katalysebedingungen lag aber nur zu 85% das *exo-syn-syn*-Diastereomer vor, zu 6% *endo-syn-syn* und zu weiteren 6% *endo-syn-anti*, welches aber zum gleichen Katalyseprodukt führen würde. Der Pd-Komplex von **56d** zeigte in Lösung 29% *exo-syn-syn*- und 71% *exo-syn-anti*-Orientierung, was eine Erklärung für die vorwiegende Bildung des S-Enantiomers war. Bei dem triptycylsubstituierten Liganden **56e** lag der Diphenylallyl-Ligand im Pd-Komplex zu 90% in *exo-syn-anti*-Orientierung vor. Doch das vom Nukleophil anzugreifende Kohlenstoffatom des Allylliganden *trans* zum Phosphor wurde von einem der propellerartigen Arme des Triptycyl-Restes quasi verdeckt und stand so für das angreifende Nukleophil nicht zur Verfügung (Abb. 2.27). Offenbar ist die freie Drehbarkeit des Triptycyl-Restes hier bei RT sehr eingeschränkt gewesen, wofür auch die unterschiedlichen Signale der Protonen des Restes im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sprachen.

In weiteren Arbeiten von Togni wurden **56**-ähnliche P,N-Liganden **58** mit vertauschten Donor-Einheiten synthetisiert. Das Pyrazol hängt dabei über das C<sub>3</sub>-Atom direkt am Ferrocenring und der Phosphor-Substituent ist über die –CHCH<sub>3</sub>–Brücke mit dem Ferrocen verbrückt.<sup>[82]</sup>



**Abb. 2.28:** Bildung des gleichen Enantiomers bei unterschiedlicher Orientierung des Allylliganden am Pd aufgrund der vertauschten Donor-Atome P und N.

Interessant war beim Vergleich der zwei recht ähnlichen Pd-Komplexe  $[\text{Pd-}\eta^3(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)\mathbf{56b}]^+$  und  $[\text{Pd-}\eta^3(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)\mathbf{58}]^+$  die unterschiedliche Orientierung des Allylliganden und die daraus resultierende Bildung des gleichen Enantiomers aufgrund der vertauschten Donoratome.<sup>[83]</sup> Mit Beiden wurden ähnlich gute ee-Werte von 95% erreicht.

Da bei Togni die Kombination eines guten  $\sigma$ -Donors mit einem guten  $\pi$ -Akzeptor in der asymmetrischen Katalyse zu guten Ergebnissen führte, wurden von Willms die **56**-verwandten Liganden **26**, **28** und **53** auf Phosphaferrocenbasis synthetisiert. Aufgrund der besseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Phosphaferrocens gegenüber einer Phosphinoferrocengruppe wurde ein hohes Maß an elektronischer Differenzierung angenommen. Ausgehend von Formyl-PFc **9** konnte durch reduktive Aminierung das entsprechende Amin erhalten werden (Abb. 2.10), welches durch Methylierung mit Methyljodid die optimale Ausgangsverbindung für die methylenverbrückten P,N-Liganden **26** und **28** darstellte. Diese konnten durch Umsatz des entsprechenden Trimethylammoniumiodids mit den verschiedenen Pyrazolderivaten in Eisessig erhalten werden.<sup>[48]</sup>

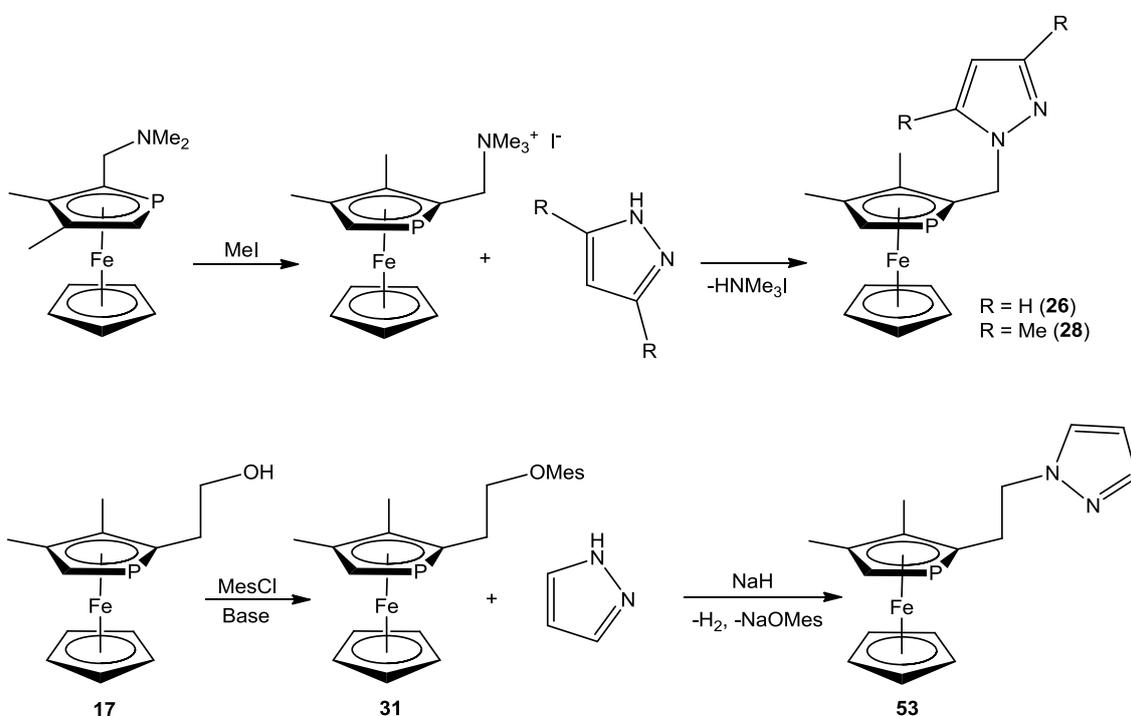


Abb. 2.29: von Willms synthetisierte P,N-Liganden **26**, **28** und **53**.

Ausgehend von dem um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit verlängerten Aldehyd (Abb. 2.10) konnte durch Reduktion der Alkohol **17** erhalten werden, der durch Umsatz mit Mesylchlorid zum Mesylat **31** umgesetzt wurde.<sup>[41]</sup> **31** konnte von Willms mit in situ hergestelltem Pyrazolid in einer  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion für die Synthese des ethylenverbrückten P,N-Liganden **53** eingesetzt werden. Auf Phosphaferrocen basierende Liganden ähnlich **58** (Abb. 2.28) mit Verknüpfung des Pyrazolrings über C3 anstelle N1 konnten ebenfalls synthetisiert werden. Allerdings stellten sich bei späteren Koordinationsversuchen Probleme bei der richtigen pH-Wert-Einstellung zur Erzeugung des anionischen P,N-Ligandens heraus, die unüberwindbar waren.

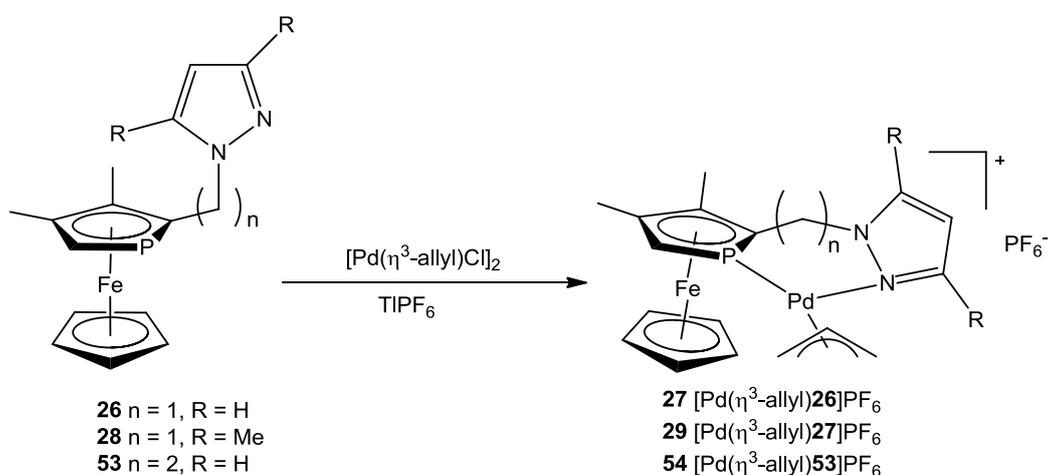


Abb. 2.30: Synthese der entsprechenden Pd-Allyl-Komplexe.

Getestet wurden die Willms-Liganden nach Umsatz mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{Cl}]_2$  zu den katalytisch aktiven Pd-Komplexen **27**, **29** und **54**, in einem bewährten Testsystem für die asymmetrische allylische Alkylierung (Abb. 2.31).

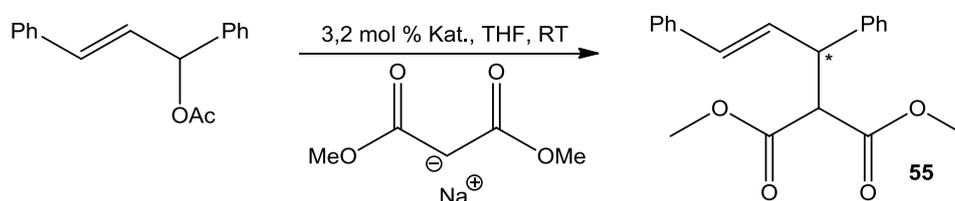


Abb. 2.31: bewährtes Testsystem für asymmetrische allylische Alkylierung.

1,3-Diphenylallylacetat wurde unter Zusatz von 3,2 mol-% Katalysator **27**, **29** oder **54** mit Dimethylmalonat innerhalb von 24 h alkyliert. Die Katalyseergebnisse waren mit ee-Werten von 42% für Pd-Komplex **27**, 6% für **29** und 19% für **54** eher enttäuschend. Überraschenderweise sanken die Enantioselektivitäten bei Einsatz des am Pyrazolring in 3-

und 5-Position methylierten P,N-Liganden **28** von 42 auf 6%, obwohl bei einem elektronenreicheren N-Liganden durch die Methylgruppen eigentlich die elektronische Differenzierung erhöht werden sollte. Nach Goldfuß kann sich ein zu guter  $\sigma$ -Donor, der einen späteren Übergangszustand in der Katalyse begünstigt, zwar auch negativ auf die Enantioselektivität auswirken (Kap. 2.4.1), aber bei den Togni-Liganden konnte vor allem in der Hydroborierung gezeigt werden, dass mit der Dimethylpyrazoleinheit gute Ergebnisse erzielt werden können. Während mit R-**26** und R-**28** Alkylierungsprodukt R-**55** entstanden ist, wurde mit Ligand R-**53** mit verlängerter Alkylbrücke das S-Enantiomer S-**55** gebildet. Da keinerlei röntgenographischen Untersuchungen möglich waren und keine 2D  $^1\text{H}$  NOESY-Spektren der entsprechenden Diphenylallyl-Pd-Komplexe gemacht wurden, konnte nicht geklärt werden, aus welchen Gründen die Katalyseergebnisse so unerwartet schlecht waren. Dennoch wird hier Potenzial zur weiteren Forschung gesehen. Da sich die vermutete hohe elektronische Differenzierung der Willms-Liganden nicht in den Enantiomerenüberschüssen des Katalyseproduktes zeigte, wurde vermutet, dass die sterischen Wechselwirkungen der P,N-Liganden mit dem Allylsubstrat zu gering waren, um eine bestimmte Anordnung des Allylsubstrates zu favorisieren.

## 2.5 Zielsetzung

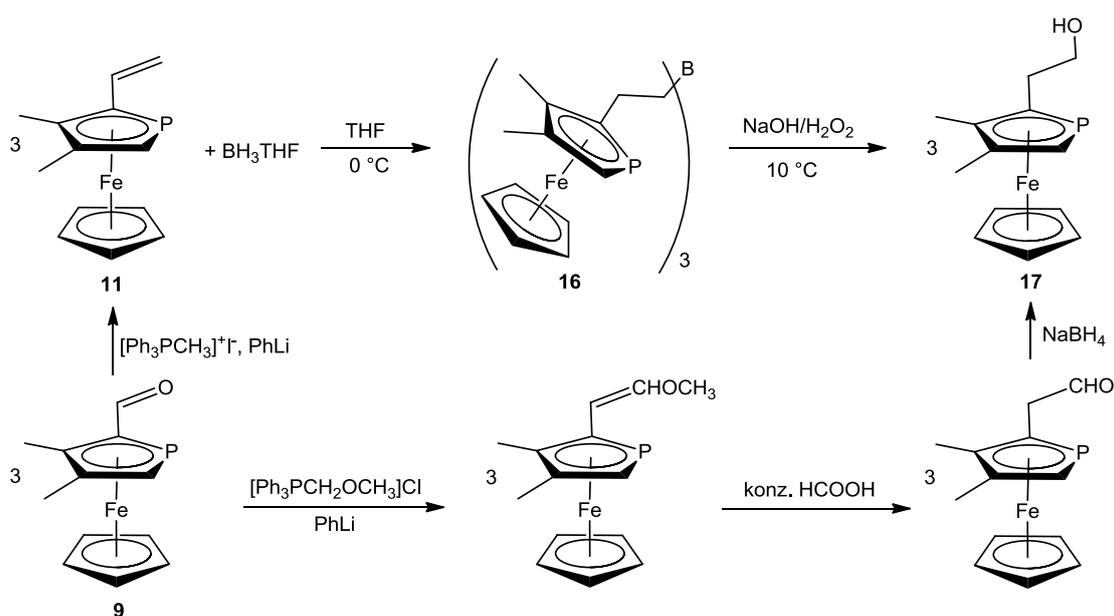
Im ersten Teil der Arbeit sollte das mithilfe einer Wittigreaktion synthetisierte Vinyl-PFc **11** hinsichtlich seiner Reaktivität untersucht werden. Viele Additionsreaktionen, die mit dem Ferrocenanalogen oder allgemein mit Vinylgruppen möglich sind, wie z.B. Hydrosilylierung, Bromierung, Hydroborierung und Epoxidierung, sollten mit **11** getestet werden. Eventuell sollten noch Vinyl-PFc-Derivate synthetisiert werden, die weitere Funktionalisierungen und Reaktionen ermöglichen.

In einem zweiten Teil der Arbeit sollten auf Phosphaferrocen und Pyrazol basierende P,N-Liganden synthetisiert werden und in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung hinsichtlich ihrer Aktivität und Enantioselektivität getestet werden. Dabei sollten die von Willms synthetisierten P,N-Liganden (s. Abb. 2.29) so modifiziert werden, dass die entsprechenden Pd-Katalysatoren in der Katalyse bessere Enantioselektivitäten erreichen. Vor allem die sterischen Wechselwirkungen des P,N-Liganden mit dem Allylsubstrat sollten erhöht werden, denn diese waren in den von Willms synthetisierten Komplexen wahrscheinlich zu gering, um eine bestimmte Anordnung des Allylsubstrates zu favorisieren.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Additionsversuche mit 2-Vinyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (**11**)

Die Reaktivität des aus Formyl-PFc **9** und dem Wittigreagenz  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]\text{I}/\text{PhLi}$  erhaltenen Vinyl-PFc **11** wurde durch verschiedene Additionsreaktionen geprüft. Zunächst wurden Hydroborierungsreaktionen mit  $\text{BH}_3\text{THF}$  und Catecholboran untersucht. Die Addition von  $\text{BH}_3\text{THF}$  bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  in THF ist möglich (Abb. 3.1). Es wird ein orangefarbenes Öl erhalten, allerdings lässt sich kein eindeutiges Produkt charakterisieren. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind mehrere leicht überlagerte Signale bei ca.  $-80\text{ ppm}$  mit verschiedenen Intensitäten zu erkennen, ebenso wie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für die Cp- und  $\text{CH}_3$ -Protonen. Die Vinylprotonen von **11** sind verschwunden, dafür sind eindeutig Signale für  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  Protonen zu identifizieren. Aufgrund des racemischen Gemisches von **11** ist bei einer Dreifachaddition ein Signal für die RRR- und SSS-Enantiomere sowie eins für das RSS- und SRR-Enantiomerenpaar zu erwarten. Ein- und Zweifachaddition sind ebenfalls möglich, wobei bei der Zweifachaddition ebenfalls wieder zwei Signale erwartet werden für die Enantiomerenpaare RR/SS und RS/SR.



**Abb. 3.1:** Synthese von Boran **16** und anschließender Umsatz zu **17** (oben). Bereits bekannte Syntheseroute für Alkohol **17** (unten).

Anhand des Phosphor-NMR-Spektrums kann angenommen werden, dass nicht nur das dreifachsubstituierte Boran entstanden ist, obwohl die Edukte im Verhältnis von 3:1 (**11**/BH<sub>3</sub>THF) eingesetzt wurden und keinerlei Signale des Eduktes **11** zu erkennen waren. Die in den Massenspektren erhaltenen Massen m/z von 506 (MALDI) und 681 (FAB) konnten keinem der möglichen Produkte sowie deren Fragmente zugeordnet werden. Die dreifachsubstituierte Verbindung **16** hätte sicherlich gut als Chelatligand eingesetzt werden können.

Durch Umsatz mit NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konnten die entstandenen Borane zum bereits bekannten Alkohol **17** umgesetzt werden. Formal handelt es sich bei der Gesamtreaktion also um eine Anti-Markownikow-Addition von Wasser an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung. Diese Route zur Synthese von **17** kann -was Ausbeute (69% über alle drei Stufen) und Arbeitsaufwand angeht- mit der bisher bekannten Route<sup>[41]</sup> (Abb. 3.1 unten) durchaus konkurrieren.

Um eine eindeutige Boran-Verbindung zu erhalten, wurden Versuche unternommen, **11** mit Catecholboran umzusetzen. Dabei gäbe es nur eine Möglichkeit an **11** zu addieren und daher sollten keine Produktgemische zu erwarten sein.

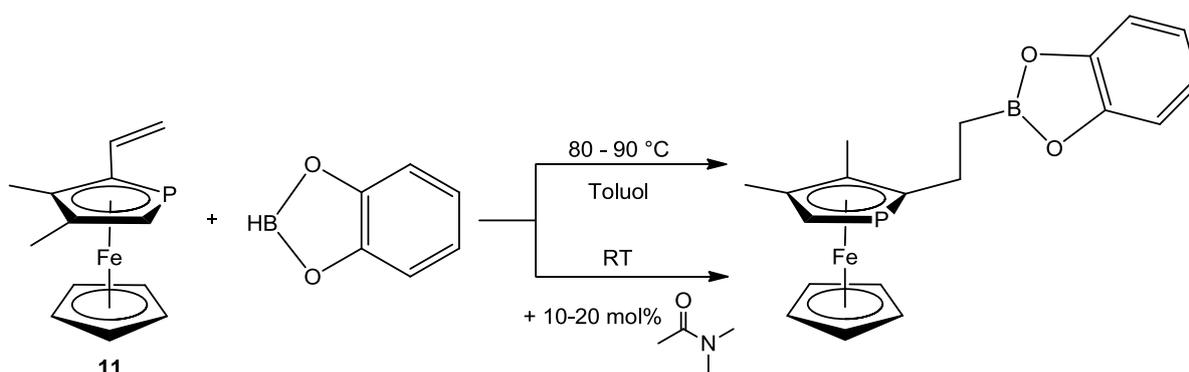


Abb. 3.2: Umsatz von **11** mit Catecholboran.

Beide Edukte sollten zunächst in Toluol bei 80 – 90 °C zur Reaktion gebracht werden. Nach 8 h unter Rückfluss zeigte sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, dass die Vinylprotonen zwar verschwunden, die erhaltenen breiten Signale aber sehr schwer auszuwerten waren. Auch im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum war nur ein sehr breites Signal zwischen 80 – 90 ppm zu erkennen. Die anschließende Oxidation mit NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Abb. 3.1) hat nicht wie bei **16** zu

Alkohol **17** geführt. Ein weiterer Versuch zum gewünschten Additionsprodukt zu gelangen war, die Reaktion bei RT in Anwesenheit von 10 – 20 mol-% N,N-Dimethylacetamid in Methylenechlorid durchzuführen. Im Gegensatz zu  $\text{BH}_3\text{-THF}$  ist Catecholboran weit weniger reaktiv gegenüber Olefinen, so dass Temperaturen von 70 -100 °C für die Addition nötig sind. In Anwesenheit von N,N-Dimethylacetamid ist es dagegen möglich die Addition an viele Olefine schon bei RT durchzuführen.<sup>[84]</sup> Genau aufgeklärt ist der Reaktionsverlauf noch nicht, fest steht aber durch Untersuchungen mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie, dass neben Catecholboran noch jeweils 3-6%  $\text{BH}_3\text{-(N,N-dimethylacetamid)}$ ,  $\text{B}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$  und eine bisher nicht identifizierte Verbindung vorliegen. Doch weder bei RT noch beim Erhitzen unter Rückfluss ist das gewünschte Additionsprodukt aus **11** entstanden. Mit Hilfe eines chiralen Rh(I)-Katalysators kann neben dem achiralen Anti-Markovnikov-Produkt durch asymmetrische Hydroborierung eines der beiden möglichen Markovnikov-Produkte bevorzugt gebildet werden (z.B. Kap. 2.4.2, S. 22). Die Rh(I)-katalysierte Hydroborierung von Catecholboran wurde hier aber nicht getestet. Es hätte vermutlich Wechselwirkungen zwischen dem Phosphorliganden PFC und dem Rh(I) des Katalysators gegeben.

Eine weitere interessante Folgeverbindung des Olefins **11** wäre das Oxiran, das Epoxidierungsprodukt von **11** (Abb. 3.3). Um dieses zu erhalten, wurde zunächst bei RT und anschließend auch bei 0 °C mit 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung entweder mit NaOH oder mit  $\text{NaHCO}_3$  umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt jedoch nicht erhalten werden.

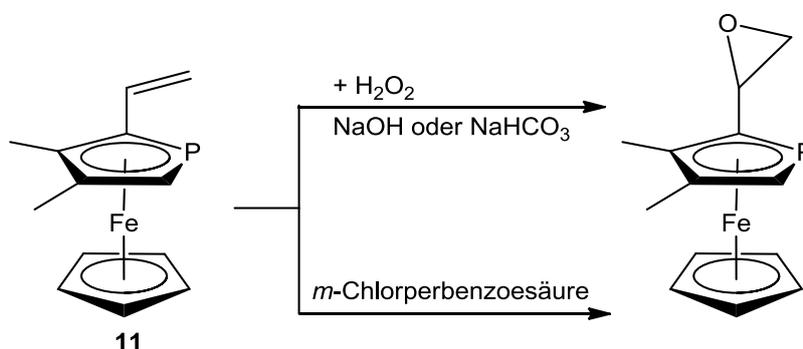


Abb. 3.3: Epoxidierung von **11** mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder *m*CPBA.

Durch Einsatz von *m*-Chlorperbenzoesäure, eines Standardreagenzes für *syn*-selektive Epoxidierung von Alkenen zu Oxirane, konnte zwar bei -10 °C in Methylenechlorid die schon beim vorherigen Versuch einsetzende Trübung der Lösung sowie die Braunfärbung etwas

hinausgezögert werden, schlussendlich ist es auch hier nicht zur Bildung des gewünschten Produktes gekommen. Vermutlich hat es in allen Fällen Oxidation am Eisen gegeben. So ist es auch beim ähnlichen Vinylferrocen, welches daher durch Addition von Dimethyloxosulfoniummethylid an Fc-CRO und anschließender Abspaltung von  $\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$  epoxidiert wird.<sup>[85]</sup> Da aber die Oxidation der Borane **16** mit Wasserstoffperoxid zum Alkohol **17** gut funktioniert hat (Abb. 3.1), wurden diese Reaktionen trotzdem ausprobiert. Epoxide sind vielseitige Zwischenprodukte, welche sich mit diversen Nucleophilen zu 1,2-funktionalisierten Verbindungen öffnen lassen, beispielsweise 1,2-Diolen oder  $\beta$ -Hydroxyaminen.

Interessant wären die Bildung eines PFc-haltigen Polymers und dessen spätere Koordinationschemie. Daher wurde angelehnt an die Polymerisation von Vinylferrocen<sup>[86]</sup> versucht Vinyl-PFc **11** mit AIBN radikalisch zu polymerisieren. Bei 70 °C über 48 h fand jedoch keinerlei Reaktion statt.

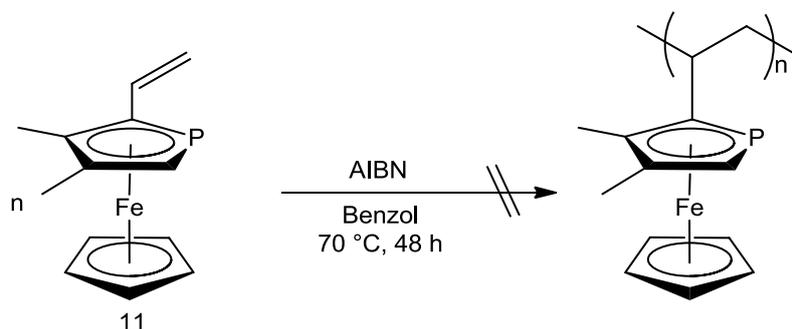


Abb. 3.4: Versuch der Polymerisation von **11** zu Polyvinyl-PFc.

Additionsreaktionen von konzentrierter HCl und Brom an **11** sollten zu dem entsprechenden  $\alpha$ -Chlor- sowie  $\alpha,\beta$ -Dibrommethyl-phosphaferrocen führen (Abb. 3.5). Bei der Reaktion von **11** mit konz. HCl im Überschuss bei 0 °C in Methylenechlorid<sup>[87]</sup> hat keine Addition von HCl zum erwarteten Markovnikov-Produkt stattgefunden, sondern die Konkurrenzreaktion, eine säurekatalysierte Addition von Wasser. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte **17a** erhalten werden, wobei bei einem möglichen Diastereomergemisch von RR/SS- und RS/SR-Isomeren offensichtlich hauptsächlich eines der beiden Enantiomerenpaare entstanden ist, da im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Signalsatz für **17a** zu finden ist. Ähnlich wie bei Additionsreaktionen an PFc-CHO **9**<sup>[38]</sup> findet hier offensichtlich durch die sterische

Abstoßung der Vinylgruppe mit der in 3-Position des Phospholyrings vorhandenen Methylgruppe sowie der sterischen Abschirmung der unteren Seite des Olefins durch das [CpFe]-Fragment überwiegt Addition aus der Z-Konfiguration und von oben statt. Wird diese Tatsache berücksichtigt, sollte überwiegend das RS/SR-Enantiomerenpaar entstanden sein.

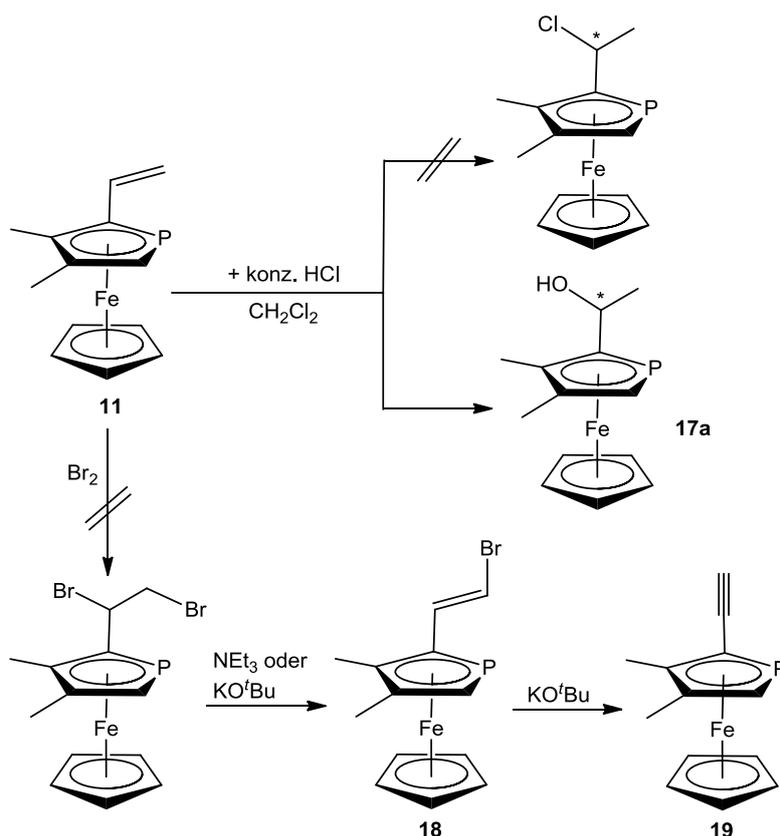


Abb. 3.5: Reaktion von **11** mit konz. HCl und Br<sub>2</sub>.

Um das gewünschte chlorierte Produkt zu erhalten, muss eventuell mit wasserfreier HCl in Diethylether gearbeitet werden, was auch erfolgreich beim Vinylferrocen war.<sup>[88]</sup>

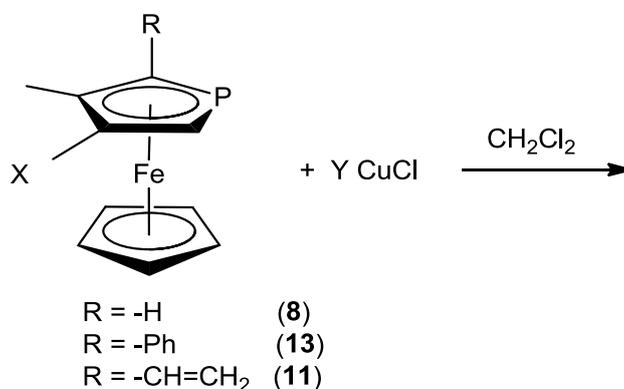
Bei der Addition von Brom, die beim Vinylferrocen erfolgreich zum entsprechenden  $\alpha,\beta$ -dibromierten Ferrocen-Derivat führte<sup>[88]</sup>, konnten auch bei verschiedensten Reaktionsbedingungen (LM: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Benzol oder Toluol sowie Temperaturen von -80 - +5 °C) keinerlei charakterisierbare Verbindungen erhalten werden. Bei erfolgreicher Bromierung von **11** hätte durch Zugabe einer Base HBr eliminiert und die ungesättigte Verbindung **18** erhalten werden können, welches dann wiederum durch Eliminierung von HBr zum Acetylen **19** hätte führen können.

Hinsichtlich der Hydrosilylierung von **11** wurden schon einige Anstrengungen von Georgiou unternommen,<sup>[45]</sup> allerdings ohne Erfolg. Die Pt-katalysierte Reaktion mittels Karstedt-Katalysator (ein Pt(0) von Divinyldisiloxan wie  $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ ) ermöglichte beim Ferrocenanalogen verschiedenste Verknüpfungsmöglichkeiten an einfache Silane, Disiloxane sowie dreidimensionale Polysiloxane,<sup>[45]</sup> scheiterte aber bei **11** an der Koordination des Phosphoratoms des PFc am Pt-Metall des Katalysators und der dadurch inhibierten Katalyse. Bei einem Versuch das Phosphoratom des PFc durch eine  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu schützen, stellte sich bei der anschließenden Hydrosilylierung Zersetzung des Eisencarbonyl-Komplexes ein.<sup>[45]</sup>

Bei einem weiteren Versuch die Hydrosilylierung zu ermöglichen, sollte ähnlich wie beim Eisencarbonylfragment eine Kupfer-Schutzgruppe am Phosphoratom platziert werden, um die Koordination anderer Metalle wie Platin zu verhindern und die Katalyse doch noch möglich zu machen. Da sich eine Kupferschutzgruppe auch leicht durch Zugabe von Acetonitril oder Triphenylphosphan wieder abspalten lassen sollte, wurden zunächst Versuche unternommen, einen Kupferkomplex durch Koordination von **11** an  $\text{CuCl}$  zu erhalten und diesen anschließend zu hydrosilylieren.

### 3.1.1 Koordinationsversuche verschiedener PFc-Derivate an $\text{CuCl}$

Bei ersten Versuchen, **11** an  $\text{Cu}(\text{I})$  zu koordinieren, wurde festgestellt, dass ein einfacher Umsatz der beiden Edukte zu keiner diskreten Verbindung führt.



**Abb. 3.6:** Versuche zur Synthese PFc-haltiger  $\text{CuCl}$ -Komplexe.

Zur Untersuchung der grundlegenden Verhaltensweisen und Möglichkeiten zur Synthese solcher Kupfer-Komplexe, wurden zunächst verschiedene PFC-Derivate (**8**, **11** und **13**) mit CuCl in unterschiedlichen Verhältnissen in Methylenchlorid umgesetzt. Veranschaulicht wird das Verhalten dieser Komplexe an dem unsubstituierten PFC-Liganden **8**, der in großen Mengen im Arbeitskreis zur Verfügung steht (Tabelle 1). Je nach Mischungsverhältnis wurden verschiedene Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erhalten, die sich mit der Zunahme der Konzentration an CuCl verbreitern und interessanterweise immer weiter zu höherem Feld verschoben sind. Die für PFC-Derivate oder allgemein Phosphorliganden typische Tieffeldverschiebung bei Koordination an Metallfragmente blieb offensichtlich aus. Die ebenfalls typische Abnahme der  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum war, wenn auch zunächst nicht so ausgeprägt, zu beobachten. Die Kopplungskonstante war umso kleiner, je größer die Konzentration an CuCl war.

**Tabelle 1:** Abhängigkeit der Verschiebung im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sowie der  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante des  $\alpha$ -H-Atoms im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom eingesetzten Verhältnis von PFC(**8**):CuCl.

Verhältnis PFC ( <b>8</b> ) : CuCl	Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum in $\text{CDCl}_3$ [ppm]	$^2J_{\text{PH}}$ im $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum in $\text{CDCl}_3$ [Hz]
Ohne CuCl	-81,0	36,4
10 : 1	-82,9	35,6
5 : 1	-83,9	35,4
3 : 1	-85,6	34,9
2 : 1	-89,4	34,1
1,3 : 1	-100,5	33,4
1 : 1	-98,5	34,1
1 : 2	-103,8	33,5
1 : Überschuss	-117,9	33,0

Hochfeldverschiebungen sind allerdings für solche  $d^{10}$ -Kupfer(I)phosphorverbindungen nichts unübliches. Erstmals wurde solch ein Verhalten bei Pd(0) und Ga(III)-Komplexen beobachtet.<sup>[54, 89]</sup> Die NMR-Signale der Phosphoratome in Matheys Kupfer(I)-Komplex **61a** mit dem als Chelatligand fungierenden Diphosphaferrocen **60a** sind beispielsweise um fast 100 ppm hochfeldverschoben, genauso wie die der ähnlichen Gold(I)-Komplexe **61b** und **61c** (Verschiebung 110 ppm) (Abb. 2.14). Fungieren diese Diphosphaferrocene allerdings nicht als Chelatligand, sondern koordinieren an zwei Gold(I)atome wie bei **61d**, so findet Tieffeldverschiebung um ca. 65 – 70 ppm statt. Vermutlich hängt dieses Verhalten mit dem

Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Fe und Cu, Au oder Pd zusammen. Bei den verbrückenden Chelatliganden kommen sich die Kupfer und Eisen-Atome aus sterischen Gründen nahe. Ähnlich wie bei der Protonierung von Phosphaferrocenen führt dies zu einer Hochfeldverschiebung der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale.<sup>[90]</sup> Die zunehmend starke Verbreiterung der Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit steigender Konzentration an CuCl lässt auf dynamisches Verhalten der entstandenen Komplexe schließen. Offensichtlich liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen unterschiedlich koordinierenden oder unkoordinierten Liganden vor, was zu einem gemittelten Signal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum führt. Der Versuch, die verschiedenen bei RT in Lösung vorliegenden Verbindungen im Tieftemperatur- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum getrennt voneinander zu beobachten, war erfolglos. Bis  $-56\text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Signal eines 2:1-Ansatzes (PFC:CuCl) immer breiter und unschärfer, spaltete aber nicht in mehrere scharfe Signale auf. Es wurde z. B. durch Fällung mit Hexan versucht, eine eindeutig identifizierbare Verbindung aus den in der Methylenchlorid-Lösung offensichtlich vorhandenen Gemischen zu isolieren. Interessanterweise wurden dabei Verbindungen erhalten, die nachher quasi unlöslich in allen Lösungsmitteln waren, die die entstandenen Komplexe nicht durch Koordination des Kupfers zerstörten, wie z. B. Acetonitril oder DMSO, und diese daher nicht charakterisiert werden konnten. Durch Zugabe von zusätzlichem PFC,  $\text{PPh}_3$  oder  $\text{Bu}_4\text{NCl}/\text{Et}_4\text{NCl}$  verbesserte sich die „Löslichkeit“ ebenfalls durch Verschiebung von Gleichgewichten hin zu den besser löslichen Komplexen oder durch Koordination des Kupfers durch andere Liganden und Abspaltung des PFC-Liganden.

Beim Überschichten mit Hexan einer 2:1-Lösung PFC **8** zu CuCl in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurden rote Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 3.7). Gebildet hatte sich ein Kettenpolymer mit der kleinsten Wiederholungseinheit  $[\text{PFC}_3(\text{CuCl})_5]_n$  (**15**), wobei das Verhältnis von 3:5 eher dem Gegenteil von dem entspricht, was eingesetzt wurde.

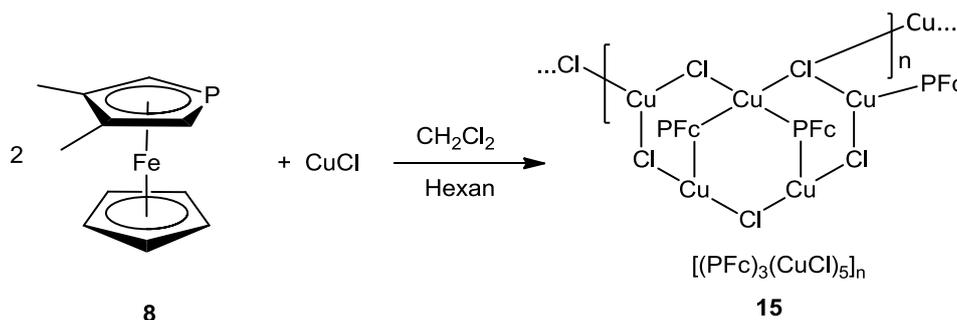


Abb. 3.7: Synthese des Kettenpolymers  $[\text{PFC}_3(\text{CuCl})_5]_n$  (**15**).

Auffällig ist hier, dass ein PFC-Ligand **8** terminal an ein Cu(I) gebunden ist und die andern beiden verbrückend an zwei verschiedene Cu-Atome koordinieren. So kommt es insgesamt zu drei verschieden koordinierten Cu-Atomen:  $\text{CuCl}_3$ , dreimal  $\text{CuCl}_2\text{PFC}$  und  $\text{CuCl}_2\text{PFC}_2$ . Die Kupferatome sind also drei- und vierfach-koordiniert. Da in den NMR-Spektren keine Signale für verschieden gebundene PFCs zu finden sind, dafür aber in  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verbreiterte Signale, die auch bei tiefen Temperaturen nicht aufspalten, liegt hier eventuell ähnliches Verhalten wie bei den adamantylähnlichen Kupferhalogenid-Komplexen **62a** und **62b** mit dem Diphosphaferrocen-Liganden **60a** vor (Abb. 2.15). Auch hier wurde selbst bei tiefen Temperaturen nur ein Signalsatz für verschieden koordinierte Phosphoratome eines Liganden beobachtet und eine mögliche „scheibenwischerartige“ Umwandlung des terminalen und des verbrückende Phosphoratoms ineinander entlang der Cu-Cu-Achse dafür verantwortlich gemacht. Dadurch wandeln sich automatisch auch die drei- und vierfach koordinierten Kupferatome ineinander um.

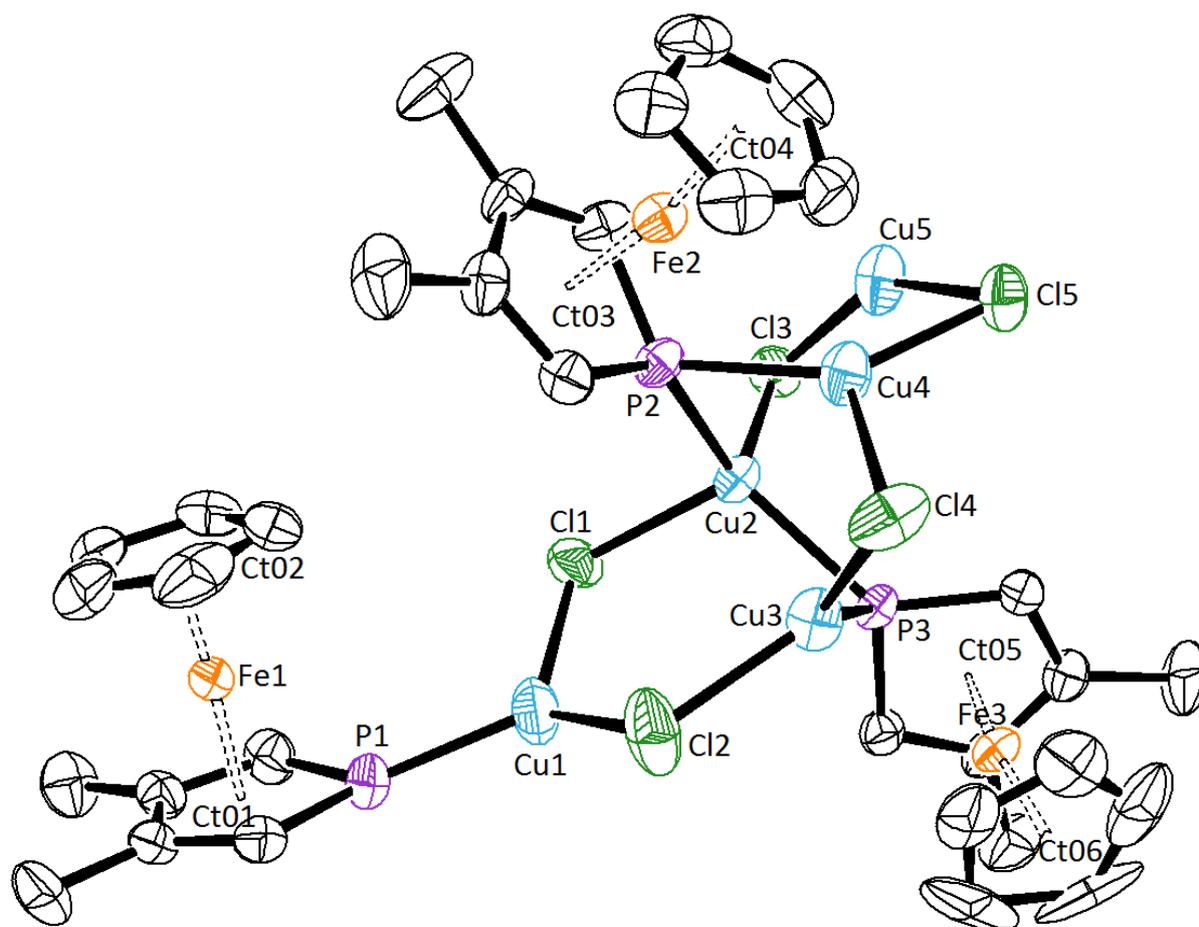


Abb. 3.8: kleinste Wiederholungseinheit  $[\text{PFC}_3(\text{CuCl})_5]$  **15**.

In Abb. 3.8 ist die kleinste Wiederholungseinheit  $[\text{PFc}_3(\text{CuCl})_5]$  von **15**, die über jeweils eine Cu(5)-Cl(1)-Bindung miteinander verknüpft sind, in einem Ausschnitt der Kristallstruktur abgebildet. Die Cu-P-Abstände sind aufgrund der verschiedenen Koordinationen ebenfalls unterschiedlich. So ist die terminale Cu(1)-P(1)-Bindungslänge mit 2,164 Å wie erwartet im Gegensatz zu den anderen vier Cu-P-Bindungslängen (Cu(2/4)-P(2) = 2,222 und 2,291 Å und Cu(2/3)-P(3) = 2,286 und 2,217 Å) die kürzeste. In einem ähnlichen Polymer bestehend aus  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{PMe}_3)_3]$ -Einheiten (Abb. 2.16), die ebenfalls über jeweils eine CuCl-Bindung miteinander verknüpft sind, sind die Cu-P-Bindungen auch recht kurz mit 2,184 Å. Eine vergleichbare monomere Verbindung  $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{PPh}_3)_4]$  (Abb. 2.16) zeigt eine durchschnittliche Cu-P-Bindung von ebenfalls nur 2,192 Å. Übliche Bindungslängen für einfache Kupfer-Phosphankomplexe liegen zwischen 2,221 und 2,33 Å (z.B.  $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}]$  mit Cu-P-Bindungslängen von 2,326 Å).<sup>[91]</sup>

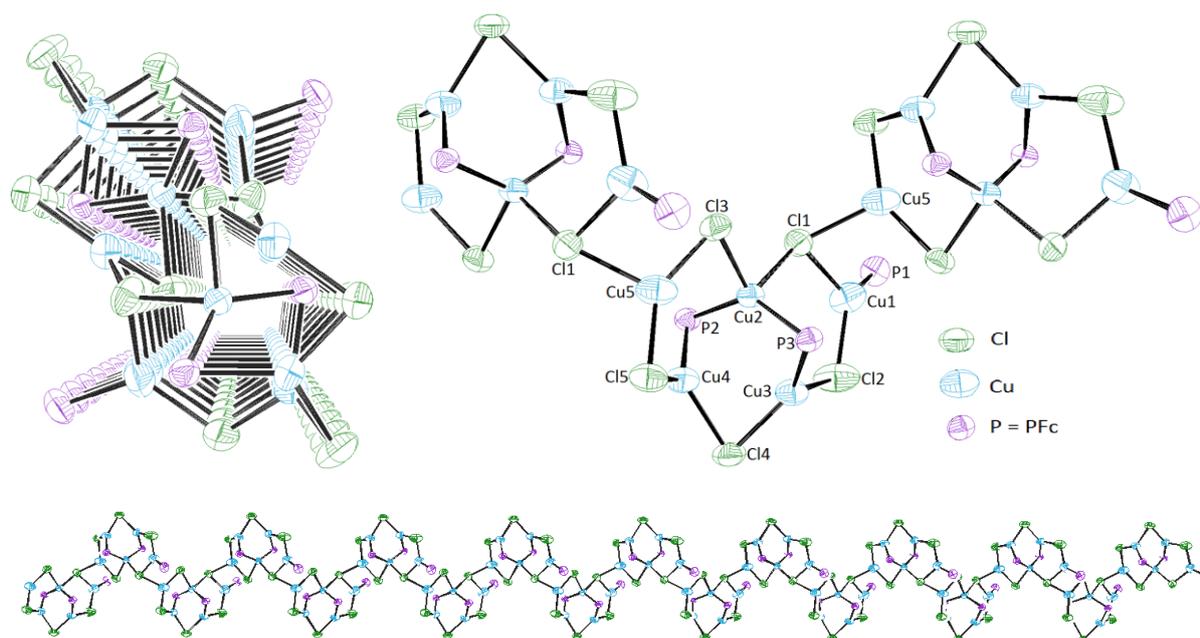
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **15**.

Cu(1)-P(1)	2,164	P(1)-Cu(1)-Cl(2)	124,82
Cu(3)-P(3)	2,217	P(1)-Cu(1)-Cl(2)	116,62
Cu(2)-P(3)	2,286	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	114,58
Cu(2)-P(2)	2,291	Cu(2)-P(3)-Cu(3)	74,36
Cu(4)-P(2)	2,222	Cu(2)-P(2)-Cu(4)	76,10
Cu(1)-Cl(2)	2,303	P(2)-Cu(2)-P(3)	135,13
Cu(1)-Cl(1)	2,221	Ct(01)-Fe(1)-Ct(02)	177,39
Cu(2)-Cl(1)	2,395	Ct(03)-Fe(2)-Ct(04)	170,76
Cu(2)-Cl(3)	2,369	Ct(05)-Fe(3)-Ct(06)	170,71
Cu(5)-Cl(1')	2,439		
Cu(1)-Cl(3')	2,996		

In dem Mathey-Komplex **61a** (Abb. 2.14) liegen die Bindungslängen der Cu-P-Bindung zwischen 2,31 – 2,33 Å, in dem CuCl-Komplex **62b** (Abb. 2.15) bei den terminalen Phosphoratomen bei 3,330 und 3,323 Å und bei den verbrückenden Phosphoratomen zum chelatisierten Cu-Atom 2,317 und 2,310 Å sowie zu einem weiteren Cu-Atom bei 2,203 und 2,259 Å. Aufgrund der unterschiedlichen Hybridisierung der Phosphoratome in den Phosphan- und PFC-Verbindungen ist das nicht direkt zu vergleichen, aber es fällt auf, dass die Cu-P-Bindungslängen in **15** und zum Teil in **62b** eher kurz und in **61a** und den übrigen aus **62b** eher lang sind was wahrscheinlich auch am sterischen Anspruch des Chelatliganden liegt. Aufgrund der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Phosphaferrocene sollten die Bindungen

eher kürzer sein als die der entsprechenden Phosphanliganden, die lediglich  $\sigma$ -Donoreigenschaften aufweisen.

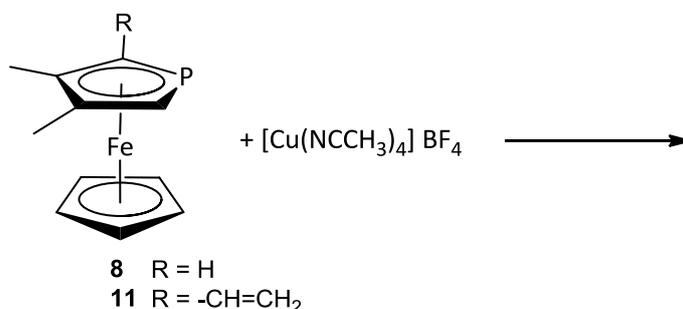
Cu(1) ist annähernd trigonal-planar von den Liganden umgeben mit einer Abweichung von ca.  $4^\circ$  aus der Ebene, die eventuell durch Wechselwirkungen (Abstand  $2,996 \text{ \AA}$ ) von Cu(1) mit Cl(3') der nächsten Einheit zu erklären ist. Die anderen dreifach-koodinierten Cu-Atome (3,4,5) sind zwar mit den Liganden in einer Ebene (Abweichung ist kleiner als  $1^\circ$ ), aber einer der drei Winkel ist immer etwas größer (zwischen  $125,98$  und  $143,04^\circ$ ) und die andern beiden Winkel entsprechend kleiner. Cu(2) bildet mit seinen Liganden aufgrund des sehr großen P(2)-Cu(2)-P(3)-Winkels von  $135^\circ$  ein etwas verzerrtes Tetraeder. Beim Vergleich der Ct-Fe-Ct-Winkel fällt auf, dass der Winkel Ct(01)-Fe(1)-Ct(02) des terminal-koodinierenden PFc-Liganden mit  $177,39^\circ$  am größten ist, im Gegensatz zu  $170,76^\circ$  und  $170,71^\circ$  für die Verbrückenden aufgrund der sterischen Wechselwirkungen mit den zwei koodinierten Cu-Atomen. Die Bindungslängen der Cu-Cl-Bindungen in **15** liegen zwischen  $2,202$  bis  $2,439 \text{ \AA}$ , wobei die Cu(2)-Cl Bindungen des vierfach-koodinierten Cu(2)-Atoms länger sind, als die Cu-Cl-Bindungen der 3-fachkoodinierten Cu(1,3,4,5)-Atome, mit Ausnahme der Cu-Cl-Bindung, die die kleinsten Einheiten miteinander verknüpft (Cu(5)-Cl(1) mit  $2,439 \text{ \AA}$ ). Schwache Wechselwirkungen finden sich auch zwischen Cu(1) und Cl(3') der nächsten Einheit mit  $2,996 \text{ \AA}$ .



**Abb. 3.9:** verschiedene Ansichten sowie Ausschnitte von [PFc<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>]<sub>x</sub> **15**.

In Abb. 3.9 sind nochmal einige ausgewählte Ausschnitte und Ansichten von **15** abgebildet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde PFc auf das Phosphoratom beschränkt. Anhand der Ansicht der Kettenstruktur ist deutlich zu sehen, dass jede Wiederholungseinheit über jeweils eine Cu(5)-Cl(1)-Brücke miteinander verknüpft ist.

Analog zur Kristallisation von **15** wurde auch Vinyl-PFc **11** im Verhältnis 2:1 mit CuCl umgesetzt und mit Hexan überschichtet. Es wurden aber nur lange Nadeln erhalten die sternförmig verwachsen waren sowie amorphe voluminöse Niederschläge. Diese Rückstände waren wiederum nur durch Zerstörung der entstandenen Verbindung löslich. Auch weitere Versuche einen eindeutig charakterisierbaren Kupfer-Komplex mit **11** zu erhalten blieb erfolglos.



**Abb. 3.10:** weitere Versuche zur Synthese PFc-haltiger Cu-Komplexe mit  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$ .

Der Umsatz von **11** und **8** mit  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$  führte außer einiger Massenspektren, in denen die Fragmente  $[\mathbf{8}\text{-Cu}]^+$  und  $[(\mathbf{8})_2\text{Cu}]^+$  sowie  $[\mathbf{11}\text{-Cu}]^+$  in kleinen Intensitäten zu finden waren, nicht zu Erfolg.

Für die Hydrosilylierung mit Hilfe eines Pt-Katalysators (Karstedt-Katalysator) ist es nicht unbedingt erforderlich, genau zu wissen, um welche Kupfer-Komplexe es sich handelt. Daher wurde eine 1:1-Mischung von **11** und CuCl eingesetzt und angelehnt an Reaktionsbedingungen bekannter Hydrosilylierungen<sup>[92]</sup> entsprechend versucht an die Vinylgruppe Triethylsilan oder Dimethylchlorsilan zu addieren und anschließend die CuCl-Schutzgruppe durch Zugabe von Acetonitril zu entfernen.

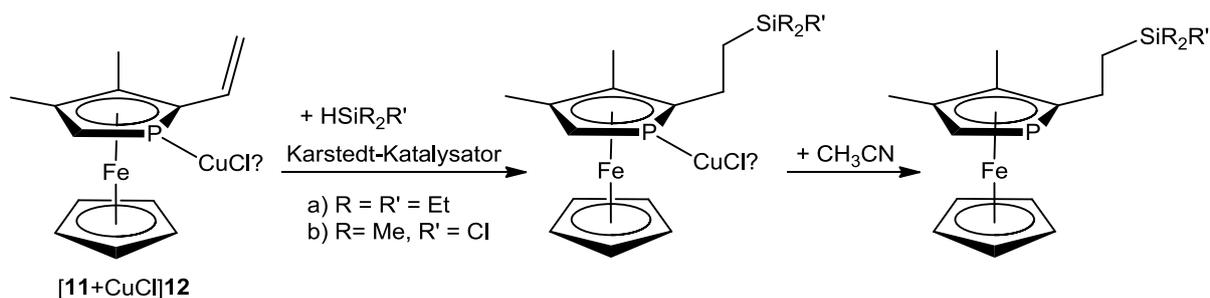


Abb. 3.11: Hydrosilylierungsversuche von **12**.

Die Umsetzung nach Abb. 3.11 war nicht erfolgreich. Es wurde auch nach mehreren Variationen immer das Vinyl-PFc **11** zurückerhalten und keinerlei Hydrosilylierungsprodukt vorgefunden. In einem NMR-Versuch konnte nachgewiesen werden, dass bei einer 2:1 Mischung von **12** und Pt-Katalysator, der PFc-Ligand **11** an das Pt-Atom koordiniert. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war eine Tieffeldverschiebung zu  $-32,5$  ppm sowie eine Pt-P-Kopplung von 1765 Hz zu beobachten. Der Kupferkomplex **12** ist offensichtlich nicht so stabil, um eine Phosphor-Platin-Koordination zu verhindern, wodurch dann der Katalysator zerstört und die Hydrosilylierung verhindert wird.

### 3.1.2 Synthese und Reaktionen von 2-Brom-1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)-ethen (**18**)

Die im vorherigen Kapitel schon erwähnten Verbindungen **18** und **19** (Abb. 3.5) konnten auf anderem Wege erhalten werden. Angelehnt an die Synthese des Ferrocenanalogs<sup>[93]</sup>, konnte ausgehend von Aldehyd **9** mittels Wittigreaktion mit  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{Br}$ , welches aus  $\text{PPh}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  hergestellt werden konnte<sup>[94]</sup>, durch Zugabe der Base  $\text{KO}^t\text{Bu}$  bei  $-79$  °C in THF zunächst die ungesättigte Verbindung **18** synthetisiert werden. **18** konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in einem E/Z-Verhältnis von 1:20 in guten Ausbeuten von 70% erhalten werden (Abb. 3.12). Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale im Verhältnis von 20:1 bei  $-71,5$  und  $-83,9$  ppm für die Diastereomere zu finden, im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen die Vinyl-Protonen für das Überschussdiastereomer (Z) bei  $6,33$  ppm für das endständige Proton mit einer  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von  $1,3$  Hz und bei  $6,86$  ppm mit einer  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von  $10,0$  Hz für das andere. Die  $^3J_{\text{HH}}$ -

Kopplungskonstante von 7,8 Hz für die beiden Vinyl-Protonen liegt im normalen Bereich solcher cis-ständigen Protonen.

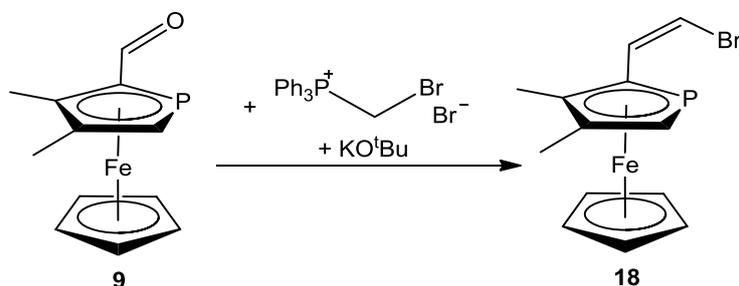


Abb. 3.12: Synthese von **18** ausgehend von **9**.

Lithiierungsversuche von **18** mit  $n$ BuLi,  $t$ BuLi und PhLi bei verschiedensten Reaktionsbedingungen und anschließende Additionsversuche von Benzaldehyd oder PFC-CHO **9** blieben ohne Erfolg, ebenso wie die Umsetzung mit Magnesium zum Grignard-Reagenz. Mit dem Ferrocenanalogen von Vinylbromid **18** sind alle Reaktionen bis auf die Grignardreaktion möglich gewesen. [93, 95, 96, 97]

Durch Eliminierung von HBr bei Zugabe von  $KO^tBu$  zu **18** bei 0 °C in Toluol und anschließend 3 h unter Rückfluß, wurde nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in guten Ausbeuten von 70% das PFC-acetylen **19** erhalten (Abb. 3.13).

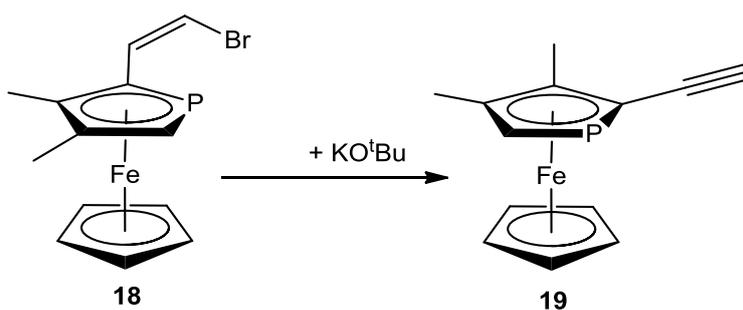
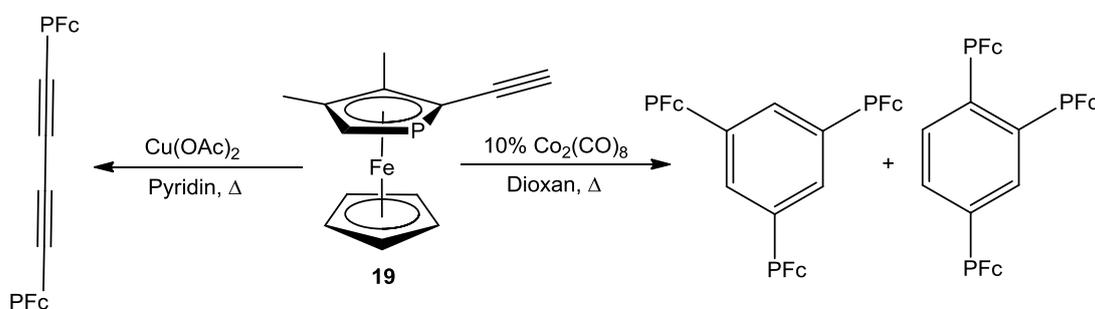


Abb. 3.13: Synthese von **19** durch Eliminierung von HBr aus **18**.

Die Bildung des Acetylen **19** ist im  $^1H$ -NMR-Spektrum am Verschwinden der Vinyl-Protonen und dem Auftauchen eines Dubletts bei 2,76 ppm mit einer  $^4J_{PH}$ -Kopplungskonstante von 3,2 Hz, welches dem Acetylen-Proton zuzuordnen ist, zu erkennen. Dies entspricht auch etwa der Verschiebung des Acetylen-Protons des Ferrocenanalogs bei 2,70 ppm. Im  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum sind die zwei Signale des Eduktes **18** verschwunden und ein einzelnes Signal bei -61,49 ppm zu beobachten.

Mit Acetylen **19** wurden ebenfalls Lithierungsversuche mit  $n\text{BuLi}$ ,  $t\text{BuLi}$  und  $\text{PhLi}$  bei tiefen Temperaturen vorgenommen, wobei sich die rote Lösung hellrot verfärbte. Nach Zugabe von Methyljodid zur Methylierung und anschließendem Aufwärmen auf RT, fand offensichtlich Zersetzung statt. Es ist kein charakterisierbares Produkt erhalten worden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind nur noch Signale bei ca. 40 ppm zu beobachten. Mit dem Ferrocenderivat ist eine entsprechende Lithierung ebenfalls wieder ohne Probleme möglich.<sup>[98, 99]</sup>

Oxidative Kupplung zweier Moleküle **19** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  und Pyridin angelehnt an die Kupplung eines ( $\eta^5$ -Ethynylcyclopentadienyl)cobalt-Komplexes<sup>[100]</sup> führte anfangs zu einer blau-braunen Lösung, die sich mit der Zeit rot gefärbt hat (Abb. 3.14).



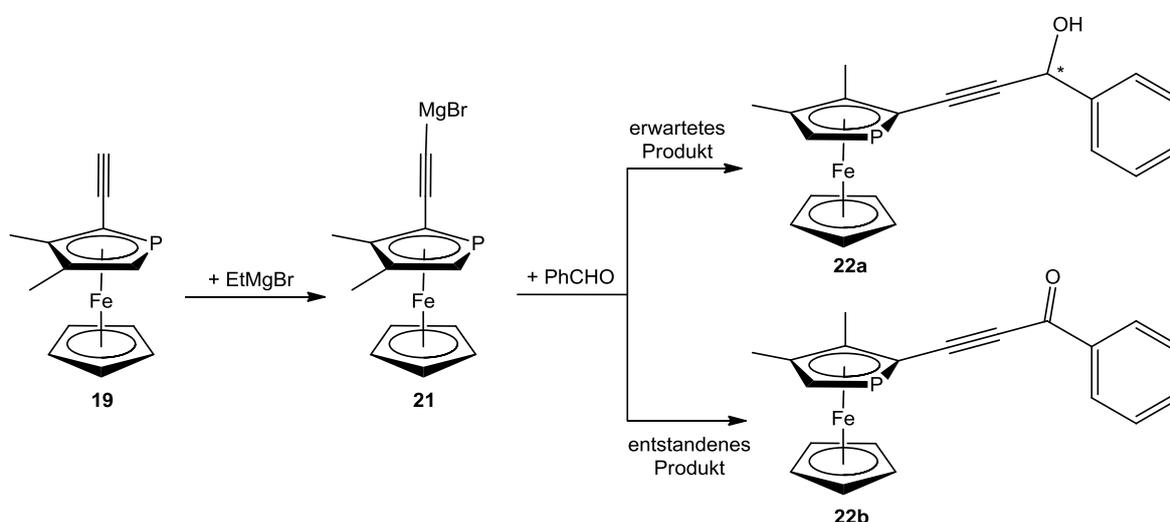
**Abb. 3.14:** Versuche der oxidativen Kupplung und Cyclotrimerisierung von **19**.

Nach Aufarbeitung konnte etwas unumgesetztes Edukt zurückgewonnen werden, es wird aber kein charakterisierbares Produkt erhalten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum hätte man 2 Signale für die Diastereomere mit RR/SS- und für *meso*-RS-Konfiguration erwartet. Eventuell hat hier eine Cu-P-Koordination die Reaktion verhindert. Vielleicht hätte ein großer Überschuss an  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  die Reaktion doch noch ermöglicht.

Eine mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierte [2+2+2]-Cyclotrimerisierung zum PFC-trisubstituierten Benzolderivat hat auch nach mehreren Tagen in Dioxan unter Rückfluß nicht zur Reaktion geführt. Für das symmetrische Produkt wären im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum 2 Signale für die zwei diastereomeren Enantiomerenpaare und für das unsymmetrische 4 Signale für vier diastereomere Enantiomerenpaare zu erwarten gewesen. Bei zweifach ferrocenyl-substituierten symmetrischen Acetylenen hat eine Cyclotrimerisierung zur Bildung des entsprechenden ferrocenylsubstituierten Benzolderivats geführt.<sup>[101]</sup>

Obwohl die Umsetzung mit Magnesium beim Vinylbromid **18** zum entsprechenden Grignard-Reagenz nicht funktioniert hat, wurde versucht, das CH-acide Acetylen **19** durch Umsatz mit EtMgBr bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF zum entsprechenden Grignard-Reagenz **21** umzusetzen, wobei es sich um eine für Acetylene typische Reaktion handelt.<sup>[102, 103]</sup>

Das entstandene Grignard-Reagenz **21** wurde zunächst mit Benzaldehyd umgesetzt und ca. 2 h auf  $60 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Hydrolyse, wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde in 80%-iger Ausbeute ein dunkelrotes Pulver erhalten.



**Abb. 3.15:** Bildung des Grignard-Reagenzes **21** und Umsatz mit Benzaldehyd.

Für das erwartete Produkt, den Alkohol **22a**, sind im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die diastereomeren Enantiomerenpaare RR/SS und RS/SR zu erwarten. Es wurde aber lediglich ein Signal bei  $-52,77\text{ ppm}$  erhalten, wobei zunächst angenommen wurde, dass die beide erwarteten Signale isochron sind. Im Massenspektrum konnte statt der Masse des Alkohols **22a** mit  $m/z$  von 278 nur ein Peak bei 276 ausgemacht werden, also für  $[\mathbf{22a-2H}]^+$ . Schlussendlich wurden aus warmem Hexan Kristalle erhalten, durch deren röntgenographische Untersuchung aufgeklärt werden konnte, dass es sich um das entsprechende Keton **22b** handelt.

Aus ungeklärten Gründen wurde **21** direkt zum Keton **22b** oxidiert. Durch mehrmalige Durchführung der Grignard-Reaktion hätte festgestellt werden können, ob es sich bei der Bildung des Ketons um ein Zufallsprodukt auf Grund von Verunreinigungen gehandelt hat oder ob diese Reaktion reproduzierbar Keton **22b** liefert hätte, wovon man bei einer Ausbeute von 80% eigentlich ausgehen kann.

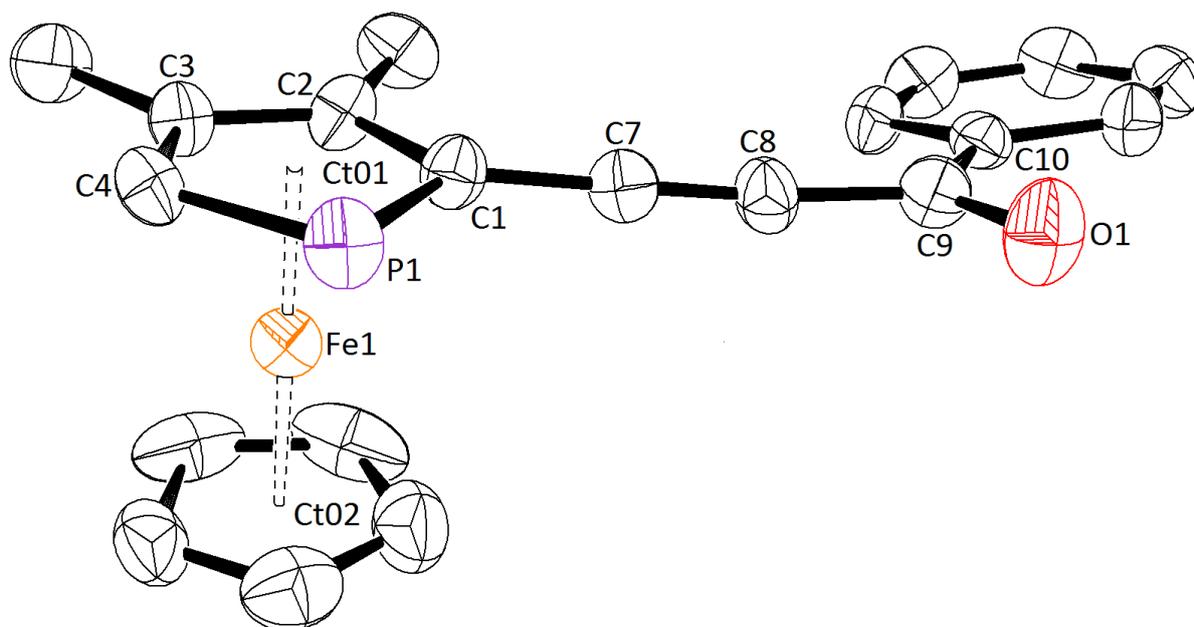


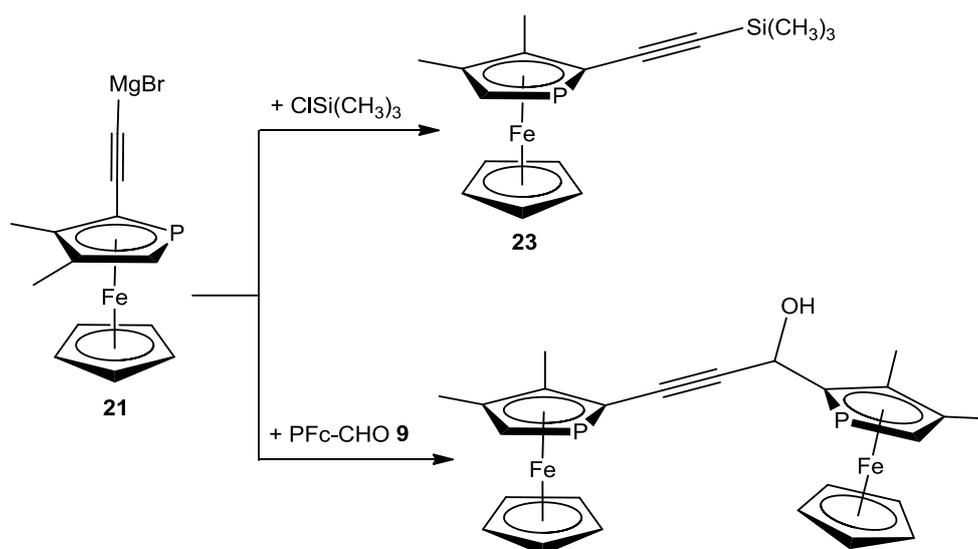
Abb. 3.16: Kristallstruktur von **22b**.

Die Kristallstruktur von **22b** zeigt (Abb. 3.16), dass das komplette aromatische System von Phospholyrning über Acetylenbrücke zu Carbonylgruppe und Phenylrest in einer Ebene liegt. Bei den Bindungslängen C(7)-C(8) mit 1,203 Å und C(9)-O(1) mit 1,226 Å handelt es sich um typische Bindungslängen für Acetylene und Carbonylgruppen.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **22b**.

C(7)-C(8)	1,203	P(1)-C(1)-C(7)	123,42
C(9)-O(1)	1,226	Ct(01)-C(1)-C(7)	177,20
C(1)-C(7)	1,409	C(1)-C(7)-C(8)	177,77
C(8)-C(9)	1,419	C(7)-C(8)-C(9)	173,89
C(9)-C(10)	1,501	C(8)-C(9)-O(1)	121,48
		C(8)-C(9)-C(10)	118,52
		O(1)-C(9)-C(10)	119,99
		Ct(01)-Fe(1)-Ct(02)	177,48
		C(1)-P(1)-C(4)	87,99

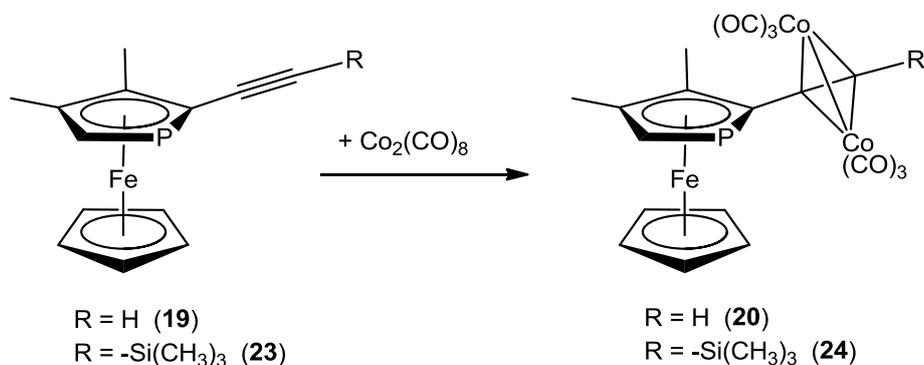
Ebenfalls umgesetzt wurde das Grignard-Reagenz **21** mit Chlortrimethylsilan entsprechend der Synthese von **22** (Abb. 3.17 oben). Nach Hydrolyse, wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde in 80%-iger Ausbeute **23** als rotes Öl erhalten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte sich eine Verschiebung bei -61,70 ppm und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum statt des Signals für das Acetylen-Proton ein Signal für die Protonen der drei am Silicium substituierten Methylgruppen bei 0,29 ppm.



**Abb. 3.17:** Umsatz des Grignard-Reagenzes **21** mit  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$  und 2-Formyl-PFc **9**.

Bei der Umsetzung von **21** mit 2-Formyl-PFc **9** entsprechend der Synthese von **22** und **23** ist nach Aufarbeitung kein eindeutiges Produkt zu charakterisieren gewesen. Sehr viele Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren aufgrund der vielen möglichen Diastereomerenpaare zu erwarten, aber auch nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wurden drei Fraktionen mit ebenfalls verschiedensten Gemischen an Produkten erhalten. Bei genauerer Betrachtung des erwarteten Produktes, sollten unter Annahme, dass **9** nur von oben von **21** angegriffen wird und hauptsächlich in der Z-Konfiguration vorliegt, auch ausschließlich 2 zueinander diastereomere Enantiomerenpaare (RRR/SSS und RSS/SRR) entstehen, die dann nur zwei Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen sollten. Liegt S-**9** vor, so wird auch das neu entstandene Stereozentrum in S-Konfiguration gebildet. Im Massenspektrum war der entsprechende Molpeak ebenfalls nicht zu finden, stattdessen aber ein  $m/z$ -Peak von 290, was der Masse von 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocenyl)propan-1-ol, also des Reaktionsproduktes der Grignardreaktion von  $\text{EtMgBr}$  und **9** entsprechen würde.

Bei Versuchen, die Acetylen­gruppe von **19** und **23** an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  unter Abspaltung von 2 CO zu koordinieren, wurden die entsprechenden Dimetalltetrahedrane **20** und **24** erhalten. In Hexan wurden die Edukte zusammengegeben und 24 h für **20** bzw. 36 h lang für **24** gerührt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit immer dunkler bis ins Schwarze hinein verfärbte. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurden mit 70% Ausbeute jeweils grüne Pulver erhalten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist für **20** eine leichte Tieffeldverschiebung bei -66,25 ppm zu beobachten, für **24** bei -61,01 ppm aber keine signifikante Verschiebung zum Edukt zu erkennen. Das Signal des Acetylen-Protons von **20** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist um ca. 3,6 ppm hochfeldverschoben bei 6,31 ppm und eine  $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung mit dem Phosphoratom ist nicht mehr zu erkennen.



**Abb. 3.18:** Koordination von **19** und **23** an Dicobaltcarbonyl.

Die Lage der Signale, die am Silicium gebundenen Methylgruppen verschiebt sich um 0,2 ppm zu höherem Feld. Die IR-Schwingungen sind vergleichbar mit denen, die ferrocenanalogen Verbindung von **20**, mit jeweils 6 Schwingungen bei etwas niedrigeren Wellenzahlen.

Bei Kristallisationsversuchen von **20** fiel auf, dass relativ schnell durch leichtes Erwärmen oder längere Zeit im Lösemittel Umwandlung von dem grünen Komplex **20** hin zu einer dunkelroten Verbindung stattfand. Diese Verbindung zeigte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein tieffeldverschobenes breites Signal bei ca. 9 ppm, sowie im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das  $\alpha$ -H mehrere Signale mit zum Teil  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von 32 Hz, was beides stark auf eine teilweise Phosphor-Cobalt-Koordination hindeutet. Aus sterischen Gründen ist eine zusätzliche Koordination des Phosphor-Atoms an ein Cobalt unter Bildung eines 4-Rings schwer vorstellbar.

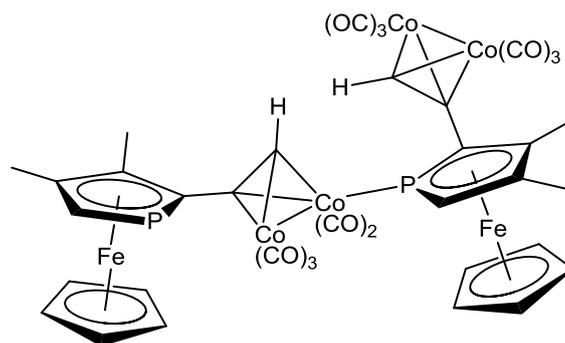


Abb. 3.19: mögliches Umwandlungsprodukt von **20** mit zusätzlicher Co-P-Koordination.

Eventuell koordiniert ein Phosphoratom eines weiteren Komplexes **20** an eines der Cobaltatome (Abb. 3.19), was auch eine Erklärung für ein weiteres Signal für das Acetylen-Proton mit einer Kopplungskonstante von 12 Hz wäre. Hierbei würde es sich um eine  $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung handeln. Solche Co-P-Bindungen könnten sich natürlich immer weiter ausweiten und zu einer Art Polymer führen. Aufgrund der P-Co-Koordination entstehen auch noch weitere stereogene Zentren an den Kohlenstoffatomen der Alkin-Gruppe. Von Komplex **24** ist es gelungen Kristalle aus warmem Hexan zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

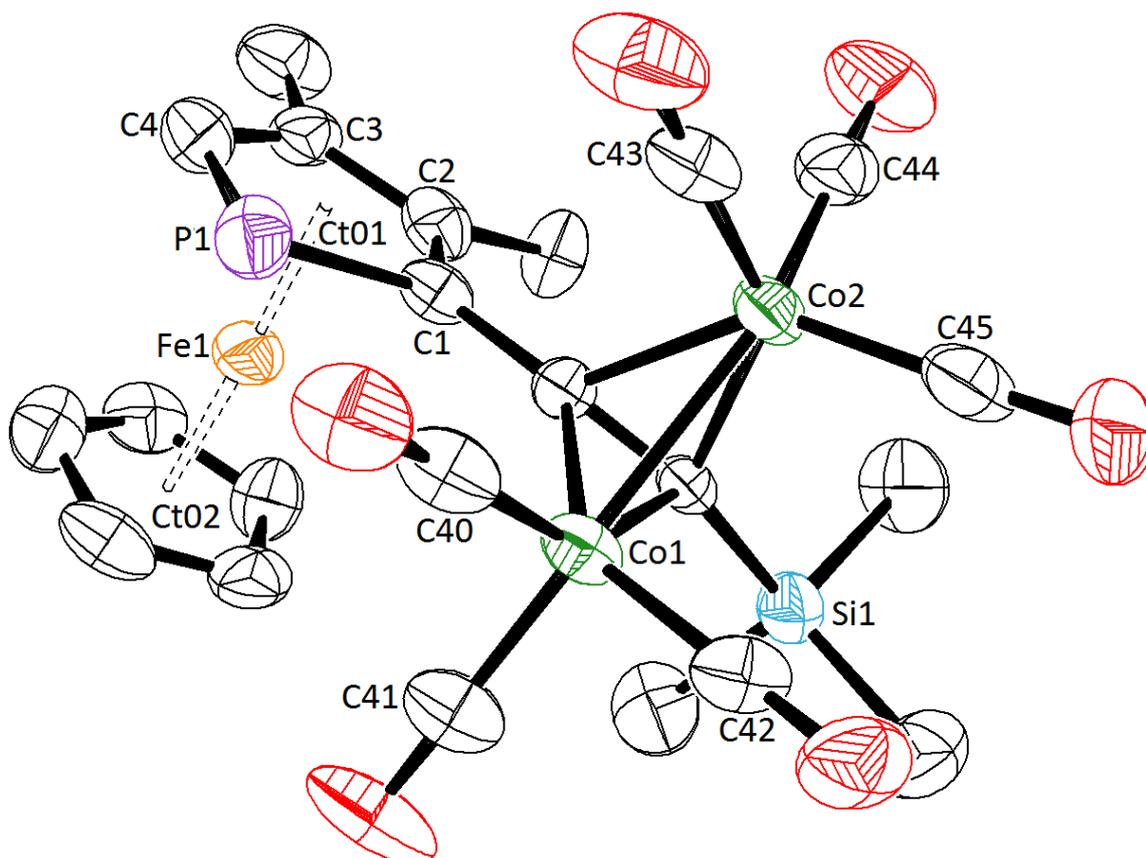


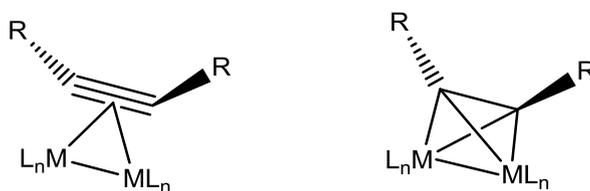
Abb. 3.20: Kristallstruktur von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$  **24**.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **24**.

C(1)-C(7)	1,454	C(1)-C(7)-C(8)	148,21
C(7)-C(8)	1,334	C(7)-C(8)-Si(1)	151,31
C(8)-Si(1)	1,845	Co(1)-C(7)-Co(2)	76,78
Co(1)-Co(2)	2,470	Co(1)-C(8)-Co(2)	76,07
C(7)-Co(1)	1,963	C(7)-Co(1)-C(8)	39,23
C(7)-Co(2)	2,013	C(7)-Co(2)-C(8)	38,85
C(8)-Co(1)	2,009	Ct(01)-Fe(1)-Ct(02)	176,96
C(8)-Co(2)	1,999	C(1)-P(1)-C(4)	88,36

Die Bindungslängen entsprechen im Prinzip denen ähnlicher Ferrocen-Analoga.<sup>[104, 105]</sup> Die C(7)-C(8)-Bindungslänge mit 1,334 Å entspricht etwa einer C-C-Doppelbindung (1,34 Å), die C-C-Bindungslängen der Ferrocen-Analoga liegen zwischen 1,322 und 1,335 Å. Die Co-Co-Bindungslänge von 2,47 Å ist ebenso wie die der Ferrocen-Analoga (2,46 – 2,47 Å) kürzer als im  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (2,52 Å). Anhand der Co(1/2)-C(7/8)-Bindungslängen ist eine leichte Asymmetrie zu erkennen (siehe Tabelle 4). Beim Vergleich der Co-Carbonyl-Bindungen fällt auf, dass die C-O-Bindungen gegenüber der Co(1)-Co(2)-Bindung, besonders kurz sind (C41-O mit 1,145 Å und C44-O mit 1,130 Å). C(45)-O ist mit 1,195 Å die längste Carbonyl-Bindung in dem Komplex, entsprechend ist die Bindungslänge Co(2)-C(45) mit 1,738 Å die kürzeste.

Komplexe wie **24** können formal als Dimetallaalkin-Addukt (Abb. 3.21 links) beschrieben werden. Bei Verknüpfungen zwischen zwei Metallatomen ist das Alkin ein 2-Elektronen-donor-Ligand gegenüber jedem der beiden Metallatome. Aufgrund der starken Aufweitung der C,C-Bindung ist es manchmal besser solche Komplexe als Dimetallatetrahedran (rechts) zu beschreiben (ca. 146 pm), je nachdem wie lang die C-C-Bindung ist.

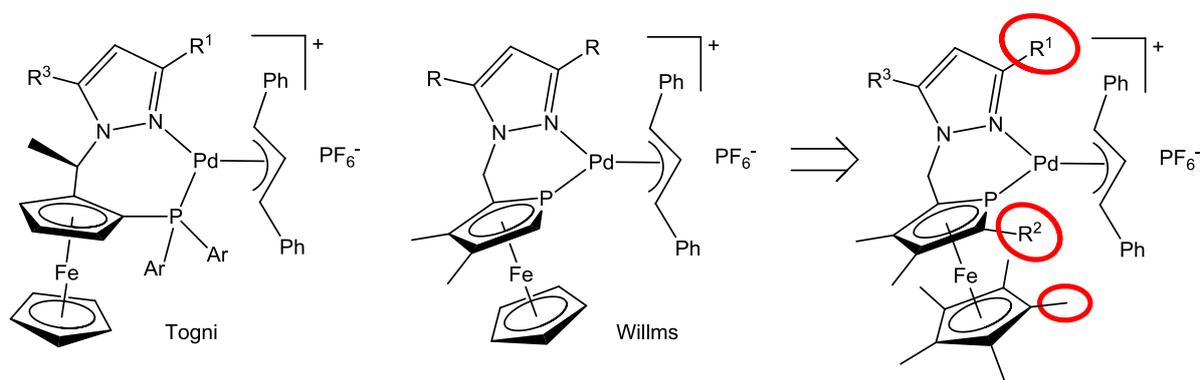
**Abb. 3.21:** Dimetallaalkin-Komplex (links) und Dimetallatetrahedran (rechts).

Solche Cobalt-Alkin-Komplexe sind Intermediate in der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen zu substituierten Benzolen (siehe Abb. 3.14). Dass die Trimerisierung mit Acetylen **19** nicht zum gewünschten Produkt geführt hat, kann also nicht daran liegen, dass die

entsprechenden Cobalt-Alkin-Komplexe nicht gebildet werden konnten, denn das ist offensichtlich möglich. Die hohen Temperaturen während der Reaktion haben vermutlich zu zusätzlicher Phosphor-Cobalt-Koordination geführt (Abb. 3.19) und die für die Reaktion wichtige Zwischenstufe des reinen Cobalt-Alkin-Komplexes verhindert oder zerstört.

### 3.2 Pyrazolsubstituierte Phosphaferrocene

Ziel war es, die von Willms synthetisierten P,N-Liganden (Abb. 2.29) so zu modifizieren, dass die entsprechenden Pd-Komplexe in der asymmetrischen allylischen Alkylierung bessere Enantioselektivitäten erreichen. Dabei sollten vor allem die sterischen Wechselwirkungen des P,N-Liganden mit dem Allylsubstrat erhöht werden, die offensichtlich in den von Willms synthetisierten Komplexen zu gering waren, um eine bestimmte Anordnung des Allylsubstrates zu favorisieren. Beim Vergleich der katalytisch erfolgreichen Phosphinoferrocen-Komplexe von Togni mit denen auf Pfc-basierenden Komplexen von Willms (Abb. 3.22), sind an mehreren Positionen des P,N-Liganden Variationen zur Erhöhung des sterischen Anspruchs möglich. Die zusätzliche Methyl-Gruppe an der Methylenbrücke zwischen Pyrazol und disubstituiertem Ferrocen erzeugt zwar ein stereogenes Zentrum, zeigt aber in der Kristallstruktur vom Allylliganden weg,<sup>[22,80]</sup> anders als die am  $sp^3$ -hybridisierten Phosphoratom substituierten Arylreste. Die elektronische Differenzierung durch den geringeren  $\pi$ -Akzeptorcharakter am Phosphoratom wird zwar geringer sein als in den Willms-Komplexen, aber die sterische Wechselwirkung der Arylgruppen mit dem Phenylrest am Allylligand ist doch recht stark ausgeprägt, so dass sie zu einer favorisierten Anordnung des Allylsubstrates führen könnten.<sup>[80]</sup> In den Willms-Komplexen ist eine derartige Wechselwirkung praktisch nicht vorhanden.



**Abb. 3.22:** Vergleich der Pd-Komplexe von Togni und Willms und die logische Schlussfolgerung zur Erhöhung des sterischen Anspruchs.

Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs könnte durch Einführung eines sterisch anspruchsvollen Restes R<sup>2</sup> in zweiter  $\alpha$ -Position zum Phosphoratom, sowie durch Austausch

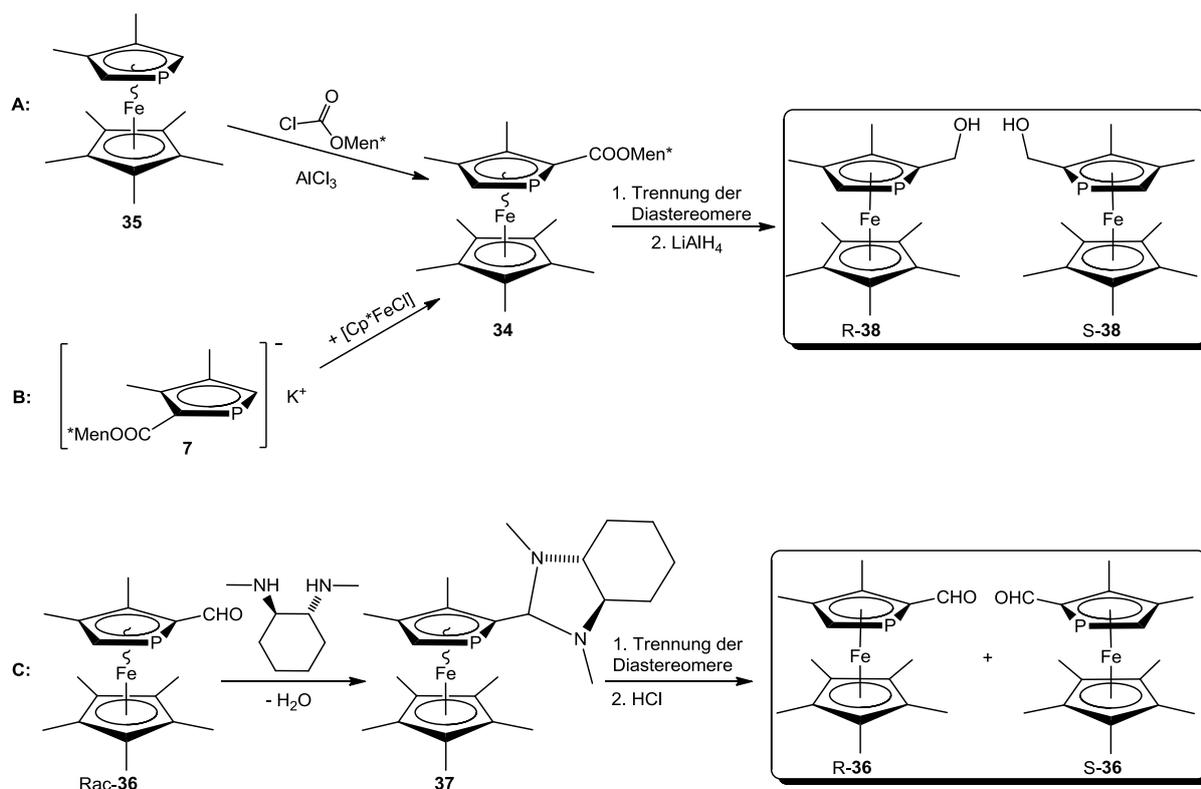
des Cyclopentadienyl-Ringes gegen einen Pentamethylcyclopentadienyl-Ring erreicht werden. Solch ein Austausch zeigte schon bei den von Fu katalytisch eingesetzten PFC-Oxazolin-Liganden (Abb. 2.19 D) große Wirkung.<sup>[67]</sup> Zusätzlich könnte der vom Pyrazolring ausgehende sterische Anspruch erhöht werden, indem für R<sup>1</sup> anspruchsvolle Substituenten eingeführt werden. Diese Variation hat bei den Liganden von Tongi ebenfalls zum Teil zu erheblichen Unterschieden in den Enantiomerenüberschüssen geführt. So stiegen die Enantiomerenüberschüsse von R<sup>1</sup>= Methyl- über Phenyl- bis zum Adamantyl-Rest.<sup>[80]</sup>

### 3.2.1 Mögliche PFC- sowie Pyrazolausgangsverbindungen

Ausgehend von PFC\* **35** (Abb. 2.8) konnte durch Fu wie bei PFC **8** durch Vilsmeier-Formylierung, die Formyl-Gruppe in  $\alpha$ -Position zum Phosphor eingeführt werden (Abb. 2.9) und Verbindung **36** erhalten werden. Mit Lithiumaluminiumhydrid konnte zu PFC\*-CH<sub>2</sub>OH **38** reduziert werden und das racemische Gemisch mittels präparativer chiraler HPLC in seine Enantiomere getrennt werden.<sup>[17]</sup> Zur Darstellung der gewünschten P,N-Liganden wäre die enantiomerenreine Verbindung **38** eine gute Ausgangsverbindung, die zumindest durch den Cp\* statt Cp-Ring den sterischen Anspruch erhöhen sollte. Da aber keine präparative HPLC zur Verfügung stand, musste die Enantiomerentrennung von PFC\*-Verbindungen auf anderem Wege erfolgen. Aussichtsreich schienen dabei zunächst drei verschiedene Routen (Abb. 3.23).

Route **A** und **B** unterscheiden sich dabei nur in der Bildung der Diastereomere **34**. Bei **A** sollte versucht werden an unsubstituiertes PFC\* **35** durch Acylierung wie in Abb. 2.9 unter Punkt 3 am PFC **8**, enantiomerenreinen (-)-Menthylester zu substituieren. In Route **B** wurde versucht durch Einführung des enantiomerenreinen (-)-Menthylester-Substituenten am Phosphor **7**, schon während der Phosphaferrocensynthese die Diastereomere **34** zu erzeugen. Diese sollten sich dann wie in der Carmichael-Methode (Abb. 2.18) eventuell durch Kristallisation voneinander trennen lassen. Mit dem analogen Cp\*-substituierten Phosphaferrocen hatte diese Route ebenfalls Erfolg.<sup>[28]</sup> Anschließend sollte mit LiAlH<sub>4</sub> zum Alkohol **38** umgesetzt werden.

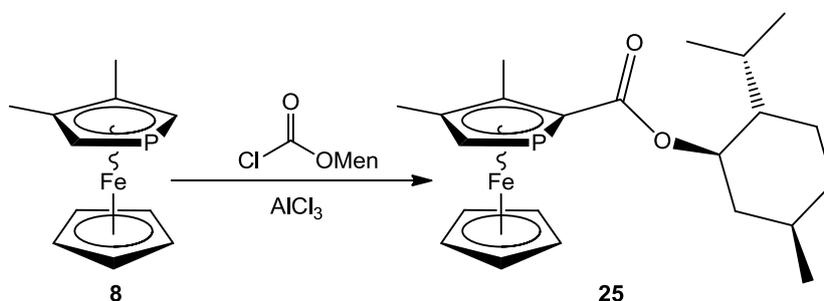
Angelehnt an die Enantiomertrennung von **9** (Abb. 2.17) sollten in Route **C** ausgehend von **36** ebenfalls Diastereomere gebildet und voneinander getrennt werden.



**Abb. 3.23:** Versuche enantiomerenreine PFC\*-Verbindungen zu erhalten.

### Route A:

Aufgrund des im Arbeitskreis gut verfügbaren PFC **8** in unserem Arbeitskreis, sollte die geplante Acylierung zunächst mit **8** entsprechend den literaturbekannten Bedingungen für ähnliche Reaktionen getestet werden.<sup>[37]</sup>



**Abb. 3.24:** Acylierung von **8** mit (-)-Menthylchloroformiat.

Bei  $-5$  –  $-10$  °C wurde **8** in Methylenchlorid mit  $\text{AlCl}_3$  versetzt und anschließend (-)-Menthylchloroformiat hinzugegeben (Abb. 3.24). Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus der

Reaktionslösung vor der Hydrolyse zeigte einige Signale zwischen 20 und 70 ppm, wobei die zwei größten Signale bei 65 und 70 ppm durchaus zu zwei entstandenen Diastereomeren gehören könnten. Das Roh-NMR ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ohne Lock) nach der Hydrolyse zeigte allerdings nur noch ein einzelnes Signal bei ca. -80 ppm, welches dem Edukt **8** zugeordnet werden konnte. Auch nach weiterer Aufarbeitung änderte sich daran nichts mehr. Da die Reaktion also schon bei PFC **8** nicht funktioniert hat, wurde sie ausgehend von **35** gar nicht erst getestet.

Bei einem späteren Versuch konnte **25** doch noch hergestellt werden, allerdings auf völlig andere Weise. Angelehnt an die thermisch PFC-Synthese von Mathey und einer Forschungsarbeit im Arbeitskreis<sup>[106]</sup>, bei der 2-Phenyl-PFC **13** (Nebenprodukt durch Umlagerung bei der PFC-Synthese) gezielt durch Verwendung von Decahydronaphthalin anstelle von Xylol erhalten werden konnte, wurde Phosphol **6** mit  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ -Dimer in Decahydronaphthalin bei 200 °C zu **25** umgesetzt. Die Bildung von PFC wurde wie bei **13** zugunsten des Umlagerungsproduktes völlig unterdrückt.

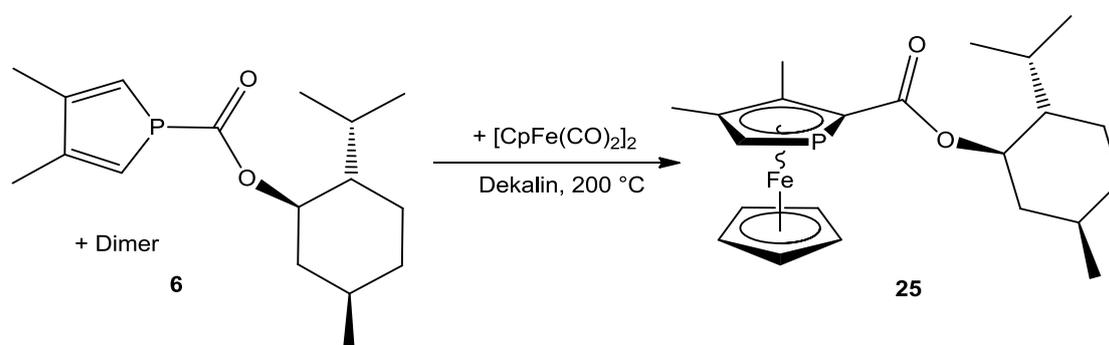


Abb. 3.25: mögliche Darstellung von **25**.

Die Diastereomere **25** konnten eindeutig durch  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR- sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Das Diastereomerenpaar zeigt zwei Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei -60,7 und -63,3 ppm.

### Route B:

Zunächst musste für Route **B** Phospholid **7** gebildet werden. Nach literaturbekannter Route von Carmichael wurde hier vorgegangen.<sup>[28]</sup> Nach Bildung des Phospholids **2** durch Umsatz von 1-Ph-Phosphol **1** mit Lithium (Abb. 2.3) wird es mit (-)-Menthylchloroformiat bei 0 °C zu Phosphol **6** umgesetzt. Laut Carmichael ist es nötig, Phosphol **6** 3 h in THF bei 65 °C zu

erwärmen, bevor es bei 0 °C mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  zum Phospholidanion **7** umgesetzt werden kann. Dies war allerdings nicht erforderlich, denn das Phosphol **6** war schon bei RT dimerisiert, was eindeutig an den vielen Dubletts im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwischen 20 und -50 ppm zu erkennen war. Daher wurde direkt mit  $\text{KO}^t\text{Bu}$  deprotoniert und das Anion **7** erhalten, welches sich aber entgegen der Angaben von Carmichael mit Hexan nicht ausfällen ließ.

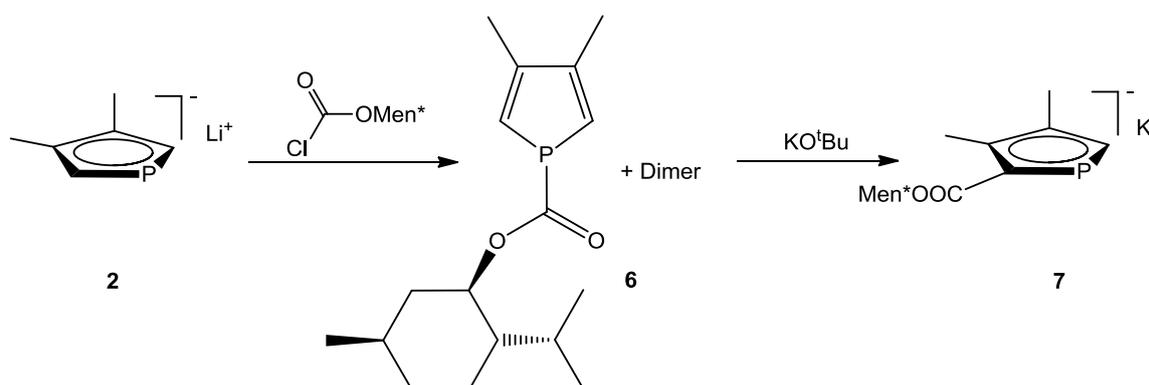


Abb. 3.26: Synthese des literaturbekannten Phospholids **7**.

Phospholid **7** konnte dann ohne Aufarbeitung durch Zugabe zu einer  $[\text{Cp}^*\text{FeCl}]$ -Lösung an das  $[\text{Cp}^*\text{Fe}]^+$ -Fragment koordiniert und dabei Verbindung **34** erhalten werden. Es wurde zunächst versucht, die entstandenen Diastereomere durch Kristallisation voneinander zu trennen. Fällung in Methanol war wie beim Ruthenium-Analogon und bei **45** (Abb. 2.18) nicht möglich. Chromatographische Trennung über lange Säulen mit Silica als Säulenmaterial war nur bedingt möglich unter Verwendung großer Mengen an Lösungsmittel (Hexan und Toluol), wobei das etwas unpolare Diastereomer in minimalen Ausbeuten rein erhalten werden konnte.

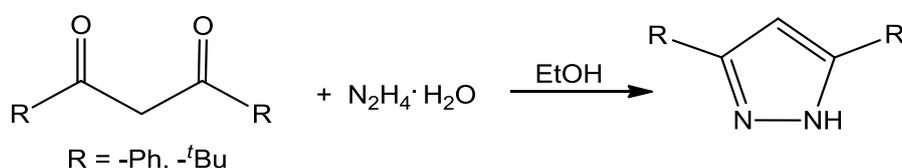
### Route C:

Das racemische Gemisch von **36** wurde mit (R,R)-1,2-Di(N-methylamino)cyclohexan quantitativ zu einer 1:1-Mischung der entsprechenden diastereomeren Aminale umgesetzt. Die Reaktion ließ sich gut mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgen. Die Bildung der zwei Diastereomere **37** kann durch die deutliche Verschiebung der Signale von -42,3 ppm für das Edukt **36** zu -60,3 und -62,2 ppm für die Produkte überwacht werden. Nach 7 Tagen Rühren bei RT lag nahezu vollständiger Umsatz vor, wobei sich das eine Diastereomere langsamer zu bilden schien. Nach Filtration über Celite wurde versucht, das Diastereomeregemisch chromatographisch über basisches Silica zu trennen. In der 1. Fraktion mit Hexan als

Lösemittel wurde ausschließlich das Edukt Aldehyd **36** vorgefunden, in der Letzten ausschließlich das Diastereomer mit der weniger starken Hochfeldverschiebung, welches sich auch langsamer zu bilden schien. In den Fraktionen dazwischen wurden ausschließlich Gemische von dem Edukt **36** und dem offensichtlich stabileren und polareren Diastereomer des Amins vorgefunden. Offensichtlich ist das unpolarere Diastereomer so instabil, dass es schon auf der Säule hydrolysiert. Die Trennung ist zudem auch noch schlecht. Um nachzuprüfen, ob nur das instabilere Diastereomer hydrolysiert, wurden Fraktionen, die überwiegend Edukt (Aldehyd **36**) beinhalten, erneut mit (R,R)-1,2-Di(N-methylamino)cyclohexan umgesetzt und per  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde durch das Diastereomerenverhältnis ersichtlich, dass hauptsächlich das unpolarere Diastereomer hydrolysiert war. So konnten alle Fraktionen mit Gemischen des Eduktes und des stabileren Diastereomers nicht für die weiteren Reaktionen verwendet werden. Die erste Fraktion enthielt also schon enantiomerenreinen Aldehyd und die Fraktionen, bei denen die Trennung der Amine einigermaßen geglückt war, konnten durch Hydrolyse mit HCl zu den enantiomerenreinen Aldehyden (R)-**36** und (S)-**36** umgesetzt werden, wobei nicht untersucht wurde, welches Enantiomer R und welches S konfiguriert war.

Das literaturbekannte PFC\*-Derivat **46** weist durch den zusätzlichen Phenylsubstituenten in  $\alpha$ -Position zum Phosphor einen noch höheren sterischen Anspruch auf. Es konnte nach der Carmichael-Route (Abb. 2.18) enantiomerenrein synthetisiert werden, wobei sich die Diastereomere von **45** nicht so einfach voneinander trennen ließen, wie in der Literatur beschrieben.<sup>[64]</sup> Das eine Diastereomer sollte durch Umkristallisation aus einer Hexan/Methanol-Mischung (3:2) bei 0 °C erhalten werden und das Andere durch Zugabe von Diethylether zur Mutterlauge und anschließender Kristallisation bei -35 °C. Weder das eine noch das andere Diastereomer konnte rein auf diesem Wege erhalten werden, zumindest nicht nach einmaliger Ausführung der Vorschrift. Nur durch mehrmalige Wiederholung, gelang es nach und nach je nach angewendeten Schritt das eine oder andere Diastereomer anzureichern. Je mehr das auszufällende Diastereomer im Überschuss vorlag, desto wirksamer waren auch die jeweiligen Kristallisationsverfahren. Am Ende gelang es, so viel der Diastereomere zu trennen und zu Alkohol **46** umzusetzen, dass dieser für die Synthese der P,N-Liganden eingesetzt werden konnte.

Für die Pyrazol-Einheit standen Pyrazol und 3,5-Dimethylpyrazol zur Verfügung, 3,5-Diphenylpyrazol und 3,5-Di<sup>t</sup>butylpyrazol konnten einfach aus Dibenzoylmethan oder 1,3-Di<sup>t</sup>butylpropan-1,3-dion mit Hydrazinmonohydrat hergestellt werden. Die für 3,5-Diphenylpyrazol literaturbekannte Synthese<sup>[107]</sup> konnte für das <sup>t</sup>butylsubstituierte Pyrazol einfach übernommen werden. Es war zwar schon literaturbekannt, allerdings waren die Synthesen komplizierter und die Edukte nicht vorhanden. Daher wurde es auch nach Abb. 3.27 synthetisiert und konnte anhand NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden.



**Abb. 3.27:** Synthese der Pyrazoleinheiten.

Pyrazole mit Adamantylresten wurden aufgrund schwererer Zugänglichkeit nicht synthetisiert. Es wurde daher zunächst getestet, welche Auswirkungen die vorhandenen oder leicht zugänglichen Pyrazolderivate auf die Selektivität in der Katalyse haben.

### 3.2.2 Synthese der P,N-Liganden

Die erhaltenen Ausgangsverbindungen zur Synthese der P,N-Liganden sind Aldehyd **36** und Alkohol **46**. Möglichkeiten die Pyrazoleinheiten einzuführen gibt es mehrere (Abb. 3.28):

**Möglichkeit A:** Von Aldehyd **36** ausgehend könnten entsprechend der Synthese der Willms-Liganden (Abb. 2.29) über reduktive Aminierung, Methylierung mit Methyljodid und anschließender Umsetzung mit den Pyrazolderivaten, die gewünschten P,N-Liganden erhalten werden.

**Möglichkeit B und C:** Ausgehend von Alkohol **46** könnte durch säurekatalysierte Substitution die OH-Gruppe gegen Pyrazol ausgetauscht werden oder aber zunächst eine gute

Abgangsgruppe wie Mesylat oder Tosylat eingeführt werden und anschließend mit dem entsprechenden Pyrazolid zur Reaktion gebracht werden.

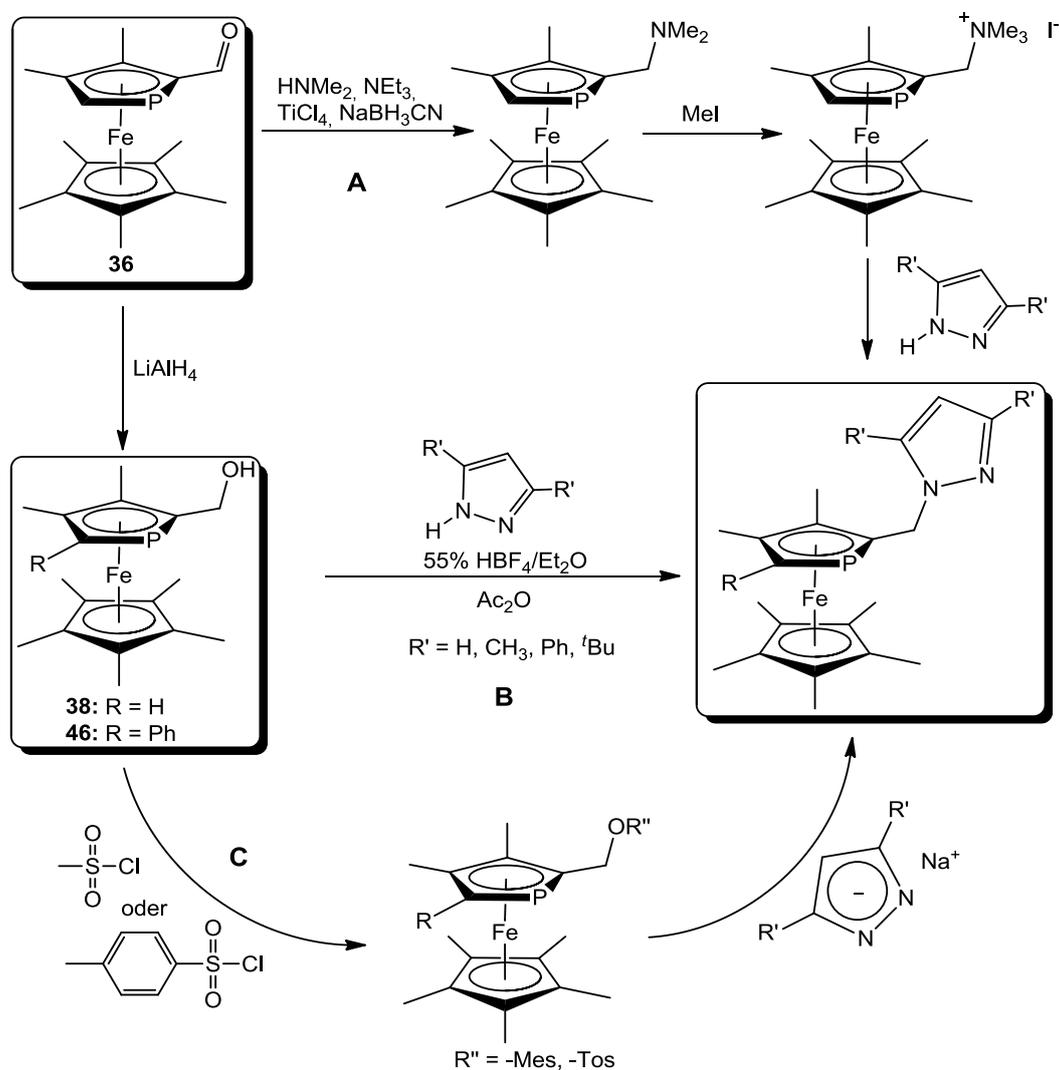
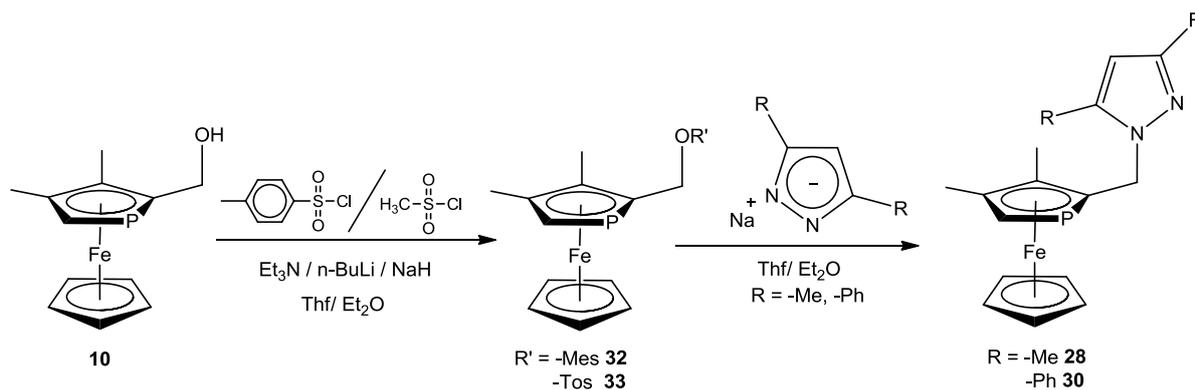


Abb. 3.28: mögliche Darstellungsmethoden für P,N-Liganden.

Aufgrund der Tatsache, dass sich **36** quasi ohne Ausbeuteverluste durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  in **38** überführen lässt, umgekehrt der Alkohol **46** aber nicht zum Aldehyd oxidiert werden kann, wurde zunächst ausgehend von **46** die Möglichkeit **B** getestet. Die Substitution war erfolgreich, allerdings wurden teilweise schlechte Ausbeuten von nur 20% erhalten.

Wegen der geringen Mengen an enantiomerenreinen Ausgangsverbindungen **36** und **46** wurde zunächst ausgehend von **9**, welches in ausreichenden Mengen zu Verfügung stand, der Alkohol **10** synthetisiert und Möglichkeit **C** getestet.

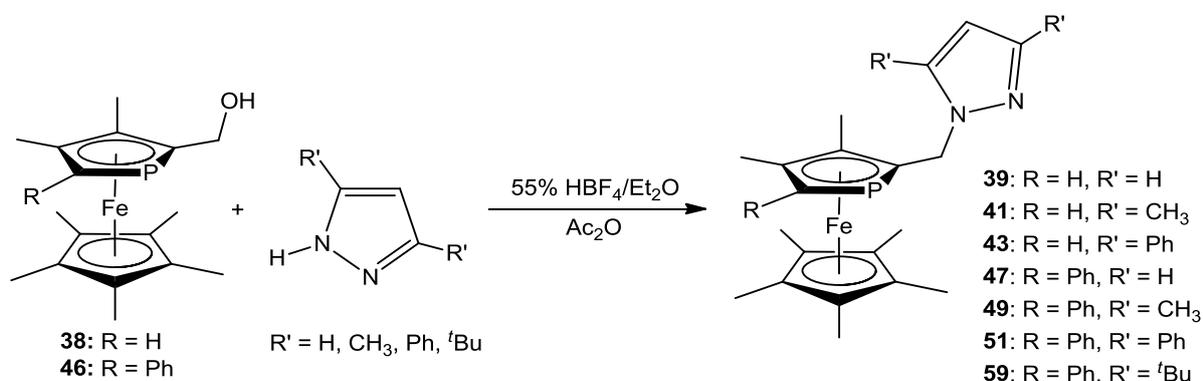


**Abb. 3.29:** Testreaktion mit **10** zur Darstellung der P,N-Liganden über Möglichkeit **C** (Abb. 3.28).

Beim dem um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit verlängerten Alkohol **17** kann in guten Ausbeuten das entsprechende Mesylat **31** erhalten und isoliert werden (Abb. 2.29). Angelehnt an die Synthese von **31** wurde versucht durch Reaktion mit Methylsulfonsäurechlorid und Triethylamin in Methylenchlorid bei  $0^\circ\text{C}$  **32** zu synthetisieren. Nach Zusammengabe wird 3 h bei RT gerührt. Das Kontroll- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung zeigte ein scharfes Signal bei  $-45,5$  ppm sowie ein ganz breites flaches Signal bei  $-70$  ppm (Edukt-Signal **10** bei  $-76,4$  ppm). Nach Zugabe von verdünnter Salzsäure und anschließender wässriger Aufarbeitung waren im  $^1\text{H}$ - sowie im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum keine Anzeichen für einen erfolgreichen Umsatz zu erkennen.

Bei dem Versuch Verbindung **33** unter Verwendung von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid herzustellen, wurde zunächst der Alkohol **10** mit *n*-BuLi bei  $0^\circ\text{C}$  versetzt und nach 10 minütigem Rühren das Säurechlorid hinzugegeben. Im Roh- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist keine Verschiebung des Signals zu erkennen gewesen. Nach Zugabe von Pyrazolat und anschließender Aufarbeitung konnte weder **28** noch **30** erhalten werden, lediglich wenig des Eduktes **10**. Auch Erhitzen nach Zugabe des Tosylchlorids hat nicht zu Erfolg geführt. Wird jedoch Alkohol **10** über Nacht mit NaH gekocht, anschließend auf  $-23^\circ\text{C}$  gekühlt, das Tosylchlorid hinzugeben und für 1,5 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt, kann die Lösung ohne weitere Aufarbeitung zu einer aus Pyrazol und NaH frisch angesetzten, im 10-fachen Überschuss vorliegender Pyrazolat-Lösung getropft werden. Die Reaktionslösung wird 3 h auf Rückfluss erhitzt, wässrig aufgearbeitet und anschließend über Aluminiumoxid chromatographisch aufgereinigt. Mit der 1. Fraktion werden die gewünschten Produkt **28** oder **30** erhalten, mit der 2. Fraktion Edukt **10** sowie Verunreinigungen. Alles in allem können auf diesem Wege die gewünschten P,N-Liganden erhalten werden, allerdings mit erheblich mehr Arbeits- und

Zeitaufwand sowie höherem Chemikalienverbrauch und Ausbeuten, die nicht besser waren als über Möglichkeit **B**. Aus diesen Gründen wurden die P,N-Liganden ausschließlich über Möglichkeit **B** synthetisiert (Abb. 3.30).



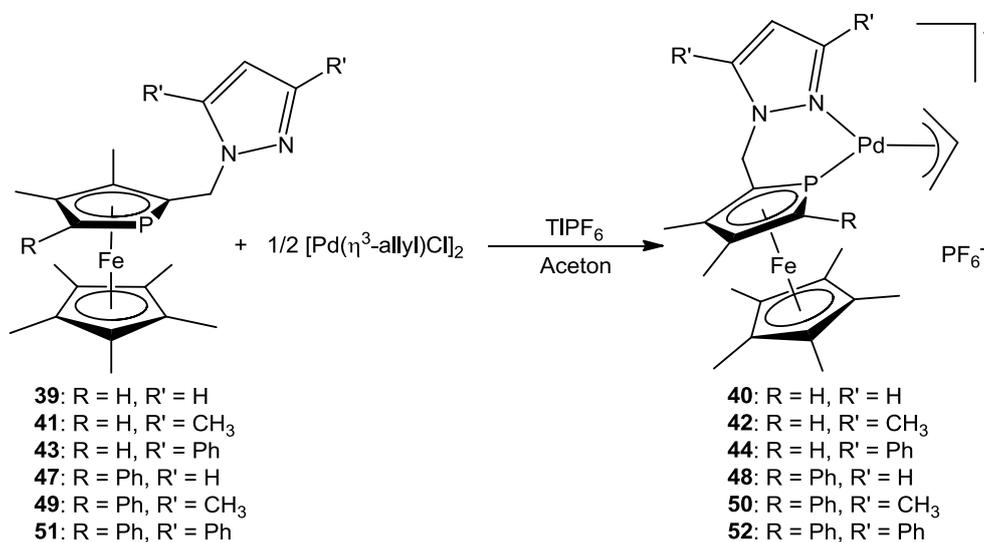
**Abb. 3.30:** Synthese der phosphaferrrocenylmethylsubstituierten Pyrazolderivate.

Die P,N-Liganden **39**, **41**, **43**, **47**, **49** und **51** konnten in Ausbeuten zwischen 17 und 54% erhalten werden. Alle sind mittels <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie charakterisiert worden. Aufgrund der geringen Mengen wurden keine Versuche zur Kristallisation unternommen. Verbindung **59** konnte auch nach mehrmaligen Versuchen nicht erhalten werden. Bei der einzigen Verbindung mit <sup>t</sup>Butyl-Gruppen an der Pyrazoleinheit konnten keine eindeutigen Hinweise gefunden werden, die überhaupt auf die Bildung von **59** schließen ließen. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum zeigte zwar mehrere Signale zwischen -48 und -54 ppm, von denen jedes zum Produkt **59** gehören könnte, das Gemisch ließ sich aber auch durch säulenchromatographische Aufarbeitung nicht voneinander trennen.

### 3.2.3 Koordination der P,N-Liganden an Palladium

Da die synthetisierten P,N-Liganden in der Pd-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution getestet werden sollten, wurden die entsprechenden Allyl-Pd-Komplexe synthetisiert. Dafür musste zunächst [Pd(η<sup>3</sup>-allyl)Cl]<sub>2</sub> synthetisiert werden, was sich als nicht so einfach herausstellte wie erwartet. Die Synthese nach Wilkinson et al.<sup>[108]</sup> ausgehend von Na[PdCl<sub>4</sub>] mit Allylchlorid unter CO-Atmosphäre konnte nicht reproduziert werden, auch andere Vorschriften dieser Art nicht.<sup>[109]</sup> Während der Aufarbeitung färbte sich die

komplette Reaktionsmischung meistens innerhalb weniger Minuten schwarz und das eventuell noch vorhandene Produkt konnte nicht isoliert werden. Der benötigte Vorläufer-Komplex konnte dann nach etwas abgewandelter Vorschrift nach Palenik<sup>[110]</sup> oder Nolan et al.<sup>[111]</sup> ohne CO-Atmosphäre in H<sub>2</sub>O mit einem Überschuss an Allylchlorid erhalten werden. Erst unter Verwendung von CO<sub>2</sub>-freiem, entgastem Wasser und mehrmaligem Entfernen des Produktes durch Ausschütteln mit Methylenchlorid konnte eine annähernd zufriedenstellende Ausbeute von ca. 60% erreicht werden. Entsprechend Abb. 3.31 wurden daraufhin die P,N-Liganden in Aceton mit [Pd( $\eta^3$ -allyl)Cl]<sub>2</sub> umgesetzt und durch Zugabe von TlPF<sub>6</sub> konnten die gewünschten Komplexe **40**, **42**, **44**, **48**, **50** und **52** isoliert werden.



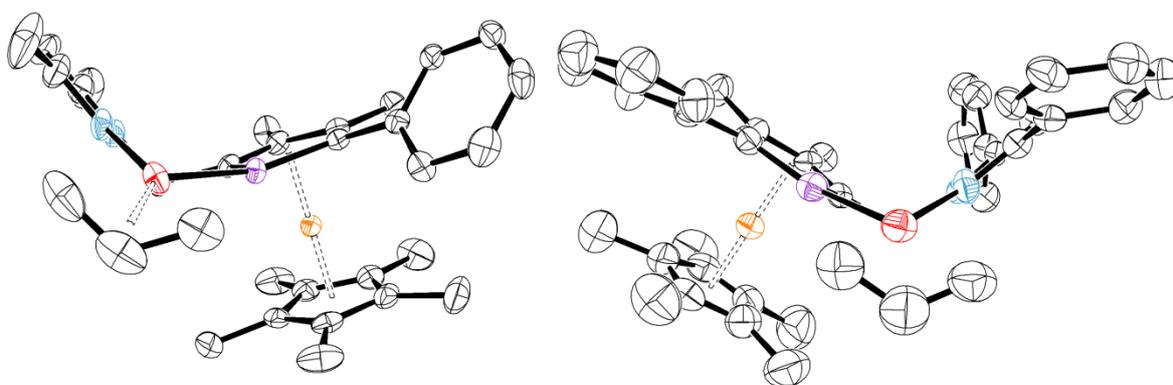
**Abb. 3.31:** Synthese der Pd-Allyl-Komplexe der PFC-Pyrazol-Hybridliganden.

Die NMR-Spektren wurden nicht wie bei Willms in Aceton-d<sub>6</sub>, sondern in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen, worin viel schärfere und aufgespaltene Signale erhalten wurden ohne Tieftemperatur-NMR-Spektren aufnehmen zu müssen. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum werden z.B. für **52** in Aceton-d<sub>6</sub> ein breites Singulett bei ca. -1 ppm erhalten, in CDCl<sub>3</sub> aber zwei scharfe Signale bei -5,13 und -6,35 ppm im Verhältnis von 1 : 1,25. Im Fall von **50** wurden in Aceton-d<sub>6</sub> zwei breite kleine Signale erhalten, die dann bei 223 K in drei scharfe Singuletts bei -2,51, -5,14 und -7,97 ppm aufspalten. Für alle anderen Komplexe wurden nur noch NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und außer bei Verbindung **44** jeweils nur zwei scharfe Singuletts bei erwarteter Verschiebung erhalten. Für **44** sind im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein etwas verbreitertes Singulett bei -11,43 sowie zwei Singuletts bei -12,32 und -13,32 ppm zu sehen. Die bei den Willms-Komplexen **27**, **29** und **54** erhaltenen Dubletts neben mehreren

Singulets sind bei den neuen Komplexen nur minimal, meist nach längerer Zeit in Lösung zu beobachten und kommen durch die Bildung polynuklearer Komplexe mit mehr als einem Phosphor-Liganden zustande.

Mehrere Singulets in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren können durch das Vorhandensein von Rotations- sowie Konformationsisomeren erklärt werden. Die *exo* oder *endo*-Orientierung des Allylsubstates (Rotationsisomere) sowie die Konformation des Chelatringes (Konformationsisomere), könnten eine Erklärung für die vorwiegend zwei Singulets im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sein. Auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe zeigen zum Teil mehrere Signale für die Methylgruppen am Phosphoryl- sowie Cp\*-Ring.  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden zwar jeweils aufgenommen, doch die Konzentration, die für gute Signale nötig gewesen wären, konnte offensichtlich nicht erreicht werden. Daher wurde die Auswertung der wenigen Signale nicht vorgenommen. Eventuelles dynamisches Verhalten der Komplexe kann durch die  $\eta^1$ - $\eta^3$ - $\eta^1$ -Umlagerung des Allylliganden sowie durch den möglicherweise hemilabilen Charakter des Stickstoff-Donors zustande kommen, wodurch sich die möglichen Rotationsisomere ineinander umwandeln.

Von den Verbindungen **50** und **52** konnten Kristalle erhalten werden, indem eine konzentrierte Komplexlösung in Methylenchlorid vorsichtig mit Hexan überschichtet wurde. Neben viel Zersetzungsprodukt wurden auch wenige Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei beiden Komplexen ist der durch den Chelatliganden ausgebildete 6-Ring in der nach oben abgewinkelt in der Boot-Konformation, wie man in der nachfolgenden Abbildung gut erkennen kann.



**Abb. 3.32:** Konfiguration des ausgebildeten 6-Ringes durch die Chelatliganden **49** und **51**.

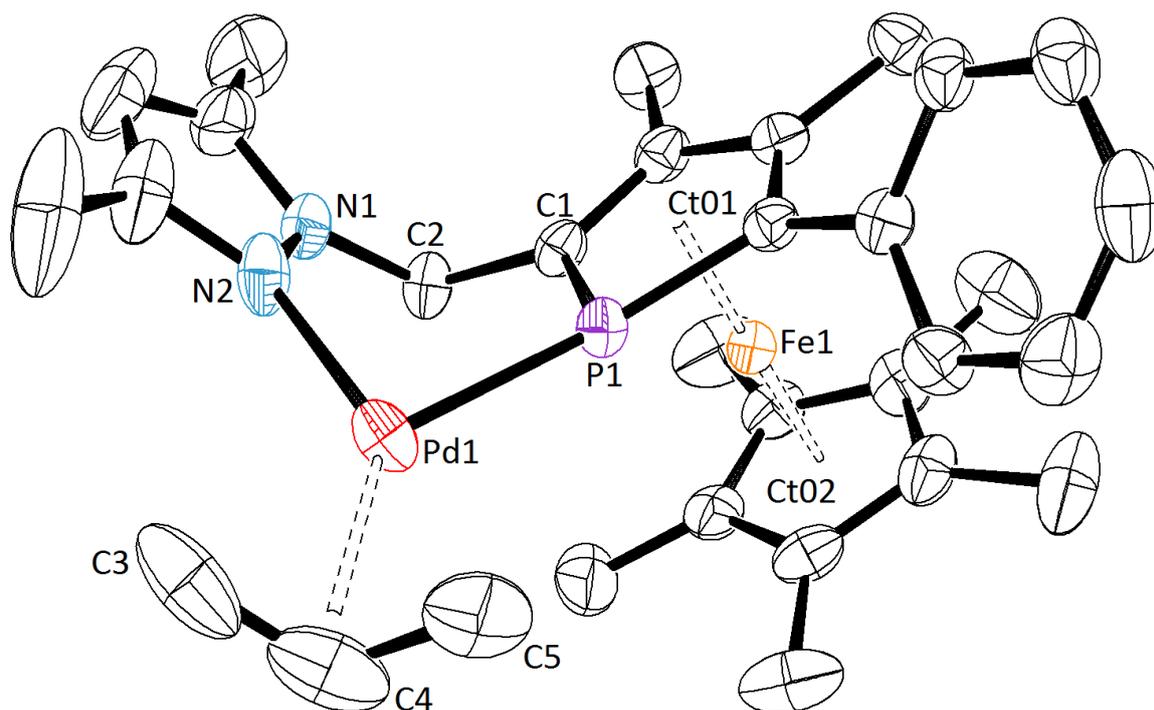


Abb. 3.33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (S)-50.

Der Allyl-Ligand ist in Komplex **50** *endo* orientiert. Die Bindungswinkel von  $168,72^\circ$  für P(1)-Pd(1)-C(3) und  $169,39^\circ$  für N(2)-Pd(1)-C(5) entsprechen einer pseudo-quadratisch planaren Anordnung. Die Bindungslängen von Pd(1)-P(1) (2,299 Å) und Pd(1)-N(2) (2,135 Å) sind in der erwarteten Größenordnung für derartige Verbindungen (z.B. [Pd- $\eta^3$ (Ph<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>)**56e**]<sup>+</sup> von Togni mit Pd-P- von 2,344 Å und Pd-N-Bindungslänge von 2,255 Å.)<sup>[21, 22]</sup> Der C(5)-Pd(1)-C(3)-Winkel des  $\eta^3$ -Allylliganden von  $67,64^\circ$  ist ebenfalls vergleichbar mit ähnlichen Pd-Allyl-Komplexen (z.B. [Pd- $\eta^3$ (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)**57**]<sup>+</sup> mit  $67,6^\circ$ )<sup>[21]</sup>. Die durch die elektronische Differenzierung des P,N-Liganden **49** hervorgerufene Asymmetrie in der Koordination des Allylliganden am Pd spiegelt sich in den Bindungslängen Pd(1)-C(5) (trans zu N(2)) mit 2,109 Å sowie Pd(1)-C(3)-(trans zu P(1)) mit 2,213 Å und in den unterschiedlichen Bindungslängen (Differenz: 0,035 Å) zwischen den Kohlenstoffatomen des Allylliganden wider.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) von **50**.

Pd(1)-P(1)	2,299	P(1)-Pd(1)-C(3)	168,72
Pd(1)-N(2)	2,135	N(2)-Pd(1)-C(5)	169,39
Pd(1)-C(3)	2,212	C(5)-Pd(1)-C(3)	67,64
Pd(1)-C(5)	2,104	P(1)-Pd(1)-N(2)	88,67
Pd(1)-C(4)	2,135	N(2)-Pd(1)-C(3)	102,60
C(3)-C(4)	1,377	C(5)-Pd(1)-P(1)	101,09
C(4)-C(5)	1,412	Ct(01)-Fe-Ct(02)	176,06

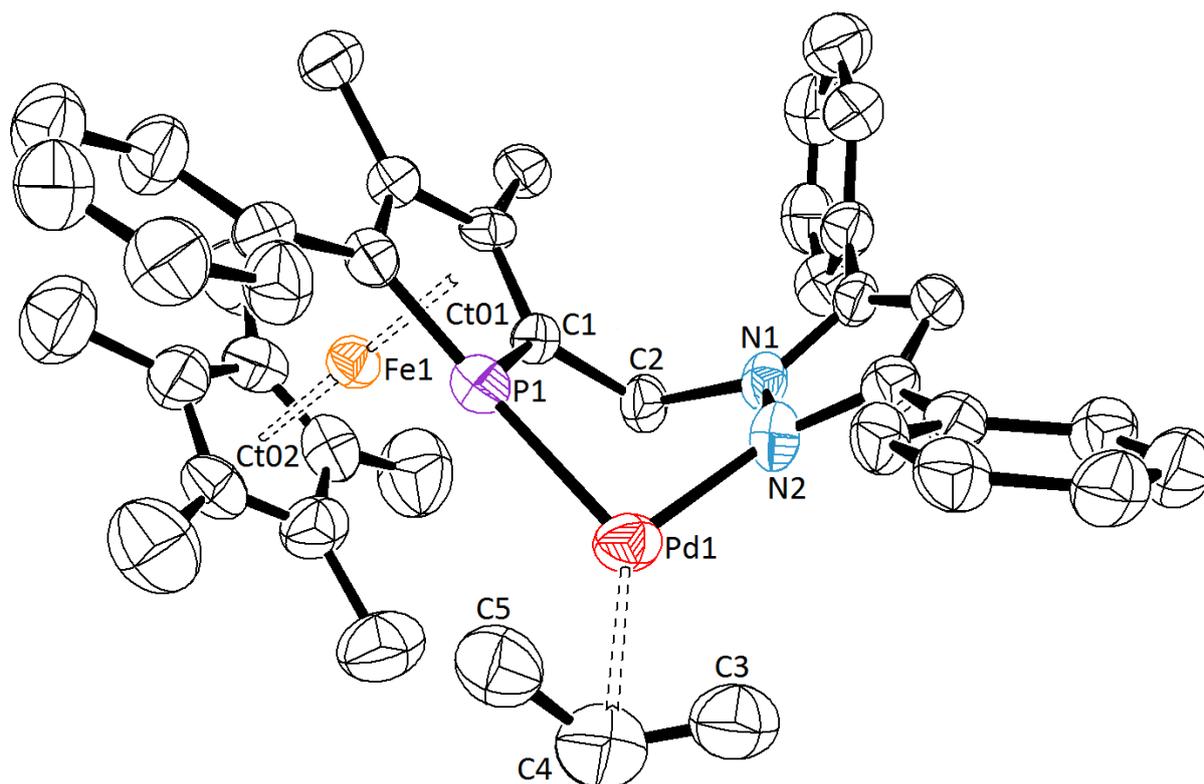


Abb. 3.34: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (R)-52.

Bei Komplex **52** ist der Allyl-Ligand ebenfalls in der endo-Anordnung. Die Bindungswinkel von  $166,26^\circ$  für P(1)-Pd(1)-C(3) und  $167,59^\circ$  für N(1)-Pd(1)-C(5) sind zwar etwas kleiner als bei **50**, aber entsprechen den Erwartungen. Die Bindungslängen von Pd(1)-P(1) (2,346 Å) ist größer und die von Pd(1)-N(1) (2,092 Å) etwas kleiner als bei **50**. Die Differenz ist also insgesamt größer.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) von **52**.

Pd(1)-P(1)	2,346	P(1)-Pd(1)-C(3)	166,26
Pd(1)-N(2)	2,092	P(1)-Pd(1)-C(5)	101,89
Pd(1)-C(3)	2,136	P(1)-Pd(1)-N(2)	89,03
Pd(1)-C(5)	2,052	C(3)-Pd(1)-C(5)	64,54
Pd(1)-C(4)	2,085	N(2)-Pd(1)-C(3)	104,69
C(3)-C(4)	1,331	N(2)-Pd(1)-C(5)	167,59
C(4)-C(5)	1,421	Ct(1)-Fe(1)-Ct(2)	176,62

Der C(3)-Pd(1)-C(5)-Winkel des  $\eta^3$ -Allylliganden von  $64,53^\circ$  ist etwas kleiner als bei **50**. Die Bindungslängen von Palladium zum Allylliganden sind insgesamt zwar kürzer als bei **50**, aber der Unterschied (0,084 Å) zwischen Pd(1)-C(5) (trans zu N(1)) mit 2,052 Å und Pd(1)-C(3)- (trans zu P(1)) mit 2,136 Å liegt etwa in der gleichen Größenordnung wie bei **50** (0,104 Å)

und zeigt, dass sich die elektronische Differenzierung des P,N-Liganden **51** auf die Pd-Allyl-Bindung auswirkt. Die Unterschiede in den Kohlenstoffbindungsängen des Allylliganden sind in Komplex **52** mit einer Differenz von 0,09 Å etwas deutlicher.

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

Als Testreaktion hat sich die Alkylierung von 1,3-Diphenylacetat mit Natriumdimethylmalonat etabliert. Das symmetrisch phenylsubstituierte Allylsubstrat bildet bei der Substitution keine Konstitutionsisomere wie unsymmetrisch substituierte Substrate und ist reaktiver als die entsprechenden alkylsubstituierten Derivate. Dimethylmalonat ist mit einem  $pK_a$ -Wert der konjugierten Säure von unter 25 als „weiches“ Nukleophil einzustufen und greift daher anders als „harte“ Nukleophile das Allylsubstrat direkt an und nicht zunächst das Metallzentrum.

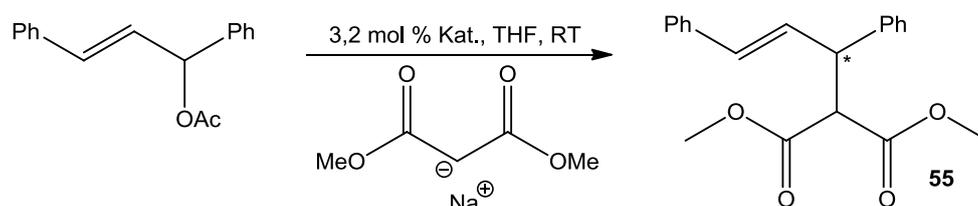
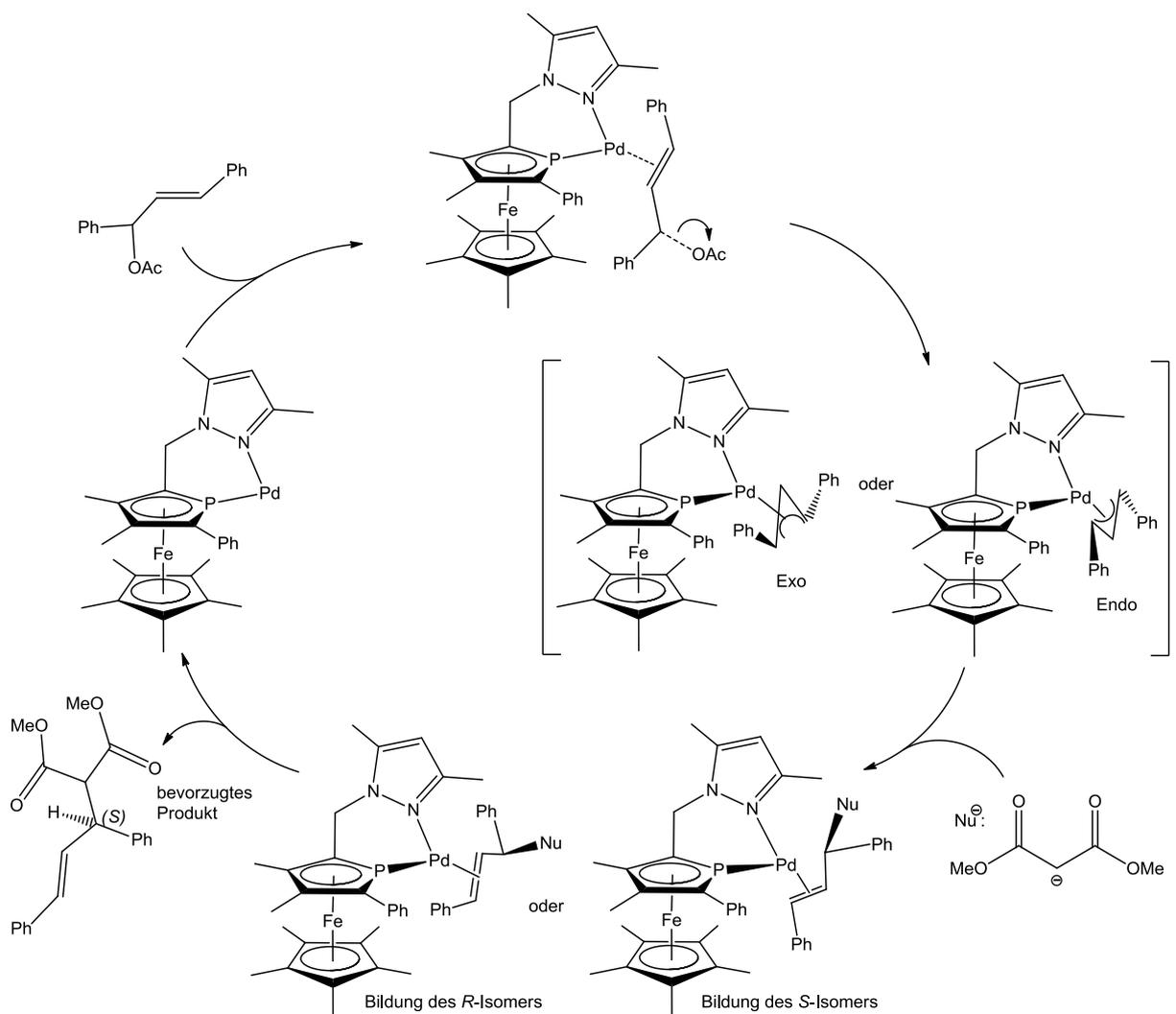


Abb. 3.35: Testsystem zur asymmetrischen allylischen Substitution.

Der hypothetische Katalysezyklus sieht folgendermaßen aus: Wie in Abb. 3.36 am Beispiel von Katalysator **50** demonstriert, koordiniert zunächst das eingesetzte Alken an der Pd(0)-Spezies. Unter Abspaltung der Abgangsgruppe und Bildung des Pd- $\eta^3$ -Allylintermediats findet oxidative Addition am Pd statt. Dabei sollte durch die sterischen Eigenschaften der P,N-Liganden der 1,3-Diphenylallyl-Ligand eine der beiden möglichen Orientierungen (*endo/exo*) am Metall bevorzugen. Außerdem wird die Orientierung der Substituenten am Allylliganden beeinflusst, d. h. die Phenylreste können entweder *syn* oder *anti* zum zentralen Allyl-H-Atom angeordnet sein.<sup>[22, 72, 73]</sup> Auf Grund der durch die elektronische Differenzierung des P,N-Liganden hervorgerufenen Asymmetrie im Allyl-Liganden findet die Addition eines „weichen“ Nukleophils an das Pd- $\eta^3$ -Allylintermediat am Allyl-Kohlenstoff *trans* zum Phosphor-Donor statt, da dieser aufgrund seiner stärkeren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit eine Verlängerung der gegenüberliegenden Pd-C-Bindung und damit eine höhere Elektrophilie

bewirkt.<sup>[72]</sup> Unter Reduktion wird dabei wieder ein instabiler Pd(0)-Alken-Komplex erzeugt. Nach schneller Eliminierung des Produktes **55** kann der Pd(0)-Katalysator einen erneuten Katalysezyklus durchlaufen.



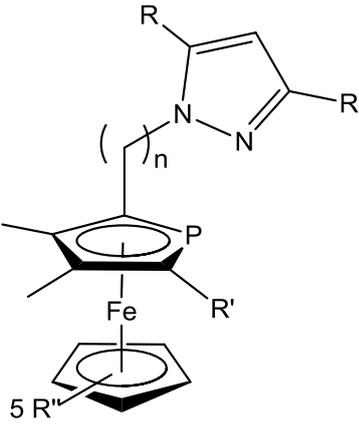
**Abb. 3.36:** Hypothetischer Katalysezyklus am Beispiel von Katalysator  $(R_{Fe})$ -**50** unter der Annahme, dass die Ph-Reste syn zum zentralen Allyl-H-Atom stehen und das Nucleophil „trans zum Phosphor“ angreift.

Praktisch wurde die Katalyse bei Raumtemperatur in THF durchgeführt mit ca. 3 mol-% der verschiedenen in Tabelle 7 nochmals aufgeführten Katalysatorvorläufern **40**, **42**, **44**, **48**, **50** und **52**.

Die verschiedenen Prä-Katalysatoren wurden jeweils in THF gelöst und 1,3-Diphenylacetat hinzugegeben, wobei die Lösung sich von orange nach hellgelb verfärbte. Gestartet wurde die Katalyse durch Zugabe des aus Natriumhydrid und Malonsäuredimethylester frisch hergestellten Malonats. Dabei färbte sich die Lösung zunächst rot und mit zunehmendem

Verlauf immer dunkler, teilweise schwarz. Die Katalysereaktion mit **52** wurde eine Woche laufen gelassen, da nach 2 Tagen Reaktionszeit und Aufarbeitung kaum Umsatz zu verzeichnen war. Bei den anderen Katalysen zeigten sich nach 2 Tagen gute Ausbeuten an **55** von ca. 90% nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung.

**Tabelle 7:** Überblick der verschiedenen verwendeten P,N-Liganden zur Katalysatorsynthese.



Ligand	n	R	R'	R''	Prä-Katalysator
<b>26<sup>a</sup></b>	1	H	H	H	<b>27<sup>a</sup></b>
<b>28<sup>a</sup></b>	1	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>29<sup>a</sup></b>
<b>53<sup>a</sup></b>	2	H	H	H	<b>54<sup>a</sup></b>
<b>39</b>	1	H	H	CH <sub>3</sub>	<b>40</b>
<b>41</b>	1	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	<b>42</b>
<b>43</b>	1	Ph	H	CH <sub>3</sub>	<b>44</b>
<b>47</b>	1	H	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>48</b>
<b>49</b>	1	CH <sub>3</sub>	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>50</b>
<b>51</b>	1	Ph	Ph	CH <sub>3</sub>	<b>52</b>

a von Willms synthetisierte Liganden/Katalysatoren. Zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.

Die Enantiomerenüberschüsse wurden mit Hilfe chiraler HPLC bestimmt und in Tabelle 8 zusammengestellt. Zu Vergleichszwecken wurden die Katalyseergebnisse von Willms in der Tabelle mit aufgeführt.

**Tabelle 8:** Ergebnisse der asymmetrischen allylischen Substitution gemäß Abb. 3.35.

Prä-Katalysator	Ligand	Dauer der Katalyse (d)	ee (%) <sup>a</sup>	Abs. Konfig. <sup>b</sup>
<b>27<sup>c</sup></b>	R- <b>26</b>	1	42	(+)-R
<b>29<sup>c</sup></b>	R- <b>28</b>	1	6	(+)-R
<b>54<sup>c</sup></b>	R- <b>53</b>	1	19	(-)-S
<b>40</b>	A- <b>39<sup>d</sup></b>	2	14	(+)-R
<b>42</b>	A- <b>41<sup>d</sup></b>	2	64	(+)-R
<b>44</b>	B- <b>43<sup>d</sup></b>	2	46	(-)-S
<b>48</b>	R- <b>47</b>	2	67	(-)-S
<b>50</b>	R- <b>49</b>	2	70	(-)-S
<b>52</b>	R- <b>51</b>	7	61	(-)-S

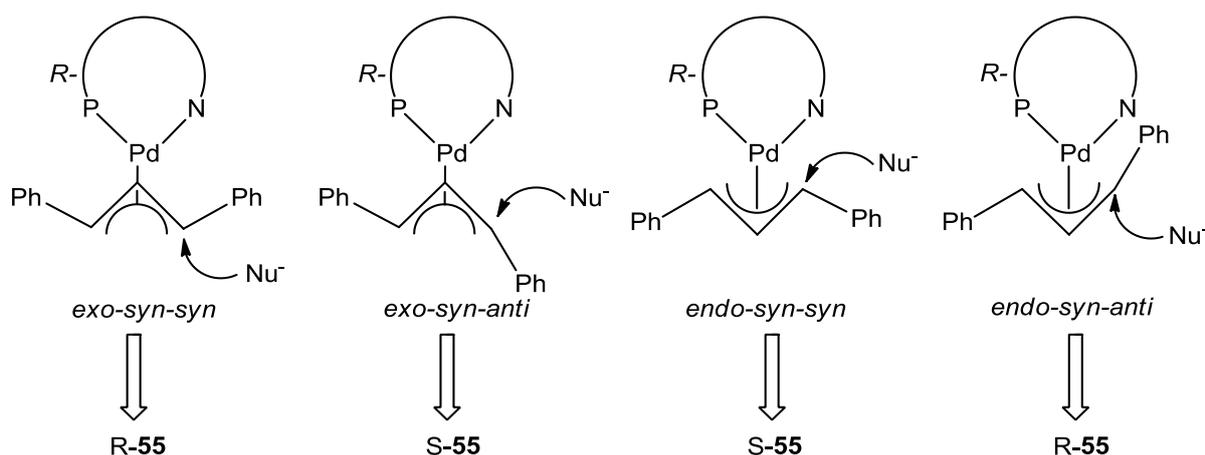
a Durch chirale HPLC bestimmt (s. Experimenteller Teil, Kap. 6.2).

b Durch Polarimetrie und Vergleich mit publizierten Daten bestimmt. [112]

c von Willms durchgeführten Katalysen. Zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.

d absolute Konfiguration ist nicht bekannt, daher wurden statt R und S, A und B zur Unterscheidung der Enantiomere eingeführt.

Die besten Ergebnisse mit 70% ee lieferte **50**, dicht gefolgt von **48** mit 67% ee, **42** mit 64% und **52** mit 61% ee. Abgesehen von Katalysator **40** mit nur 14% ee lieferten alle neu synthetisierten Verbindungen bessere Enantiomerenüberschüsse als Komplex **27**, dem besten Katalysator von Willms. Allerdings sind die Ergebnisse nicht so gut wie erhofft. 99% ee wie sie teilweise für die von Togni synthetisierten Komplexe **56** erhalten wurden, werden bei weitem nicht erreicht. Die sterischen Ansprüche der Liganden **47**, **49** und **51** haben offensichtlich dafür gesorgt, dass anders als bei den Willmsliganden **27** und **29**, das andere Enantiomer von **55** gebildet wurde. Unter der Annahme, dass wie bei Tognis **56a**, **b** und **c** mit  $R^1 = \text{Me}$ ,  $\text{Ph}$  und 1-Adamantyl der Allylligand *exo* und die Phenylgruppen *syn* orientiert sind, müsste bei R-Konfiguration des P,N-Liganden auch das R-Enantiomer des Alkylierungsproduktes **55** erhalten werden.



**Abb. 3.37:** Konfiguration des Alkylierungsproduktes **55** in Abhängigkeit der Orientierung des Allylliganden und des Ph-Restes trans zum Phosphor.

Das bei der Katalyse mit den Liganden R-47, R-49, R-51 sowie dem Willmsligand R-53 entstandene S-Enantiomer von **55** würde laut Abb. 3.37 bei *exo-syn-anti* und *endo-syn-syn*-Orientierung des Allylliganden entstehen. In den Kristallstrukturen der Prä-Katalysator-Komplexe **50** (Abb. 3.33) und **52** (Abb. 3.34) ist der Allyl-Ligand *endo* orientiert, was für eine vorwiegende *endo-syn-syn*-Orientierung während der Katalyse sprechen würde. Allerdings sind in den Komplexen keine sterisch anspruchsvollen Phenyl-Reste am Allylliganden vorhanden und die Eigenschaften im Feststoff müssen nicht denen in Lösung entsprechen. Bei Tognis Katalysator-Komplex mit dem Liganden **58** (Abb. 2.28) ist der Diphenylallylligand ebenfalls hauptsächlich *endo-syn-syn* orientiert und erreicht mit 94,5% ee sehr gute Enantioselektivitäten.

Durch den sterisch anspruchsvollsten Liganden **51** mit zwei Phenylresten am Pyrazolring wurde offensichtlich die Aktivität des Katalysators sehr herabgesetzt (s. Tabelle 8). Selbst nach einer Woche waren nur ca. 70% Umsatz zu verzeichnen. Offensichtlich ist der sterische Anspruch hier schon so hoch, dass die Katalyse nur sehr langsam vonstatten gehen kann. Bei Tognis Komplex **56e** mit R = 9-Triptycyl fand beispielsweise aufgrund zu starker sterischer Hinderung gar keine Katalyse statt. Das vom Nukleophil anzugreifende Kohlenstoffatom des Allylliganden *trans* zum Phosphor wird von einem der propellerartigen Arme des Triptycyl-Restes quasi verdeckt und steht so für das angreifende Nukleophil nicht zur Verfügung. Die Hauptorientierung des Diphenylallyl-Liganden ist bei den entsprechenden Pd-Komplexen mit **56e** sowie bei **d** mit R = 9-Anthryl (Abb. 2.27) *exo-syn-anti*, was der zweiten Möglichkeit laut Abb. 3.37 entspricht, hauptsächlich **S-55** zu erhalten. Doch der  $[\text{Pd-}\eta^3(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{56e}]^+$ -Komplex katalysiert wie schon erwähnt gar nicht und  $[\text{Pd-}\eta^3(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{H}_3)\text{56d}]^+$  katalysiert zwar, aber erreicht nur mäßig gute Enantioselektivitäten mit 40% ee und entgegengesetzter absoluten Konfiguration der Produktes **55** (s. S. 24, Abb. 2.27).

Bei den Komplexen **40**, **42** und **44** ist nicht klar, welche Konfiguration die entsprechenden P,N-Liganden haben (s. S. 55/56), daher wurde sie in Tabelle 8 nur mit A und B unterschieden. Fest steht, dass **39** und **41** die gleiche Konfiguration haben, **43** dagegen die andere. Da das Katalyseprodukt **55** auch entsprechend der eingesetzten Liganden die Konfiguration ändert (s. Tabelle 8), wird vermutet, dass bei allen drei auf PFC\*-basierenden P,N-Liganden die Pd-Komplexe die gleiche Orientierung des Allylliganden bevorzugen. Ein Enantiomerenüberschuss von nur 14% bei Ligand **39** ist allerdings unerwartet schlecht, vor allem da sich der Ligand **39** von Willms bestem Liganden nur durch den Austausch von Cp gegen Cp\* unterscheidet. Solch ein Austausch hat bei bisherigen Katalysen immer bessere Enantioselektivitäten geliefert. Vom sterischen Anspruch her gesehen, ist es allerdings verständlich, dass **39** mit dem geringsten sterischen Anspruch der neu synthetisierten Liganden, am wenigsten in der Lage ist, eine bestimmte Anordnung des Allylliganden zu begünstigen. Wird zusätzlich zum Cp\*-Ligand eine Phenylgruppe in zweiter  $\alpha$ -Position zum Phosphor-Atom eingeführt (**47**), so verbessert sich der ee-Wert wieder auf 67%. Ein logischer Zusammenhang lässt sich hier schwer finden, da sicherlich mehrere Einflüsse zusammenfließen, die einmal die Enantioselektivität verschlechtern, im Zusammenspiel mit anderen sterischen Veränderungen eventuell aber wieder einen positiven Einfluss haben

könnten. Bei Togni lässt sich die Abhängigkeit der ee-Werte von den Resten am Pyrazol-Ring weit besser nachvollziehen. So steigen die ee-Werte für **56a-c** mit  $R^1 =$  Methyl über Phenyl bis zu Adamantyl kontinuierlich mit ihrer Größe an. Bei sterisch noch anspruchsvolleren Resten wie bei den schon erwähnten Liganden **56d** und **e** wird die Orientierung des Allylliganden und dessen Phenylsubstituenten in ungünstigere Stellungen gezwungen und die ee-Werte verschlechtern sich oder die Katalyse bleibt ganz aus.

Theoretisch könnten noch weitere Versuche auf dem Gebiet gemacht werden, allerdings ist der sterische Anspruch mittlerweile schon so hoch, dass zum Beispiel ein Austausch von Phenyl gegen Adamantyl am Pyrazolring vermutlich keine gravierende Verbesserung bringen sollte, vor allem weil sich der ee-Wert durch Austausch von Methyl gegen Phenyl schon verschlechtert hat. Bei Togni ergeben die methyl- und phenylsubstituierten Liganden ja bereits Enantiomerenüberschüsse von mehr als 90%. Vergrößerung des sterischen Anspruchs durch Einführung größerer Substituenten am Pyrazol führten nur noch zu minimalen Verbesserungen von 4-5% und bei weiterer Erhöhung sogar zu drastischer Verschlechterung.

Es wäre einen Versuch wert, andere Stickstoffliganden einzuführen. Andere Beispiele zeigen, dass nicht nur cyclische Systeme zu guten Ergebnissen führen, wie z.B. der P,N-Ligand (S,S)-**57** aus Abb. 1.6. und Abb. 3.38..

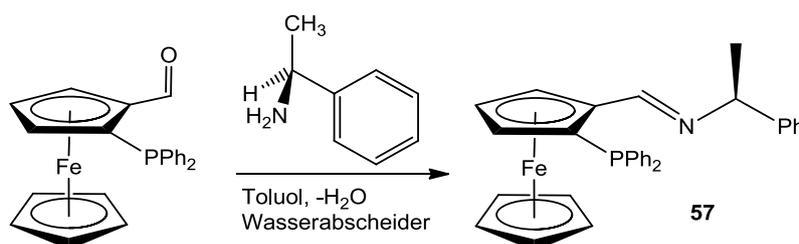


Abb. 3.38: Synthese von **57**.

Der 2010 von Thiesen et al. aus 1-Diphenylphosphanyl-2-formylferrocen durch Umsatz mit enantiomerenreinem  $\alpha$ -Methylbenzylamin und Abscheidung von Wasser erhaltene Ferrocenylimin-Ligand hat hervorragende Ergebnisse in der asymmetrischen allylischen Alkylierung mit ee-Werten bis zu 94% geliefert.<sup>[21]</sup>

Ausgehend von PFc-CHO **9** oder entsprechend sterisch anspruchsvolleren Analoga wie z.B. PFc\*-CHO **36** könnten zu **57** analoge P,N-Liganden synthetisiert werden. Bei der Bildung der Pd-Komplexe würde allerdings ein sterisch nicht sehr vorteilhafter 5-Ring gebildet werden.

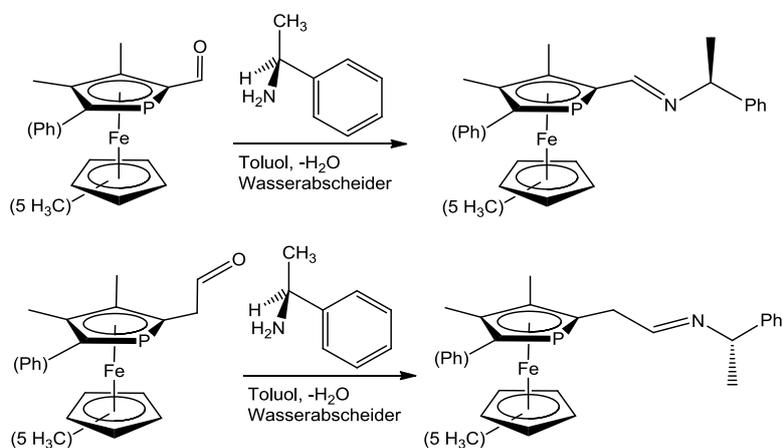


Abb. 3.39: möglicher Syntheseweg für PFc-haltige Analoga von **57**.

Geht man von dem um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit verlängerten Aldehyd PFc- $\text{CH}_2\text{CHO}$  (Abb. 2.10) oder den sterisch anspruchsvolleren Analoga mit zusätzlicher Ph-Gruppe in zweiter  $\alpha$ -Position des Phospholyrings und/oder Cp\* anstelle von Cp, könnten P,N-Liganden erhalten werden, die mit Palladium einen vermutlich stabileren 6-Ring bilden würden.

Anstelle von Pyrazol könnte auch ein Imidazol an die PFc-Einheit substituiert werden. Die entsprechenden PFc-Imidazol-Liganden **64a** und **b** wurden von Willms bereits synthetisiert und in der Katalyse getestet.<sup>[47]</sup>

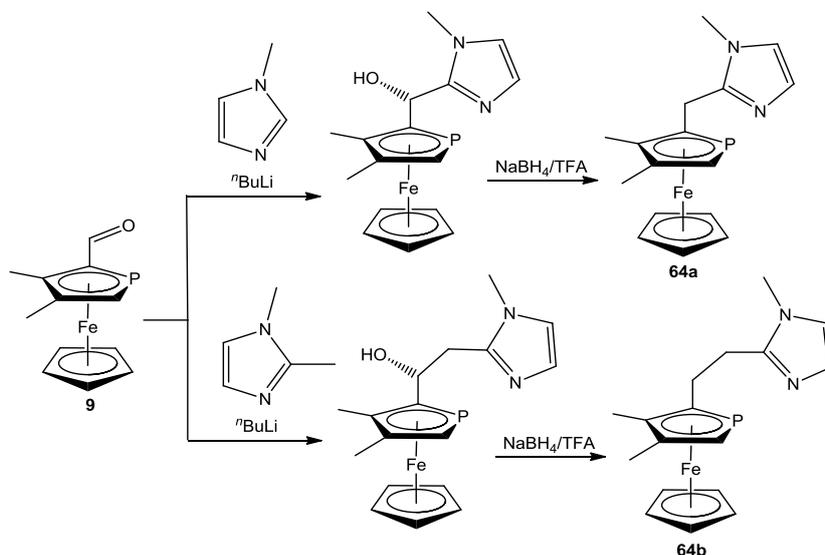


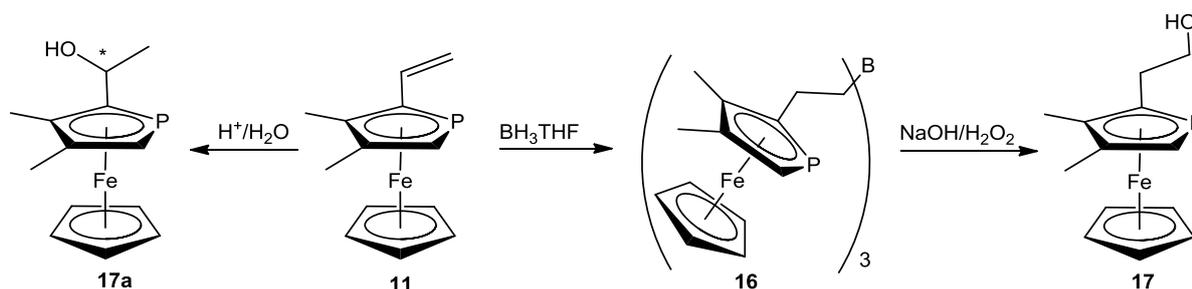
Abb. 3.40: Synthese der Imidazol-substituierten PFc-Liganden von Willms

Die beiden P,N-Liganden haben dabei ähnlich gute ee-Werte wie Willms bester pyrazolbasierter P,N-Ligand **26** mit 33% für **64a** und 39% für **64b** erreicht. Es könnten die entsprechenden sterisch anspruchsvolleren P,N-Liganden ausgehend von **36** und **46**, angelehnt an die Synthese der Willms-Liganden, hergestellt und in der Katalyse getestet werden.

## 4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit war zunächst das mithilfe einer Wittigreaktion synthetisierte Vinyl-PFc **11** hinsichtlich seiner Reaktivität untersucht worden. Viele Additionsreaktionen, die mit dem Ferrocenanalogen oder allgemein mit Vinylgruppen möglich sind, wie z.B. Hydrosilylierung, Bromierung, Hydroborierung und Epoxidierung wurden mit Verbindung **11** getestet.

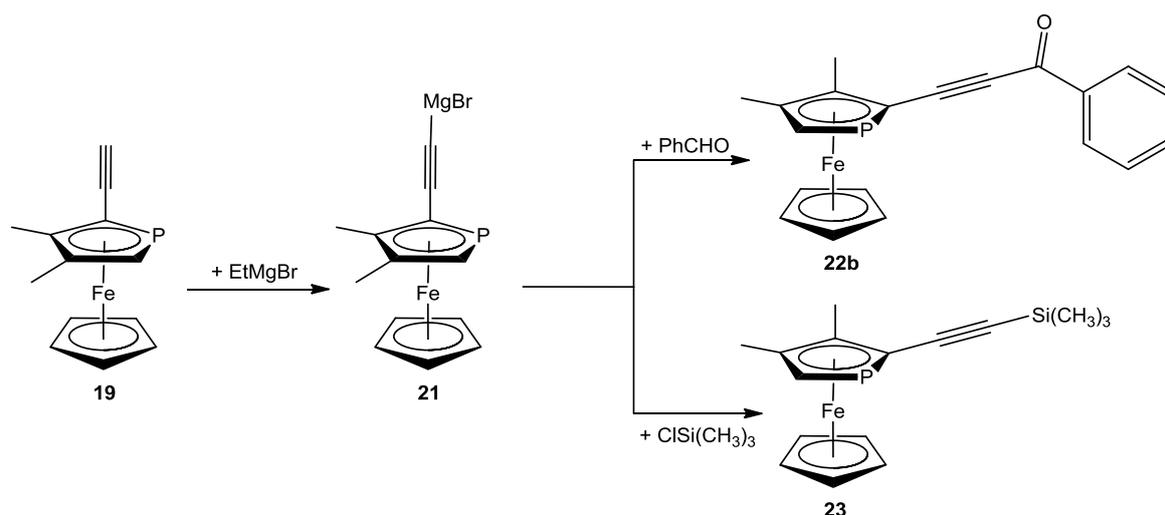
Zunächst konnte durch Addition von  $\text{BH}_3\text{THF}$  an Vinyl-PFc **11** ein nicht eindeutig charakterisiertes Gemisch an isomeren Boranverbindungen **16** synthetisiert werden, das durch Oxidation mit  $\text{NaOH}$  und Wasserstoffperoxid zu der bereits bekannten Verbindung **17** umgesetzt werden konnte.



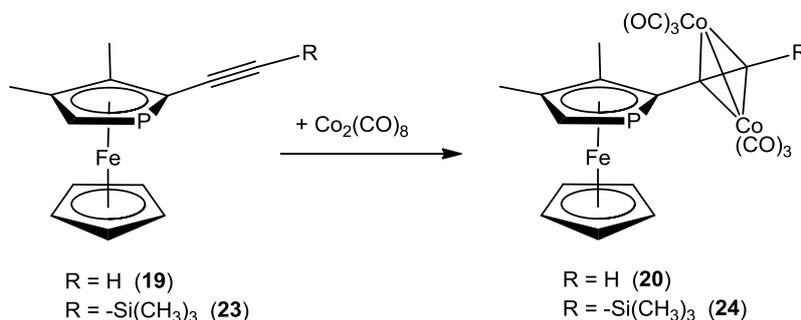
Mittels säurekatalysierter Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  an **11** konnte das Markovnikov-Produkt **17a** mit einem Diastereomerenüberschuss von 75% erhalten werden. Alle anderen Additionsreaktionen (Addition von Brom,  $\text{HCl}$ , Epoxidierung oder Hydroborierung mit Catecholboran) blieben ohne Erfolg.

Die Pt-katalysierte Hydrosilylierung war bisher auf Grund der Koordination des Phosphoratoms am katalytisch aktiven Pt-Atom des Karstedt-Katalysators gescheitert. Mit Hilfe einer Kupfer-Schutzgruppe am Phosphoratom des Vinyl-PFc **11** sollte diese Koordination an Platin verhindert und die Hydrosilylierung doch noch möglich gemacht werden.





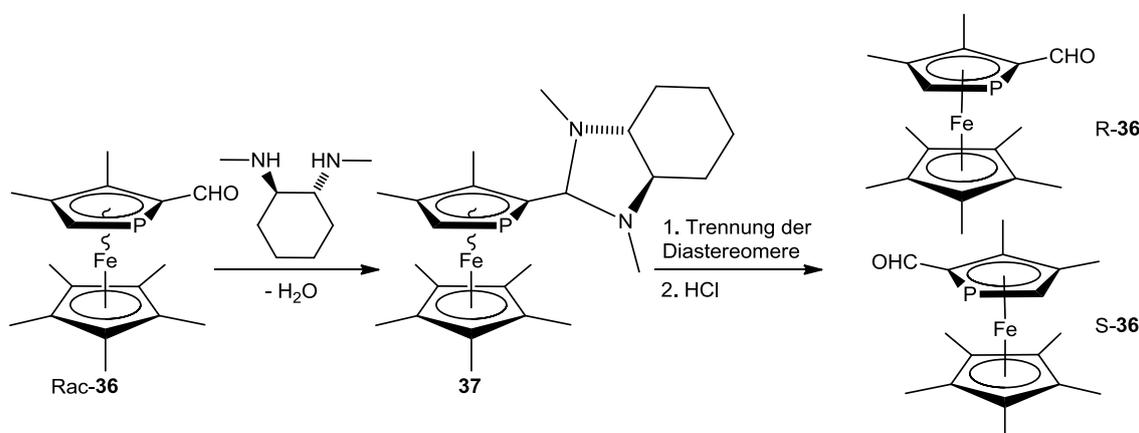
Verbindung **23** konnte durch Umsatz vom Grignardreagenz **21** mit Trimethylchlorsilan erhalten werden. Die Acetylene **19** und **23** wurden erfolgreich an  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ -Fragmente unter Ausbildung von Dimetalltetrahedranen koordiniert. Verbindung **24** konnte kristallisiert und röntgenographisch untersucht werden.



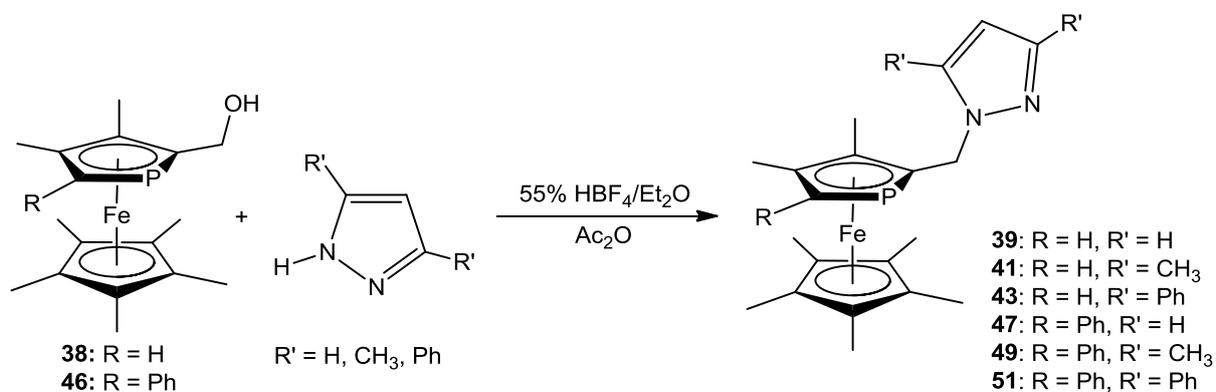
Im zweiten Teil der Arbeit wurden auf Phosphaferrocen basierende P,N-Liganden synthetisiert und in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Alkylierung hinsichtlich ihrer Aktivität und Enantioselektivität getestet. Zur Synthese der P,N-Liganden mussten zunächst geeignete Ausgangsverbindungen synthetisiert werden.

Problematisch bei der Synthese der passenden Ausgangsverbindungen war der Erhalt der enantiomerenreinen Pfc-Derivate. Das racemische Gemisch von Aldehyd **36** konnte mit (*R,R*)-1,2-Di(N-methylamino)cyclohexan quantitativ zu einer 1:1-Mischung der entsprechenden diastereomeren Aminale **37** umgesetzt und diese mittels

Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Nach anschließender Hydrolyse mit HCl konnten die Enantiomere R-**36** und S-**36** getrennt voneinander erhalten werden.

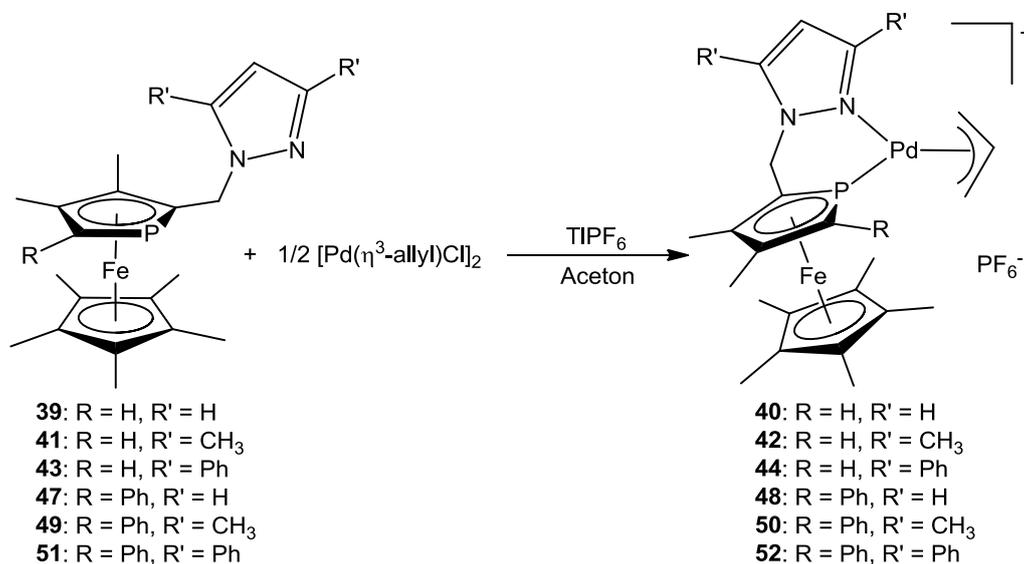


Aldehyd **36** konnte zum Alkohol **38** reduziert werden. Ausgehend von den enantiomerenreinen Verbindungen **38** und **46** konnten durch säurekatalysierte nukleophile Substitution mit verschiedenen Pyrazolderivaten die gewünschten P,N-Liganden **39**, **41**, **43**, **47**, **49** und **51** erhalten werden.



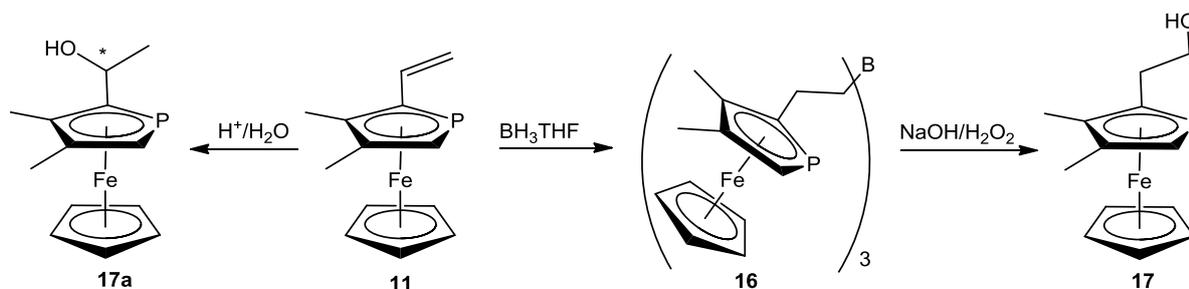
Durch Umsatz der neu synthetisierten enantiomerenreinen P,N-Liganden mit  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  und  $\text{TIPF}_6$  konnten die entsprechenden Pd-Komplexe **40**, **42**, **44**, **48**, **50** und **52** erhalten werden. Von den Komplexen **50** und **52** konnten Kristalle erhalten und röntgenographisch untersucht werden. Die elektronische Differenzierung der P,N-Liganden durch Kombination eines guten  $\pi$ -Akzeptors und eines guten  $\sigma$ -Donors konnte durch die unsymmetrische Koordination des Allylliganden in den Komplexen **50** und **52** bestätigt werden. Die mit den Komplexen durchgeführte asymmetrische allylische Alkylierung von 1,3-Diphenylallylacetat mit Natriumdimethylmalonat zeigte allerdings nicht so gute Ergebnisse wie erhofft. Es

konnten Enantiomerenüberschüsse von maximal 70% mit dem Liganden **49** erreicht werden. Alle Komplexe außer **40** zeigten bessere Enantiomerenüberschüsse als die von Willms sterisch nicht so anspruchsvollen analogen P,N-Liganden.



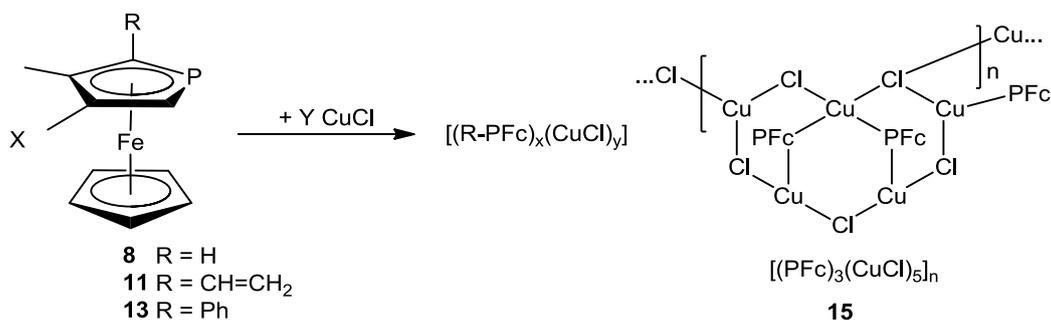
## 5 Summary

In the first part of the present PhD thesis the reactivity of vinyl-PFc **11** - synthesised via Wittig reaction - was investigated. Hydrosilylation, bromination, hydroboration and epoxidation – all reactions are known to work for the ferrocene analogue – were tested. The hydroboration of the vinyl compound **11** with  $\text{BH}_3\text{THF}$  afforded a mixture of isomeric borane compounds **16** due to the racemic nature of the starting compound **11**. Subsequent oxidation of **16** with  $\text{H}_2\text{O}_2$  lead to the alcohol **17**, which had been obtained before by an alternative procedure.

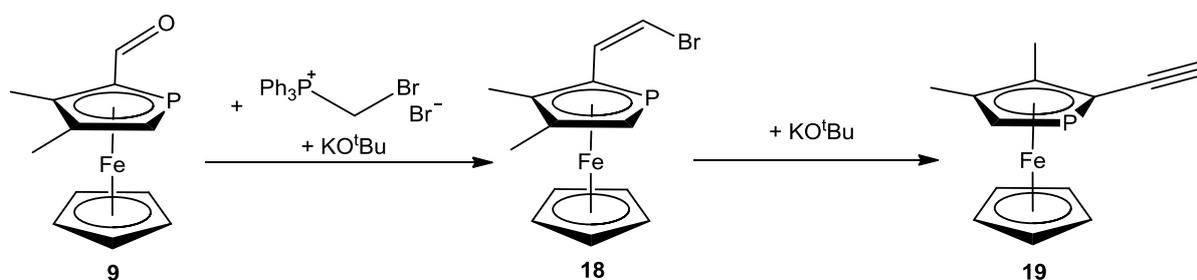


The isomeric Markovnikov product **17a** could be prepared via acid catalysed addition of water to **11** with a diastereomeric excess of 75%. All other addition reactions (bromination, epoxidation or hydroboration with catecholborane) remained unsuccessful.

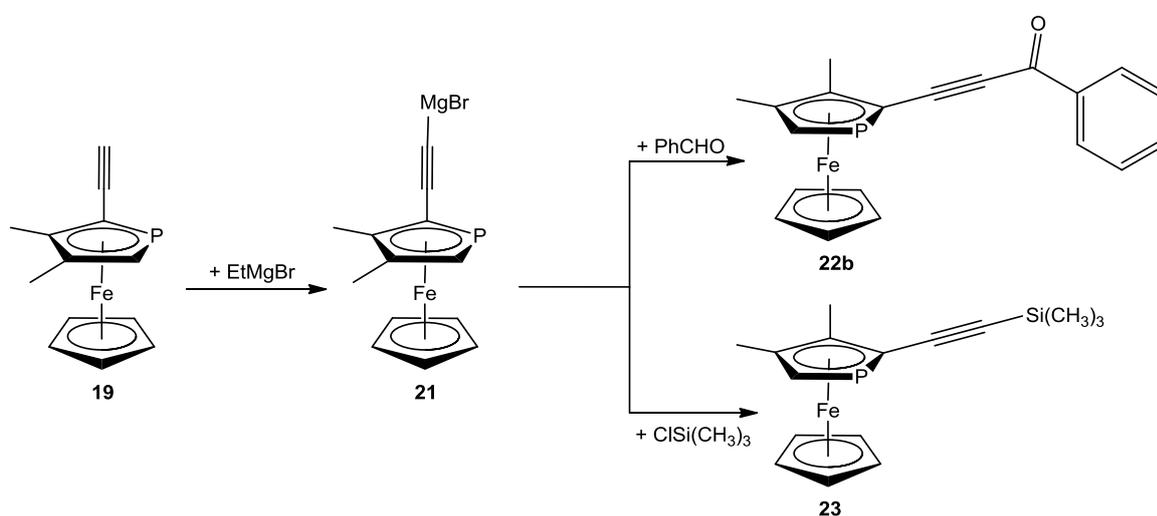
The Pt-catalysed hydrosilylation was not successful due to the coordination of the phosphorus atom to the catalytic active platinum of the Karstedt catalyst. It was intended to prevent this coordination by attachment of a copper protective group to the phosphorus atom of vinyl-PFc **11** to enable the desired hydrosilylation. Therefore, the reaction of the phosphoferrocene derivatives **8**, **11** and **13** with copper(I) chloride in different ratios was studied. Dynamic processes in solution were observed by means of NMR spectroscopy but no defined compound could be obtained. Crystals obtained from a 2:1 mixture of PFc **8** and  $\text{CuCl}$  contained a chain polymer **15** with the composition  $[(\mathbf{8})_3(\text{CuCl})_5]_n$  which was insoluble in most solvents but decomposed in acetonitrile or dmsO.



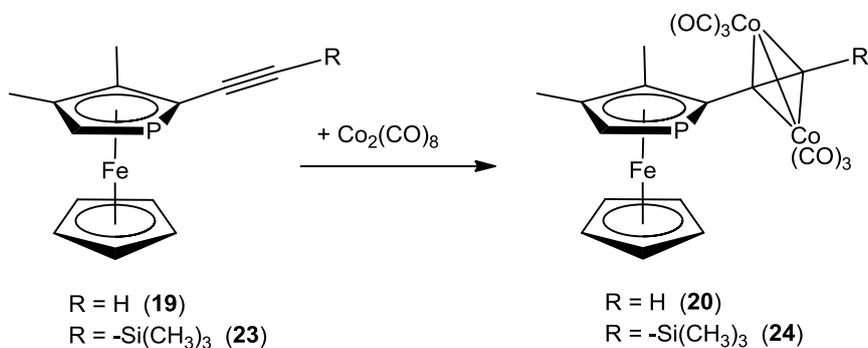
Wittig reaction of aldehyde **9** with the ylid derived from [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Br]Br afforded the bromovinyl compound **18** with a E/Z-ratio of 1:20. Upon treatment with KO<sup>t</sup>Bu the elimination of HBr lead to the first alkynyl derivative of a phosphaferrrocene, **19**.



Deprotonation of acetylene **19** with EtMgBr generated the corresponding Grignard reagent **21**, whose reaction with benzaldehyde surprisingly lead to the corresponding ketone **22b** and not to the expected alcohol. The formation of the ketone was corroborated by determination of its crystal structure.

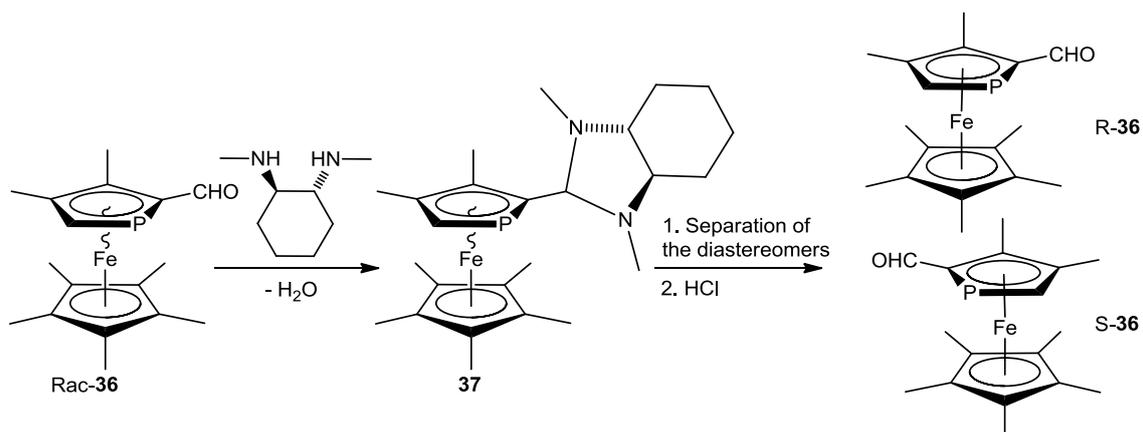


Treatment of Grignard reagent **21** with trimethyl silyl chloride yielded compound **23**. The acetylenes **19** and **23** were successfully coordinated to  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  fragments leading to the dimetallatetrahedranes. Compound **24** could be crystallised and analysed by X-ray diffraction.

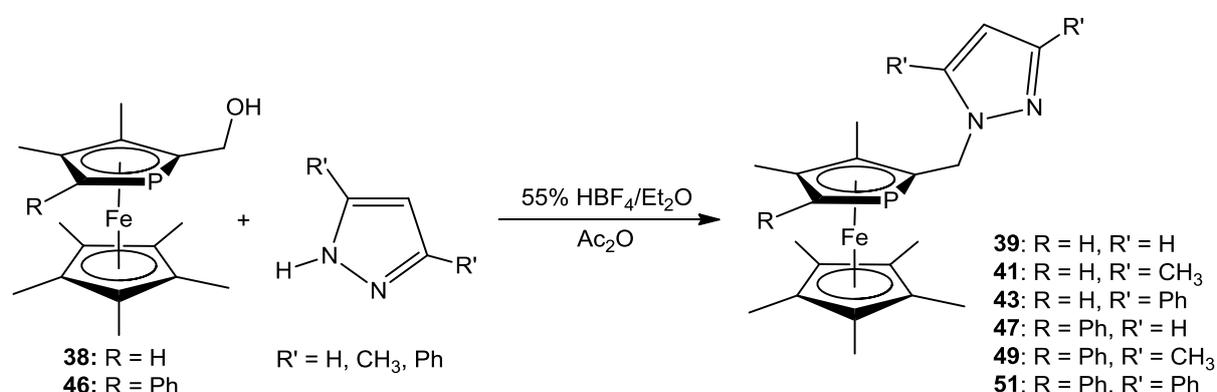


In the second part of the present PhD thesis phosphaferrrocene based P,N-ligands were synthesised and tested in the palladium catalysed asymmetric allylic alkylation with respect to activity and enantioselectivity. For the synthesis of the P,N-ligands appropriate starting compounds had to be prepared first.

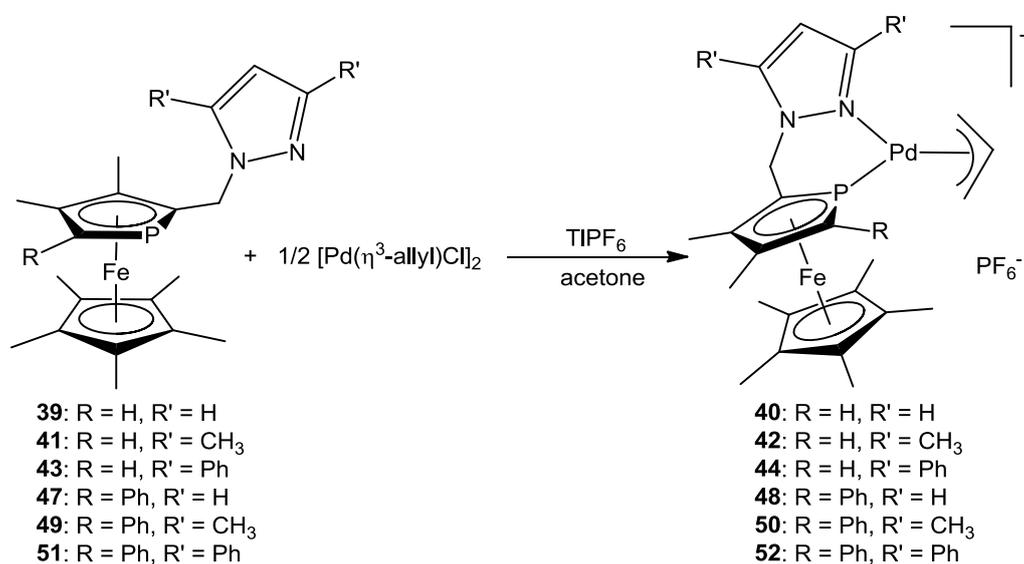
The generation of the enantiopure Pfc-derivatives was a problem. The racemic aldehyde **36** could be transformed quantitatively with (*R,R*)-1,2-di(*N*-methylamino)cyclohexane to a 1:1-mixture of the diastereomeric aminaes **37** which could be separated by column chromatography. After hydrolysis with hydrochloric acid the enantiomers *R*-**36** and *S*-**36** could be obtained separately.



Aldehyde **36** could be reduced to alcohol **38**. The desired P,N-ligands **39**, **41**, **43**, **47**, **49** and **51** could be synthesised by acid catalysed nucleophilic substitution of the enantiopure starting compounds **38** and **46** with different pyrazole derivatives.



Treatment of  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  with the new enantiopure P,N-ligands and  $\text{TIPF}_6$  yielded the Pd complexes **40**, **42**, **44**, **48**, **50** and **52**. Complexes **50** and **52** could be crystallised and analysed by X-ray diffraction. The anticipated electronic differentiation in complexes of these chelate ligands by combination of a good  $\pi$ -acceptor and a good  $\sigma$ -donor was confirmed by the unsymmetrical coordination of the allyl ligand in complexes **50** and **52**. The Pd complexes 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. The best enantiomeric excesses (70 %) was observed for ligand **49**. Apart from **40**, all complexes showed higher enantiomeric excesses than the analogous ligands with less sterically demanding groups prepared previously by H. Willms.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

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

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  $\text{LiAlH}_4$ . 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. Zur Erhaltung des verwendeten basischen Kieselgels wurden 100 g des ausgeheizten Kieselgels mit 20 ml Triethylamin versetzt.

### 6.2 Analytik

$^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden auf einem DRX 200 oder einem DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Bei  $^1\text{H}$ -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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (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 und Dr. Guido Reiß 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 µL Probenlösung wurde bei Raumtemperatur mit einer 95:5-Mischung aus <sup>n</sup>Hexan und <sup>i</sup>Propanol bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.3 mL/min eluiert. Die Produkte wurden bei einer UV-Wellenlänge von 254 nm detektiert und Retentionszeiten von etwa 31 Min. für (*S*)-**55** und etwa 37 Min. für (*R*)-**55** gefunden, wobei die Retentionszeiten aufgrund der Alterung der Säule z.T. um einige Minuten verschoben waren, aber immer zwei in etwa gleichem Abstand voneinander getrennte Signale erhalten wurden.

### 6.3 Chemikalien

Darstellung der verwendeten Chemikalien:

- a)  $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$  nach Palenik<sup>[110]</sup>
- b) 1',2',3,3',4,4',5'-Heptamethyl-2-phenylphosphaferrocen nach Mathey.<sup>[35]</sup>
- c) 1',2',3,3',4,4',5'-Heptamethyl-2-phenyl-3-(-)-menthoxyphosphaferrocen nach Carmichael<sup>[64]</sup>
- d)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]\text{Br}$ <sup>[37]</sup>

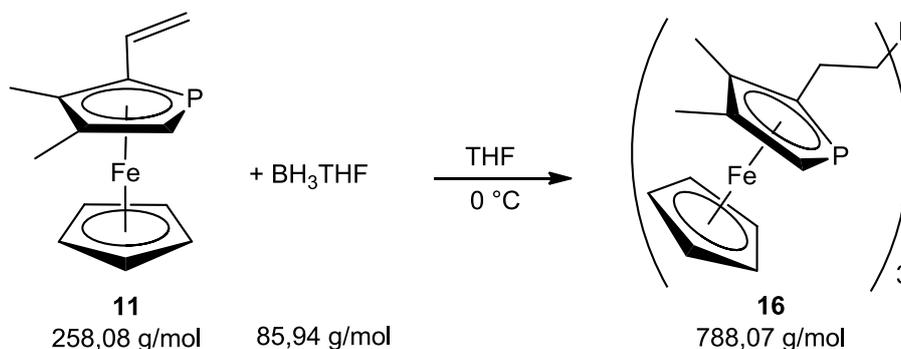
- e)  $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4]\text{BF}_4$ <sup>[113]</sup>  
 f) 3,5-Diphenylpyrazol<sup>[107]</sup>

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

## 6.4 Synthesen und spektroskopische Daten

### 6.4.1 Reaktionen mit Vinyl-PFc (11)

#### 6.4.1.1 Tri-1-(2-3,4-dimethylphosphaferrocen-2-ylethyl)boran (16)



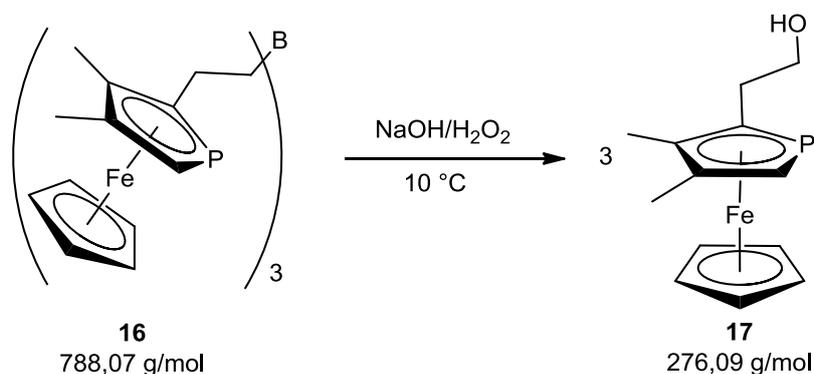
358 mg (1,4 mmol) Vinyl-PFc **11** werden in etwas THF gelöst und auf 0°C gekühlt. 0,5 ml (0,5 mmol)  $\text{BH}_3\text{THF}$  (1M in THF) werden dazu getropft. Es wird noch 2-3 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird entfernt und ein oranges Öl bleibt zurück.

**MS (FAB):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 681 ( $[\text{???}]^+$ , 55%)

**$^1\text{H-NMR}$**  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1,39 ppm (br m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 2,18 ppm (3 s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,24 ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,29 ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 3,68 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 35,9 \text{ Hz}$ ,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,13 ppm (3 s, 5H, Cp). Mehrere Signale für Cp-Ringe und Methylgruppen: einfach und zweifachsubstituiertes (RR/SS oder RS/SR) Produkt ebenfalls möglich, sowie jeweils ein Signal für RRR/SSS- und RSS/SRR-Isomere beim dreifachsubstituierten Produkt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -79,66$  ppm (größtes Singulett, mehrere kleine Signale um das große Signal herum).

#### 6.4.1.2 1-3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylethan-2-ol (**17**)



363 mg (0,460 mmol) Boran **16** werden in THF gelöst, etwas Wasser dazu gegeben, auf  $10\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und 0,42 ml NaOH (2M) dazu gegeben. Anschließend tropft man 0,18 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%ig) langsam dazu und erhitzt noch 1,5 h auf  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Reaktionsmischung wird mit ges.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird mit 2 M HCl und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösemittel am HV entfernt. Anschließend wird das Rohprodukt über Silica chromatographiert.

1. Fraktion: Hexan Edukt

2. Fraktion: Hexan/Ether Produkt

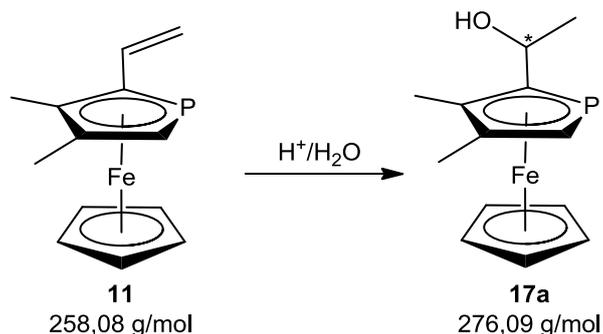
Ausbeute: 309 mg (1,12 mmol) entsprechen insg. (1. und 2. Stufe) 80%.

**MS (EI,  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 276 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): entspricht den bekannten Spektren<sup>[41]</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): entspricht den bekannten Spektren<sup>[41]</sup>

## 6.4.1.3 1-3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylethan-1-ol (17a)



Zu 184 mg (0,713 mmol) Vinyl-PFc **11** gelöst in Methylenchlorid wird unter Kühlung konz. HCl im Überschuss getropft. Es wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wird wässrig aufgearbeitet, das Lösemittel am HV entfernt und über Alox chromatographisch gereinigt.

1. Fraktion: Hexan                      Edukt **11**
2. Fraktion: Hexan/Ether 5:1      Produkt-Gemisch RR/SS und RS/SR
3. Fraktion: Ether                      Produkt RR/SS oder RS/SR

Ausbeute: 98 mg (0,36 mmol) oranges Pulver entsprechen 50%.

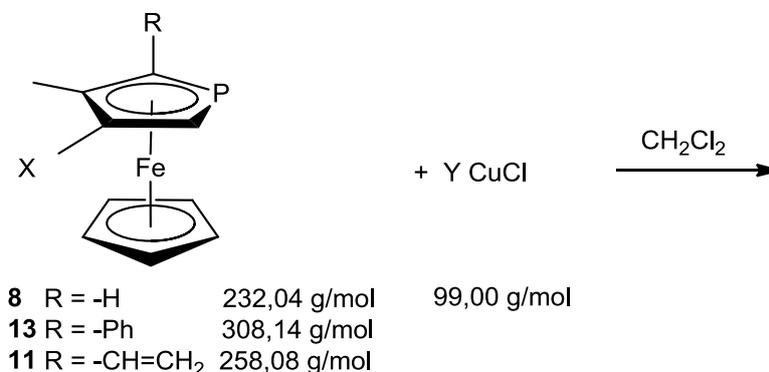
**MS (FAB):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 276 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,30 ppm (br s, 1H, -OH), 1,49 ppm (dd, 3H,  $^2J_{\text{HH}}=1\text{Hz}$ ,  $^4J_{\text{PH}}=7\text{ Hz}$ , -CHOH- $\text{CH}_3$ ), 2,19 ppm, 2,26 ppm (2s, 6H, 2- $\text{CH}_3$ ), 3,77 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}}=36,6\text{ Hz}$ ,  $\alpha$ -H), 4,13 ppm (s, 5H, Cp), 4,52 ppm (m, 1 H, -CHOH $\text{CH}_3$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -83,04 ppm (s).

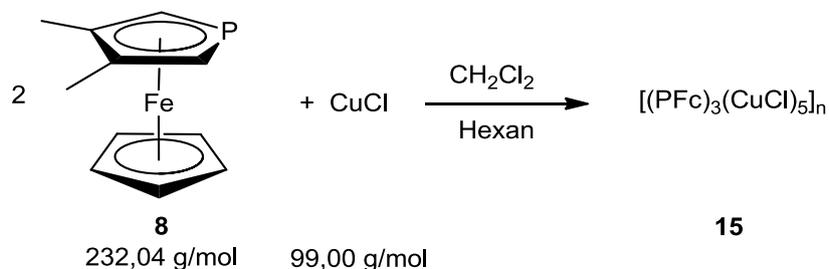
### 6.4.1.4 Phosphaferrocenkupfer-Komplexe

#### 6.4.1.4.1 Umsetzung von R-PFc mit CuCl



Die PFc-Derivate **8**, **11** und **13** werden in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit CuCl in Methylenchlorid umgesetzt. Je nach Mischungsverhältnis werden unterschiedliche NMR-Spektren erhalten. Je mehr CuCl in Lösung ist, desto breiter und weiter hochfeldverschoben wird das Signal im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR. Siehe Tabelle 1, S. 36.

#### 6.4.1.4.2 [(PFc)<sub>3</sub>(CuCl)<sub>5</sub>]<sub>x</sub> (**15**)



PFc **8** wird im Verhältnis 2:1 mit CuCl in Methylenchlorid gelöst und vorsichtig mit Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen haben sich schon einige Kristalle gebildet, die allerdings nur noch in Acetonitril und DMSO unter Zerstörung des Komplexes löslich sind. Es handelt sich um ein Kettenpolymer der Zusammensetzung [(**8**)<sub>3</sub>(CuCl)<sub>5</sub>]<sub>n</sub>.

Es wurden keine auswertbaren Massenspektren erhalten. Messung von <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR und <sup>1</sup>H-NMR einer 2:1 Mischung:

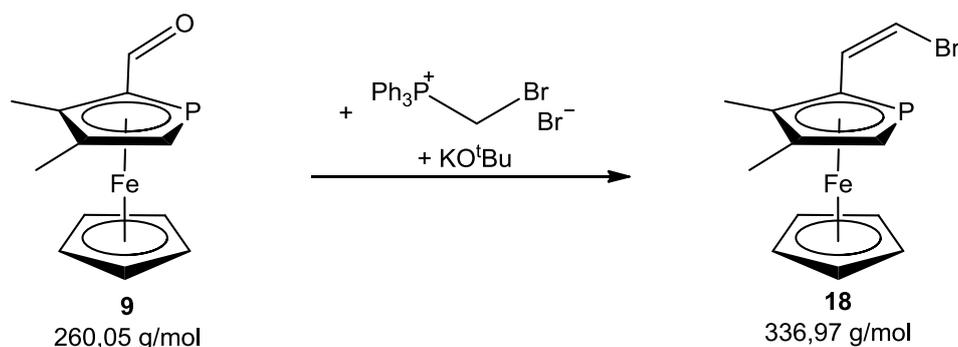
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,17$  ppm (s, 6H, 2 - $\text{CH}_3$ ), 3,88 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 34,3$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,19 ppm (s, 5H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -89,43$  ppm (s, br).

**Elementaranalyse:** berechnet für  $[(\mathbf{8})_3(\text{CuCl})_5]_n$ : C: 33,28% H: 3,30%  
 gefunden: C: 32,56% H: 3,22%

## 6.4.2 Synthese und Reaktionen einer alternativen Vinylverbindung

### 6.4.2.1 2-Brom-1-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethen (**18**)



2,7 g (6,2 mmol) Brommethyltriphenylphosphoniumbromid wird in THF suspendiert und auf  $-80$  °C gekühlt. Nach und nach gibt man 707 mg (6,30 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  in THF dazu und lässt 1 h bei  $-80$  °C rühren. Die weiße Suspension färbt sich mit der Zeit zu einer gelben, klaren Lösung. Anschließend gibt man 1,3 g (5,0 mmol) PFC-Aldehyd **9** gelöst in wenig THF dazu und lässt über Nacht rühren. Das ausgefallene  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  wird über Celite abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Das Rohprodukt wird über Alox chromatographiert. Das rote ölige Produkt **18** (E/Z-Verhältnis 1:20) wird mit Hexan eluiert. Unumgesetztes PFC-Aldehyd **9** kommt als zweite Fraktion mit einer Hexan/Ether-Mischung von 5:1.

Ausbeute: 1,2 mg (3,5 mmol) rotes Öl entsprechen 70%.

**MS (EI, 40°C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 336 ( $\text{M}^+$ , 100%)

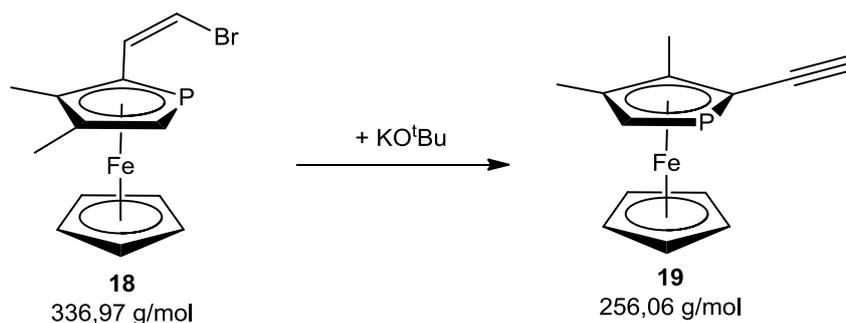
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,27$  ppm (s, 6H, 2 - $\text{CH}_3$ ), 4,01 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,6$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,19 ppm (s, 5H, Cp), 6,33 ppm (dd, 1H,  $^4J_{\text{PH}} =$

1,3 Hz,  $^3J_{\text{HHcis}} = 7,8$  Hz,  $-\text{HC}=\text{C}-\underline{\text{H}}\text{Br}$ ), 6,86 ppm (dd, 1H,  $^3J_{\text{PH}} = 10,0$  Hz;  $^3J_{\text{HHcis}} = 7,8$  Hz,  $-\underline{\text{H}}\text{C}=\text{C}-\text{HBr}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -71,52$  ppm (s, Z-Isomer),  $-83,95$  ppm (s, E-Isomer)

$^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,43$  ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ),  $16,88$  ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ),  $72,69$  ppm (s, Cp),  $76,95$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 58,7$  Hz,  $\alpha\text{-CH}$ ),  $78,75$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 60,49$  Hz,  $\alpha\text{-C}$ ),  $92,29$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4,6$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ),  $93,83$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5,5$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ),  $95,91$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7,3$  Hz,  $-\text{CH}=\text{CHBr}$ ),  $105,11$  ppm (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz,  $-\text{CH}=\text{CHBr}$ ).

#### 6.4.2.2 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylacetylen (19)



In einen 100 ml Schlenk Kolben werden 500 mg (1,48 mmol) **18** in etwa 20 ml Toluol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend werden nach und nach 250 mg (2,23 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  dazugegeben. Die Lösung färbt sich etwas dunkler. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und unter Rückfluss 3 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird eine 2 molare HCl-Lösung zugegeben, mit Hexan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Anschließend wird über Alox chromatographiert und mit Hexan das rote Öl eluiert.

Ausbeute: 266 mg (1,04 mmol) entsprechen 70 %

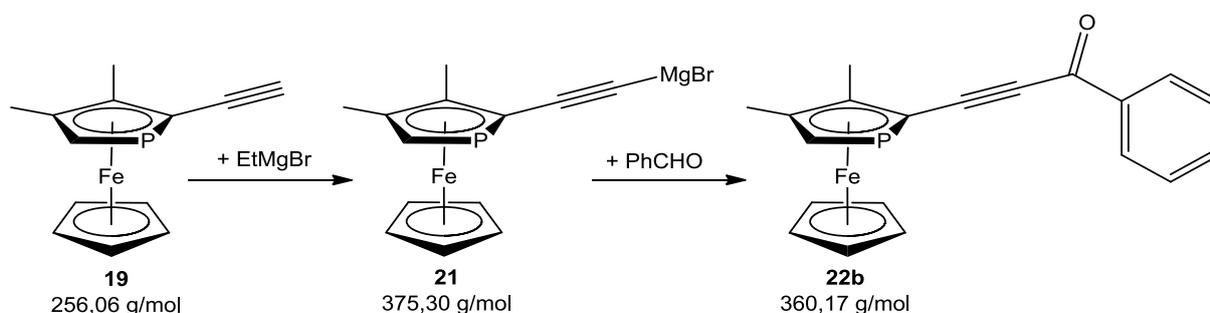
**MS (EI, 40°C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 256 ( $\text{M}^+$ , 100%)

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2,12$  ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $2,24$  ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $2,76$  ppm (d, 1 H,  $^4J_{\text{PH}} = 3,2$  Hz,  $-\equiv\text{C}-\text{H}$ ),  $3,75$  ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,9$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ),  $4,13$  ppm (s, 5H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61,49$  ppm (s).

$^{13}\text{C}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,69$  ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ),  $16,87$  ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ),  $73,31$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 54,1$  Hz,  $\alpha\text{-C}$ ),  $73,52$  ppm (s, Cp),  $76,37$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ),  $77,10$  ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 60,5$  Hz,  $\alpha\text{-CH}$ ),  $84,31$  ppm (d,  $^3J_{\text{PC}} = 23,8$  Hz,  $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ),  $95,56$  ppm (d,  $^4J_{\text{PC}} = 8,2$  Hz,  $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ ),  $96,54$  ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ).

### 6.4.2.3 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl(benzoyl)acetylen (22b)



300 mg (1,17 mmol) **19** werden in THF gelöst und auf  $-5$  °C gekühlt. Anschließend gibt man langsam 173 mg (1,30 mmol) Ethylmagnesiumbromid dazu. (Mg in Ether mit Rückflusskühler. Langsam Ethylbromid dazu tropfen. Lösung trübt sich und Bläschen steigen auf. Nach vollständiger Zugabe wird 30 min. unter Rückfluss gekocht bis das Magnesium vollständig gelöst ist). Die Lösung färbt sich etwas dunkler. Anschließend gibt man langsam 138 mg (1,30 mmol) Benzaldehyd hinzu und lässt ca. 2 h auf  $60\text{-}70$  °C erhitzen. Es wird mit HCl (2M) hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Man lässt über Natriumsulfat trocknen und chromatographiert anschließend über Aluminiumoxid. Edukte von vorherigen Stufen laufen mit Hexan und das Produkt kann mit einer Ether/Hexan-Mischung von 1:10 eluiert werden. Man erhält ein dunkelrotes Pulver. Kristalle können aus heißem Hexan erhalten werden.

Ausbeute: 337 mg (0,936 mmol) entsprechen 80 %

**MS (EI):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 360 ( $\text{M}^+$ , 10%)

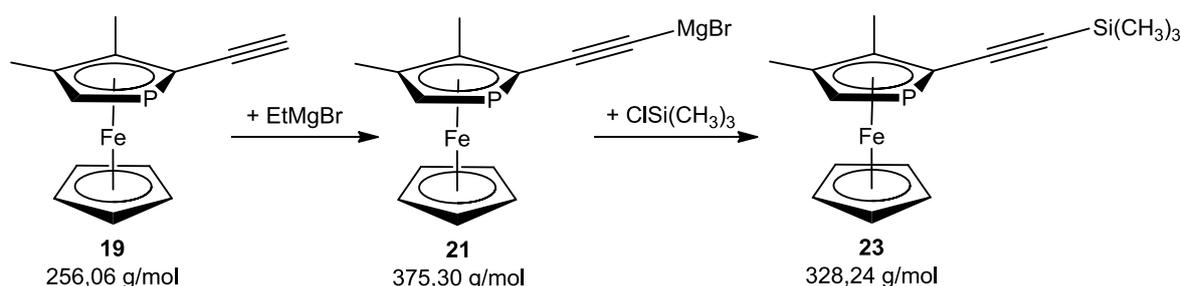
$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,62$  ppm (br s, 1H, -CHOH) 2,29 ppm (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2,48 ppm (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 4,13 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,9$  Hz,  $\alpha$ -H), 4,33 ppm (s, 5H, Cp), 7,50-7,65 ppm (m, 3H, -Ph), 8,18-8,23 ppm (m, 2H, -Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -52,77$  ppm (s).

$^{13}\text{C-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15,08$  ppm (s, - $\text{CH}_3$ ), 16,88 ppm (s, - $\text{CH}_3$ ), 69,32 ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 54,9$  Hz,  $\alpha$ -C), 73,95 ppm (s, Cp), 80,70 ppm (d,  $^1J_{\text{PC}} = 61,4$  Hz,  $\alpha$ -CH), 88,06 ppm (s,  $\beta$ -C), 97,43 ppm (s,  $\beta$ -C) 98,75 ppm (d,  $^3J_{\text{PC}} = 24,7$  Hz,  $\text{PFC-C}\equiv\text{C}$ ), 128,48 ppm (s, -Ph, ortho/meta), 129,33 ppm (s, -Ph, ortho/meta-C's), 133,53 ppm (s, para-C), 137,39 ppm (s, ipso-C), 177,61 ppm (s,  $>\text{C}=\text{O}$ ).

<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet für <b>22b:</b>	C: 66,70%	H: 4,76%
	gefunden:	C: 66,13%	H: 5,03%

#### 6.4.2.4 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl(trimethylsilyl)acetylen (**23**)



300 mg (1,17 mmol) **19** werden in THF gelöst und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend gibt man langsam 173 mg (1,30 mmol) Ethylmagnesiumbromid dazu. Die Lösung färbt sich etwas dunkler. Anschließend gibt man langsam 141 mg (1,30 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzu und lässt ca. 2 h auf  $60-70^\circ\text{C}$  erhitzen. Es wird mit HCl (2 M) hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Man lässt über Natriumsulfat trocknen und chromatographiert anschließend über Silica. Das ölige Produkt **23** läuft mit Hexan als Laufmittel.

Ausbeute: 307 mg (0,936 mmol) entsprechen 80%

**MS (FAB, 60 °C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 328 ( $M^{*+}$ , 100%)

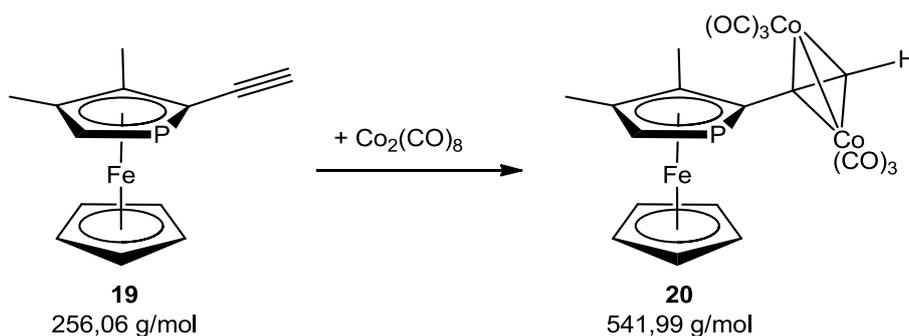
**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0,19 ppm (s, 9H,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 2,18 ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,28 ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3,82 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,6$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,17 ppm (s, 5H, Cp).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -61,70 ppm (s).

**$^{13}\text{C-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0,29 ppm (s,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), 14,68 ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ), 16,88 ppm (s,  $-\text{CH}_3$ ), 72,62 ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 31,2$  Hz,  $\text{PFC-C}\equiv\text{C-}$ ), 72,55 ppm (d,  $^3J_{\text{PC}} = 20,2$  Hz,  $\text{PFC-C}\equiv\text{C-}$ ), 73,62 ppm (s, Cp), 74,37 ppm (d,  $J_{\text{PC}} = 54,1$  Hz,  $\alpha\text{-C}$ ), 78,04 ppm (d,  $J_{\text{PC}} = 60,5$  Hz,  $\alpha\text{-CH}$ ), 93,51 ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 1,8$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ), 96,42 ppm (d,  $^2J_{\text{PC}} = 2,7$  Hz,  $\beta\text{-C}$ ).

### 6.4.3 Koordination von $\text{PFC-C}\equiv\text{C-R}$ an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

#### 6.4.3.1 Umsetzung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-ylacetylen **19** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu (**20**)



In einen 100 ml Schlenkkolben werden 300 mg (1,17 mmol) **19** in etwa 30 ml Hexan gelöst. Anschließend werden 401 mg (1,17 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  dazugegeben. Die Lösung färbt sich dunkler und ist nach einiger Zeit schwarz. Es wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wird über Silica chromatographiert. Die erste Fraktion läuft mit Hexan als Laufmittel (Produkt). Die zweite Fraktion (rot) lässt sich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluieren.



**MS (EI, 150 °C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 614 ( $[M]^+$ , 1%), 558 ( $[M-2(CO)]^+$ , 9%), 502 ( $[M-4(CO)]^+$ , 12%), 446 ( $[M-6(CO)]^+$ , 26%), 328 ( $[M-Co_2(CO)_6]^+$ , 100%)

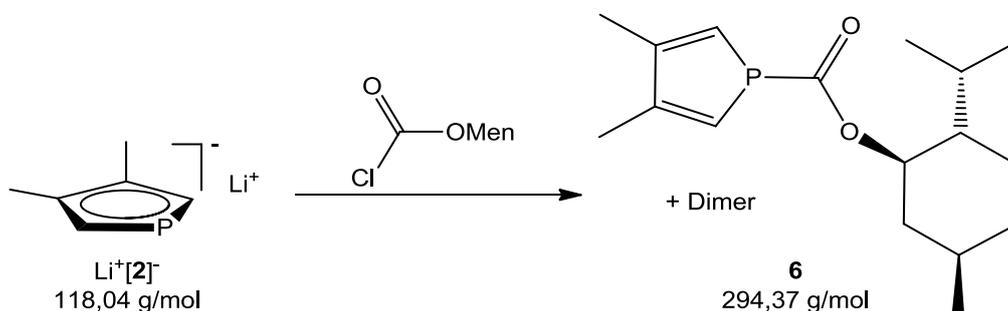
**$^1H$ -NMR** (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0,47 ppm (s, 9H,  $-Si(CH_3)_3$ ), 2,25 ppm (s, 3H,  $-CH_3$ ), 2,30 ppm (s, 3H,  $-CH_3$ ), 3,94 ppm (d, 1H,  $^2J_{PH} = 35,64$  Hz,  $\alpha$ -H), 4,16 ppm (s, 5H, Cp).

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (81 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -61,01 ppm (s).

**IR** (ATR Messung an ZnSe-Kristall): CO-Schwingungen: 1991, 2010, 2026, 2079  $cm^{-1}$

#### 6.4.4 Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner Pfc-Derivate

##### 6.4.4.1 1-Carboxy-(-)-menthyl-(3,4-dimethyl)phosphol (6)

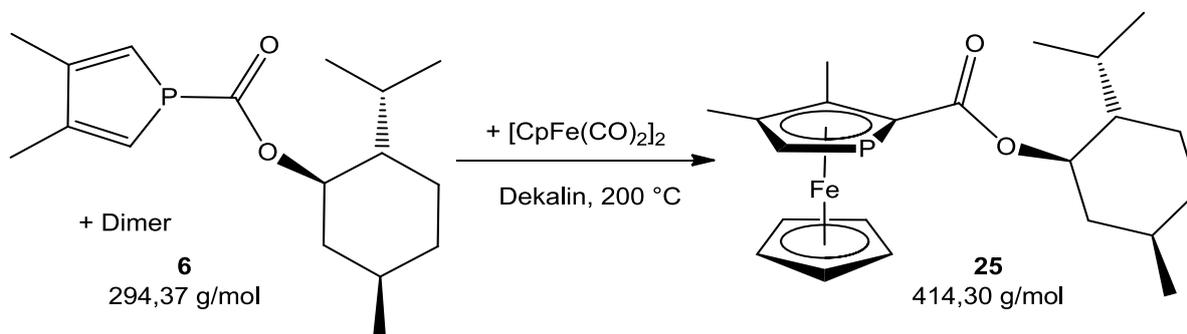


Frisch bereitete Lithiumphospholid-Lösung  $Li^+[2]^-$  (6,63 g, 56,2 mmol) in THF wird auf 0°C gekühlt und 11,9 ml (56,2 mmol, 12,29 g) (-)-Menthylchloroformiat zugetropft. Es wird 5 min. gerührt und anschließend am HV das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen und den Rückstand über etwas Celite filtriert. Anschließend wird mit gesättigter NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt.

Ausbeute: 14,53 g (56,1 mmol) entsprechen 99,8 %.

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR** (81 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1,01 ppm (s, Monomer); viele Dubletts zwischen 20 und -50 ppm (Dimer).

## 6.4.4.2 2-Carboxy-(-)-menthyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (25)



2,06 g (7,00 mmol) **6** und 1,24 g (3,50 mmol)  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  werden im Kolben sekuriert und 30 ml Decalin dazu gegeben. Anschließend wird nochmals vorsichtig sekuriert und dann ca. 3 h bei 200 °C gekocht. Das Dekalin wird im HV entfernt und der Rückstand in MeOH aufgenommen. Der schwarze Rückstand, der in der Kälte ausfällt wird über Celite abfiltriert, das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird wiederum über Celite abfiltriert und das Lösemittel entfernt. Anschließend wird über Silica chromatographiert.

- |             |              |        |          |
|-------------|--------------|--------|----------|
| 1. Fraktion | Hexan        | gelb   | Ferrocen |
| 2. Fraktion | Hexan/Toluol | orange | Produkt  |

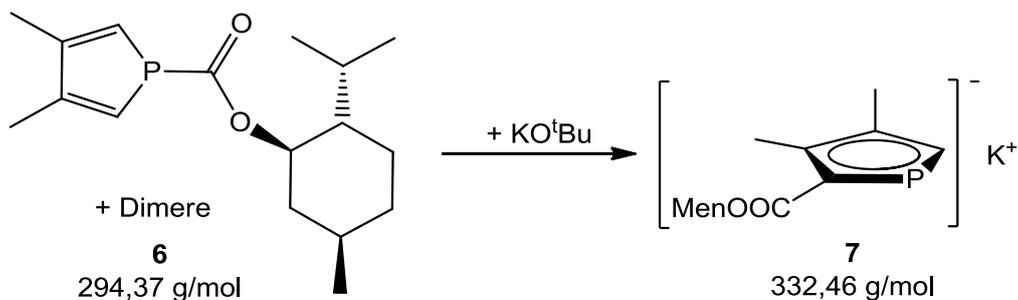
Ausbeute:

**MS (EI, 100 °C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 114 ( $[\text{M}]^+$ , 12%).

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0,74 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0,90 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0,93 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,5$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1,09, 1,02, 0,9 ppm (m, 3H, Menthyl), 1,49 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,55 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,65 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,71 ppm (m, 1H, Menthyl), 2,02 ppm (m, 1H, Menthyl), 2,10 ppm (m, 1H, Menthyl), 2,20 ppm (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2,490 ppm (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 3,95 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,0$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,18; 4,19 ppm (2 s, 5H, Cp), 4,67 ppm (ddd, 1H, -OCH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -61,02$  und  $-63,12$  ppm (s).

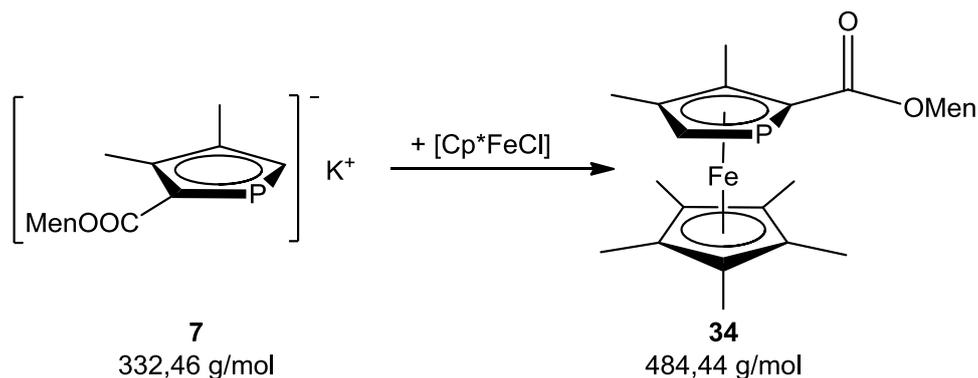
#### 6.4.4.3 2-Carboxy-(-)-menthylphospholid (7)



7,28 g (28,1 mmol) **6** wird in THF gelöst und 3,78 g (33,7 mmol)  $\text{KO}^t\text{Bu}$  hinzugegeben. Die Lösung färbt sich rot. Es wird über etwas Celite filtriert und die Lösung anschließend ohne weitere Aufarbeitung weiter eingesetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, ohne Lock):  $\delta = 97,61$  und  $97,53$  ppm (s).

#### 6.4.4.4 2-Carboxy-(-)-menthyl-3,4-dimethylphosphaferrocen\* (34)



1,84 g (2,19 ml, 13,5 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in THF bei  $0^\circ\text{C}$  über 30 min. mit 8,46 ml (13,5 mmol) 1,6 M n-BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Diese Suspension wird anschließend über 30 min. zu einer  $0^\circ\text{C}$  kalten  $\text{FeCl}_2$ -Lösung (1,66g (13,1 mmol) in THF) getropft. Die entstandene dunkelgrüne  $[\text{Cp}^*\text{FeCl}]$ -Lösung wird 50 min. bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und dann mit der auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlten Menthyl-Phospholid-Lösung aus Versuch 5.4.5.5 versetzt.

Darauf wird auf RT erwärmt und über Nacht rühren lassen. Am nächsten Tag wird das Lösemittel entfernt, der Rückstand in Hexan gelöst und über etwas Celite filtriert. Es wird erneut das Lösemittel entfernt und der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und auf Silica gezogen. Anschließend wird säulenchromatographisch über Silica getrennt.

1. Fraktion	Hexan	Men-Dimer
2. Fraktion	Hexan/Toluol	Produkt

**Ausbeute:** 2,0 g (4,1 mmol) entsprechen 32%.

Die Trennung der Diastereomere mittels Umkristallisieren mit einer 3:2-Mischung Hexan/Methanol hat nicht funktioniert. Auch die säulenchromatographische Trennung über Silica brachte nur minimale Ausbeuten des Diastereomers 1.

**MS (EI, 150 °C):** m/z (Fragment/ Intensität) = 484 ( $[M]^+$ , 72%), 345 ( $[M\text{-Menthyl}]^+$ , 100%).

#### Diastereomer 1:

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 0,69 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0,87 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0,91 ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1,01, 1,05, 1,09 ppm (m, 3H, Menthyl), 1,43 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,46 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,64 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,67 ppm (m, 1H, Menthyl), 1,75 ppm (s, 15H, Cp\*) 1,95 ppm (m, 1H, Menthyl), 2,00 ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2,10 ppm (m, 1H, Menthyl), 2,22 ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 3,52 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 35,9$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,63 ppm (ddd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 4,3$  Hz, 10,9 Hz, 10,9 Hz,  $-\text{OCH}$ ).

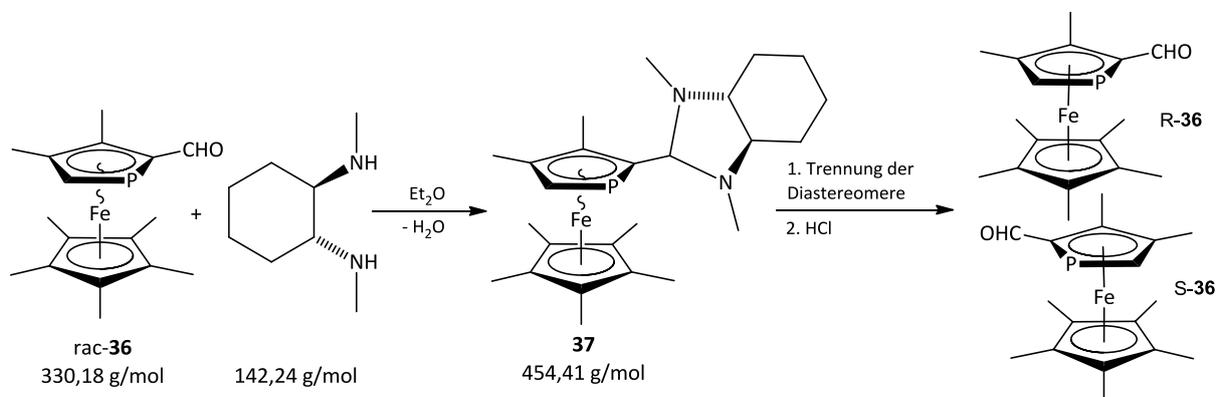
**$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -48,18 ppm (d,  $^2J_{\text{PH}} = 35,9$  Hz).

**Diastereomer 2:**

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,76$  ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $0,87$  ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $0,91$  ppm (d, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ),  $1,01$ ,  $1,05$ ,  $1,09$  ppm (m, 3H, Menthyl),  $1,43$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $1,46$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $1,64$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $1,67$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $1,74$  ppm (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ),  $1,95$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $2,00$  ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $2,10$  ppm (m, 1H, Menthyl),  $2,19$  ppm (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ),  $3,50$  ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,0$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ),  $4,64$  ppm (ddd, 1H,  $J_{\text{HH}} = 4,3$  Hz,  $10,9$  Hz,  $10,9$  Hz,  $-\text{OCH}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -49,85$  ppm (d,  $^2J_{\text{PH}} = 36,0$  Hz).

#### 6.4.4.5 Enantiomerenreines 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen\* (36)



4 g (12,12 mmol) **36**, 1,86 g (13,08 mmol) (R,R)-N,N'-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin und etwas Molsieb werden mit ca. 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und bei RT 7 Tage rühren lassen. Zur Reaktionskontrolle werden täglich  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMRs ohne Lock gemessen. Bei einem Verhältnis von 1:20 (Edukt/Produkt) wird die Reaktionsmischung über etwas Celite filtriert. Die Lösung wird eingengt und zurück bleibt ein dunkelrotes Öl.

Anschließend wird ca.  $\frac{1}{4}$  des Ansatzes in wenig Hexan gelöst und auf eine mindestens 20 cm hohe Säule mit Silica (desaktiviert mit  $\text{Et}_3\text{N}$ ) gegeben und versucht die Diastereomere voneinander zu trennen.

Anschließend werden die getrennten Diastereomere hydrolysiert. Dazu werden sie in ca. 30 ml Methylenchlorid gelöst und 2 M HCl hinzu gegeben. Das Ganze wird 6 d bei schnellem Rühren gerührt. Die organische Phase wird daraufhin getrennt und mehrmals mit 2 M HCl gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das LM am HV entfernt. Anschließend wird der Rückstand in etwas Hexan gelöst und über etwas Alox filtriert.

Verbindung **37**:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,20\text{-}1,40$  ppm (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) 1,70-1,78 ppm (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), 1,82 ppm (s, 15H, Cp\*), 1,86-1,91 ppm (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ), 1,94, 1,99, 2,01, 2,65 (4s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3,14 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 34,5$  Hz,  $\alpha\text{-H}$ ), 4,07 ppm (d, 1H,  $^3J_{\text{PH}} = 10,8$  Hz,  $\text{N}_2\text{CH}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -64,32$  ppm.

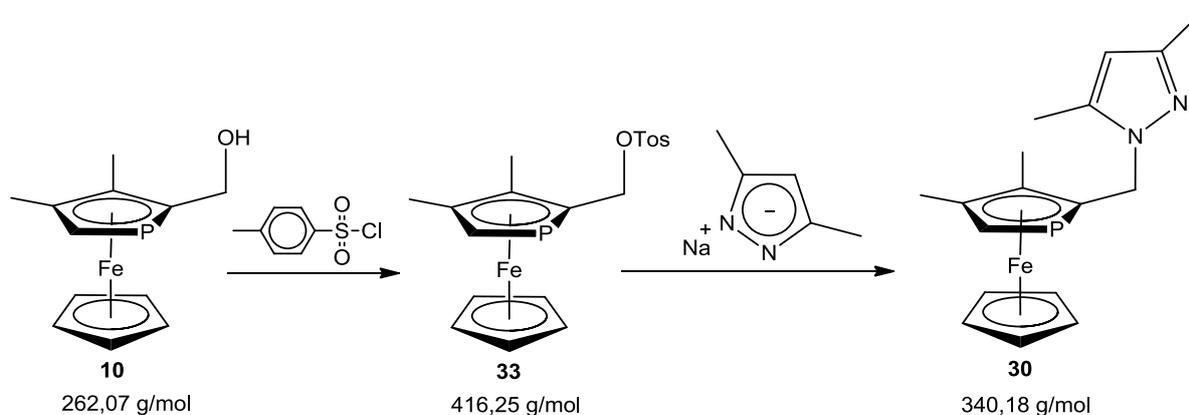
Verbindung **36**:

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): entspricht den bekannten Spektren<sup>[17]</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): entspricht den bekannten Spektren<sup>[17]</sup>

## 6.4.5 Synthese der P,N-Liganden

### 6.4.5.1 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol (30)



41 mg (1,7 mmol) NaH werden in 10 ml Ether gelöst und 412 mg (1,57 mmol) **10** hinzugegeben. Es wird über Nacht auf RF erhitzt, anschließend auf  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und 300 mg (1,57 mmol) Tosylchlorid gelöst in ca. 15 ml Ether langsam hinzu getropft. Für 1,5 h wird bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und über 30 min. langsam auf RT aufwärmen gelassen. Es wird über etwas Celite filtriert und langsam zu einer frisch angesetzten Pyrazolat-Lösung hinzu getropft. (1,51 g (15,7 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol in THF lösen und langsam soviel NaH hinzugeben, bis die Schaumbildung aufhört.) Die Lösung färbt sich etwas dunkler und es wird 3h auf RF erhitzt. Nach dem Abkühlen wird über eine Fritte filtriert und 60 ml Wasser sowie 40 ml Methylenchlorid hinzugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase 2 mal mit 2M NaOH-Lösung, 2 mal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Anschließend wird über Alox chromatographiert.

1. Fraktion: Hexan/Ether 10:1 Produkt

2. Fraktion: Hexan/Ether 1:10 Edukt **10**

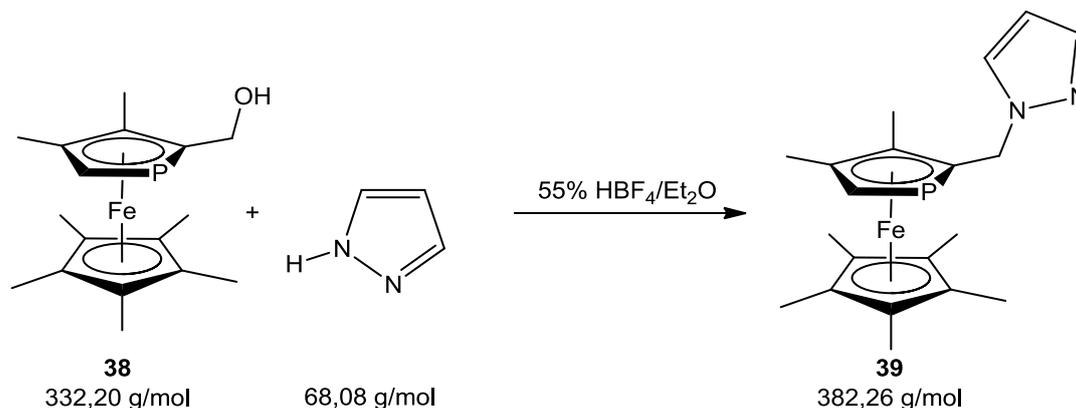
Ausbeute: 240 mg (0,707 mmol) entsprechen 45%.

**MS (EI,  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 340 ( $[\text{M}]^+$ , 100%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** entspricht den bekannten Spektren<sup>[47]</sup>

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): entspricht den bekannten Spektren<sup>[47]</sup>

#### 6.4.5.2 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen\*-2-yl)methyl]-pyrazol (39)



210 mg (0,63 mmol) des Alkohols **38** werden in Methylenchlorid gelöst, auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und  $90\text{ }\mu\text{l}$  (0,66 mmol) 55%- $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird  $86,1\text{ mg}$  (1,26 mmol) Pyrazol, sowie  $54,8\text{ }\mu\text{l}$  (0,58 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (5 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion Hexan/Ether 4:1 gelb Produkt

Ausbeute: 40 mg (0,11 mmol) entspricht 17%

**MS (EI,  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 382 ( $\text{M}^+$ , 100%), 314 ( $[\text{PFC}^*-\text{CH}]^+$ , 97%).

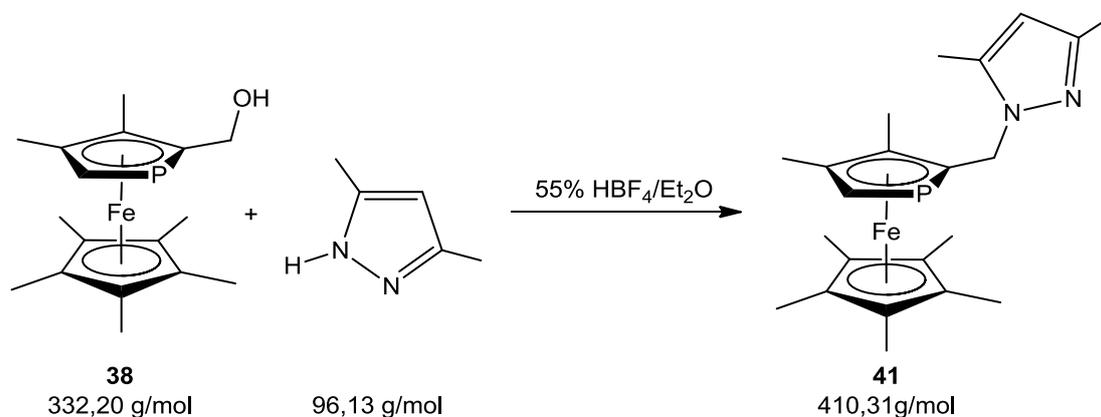
**$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,80 ppm (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) 1,88 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,99 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,33 ppm (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 36,1\text{ Hz}$ ,  $\alpha\text{-H}$ ) 4,63 ppm (dd, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14,1\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 6,4\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,82 ppm (dd, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 14,2\text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{PH}} = 16,0\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ )

6,11 ppm (vt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,2$  Hz, -CH-CH-CH-), 7,26 ppm (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,3$  Hz, -CH-CH-CH), 7,30 ppm (d, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 2,0$  Hz, -CH-CH-CH-).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -59,71$  ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,7$  (s,  $\text{CCH}_3$ ), 10,8 (s, - $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ), 14,4 (s,  $\text{CCH}_3$ ), 51,1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 82,1 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56,9$  Hz,  $\alpha$ -CH), 83,0 (s,  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ), 90,9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56,1$  Hz,  $\alpha$ - $\text{CCH}_2$ ), 91,3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4,5$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 96,0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 7,0$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ), 105,3 (br s, CHCHCH), 127,9 und 138,7 (2 br s, CHCHCH) ppm.

#### 6.4.5.3 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen\*-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol (41)



311 mg (0,94 mmol) des Alkohols **38** werden in Methylenchlorid gelöst, auf  $-30$  °C gekühlt und 133  $\mu\text{l}$  (0,98 mmol) 55%- $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird 180 mg (1,87 mmol) Pyrazol, sowie 81,4  $\mu\text{l}$  (0,86 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (10 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion	Hexan		gelb	
2. Fraktion	Hexan/Diethylether	6:1	orange	Produkt

Ausbeute: 100 mg (0,24 mmol) entspricht 26%

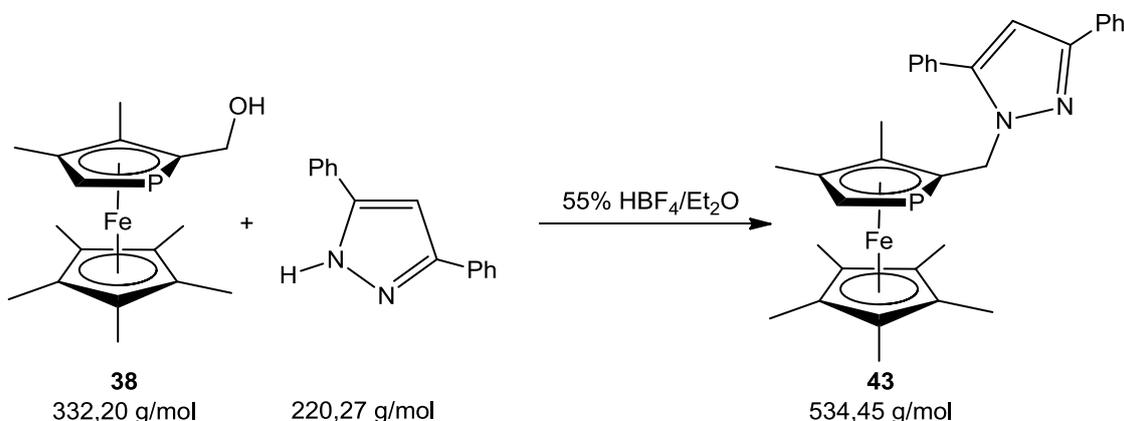
**MS (EI, 50 °C):** m/z (Fragment/ Intensität) = 410 ( $M^+$ , 50%), 314 ( $[PFc^*CH]^+$ , 100%).

**$^1H$ -NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 1,81 ppm (s, 15H,  $Cp^*$ ), 1,96 ppm (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,08 ppm (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,13 ppm (s, 3H,  $CH_3$ ), 2,27 ppm (s, 3H,  $CH_3$ ) 3,25 ppm (d, 1H,  $^2J_{PH} = 36,2$  Hz,  $\alpha$ -H) 4,47 ppm (dd, 1H,  $^2J_{HH} = 14,8$  Hz,  $^3J_{PH} = 5,8$  Hz,  $-CH_2-$ ), 4,69 ppm (dd, 1H,  $^2J_{HH} = 15,2$  Hz,  $^3J_{PH} = 15,4$  Hz,  $-CH_2-$ ) 5,66 ppm (s, 1H,  $-CCH_3-CH-CCH_3-$ ).

**$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz,  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = -59,57 ppm (s).

**$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz in  $CDCl_3$ ):**  $\delta$  = 10,9 (s,  $-CH_3$ ,  $Cp^*$ ), 11,7 (s,  $CCH_3$ ), 12,5 (s,  $^3J_{PC} = 9,9$  Hz,  $CCH_3$ ), 13,8 (s,  $CCH_3$ ), 14,4 (s,  $CCH_3$ ), 48,3 (d,  $^2J_{PC} = 23,1$  Hz,  $CH_2$ ), 81,6 (d,  $^1J_{PC} = 56,3$  Hz,  $\alpha$ -CH), 82,8 (s,  $C-CH_3$ ,  $Cp^*$ ), 91,6 (d,  $^2J_{PC} = 4,6$  Hz,  $CCH_3$ ), 93,0 (d,  $^1J_{PC} = 56,8$  Hz,  $\alpha$ - $CCH_2$ ), 95,6 (d,  $^2J_{PC} = 6,9$  Hz,  $CCH_3$ ), 105,3 (br s,  $H_3CCCHCCH_3$ ), 138,7 und 146,7 (2 br s,  $H_3CCCHCCH_3$ ) ppm.

#### 6.4.5.4 1-[(3,4-Dimethylphosphaferrocen\*-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol (43)



100 mg (0,24 mmol) des Alkohols **38** werden in Methylenchlorid gelöst, auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und  $41\text{ }\mu\text{l}$  (0,30 mmol) 55%- $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird  $33,3\text{ mg}$  (0,49 mmol) Pyrazol, sowie  $22,3\text{ }\mu\text{l}$  (0,26 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (5 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion Hexan/Ether 4:1 gelb Produkt

Ausbeute: 60 mg (0,13 mmol) entspricht 54%

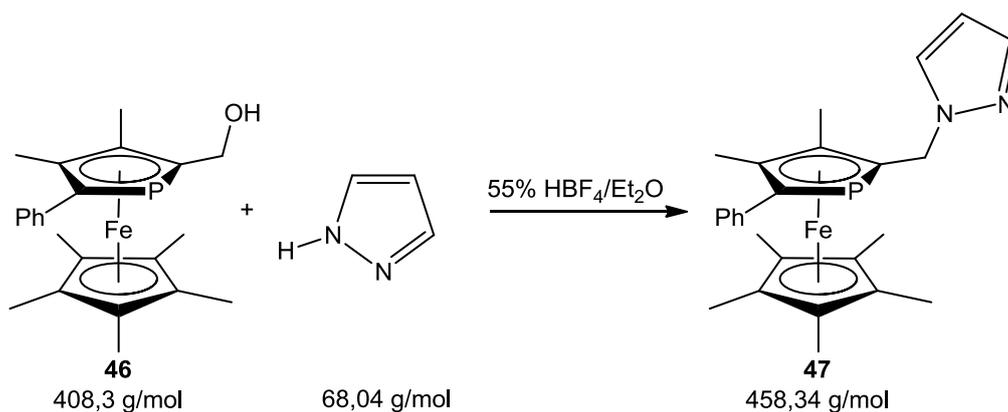
**MS (EI,  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 534 ( $\text{M}^+$ , 32%), 314 ( $[\text{PFc}^*\text{CH}]^+$ , 100%).

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,74 ppm (s, 15H, Cp\*) 1,94 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,99 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,21 ppm (d, 1H,  $^2\text{J}_{\text{PH}} = 36,2\text{ Hz}$ ,  $\alpha\text{-H}$ ) 4,71 ppm (dd, 1H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14,5\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14,3\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,75 ppm (dd, 1H,  $^2\text{J}_{\text{HH}} = 14,6\text{ Hz}$ ,  $^3\text{J}_{\text{PH}} = 6,3\text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ) 6,49 ppm (s, 1H,  $-\text{CPh-CH-CPh-}$ ), 7,31 ppm (m, 3H,  $-\text{Ph}$ ), 7,49 ppm (m, 5H,  $-\text{Ph}$ ), 7,80 ppm (m, 2H,  $-\text{Ph}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -60,22$  ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,6$  (s,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ),  $11,3$  (s,  $\text{CCH}_3$ ),  $14,1$  (s,  $\text{CCH}_3$ ),  $48,5$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21,7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $82,0$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 56,8$  Hz,  $\alpha\text{-CH}$ ),  $82,4$  (s,  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ),  $91,2$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 5,1$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ),  $92,7$  (d,  $^1J_{\text{PC}} = 57,9$  Hz,  $\alpha\text{-CCH}_2$ ),  $95,0$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 6,8$  Hz,  $\text{CCH}_3$ ),  $103,2$  (br s,  $\text{CHCHCH}$ ),  $125,4$ ,  $127,3$ ,  $128,4$ ,  $128,5$  (4s,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ )  $129,5$  (2s,  $\text{CH}^{\text{Ph}}$ ),  $131,2$  und  $133,8$  (2s,  $\text{C}_{\text{ipso}}^{\text{Ph}}$ ),  $144,3$  und  $150,0$  (2 br s,  $\text{PhCCHCPh}$ ) ppm.

#### 6.4.5.5 1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen\*-2-yl)methyl]pyrazol (47)



100 mg (0,24 mmol) des Alkohols **46** werden in Methylenchlorid gelöst, auf  $-30$  °C gekühlt und  $41 \mu\text{l}$  (0,30 mmol) 55%- $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird  $33,3$  mg (0,49 mmol) Pyrazol, sowie  $22,3 \mu\text{l}$  (0,26 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (5 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

2. Fraktion Hexan/Ether 4:1 gelb Produkt

Ausbeute: 60 mg (0,13 mmol) entspricht 54%

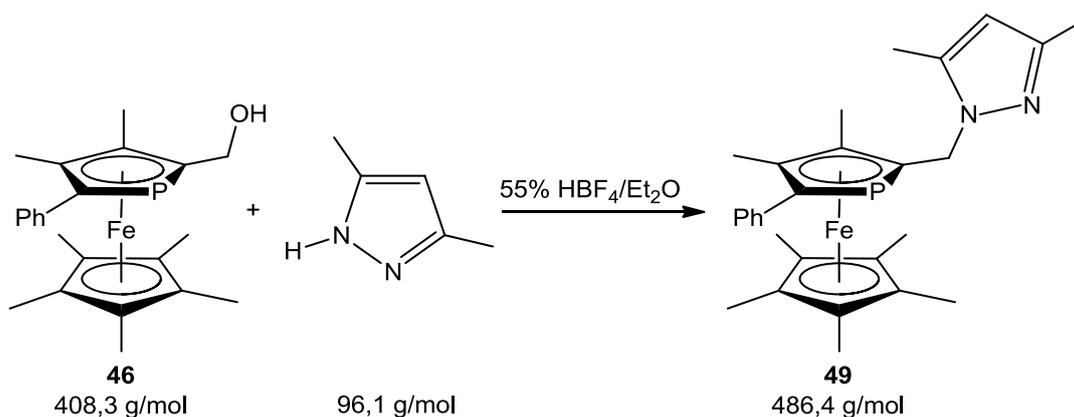
**MS (EI, 150 °C):** m/z (Fragment/ Intensität) = 458 (M<sup>+</sup>, 75%), 390 ([Ph-PFc<sup>\*</sup>-C]<sup>+</sup>, 25%)

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 1,70 ppm (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) 2,01 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,17 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,66 ppm (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>= 14,2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 6,5 Hz, -CH<sub>2</sub>- ), 4,91 ppm (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>= 14,1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 16,1 Hz, -CH<sub>2</sub>- ) 6,14 ppm (vt, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 2,2 Hz, -CH-CH-CH-), 7,13 – 7,23 ppm (m, 3H, -Ph), 7,26 ppm (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 2,2 Hz, -CH-CH-CH), 7,30 ppm (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 2,2 Hz, -CH-CH-CH-), 7,38 – 7,42 ppm (m, 2H, -Ph).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = -49,67 ppm (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>):** δ = 10,4 (s, -CH<sub>3</sub>, Cp<sup>\*</sup>), 11,8 (s, CCH<sub>3</sub>), 14,3 (s, CCH<sub>3</sub>), 50,9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 23,1 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 83,0 (s, C-CH<sub>3</sub>, Cp<sup>\*</sup>), 89,5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 54,4 Hz, α-C-CH<sub>2</sub>-), 90,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,5 Hz, CCH<sub>3</sub>), 94,4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,6 Hz, CCH<sub>3</sub>), 99,0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 53,5 Hz, α-C-Ph), 105,4 (br s, CHCHCH), 128,0 und 138,7 (2 br s, CHCHCH), 125,6 (s, C<sub>para</sub><sup>Ph</sup>), 129,8 (s, C<sub>meta</sub><sup>Ph</sup>), 129,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9,3 Hz, C<sub>ortho</sub><sup>Ph</sup>), 139,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 17,5 Hz, C<sub>ipso</sub><sup>Ph</sup>) ppm.

#### 6.4.5.6 1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen<sup>\*</sup>-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol (49)



453 mg (1,11 mmol) des Alkohols **46** werden in Methylenchlorid gelöst, auf -30 °C gekühlt und 168 µl (1,22 mmol) 55%-HBF<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird 213,5 mg (2,22 mmol) Pyrazol, sowie 101,3 µl (1,07 mmol) Ac<sub>2</sub>O dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (5 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion      Hexan/Ether 10:1    gelbes Öl
  
2. Fraktion      Hexan/Diethylether 1:1    orangegelbes Produkt

Ausbeute:    150 mg (0,31 mmol) entspricht 28%

**MS (EI, 150 °C):**                    m/z (Fragment/ Intensität) = 486 (M<sup>+</sup>, 53%), 390 ([Ph-PFC<sup>\*</sup>-C]<sup>+</sup>, 62%)

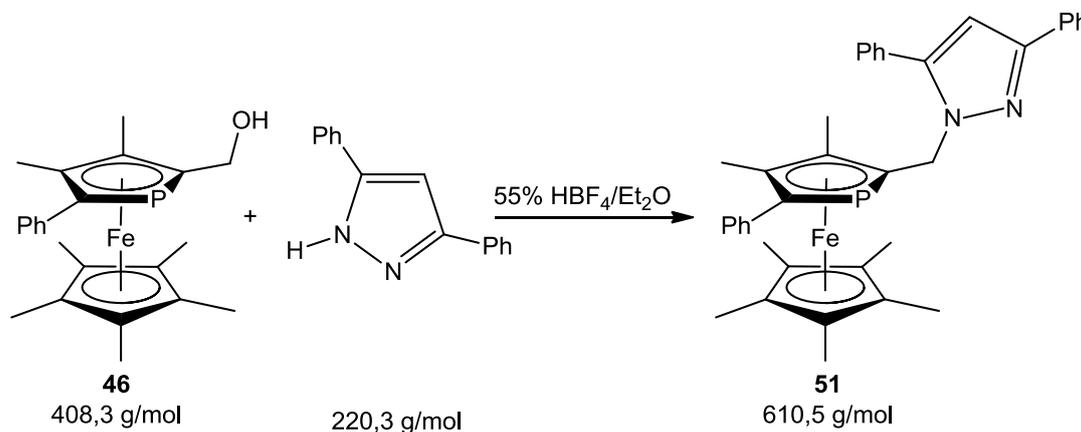
**<sup>1</sup>H-NMR** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>):                    δ = 1,71 ppm (s, 15H, Cp<sup>\*</sup>) 2,15 ppm (s, 6H, 2 -CH<sub>3</sub>), 2,22 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,30 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,50 ppm (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>= 14,8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 5,7 Hz, -CH<sub>2</sub>- ), 4,78 ppm (dd, 1H, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub>= 14,9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 16,2 Hz, -CH<sub>2</sub>- ) 5,67 ppm (s, 1H, -CCH<sub>3</sub>-CH-CCH<sub>3</sub>), 7,05 – 7,23 ppm (m, 3H, -Ph), 7,33 – 7,42 ppm (m. 2H, -Ph).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>):                    δ = -48,84 ppm (s).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (126 MHz in CDCl<sub>3</sub>):                    δ = 10,5 (s, -CH<sub>3</sub>, Cp<sup>\*</sup>), 12,4 (s, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10,5 Hz, CCH<sub>3</sub>), 12,7 (s, CCH<sub>3</sub>), 13,8 (s, CCH<sub>3</sub>), 14,3 (s, CCH<sub>3</sub>), 48,0 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 22,7 Hz, -CH<sub>2</sub>-), 82,8 (s, C-CH<sub>3</sub>, Cp<sup>\*</sup>), 90,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,3 Hz, CCH<sub>3</sub>), 91,5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 55,0 Hz, α-C-CH<sub>2</sub>-), 94,7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4,7 Hz, CCH<sub>3</sub>), 98,3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 52,9 Hz, α-C-Ph), 105,4 (s, H<sub>3</sub>CCCHCCH<sub>3</sub>), 125,4 (s, C<sub>para</sub><sup>Ph</sup>), 127,9 (s, C<sub>meta</sub><sup>Ph</sup>), 129,4

(d,  $^3J_{PC} = 9,2$  Hz,  $C_{ortho}^{Ph}$ ), 138,5 und 146,8 (2 br s, CHCHCH), 140,0 (d,  $^2J_{PC} = 17,5$  Hz,  $C_{ipso}^{Ph}$ ) ppm.

#### 6.4.5.7 1-[(3,4-Dimethyl-5-phenylphosphaferrocen\*-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol (51)



340 mg (0,84 mmol) des Alkohols **46** werden in Methylenchlorid gelöst, auf  $-30$  °C gekühlt und  $133 \mu\text{l}$  (0,92 mmol) 55%- $\text{HBF}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  in 30 s dazu getropft. Die Lösung färbt sich etwas heller. Anschließend wird 368,5 mg (1,67 mmol) Pyrazol, sowie  $91,3 \mu\text{l}$  (0,97 mmol)  $\text{Ac}_2\text{O}$  dazugegeben, wobei die Lösung sich wieder etwas dunkler verfärbt. Nach 15 min. rühren, lässt man aufwärmen, hydrolysiert mit 2 M Natronlauge (5 mL) und lässt 2 min. rühren. Die organische Phase wird noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird in möglichst wenig Hexan suspendiert und auf eine mit Silica gefüllte Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion Hexan/Ether 10:1 gelb Produkt

Ausbeute: 240 mg (0,39 mmol) entspricht 47%

**MS (EI, 80 °C):**  $m/z$  (Fragment/ Intensität) = 610 ( $M^+$ , 53%), 390 ( $[\text{Ph-PFc}^*-\text{C}]^+$ , 62%)

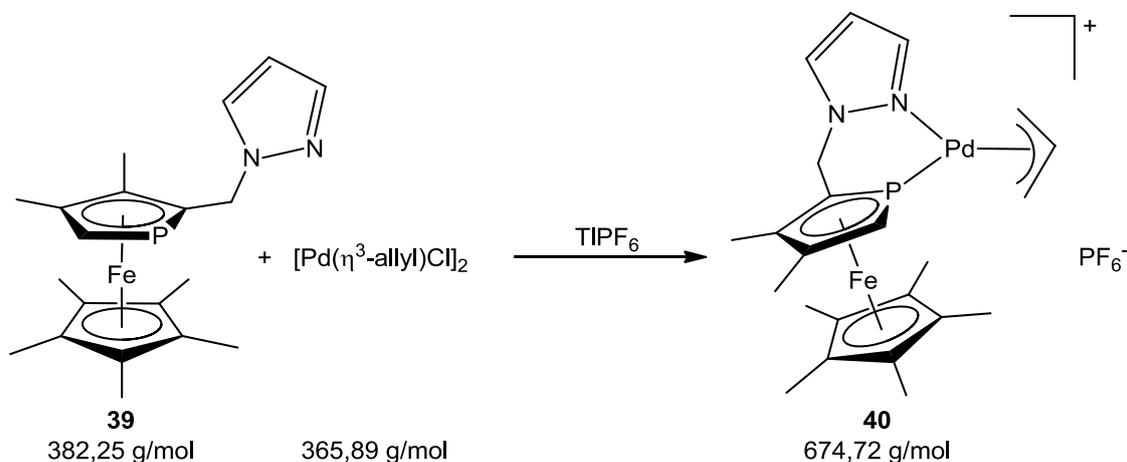
**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 1,65$  ppm (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ) 2,13 ppm (s, 6H, 2  $-\text{CH}_3$ ), 4,83 ppm (m (2dd), 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 6,50 ppm (s, 1H,  $-\text{CPh-CH-CPh-}$ ), 7,08 – 7,52 ppm (m, 13H,  $-\text{Ph}$ ), 7,78 – 7,85 ppm (m, 2H,  $-\text{Ph}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -49,69$  ppm (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10,5$  (s,  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ),  $12,6$  (s,  $\text{CCH}_3$ ),  $14,2$  (s,  $\text{CCH}_3$ ),  $48,3$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21,9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $82,6$  (s,  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{Cp}^*$ ),  $103,5$  (br s,  $\text{CPhCHCPh}$ ),  $125,4$ ,  $125,7$ ,  $127,5$ ,  $127,8$  (4s,  $-\text{Ph}$ ),  $128,8$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19,5$  Hz,  $\text{C}_{\text{ipso}}^{\text{Ph}}$ ),  $128,8$  (s,  $-\text{Ph}$ )  $129,6$  (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{ortho}}^{\text{Ph}}$ ),  $129,8$  (d,  $^4J_{\text{PC}} = 3,1$  Hz,  $\text{C}_{\text{meta}}^{\text{Ph}}$ ),  $131,4$  und  $134,0$  (2 br s,  $\text{CPhCHCPh}$ ),  $144,7$  und  $150,4$  (2s,  $\text{C}_{\text{ipso}}^{\text{Ph}}$ ) ppm.

## 6.4.6 Koordination an Pd(II)

### 6.4.6.1 $\eta^3$ -Allyl-[1-((3,4-dimethylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl)-pyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorosphat (40)



40 mg (0,11 mmol) **39** in 2 ml Aceton gelöst werden zu 19 mg (0,053 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  in 3 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend werden 37 mg (0,11 mmol)  $\text{TlPF}_6$  gelöst in 2 ml Aceton, dazugegeben, wobei  $\text{TlCl}$  ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt.

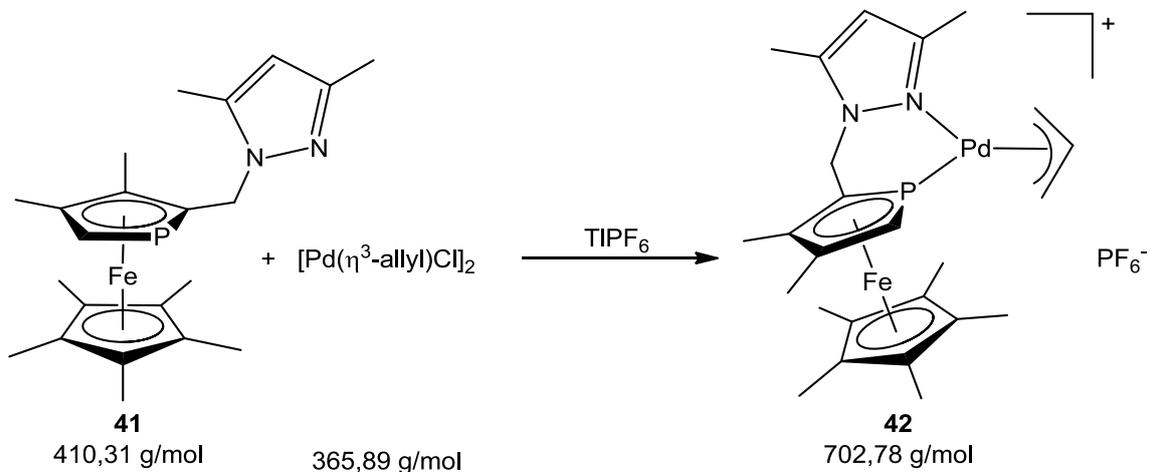
Ausbeute: quantitativ nach NMR

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 529 ( $\text{M}^+$ , 100%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,71 ppm (s, 15H, Cp\*), 2,06 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,15 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,16 ppm (br m, 1H, allyl-H), 3,44 ppm (br m, 1 H, allyl-H), 4,72 ppm (m, 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 4,96 ppm (m, 1H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,19 ppm (br m, 1 H, allyl-H), 5,88 ppm (br m, 2H, allyl-H), 6,34 ppm (br m, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ), 7,69 ppm (br s, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ), 7,84 ppm (br s, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -15,20 ppm (s), -19,87 ppm (s), -143,16 ppm (sept.  $^1J_{\text{PF}} = 712,9$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

### 6.4.6.2 $\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl]-3,5-dimethylpyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (**42**)



90 mg (0,22 mmol) **41** in 2 ml Aceton gelöst, werden zu 40 mg (0,11 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  in 3 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend werden 77 mg (0,22 mmol)  $\text{TlPF}_6$  gelöst in 2 ml Aceton dazugegeben, wobei  $\text{TlCl}$  ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt.

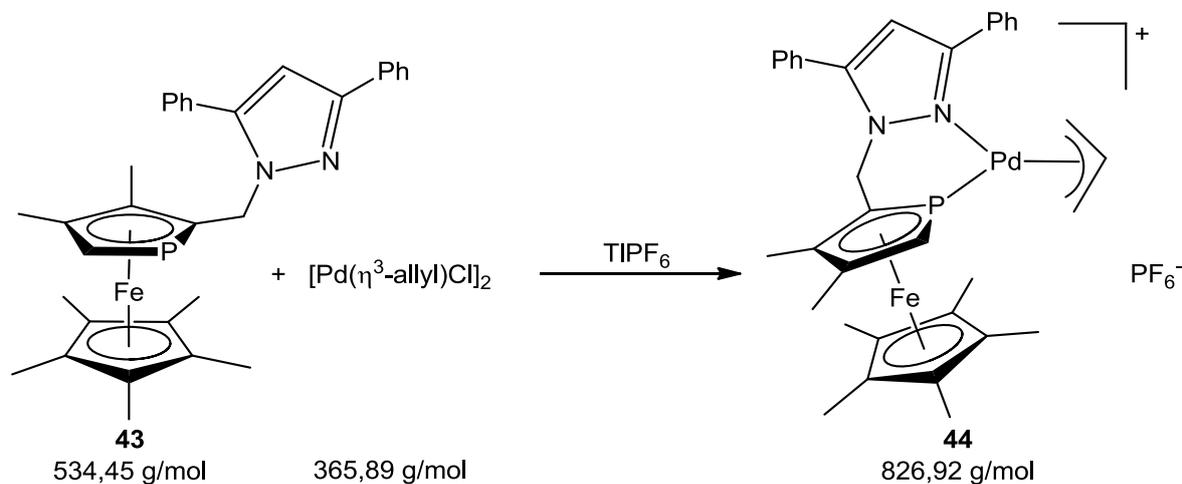
Ausbeute: quantitativ nach NMR

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 557 ( $M^+$ , 60%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,77 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,81 ppm (s, 15H,  $\text{Cp}^*$ ), 1,85 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,03 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,15 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,90 - 3,35 ppm (br m, allyl-Protonen), 3,55 - 4,25 ppm (br m, allyl-Protonen), 4,55 - 4,80 ppm und 4,95 ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,40 ppm (br m, allyl-H), 5,65 ppm (br m, allyl-H), 5,87 ppm (s, 1H,  $-\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CCH}_3-$ ). Das Signal des  $\alpha$ -H geht unter den Multipletts unter.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -12,32 ppm (s), -14,41 ppm (s), -16,00 ppm (br s), -143,12 ppm (sept.  $^1J_{\text{PF}} = 713,0$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

### 6.4.6.3 $\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (**44**)



71 mg (0,13 mmol) **43** in 2 ml Aceton gelöst werden zu 24 mg (0,067 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  in 3 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend werden 47 mg (0,13 mmol)  $\text{TlPF}_6$  gelöst in 2 ml Aceton dazugegeben, wobei  $\text{TlCl}$  ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt.

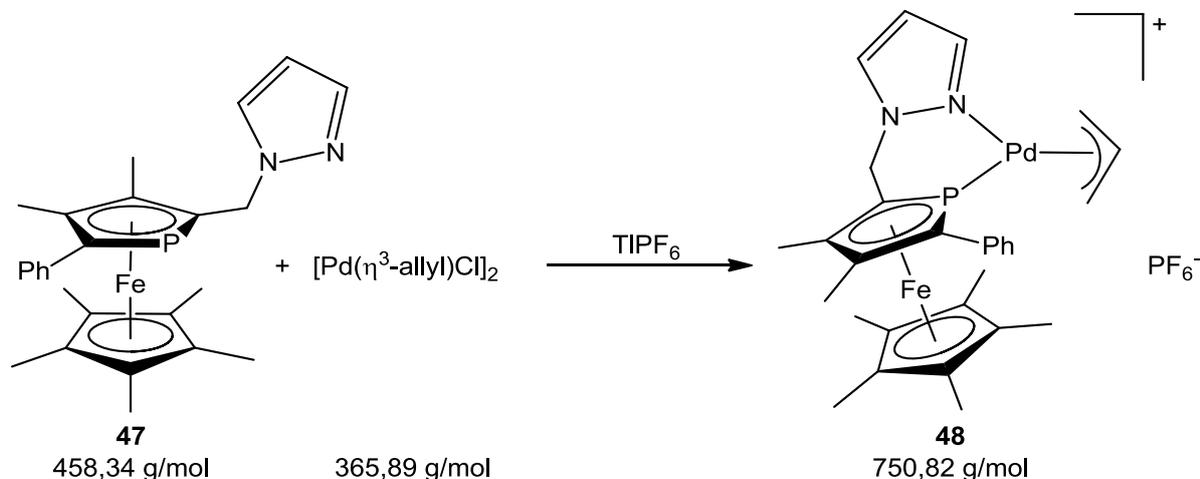
Ausbeute: quantitativ nach NMR

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 681 ( $\text{M}^+$ , 5%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = 1,62 ppm (s, 15H, Cp\*), 1,71 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,77 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,00 - 4,00 ppm (br m, 2 H, allyl-H), 4,35 - 5,05 ppm (m, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,35 ppm (br m, 2 H, allyl-H), 5,78 ppm (br m, 2H, allyl-H), 6,48 ppm (s, 1H,  $-\text{PhC-CH-CPh-}$ ), 7,35 - 7,95 ppm (m, 5H,  $-\text{Ph}$ ). Das Signal des  $\alpha$ -H geht unter den Multipletts unter.

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta$  = -11,43 ppm (br s), -12,32 und -13,32 ppm (2 s), -143,01 ppm (sept.  $^1J_{\text{PF}} = 713,0$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

#### 6.4.6.4 $\eta^3$ -Allyl-[1-{(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl}pyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (**48**)



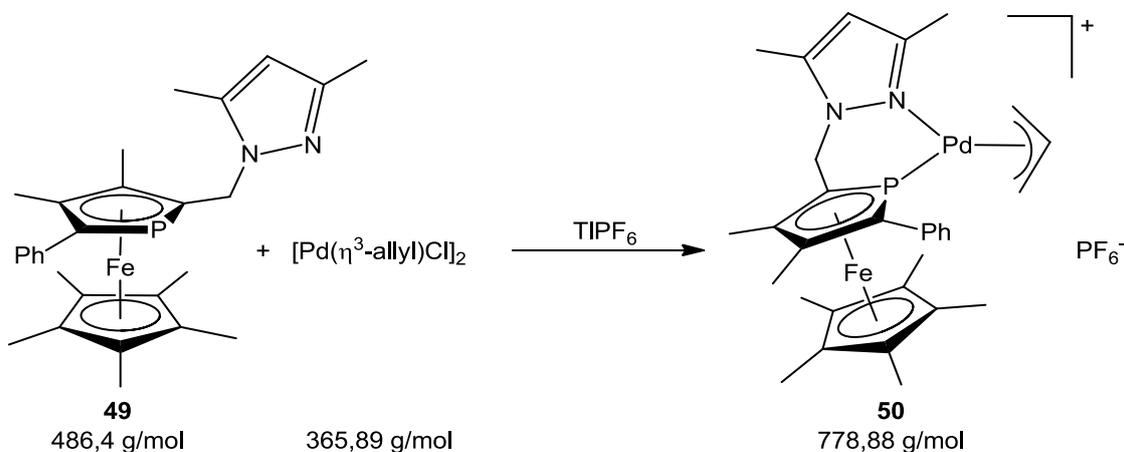
60 mg (0,13 mmol) **47** in 2 ml Aceton gelöst werden zu 23,8 mg (0,065 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  in 3 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend werden 45 mg (0,13 mmol)  $\text{TIPF}_6$  gelöst in 2 ml Aceton dazugegeben, wobei  $\text{TlCl}$  ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,64$  ppm (s, 15H, Cp\*), 2,21 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,24 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,98 ppm (br m, 1H, allyl-H), 3,72 ppm (br m, 1 H, allyl-H), 4,69 ppm (dd, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 15,0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 9,7$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,03 ppm (dd, 1H,  $^2J_{\text{HH}} = 15,0$  Hz,  $^3J_{\text{PH}} = 16,1$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ), 5,17 ppm (br m, 2 H, allyl-H), 5,99 ppm (br m, 1H, allyl-H), 6,33 ppm (br m, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ), 7,29 ppm (m, 5H, -Ph), 7,64 ppm (br s, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ), 7,91 ppm (br s, 1H,  $-\text{CH-CH-CH-}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4,83$  ppm (s),  $-8,02$  ppm (s),  $-143,01$  ppm (sept.  $^1J_{\text{PF}} = 712,8$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

### 6.4.6.5 $\eta^3$ -Allyl-[1-((3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl)-3,5-dimethylpyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (50)



130 mg (0,267 mmol) **49** in 5 ml Aceton gelöst werden zu 49 mg (0,13 mmol)  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{Cl}]_2$  in 5 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend werden 93 mg (0,27 mmol)  $\text{TlPF}_6$  gelöst in 3 ml Aceton dazugegeben, wobei  $\text{TlCl}$  ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt. Kristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung aus Methylenchlorid und Überschichten mit Hexan erhalten werden.

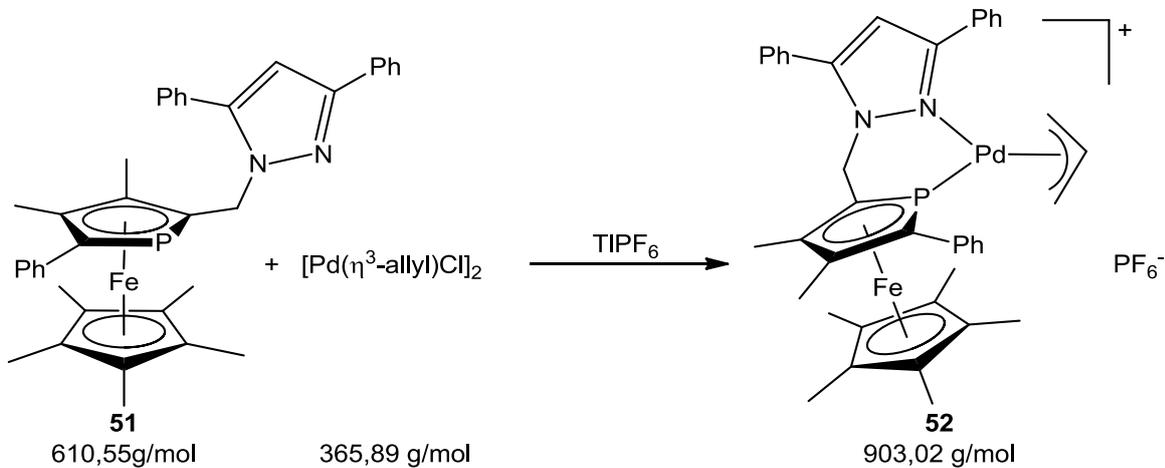
Ausbeute: quantitativ nach NMR

**MS (MALDI):**  $m/z$  (Fragment, Intensität) = 633 ( $M^+$ , 100%)

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  = 1,85 ppm (s, 15H, Cp\*), 2,16 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,20 ppm (s, 6H, 2 - $\text{CH}_3$ ), 2,37 ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,07 ppm (br m, 1H, allyl-H), 4,22 ppm (br m, 1H, allyl-H), 5,06 ppm (m, 1H, - $\text{CH}_2$ -), 5,16 ppm (m, 1H, - $\text{CH}_2$ -), 5,81 ppm (br m, 2H, allyl-H), 6,19 ppm (br m, 1H, allyl-H), 6,08 ppm (s, 1H, - $\text{H}_3\text{CC-CH-CCH}_3$ -), 7,36 ppm (m, 5H, -Ph).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (223 K, 81 MHz, Aceton- $d_6$ ):**  $\delta$  = -2,51 ppm (s), -5,14 ppm (s), -7,97 ppm (s), -143,17 ppm (sept.,  $^1J_{\text{PF}} = 712,8$  Hz,  $\text{PF}_6^-$ ).

### 6.4.6.6 $\eta^3$ -Allyl-[1-[(3,4-dimethyl-5-phenylphosphaferrocen\*- $\kappa$ P-2-yl)methyl]-3,5-diphenylpyrazol- $\kappa$ N]palladium(II)-hexafluorophosphat (52)



390 mg (0,639 mmol) **51** in 10 ml Aceton gelöst werden zu 116 mg (0,319 mmol) [Pd( $\eta^3$ -allyl)Cl] $_2$  in 10 ml Aceton gelöst, getropft und einige Minuten rühren lassen. Anschließend wird 224 mg (0,639 mmol) TlPF $_6$  gelöst in 5 ml Aceton dazugegeben, wobei TlCl ausfällt. Es wird über Celite filtriert und das Lösemittel am HV entfernt. Kristalle konnten aus einer konzentrierten Lösung aus Methylenchlorid und Überschichten mit Hexan erhalten werden.

Ausbeute: quantitativ nach NMR

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 1,73 ppm (s, 15H, Cp\*), 2,09 ppm (s, 3H, CH $_3$ ), 2,14 ppm (s, 3H, CH $_3$ ), 5,00 ppm (br m, 2 H, allyl-H), 5,40 ppm (br m, 1H, allyl-H), 5,53 ppm (dd, 1H, -CH $_2$ -), 5,59 ppm (dd, 1H, -CH $_2$ -), 6,70 ppm (s, 1H, -PhC-CH-CPh-), 7,39 ppm (m, 13H, -Ph), 7,88 ppm (m, 2H, -Ph). Die Signale der restlichen Allyl-Protonen können nicht sicher zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl $_3$ ):  $\delta$  = -5,13 ppm (s), -6,35 ppm (s), -143,13 ppm (sept.  $^1J_{\text{PF}} = 713,0$  Hz, PF $_6^-$ ).

## 6.4.7 Katalytische Anwendung

### 6.4.7.1 Asymmetrische allylische Alkylierung

Die Palladium-Komplexe (10 mg entsprechen etwa 0,016 mmol) und 1,3-Diphenyl-2-propenylacetat (114  $\mu$ L, 0,5 mmol) wurden in 5 mL THF suspendiert. NaH (24 mg, 1,0 mmol) und Dimethylmalonat (115  $\mu$ L, 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 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das LM wurde erneut am HV entfernt und der ölige, gelbe Rückstand durch Säulenchromatographie über neutrales Aluminiumoxid aufgereinigt. Das Alkylierungsprodukt **55** wurde mit Hexan/Diethylether 4:1 eluiert. Seine Konfiguration wurde durch Polarimetrie und Vergleich mit publizierten Daten<sup>[112]</sup> ermittelt, die Enantiomerenüberschüsse wurden mittels chiraler HPLC (Kap. 6.2) bestimmt. Die NMR-Daten von **55** entsprechen den Literaturwerten.<sup>[114]</sup>

## 6.5 Kristallstrukturdaten

	Verbindung <b>15</b>	
Empirical formula	$C_{33}H_{39}Cl_5Cu_5Fe_3P_3$	
Formula weight	1191.05	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombisch	
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$	
Unit cell dimensions	$a = 11.9941 (5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 13.0552 (4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 26.1024 (9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	4087.2 (2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.936 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.051 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2360	
Theta range for data collection	4.13 to 25.00°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	51711	
Independent reflections	7158 [R(int) = 0.0380]	
Completeness to theta = 25.00°	99,2%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7158 / 0 / 448	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0530	
R indices (all data)	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0564	
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.345 e.Å <sup>-3</sup>	

Verbindung <b>22b</b>	
Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> Fe O P
Formula weight	360.16
Temperature	291(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 7.0657(5) Å      α = 90°. b = 12.1504(11) Å    β = 93.921(8)°. c = 19.3103(14) Å    γ = 90°.
Volume	1653.9(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.446 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.009 mm <sup>-1</sup>
F(000)	744
Crystal size	0.25 x 0.19 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	4.14 to 25.00°.
Index ranges	-8<=h<=8, -14<=k<=14, -22<=l<=22
Reflections collected	21040
Independent reflections	2897 [R(int) = 0.1167]
Completeness to theta = 25.00°	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.915 and 0.672
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2897 / 0 / 210
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0905
R indices (all data)	R1 = 0.1034, wR2 = 0.0934
Largest diff. peak and hole	0.483 and -0.304 e.Å <sup>-3</sup>

	<b>Verbindung 24</b>	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>21</sub> Co <sub>2</sub> Fe O <sub>6</sub> P Si	
Formula weight	614.16	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.2480(10) Å	α = 86.948(13)°.
	b = 11.3126(13) Å	β = 83.995(13)°.
	c = 12.3507(14) Å	γ = 89.291(13)°.
Volume	1283.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.589 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.978 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	620	
Crystal size	0.38 x 0.19 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.21 to 25.00°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	10474	
Independent reflections	4519 [R(int) = 0.0622]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.824 and 0.643	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4519 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.852	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.0668	
R indices (all data)	R1 = 0.1066, wR2 = 0.0700	
Largest diff. peak and hole	0.731 and -0.460 e.Å <sup>-3</sup>	

Verbindung <b>50</b>	
Empirical formula	C <sub>58.50</sub> H <sub>64.50</sub> F <sub>1.50</sub> Fe N <sub>3</sub> P <sub>1.50</sub> Pd
Formula weight	1046.84
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 18.41496(10) Å $\alpha = 90^\circ$ . <i>b</i> = 18.41496(10) Å $\beta = 90^\circ$ . <i>c</i> = 19.08001(17) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	6470.24(8) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	2.149 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.152 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4356
Theta range for data collection	3.39 to 25.99°.
Index ranges	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	46031
Independent reflections	6344 [R(int) = 0.0305]
Completeness to theta = 25.99°	99.7 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6344 / 1 / 426
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0460
R indices (all data)	R1 = 0.0219, wR2 = 0.0465
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.215 e.Å <sup>-3</sup>

	<b>Verbindung 52</b>	
Empirical formula	C <sub>41</sub> H <sub>44</sub> F <sub>6</sub> Fe N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd	
Formula weight	902.97	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 12.3823(9) Å	α = 90°.
	b = 12.4953(12) Å	β = 90°.
	c = 26.331(2) Å	γ = 90°.
Volume	4074.0(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.472 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.934 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1840	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.25 to 24.99°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	35672	
Independent reflections	7167 [R(int) = 0.2004]	
Completeness to theta = 24.99°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7167 / 353 / 485	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.873	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.0820	
R indices (all data)	R1 = 0.3089, wR2 = 0.1456	
Absolute structure parameter	0.01(6)	
Largest diff. peak and hole	0.286 and -0.194 e.Å <sup>-3</sup>	

## 7 Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, 297, 807.
- [2] R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352.
- [3] B. C. Gates, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 240.
- [4] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 126-135.
- [5] E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, 27, 2985.
- [6] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley, New York **1994**.
- [7] *Bayer research* **2003**, 14, 82.
- [8] J. Osborn, F. Jardine, J. Young, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 1711 - 1732.
- [9] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2096 – 2107.
- [10] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron Letters* **1966**, 7, 5239-5244.
- [11] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [12] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932–7934.
- [13] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106-112.
- [14] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174.
- [15] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4062.
- [16] A. A. Ibrahim, Pei-Hsun Wei, G. D. Harzmann, N. J. Kerrigan, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7901–7904.
- [17] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4168.
- [18] D. Amoroso, T. W. Graham, R. Guo, C.-W. Tsang, K. Abdur-Rashid, *Aldrichimica Acta* **2008**, 41, 15.
- [19] G. Chelucci, G. Orrù, G. A. Pinna, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9471.
- [20] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 497.
- [21] K. Thiesen, K. Maitra, M. Olmstead, S. Attar, *Organometallics* **2010**, 29, 6334 – 6342.
- [22] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1031.
- [23] E. H. Bray, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250.

- 
- [24] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163-3164.
- [25] C. Charier, H. Bonnard, G. deLauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871-6877.
- [26] F. Mathey, G. de Lauzon, *Organometallic Syntheses* **1986**, 259-261.
- [27] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *347*, 954-960.
- [28] D. Carmichael, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2004**, 1144.
- [29] S. Holand, F. Mathey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 98-100.
- [30] Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis, Armin Börner, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**, 393-406.
- [31] C. Ganter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3541-3548.
- [32] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537-3538.
- [33] J. Bitta, S. Fassbender, G. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2006**, *25*, 2394-2397.
- [34] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 53-59.
- [35] E. Roan, A. M. Leiva, M. A. Casasempere, C. Charrier, F. Mathey, M. T. Garland, J.-W. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 323-332.
- [36] G. De Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(3), 994-1000.
- [37] G. deLauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 683-689.
- [38] Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4* (11), 2148-2153.
- [39] Dissertation Lutz Brassat, Aachen, **1997**.
- [40] C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862.
- [41] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1771.
- [42] Diplomarbeit Julia Faßbender, **2006**.
- [43] Dissertation Stefan Faßbender, Dezember **2007**.
- [44] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444-5446.
- [45] Diplomarbeit Maria Georgiou, **2006**.
- [46] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2719 – 2729.
- [47] Dissertation Holger Willms, April **2009**.
- [48] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2009**, 3049.
- [49] X. Sava, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 4205.
- [50] R. Loschen, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 553.
- [51] A. Escobar, F. Mathey, *Organometallics* **2010**, *29*, 1053-1056.

- 
- [52] A. Escobar, B. Donnadiou, F. Mathey, *Organometallics* **2008**, *27*, 1887-1891.
- [53] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3159-3166.
- [54] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **2000**, *19*, 4899-4903.
- [55] X. Sava, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1233.
- [56] J. Schnödt, R. F. Winter, M. Zabel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1242-1248.
- [57] J. T. Gill, J. J. Mayerle, P. S. Welcker, D. F. Lewis, S. J. Lippard, *Inorganic Chemistry* **1976**, *5*, 1155.
- [58] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 1065.
- [59] G.A.Bowmaker, R.D.Hart, B.E.Jones, B.W.Skelton, A.H.White, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1995**, 3063.
- [60] A. Schindler, M. Zabel, J. F. Nixon, and M. Scheer, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1429.
- [61] M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163.
- [62] C. E. Garrett and G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4534-4535.
- [63] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2607-2611.
- [64] D. Carmichael, G. Goldet, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, M. Stankevič, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5492.
- [65] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3913.
- [66] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444.
- [67] R. Shintani, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3695.
- [68] R. Shintani, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3699.
- [69] R. Shintani, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10778.
- [70] R. Shintani, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4216.
- [71] C. Ganter, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1163.
- [72] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395-422.
- [73] B. Goldfuss, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4508.
- [74] D. Lange, B. Goldfuss, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2007**, *3*, No. 36, doi:10.1186/1860-5397-3-36.
- [75] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 996.
- [76] A. Schnyder, A. Togni, U. Wiesli, *Organometallics* **1997**, *16*, 255.

- [77] T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. SOC. Jpn.* **1980**, *53*, 1138-1151.
- [78] J. D. Unruh, R. Christenson, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 19-34.
- [79] U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder, A. Togni, *Organometallics* **1995**, *14*, 5415.
- [80] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1013.
- [81] U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, A. Togni, *Organometallics* **1996**, *15*, 3496.
- [82] U. Burckhardt, D. Drommi, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 183.
- [83] A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Köller, G. Pioda, R. Schneider, A. Schnyder, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1531.
- [84] C. E. Garrett, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3224 – 3225.
- [85] J. P. Sevenair, D. H. Lewis, B. W. Ponder, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4061.
- [86] Y. Sasaki, L. Walker, E. Hurst, C. Pittman Jr., *J. Polymer Science* **1973**, *11*, 1213-1224.
- [87] Organikum, Klaus Schwetlick, 21. Auflage, Wiley-VCH.
- [88] R. Benkeser, W. Fitzgerald, Jr., *J. Org. Chem.* **1961**, 4179-4180.
- [89] X. Sava, M. Melaimi, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1378.
- [90] R. Robert, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, 165.
- [91] P.F.Barron, J.C.Dyason, P.C.Healy, L.M.Engelhardt, C.Pakawatchai, V.A.Patrick, A.H.White, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* **1987**, 1099.
- [92] B. Gracia, C. M. Casado, I. Cuadrado, B. Alonso, M. Moran, J. Losada, *Organometallics* **1999**, *18*, 2349-2356.
- [93] S. Barlow, S. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6285.
- [94] N. Lawrence, J. Liddle, D. Jackson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 2260-2267.
- [95] J.-G. Rodriguez, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *531*, 71.
- [96] K. Oshima, *Science of Synthesis* **2001**, *4*, 717.
- [97] A. Yanagisawa, *Science of Synthesis* **2004**, *7*, 533.
- [98] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *425*, 113-117.
- [99] K. Baldridge, P. Gantzel, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 763-766.

- 
- [100] H. Schimanke, R. Gleiter, *Organometallics* **1998**, *3*, 275.
- [101] V. Mamane, A. Gref, F. Lefloch, O. Riant, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 84-88.
- [102] A. Yanagisawa, *Science of Synthesis* **2004**, *7*, 523.
- [103] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3185.
- [104] E. Champeil, S. Draper, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1440.
- [105] M. Zimgast, J. Baumgartner, *Organometallics* **2006**, *25*, 4897.
- [106] Forschungsarbeit, Heiko Dömkes, **2006**.
- [107] N. Kitajima, S. Hashimoto, T. Kitagawa, K. Toriumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, , 1277, 1291.
- [108] W. T. Dent, R. Long, A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1585.
- [109] P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, and B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2033-2046.
- [110] R. C. Palenik and G. J. Palenik, *Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem.* **1992**, *22*, 1395.
- [111] N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101-4111.
- [112] P. v. Matt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.
- [113] C. L. Merrill, L. J. Wilson, T. J. Thamann, T. M. Loehr, N. S. Ferris, W. H. Woodruff, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2207.
- [114] M. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566.

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.