

ZUR SYNTHESE PHOSPHA-FERROCENHALTIGER

MAKROZYKLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

VORGELEGT VON

REBEKKA LOSCHEN

AUS STOLBERG (RHLD.)

APRIL 2007

Aus dem Institut für Anorganische Chemie I, Abteilung Metallorganische Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. Christian Ganter

Koreferent: Prof. Dr. Manfred Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Mai 2007

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2004 bis April 2007 am Institut für Anorganische Chemie I, Abteilung Metallorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, im Arbeitskreis von Prof. Dr. Christian Ganter durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Rebekka Loschen, Christoph Loschen, Walter Frank, Christian Ganter: "Synthesis, Structure and Reactivity of Trimethylsilyl-substituted Phosphametalloenes", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4, 553-561.

Für meine Eltern

"Sicheres Wissen ist uns versagt. Unser Wissen ist ein kritisches Raten, ein Netz von Hypothesen, ein Gewebe von Vermutungen."

Sir Karl Raimund Popper (1902-1994)

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Christian Ganter für die interessante Themenstellung, viele hilfreiche Diskussionen und die guten Arbeitsbedingungen.

Ich danke Prof. Dr. Manfred Braun für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Bei meinen Arbeits- und Laborkollegen Stefan und Julia Faßbender, Julia Nickel, Maria Georgiou, Verena Schnitzler und Holger Willms möchte ich mich für viele frohe Stunden im Labor und für die zahlreichen fachlichen Anregungen bedanken.

Vielen Dank an Dorothea Grunewald für die unermüdliche Synthese der Edukte.

Meinen Vertiefungsstudenten Julia Nickel, Monika Lindner, Christoph Müller und Dominique Peters danke ich für ihre zahlreichen Synthesen.

Meinem Bruder Dr. Christoph Loschen danke ich für die DFT-Berechnungen als auch für seine stete Hilfsbereitschaft und sein Verständnis.

Ich danke meinen Eltern, die mich stets in meinem Handeln unterstützt haben und ohne die diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre.

Ich danke Dr. Peter Kunz, Dr. Christoph Loschen und Stefan Faßbender für das aufmerksame Lesen meiner Arbeit und viele Verbesserungsvorschläge.

Herzlichen Dank an die Mitarbeiter der NMR- und Massenabteilung für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Ebenfalls herzlichen Dank an die Festangestellten der chemischen Einrichtungen der Heinrich-Heine-Universität, die mit ihrer Arbeit die Basis für meine Arbeit geschaffen haben.

Abkürzungen

Ar	Aryl
Äq	Äquivalente
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung in ppm
DCTB	2-((2E)-3-(4- <i>t</i> butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden)malononitril
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIT	Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen)
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ee	Enantiomerenüberschuss in %
EHT	Extended Hückel Theory
EI	electron ionisation
Et	Ethyl
FAB	fast atom bombardment
Fc	Ferrocen
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante

Abkürzungen

L	Ligand		
m	Multiplett		
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment		
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation		
mst	mittelstark (IR)		
NaTFA	Natriumtrifluoroacetat		
NBA	Nitrobenzylalkohol		
nbd	Norbornadien		
NEt ₃	Triethylamin		
Me	Methyl		
<i>meso</i>	mesomere Form eines Diastereomers		
Ms	Mesyl-, (CH ₃ -SO ₂ -)		
NMR	magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance)		
ν	Frequenz		
PFc	3,4-Dimethylphosphaferrocen/ Phosphaferrocene	Substanzklasse	der
Ph	Phenyl		
ppm	parts per million		
q	Quartett		
R	beliebiger Substituent		
<i>rac</i>	racemisches Gemisch/ racemische Form eines Diastereomers		
RF	Rückfluss		
RT	Raumtemperatur		
s	Singulett		
SCE	gesättigte Kalomelektrode		
schw	schwach (IR)		
st	stark (IR)		
tr	Triplett		

Abkürzungen

<i>t</i> Bu	tertiär-Butyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl/ Tetramethylsilan

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
1.1	Phoshametallocene	6
1.1.1	Phosphole: Die Bausteine für Phoshametallocene	8
1.1.2	Funktionalisierung von Phosphaferrocen	12
1.1.3	Difunktionalisierte Phosphaferrocene.....	14
1.2	Makrozyklische Ligandensysteme: Kryptanden und Koronanden ...	17
1.2.1	Makrozyklische Donorliganden mit O-, N-, S-Heteroatomen.....	18
1.2.2	Phosphorhaltige Makrozyklen	19
1.3	Templatbasierte mehrzählige Ligandensysteme	22
1.3.1	C ₃ -Symmetrie in der chiralen Erkennung	22
1.3.2	Zyklische Grundstrukturen	24
1.3.3	Azyklische Grundstrukturen.....	29
2	Zielsetzung.....	33
3	Ergebnisse und Diskussion.....	36
3.1	Modellversuch zur Verbrückung zweier PFC-Einheiten	36
3.2	Synthese 2,5-difunktionalisierter Phosphaferrocene.....	40
3.2.1	Formylierung und Acylierung am Phosphaferrocen.....	40
3.2.2	2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Zirkonocenvermittelte Zyklisierung von Propinen	45

3.2.3	2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Reaktionsfolge [1,5]-Umlagerung – Deprotonierung.....	53
3.2.4	2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Zyklisierung von Bisacetylenen mit PhPH ₂	55
3.3	Mehrzählige templatbasierte Phosphaferrocenliganden.....	56
3.3.1	<i>p</i> - <i>t</i> Butylcalix[4]aren als makrozyklisches Templat.....	56
3.3.2	Liganden auf Benzolbasis.....	59
3.3.3	Metallorganische Template: Halbsandwichkomplexe	61
3.3.4	Azyklische Template: Tris-(2-aminoethyl)amin (tren)	63
4	Zusammenfassung und Ausblick	72
5	Experimenteller Teil.....	76
5.1	Allgemeine Arbeitstechnik	76
5.2	Analytik.....	76
5.3	Chemikalien	77
5.4	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	78
5.4.1	Dimethyl-bis(3,4-dimethyl-2-methylen-PFc-yl)-siloxan (24)	78
5.4.2	[(<i>rac</i> - 24)·Mo(CO) ₄]	79
5.4.3	Umsetzung von 24 mit W(CO) ₅ ·THF	80
5.4.4	Umsetzung von 24 mit [Cp* <i>Ru</i> Cl] ₄	80
5.4.5	2-(Dimethylacetal)-3,4-dimethylphosphaferrocen (25).....	80
5.4.6	2-Methylenmethoxy-3,4-dimethylphosphaferrocen (26).....	81
5.4.7	Bis(phosphaferrocenylhydroxymethyl)ferrocen (27 ·(OH) ₂).....	82
5.4.8	1,1'-Bis[(phosphaferrocen-2-yl)-methyl]-ferrocen (27).....	83
5.4.9	Vilsmeier-Formylierung von 27	84
5.4.10	Friedel-Crafts-Acylierung von 27	85
5.4.11	2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-PFc (28)	86
5.4.12	Acylierung von TMS-PFc	87
5.4.13	2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-Phospharuthenocen (29).....	88

Inhaltsverzeichnis

5.4.14	2,2',5,5'-Tetrakis-(TMS)-3,3',4,4'-tetramethyl-DiPFc (30).....	89
5.4.15	Umsetzung von 34 mit <i>p-t</i> Butylcalix[4]aren zu 35	90
5.4.16	Umsetzung von 36 mit <i>p-t</i> Butylcalix[4]aren.....	91
5.4.17	Umsetzung von Trimesoylchlorid mit Hydroxymethyl-PFc zu 37	92
5.4.18	Umsetzung von Phloroglucin mit 34 zu 38	93
5.4.19	Umsetzung von Phenol mit 34	94
5.4.20	Bis-(PFc-yl)-(C ₅ H ₃)-triscarbonyl-Rhenium	95
5.4.21	Umsetzung von tren mit 33 zu der Schiff-Base 39.....	96
5.4.22	Reduktion von 39 zu 40	97
5.4.23	Koordinationsversuche an 40	98
5.4.24	Bestimmung des magnetischen Moments nach Evans.....	101
5.4.25	CV-Messungen.....	102
5.5	Kristallstrukturdaten	102
5.5.1	Dimethyl-bis(hydroxymethyl-PFc-yl)-silan (24).....	102
5.5.2	[(<i>rac</i> -24)·Mo(CO) ₄]	103
5.5.3	2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-PFc (28)	104
5.5.4	2,2',5,5'-Tetrakis-(TMS)-3,3',4,4'-tetramethyl-DiPFc (30).....	105
5.6	DFT-Berechnungen	106
5.6.1	Bestimmung der Rotationsbarriere.....	106
5.6.2	Bestimmung der Ionisationspotentiale	106
6	Referenzen	107

1 Einleitung

Ein Katalysator ist ein Stoff, der chemische Reaktionen bezüglich ihrer Geschwindigkeit oder ihres Verlaufs beeinflusst, selbst aber unverändert aus der Reaktion hervorgeht.^[1] Er eröffnet neue Reaktionswege mit niedrigerer Aktivierungsenergie, indem er aktive Zwischenstufen bildet oder verschiedene Oxidationsstufen durchläuft. Die thermodynamische Gleichgewichtslage der Reaktion wird dadurch nicht verändert. Ohne Einsatz von Katalysatoren sind die heutige chemische Industrie, aber auch viele Umweltschutztechniken nicht mehr vorstellbar. Produkte, die aus chemischen Verbindungen hergestellt werden, welche erst durch katalytische Verfahren wirtschaftlich produziert werden können, sind aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. 75% aller Produkte der chemischen Industrie werden durch Verwendung von Katalysatoren hergestellt, bei den neu entwickelten Verfahren sind es sogar 90%. Die Katalyse ist demnach von der Anwendungsbreite, der Wirksamkeit und der wirtschaftlichen Bedeutung her eines der wichtigsten Instrumente des Chemikers, da sie maßgeblich zur Nachhaltigkeit beiträgt.

Man unterscheidet heterogene Katalysatoren, meist Feststoffe mit sehr großer Oberfläche, und homogene Katalysatoren, welche molekulardispers im Reaktionsmedium vorliegen. Meist handelt es sich dabei um Metallkomplexe, die aus einem Übergangsmetall als Zentralatom und einem komplexierenden Liganden bestehen.^[2] Der Ligand kann durch seine sterischen und elektronischen Eigenschaften erheblichen Einfluss auf die Selektivität und Aktivität des Katalysators nehmen. Sie haben die Aufgabe, das Metall zu stabilisieren, es in Lösung zu halten sowie eine für die Katalyse geeignete Komplexgeometrie und Elektronendichte am Metall einzustellen. Kommt es bei der Katalyse auf Regio- oder Stereoselektivität an, so haben sich zweizählige Chelatliganden als besonders wirksam erwiesen. Sehr häufig werden Phosphorverbindungen wie Phosphine oder Phosphite eingesetzt. Gezieltes Ligandendesign ist in der chemischen Forschung immer wichtiger geworden. Es gibt zahlreiche Liganden, die sich in der Art des Rückgrats („backbone“), ihrer Donoratome und der an den Donoratomen angebrachten Substituenten unterscheiden. So lassen sich sterische wie elektronische Eigenschaften für jede katalytische Reaktion gezielt einstellen. Bei Verwendung chiraler Liganden ist es möglich, asymmetrische Katalyse durchzu-

1 Einleitung

führen. Dieses Gebiet gewinnt immer mehr an Bedeutung und im Jahre 2001 wurden Noyori, Sharpless und Knowles für ihre richtungsweisenden Arbeiten in diesem Bereich mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[3]

Die heutzutage in der homogenen Katalyse häufig verwendeten Phosphanliganden, wie z. B. BINAP oder DIPAMP (Abbildung 1), sind gute σ -Donoren und eher schlechte π -Akzeptoren. Die Substanzklasse der Phosphaferrocene (**1** in Abbildung 1) sind eher π -Akzeptoren^[4] und somit dem CO-Liganden verwandt, mit dem Vorteil, dass sie sich besser derivatisieren lassen. Ihre Eignung für die Katalyse ist in den letzten Jahren von Fu^[5] und Ganter^[6] bestätigt worden. Phosphaferrocene stellen somit aus elektronischer Sicht eine äußerst interessante Ligandenklasse dar. Zusätzlich können sie bei Einfachsubstitution aufgrund ihrer dann vorliegenden planaren Chiralität in der asymmetrischen Synthese eingesetzt werden.

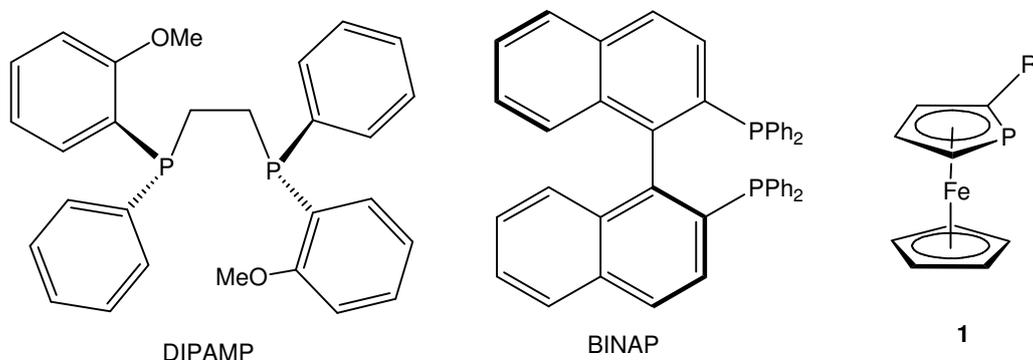
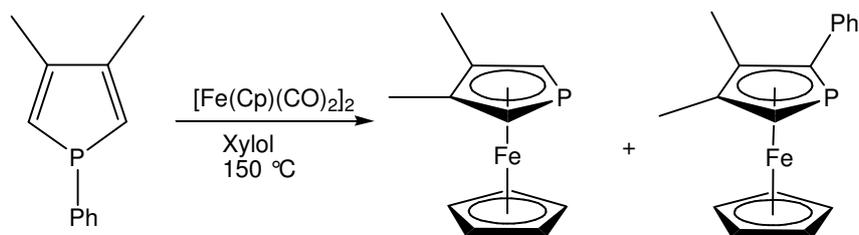


Abbildung 1: Chirale Phosphorliganden für die asymmetrische Katalyse.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen makrozyklischen Liganden herzustellen, der mehrere Phosphaferrocen-Einheiten enthält. Es sind zwei Synthesemöglichkeiten denkbar: entweder difunktionalisiert man **1** und verbindet dann mehrere Einheiten in einer Zyklisierungsreaktion oder man knüpft **1** an ein mehrfach funktionalisiertes makrozyklisches Grundgerüst. Ein solcher phosphaferrocenhaltiger Makrozyklus wäre in der Lage, niedervalente Übergangsmetalle definierter Größe zu komplexieren. Eine Alternative liegt in der Synthese eines mehrzähligen azyklischen Phosphaferrocenliganden. Hierfür könnte man ein lineares oder verzweigtes Molekül mit mehreren funktionellen Gruppen als Templat verwenden und **1** mehrmals mit diesem verknüpfen. Komplexierung an diverse Metalle, unabhängig von ihrer Größe, wäre damit möglich. Die auf diese Weise erzeugten Liganden könnten in Katalysereaktionen eingesetzt werden, wo Phosphanliganden aufgrund ihrer anderen elektronischen Eigenschaften versagen

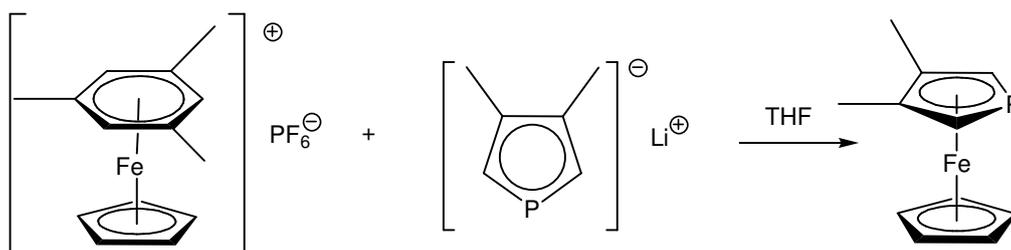
1.1 Phosphametallozene

Das wohl am besten untersuchte Phosphametallozen ist das 3,4-Dimethylphosphaferrocen (PFC)ⁱ, welches erstmals 1977 von Mathey und Mitarbeitern hergestellt wurde (Schema 1).^[7] Ausgehend von 1-Phenylphosphol erhält man bei der Umsetzung mit Bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen] ein Gemisch aus Phosphaferrocen und dem 2-Phenyl substituierten Nebenprodukt. Dieses entsteht über eine [1,5]-Umlagerung des Phenylringes in die α -Position zum Phosphor, welche in Konkurrenz abläuft zur P-Ph-Bindungsspaltung.^[8] Die unerwünschte Umlagerung kann durch Verwendung von *t*Butylphosphol verhindert werden, da der Alkylrest weniger zu Umlagerungsreaktionen neigt. Variiert man hingegen das Lösungsmittel (Verwendung von Dekalin statt Xylol) kann die Bildung des PFC zugunsten des Nebenproduktes vollständig unterdrückt werden.^[9] Der Mechanismus blieb lange ungeklärt, für die Reaktion von *t*Butylphosphol mit Bis(cyclopentadienyldicarbonyl)eisen konnte er mittlerweile aufgeklärt werden.^[10]



Schema 1: Synthese von 3,4-Dimethylphosphaferrocen nach Mathey, 1977.

Eine Alternativsynthese mit hohen Ausbeuten entwickelten 1986 Roberts und Wells, indem sie ein Phospholidanion mit einer $[\text{CpFe}]^+$ -Quelle umsetzten (Schema 2).^[11]



Schema 2: Neue Phosphaferrocensynthese nach Roberts und Wells, 1986.

ⁱ Das Akronym PFC wird im Folgenden für 3,4-Dimethylphosphaferrocen als auch für die Substanzklasse der Phosphaferrocene verwendet. Der Unterschied ergibt sich aus dem Zusammenhang.

1 Einleitung

Da monosubstituierte PFc eine planare Chiralität aufweisen, können Metall-PFc-Komplexe in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt werden. Dieser mögliche Anwendungsbereich wird seit den 1990er Jahren von Fu^[5] und Ganter^[6] eingehend untersucht. Es konnten erfolgreich Rhodium katalysierte asymmetrische Hydrierungen von Dehydroaminosäuren^[12] und asymmetrische Isomerisierungen von ungeschützten allylischen Alkoholen durchgeführt werden.^[13]

Eine weitaus weniger gut untersuchte, aber nichtsdestoweniger hochinteressante Unterklasse der Phosphametalocene stellen die Phospharuthenocene dar. Die erste Publikationen zu diesem Thema erschien im Jahre 1994,^[14] und nur wenige folgten. Berechnungen zu Phospholidanionen haben gezeigt, dass das HOMO und die negative Ladung in erster Linie am Phosphor lokalisiert sind^[15], was insbesondere für späte Übergangsmetalle eine η^1 gegenüber einer η^5 -Koordination begünstigen würde. Um dies zu verhindern, wurden Phospholidanionen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen in α -Position zum Phosphor synthetisiert und anschließend mit einem $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ Fragment umgesetzt. Nur wenige Jahre später folgte ein gemischter kationischer PFc- Cp^*Ru -Tripeldeckerkomplex^[16] und 2002 das erste 1,1'-Diphospharuthenocen (Abbildung 2).^[17]

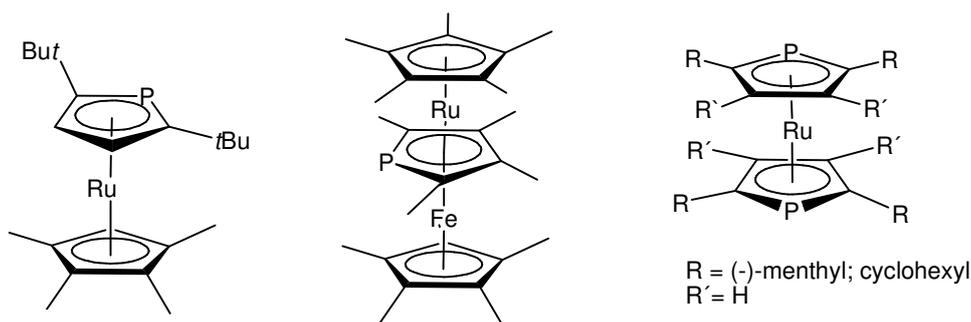


Abbildung 2: Das erste Phospharuthenocen (links) und ein Phospholyverbrückter Fe-Ru-Tripeldecker Komplex.

Die Synthese des ersten α -funktionalisierten Phospharuthenocens gelang 2002 Carmichael *et al.* über einen Umweg^[18]: eine Triisopropylsilylgruppe in α -Stellung sollte die η^1 -Koordination verhindern, konnte aber nach der erfolgreichen Koordination des Phospholids an ein Cp^*Ru -Fragment infolge einer elektrophilen Substitution durch eine Trifluoracetylgruppe ersetzt werden. Im Anschluss an diese Arbeiten konnte Carmichael die Annahme erhärten, dass nicht nur eine sterische Hinderung, sondern auch elektronenziehende Gruppen in α -Stellung, indem sie die HOMO-Lokalisierung am Phosphor reduzieren, eine η^5 -Koordination wahrscheinlicher machen.^[19] Ein 2-Ethoxycarbonyl-substituiertes Phospholidanion konnte auf diese Weise zwar erfolgreich aber in mäßigen Ausbeuten an das Ru-Zentrum koordiniert werden.

1.1.1 Phosphole: Die Bausteine für Phosphametalloene

Da Phosphole die zentralen Bausteine für die Phosphametalloensynthese darstellen, soll ihre Synthese und Chemie in einem eigenen Kapitel näher beleuchtet werden.

Im Vergleich zu den N, S, und O-Analoga Pyrrol, Thiophen und Furan, sind Phosphole weitaus weniger untersucht.^[20] Das erste Phosphol, ein Pentaphenylphosphol, wurde im Jahre 1959 dargestellt,^[21, 22] und erst 1983 gelang die Synthese des eigentlichen Stammmoleküls, des unsubstituierten 1*H*-Phosphols (Abbildung 3).^[23]

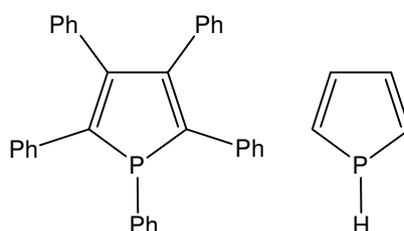
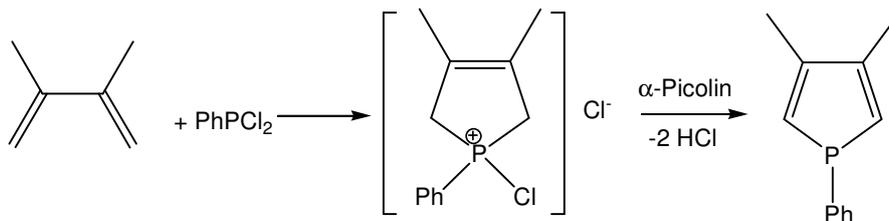


Abbildung 3: Das erste bekannte Phosphol, das Pentaphenylphosphol (links) und das knapp 25 Jahre später synthetisierte Stammmolekül, das 1*H*-Phosphol (rechts).

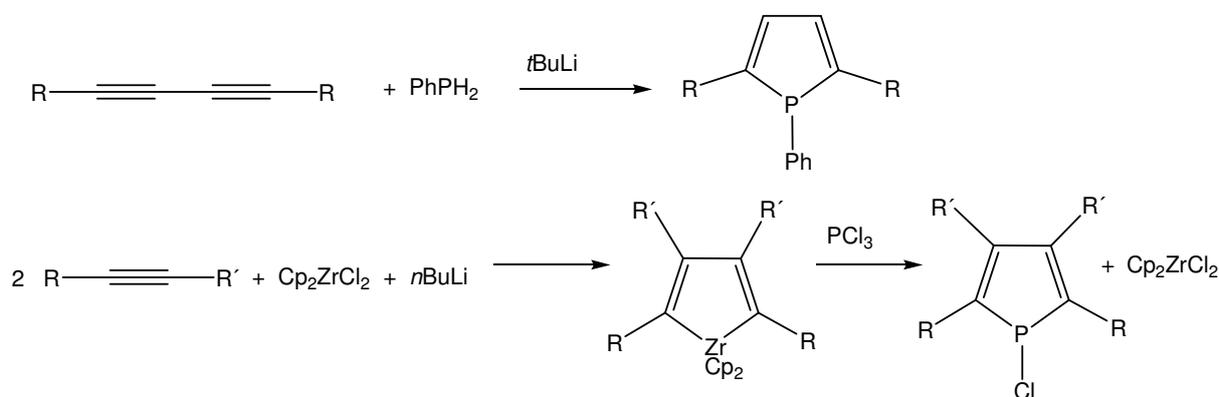
Die Synthese dieser Heterozyklen kann auf mehreren Wegen erfolgen. Eine Möglichkeit besteht in der Umsetzung eines Butadiens mit Dichlorphenylphosphan zum Phospholeniumsalz (McCormack-Reaktion, Schema 3) und der anschließenden Dehydrohalogenierung mit α -Picolin (Methylpyridin) oder *N*-Methylimidazol. Die Ausbeuten sind besonders gut für 1-Phenylphosphole im Gegensatz zu Alkylphospholen. Da erstere aber bei der Umsetzung zum Phosphaferrocen das unerwünschte 2-Phenylphosphaferrocen liefern (Schema 1), wird in einem zusätzlichen Syntheseschritt *t*Butyllithium hinzugefügt. Das entstehende *t*Butylphosphol neigt aufgrund der sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs am Phosphor nicht zu Umlagerungen, so dass bei der Phosphaferrocensynthese keine Nebenprodukte entstehen. Dieser Umweg ist nötig, da, wie oben bereits erwähnt, bei der direkten Synthese der Alkylphosphole die Ausbeuten zu gering ausfallen.



Schema 3: Synthese von 1-Phenylphosphol.

1 Einleitung

Für die Synthese α -substituierter Phosphole ist diese Methode meist ungeeignet. Für diesen Fall bietet sich die Cycloaddition primärer Phosphine an 1,3-Diine an (Schema 4, oben).^[24] Das entsprechende Diin ist leicht aus einer oxidativen Kupplung zu erhalten.^[25-28] Mit Hilfe dieser Synthese gelang es Ogasawara *et al.* 2001 ein 1-Phenyl-2,5-di(-)-menthylphosphol herzustellen, welches wiederum erfolgreich mit einem $[\text{CpFe}]^+$ -Fragment zum entsprechenden Phosphaferrocen umgesetzt werden konnte.^[29] 2006 gelang derselben Gruppe mit derselben Methode die Synthese von 2,5-Bis(binaphthyl)phospholen und -phosphametalloenen (s. auch Kap. 1.1.3).^[30] Die Vielseitigkeit der funktionellen Gruppen, die auf diese Weise in den Phospholring eingeführt werden können, erweitert das potentielle Produktspektrum erheblich und könnte sich somit als hilfsreiches Synthesewerkzeug erweisen.



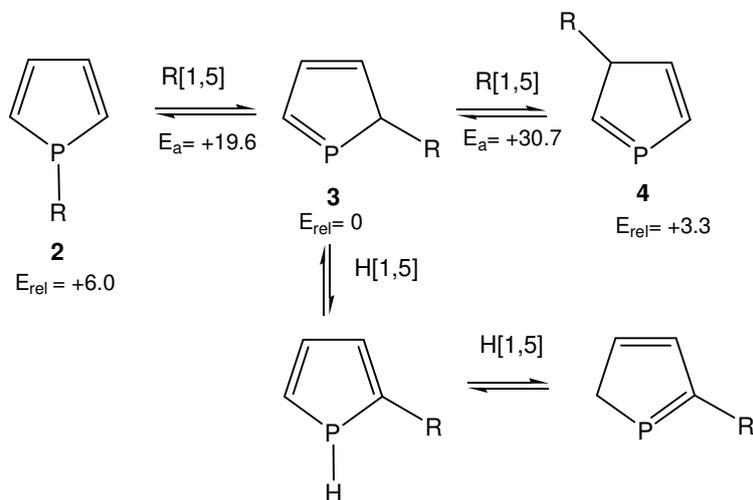
Schema 4: Phospholsynthese aus Diinen nach Märkl (oben) und zirkoniumvermittelte Synthese zu 2,3,4,5-substituierten 1-Chlorphospholen (unten).

Eine weitere Synthese substituierter Phosphole bietet die oxidierende Kupplung von Zirkonocen mit substituierten Propinen (Schema 4).^[31] Vorteile dieser Synthese liegen in der Einfachheit der Durchführung, den sehr guten Ausbeuten und nicht zuletzt in der Rückgewinnung des Zirkonocens. Komplikationen treten auf, wenn $R \neq R'$ ist, da nicht immer vollständige Regioselektivität vorliegt. Diese ist nur in wenigen Fällen bekannt, z.B. für $R = \text{SiMe}_3$ oder für $R = \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CC-CH}_3$ (dimethylsilyl-2-propin, s. auch Kap. 1.1.3).^[32] Die Regioselektivität ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Gruppen zurückzuführen.

Die Chemie der Phosphole ähnelt auf der einen Seite in vielerlei Hinsicht der der Cyclopentadiene, auf der anderen Seite zeigt sie auch markante Unterschiede, die einiger Erläuterungen bedürfen. Als Folge der pyramidalen Geometrie am Phosphor besitzen Phosphole nur eine geringe Aromatizität.^[33] Auf der anderen Seite verursacht genau diese pyramidale Struktur eine [1,5]-sigmatrope Verschiebung von Substituenten am P zum α -C als Folge einer signifikanten σ, π^* -Überlappung zwischen der exozyklischen P-R-Bindung und dem Diensystem (Schema 5). Erst kürzlich durchgeführte Rechnungen zum 1H-Phosphol – 2H-Phosphol – 3H-Phosphol Gleich-

1 Einleitung

gewicht ($R = H$ in Schema 5) ergaben, dass **3** um 6.0 kcal/mol stabiler ist als **2** und um 3.3 kcal/mol stabiler als **4**.^[34] Die Energie des Übergangszustandes zwischen **3** und **2** ist weniger hoch als der zwischen **3** und **4**. (19.6 gegenüber 30.7 kcal/mol), so dass das Phosphol **3** bevorzugt gebildet wird. Dies stimmt sehr gut mit den experimentellen Beobachtungen überein, da die Protonierung von Phospholidanionen eine Gleichgewichtsmischung aus $1H$ - und $2H$ -Phospholen liefert.^[23]

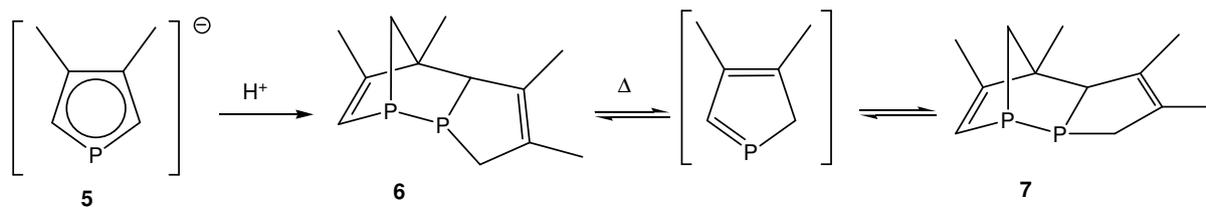


Schema 5: [1,5]-sigmatrope Verschiebungen bei Phospholen (E_a : Aktivierungsenergie, E_{rel} = relative Energie, Angaben in kcal/mol).

Die Substituenten R in Schema 5 kann man bezüglich ihrer Wanderungsbereitschaft grob in drei Gruppen einteilen: solche, die bereits bei Raumtemperatur wandern (H, CHO, SiH₃), solche, die eine geringe Aktivierungsenergie benötigen (Aryl, Vinyl, CN, SH) und solche, die praktisch nicht wandern (Alkyl, OH). Auch wenn die hier beschriebenen sigmatropen Umlagerungen nicht immer erwünscht sind, wie z.B. bei der ersten Synthese des Phosphaferrocens aus Phenylphosphol, bei der auch das entsprechende 2-Phenylphosphaferrocen entsteht (Schema 1), so kann man in anderen Fällen die Wanderungstendenz der P-Substituenten gezielt nutzen, um z.B. auf diese Weise α -funktionalisierte Phosphaferrocene herzustellen (s. unten, Schema 10).

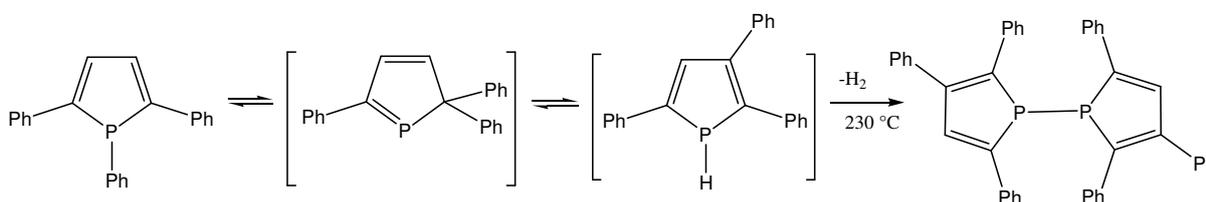
Ähnlich wie Cyclopentadien bilden Phosphole Dimere. Protoniert man das Phospholidanion **5** (Schema 6), so bildet sich das [4+2] endo Dimer **6**. Die Dimerisierung lässt sich durch Wärmezufuhr rückgängig machen und das entsprechende Monomer kann man z.B. mit Dimethylbutadien abfangen. In Abwesenheit eines Abfangreagenzes entsteht das thermodynamisch stabilere exo-Dimer **7**.

1 Einleitung



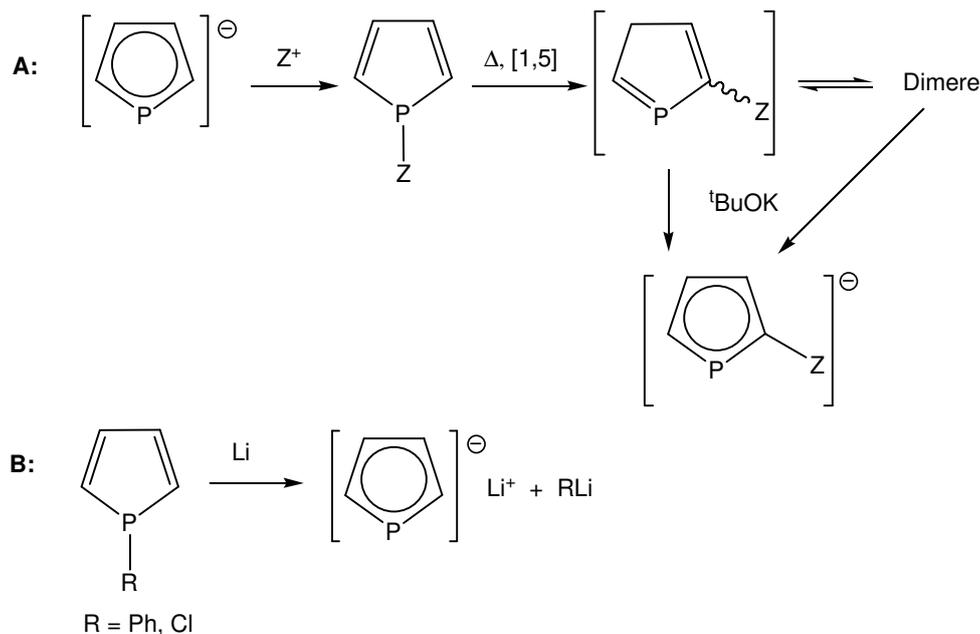
Schema 6: Dimerisierung von Phospholen. Das exo-Dimer **7** ist die thermodynamisch stabilere Form.

Bei hohen Temperaturen reagieren 2*H*-Phosphole wiederum anders. Bei 230 °C bildet z.B. 1,2,5-Triphenylphosphol das 1,1'-Bisphosphol unter Wasserstoffabspaltung (Schema 7).^[35]



Schema 7: Bildung von P-P gebundenen Diphospholen bei hohen Temperaturen.

Bei der Synthese von Phosphaferrocenen spielen Phospholidanionen eine zentrale Rolle. Man kann sie auf zwei prinzipiell unterschiedliche Weisen erhalten: Erstere resultiert in α -(mono- oder di-)substituierten Phospholiden unter Ausnutzen der Wanderungstendenz der Gruppe R und anschließender Deprotonierung (Reaktion **A** in Schema 8). Die zweite Methode besteht in einer reduktiven Spaltung der P-Ph oder P-Cl Bindung (Reaktion **B**). Das dabei anfallende PhLi stört meist bei den darauf folgenden Umsetzungen aufgrund seiner Nukleophilie, so dass seine Reaktivität mit AlCl₃ herabgesetzt werden muss. Reaktion **A** scheint für die Synthese 2,5-disubstituierter Phospholidanionen und damit auch für die Herstellung der entsprechenden Phosphaferrocene sehr viel versprechend. Allerdings ist bis heute in der Literatur nichts über die Koordination 2,5-disubstituierter Phospholide (wenn Z = COOEt, COCH₃) an ein [CpFe]⁺ Fragment bekannt (s. Kap 3.2.3).^[36, 37]



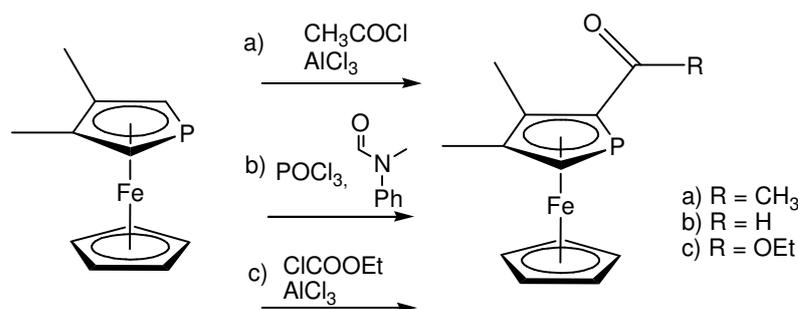
Schema 8: Zwei Möglichkeiten der Phospholidsynthese.

1.1.2 Funktionalisierung von Phosphaferrocen

Zur Funktionalisierung des Phosphaferrocens gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

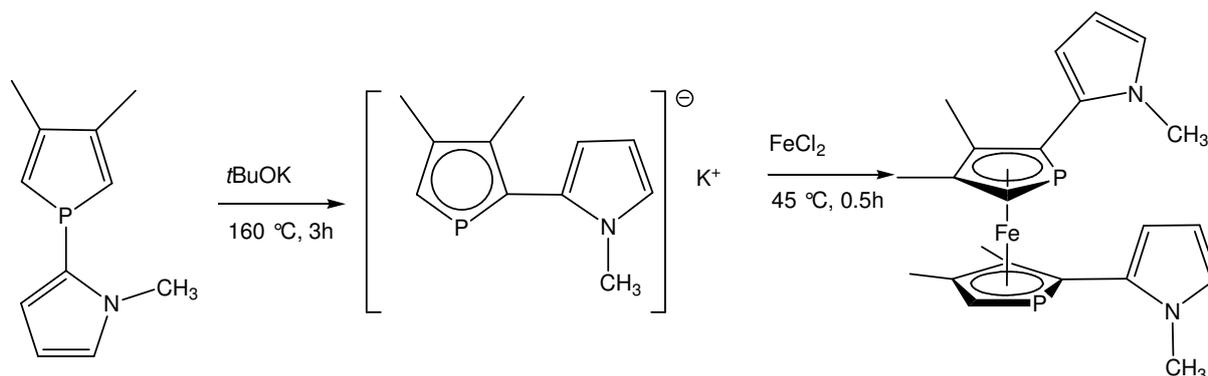
- 1) man funktionalisiert das Phosphaferrocenmolekül
- 2) man synthetisiert ein funktionalisiertes Phosphol und koordiniert dieses anschließend an ein $[\text{CpFe}]^+$ Fragment

Betrachtet man zuerst Möglichkeit 1), so muss man beachten, dass PFc bezüglich seiner chemischen Eigenschaften zwar dem Ferrocen ähnelt,^[8] es aber auch einige markante Unterschiede aufweist. Es ist reaktiv gegenüber Elektrophilen und weniger reaktiv gegenüber Nukleophilen. Im Gegensatz zum Ferrocen blieb eine Lithiierung des PFc bis heute erfolglos.^[38] Die synthetisch wertvolle Carbonylgruppe lässt sich jedoch leicht und in guten Ausbeuten mit einer Vilsmeier-Formylierung in α -Position zum Phosphor einführen (Schema 9).^[39] In Analogie zur Formylierung gelingt auch die Acylierung mit Essigsäurechlorid und Aluminiumtrichlorid,^[39] und die Einführung einer Estergruppe mit Chlorameisensäureethylester und AlCl_3 (ebenfalls Schema 9).^[40] Ausgehend von dem auf diese Weise funktionalisierten PFc, insbesondere vom Formyl-PFc, können viele weitere Transformationen durchgeführt werden. Die Funktionalisierung des PFc beschränkt sich aber auf die oben genannten Reaktionen und limitiert somit die Umsetzungsmöglichkeiten. Eine Difunktionalisierung ist auf diesem Wege noch nicht gelungen.



Schema 9: Funktionalisierungen am Phosphaferrocen.

Durch Anwendung der Synthesestrategie 2), indem man zuerst ein funktionalisiertes Phosphol aufbaut, welches dann im weiteren Verlauf koordiniert wird, lässt sich zwar die Varianz der Substituenten erhöhen, allerdings besteht dann häufig das Problem in der nachfolgenden Koordination an das $[\text{CpFe}]^+$ -Fragment. 1998 gelang es Mathey und Mitarbeitern, ein Phospholyanion mit einem 1-Methylpyrrollylsubstituenten in α -Stellung zu synthetisieren.^[41] Dieses ließ sich jedoch nur an FeCl_2 zum entsprechenden 1,1'-Diphosphaferrocen koordinieren (Schema 10), über eine Koordination an $[\text{CpFe}]^+$ wurde nicht berichtet.



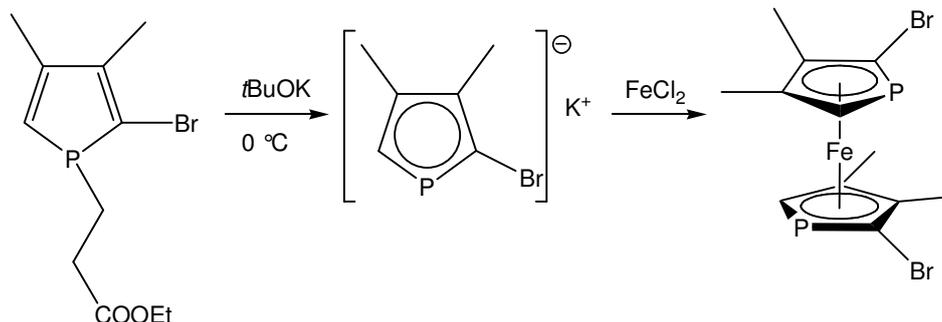
Schema 10: Synthese eines heterozyklisch substituierten 1,1'-Diphosphaferrocens.

Im ersten Schritt, vor der Deprotonierung, erfolgt wieder eine [1,5]-Umlagerung, wie sie auch beim 1-Phenylphosphol beobachtet wird (Kap. 1.1.1). Die Deprotonierung erfolgt danach in 2-Position.

Mit der Synthese des ersten 2-Bromophospholidanions im Jahre 2005 gelang Mathey und Mitarbeitern ein weiterer Durchbruch.^[42] Da das Zielmolekül nicht einfach durch reduktive Spaltung des 1-Phenyl-2-bromophosphols erhalten werden kann, weil auch die C-Br-Bindung durch das Lithium gespalten wird, musste ein sehr aufwändiger alternativer Syntheseweg gefunden werden. Im Endeffekt wird ein 1-(2-ethoxycarbonyl-ethyl)-2-bromo-phosphol hergestellt, welches durch eine baseninduziert Dealkylierung zum gewünschten Phospholidanion umgesetzt wird (Schema 11). Auch hier erfolgte die entsprechende Koordination an FeCl_2 . Offenbar gelingt

1 Einleitung

die Koordination von funktionalisierten Phospholen leichter an FeCl_2 als an ein $[\text{CpFe}]^+$ Fragment.

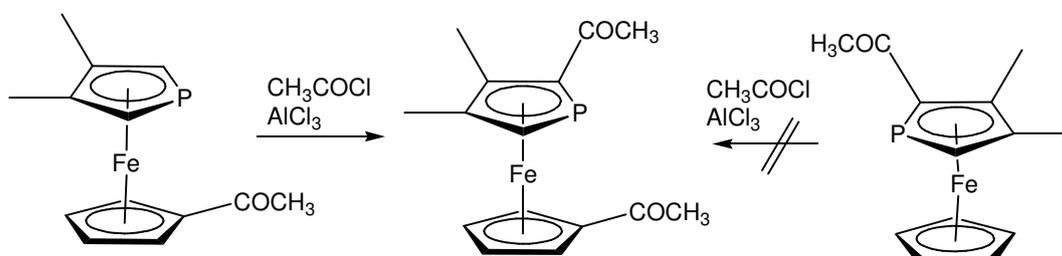


Schema 11: Synthese des ersten halogenierten Phospholidanions und seine erfolgreiche Koordination an Eisen zum Diphosphaferrocen.

1.1.3 Difunktionalisierte Phosphaferrocene

Für die Difunktionalisierung des PFc gilt prinzipiell dasselbe wie für die Monofunktionalisierung: entweder geht man vom PFc aus und fügt die entsprechenden funktionellen Gruppen ein (Syntheseweg a) aus Kap. 1.1.2) oder man stellt ein difunktionalisiertes Phospholidanion her, welches anschließend koordiniert wird (Syntheseweg b) aus Kap. 1.1.2).

Betrachtet man zuerst Syntheseweg 1), so sind wie beim Ferrocen auch unterschiedliche Substitutionsstellen denkbar: am Phospholring in 2,5-Position (da die 3,4-Stellungen häufig durch Methylgruppen blockiert sind, s. Schema 3) oder am Cyclopentadienylring, also in 1'-Position. Bezüglich der Formylierung von PFc und einiger seiner Derivate lieferten Roberts und Wells in den 1980er Jahren einige interessante Ergebnisse.^[11, 43] Sie stellten fest, dass 2-Acyl-PFc nicht ein zweites Mal acyliert werden kann. Ist allerdings nur der Cp-Ring acyliert, so gelingt problemlos eine Zweitaacylierung in α -Stellung zum Phosphor (Schema 12).

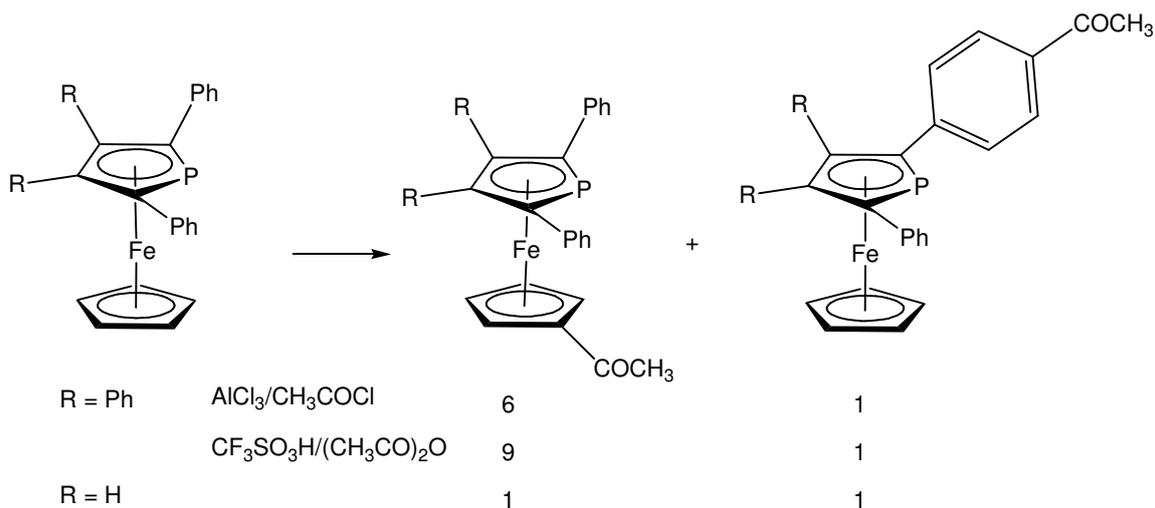


Schema 12: Diacetylierung von PFc nach Roberts und Wells.^[43]

Hier wird noch einmal der Unterschied in der Reaktivität zum Ferrocen deutlich, welches bereitwillig unter diesen Bedingungen doppelt acetyliert wird.^[44] Acylier-

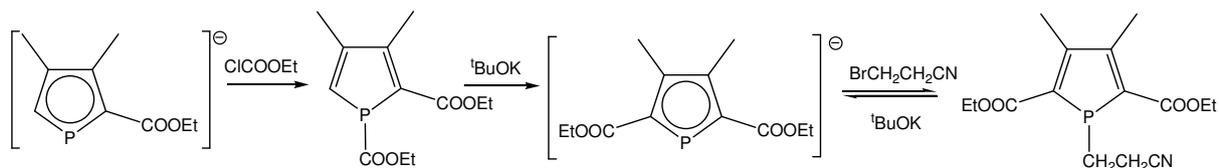
1 Einleitung

rungsversuche an 2,3,4,5-Tetraphenyl-PFc ergeben Produktgemische: das 1'-acylierte PFc wird aber gegenüber dem phenylacylierten PFc bevorzugt gebildet. Variation der Reaktionsbedingungen (Essigsäureanhydrid/Trifluormethansulfonsäure) erhöhte das Verhältnis von 6:1 auf 9:1, während die Variation des Eduktes (2,5-Diphenyl-PFc) ein 1:1 Produktgemisch aus dem 1'- und dem phenylacylierten Produkt lieferte (Schema 13). Im Gegensatz zu 2,2',5,5'-tetraphenyl-1,1'-DiPFc findet keine doppelte Acylierung statt, was wiederum den Unterschied in der Reaktivität zwischen PFc und DiPFc zeigt.



Schema 13: Acylierung verschiedener Phenyl-PFc nach Roberts und Wells.^[43]

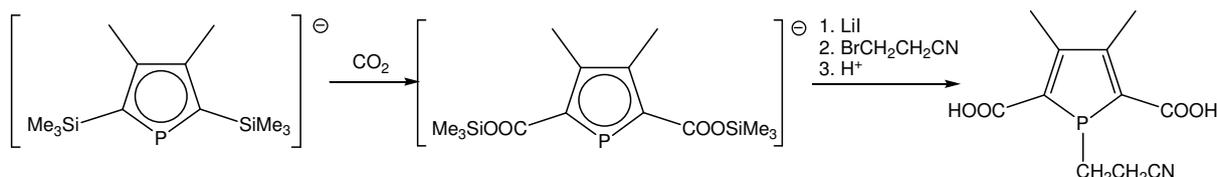
Die elektrophile aromatische Substitution des PFc scheint hier in eine Sackgasse zu führen, so dass Methode 2) (Synthese eines 2,5-difunktionalisierten Phosphols mit anschließender Koordination an ein [CpFe]⁺ Fragment) zur Synthese difunktionalisierter PFc weitaus viel versprechender erscheint. Tatsächlich gelang es Mathey und Mitarbeitern einige 2,5-difunktionalisierte Phosphole herzustellen, z.B. das 3,4-Dimethyl-2,5-diacyl- als auch das 3,4-Dimethyl-2,5-diethoxycarbonyl-phospholid.^[36, 37] Über ihre Koordination an [CpFe]⁺ Fragmente wird nicht berichtet, lediglich über ihre Reaktion mit organischen Elektrophilen wie z.B. 1-Brom-2-cyanoethan (Schema 14). Die Phosphole selbst wurden wieder über die Reaktionskombination [1,5]-sigmatrope Verschiebung – Deprotonierung hergestellt.



Schema 14: Synthese von 2,5-Diethoxycarbonyl-Phospholidanionen.

1 Einleitung

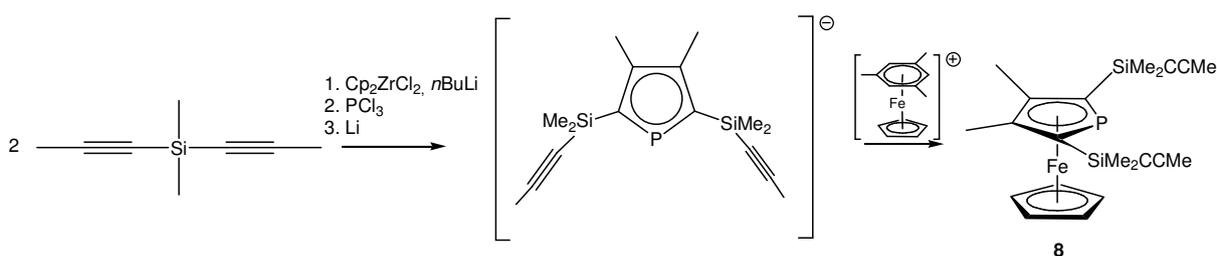
Ähnliche Phospholidanionen, nämlich 2,5-Trimethylsilylcarboxylatphospholide, wurden im Jahre 2002 von Melaimi *et al.* vorgestellt.^[45] Die Synthese der TMS-substituierten Phosphole erfolgt über den zirkonocenvermittelten Ringschluss von 1-Trimethylsilyl-1-propin und anschließender Umsetzung mit Phosphortrichlorid (Schema 4, Kap. 1.1.1). Nach der Spaltung der P-Cl-Bindung mit elementarem Lithium wird CO₂ durch die Lösung geleitet, welches in die C-Si-Bindung insertiert. Leider wurde auch dieses Phospholid mit keinem Metallfragment sondern nur mit organischen Elektrophilen umgesetzt, so dass bisher über ein potentielles 2,5-Diester- oder Dicarboxyl-PFc nichts bekannt ist.



Schema 15: Synthese eines 2,5-Bis(trimethylsilylcarboxyl)phospholids durch CO₂-Insertion.

Mechanistisch läuft die Insertion wahrscheinlich so ab, dass das CO₂ elektrophil am Phosphor angreift und anschließend eine [1,5]-sigmatrope Umlagerung auf das α -Kohlenstoff erfolgt. Dann erst insertiert das CO₂ in die C-Si-Bindung und der aromatische Zustand des Moleküls wird wieder hergestellt.

Eines der wenigen 2,5-difunktionalisierten PFc wurde mit Hilfe der Zirkonocenkupplung hergestellt: das 2,5-bisalkinylsubstituierte PFc **8**.^[32] Zu diesem Zwecke wurde Bis(1-propinyl)dimethylsilan in entsprechender Weise zum 3,4-Dimethyl-2,5-bis(dimethylpropinylsilyl)-phospholid umgesetzt. Die Koordination erfolgte an das CpFe-Mesitylen-Kation (Schema 16).



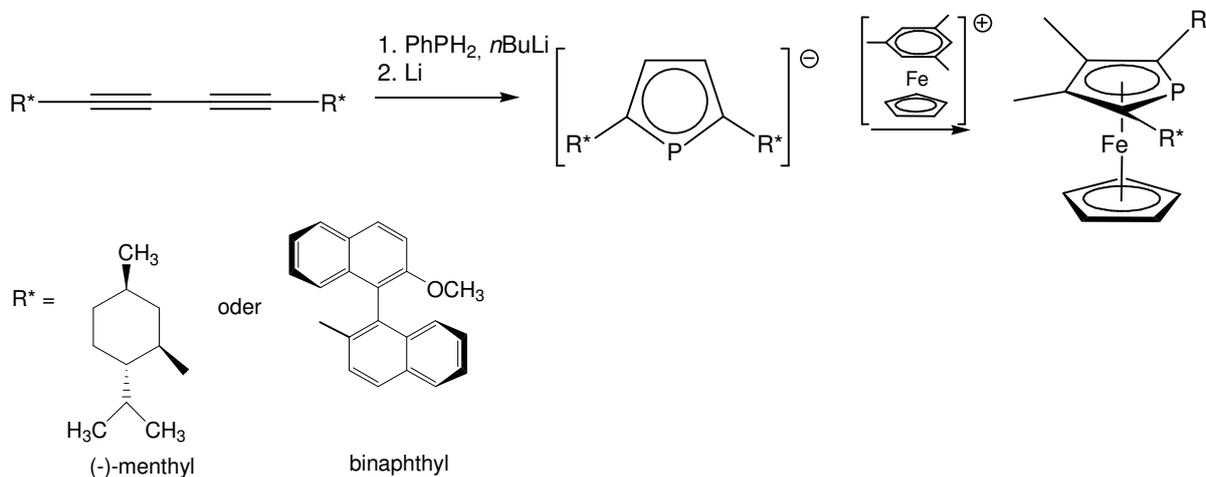
Schema 16: Synthese eines 2,5-bisalkinylsubstituierten PFc.

Die Alkinylgruppen des PFc wurden im Weiteren zu Phosphininen umgesetzt, so dass das resultierende PFc als Pincerligand fungieren kann.

Eine andere Methode der Phospholsynthese nutzten Ogasawara *et al.* um disubstituierte Phosphaferrocene herzustellen.^[29, 30] Analog Schema 4 in Kap. 1.1.1 setzten sie chiral substituierte Bisacetylene mit Phenylphosphan zu den entsprechenden

1 Einleitung

Phospholen um und anschließend zu den jeweiligen PFc (Schema 17). Die katalytische Aktivität dieser als Ligand fungierenden Spezies wurde mit Erfolg in der asymmetrischen Hydrosilylierung getestet, welche ee-Werte bis zu 92% ergaben. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass selbst die Synthese und Koordination sterisch anspruchsvoller Phosphole möglich ist.



Schema 17: Synthese chiral substituierter PFc nach Ogasawara *et al.*

Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, gibt es also einige Möglichkeiten zur Herstellung 2,5-difunktionalisierter PFc, welche für ihre Einbindung in Makrozyklen Voraussetzung ist. Besonders die zirkonocendchloridvermittelte Phospholsynthese ist aufgrund ihrer Einfachheit und guten Ausbeuten viel versprechend.

1.2 Makrozyklische Ligandensysteme: Kryptanden und Koronanden

Prinzipiell sind für makrozyklische Chelatligandensysteme zwei Alternativen denkbar:

- Die direkte Verknüpfung difunktionalisierter Einheiten über z. B. Methylen-, Siloxyl- oder andere Brücken.
- Die Anbindung der gewünschten Ligandeneinheit an ein makrozyklisches Grundgerüst.

In diesem Kapitel soll insbesondere auf Methode a) eingegangen werden, während Methode b) in Kap. 1.3 näher erläutert werden soll.

1.2.1 Makrozyklische Donorliganden mit O-, N-, S-Heteroatomen

Makrozyklen werden i. A. zur Koordination von Kationen verwendet und enthalten zu diesem Zwecke verschiedene Donoratome oder -gruppen, wie z. B. O-, S-, NR-, PR- (Kap. 1.2.2) oder CHO-Ringglieder.^[46] In Abhängigkeit von ihrer Struktur zählen sie entweder zu den monozyklischen Koronanden oder zu den mehrzyklischen Kryptanden. Enthält ein Koronand nur Sauerstoff als Heteroatome so spricht man von Kronenethern. Die ebenfalls zur Kationkomplexierung genutzten vielzähligen Kettenmoleküle nennt man Podanden (Kap. 1.3.3), wobei die „Podandenarme“ von Brückenkopf-Atomen wie Stickstoff, oder -atomringen ausgehen, wie z. B. Benzol. Bei der Nomenklatur der Kronenether verfährt man i. A. so, dass dem Wort „Krone“ die Zahl der Ringatome voraus- und die Anzahl der Heteroatome hinten angestellt wird. Kryptanden hingegen, die häufig Stickstoffatome an den Verzweigungsstellen tragen, werden durch den Buchstaben „C“ symbolisiert, dem man die Anzahl der Sauerstoffatome im ersten, zweiten und dritten Henkel in Form von drei Zahlen anfügt (Abbildung 4).

Besonders stabile Chelatkomplexe bilden Kryptanden und Koronanden mit Alkali- und Erdalkalimetallkationen, so dass sich die entsprechenden Fluoride, Chloride oder Cyanide unter Hinzugabe der geeigneten Ligandensysteme in organischen Lösungsmitteln auflösen lassen. Hierbei stellen die sphärisch gebauten Alkalimetall-Kryptate sehr große „Pseudokationen“ dar, die aufgrund ihrer geringen Oberflächenladungsdichte nur außerordentlich schwache Wechselbeziehungen mit Anionen oder Lösungsmittelmolekülen eingehen. Die Komplexstabilität hängt im Wesentlichen von der richtigen Größe des „Loches“ im Kronenether oder Kryptanden für die Kationen ab. So sind etwa K^+ -Komplexe mit 18-Krone-6 ($(CH_2CH_2O)_6$) besonders stabil, weil das Kaliumkation ($r = 1.52 \text{ \AA}$ für KZ = 6) unter den Alkalimetallen am besten in den Kronenetherinnenraum ($r = 1.3$ bis 1.6 \AA) passt. In analoger Weise bildet das Lithiumkation ($r = 0.73 \text{ \AA}$ für KZ = 4) mit 12-Krone-4 ($(CH_2CH_2O)_4$) ($r = 0.6$ - 0.75 \AA) starke Komplexe.

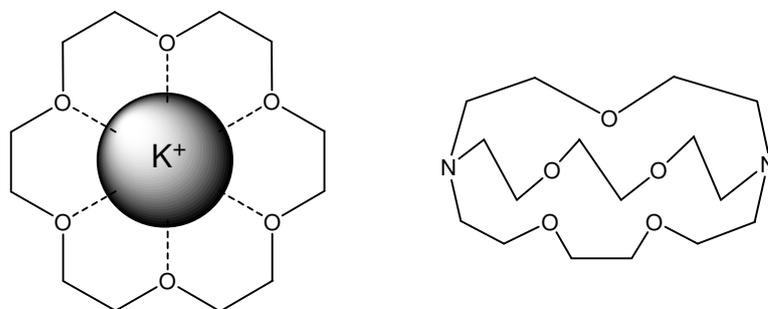
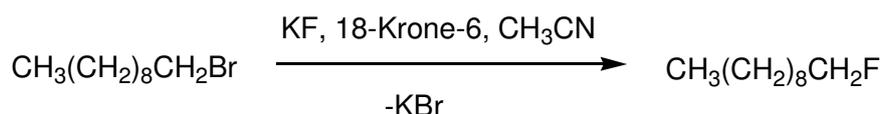


Abbildung 4: Skizze eines 18-Krone-6-Koronats mit einem komplexierten Kaliumkation (links) und der Kryptand C221 (rechts).

1 Einleitung

Verwendung finden Kryptate und Koronate in zunehmendem Maße für Lösungsmittelextraktionen, Phasentransferkatalysen, Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen oder Beeinflussung des Ablaufs chemischer Reaktionen (Steigerung der Nukleophilie von Anionen durch Komplexbildung der Kationen). So werden S_N2 -Reaktionen in homogener Phase durch Kronenether stark beschleunigt, wenn das verwendete Lösungsmittel Anionen nicht gut solvatisiert.^[47] Nach Festlegung des Kations im Kryptat steigt die Reaktivität des wenig solvatisierten, nackten Anions stark an. So erweist sich sogar Kaliumfluorid in einem solchen Medium als äußerst nukleophil (Schema 18).^[46]



Schema 18: Erhöhte Nukleophilie von Fluoridanionen durch Zugabe von Kronenether

Kronenether wurden seit Mitte der 1960er systematisch von Pedersen (Nobelpreis 1987)^[48] und später dann von Vögtle^[49] untersucht.

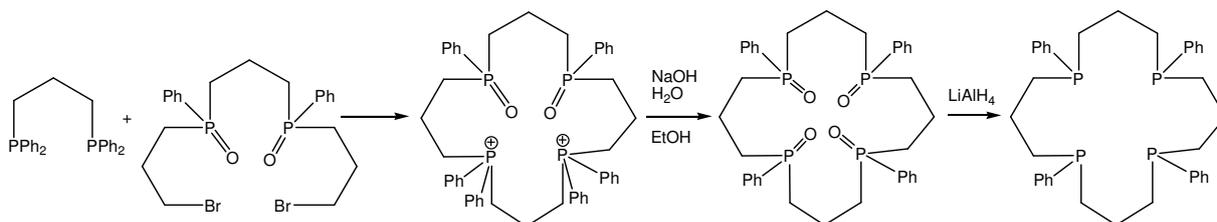
1.2.2 Phosphorhaltige Makrozyklen

Obwohl der erste Phosphor enthaltende Makrozyklus bereits im Jahre 1897 synthetisiert wurde $\{(\text{PNCl}_2)_n\}$ ^[50], dauerte es fast 80 Jahre bis Mitte der 1970er, bedingt durch die systematische Erforschung der Kronenether durch Pedersen^[51], bis dieses Gebiet etwas eingehender untersucht wurde. Experimentelle Hürden wie vielstufige Synthesen, niedrige Ausbeuten oder instabile Produkte erklären wohl das geringe Interesse der Forscherwelt an diesem Gebiet.^[52] Allerdings erhoffte man sich von P-Makrozyklen interessante katalytische und komplexchemische Eigenschaften. Makrozyklen mit dreifach koordiniertem Phosphor können z. B. an Übergangsmetalle binden, während Alkalimetallionen mit P=O oder P=S Einheiten koordiniert werden können. Makrozyklische Phosphane können sogar niedervalente Übergangsmetalle stabilisieren.^[52] Die Anwendungsgebiete von P-Makrozyklen sind mannigfaltig. Manche Thiophosphorylmakrozyklen sind in der Lage, Übergangsmetalle wie z. B. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} oder Ni^{2+} durch Flüssigmembranen zu transportieren.^[53-56] Eine ganz andere mögliche Anwendung von P-Ringsystemen liegt in der molekularen Erkennung, z. B. Komplexbildung von Ammoniumsalzen oder Anionen. Weitere potentielle Anwendungen könnten in der homogenen oder Phasentransferkatalyse liegen.

Zwei mögliche Synthesestrategien bestehen entweder in der klassischen Ringschlussreaktion zweier funktionalisierter Spezies, z. B. eines Diphosphins und einer dihalogenierten Verbindungen oder alternativ in der Templatsynthese. Mit der erstgenann-

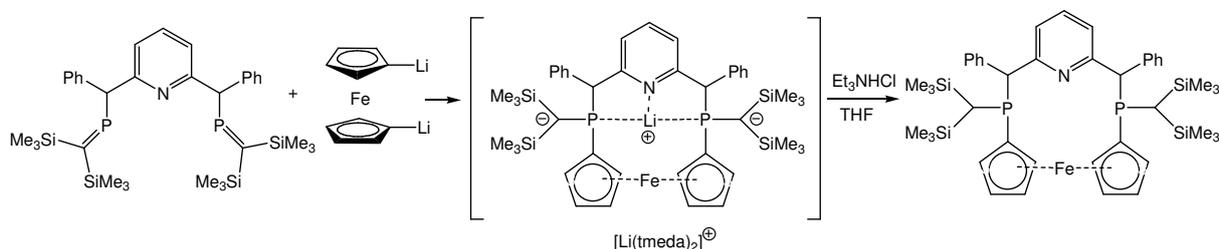
1 Einleitung

ten Variante wurde 1975 der erste Tetraphosphormakrozyklus durch Horner *et al.* hergestellt (Schema 19).^[57, 58]



Schema 19: Erste Synthese eines Tetraphosphormakrozyklus nach Horner *et al.*

Metallinduzierte Templatsynthesen für P-Makrozyklen sind noch relativ neu und leider besteht häufig die Schwierigkeit darin, das entsprechende Metallion wieder zu entfernen.^[52] Eine erfolgreiche Strategie legten 2003 Niecke und Mitarbeiter vor, die auf der Kupplung zweier Alkalimetall-fixierter carbanionischer Zentren und zweier spezifisch miteinander verknüpfter elektrophiler Phosphorzentren beruht (Schema 20).^[59] Auf diese Weise entsteht zuerst ein Metallmakrozyklus, aus welchem durch Protonierung das Metall entfernt werden kann. Der große Vorteil einer metallgesteuerten Synthese liegt darin, dass der Phosphor in eine vorgegebene Konformation gezwungen wird, so dass nicht mehrere Diastereomere entstehen können, wie es bei Makrozyklen mit trivalenten PR_3 -Gruppen häufig der Fall ist.



Schema 20: Erfolgreiche templatgesteuerte Synthese P-haltiger Makrozyklen von Niecke *et al.*

Eine Alternative zur Vermeidung von Diastereomeren gelang 1994 Mathey und Mitarbeitern.^[60] Ihr Ansatz bestand darin, die pyramidale Inversionsbarriere der Phosphoratome, die typischerweise für PR_3 Gruppen bei ca. 30-35 kcal/mol liegt, so weit abzusenken, dass bei Raumtemperatur alle Phosphoreinheiten invertieren und sich somit der Konformation des Ringes in Abhängigkeit vom komplexierten Metall anpassen können. Solch eine niedrige Inversionsbarriere ist z. B. für Phosphole bekannt, da sie in diesem Fall durch die Aromatizität des planaren Übergangszustandes auf ca. 16 kcal/mol herabgesenkt wird. Diese Annahme wurde auch tatsächlich durch die Synthese eines Tetraphospholmakrozyklus bestätigt (Abbildung 5, links).

1 Einleitung

Ein oder zwei $\text{Mo}(\text{CO})_4$ Einheiten können über die diagonalen Phosphoratome koordiniert werden.

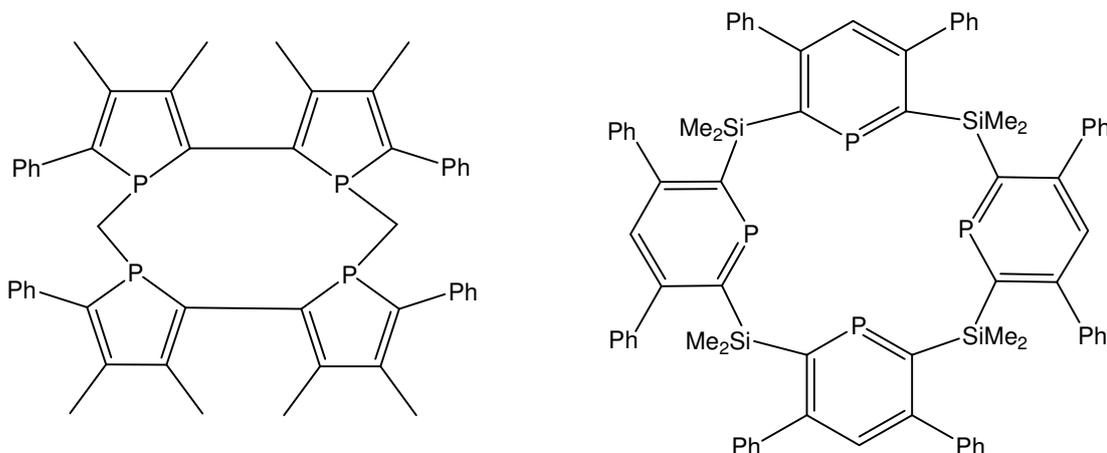


Abbildung 5: Phosphol- (links) und Phosphininbasierte (rechts) Makrozyklen nach Mathey.

Ein Durchbruch gelang Mathey und Mitarbeitern 1998 mit der Synthese eines auf Phosphininen basierenden Makrozyklus (Abbildung 5, rechts).^[61] Auf der Suche nach CO-Ligandäquivalenten, die ebenfalls in der Lage sind, Metallzentren in ihren niedervalenten Formen zu komplexieren, sich aber im Gegensatz zu CO auch in Makrozyklen inkorporieren lassen, fand die Arbeitsgruppe im Phosphinin ein potentiell Molekül. Das aufgrund seiner Aromatizität sehr stabile Phosphinin zeichnet sich durch ein niedrig liegendes π^* -LUMO mit einer starken Lokalisierung am Phosphoratom aus, was eine nur moderate σ -Donor- aber eine gute π -Akzeptorfähigkeit des Liganden bewirkt, wohingegen klassische O-, N-, S- und auch PR_3 -Makrozyklen eher reine σ -Donoren darstellen. Dieses Molekül repräsentiert also den ersten P-Makrozyklus mit π -Akzeptorfähigkeiten. Diese spezielle Eigenschaft konnte auch durch die Komplexbildung elektronenreicher Übergangsmetalle bestätigt werden. Es konnten erfolgreich $\text{Au}(0)$ und $\text{Au}(I)$ -Komplexe hergestellt und auf ihre Redoxeneigenschaften untersucht werden.^[62] Ein weiterer Vorteil der aromatischen Phosphabenzoleinheit betrifft ihre Stereochemie: wie bereits oben erwähnt liegen PR_3 -Makrozyklen meist in einer großen Anzahl ihrer Stereoisomere vor, bei ersteren hingegen entfällt dieses Problem aufgrund der sp^2 -Hybridisierung des Phosphoratoms.

1.3 Templatbasierte mehrzählige Ligandensysteme

Alternativ zu den in Kap. 1.2 beschriebenen Makrozyklen lassen sich mehrzählige Ligandensysteme auch wie folgt darstellen: man synthetisiert das gewünschte Ligandmolekül und knüpft dieses dann mehrfach an ein zyklisches Templatmolekül, welches geeignete funktionelle Gruppen enthält. Auf diese Weise kann man ganz unterschiedliche Ligandensysteme „designen“, in Abhängigkeit von der Art des Templats und des anzuknüpfenden Liganden. Die auf diese Weise hergestellten, mehrzähligen Liganden kann man als „Podanden“ bezeichnen, welche nach Vögtle azyklische Kronenether und Kryptand-Analoga mit beliebigen Heteroatomen sind.^[46] Vorteil dieser Methode ist, dass das Ligandmolekül nicht doppelt funktionalisiert sein muss, da nur eine Verknüpfungsstelle zwischen Templat und Ligand besteht. Dies ist besonders für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit, da die Difunktionalisierung des PFC, wie schon in Kapitel 1.1.3 angedeutet, äußerst schwierig ist. Als Templatmoleküle sind viele Möglichkeiten denkbar, wobei den C_3 -symmetrischen eine ganz besondere Rolle zukommt.^[63, 64] Auf diese als auch auf einige zyklische wie azyklische Vertreter soll in den folgenden Kapiteln eingegangen werden.

1.3.1 C_3 -Symmetrie in der chiralen Erkennung

Während chirale Liganden und Katalysatoren mit zweizähliger Rotationssymmetrie in großer Zahl beschrieben wurden,^[65] ist über entsprechende Systeme mit höherer Rotationssymmetrie verhältnismäßig wenig bekannt. Nichtsdestotrotz besteht ein anhaltendes Interesse an möglichen Anwendungen von C_3 -symmetrischen Molekülen in Bereichen wie der asymmetrischen Katalyse,^[66, 67] der molekularen Erkennung^[68, 69] und den Materialwissenschaften.^[70, 71] Obwohl lange diskutiert wurde, ob C_3 - oder D_3 -symmetrische Rezeptoren in der Lage sind, Enantiomere zu unterscheiden, da die beiden möglichen Wirt-Gast-Komplexe angeblich denselben sterischen Bedingungen unterliegen, kam man mittlerweile zu dem Schluss, dass meist einer der beiden möglichen Komplexe sterisch bevorzugt wird.^[72] Dies war allerdings nur eine Bestätigung dessen, was schon vorher durch zahlreiche Experimente bewiesen werden konnte.^[73] Dreizählige Liganden oder trifunktionelle Moleküle mit C_3 -Symmetrie können vier prinzipiell unterschiedliche Topologien haben (Abbildung 6): azyklisch (a), exozyklisch (b), makrozyklisch (c) und bizyklisch (d).

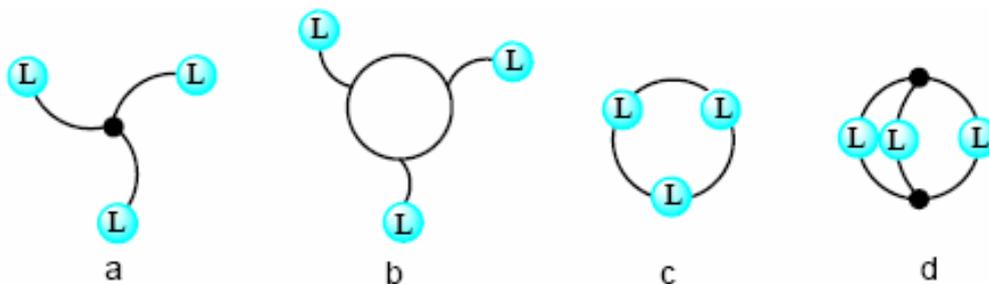
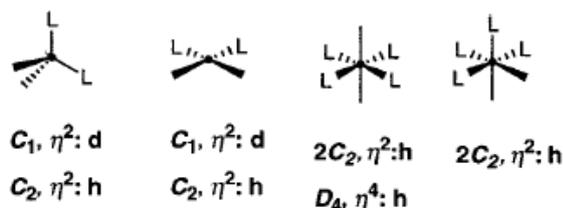


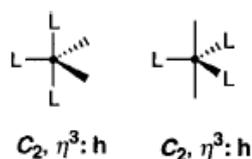
Abbildung 6: Mögliche Topologien für C_3 -symmetrische trifunktionelle Moleküle.

Es ist manchmal wichtig, die molekulare Symmetrie einer Verbindung zu analysieren, da sie einen Einfluss auf die Zahl möglicher Zwischenstufen/Übergangszustände und damit auf den Erfolg asymmetrischer Reaktionen und anderer Prozesse der chiralen Erkennung hat. Bei einem Ereignis, an dem chirale Erkennung beteiligt ist, bedeutet dies, dass zwei Komplexe, die im C_2 -Fall identisch sind, im C_1 -Fall diastereomer sind. Bei dreizähliger Symmetrie ergibt jede Rotation um 120° eine identische Situation, wodurch die Zahl verschiedener Komplexe verringert wird. Eine ausführliche Betrachtung der Homo- und Diastereotopie von Koordinationsstellen in chiralen Komplexen mit unterschiedlicher Zähigkeit und Symmetrie zeigt Moberg in einem Übersichtsartikel von 1998.^[64] Als Fazit ergibt sich folgendes:

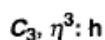
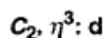
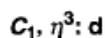
- zwei identische Koordinationsstellen verbleiben, wenn sich ein C_2 -symmetrischer zweizähliger Ligand an tetraedrischer oder quadratisch planarer Koordination oder zwei derartige Liganden an oktaedrischer Koordination beteiligen (h = homotop, d = diastereotop)



- zwei identische Koordinationsstellen resultieren ebenfalls mit einem C_2 -symmetrischen dreizähligen Liganden in trigonal bipyramidalen Komplexen



- die einzige Situation, in der homotope Koordinationsstellen bei einem C_3 -symmetrischen Liganden beobachtet werden, ist die oktaedrische Geometrie



Aus den genannten Betrachtungen und aus einem Fallbeispiel für die Koordination eines prochiralen Olefins an einen Komplex der entweder einen zweizähligen Liganden mit C_2 -Achse oder einen dreizähligen Liganden mit C_3 -Achse enthält, lässt sich dann die Schlussfolgerung ziehen, dass C_2 -symmetrische Liganden gewählt werden sollten, wenn die Selektivität in einem quadratisch-planaren Komplex festgelegt wird, wohingegen die Wahl auf einen C_3 -symmetrischen Liganden fallen sollte, wenn im selektivitätsbestimmenden Schritt ein oktaedrischer Komplex beteiligt ist. Diese Erkenntnis spielt eine wesentliche Rolle für die asymmetrische Katalyse.

In der molekularen Erkennung im Allgemeinen hingegen ist die wesentliche Bedingung, dass ein chiraler Rezeptor die zwei Enantiomere eines Substrates unterscheiden kann. Wenn das Substrat drei potentielle Stellen für die Wechselwirkung mit einem Rezeptor enthält, dann sollte der Rezeptor über drei komplementäre Gruppen verfügen, um eine effiziente Komplexierung zu ermöglichen. Offenkundig sollte daher ein Rezeptor mit dreizähliger Rotationssymmetrie für die Komplexierung eines Substrats mit der gleichen Symmetrie vorteilhaft sein. Kann sich das Substrat dem Rezeptor von zwei Seiten nähern, so ist es wünschenswert, dass beide Seiten des Rezeptors identisch sind. Das ist der Schlüssel für die günstigen Eigenschaften vieler C_2 -symmetrischer Verbindungen. Wenn man die dreizählige Symmetrie beibehalten möchte, ist ein Rezeptor mit D_3 -Symmetrie Voraussetzung, denn dieser weist per Definition zwei gleiche Seiten auf.

Es existieren auch einige Beispiele für höhersymmetrische Moleküle, die in der molekularen Erkennung Anwendung finden. Beispiele hierfür sind z.B. Calix[4]arene (C_4 -Symmetrie)^[74, 75] oder Cyclodextrine (C_5 - bis C_7 -Symmetrie).^[76] Es ist also offensichtlich, dass Symmetrie von Vorteil sein kann, wenn sie die Selektivität erhöht, indem sie die Zahl verschiedener Reaktionswege und damit auch die Zahl möglicher Zwischenstufen reduziert. Was durch Symmetrie erreicht wird, ist einfach die Verminderung der Zahl miteinander konkurrierender Alternativen.

1.3.2 Zyklische Grundstrukturen

Unter den zyklischen Basismolekülen für eine Ligandanbindung kommt den Calixarenen und den Cyclodextrinen als makrozyklischen Templaten eine große

1 Einleitung

Bedeutung zu (Abbildung 7).^[76] Das *t*Butylcalix[4]aren **9** gehört zwar nicht zu der Klasse der C_3 -symmetrischen Liganden, soll hier aber aufgrund seiner besonderen Eigenschaften als Templat trotzdem kurz beleuchtet werden. Die Besonderheit von Calixarenen und Cyclodextrinen liegt in ihrer kegelartigen Struktur mit zwei ungleichen „Eingängen“ für das Substrat. So können **9** und **10**, oder vielmehr ihre ligandenmodifizierten Derivate, als eine Art Trichter fungieren, die Substrate entsprechend ihrer Größe selektieren, bevor diese in den Innenraum eintreten und katalytische Transformationen eingehen.

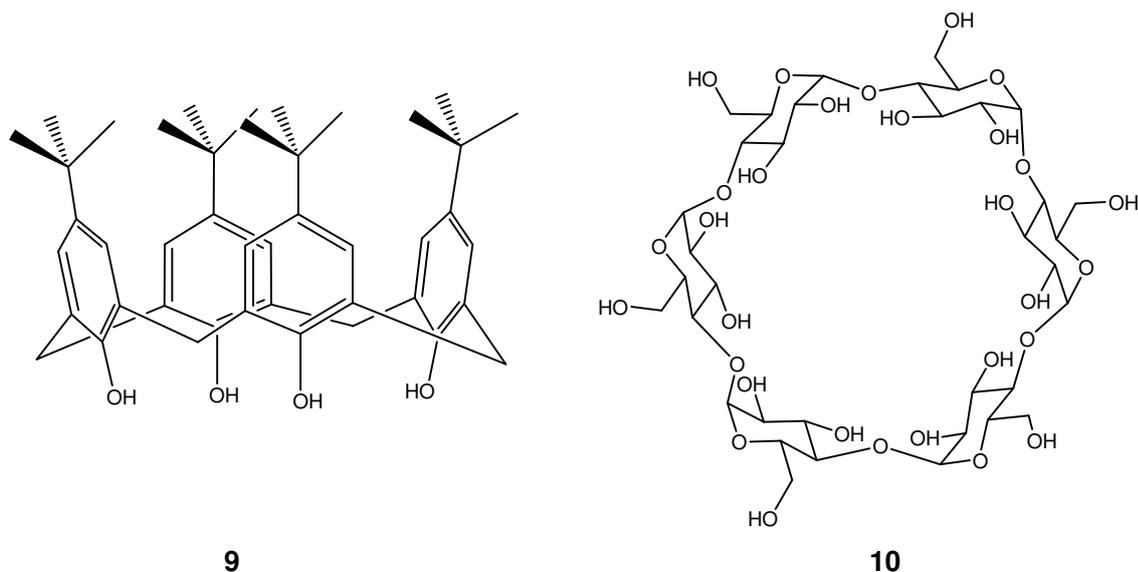


Abbildung 7: Makrozyklische Templatmoleküle für die Ligandanbindung: *p*-*t*Butylcalix[4]aren (**9**) und α -Cyclodextrin (**10**).

Cyclodextrine sind recht rigide Moleküle, wohingegen Calixarene nur eine definierte Konformation aufweisen, wenn sie stabilisiert werden, was z.B. durch Anbringen sterisch anspruchsvoller Gruppen am Sauerstoff geschehen kann. Ab ca. 45 °C beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum für die Phenolringe in **9** eine transannulare Rotation^[77], welche in drei möglichen Isomeren resultiert: dem „partial cone“, dem „1,3-alternate cone“ und dem „1,2-alternate cone“ (Abbildung 8).

1 Einleitung

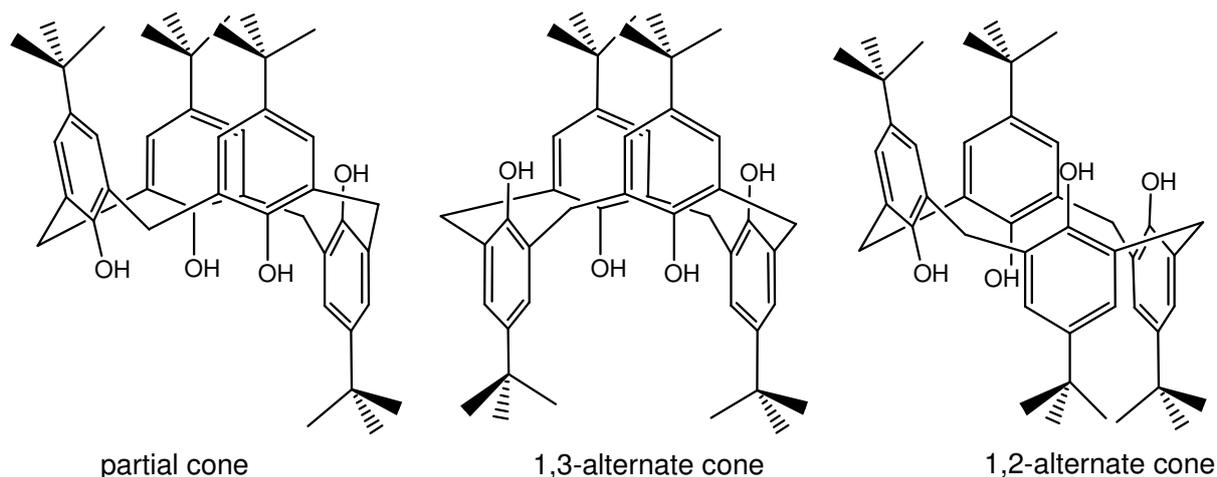
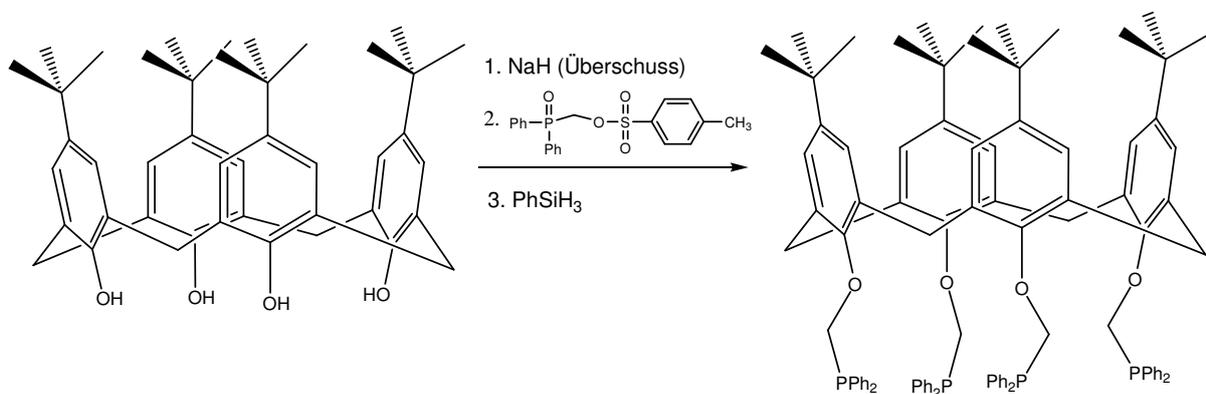


Abbildung 8: Die drei aus der transannularen Rotation resultierenden Isomere des *p*-*t*-Butylcalixarens.



Schema 21: Synthese des ersten *p*-*t*-Butylcalixarens mit vier Phosphinliganden nach Matt.

Matt und Mitarbeiter schafften es im Jahre 1997 erstmals, alle phenolischen Protonen in **9** durch Phosphanreste zu substituieren (Schema 21).^[78] In zahlreichen weiteren Arbeiten derselben Gruppe wurden sowohl die Anzahl der Substitutionsstellen (von eins bis vier) als auch die Substituenten selber variiert: Diphenylphosphanoxid, Ester, Amide und sogar Kronenether wurden eingeführt.^[76] So entstanden zahlreiche neue, auch gemischte Liganden, die erfolgreich an diverse Metallzentren, wie z.B. Rh(I), Ag(I), Pd(II), Pt(II) und auch Au(I) koordinierten. Calixarene stellen also ein stabiles und vielseitiges Templat für die Podandensynthese dar.

Die den Calixarenen strukturell verwandten, da auch kegelartigen Cyclodextrine bieten aufgrund ihrer konformationellen Stabilität die besten Voraussetzungen um als Podanden in der Katalyse eingesetzt zu werden. Sie bieten den notwendigen Platz für zwei miteinander reagierende Substrate im Kegellinneren und lassen den für die Katalyse unentbehrlichen Ligandenaustausch zu. Dies wurde an einem phosphinsubstituierten Cyclodextrin gezeigt, welches in der Lage ist, Ag(I) im Ke-

1 Einleitung

gelinieren zu komplexieren (Schema 22). Bei Zugabe von Acetonitril wird dieses reversibel an das Metall gebunden, so dass das Cyclodextrin als eine Art zweite Ligandensphäre fungiert.^[79]



Schema 22: Komplexierung von Ag(I) im Inneren eines Cyclodextrins und reversible Anbindung von Acetonitril.

Eine richtungsorientierte Komplexierung erfahren d⁸-Metallionenchloride an demselben Cyclodextrinliganden. Sie werden so koordiniert, dass die Phosphine in *trans*-Stellung zueinander stehen und der Chloridligand ins Kegellinnere gerichtet ist. Erste Untersuchungen ergaben, dass dies auf supramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Chlorid und einigen der inneren H-Atome zurückzuführen ist.^[79] Neben den Calixarenen zeigen also auch die Cyclodextrine interessante Wirt-Gast-Wechselwirkungen mit potentiellen formselektiven Anwendungen.

Neben den oben erwähnten makrozyklischen Templaten spielen auch benzolbasierte Moleküle für die Podandensynthese eine große Rolle. Insbesondere 1,3,5-funktionalisierte Benzole werden häufig verwendet, nicht zuletzt wegen der in Kap 1.3.1 erwähnten C₃-Symmetrie. Ein Beispiel aus der asymmetrischen Katalyse ist der Ti(IV) Komplex des chiralen C₃-symmetrischen Liganden **11** (Abbildung 9), der die enantioselektive Alkinylierung von Aldehyden mit bis zu 92% ee katalysiert.^[80] Alle Zweifel, ob C₃-symmetrische Rezeptoren in der chiralen Erkennung anwendbar sind, oder ob die entstehenden diastereomeren Komplexe vielleicht doch einen zu geringen Energieunterschied aufweisen, konnten Ahn und Mitarbeiter mit dem oxazolin-substituierten Benzol **12** beseitigen.^[73] Mit diesem Rezeptor konnten racemische Gemische α -chiraler primärer Organoammoniumionen mit ee-Werten bis 99% getrennt werden.

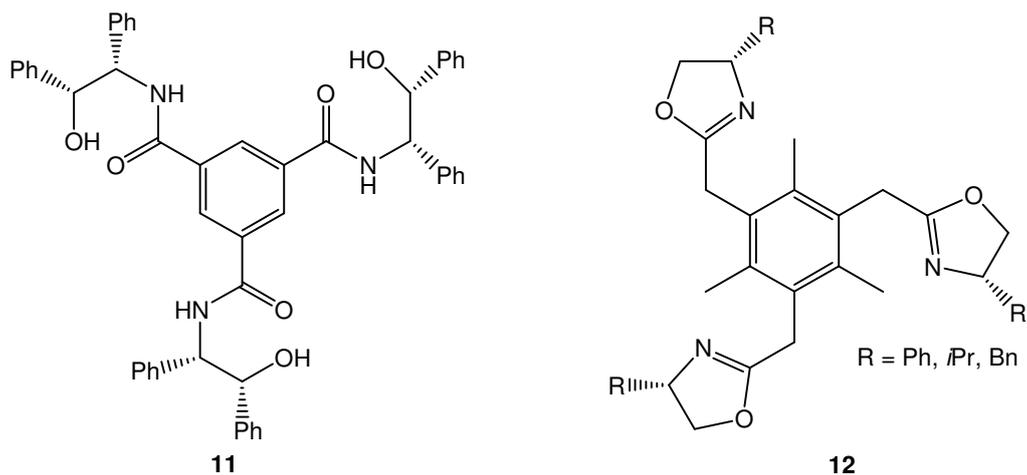


Abbildung 9: Benzolbasierte tripodale Liganden, die Anwendung in der Katalyse (**11**) und in der chiralen Erkennung (**12**) finden.

1,3,5-trisubstituierte Benzole wie 1,3,5-Benzoltricarbonsäure (Trimesinsäure) oder 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) eignen sich ebenfalls hervorragend zur Darstellung von Dendrimeren. Dendrimere sind dreidimensionale, verzweigte hochgeordnete Makromoleküle.^[81] Obwohl derartige Verbindungen schon lange bekannt sind, wurden die ersten Synthesen chiraler Derivate erst vor wenigen Jahren versucht.^[82] Die Chiralität kann dabei entweder im Kern, oder aber in den Verzweigungen liegen, die an den Kern angebracht werden. Von dieser Verbindungsklasse erhofft man sich Anwendungsmöglichkeiten in der asymmetrischen Katalyse, der chiralen Erkennung und der Enantiomerentrennung. Mit Trimesinsäure als Dendrimerkern kann man C_3 -symmetrische Makromoleküle herstellen, von welchen allerdings bis heute noch nicht all zu viele bekannt sind. In dem phloroglucinbasierten Dendrimer **13** wird Weinsäure als chirale Einheit verwendet (Abbildung 10, nur die nullte Dendrimerengeneration ist dargestellt). Das Trimesinsäurederivat **14** wurde mittels Sharpless-Dihydroxylierung synthetisiert.

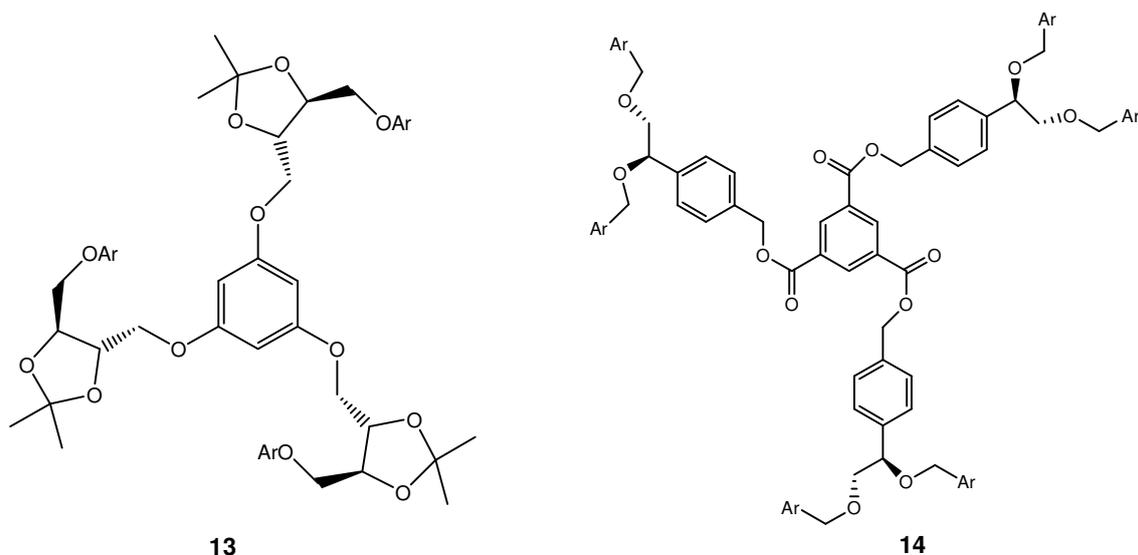


Abbildung 10: Benzolbasierte Dendrimere. Nur die nullte Dendrimerengeneration ist dargestellt.

Insgesamt finden sich also zahlreiche zyklische C_3 -symmetrische, wie z.B. 1,3,5-substituierte Benzole, als auch höhersymmetrische Template, wie das C_4 -symmetrische *t*Butylcalix[4]aren **9**, welche als Basis für PFC-Podandensysteme in Frage kommen. Einzige Voraussetzung ist das Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen, an welche das PFC angeknüpft werden kann.

1.3.3 Azyklische Grundstrukturen

Die Anzahl azyklischer tripodaler Liganden ist enorm groß, man kann jedoch gewisse Grundgerüste immer wieder finden.^[64, 83, 84] Es gibt aliphatische tentakelartige Grundstrukturen (Abbildung 11, **15**), tertiäre Amine (**16**) und Liganden mit verschiedenartigen Verzweigungsatomen wie P, PO, B, Si, As oder CH (**17**), von welchen die Podandenarme ausgehen. Betrachtet man nun noch die Variationsmöglichkeiten, die L als Ligand annehmen kann, so wird schnell deutlich, welche Fülle an Liganden dieser Art existieren.

1 Einleitung

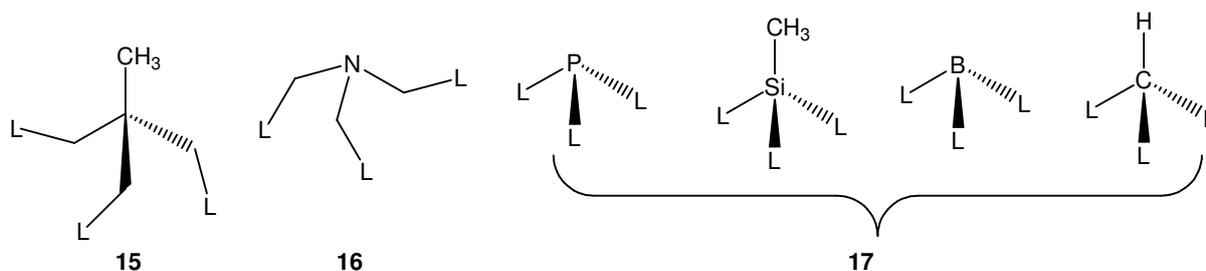


Abbildung 11: Häufig verwendete Grundgerüste für die Synthese azyklischer tripodaler Ligandensysteme (L = Ligand).

C_3 -symmetrische Tripod-Phosphane sind ausführlich untersucht worden^[85, 86]. Nach dem achiralen Triphos **18** wurden auch chirale Analoga synthetisiert (**19**), als auch Liganden, bei welchen das zentrale Kohlenstoffatom durch Heteroatome ausgetauscht wurde (**20**, Abbildung 12). Diese in ihren Bindungseigenschaften sehr vielseitigen Liganden bilden Komplexe mit Metallionen in diversen Oxidationsstufen.

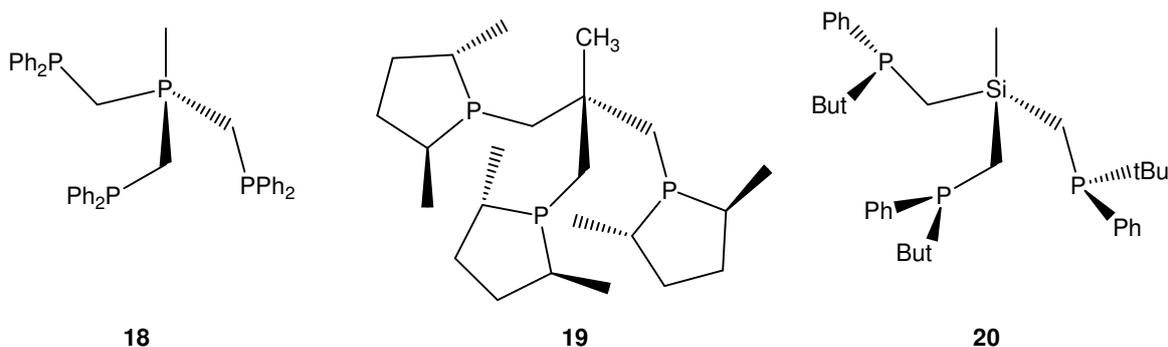


Abbildung 12: C_3 -symmetrische, tripodale Phosphanliganden.

In den letzten Jahren haben stickstoffhaltige Liganden wie Pyridinderivate die phosphorhaltigen in vielen Reaktionen ersetzt, hauptsächlich wegen ihrer einfachen Synthese und oftmals höheren Stabilität.^[87] Da jedoch Pyridinliganden den starken *trans*-Effekt, der für Phosphorliganden typisch ist, nicht zeigen, sind die Anwendungsgebiete teilweise unterschiedlich.^[88] Tris(2-pyridyl)methan (X = CH in Abbildung 13) und dessen Derivate sind eingehend untersucht worden.^[84]

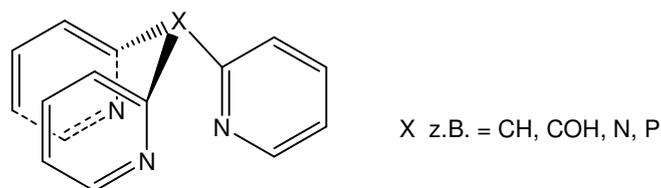


Abbildung 13: Tris(2-pyridyl)methan und einige Derivate.

1 Einleitung

Der Grund für ihre intensive Erforschung liegt darin, dass diese Liganden fähig sind, eine symmetrische Dreifachkoordination auszuführen, wodurch sie für eine tetraedrische Koordination geeignet sind. Diese Eigenschaft macht sie zu nützlichen Mimika bei der Erforschung enzymatischer Prozesse. Man fand heraus, dass tripodale *N*-Donorliganden als Modelle der in vielen zinkhaltigen Enzymen auftretenden Tris(histidin)-Bindungsstellen genutzt werden können.^[89] Allerdings findet nicht immer eine selektive Koordination nur über die Stickstoffatome statt. Das Tripyridylmethanol ($X = \text{COH}$ in Abbildung 13) zeigt vielseitige Koordinationseigenschaften, da es Metallionen entweder über *N,N,N* oder *N,N,O* komplexiert.

Ähnlich wie Tris(pyridyl)methanderivate sind Tris(pyrazolyl)hydroborate in der Organometallchemie und in Versuchen zur Nachahmung von biologischen Prozessen eingesetzt worden (Abbildung 14, links).^[90] Ähnliche Liganden mit Phosphor statt Bor als Zentralatom wurden durch Reaktion der Pyrazole mit Phosphoroxchlorid erhalten. Für ähnliche Anwendungen wurden Trisoxazolin-^[80] und Trisimidazolyliganden^[91] hergestellt und auf ihre Eignung als Modellliganden enzymatischer Prozesse untersucht.

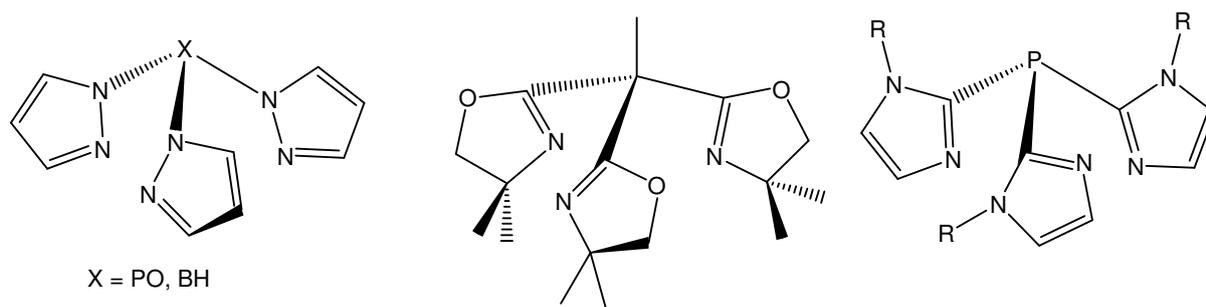
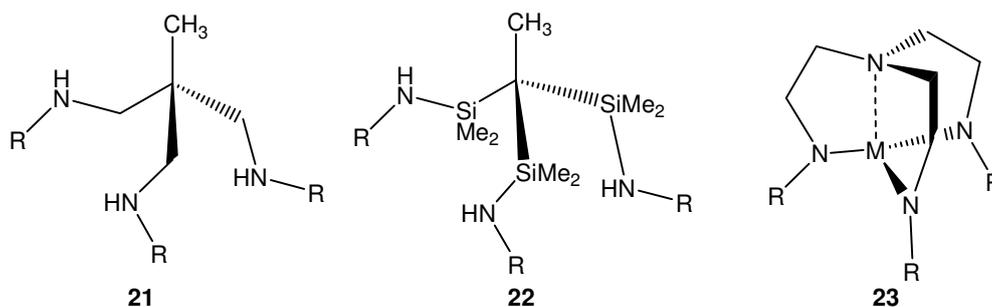


Abbildung 14: Beispiele für tripodale Trispyrazolyl- (links), Trisoxazolin- (Mitte) und Trisimidazolyliganden (rechts).

Neben aromatischen Aminen wie Pyridin wurden auch zahlreiche aliphatische mehrzählige Amine als Liganden synthetisiert und ihre entsprechenden Metallkomplexe untersucht.^[92] Statt des reinen Kohlenstoffgerüsts, wie es bei **21** und **22** (Abbildung 15) vorhanden ist, kann das zentrale Kohlenstoffatom auch durch Silizium ersetzt werden. Diese Liganden können dann größere Metallionen komplexieren als die nur auf Kohlenstoff basierenden.

Abbildung 15: Aliphatische, C_3 -symmetrische tripodale Liganden.

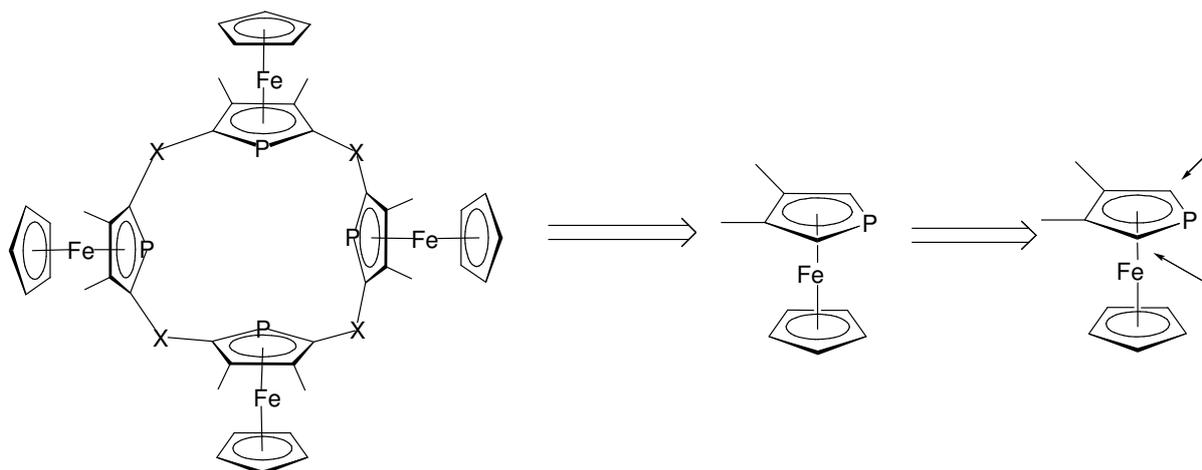
Vierzählige Trisamidoaminkomplexe wie **23** sind Gegenstand beträchtlichen Interesses.^[83, 93] Die Eigenschaften ihrer Komplexe hängen von der Natur des Substituenten R ab und vom Ausmaß, in dem das Brückenkopf-Stickstoffatom an der Komplexbildung beteiligt ist. Diese Liganden können einfach und z. T. in großem Maßstab aus dem preiswerten Tris(2-aminoethyl)amin (tren) hergestellt werden. R ist meist ein sterisch anspruchsvoller Substituent, wie z.B. SiMe_3 oder Pentafluorophenyl. Triamidoaminliganden $[(\text{RNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$ können zahlreiche Übergangsmetalle und auch Hauptgruppenmetalle in der Oxidationsstufe 3^+ oder höher komplexieren. Die tetradentaten Trisamidoaminkomplexe sind sowohl mit den Komplexen des neutralen tren-Liganden verwandt als auch mit denen anderer C_3 -symmetrischer neutraler oder monoanionischer Liganden wie Trispyrazolylborat^[94] oder $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ^[95], die schon seit Jahren als Liganden Anwendung finden. Chirale, vierzählige Tripodamine können wahrscheinlich leicht durch Stickstoffalkylierung mit chiralen Elektrophilen hergestellt werden, jedoch wird von solchen Liganden angenommen, dass sie eine ungenügende Stereokontrolle in katalytischen Reaktionen ausüben, da ihre Konformation vermutlich flexibel ist,^[64] aber gesichert ist diese Behauptung nicht.

Auch unter den azyklischen Grundstrukturen finden sich zahlreiche Möglichkeiten, um einen Pfc-haltigen, multidentaten π -Akzeptorliganden herzustellen. Voraussetzung ist auch hier das Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen für die Verknüpfung des Pfc mit dem Templat. Das tren stellt aufgrund seiner guten Verfügbarkeit, Stabilität und Aminfunktionalisierung, welche viele Möglichkeiten für eine chemische Anknüpfung bietet, ein ideales Basismolekül für die Podandensynthese dar.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Makrozyklus herzustellen, der Phosphaferrocen (PFc) Einheiten enthält. Wie schon in Kap. 1.2.2 erwähnt, gibt es nur sehr wenige phosphorhaltige Makrozyklen, obwohl sie interessante komplexchemische Eigenschaften besitzen. Insbesondere Liganden mit sp^2 -hybridisiertem Phosphor sind aufgrund ihrer geringen σ -Donor aber guten π -Akzeptorfähigkeit hochinteressante, dem CO ähnliche Ligandensysteme. Die Einbindung des guten π -Akzeptors PFc in makrozyklische Strukturen würde eine neue Ligandenklasse begründen, die im Gegensatz zu klassischen Kryptanden und Koronanden mit O-, N- oder S-Donoren eher niedervalente Übergangsmetalle oder sogar solche in negativen Oxidationsstufen komplexieren könnten. Der phosphininbasierte Makrozyklus von Mathey und Mitarbeitern (Abbildung 5, Kap. 1.2.2) bewies dies durch Komplexbildung von Au(I) und Au(0).^[62] Vorteil eines Systems mit PFc besteht in der Stereochemie: Da monosubstituiertes PFc eine planare Chiralität aufweist, und sich 2-Formyl-3,4-dimethyl-PFc über eine Racematspaltung enantiomerenrein darstellen lässt,^[96] könnte man auch enantiomerenreine Makrozyklen herstellen, die potentielle Anwendungen in der asymmetrischen Katalyse oder in der chiralen Erkennung fänden.

Die Darstellung PFc-haltiger Makrozyklen ist auf mehreren Wegen möglich. Wie in Schema 23 dargestellt führt der retrosynthetische Ansatz in jedem Fall über ein 2,5-disubstituiertes PFc. Die Natur der Brücken X bleibt dabei erst einmal undefiniert, denkbar wären z.B. Siloxyl, Stickstoff oder Kohlenstoffbrücken.



Schema 23: Retrosynthetischer Ansatz für einen PFC-haltigen Makrozyklus.

Die 2,5-Difunktionalisierung des PFC ist auf mehrere Weisen denkbar. Zuerst soll das 3,4-Dimethyl-PFC durch eine zweifache Funktionalisierung wie Formylierung oder Acylierung in beiden α -Positionen zum Phosphor substituiert werden. Wie bereits in Kap. 1.1.3 erwähnt, gelang Roberts und Wells die Zweifachacylierung nicht.^[43] Ob dies auch für die Formylierung gültig ist, und ob sich vielleicht Derivate des PFC, die Substituenten mit einem geringeren negativen induktiven Effekt tragen bereitwilliger substituieren lassen, soll hier herausgefunden werden.

Die zweite Möglichkeit besteht in der Synthese eines 2,5-difunktionalisierten Phospholidanions, welches anschließend an $[\text{CpFe}]^+$ zum entsprechenden PFC koordiniert werden könnte. Als mögliche Synthesen für die Phospholidsynthons bieten sich die in Kap. 1.1.1 genannten bekannten Darstellungsmethoden. Die Kupplung zweier Alkine mit Zirkonocendichlorid als Vermittler (Schema 4) stellt allerdings nur eine sinnvolle Methode dar, solange die Reaktion regioselektiv verläuft. Eine statistische Verteilung der Verknüpfungspunkte am Phospholring würde dazu führen, dass das P-Atom nicht ins Innere des Makrozyklus gerichtet ist, so dass eine gezielte Komplexierung schwierig würde. Eine regioselektive Zyklisierung kann allerdings mit 1-Trimethylsilyl-1-propin erreicht werden,^[32, 97] und da die anschließende Insertion von CO_2 zum entsprechenden Bistrimethylsilylester bzw. zur Biscarbonsäure führt (Schema 15, Kap. 1.1.3),^[45] könnte durch eine anschließende Komplexierung an $[\text{CpFe}]^+$ das gewünschte PFC erhalten werden. Ebenso könnten andere [1,5]-Umlagerungen am Phospholidanion gezielt für eine Funktionalisierung genutzt werden. Mathey und Mitarbeiter stellten auf diesem Wege 2,5-Diacyl- und Diethoxycarbonyl-Phospholide her, über deren Komplexierung an $[\text{CpFe}]^+$ bisher nicht berichtet wurde. Die Reproduzierbarkeit dieser Synthese und die anschließende Komplexierung an geeignete Metallfragmente soll auch in dieser Arbeit durchgeführt werden.

Eine zweite anwendbare Phospholsynthese ist die Cyclisierung von Bisacetylenen mit Phenylphosphan, die schon erfolgreich von Ogasawara und Mitarbeitern angewendet wurde (Schema 17, Kap 1.1.3).^[29, 30] Als Ausgangssubstanz können diverse 1-funktionalisierte Alkine verwendet werden, die sich oxidativ zu den Bisacetylenen koppeln lassen und tolerant gegenüber den folgenden Reaktionsbedingungen sind (Zugabe PhPH_2 und $n\text{BuLi}$). Die McCormack-Reaktion (Schema 3 Kap. 1.1.1) scheint keine sinnvolle Alternative für das gewünschte Ziel zu sein, da mit dieser Reaktion bisher nur eine begrenzte Anzahl von Phospholen hergestellt wurde, wobei sich die funktionellen Gruppen auf Estergruppen in der 3-Position beschränkten.^[98, 99] Diese Synthese ist eher für die Herstellung von 1,2,5-Tri- oder 1,2,3,4,5-Pentaphenylphospholen geeignet.

Eine zweite Möglichkeit PFc-haltige Makrozyklen herzustellen, besteht in der Anbindung von PFc an makrozyklische Grundgerüste. Vorteil dieser Methode ist, dass eine 2,5-Difunktionalisierung des PFc nicht notwendig ist, da das Vorhandensein einer funktionellen Gruppe für die Verknüpfungsreaktion ausreicht. Als mögliches Templat bietet sich das *p*-*t*Butylcalix[4]aren an, welches bereits funktionelle Gruppen enthält und, wie bereits von Matt und Mitarbeitern gezeigt,^[78] eine gute Basis für die Ligandanbindung darstellt. In ähnlicher Weise, nämlich über Etherbrücken, könnte auch PFc in dieses Templat eingeführt werden und man würde einen flexiblen, makrozyklischen multidentaten π -Akzeptorliganden erhalten, der bei Verwendung des enantiomerenreinen PFc-Aldehyds für die asymmetrische Katalyse wertvoll sein könnte.

Weiterführend können statt makrozyklischer auch einfachere zyklische Grundstrukturen, wie z. B. Benzol verwendet werden. Da das Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen im Templatmolekül Voraussetzung ist, bieten sich hier v. a. 1,3,5-substituierte Benzole wie z. B. 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) oder 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid (Trimesoylchlorid) an. Im Gegensatz zum *p*-*t*Butylcalix[4]aren besitzen diese Template eine dreizählige Achse, was sie wiederum für die asymmetrische Katalyse besonders interessant macht. Solche Liganden weisen schon eher eine podandenartige als eine zyklische Struktur auf, da das zyklische Grundgerüst recht klein ist. Eine ähnliche Struktur würde demzufolge auch ein azyklisches Templat liefern, z. B. Tris-(2-aminoethyl)amin (tren). Dieses als Ligand bereits ausgiebig untersuchte Molekül^[100] besitzt drei Aminogruppen für die Verknüpfungsreaktion mit PFc und ebenfalls eine dreizählige Achse. Ein solcher Ligand wäre koordinationschemisch betrachtet äußerst interessant, da er neben den π -Akzeptoratomen ($\text{sp}^2\text{-P}$) auch σ -Donoratome (N) enthielte. Zusätzlich bietet die Synthese PFc-haltiger Podanden die Möglichkeit, die planare Chiralität von monosubstituierten PFc auszunutzen.

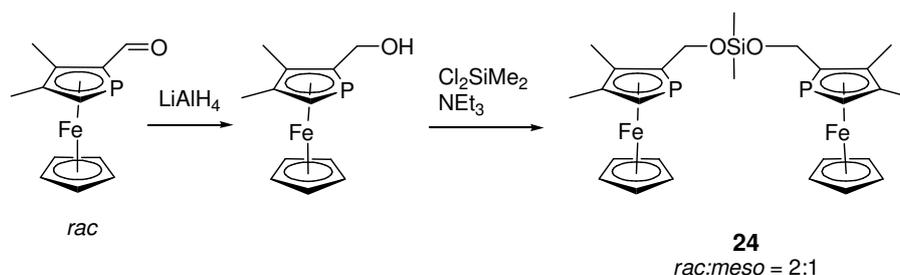
3 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil dieser Arbeit gliedert sich in drei Abschnitte: Im ersten wird über Versuche zur Verbrückung zweier PFc-Einheiten berichtet, die so oder ähnlich auch für den Ringschluss des Makrozyklus möglich wären, im zweiten werden die Versuche zur 2,5-Difunktionalisierung des PFc erläutert, während im dritten über die mehrfache Anbindung von PFc an unterschiedliche Template berichtet wird.

3.1 Modellversuch zur Verbrückung zweier PFc-Einheiten

Wie schon in Kap. 2 erwähnt, gibt es mehrere Möglichkeiten, funktionalisierte PFc-Einheiten in Makrozyklen miteinander zu verknüpfen. Eine Verbindung über Siloxylbrücken liegt nahe, da eine bevorzugte Funktionalisierung des PFc in der Formylierung liegt. Reduktion und anschließende Umsetzung mit Cl_2SiMe_2 könnte die PFc-Einheiten zum gewünschten Zyklus verbinden. Bevor also das Problem der Difunktionalisierung angegangen wird, soll in einem Modellversuch geklärt werden, ob die Verknüpfung zweier PFc-Einheiten mit Cl_2SiMe_2 möglich ist.

Hierzu wurde zuerst eine Vilsmeier-Formylierung am PFc durchgeführt und der erhaltene PFc-Aldehyd anschließend mit LiAlH_4 zum PFc-Alkohol reduziert.^[39] Zum Schluss wurden zwei Äquivalente des 2-Hydroxymethyl-PFc mit einer Base und Cl_2SiMe_2 in siedendem THF in 60 prozentiger Ausbeute zu **24** (Schema 24) umgesetzt, einem zweizähligen Liganden, dessen *rac* und *meso*-Form in einem Verhältnis von 2:1 entstehen. Dementsprechend sind im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei klar voneinander getrennte Signale zu sehen, die mit -74.2 und -74.3 ppm im typischen Bereich für unkoordinierte PFc-Liganden liegen.



Schema 24: Synthese eines zweizähligen Phosphaferrocenliganden mittels Siloxylverbrückung.

Die Struktur des *rac*-Isomers von **24** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse analysiert werden (Abbildung 16). Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit beiden Enantiomeren in der asymmetrischen Einheit ($Z = 4$). Die Bindungslängen und -winkel liegen in den für PFC-Derivate typischen Bereichen (Tabelle 1).

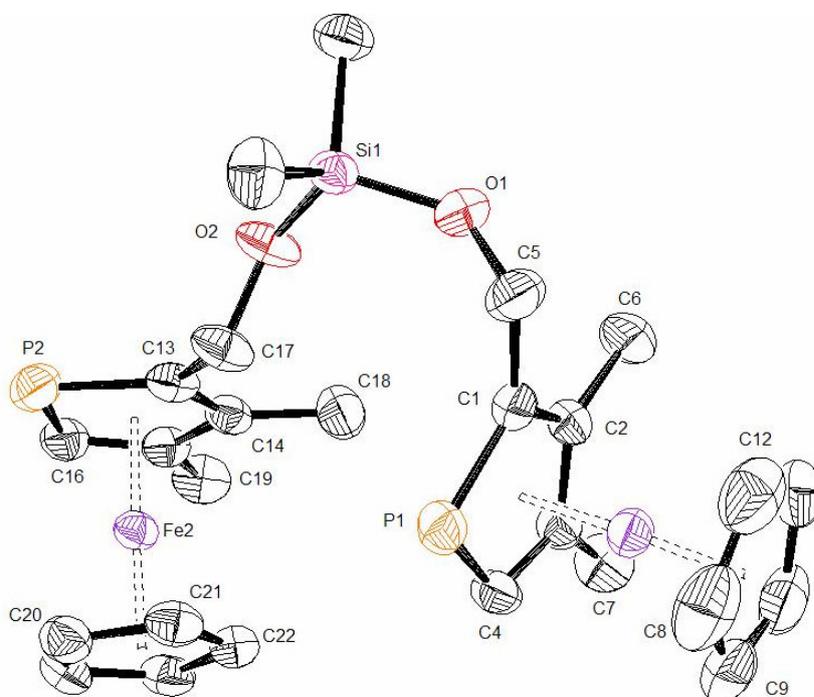


Abbildung 16: Kristallstruktur des bidentaten PFC-Liganden *rac*-**24**.

Die Eignung von **24** als Ligand wurde gleichfalls getestet. Bei der Umsetzung von **24** mit $W(CO)_5 \cdot THF$ bei RT ist im ^{31}P -NMR eine Tieffeldverschiebung nach -48.3 ppm zu beobachten, was auf eine Koordination hinweist. Da das W-Isotop mit der Massenzahl 183 und der relativen Häufigkeit von 14.3% einen spin von $\frac{1}{2}$ besitzt, sind außerdem Wolfram-Satelliten mit $J_{WP} = 250$ Hz zu sehen. Zusätzlich sind noch Signale für unkoordinierten Phosphor bei -74.2 ppm zu erkennen. Bei der Umsetzung von *rac*-**24** mit $[Cp^*RuCl]_4$ bei Raumtemperatur findet ebenfalls eine Komplexbildung statt. Man erkennt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts für die beiden nicht äquiva-

3 Ergebnisse und Diskussion

sprechenden Mo-C Bindungen *trans* zu einem CO-Liganden (2.010 Å und 2.019 Å, Tabelle 2). Dies zeigt, dass Pfc trotz seiner guten π -Akzeptorfähigkeit im Vergleich zu CO ein besserer σ -Donor ist, was zu einer besseren Rückbindung in *trans*-Position zum Phosphor führt und somit zu einer Verkleinerung des Mo-C-Abstandes. Die geometrischen Veränderungen innerhalb des Liganden infolge der Koordination sind klein; ein typisches Beispiel ist die Vergrößerung des C-P-C-Winkels im Phosphol von 88.3° auf 90.2° (Tabelle 1).

Versuche zur Funktionalisierung von **24** in der zweiten α -Position mittels der Vilsmeier-Formylierung gelangen nicht. Aufgrund der sauren Reaktionsbedingungen trat Hydrolyse ein und das 2-Hydroxymethyl-Pfc wurde zurückgebildet.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) von **24** und *rac*-**24**·[Mo(CO)₄]

	24	<i>rac</i> -[Mo(CO) ₄]
P1-C4	1.753	1.737
P1-C1	1.775	1.765
P2-C16	1.766	1.756
P2-C13	1.778	1.758
C1-C2	1.410	1.420
C3-C4	1.402	1.416
C2-C3	1.414	1.319
C13-C14	1.412	1.435
C15-C16	1.406	1.396
C14-C15	1.420	1.423
Si1-O1	1.622	1.629
Si1-O2	1.631	1.632
C4-P1-C1	88.35	90.20
C16-P2-C13	88.17	90.20
C2-C1-C5	123.30	124.40
C14-C13-C17	123.60	122.70
O1-Si1-O2	112.89	109.13

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für *rac*-**24**·[Mo(CO)₄]

Mo1-P1	2.494	Mo1-P2	2.519
Mo1-C27	1.989	Mo1-C28	1.959
Mo1-C30	2.010	Mo1-C29	2.019
O3-C27	1.174	O4-C28	1.167
O5-C29	1.152	O6-C30	1.151
C30-Mo1-C29	178.90	C27-Mo1-P1	174.60
C28-Mo1-P2	177.90	P1-Mo1-P2	92.93

Durch Racematspaltung des Formyl-PFc ließe sich **24** auch gezielt in enantiomerenreiner Form darstellen. Es wäre somit ein potentieller Ligand für die asymmetrische Katalyse.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Siloxylverbrückung zweier Hydroxymethyl-PFc einfach und in guten Ausbeuten funktioniert. Voraussetzung für ihre Anwendung zum Aufbau von Makrozyklen ist allerdings eine erfolgreiche Bisformylierung oder -acylierung, worüber im folgenden Kapitel berichtet werden soll.

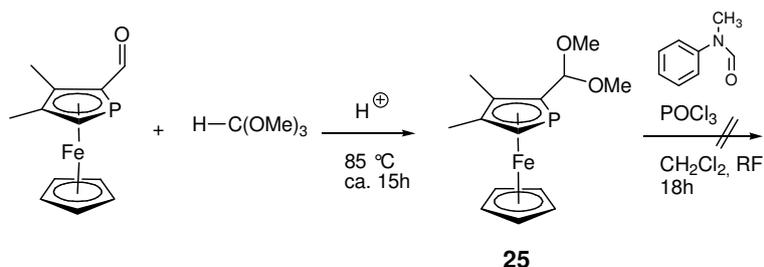
3.2 Synthese 2,5-difunktionalisierter Phosphaferrocene

Wie schon in der Zielsetzung erwähnt, gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze um zu 2,5-difunktionalisierten PFc zu gelangen. Der erste und nächstliegende Weg besteht in der doppelten Funktionalisierung des PFc, worauf in Kap. 3.2.1 eingegangen wird. Die zweite Methode besteht in der Synthese 2,5-difunktionalisierter Phospholidanionen, welche auf unterschiedliche Weise durchführbar ist, und in der anschließenden Koordination dieser Anionen an $[\text{CpFe}]^+$ -Fragmente. Dies wird in den Kapiteln 3.2.2, 3.2.3 und 3.2.4 erläutert.

3.2.1 Formylierung und Acylierung am Phosphaferrocen

Für die Funktionalisierung des PFc kommt v. a. die elektrophile aromatische Substitution und darunter wiederum in erster Linie die Vilsmeier-Formylierung sowie die Friedel-Crafts-Acylierung in Frage.^[39] Versuche zur Diacylierung wurden bereits in den 1980er Jahren von Roberts und Wells veröffentlicht,^[43] während über die analogen Versuche zur Formylierung bisher nichts publiziert wurde. Experimente, die im Arbeitskreis Ganter durchgeführt wurden belegen aber die nahe liegende Vermutung, dass auch die Formylierung an PFc nur einmal durchführbar ist. Die geringe Bereitwilligkeit des PFc, ein zweites Mal mit dem Elektrophil zu reagieren, liegt wahrscheinlich in dem starken -I- und -M-Effekt der Substituenten. Eine mögliche Alternative bestünde also darin, das bereits einmal substituierte PFc mit einer geeigneten, d. h. weniger elektronenziehenden, Schutzgruppe zu versehen und dann erneut einer elektrophilen aromatischen Substitution zu unterziehen. Diese Strategie wurde für das racemische 2-Formyl-3,4-Dimethyl-PFc durchgeführt, indem die Formylgruppe als Acetal geschützt wurde (**25** in Schema 25). Das PFc-Acetal zersetzte sich allerdings unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der Formylierung (*N*-Methylformanilid und Phosphorylchlorid, 40 °C für 24h).

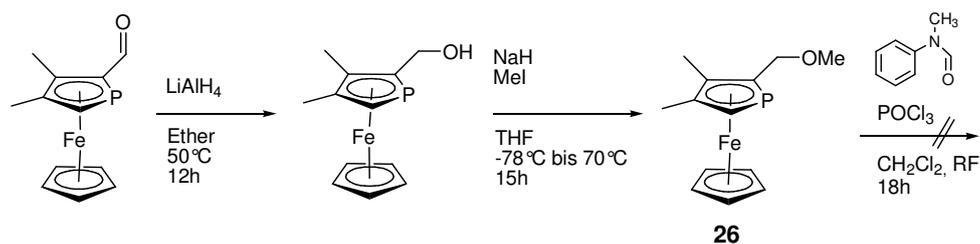
3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 25: Schützen des Formyl-PFc als Acetal **25** und der Versuch einer anschließenden Zweitformylierung.

Die saure Aufarbeitung des Reaktionsgemisches liefert das Formyl-PFc in geringen Mengen wieder zurück, der größte Teil des eingesetzten Eduktes hat sich allerdings zersetzt.

Die Acetalschutzgruppe scheint den recht harten und sauren Bedingungen der Reaktion nicht standgehalten zu haben. Daher schien es ratsam, eine säurestabile Schutzgruppe zu wählen, die etwas beständiger ist. Hierbei fiel die Wahl auf die Methyloxymethylen- und Benzyloxymethylengruppe,^[107] welche zusätzlich den Vorteil bieten, dass ihre Abspaltung mit LiAlH_4 erfolgt, welches im Falle einer erfolgreichen Zweitformylierung gleichzeitig dazu dienen könnte, die zweite Formylgruppe zum Alkohol zu reduzieren. Es würden zwei Alkoholgruppen in 2,5-Stellung resultieren, welche sich gut für eine Verbrückung mit Cl_2SiMe_2 eignen. Zur Einführung der gewünschten Schutzgruppen muss das Formyl-PFc erst zum Alkohol reduziert und anschließend mit Benzylchlorid bzw. Methyljodid umgesetzt werden. Während die Einführung des Benzylrestes erfolglos blieb, konnte das Methyloxymethylen-PFc **26** erfolgreich synthetisiert werden. Allerdings zersetzte sich auch diese Substanz beim Versuch der Zweitformylierung (Schema 26).

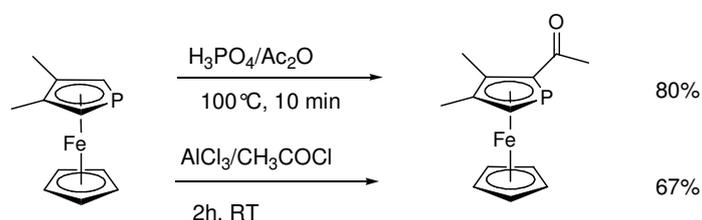


Schema 26: Synthese des Methyloxymethylen-PFc und der Versuch einer anschließenden Vilsmeier-Formylierung.

Sowohl Variation der Reaktionstemperatur (-20, 0, 35 und 70 °C) als auch die Verwendung eines weniger reaktiven Elektrophils (*N,N*-Dimethylformamid statt *N*-Methylformanilid) führten nicht zum gewünschten Ergebnis, es fand weiterhin Zersetzung statt. Die Einführung von Schutzgruppen in Formyl-PFc zum Erreichen einer Zweitsubstitution hat sich somit als erfolglose Strategie erwiesen.

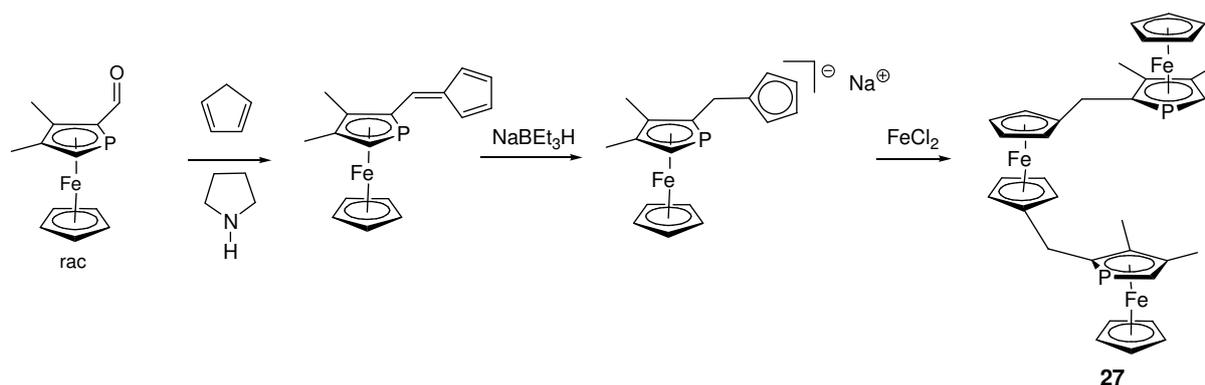
3 Ergebnisse und Diskussion

Neben Formylierungsversuchen wurden auch Friedel-Crafts-Acylierungen an **26** durchgeführt. Es gibt mehrere Möglichkeiten, das Acyliumelektrophil zu erzeugen,^[108] wovon zwei ausgewählt wurden. Erstere, bei welcher das Elektrophil mit Phosphorsäure und Essigsäureanhydrid erzeugt wird, ist eine recht milde Methode; Mit ihr kann in guten Ausbeuten Acetylferrocen erhalten werden, ohne dass eine Zweitacylierung stattfindet.^[109] Bei der anderen Variante verwendet man Essigsäurechlorid und AlCl_3 . Diese Reaktion ist bereits am PFc durchgeführt worden, allerdings mit schlechten Ausbeuten von nur 17%.^[110] Roberts und Wells führten ihre Versuche zur Zweitacylierung ebenfalls mit dieser Methode durch.^[43] In einem Modellversuch wurde die Eignung dieser Bedingungen für das PFc überprüft, bevor dieselben Versuche mit **26** durchgeführt wurden (Schema 27). Die Acylierungen am einfachen PFc verlaufen mit guten Ausbeuten, wohingegen die Zweitsubstitution an **26** erfolglos blieb. Es findet wieder größtenteils Zersetzung statt.



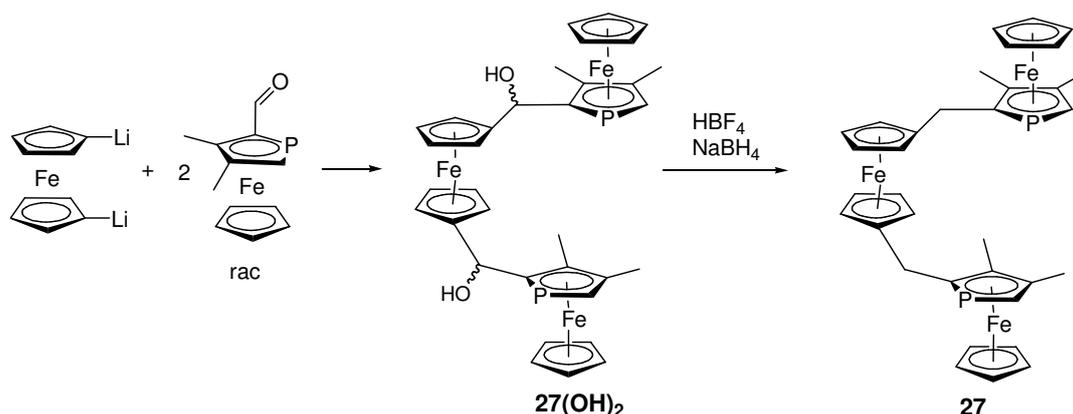
Schema 27: Friedel-Crafts-Acylierung von PFc mit zwei unterschiedlichen Methoden.

In weiteren Experimenten wurde statt des geschützten Formyl-PFc ein gemischtes Fc-PFc-Derivat verwendet. Die Verbindung **27** wurde 1999 von Ganter *et al.* erstmals vorgestellt und ist in guten Ausbeuten über eine Knoevenagel-Reaktion mit anschließender Reduktion und Koordination an FeCl_2 erhältlich (Schema 28, nur das *meso*-Isomer ist dargestellt).^[101] Verbindung **27** hat den Vorteil, dass sie schon eine halbzyklisch Struktur aufweist. Wenn es also gelänge, die PFc-Enden zu funktionalisieren, könnte leicht ein Ringschluss, z. B. mit Dilithioferrocen, erfolgen. Die Zweitsubstitution am PFc sollte in diesem Fall aus elektronischer Sicht möglich sein, da der Methylene-Fc-Substituent keinen $-\text{I}$ -Effekt ausübt, der die Reaktivität herabsetzt.



Schema 28: Darstellung eines zweizähligen, gemischten Fc-PFc-Liganden. Es entsteht ein *rac/meso* Gemisch, nur das *meso*-Isomer ist dargestellt.

In einem ersten Schritt wurde eine neue Synthese für **27** entwickelt, in welcher gleichzeitig überprüft wurde, ob Formyl-PFc bereitwillig mit Dilithioferrocen reagiert, wie es auch für die Ringschlussreaktion geplant ist (Schema 29).



Schema 29: Neu entwickelte Synthese des Liganden **27**.

Die neue Synthese besteht in der Umsetzung von ebenfalls racemischem Formyl-PFc mit Dilithioferrocen zu **27·(OH)₂** und der anschließenden Reduktion der Hydroxylgruppen. Im ersten Schritt können $2^4 = 16$ mögliche Konfigurationsisomere entstehen, da zusätzlich zur planaren Chiralität des PFc zwei Chiralitätszentren am Hydroxyl-C-Atom entstehen. Diese entfallen aber durch die anschließende Reduktion wieder, so dass schließlich nur zwei Diastereomere entstehen: eine racemische und eine mesomere Form. Bezüglich der Reduktion wurden verschiedene Varianten ausprobiert, die Kombination Trifluoressigsäure/Natriumborhydrid^[111] blieb ohne Ergebnis, die Reduktion mit dem System PdCl₂/NaBH₄ nach Satoh *et al.*^[112] ergab Ausbeuten von ca. 24%. Erst die Methode mit HBF₄ und NaBH₄^[113] lieferte gute Ausbeuten von knapp 70%.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die anschließenden Formylierungs- und Acylierungsversuche verliefen nur wenig zufrieden stellend. Bei ersterer war das Edukt nach 15h Reaktionszeit nur zu 8% und nach drei Tagen zu 24% umgesetzt. Es entstand ein Produkt, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -52 ppm erschien, also ähnlich dem Formyl-PFc (-58 ppm). Zusätzlich sieht man ein Signal bei -77 ppm, welches von einem unformylierten Phospholring stammt. Im ^1H -NMR sieht man deutlich das Signal des Formyl-Protons bei einer charakteristischen Tieffeldverschiebung von 9.9 ppm mit einer Dublettaufspaltung wegen der $^3\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplung. Dies spricht also für eine Formylierung, analog der Verschiebung im ^{31}P -NMR. Im ^1H -NMR-Spektrum ist desweiteren deutlich noch das α -H des Phospholringes zu sehen mit der charakteristischen $^2\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplung von 36 Hz. Die Formylierung hat also nur einmal stattgefunden. Die einfache Formylierung des *rac/meso*-Gemisches von **27** ergibt zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare. Der Signalsatz der unformylierten Einheit ist quasi identisch mit dem Edukt-spektrum, für die formylierte Hälfte des Produktes kommt noch ein fast identischer Signalsatz hinzu, der etwas tieffeldverschoben ist und bei welchem das α -H fehlt und statt dessen das Formyl-H erscheint. Aus den Reaktionsergebnissen kann geschlossen werden, dass die Formylierung zwar teilweise stattgefunden hat, jedoch in äußerst schlechten Ausbeuten und unter recht harschen Reaktionsbedingungen. Unter diesen Umständen eine komplette Formylierung von **27** zu erreichen, ist daher unwahrscheinlich.

Die Acylierung mittels Acetanhydrid/ H_3PO_4 ergab keinen Umsatz, wohingegen die Reaktion mit $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{AlCl}_3$ bei RT in 24h das Edukt zu knapp 40% zu einem Produkt umsetzte, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale bei ca. -50 ppm aufwies, also in einem ähnlichen Bereich, in dem das Signal des Acyl-PFc zu finden ist (-55 ppm). Zusätzlich sind auch zwei Signale bei -77 ppm zu sehen, welche auf unacylierte Phosphol-Ringe hinweisen. Dies kann durch das ^1H -Spektrum bestätigt werden, wo wiederum die charakteristische $^2\text{J}_{\text{HP}}$ -Kopplung des α -H von 36 Hz zu sehen ist. Nach der säulenchromatographischen Reinigung des Produktes liegt der integrale Anteil der Signale für die acylierten Ringe bei ca. 70%, was auf eine mehrfache Funktionalisierung hinweist, wohingegen die Signale in diesem Bereich bei der Formylierung nur einen Anteil von ca. 50% ausmachen. Dies macht die Acylierung, auch in Anbetracht ihres besseren Umsatzes im Vergleich zur Formylierung zur attraktiveren Funktionalisierungsmethode. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und verlängerte Reaktionszeiten ließen sich der Umsatz und die Ausbeute an doppelt acyliertem Produkt eventuell steigern.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Funktionalisierung von Phenyl-PFc. Wie Roberts und Wells zeigten, kann 2,5-Diphenyl-PFc an zwei unterschiedlichen Stellen acyliert werden: am unteren Cp-Ring oder an einem der beiden Phenylringe (s. Schema 13, Kap. 1.1.3). In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde versucht, das 2-Phenyl-PFc

sowohl zu formylieren als auch zu lithiiieren. Beide Funktionalisierungsversuche misslangen jedoch.

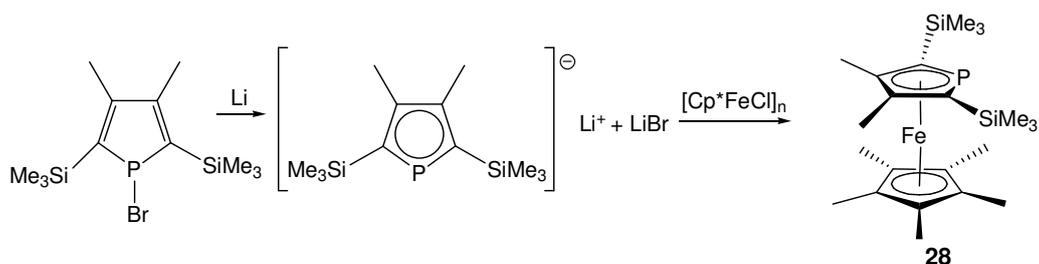
Insgesamt scheint die Methode der Zweitsubstitution am bereits einfach substituierten PFc nicht ohne weiteres möglich zu sein. Das einzige Substrat, welches sich nicht zersetzte und den Reaktionsbedingungen standhielt, ist **27**. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte man die Ausbeute der Acylierung eventuell noch steigern.

Die erste Annahme, dass elektronische Gründe die Hauptursache seien, kann nicht der alleinige Grund sein, da die Substituenten in **27** wie auch im Phenyl-PF keinen -I-Effekt bewirken. Es könnte also auch sein, dass eine zweite funktionelle Gruppe aus sterischen Gründen nicht eingeführt werden kann.

3.2.2 2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Zirkonocenvermittelte Zyklisierung von Propinen

Da die im letzten Abschnitt beschriebene Difunktionalisierung des PFc erfolglos blieb, musste ein neues synthetisches Konzept ausgearbeitet werden. Die gezielte Synthese 2,5-difunktionalisierter Phosphole und ihre anschließende Koordination an [CpFe]-Fragmente, stellt eine viel versprechende Methode dar. Eine mögliche Synthese ist die zirkonocenvermittelte Alkinkupplung: Mit 1-Trimethylsilylpropin entsteht regioselektiv das 2,5-disubstituierte Zirkonacyclopentadien in guten Ausbeuten, welches leicht mit PBr₃ zum Phosphol umgesetzt werden kann (s. Schema 5, Kap 1.1.1).^[32, 97, 114, 115] Nach der Reduktion mit elementarem Lithium kann das Phospholidanion an geeignete Cp-Metallfragmente koordiniert werden. In Anlehnung an Roberts *et al.*^[11] wurde zuerst [Cp(η⁶-Mesitylen)Fe]PF₆ verwendet, was aber zu keinem Ergebnis führte. Eine Alternative besteht in der Umsetzung mit [Cp*FeCl], welches *in situ* aus FeCl₂ und Cp*Li erzeugt wird,^[116] welche tatsächlich das entsprechende PFc **28** in guten Ausbeuten liefert (Schema 30). Nach Umkristallisation aus heißem Methanol erhält man das Produkt in Form tiefroter Kristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind (Abbildung 18), mit Spuren gelber Verunreinigungen von Decamethylferrocen.

3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 30: Synthese eines 2,5-disubstituierten PFc **28** über die zirconocenvermittelte Phospholsynthese.

Komplex **28** stellt eine typische sandwichartige Verbindung dar, bei welcher der fast planare Phospholyring parallel zum Cp*-Ring liegt. Die Abstände zwischen dem Eisen und dem Phospholyrcentroid Ct1 auf der einen (1.668 Å), und dem Cp*-Centroid Ct2 auf der anderen Seite (1.690 Å) sind ähnlich. Der C1-P1-C4 Winkel beträgt, wie häufig bei Phosphametalloenen, nahezu 90° (91.4°). Der große sterische Anspruch der TMS-Gruppen äußert sich in den Fe1-Ct1-Si Winkeln (95.7° und 96.8°), welche vom Idealwert von 90° signifikant abweichen. Die Abweichung im Falle der Methylgruppen in 3,4-Stellung ist sehr viel geringer (90.9° und 91.1°). Insgesamt gibt es nur geringe Differenzen im Vergleich zu verwandten Strukturen mit *t*Bu- anstatt TMS-Gruppen [(Cp*M(2,5-*t*Bu₂)C₄H₂P); M = Fe,^[117] Ru^[14]].

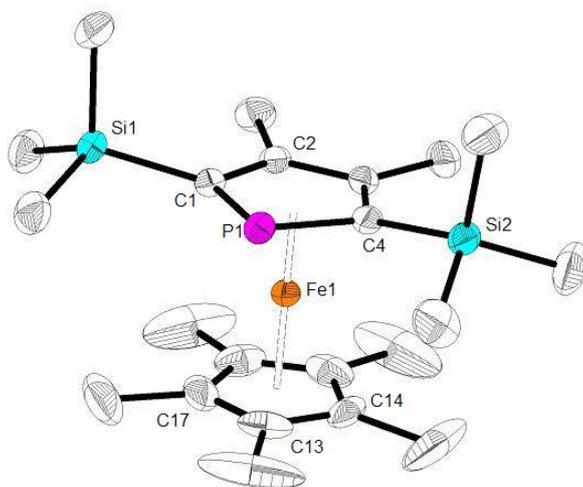


Abbildung 18: Struktur von **28** (relevante Bindungslängen und –winkel (s. Tabelle 3).

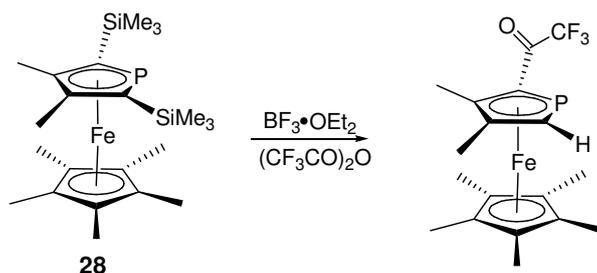
Ein ähnliches Molekül mit Alkinyldimethylsilyl-Substituenten wurde von Mathey und Mitarbeitern über die Koordination an [CpFe(η^6 -C₉H₁₂)] [PF₆] hergestellt (s. Schema 16, Kap. 1.1.3).^[32]

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für **28** im Vergleich mit dem verwandten [(Cp*Fe(2,5-*t*Bu₂)C₄H₂P)]^[117]

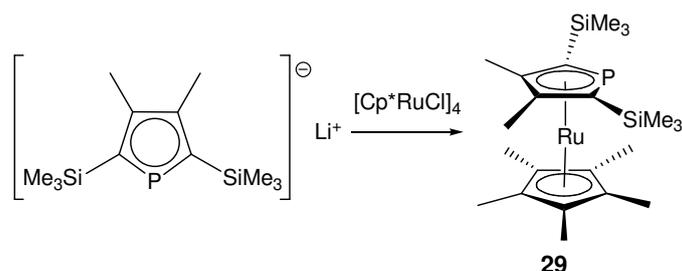
	28	Cp*Fe(2,5- <i>t</i> Bu ₂)(C ₄ H ₂ P)] ^[117]
P1-C1	1.792	1.785
P1-C4	1.788	1.784
C1-C2	1.430	1.417
C13-C17	1.373	1.423
Fe1-Ct1 (C ₄ P)	1.668	1.671
Fe1-Ct (C ₅)	1.690	1.676
C17-C13-C14	107.44	108.37
C4-P1-C1	91.42	90.40
Fe1-Ct1-Si2	95.7	k. A.

Die Trimethylsilylgruppen könnten durch andere funktionelle Gruppen ausgetauscht werden, welche wiederum für Makrozyklisierungsversuche geeignet wären. Die geringe Polarität der C-Si-Bindung limitiert allerdings die Reaktionsmöglichkeiten,^[118, 119] nichtsdestotrotz wurde über die erfolgreiche Substitution einer (*i*Pr)₃Si-Gruppe durch eine Trifluoroacetylgruppe an einem Phosphametalocen berichtet.^[18] Das Bis(trifluoroacetyl)derivat von **28** wäre ebenso wie ein Formyl- oder Acetylsubstituent von hohem synthetischen Nutzen für die weitere Makrozyklensynthese. Die Umsetzung von **28** mit BF₃·OEt₂ und Trifluoressigsäureanhydrid im Überschuss liefert allerdings nur das monosubstituierte Produkt, die zweite TMS-Gruppe wird protodesyliert (Schema 31).



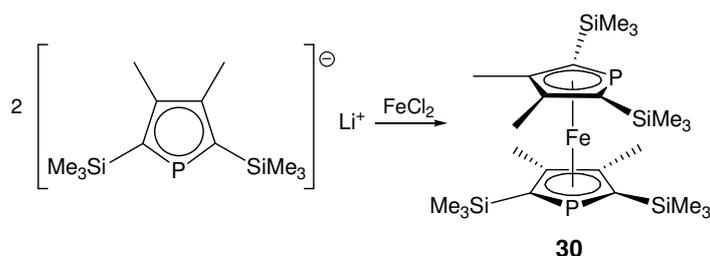
Schema 31: Substitution der TMS-Gruppen in **28** mit Trifluoressigsäureanhydrid. Nur eine Acylierung findet statt.

In Analogie zu **28** wurde das 2,5-TMS-Phospholid auch an [Cp*Ru]⁺ zu dem neuen Phospharuthenocen **29** koordiniert (Schema 32). Wie schon aus der Literatur bekannt,^[14, 18] schützen die sterisch anspruchsvollen TMS-Substituenten vor einer η¹-Koordination an das Ru. Aber auch in diesem Fall blieb die anschließende Acylierung mit Trifluoressigsäureanhydrid erfolglos.



Schema 32: Synthese eines neuen Phosfaruthenocens mit zwei TMS-Substituenten in α -Position.

Nach erfolgreicher Koordination des 2,5-Bis(TMS)-phospholidanions an Ruthenium wie auch Eisen, wurde im Folgenden versucht, durch Umsetzen mit FeCl_2 das Tetraakis-TMS-DiPFC **30** (Schema 33) herzustellen. Die Umsetzung des Anions mit FeCl_2 erfolgte in THF bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ über Nacht. Komplex **30** konnte nach Säulenchromatographie und Umkristallisation in 36 prozentiger Ausbeute erhalten werden.



Schema 33: Koordination von 2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Phospholid an FeCl_2 zum 1,1'-Diphosphaferrocen **30**.

Über diese Verbindung wurde bereits 1997 berichtet, allerdings wurde sie nur unzureichend charakterisiert.^[120] Nach der Säulenchromatographie erhält man ein noch verunreinigtes Produkt, welches sich aber durch Umkristallisation aus heißem Methanol reinigen lässt. Die tiefroten Kristalle wurden röntgenographisch untersucht (Abbildung 19). Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnna$ und Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit anderen 1,1'-Diphosphaferrocenen überein. Insbesondere der Vergleich mit $[(2,5\text{-}(\text{SiMe}_2\text{CCMe})_2\text{-}3,4\text{-Me}_2\text{-C}_4\text{P}_2)\text{Fe}]$ ist lohnenswert (Tabelle 4).

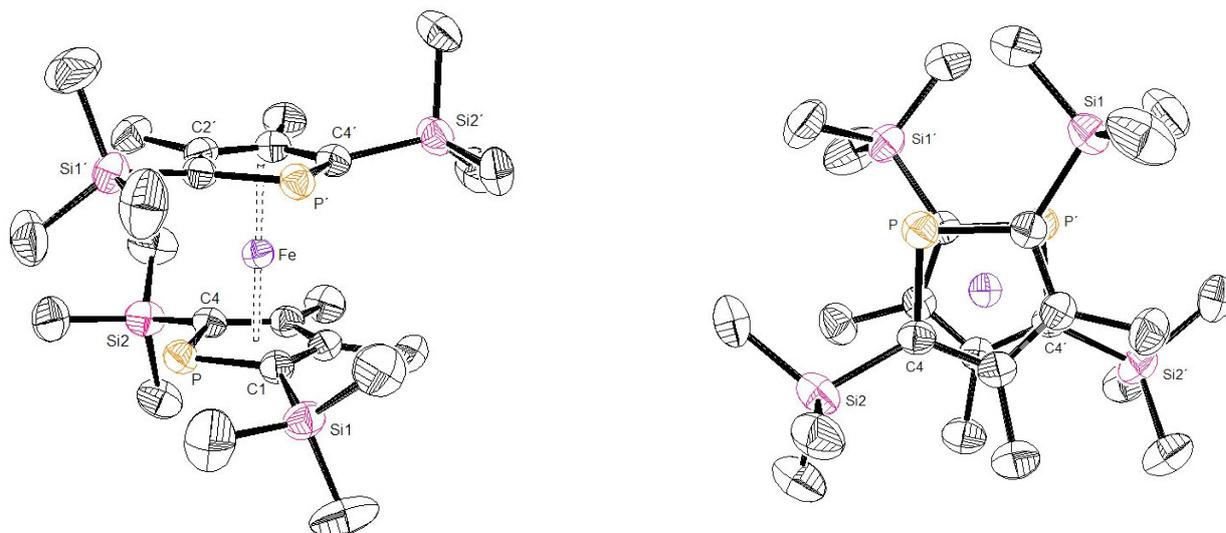
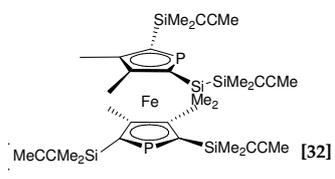
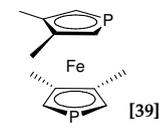


Abbildung 19: Kristallstruktur von **30**. Die Vogelperspektive rechts zeigt deutlich den hohen sterischen Anspruch der TMS-Substituenten.

Auch hier wird der sterische Anspruch der TMS-Gruppen wieder deutlich in dem Fe-Ct-Si-Winkel, welcher über 90° liegt. Besonders interessant ist die Stellung der beiden Phospholyrings zueinander: der Torsionswinkel P-Ct-Ct'-P' beträgt 85.4° , so dass das Phosphoratom des oberen Ringes fast ekliptisch über dem α -C-Atom des unteren Ringes angeordnet ist (Abbildung 19, rechts, P/C $_{\alpha}$ -Konformation). Für die Anordnung der Phospholyrings in 1,1'-Diphosphaferrocenen gibt es prinzipiell mehrere Möglichkeiten:^[121] die Konformation der Punktgruppe C_{2v} (P-Atome in *syn*-Stellung, $\alpha = 0^\circ$), die der Punktgruppe C_{2h} (P-Atome in *anti*-Stellung, $\alpha = 180^\circ$) und zwei C_2 -symmetrische Konformationen in welchen die P-Atome entweder über dem α -C (P/C $_{\alpha}$, $\alpha = 90$ - 100°) oder dem β -C (P/C $_{\beta}$, $\alpha = 140$ - 145°) des darunter gelegenen Ringes liegen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel für **30** und Vergleich mit dem 2,2',5,5'-Tetrakis-(alkinyl)-DiPFc und dem in 2,5-Position unsubstituierten DiPFc

	30	 [32]	 [39]
P-C1	1.750	1.785	1.766
P-C4	1.751	1.785	1.772
C1-C2	1.401	1.433	1.465
C2-C3	1.390	1.427	1.391
Fe1-(C4P)	1.672	1.673	k. A.
Fe1-C	2.102 ^[i]	k. A.	2.064 ^[i]
Fe1-P	2.28	k. A.	2.280
C4-P1-C1	92.5	91.05	89.1
C1-C2-C3	114.83	112.8	111.7
Fe1-Ct1-Si1	95.0	k. A.	k. A.
Fe1-Ct1-Si2	97.6	k. A.	k. A.

[i] gemittelter Wert aller Abstände

Für all diese Konformationen gibt es Beispiele im Festkörper, und die Frage, welche Konformation im Endeffekt am stabilsten ist, wurde mit mehreren theoretischen Methoden berechnet. Sowohl die Extended-Hückel^[122] als auch die Fenske-Hall-Methode^[123] kamen zu dem Schluss, dass die C_{2h} -symmetrische Variante für unsubstituierte DiPFc am energiereichsten ist, mit einem Energielevel, welches ca. 10 kcal/mol über der C_2 -Konformation mit $\alpha > 100^\circ$ liegt. Bei substituierten PFc spielen die Art und der sterische Anspruch des Substituenten eine wesentliche Rolle für die relative Stabilität der Konformere. So ist z. B. für das 3,3',4,4'-Tetramethyl-DiPFc die P/C_β -Konformation in Übereinstimmung mit der Theorie am stabilsten,^[39] wohingegen für das 2,2',5,5'-tetraphenyl-DiPFc eine eher seltene P,P -syn Anordnung ($\alpha = 0^\circ$) gefunden wird, welche wahrscheinlich durch π - π -Wechselwirkungen der Phenylringe zusätzlich stabilisiert wird.^[121] Das 2,2',5,5'-Tetracyclohexyl-DiPFc im Gegensatz nimmt eine P,P -anti Konformation ein.^[17] Viele andere DiPFc mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, wie **30** auch, nehmen hingegen die P/C_α -Konformation ein, ebenso das Tetrakis-(alkinylsilyl)-Derivat aus Tabelle 4, die 2,5-(*t*Bu)₂-Phosphametalloce mit Zinn und Blei,^[124] und das verwandte 1,1',3,3'-Tetrakis-(TMS)-ferrocen.^[125] Für **30** wurden DFT-Berechnungen auf B3LYP Basis durchgeführt,² welche ebenfalls ein Minimum für die P/C_α -Konformation ergaben mit einem Torsionswinkel von ca. 86° . Die höchste relative Energie liegt laut den Berechnungen

² durchgeführt von Dr. C. Loschen, Philipps-Universität Marburg.

3 Ergebnisse und Diskussion

bei 11.6 kcal/mol für die *syn*-P,P Anordnung ($\alpha = 0^\circ$). Ein zweites lokales Maximum ist für die *anti*-P,P-Konformation zu finden, welches bei ca. 8 kcal/mol liegt. Man sieht ganz deutlich anhand der berechneten Struktur (Abbildung 20), dass die TMS-Substituenten in dieser Anordnung äußerst ungünstig stehen und die sterische Abstoßung groß ist, während die TMS-Gruppen in der P/C $_{\alpha}$ -Konformation den größtmöglichen Abstand einnehmen.

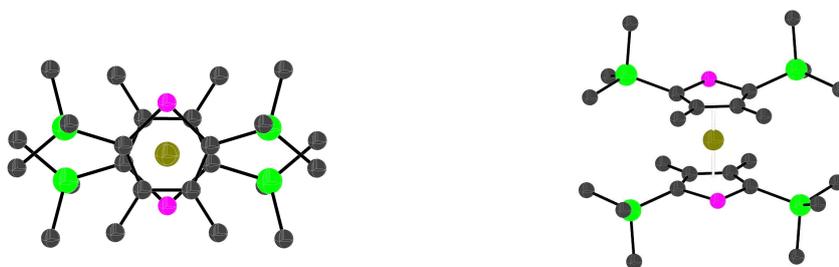


Abbildung 20: Berechnetes C_{2h} -Konformationsisomer von **30**. Man sieht deutlich die sterische Hinderung der TMS-Substituenten in dieser Anordnung.

Die Energiebarrieren sind so klein, dass sie bei Raumtemperatur leicht überwunden werden können. Man findet demzufolge zwei Signale im Protonen-NMR-Spektrum: eines für die TMS-Gruppen und eines für die Methylgruppen. Misst man allerdings bei tieferen Temperaturen (500 MHz, d_8 -Toluol), so findet man bereits bei -50°C eine klare Separierung der Signale (Abbildung 21). Koaleszenz tritt bei -5°C für die TMS- und bei -20°C für die Methylgruppen ein.

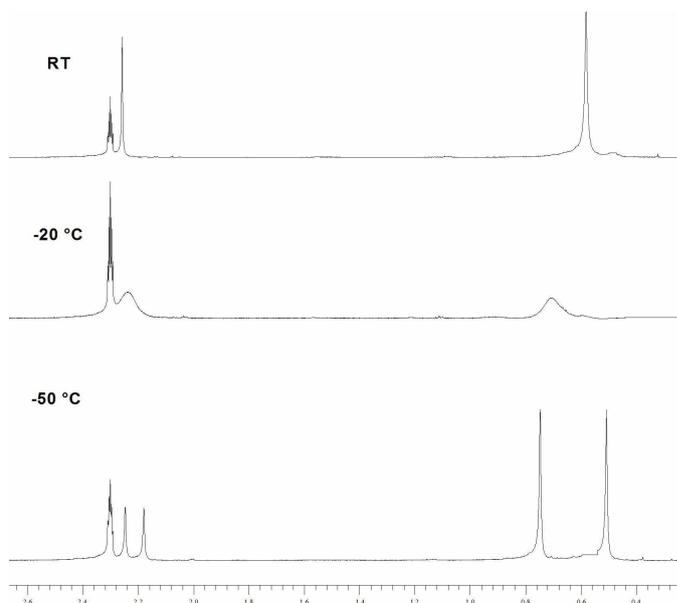


Abbildung 21: Tieftemperatur-NMR von **30** in d_8 -Toluol. Bei -50°C sieht man eine klare Trennung der Signale.

3 Ergebnisse und Diskussion

Aus diesen Werten lässt sich eine Rotationsbarriere von 12.6 ± 0.3 kcal/mol berechnen (Gleichung 1).^[126]

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi N_A h \Delta \nu} = 19.10^{-3} T_c (9.97 + \log 253 - \log 33.73 \text{ Hz})$$

Gleichung 1: Formel zur Berechnung von Rotationsbarrieren. T_c : Koaleszenztemperatur, N_A : Avogadrozahl ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h : Planck'sche Konstante ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$), $\Delta \nu$: Abstand der Signale in Hz.

Diese ist in guter Übereinstimmung mit der ebenfalls auf diese Weise berechneten Rotationsbarriere von Al-Taweel für dasselbe Molekül^[120] und liegt in dem Bereich von 10-14 kcal/mol, in welchem viele andere (Phospha)ferrocene mit sterisch anspruchsvollen Substituenten ebenfalls Rotationsbarrieren besitzen (Tabelle 5). Der berechnete Wert zeigt mit 11.6 kcal/mol eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten.

Tabelle 5: Aktivierungsbarrieren für die Ringrotation in 1,1'-Diphosphaferrocenen und Ferrocenen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten

Substituenten	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	Referenz
1,1'-Diphosphaferrocene		
2,2',5,5'-(TMS) ₄ -3,3',4,4'-Me ₄	12.6	diese Arbeit [a]
	12.5	[120] [a]
	11.6	diese Arbeit [b]
keine	8.8	[122][d]
2,2',5,5'-Ph ₄	< 6.5	[121][d]
2,2',5,5'-(-)-menthyl ₄	12.9	[127][a]
Ferrocene		
1,1',3,3'-(TMS) ₄	11.0	[125][a]
1,1',2,2',4,4'-(TMS) ₆	11.0	[128][a]
1,1',2,2',3,3',4,4'-(iPr) ₈	13.7	[129][a]
1,1',2,2'-(TMS) ₄ -4,4'-(tBu) ₂	9.8	[130][a]

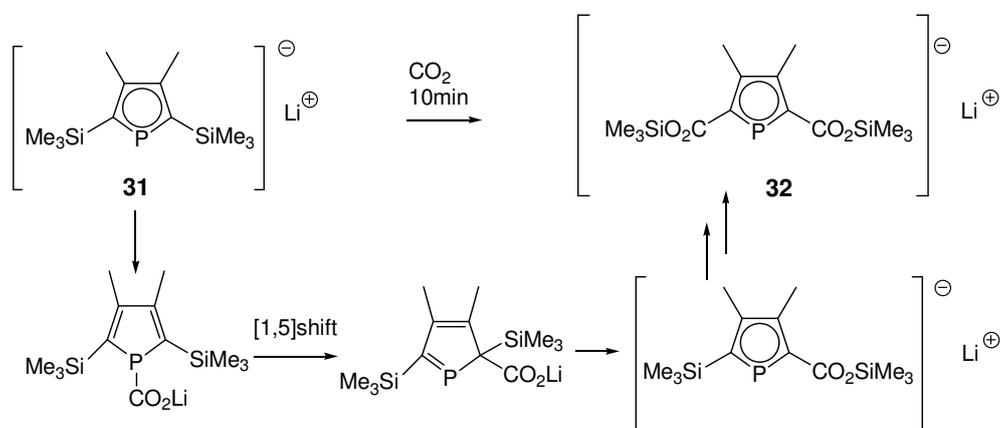
[a]Tiefemperatur-NMR, [b] DFT Berechnungen, [c] berechneter Wert, [d] EHT Berechnung.

Versuche bezüglich der Desylylierung von **30** mit DMSO/KO*t*Bu^[131] blieben erfolglos und führten zur Zersetzung des Eduktes.

Da die Funktionalisierung der C-Si-Bindung nicht den gewünschten Erfolg hatte, wurde ein alternativer Weg über die Difunktionalisierung des Anions **31** untersucht. Mathey und Mitarbeiter fanden heraus, dass CO₂ bereitwillig in die C-Si-Bindung von **31** inseriert wird (Schema 15, Kap. 1.1.3).^[45] Der vorgeschlagene Me-

3 Ergebnisse und Diskussion

chanismus sieht so aus, dass das CO₂ elektrophil erst am Phosphor angreift, dann eine [1,5]-sigmatrope Umlagerung zum α -C-Atom stattfindet, bevor das CO₂ in die C-Si-Bindung insertiert und die Aromatizität wiederhergestellt wird (Schema 34). Dies geschieht innerhalb kurzer Reaktionszeiten (ca. 10 Minuten) zweimal, was per in situ ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann (**31**: 141 ppm, **32**: 165 ppm).



Schema 34: CO₂-Insertion in **31** nach Mathey. Es entsteht der 2,5-Bis(TMS-ester) **32**.

Mathey setzte **32** erfolgreich mit diversen Halogenalkanen unter gleichzeitiger Esterhydrolyse zu den entsprechenden 1-Alkyl-2,5-bis(carboxyl)-3,4-dimethylphospholen um. Für die vorliegende Arbeit schien es viel interessanter, **32** mit Metallquellen zum entsprechenden Phosphametallozen umzusetzen. Es wurden mehrere metallorganische Elektrophile verwendet wie [Cp**Ru*Cl]₄, [(η^6 -C₉H₁₂)FeCp][PF₆], [Cp**Fe*Cl]_n oder FeCl₂, jedoch blieben alle Koordinationsversuche erfolglos. Eine mögliche Erklärung liegt vielleicht darin, dass die CO₂-Substituenten einen so starken negativen induktiven Effekt ausüben, dass nicht genug Elektronendichte für eine η^5 -Koordination an ein Metallzentrum vorhanden ist.

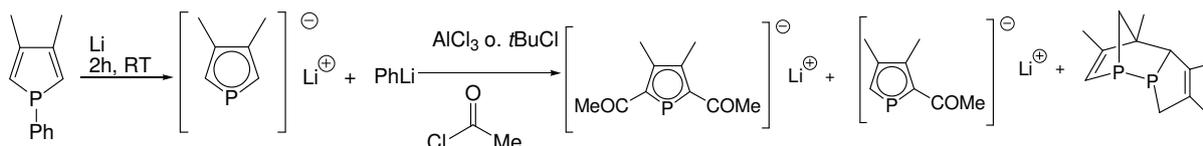
Ein häufiges Problem bei derartigen Koordinationsversuchen von Cp oder ähnlichen Fragmenten stellt manchmal das Gegenion dar. So ist z. B. TlCp aufgrund seiner eher kovalenten Bindung im Vergleich zu NaCp weniger redoxaktiv und demzufolge ein milderer Cp-Überträger.^[44] Leider verlief die Umsalzung von **31** zum Thalliumsalz erfolglos und eine Variation des Kations konnte somit nicht zur Ursachenfindung herangezogen werden.

3.2.3 2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Reaktionsfolge [1,5]-Umlagerung – Deprotonierung

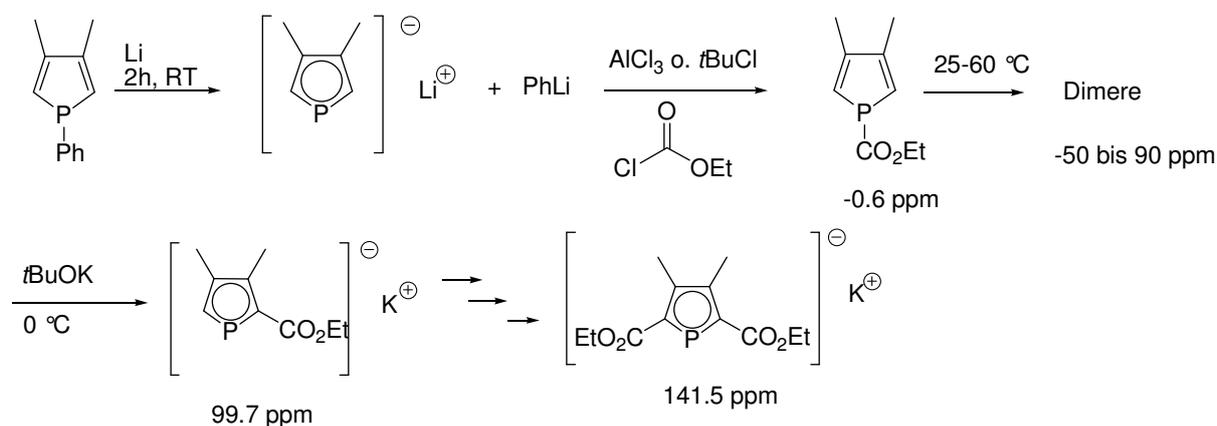
Die [1,5]-sigmatrope Umlagerung von *P*-gebundenen Substituenten ist ein bei Phospholen auftretendes Phänomen, welches zu ihrer gezielten Funktionalisierung

3 Ergebnisse und Diskussion

ausgenutzt werden kann (Kap. 1.1.1). Synthetisch wertvolle funktionelle Gruppen wie Acyl- oder Estersubstituenten können durch die doppelte Reaktionsfolge [1,5]-sigmatrope Umlagerung – Deprotonierung in Phosphole eingebaut werden.^[36, 37] Die Synthese der 2,5-Diacylphospholide ist diffizil, es entstehen Produktgemische und die Ausbeute an gewünschtem Produkt ist sehr niedrig (Schema 35). Daher scheinen die 2,5-Diester für die Synthese geeigneter zu sein. Die Herstellung dieser Phospholide erfolgt ähnlich, als Elektrophil wird Chlorameisensäureethylester eingesetzt und die Deprotonierung nimmt man mit *t*BuOK vor (Schema 36).



Schema 35: Synthese eines 2,5-Diacylphospholidanions nach Mathey.



Schema 36: Synthese eines 2,5-Bis(ethoxycarbonyl)phospholidanions nach Mathey.

In einem ersten Versuch sollte das 2-Ethoxycarbonylphospholidanion an Eisendichlorid koordiniert werden. Die Herstellung des 1-Ethoxycarbonylphosphols gelingt gut, die Bildung der Dimere bei ca. 60 °C zeigt sich durch zahlreiche Signale im ³¹P-NMR im Bereich von -50 bis 90 ppm. Das nach der Deprotonierung vorliegende Phospholidanion ist äußerst luft- und hydrolyseempfindlich und wurde daher sofort mit FeCl₂ umgesetzt. Das entstehende Produkt zeigt zwei Signale im ³¹P-NMR, welche allerdings nach der säulenchromatographischen Reinigung nicht mehr vorhanden sind. Es ist denkbar, dass die Estergruppen auf der wasserhaltigen Säule hydrolysiert werden und das Produkt aufgrund der erhöhten Polarität nicht von der Säule eluiert werden konnte.

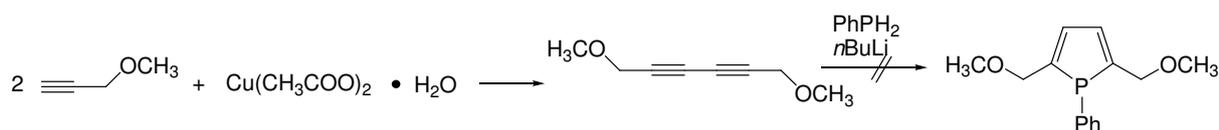
Bei dem Versuch das 1,2-Diethoxycarbonylphosphol herzustellen, trat das Problem auf, dass sich die beim Erhitzen stattfindende Diels-Alder-Reaktion zu den

Phospholdimeren durch Deprotonierung nicht rückgängig machen ließ. Unter der Vielzahl der vorhandenen Signale ließ sich das Produkt nicht ausfindig machen.

Insgesamt scheint die Methode der [1,5]-sigmatropen Umlagerung zur Herstellung difunktionalisierter Phosphole aufgrund der dabei anfallenden Nebenprodukte und ihrer schwierigen Handhabbarkeit wenig geeignet zu sein, um die gewünschten Phosphole herzustellen. Die hochempfindlichen Phospholide könnten zur besseren Lagerfähigkeit und zu Reinigungszwecken mit Halogenalkanen abgefangen werden, allerdings bliebe dann immer noch das Problem der schlechten Ausbeuten. Aus diesem Grunde wurde dieser Syntheseweg verworfen.

3.2.4 2,5-difunktionalisierte Phospholidanionen über die Zyklisierung von Bisacetylenen mit PhPH_2

Eine weitere viel versprechende Methode zur Synthese 2,5-difunktionalisierter Phosphole ist die Zyklisierung von Bisacetylenen mit Phenylphosphan (Kap. 1.1.1, Schema 4). Über die oxidative Kupplung zweier Alkine sind zahlreiche Bisacetylene darstellbar. Für das Ziel dieser Arbeit musste ein Alkin gefunden werden, dessen funktionelle Gruppe zwar im entstehenden PFC für die Makrozyklensynthese nützlich ist, aber welche nicht mit den Reagenzien des zuerst stattfindenden Zyklisierungsschrittes (PhPH_2 , $n\text{BuLi}$) reagiert. Für diesen Zweck geeignet schien Methylpropargylether (Schema 37), dessen Kupplung zum Dialkin literaturbekannt ist^[132] und erfolgreich reproduziert werden konnte.



Schema 37: Kupplung von Methylpropargylether zum Dimer und anschließender Versuch der Zyklisierung mit Phenylphosphan.

Die ^{31}P -NMR-Spektren nach der Zyklisierung zeigen neben unumgesetztem PhPH_2 zwei Signale: bei -68.4 und -65.4. Diese Verschiebung ist für Phenylphosphole recht ungewöhnlich, da sie normalerweise bei ca. -5 bis +15 ppm erscheinen. Auch im ^1H -NMR-Spektrum vermisst man die typischen Signale, wie z.B. die β -Protonen, welche mit einer Kopplung von ca. 11 Hz zwischen 5-7 ppm erscheinen sollten.^[29] Das Massenspektrum (EI) zeigt den Molpeak bei 220, dessen Masse mit dem entsprechenden Dialkohol übereinstimmt. Nach ca. zwei Wochen Lagerung hat sich das Produkt zersetzt und im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zahlreiche Signale zu sehen.

Diese Phospholsynthese ist nicht weiter verfolgt worden. Die Darstellung 2,5-difunktionalisierter Phosphole und v. a. die anschließende Koordination an Cp-

Metallfragmente scheint schwieriger zu sein, als vorher angenommen. Die Synthese eines zyklischen PFc-Makromoleküls ist aber ohne eine Difunktionalisierung nicht möglich. Aus diesem Grunde wurde im Folgenden versucht, einen „exozyklischen“ PFc-Makrozyklus mit Hilfe eines Templats herzustellen. Man umgeht damit das Problem der Difunktionalisierung, würde aber trotzdem einen makrozyklischen π -Akzeptorliganden erhalten.

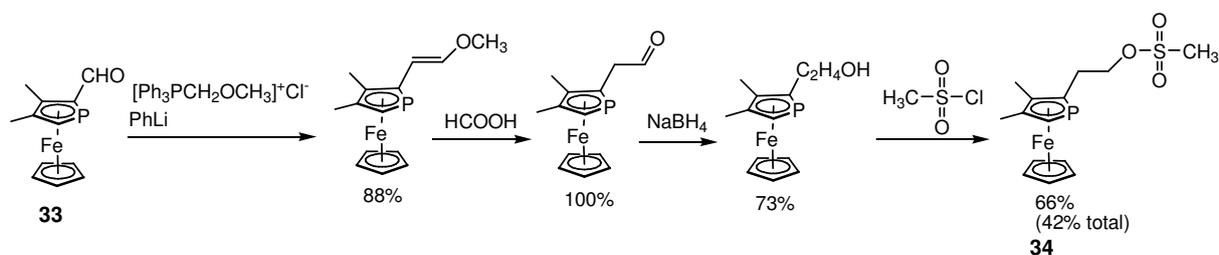
3.3 Mehrzählige templatbasierte Phosphaferrocenliganden

Als Basismoleküle für die Synthese mehrzähliger PFc-Liganden sind mehrere Alternativen denkbar. Da das Ziel dieser Arbeit darin besteht, einen PFc-haltigen Makrozyklus herzustellen, wurde als erstes Templat ein Makrozyklus verwendet: *p-t*Butylcalix[4]aren. Im Weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Templatmoleküle variiert: Benzol als zyklisches Templat, Halbsandwichkomplexe als metallorganische Grundgerüste und schließlich Tris-(2-aminoethyl)amin als azyklische Basis wurden verwendet.

3.3.1 *p-t*Butylcalix[4]aren als makrozyklisches Templat

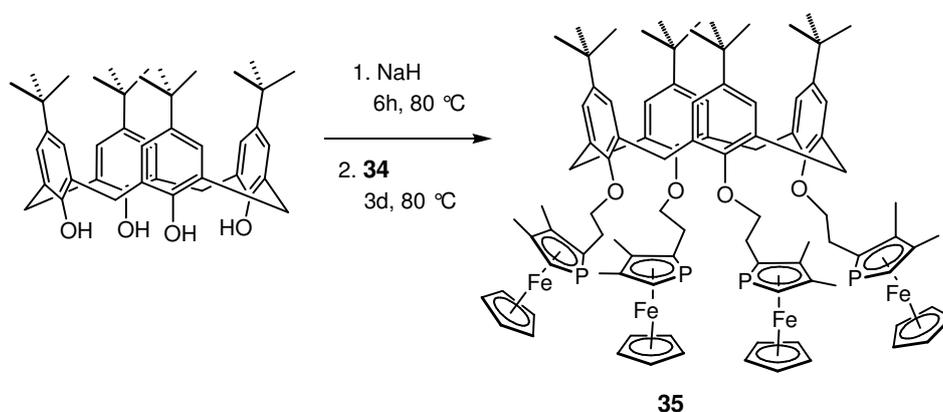
Mit *p-t*Butylcalix[4]aren als Grundkörper und PFc als Ligand könnte ein exozyklisches System hergestellt werden, welches ebenfalls als multidentater π -Akzeptorligand fungiert und gleichzeitig zyklische Strukturen aufweist. Die Anbindung des PFc könnte leicht über die Reaktion mit den Hydroxygruppen des Calixarens erfolgen, wofür mehrere Reaktionen denkbar sind. Es würde sich besonders eine Veretherung anbieten, da Ethergruppen chemisch und thermisch sehr stabil sind. Für diesen Zweck muss am PFc eine Abgangsgruppe eingeführt werden. Eine der wenigen bisher bekannten Möglichkeiten dies zu tun, liegt in der etwas umständlichen Reaktionsfolge, die in Schema 38 abgebildet ist.^[133] Die Verlängerung des PFc-Aldehyds **33** um eine CH₂-Einheit ist notwendig, da die Umsetzung von Methylsulfonsäurechlorid (Mesylchlorid) mit dem zum Alkohol reduzierten **33** erfolglos bleibt, wie im Arbeitskreis Ganter herausgefunden wurde. Ebenso verläuft die Einführung eines Trifluormethansulfonsäurerestes, welches eine noch bessere Abgangsgruppe darstellt, negativ.

3 Ergebnisse und Diskussion



Schema 38: Erzeugen einer Abgangsgruppe im PFC-Aldehyd.^[133]

In Anlehnung an Matt und Mitarbeiter, welche erfolgreich Phosphanreste an *p*-*t*Butylcalixaren anbrachten,^[78] wurde das Templatmolekül mit **34** umgesetzt. Zuerst erfolgt die Deprotonierung des Calixarens mit NaH, anschließend wird **34** hinzugegeben.

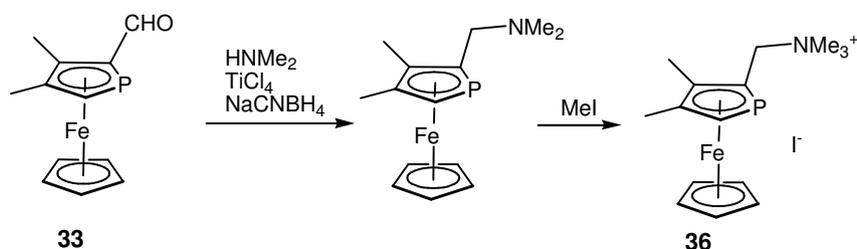


Schema 39: Reaktion von *p*-*t*Butylcalixaren mit **34** zu dem vierzähligen, exozyklischen PFC-Liganden **35**.

Aus den Massenspektren (MALDI) ist ersichtlich, dass die Substitution nicht vollständig stattgefunden hat, da neben dem Molpeak für viermal substituiertes Calixaren auch jene für das drei- und zweifach substituierte zu finden sind. Die Elementaranalyse wies ebenfalls darauf hin, dass zu wenig Kohlenstoff im Produkt enthalten war. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung hatte keinen Reinigungseffekt. Das Edukt war zwar komplett umgesetzt worden, die Ausbeute an erwünschtem Produkt fiel jedoch sehr gering aus. Es ist möglich, dass vier PFC-Substituenten einen zu großen sterischen Anspruch haben, und aus diesem Grund eher das geringer substituierte Produkt entsteht. Man könnte dem entgegenwirken, indem man **34** in großem Überschuss einsetzt, was bei einem solch aufwändigen Edukt nicht sinnvoll ist. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf mehr als drei Tage ist nicht ratsam, da PFC in Lösung oxidationsempfindlich ist und wahrscheinlich Zersetzung eintreten würde.

3 Ergebnisse und Diskussion

Eine zweite Möglichkeit, eine Abgangsgruppe in PFC einzubringen besteht in einer reduktiven Aminierung des PFC-Aldehyds^[134] mit anschließender Alkylierung^[135] (Schema 40). Das so erhaltene Trimethylammoniumsalz **36** wurde auf die gleiche Weise wie **34** mit dem *p*-*t*Butylcalixaren umgesetzt. Es entsteht ein der Verbindung **35** ähnliches Produkt, welches jeweils eine Methylengruppe weniger pro Substituent enthält.



Schema 40: Erzeugen einer Trimethylamin-Abgangsgruppe im PFC über die Reaktionsfolge reduktive Aminierung – Alkylierung.

Nach der Umsetzung mit *p*-*t*Butylcalixaren kann anhand des Massenspektrums (MALDI) festgestellt werden, dass das erwünschte vierfach substituierte Produkt nicht entstanden ist. Aber auch hier können die ein- bis dreifach substituierten Calixarene nachgewiesen werden. Die Produkte können säulenchromatographisch aufgrund ihrer geringen Stabilität nicht getrennt werden.

Zur Erhöhung der Ausbeute könnte man prinzipiell dieselben Maßnahmen treffen wie im oben genannten Fall mit **34**; allerdings sind hier aus denselben Gründen eine Verlängerung der Reaktionszeit oder der Einsatz des Eduktes im Überschuss nicht sinnvoll.

Um eine sterische Hinderung auszuschließen, könnte man das etwas größere *p*-*t*Butylcalix[6]aren als Templat verwenden. Selbst wenn hier zwei Positionen unsubstituiert blieben, hätte man immer noch einen tetradentaten, makrozyklischen PFC-Liganden. Ebenfalls interessant wäre es, statt der Calixarene Cyclodextrine als Template zu verwenden. Sie bilden ebenfalls ein zyklisches Grundgerüst, und an ihre Hydroxygruppen könnte man auf dieselbe Weise PFC anbringen, wie es für das *p*-*t*Butylcalixaren beschrieben wurde.

Falls der geringe Umsatz der oben genannten Reaktionen darin liegt, dass die Abgangsgruppen zu schwer abgespalten werden, könnte man auch die Art der Verknüpfungsreaktion ändern. Hier wären eine Verbrückung über Siloxylgruppen, über welche sich ja zwei PFC-Einheiten, wie bereits oben beschrieben, bereitwillig verbinden lassen (s. Kap. 3.1) möglich.

3.3.2 Liganden auf Benzolbasis

In der asymmetrischen Katalyse und in der chiralen Erkennung spielen asymmetrische 1,3,5-substituierte Benzole bereits eine wichtige Rolle (s. Kap. 1.3.2). Benzol als Basistemplat bietet sich aus mehreren Gründen an: es lässt sich leicht funktionalisieren, weshalb es eine Fülle an mehrfach funktionalisierten Benzolen gibt, die preiswert zu erwerben sind. Die Vielzahl der funktionellen Gruppen, die an Benzol angebracht werden können, bieten einige Reaktionsmöglichkeiten um PFC-Einheiten anzuknüpfen. Es gibt eine Reihe von 1,3,5-substituierten Benzolen auf dem Markt, die als Templat in Frage kämen und zusätzlich wegen ihrer C_3 -symmetrischen Grundstruktur interessante Ligandensystem ergeben würden. Für die Herstellung eines C_3 -symmetrischen, tridentaten PFC-Liganden wurden die Template 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) und 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid (Trimesoylchlorid, Abbildung 22) aufgrund ihrer preiswerten Verfügbarkeit und ihrer breiten Reaktionsmöglichkeiten ausgewählt.

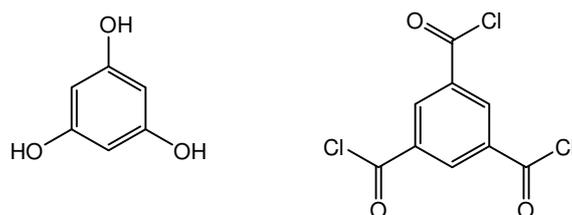
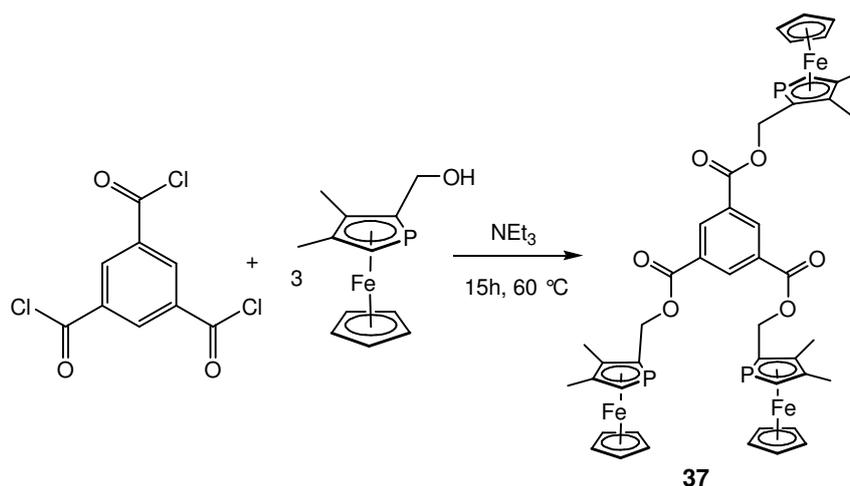


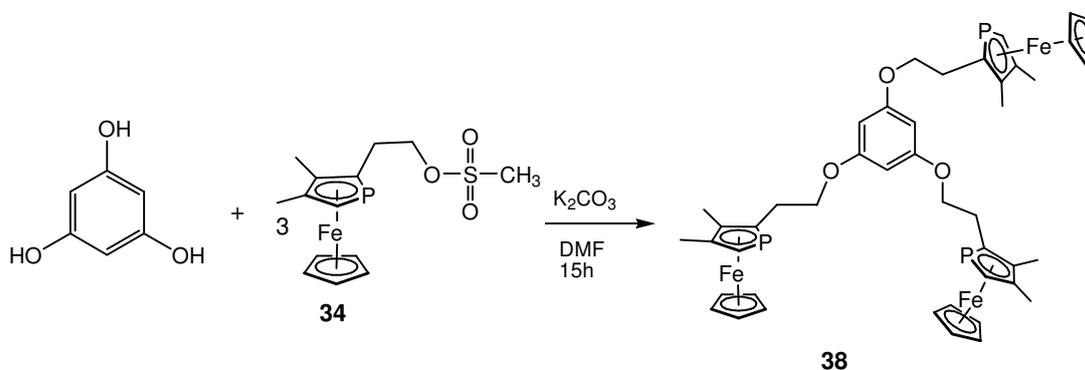
Abbildung 22: Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Benzoltemplete: Phloroglucin (links) und Trimesoylchlorid (rechts).

Für das Trimesoylchlorid bietet sich eine Veresterung mit PFC-Alkohol an. Der PFC-Alkohol ist leicht durch Reduktion mit LiAlH_4 aus **33** darstellbar.^[39] Bei der Veresterung tritt dasselbe Problem auf, wie bereits in Kap. 3.3.1 beschrieben wurde: nach Beenden der Reaktion fällt ein Produktgemisch aus ein- bis dreifach substituiertem Mesoylchlorid an (Schema 41). Eine Aufreinigung über Aluminiumoxid ist aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Esters nicht möglich. Ebenso blieb eine säulenchromatographische Reinigung über Silica (deaktiviert mit NEt_3) erfolglos. Zur Syntheseoptimierung könnte die Reaktionszeit auf mehr als 12h verlängert oder die Reaktionstemperatur auf über $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht werden. Allerdings könnte auch hier der sterische Anspruch dreier PFC-Gruppen für das Missgelingen der Reaktion verantwortlich sein.



Schema 41: Veresterung von Trimesoylchlorid mit Hydroxymethyl-PFc. Es entsteht ein Produktgemisch von ein- bis dreifach substituiertem Benzolsäurechlorid.

Nichtsdestotrotz wurde das Phloroglucin in einer Veretherung mit **34** umgesetzt. Die Reaktion ist prinzipiell dieselbe wie bei der Umsetzung von **34** mit dem Calixaren. Nachteil dieser Reaktion ist wieder die recht zeitaufwändige Synthese von **34**, aber Vorteil des veretheren Produktes wäre eine wahrscheinlich höhere Stabilität im Vergleich zum hydrolyseempfindlichen Ester **37**.



Schema 42: Veretherung von Phloroglucin mit **34** zum tridentaten Liganden **38**.

Bei der Verwendung von Kaliumcarbonat als Base entsteht ein Produktgemisch, welches NMR-spektroskopisch nur schwer analysiert werden kann. Die ³¹P-Signale der eventuell vorkommenden Spezies (**34**: -77.7 ppm, PFc-C₂H₄OH: -78.1 ppm und Produkt: erwartet in eben diesem Bereich, Angaben für CDCl₃) liegen recht nahe beieinander, so dass über den Umsatz keine eindeutige Aussage gemacht werden kann. In der Annahme, dass **38** hydrolysestabil ist, wurde das Produktgemisch säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt. Allerdings konnten nur sehr geringe Mengen isoliert werden, welche hauptsächlich PFc-C₂H₄OH enthielten.

Anscheinend ist also auch **38** hydrolyseempfindlich, vorausgesetzt es hat eine Reaktion stattgefunden.

Bei der Verwendung von NaH als Base kann im ^{31}P -NMR-Spektrum das Edukt und der daraus entstandene Alkohol nachgewiesen werden. Zusätzlich ist ein kleines Signal vorhanden, welches das Produktsignal sein könnte. Im Massenspektrum (MALDI) ist tatsächlich der Molpeak des gewünschten Produktes enthalten, allerdings auch wieder die der geringer substituierten Nebenprodukte.

In einem Kontrollversuch wurde Phenol in derselben Weise mit **34** umgesetzt. Da bei Phenol sterische Hinderungen keine Rolle spielen, müsste die Umsetzung funktionieren. Wenn keine Reaktion stattfindet, sind andere Gründe für das Misslingen verantwortlich. So könnten z. B. Löslichkeitsprobleme auftreten, sobald die Base das Phloroglucin deprotoniert hat, was wiederum die weitere Umsetzung hindern würde. In dem Kontrollversuch bilden sich Vinyl-PFc als Eliminierungsprodukt, PFc- $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ und ein neues Produkt. Im Massenspektrum sind ebenfalls die oben genannten Nebenprodukte nachzuweisen, der Molpeak des Produktes ist nicht zu sehen. Daraus kann man schließen, dass bei der Veretherung von Phloroglucin mit **34** einige unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen. Das Zielprodukt selbst entsteht nur in kleinen Mengen. Die Eignung dieser Reaktion für die multidentate PFc-Ligandensynthese ist daher fraglich.

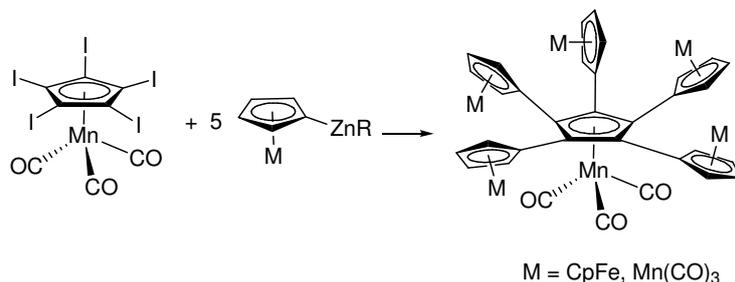
Beim Vergleich der beiden Reaktionen, Veresterung und Veretherung, zur Synthese tridentater Benzol-PFc-Liganden, kann man abschließend feststellen, dass die Veresterung weniger aufwändig und schneller verläuft. Leider ist das entstehende Produkt hydrolyseempfindlich und eine Aufreinigung somit schwer. Die Veretherung führt nur in geringen Ausbeuten zum Zielprodukt, allerdings wäre es eventuell möglich die Synthese zu optimieren. So könnte man z. B. wie in Kap. 3.3.1 beschrieben, die Abgangsgruppe variieren und das Trimethylammoniumsalz **36** als Substrat verwenden. Eventuell spielt auch die Art der Base eine Rolle, hier böte sich ebenfalls Möglichkeit zur Variation.

3.3.3 Metallorganische Template: Halbsandwichkomplexe

Benzol als zyklisches aromatisches Templat wurde bereits in Kap. 3.3.2 auf seine Eignung geprüft. Statt Benzol wäre auch ein aromatischer Fünfring für die PFc-Anbindung denkbar. Hier bieten sich die sehr stabilen und leicht zu funktionalisierenden Halbsandwichkomplexe Cyclopentadienyl-(triscarbonyl)-mangan (Cymantren) und sein schwereres homologes Rhenium-Pendant an. Dass fünf Ferrocenderivate an einem Cp-Ring des Cymantrens Platz finden, bewiesen kürzlich Vollhardt *et al.*^[136] Über eine Negishi-Kupplung von Pentaiodocymantren mit Zinkorga-

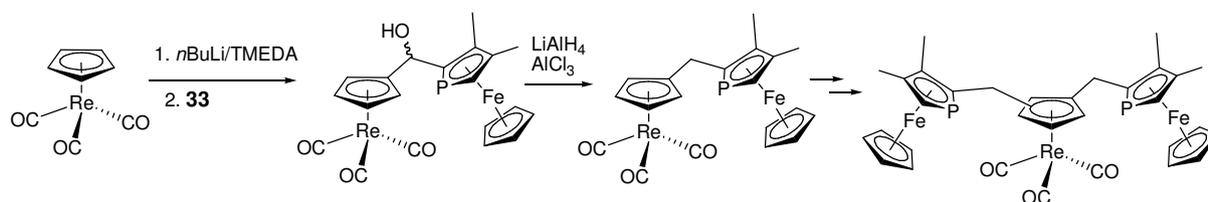
3 Ergebnisse und Diskussion

nylen des Ferrocens war es ihnen möglich, fünf Ferroceneinheiten an das Cymantren zu einem so genannten „Super-Cp-Komplex“ zu binden (Schema 43).



Schema 43: Ein „Super-Cp-Komplex“ auf Cymantrenbasis, hergestellt durch eine Negishi-Kupplung.^[136]

Die exakte Übertragung dieser Reaktion auf PFc ist leider nicht möglich, da eine Metallierung des PFc nicht gelingt. Die Verknüpfung von Mn- und Re-Halbsandwichkomplexen mit PFc ist aber auf eine andere Weise möglich, wie im Arbeitskreis Ganter herausgefunden wurde (Schema 44):^[9] eine Lithiierung des Cymantrens und des Re-Analogons sind leicht mit *n*BuLi/TMEDA durchführbar, die anschließende Reaktion mit **33** liefert diastereomerenrein den entsprechenden Alkohol. Die Reduktion des Alkohols zur Methylengruppe gelingt mit AlCl₃/LiAlH₄.^[137] Durch Wiederholung der Reaktionsabfolge Lithiierung – Addition – Reduktion sollte es möglich sein, auch mehrere PFc-Substituenten an dem entsprechenden Halbsandwichkomplex anzubringen.



Schema 44: Kopplung zweier PFc-Einheiten an CpRe(CO)₃.

Bei der Umsetzung von Cymantren mit PFc in der in Schema 44 dargestellten Reaktion fand im zweiten Schritt keine Reaktion mit **33** statt. Bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur von -30 °C auf 0 °C wurde das Edukt zwar umgesetzt, das entstandene Produkt konnte allerdings nicht identifiziert werden. Die Reaktionsbedingungen wurden nicht weiter optimiert, es scheint aber sinnvoll zu sein, die Reaktionsdauer bei -30 °C zu verlängern, da bei höheren Temperaturen Zersetzungsreaktionen drohen.

Bei der gleichen Umsetzung mit CpRe(CO)₃ als Reaktionspartner konnte die Kuppelung erfolgreich durchgeführt werden. Es entsteht ein Isomerengemisch aus 1,2- und 1,3-substituiertem CpRe(CO)₃. Jedes dieser Isomere besteht aus einer Mischung des

rac- und *meso*-Isomere, da **33** als Racemat eingesetzt wurde. Insgesamt sind also acht Isomere (vier Enantiomerenpaare) entstanden, welche im ^{31}P -NMR-Spektrum vier Signale erzeugen.

Nachteil dieser Reaktion ist, dass die Ausbeuten relativ gering ausfallen (ca. 10% nach der Aufreinigung per Säulenchromatographie). Allerdings sind bisher auch keine Versuche zur Optimierung der Synthese durchgeführt worden, eventuell ließe sich die Ausbeute also noch steigern.

Für die Darstellung eines fünffach substituierten Halbsandwichkomplexes ist die oben beschriebene Reaktionsfolge wahrscheinlich weniger geeignet. Sie ist aufwändig und die Ausbeuten lassen sich wahrscheinlich nicht so weit steigern, dass die Reaktion nach der fünften Durchführung noch nennenswerte Produktmengen liefern würde. Eine Eintopfreaktion ähnlich der von Vollhardt *et al.* wäre an dieser Stelle eine mögliche Lösung.

3.3.4 Azyklische Template: Tris-(2-aminoethyl)amin (tren)

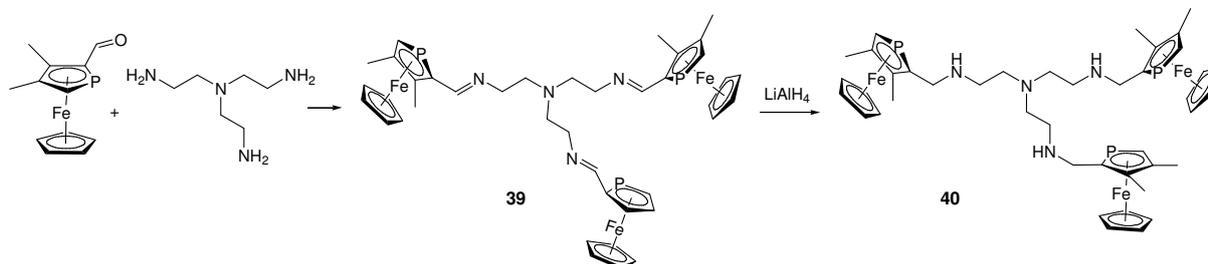
Außer den zyklischen Templaten für eine Ligandanbindung, wie sie in den Kap. 3.3.1 bis 3.3.3 beschrieben wurden, gibt es ein Fülle an möglichen azyklischen Templatmolekülen, die für eine Verknüpfung mit Pfc geeignet wären. Man würde zwar keine makrozyklische Struktur erhalten, aber dennoch einen multidentaten π -Akzeptorliganden, der interessante elektronische Eigenschaften aufweisen würde, mit potentiellen Anwendungen in der Katalyse.

Voraussetzung für das zu verwendende azyklische Templat ist wie für die zyklischen auch das Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen, an welche sich das Pfc oder eines seiner Derivate anknüpfen lässt. Die Wahl fiel auf das in der Koordinationschemie weit verbreitete Tris-(2-aminoethyl)amin (tren). Es ist gut verfügbar, enthält drei Aminogruppen für chemische Verknüpfungsreaktionen und besitzt die für die Katalyse höchst interessante C_3 -Symmetrie. Zusätzlich sind vier Stickstoffatome im Molekül enthalten, welche neben dem Phosphor, der im Pfc als π -Akzeptor fungiert, als σ -Donoren wirken können. Man erhielte also einen C_3 -symmetrischen, multidentaten vielseitigen Liganden, der Donor- wie auch Akzeptoreigenschaften in sich vereint.

Das leicht zugängliche **33** wurde in einer Schiff-Base-Reaktion mit dem Amin in Dichlormethan bei 40 °C für drei Stunden erhitzt. Von den beiden möglichen *E*- und *Z*-Isomeren entsteht selektiv nur eines. Bei der verwandten Reaktion von 1,2-Diaminocyclohexan mit Formyl-Pfc entsteht selektiv das *E*-Isomer,^[138] also liegt analog in **39** wahrscheinlich ebenfalls das *E*-Isomer vor. Die anschließende Reduktion mit LiAlH_4 in THF liefert den Aminliganden **40** (Schema 45). Beide Reaktionen ver-

3 Ergebnisse und Diskussion

laufen schnell und in fast quantitativen Ausbeuten. Die Synthese wurde ebenfalls mit enantiomerenreinem **33** durchgeführt. Die Racematspaltung erfolgt über die Aminbildung von **33** mit (*R,R*)-1,2-Di-(*N*-methylamino)-cyclohexan.^[96] Die diastereomeren Aminale können säulenchromatographisch getrennt werden.



Schema 45: Synthese von **40**, ein tripodaler multidentater Ligand mit drei PFc-Substituenten.

Im Anschluss an die Synthese von **40** wurden mit dem gemischten wie auch dem enantiomerenreinen Liganden einige Koordinationsversuche durchgeführt (Übersicht s. Tabelle 6). Zuerst erfolgten einige Komplexierungen an d^8 -Metalle wie Rh(I) und Ir(I). Bei der Reaktion von **40** mit $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan bei RT entsteht ein Komplex, der für **40**·Rh(I) den entsprechenden Molpeak im Massenspektrum zeigt. Das NMR-Spektrum hingegen zeigt starke Signalverbreiterungen. Sava *et al.* konnten 1999 zeigen, dass Rh-PFc-Komplexe aufgrund eines sehr schnellen Ligandenaustausches ebenfalls Signalverbreiterungen aufweisen.^[139] Aus diesem Grunde wurden mit **40**·Rh(I) Tieftemperatur NMR-Spektren bei $T = -20\text{ °C}$ aufgenommen, welche aber keine Signalverschärfung zeigten.

Bei den folgenden Koordinationsversuchen zeigte sich, dass alle Komplexe entweder stark verbreiterte oder aber gar keine NMR-Signale im Standard-ppm-Bereich für ^{31}P -NMR-Spektren (-200 bis +200 ppm) aufwiesen. Aus den Massenspektren hingegen ging immer eindeutig das Vorhandensein des entsprechenden Komplexes hervor. Für eine Signalverbreiterung könnte ebenso der schnelle Ligandenwechsel zwischen *N*- und *P*-Donoratomen verantwortlich sein. Um dies auszuschließen, wurden Koordinationsversuche mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durchgeführt, welches selektiv an Phosphor bindet. Aber auch hier kam es zu Signalverschiebungen und -verbreiterungen.

Tabelle 6: Koordinationsversuche mit **40**

	Metallfragment	Ligand	Stöchiometrie	Analyse
			M:L	MALDI
1	Cu(I)Cl	<i>rac</i> - 40 ^[a]	Überschuss CuCl	M+ = L + Cu
2	[Rh(cod)Cl] ₂	<i>rac</i> - 40	1:1	M+ = L + Rh
3	[Ir(cod)Cl] ₂ + NH ₄ PF ₆	<i>rac</i> - 40	3:1	M+ = L + Ir
4	CoCl ₂	<i>rac</i> - 40	1:1	M+ = L + Co
5	AgNO ₃	(<i>R</i>)- 40	Überschuss AgNO ₃	---
6	AgBF ₄	(<i>S</i>)- 40	Überschuss AgBF ₄	M + = L + Ag
7	Fe(CO) ₅	<i>rac</i> - 40	Überschuss Fe(CO) ₅	M+ = L + Fe ₃ (CO) ₄
8	Fe(CO) ₅	(<i>R</i>)- 40	Überschuss Fe(CO) ₅	M+ = L + Fe ₃ (CO) ₄
9	Re(CO) ₅ Br	<i>rac</i> - 40	Überschuss Re(CO) ₅ Br	M+ = L + Re(CO) ₃
		(<i>S</i>)- 40		
10	Re(CO) ₅ Br + AgBF ₄	<i>rac</i> - 40	Überschuss Re(CO) ₅ Br	M+ = L + Re(CO) ₃ , L + Ag

[a] *rac* bedeutet in diesem Fall, dass es sich um das bei der Synthese anfallende Diastereomerengemisch handelt, wenn man den racemischen PFc-Aldehyd als Edukt verwendet.

Dieses auffällige Verhalten bezüglich der NMR-Spektren könnte auch auf Paramagnetismus der jeweiligen Komplexe hinweisen. Daraufhin wurden Koordinationsversuche an Metalle mit d¹⁰-Konfiguration unternommen. Bei der Umsetzung von **40** mit Cu(I)Cl und AgBF₄ in THF bei Raumtemperatur zeigen die NMR-Spektren ebenfalls keine scharfen Signale, obwohl die Komplexe mit Hilfe der Massenspektroskopie wieder eindeutig nachgewiesen werden konnten. Ließ man den **40**·**Ag(I)** Komplex längere Zeit in Lösung stehen, konnte man nach einiger Zeit einen Silberspiegel beobachten, der sich auf der Gefäßwand abschied. Das deutet darauf hin, dass der Ligand redoxaktiv sein muss und dazu in der Lage ist, Metallkationen zu reduzieren.

Das magnetische Moment einer Probe kann man NMR-spektroskopisch mit der „Evans-Methode“ bestimmen.^[140] Dazu stellt man eine Lösung bekannter Konzentration der Probe in einem deuterierten Solvenz mit Tetramethylsilan (TMS) her und fügt der NMR-Probe eine Referenzkapillare hinzu, welche nur Solvenz und TMS enthält. Aufgrund des Paramagnetismus der Substanz wird sich das TMS-Signal in der Probe gegenüber der Referenz verschieben. Aus dem Abstand dieser beiden

3 Ergebnisse und Diskussion

Signale lässt sich bei bekannter Probenkonzentration und Gerätefrequenz das magnetische Moment bestimmen (Gleichung 2).

$$\begin{aligned} \text{a) } \chi_g &= \frac{3\Delta f}{4\pi f c} \\ \text{b) } \chi_M &= \chi_g \cdot M \\ \text{c) } \mu_{eff} &= 797(\chi_M T)^{1/2} \end{aligned}$$

Gleichung 2: Bestimmung des magnetischen Moments nach Evans. χ_g : Massenssuszeptibilität [cm^3/g], Δf : Signalabstand [Hz], f : Gerätefrequenz [Hz], c : Konzentration [g/cm^3], χ_M : molare Suszeptibilität [cm^3/mol], M : molare Masse [g/mol], μ_{eff} : effektive magn. Moment, T : Temperatur [K].

Auf diese Weise konnten für die Komplexe **40·Cu(I)**, **40·Ir(I)** und **40·Ag(I)** (Einträge 1, 3 und 6 aus Tabelle 6) Signalverschiebungen festgestellt werden. Die Blindprobenmessung des reinen Liganden **40** wies wie erwartet kein paramagnetisches Verhalten auf. Das genaue magnetische Moment der Komplexe konnte nicht genau bestimmt werden, da die Substanzen Produktgemische enthielten, wie aus den MALDI-Spektren hervorging. Die molare Masse lässt sich daher nicht genau angeben, genauso wenig wie die Konzentration. Qualitativ kann allerdings festgestellt werden, dass die vermessenen Komplexe eindeutig paramagnetisch sind, und das, obwohl sie im Falle von Ag(I) und Cu(I) Metallionen mit voller d-Schale enthalten. Intramolekulare Redoxprozesse spielen also eine Rolle, und da im Falle des Ag(I)-Komplexes elementares Silber aus der Lösung ausfiel, liegt die Vermutung nahe, dass **40** reduzierend wirkt.

Um mehr über das Potential des Liganden zu erfahren wurden CV-Messungen an **40** durchgeführt. Als Referenzen wurden Ferrocen, PFc und tren vermessen. Das Cyclovoltamogramm von **40** zeigt ein auffälliges Verhalten (Abbildung 23).³ Es handelt sich eindeutig um einen nicht reversiblen Prozess, da die Strommaxima um mehr als 57 mV entfernt liegen.^[141] Es liegt also ein quasireversibler Prozess vor, d.h. es herrscht Diffusions- wie auch Durchtrittskontrolle. Die Ströme im anodischen Bereich sind wesentlich größer als im kathodischen Bereich. Es findet eine Reduktion statt, aber im geringeren Maße als die Oxidation. Wahrscheinliche Ursache hierfür ist das Abreagieren der oxidierten Spezies zu einem Intermediat. Diese Reaktion findet gerade so schnell statt, dass noch eine geringe Konzentration von oxidiertem **40** vor-

³ Alle CV-Messungen wurden in CH_2Cl_2 mit $[\text{TBA}][\text{PF}_6]$ als Leitsalz und Pt gegen Ag/ AgCl-Elektroden durchgeführt. Vorschubgeschwindigkeiten je 20, 50, 100, 200, 300 mV/s. Die x-Achsen geben die Spannung in mV, die y-Achsen den Strom in mA wieder.

3 Ergebnisse und Diskussion

handen ist, welches wieder reduziert werden kann. Man nennt einen solchen Mechanismus EC-Mechanismus, wobei „E“ für Elektronentransfer und „C“ für chemische Reaktion steht. Bei genauerem Hinsehen ist im anodischen Bereich eine Schulter im Maximum zu sehen, d.h. dass eventuell sogar zwei verschiedene Oxidationen stattfinden, die in einem ähnlichen Potentialbereich liegen (die Strommaxima liegen in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit bei ca. 700-790 mV). Es wäre möglich, dass zum einen der Amin- und zum anderen der PFC-Teil des Moleküls sukzessive oxidiert wird. Dies entspräche einem EEC-Mechanismus. Zum Anderen ist es auch denkbar, dass zwei PFC-Zentren nahezu unabhängig voneinander oxidiert werden, wie es auch bei dem entsprechenden Ferrocen-Analogen beobachtet wird.^[142]

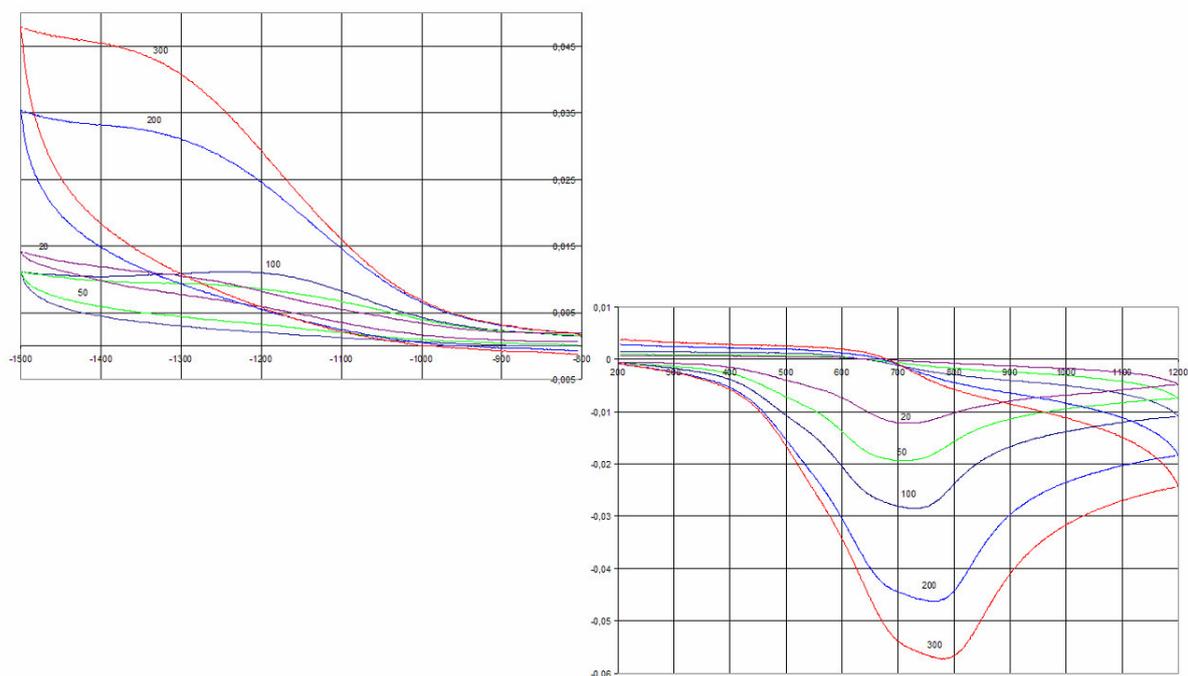


Abbildung 23: CV-Messung von (R)-40: links der kathodische, rechts der anodische Bereich.

Um herauszufinden, welcher Teil des Moleküls reduzierend wirkt, wurden als Referenz CV-Diagramme von reinem PFC und tren aufgenommen (Abbildung 24 und Abbildung 25). Auch beim PFC liegt ein quasireversibler Prozess vor mit anschließender Reaktion des PFC^+ . In der Literatur wurde dies mit der relativen Stabilität von PFC^+ begründet, welche vom Lösungsmittel abhängig ist.^[143] Das Standardpotential des PFC liegt lt. Literatur bei 0.52 V (gegen SCE), es ist also etwas höher als das des Ferrocens mit 0.40 V. Das anodische Maximum liegt bei der vorliegenden Messung in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit zwischen 740 und 860 mV. Das Standardpotential kann bei EC-Mechanismen nicht dem CV-Diagramm entnommen werden, da sich die Spitzenpotentiale bei nachgelagerten Reaktionen verschieben und sie damit nicht mehr den thermodynamischen Redoxpotentialen entsprechen.^[141]

3 Ergebnisse und Diskussion

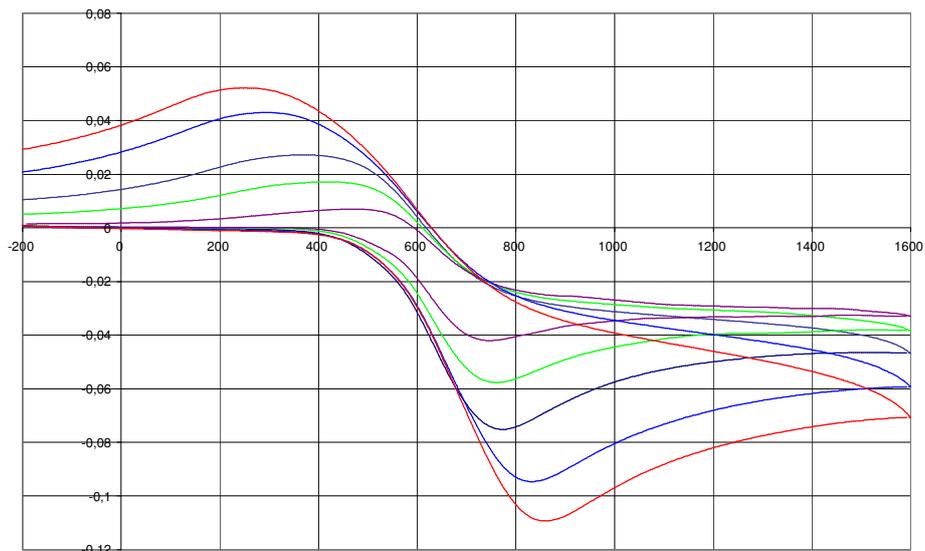


Abbildung 24: CV-Diagramm von PFc. Auch hier liegt ein quasireversibler Prozess vor.

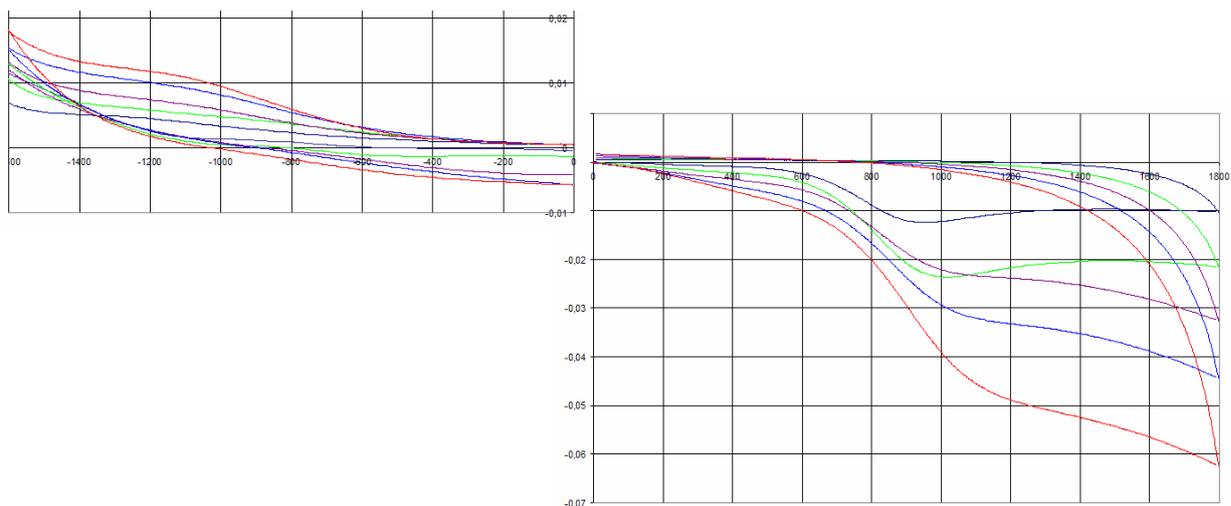


Abbildung 25: CV-Diagramm von tren.

Bei tren liegen ähnliche Verhältnisse vor. Es scheint sich wieder um einen EC-Mechanismus zu handeln, die anodischen Maxima liegen im Bereich von 940 bis 1100 mV, also noch höher als beim PFc. Beide Bestandteile des Liganden haben also ein höheres anodisches Potential als der Ligand selbst. Erst die Kombination beider Einheiten scheint die reduktiven Eigenschaften von **40** zu generieren. Es kann anhand der CV-Diagramme nicht festgestellt werden, welcher Teil des Moleküls für die Reduktion der Metallkationen verantwortlich ist.

Um mehr über die Eigenschaften von **40** zu erfahren, wäre eine Strukturanalyse hilfreich. Leider ist es nicht gelungen, den Liganden oder einen seiner Komplexe zu kristallisieren. Zur besseren Kristallisation wurde die Verbindung mittels Protonie-

3 Ergebnisse und Diskussion

rung mit HCl bzw. Weinsäure in ein Kation überführt. Trotz allem blieb die Kristallbildung erfolglos. Methylierungsversuche mit NaH/MeI bzw. NEt₃/MeI brachten auch keinen Erfolg.

Aus Mangel an experimentellen Daten wurde eine DFT-basierte Kalkulation zur Geometrieoptimierung durchgeführt.⁴ Ein beliebiges Konformer wurde als Ausgangspunkt genommen und die Optimierung anschließend durchgeführt. Um zu verhindern, dass die Berechnung immer wieder im selben Minimum endet, werden Teile des Moleküls eingefroren. Die auf diese Weise berechnete Struktur wird mit dem literaturbekanntem Ferrocenanalogen^[142] verglichen (Tabelle 7; Abbildung 26).

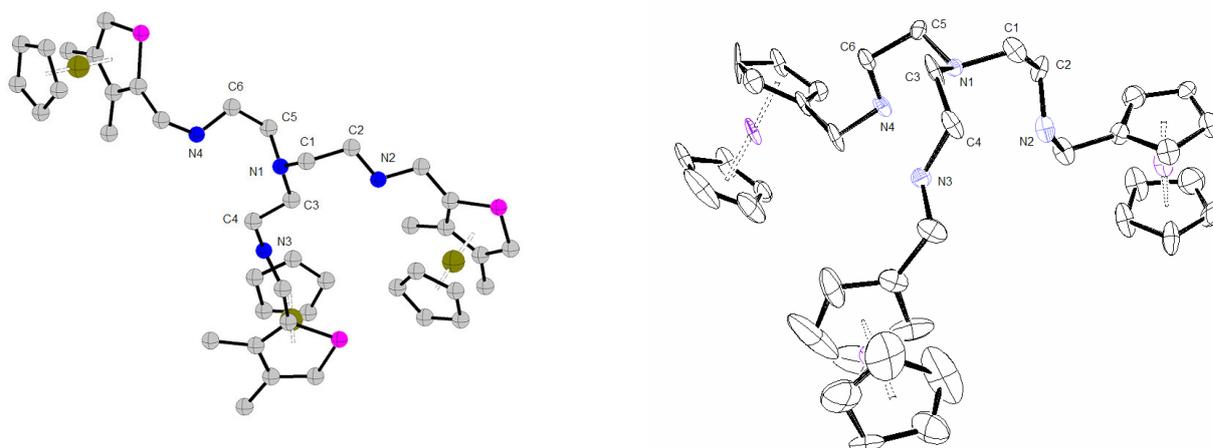


Abbildung 26: Die auf DFT-Basis berechnete optimierte Struktur von **40** (links) und die Molekülstruktur des Fc-Analogons **41**.

Die tentakelartige Struktur von **41** ist bei **40** nur teilweise wieder zu finden. Dies äußert sich in den Torsionswinkeln, die vom zentralen Stickstoff ausgehen. Bis auf einen stimmen sie gut mit **41** überein. Der ungewöhnliche Torsionswinkel von knapp 180° in **40** für den N-C-C-N-Winkel kann eventuell konformationsbedingt sein. Im Gegensatz zu **41** liegt hier ein Diastereomer vor, nämlich das *R,R,S*-Isomer. Bei der Verwendung des enantiomerenreinen *R*-Isomers, könnte sich eine andere, der Verbindung **41** eventuell ähnlichere Struktur ergeben.

Die Bindungslängen liegen in vergleichbaren Bereichen, wohingegen die Winkel des zentralen N1-Stickstoffs in den Berechnungen größer ausfallen.

⁴ durchgeführt von Dr. Ch. Loschen an der Universität Marburg. Methode: RI-BP86/SVP (gerechnet mit Turbomole).

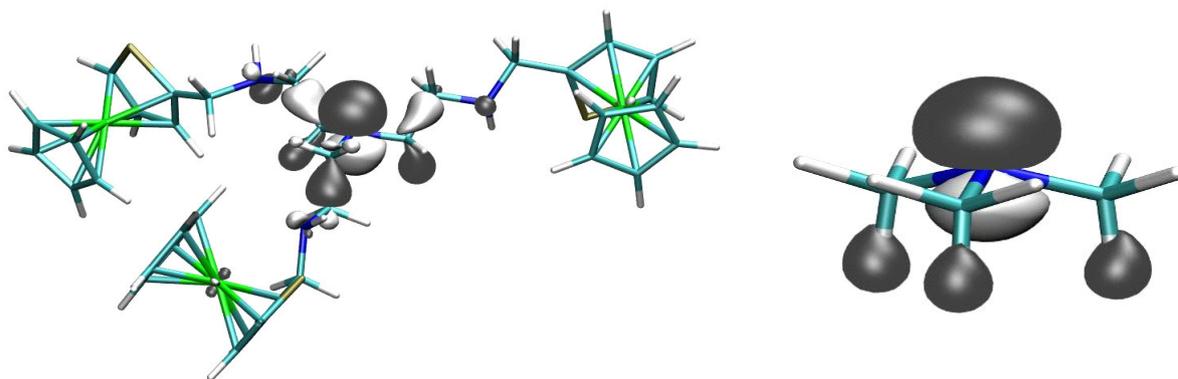
3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Vergleich der geometrischen Daten von **40** und **41**. Relevante Bindungslängen [Å] und –winkel [°]

	40	41
N1-C1	1.463	1.498
N1-C3	1.461	1.501
N1-C5	1.466	1.471
C1-N1-C3	116.73	111.37
C3-N1-C5	114.74	109.63
C5-N1-C1	115.04	111.15
N1-C1-C2	118.53	112.51
N1-C3-C4	112.33	113.13
N1-C5-C6	112.79	111.35
N1-C1-C2-N2	-73.67	-70.78
N1-C3-C4-N3	171.65	-58.53
N1-C5-C6-N4	-57.83	-67.92

Die Struktur des HOMO, welche sich aus den oben genannten Rechnungen ergibt, zeigt eine Lokalisierung am zentralen Stickstoffatom und weist somit eine deutliche Ähnlichkeit zu NMe₃ auf (Abbildung 27). Für das strukturell verwandte Triethylamin ist bekannt, dass es als Reduktionsmittel wirksam ist.^[144, 145] Es ist also gut möglich, dass **40** ähnliche Eigenschaften aufweist, und die Reduktionswirkung auf die zentrale Amineinheit, nicht aber auf die Pfc-Substituenten zurückzuführen sind. Zum besseren Vergleich wurden die (vertikalen) Ionisationspotentiale auf B3LYP-Basis berechnet⁵ (Tabelle 8).

⁵ durchgeführt von Dr. Ch. Loschen an der Universität Marburg (B3LYP/ TZVP).

Abbildung 27: Struktur des HOMO für **40** (links) und für NMe₃ (rechts).Tabelle 8: Berechnete und experimentelle vertikale Ionisationspotentiale [eV] von **40** im Vergleich mit NMe₃ und NEt₃

	berechnet	experimentell
40	6.2	---
NEt ₃	7.9	8.2 ^[146]
NMe ₃	8.2	8.5 ^[147]

Die berechneten Ionisationspotentiale für NMe₃ und NEt₃ stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Im Vergleich dazu liegt dasjenige von **40** um ca. 1.5 eV niedriger. Offensichtlich ist es ein stärkeres Reduktionsmittel als seine beiden Analoga ohne Pfc.

Die reduzierenden Eigenschaften von **40** machen diesen Liganden für die Koordination an Übergangsmetalle ungeeignet. Höchstens elektropositive Metallzentren wie Zink oder Erdalkalimetalle ließen sich wahrscheinlich koordinieren. Auf der anderen Seite sind gerade diese Metalle eher stickstoff- als phosphorliebend, d. h. die π -Akzeptorwirkung des sp²-Phosphoatoms, welche ein zentrales Anliegen dieser Ligandensynthese war, käme nicht zum Einsatz.

Insgesamt ist es besser, ein Templat ohne Donoratome wie Stickstoff oder Sauerstoff zu verwenden. Dadurch würde man auch das Problem der variablen Koordination umgehen, d. h. das Metallzentrum kann nicht an unterschiedliche Donoratome koordinieren wie in **40** (nämlich N und P) sondern von vornherein nur an Phosphor.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, PFC-haltige Makrozyklen zu synthetisieren. Desweiteren sollten templatbasierte zyklische wie azyklische multidentate PFC-Liganden hergestellt werden. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden in einem Modellversuch zwei PFC-Einheiten über eine Siloxylbrücke verknüpft. Mit diesem Versuch sollte geklärt werden, ob diese Verknüpfungsmethode als Zyklisierungsmethode für den Aufbau makrozyklischer PFC-Verbindungen geeignet ist. Der Chelatligand **24** konnte erfolgreich hergestellt und an $\text{Mo}(\text{CO})_4$ koordiniert werden (Abbildung 28). Die weitere Funktionalisierung von **24** mit Hilfe der Vilsmeier-Formylierung blieb ohne Erfolg.

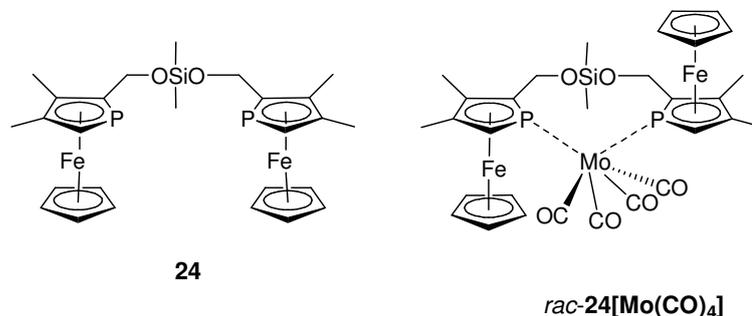


Abbildung 28: Siloxylverbrückung zweier PFC-Einheiten zum Chelatliganden **24** und Koordination an $\text{Mo}(\text{CO})_4$.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Versuche zur Difunktionalisierung von PFC durchgeführt. PFC selbst lässt sich weder doppelt formylieren noch acylieren, weil das entsprechende monosubstituierte Produkt aufgrund des $-I$ -Effektes des Substituenten deaktiviert ist. Also wurden die Versuche mit Derivaten des PFC durchgeführt, welche einen geringeren $-I$ -Effekt haben. Sowohl Dimethylacetal **25** als auch das Methoxymethylen-PFC **26** hielten den Reaktionsbedingungen der Formylierung wie auch Acylierung nicht stand (Abbildung 29). Der gemischte Fc-PFC-Komplex **27** hingegen lässt sich an einer PFC-Seite funktionalisieren, wobei die Acylierung bessere Ausbeuten bei mildereren Reaktionsbedingungen liefert als die Formylierung. Opti-

mierung der Reaktionsbedingungen könnte eventuell zum doppelt funktionalisierten Produkt führen.

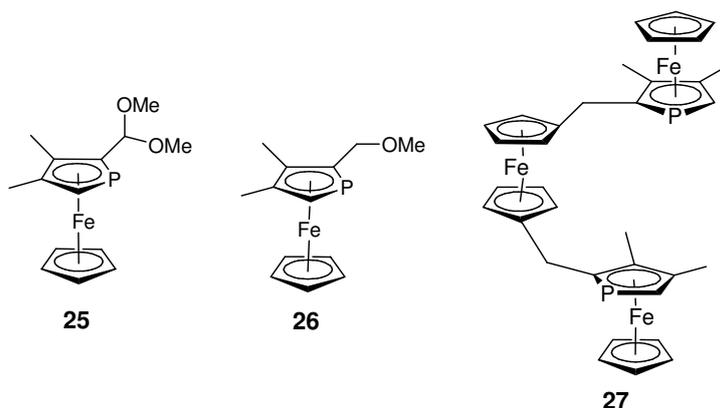


Abbildung 29: PFC-Derivate für die Difunktionalisierung.

Die Difunktionalisierung von PFC und seinen Derivaten war mit den gewählten Methoden nicht durchführbar. Eine Alternative zu diesen klassischen Reaktionen bietet die Formylierung nach Duff und Bills mit Urotropin, mit welcher Salicylsäure zweimal acyliert werden kann.^[148]

Eine weitere Variante zur Darstellung difunktionalisierter PFC besteht in der Synthese 2,5-disubstituierter Phosphole, welche anschließend an [CpFe]-Fragmente koordiniert werden. Während die Methoden der [1,5]-sigmatropen Umlagerung (Kap. 3.2.3) und der Zyklisierung von Bisalkinen mit PhPH₂ (Kap. 3.2.4) erfolglos blieben, konnte über die zirconocenvermittelte Zyklisierung von 1-Trimethylsilylpropin das bereits literaturbekannte Phospholidanion **31** synthetisiert und an Cp*Fe, Cp*Ru und Fe²⁺ koordiniert werden (Abbildung 30).

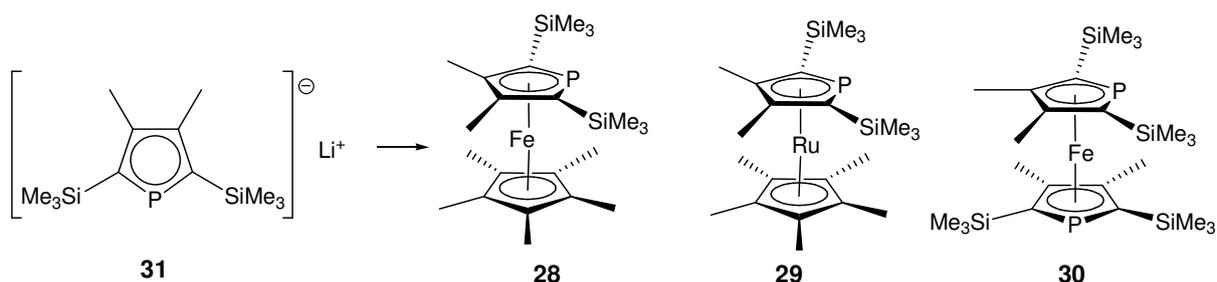


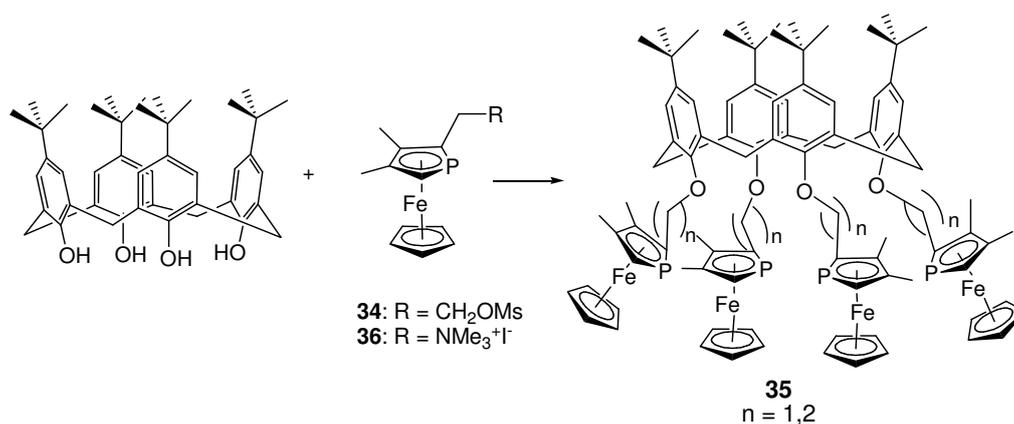
Abbildung 30: Erfolgreiche η^5 -Koordination des Phospholidanions **31** an verschiedene Metallzentren.

Die Reaktionsmöglichkeiten der C-SiMe₃-Bindung sind aufgrund der geringen Polarität sehr beschränkt. Die Acylierung von **28** findet nur einmal statt, die zweite TMS-Gruppe wird protodesilyliert. Verbindungen **29** und **30** konnten nicht weiter funktionalisiert werden. Die Insertion von CO₂ in **31** zum TMS-Ester wird in der Literatur

4 Zusammenfassung und Ausblick

beschrieben, die anschließende Koordination an Metallzentren wurde in dieser Arbeit durchgeführt. Sie blieb jedoch erfolglos.

Im dritten Teil der Arbeit wurden templatbasierte exozyklische und azyklische multidentate PFC-Liganden synthetisiert. Als makrozyklisches Grundgerüst wurde *p*-*t*Butylcalix[4]aren verwendet und in einer Veretherung mit **34** bzw. **36** umgesetzt (Schema 46).



Schema 46: Mehrfache Anbindung von PFC-Substituenten an *p*-*t*Butylcalix[4]aren.

In beiden Reaktionen fand trotz langer Reaktionszeiten keine vollständige Substitution statt. Es fanden sich Produktgemische von ein- bis vierfach (im Falle von **36** nur dreifach) substituiertem Calixaren. Um einen höheren Substitutionsgrad zu erreichen könnte man die entsprechenden Calix[6]arene verwenden, um mögliche sterische Hinderungen auszuschließen. Als zweites mögliches Templat könnten Cyclodextrine Anwendung finden. Sie sind ebenfalls gut verfügbar, besitzen eine makrozyklische Grundstruktur und lassen sich ähnlich wie Calixarene aufgrund der vorhandenen Hydroxygruppen umsetzen.

Außer dem Calixaren wurden ebenfalls einfache zyklische Grundgerüste als Templat verwendet, wie 1,3,5-substituierte Benzole und der Halbsandwichkomplex CpRe(CO)₃. Mit Phloroglucin und Trimesoylchlorid konnten die Liganden **37** und **38** hergestellt werden (Abbildung 31). Ähnlich wie bei **35** findet man auch hier die ein- bis dreifach substituierten Produkte. Aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit bereitet die Aufarbeitung Probleme, so dass die Liganden nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnten.

Die Verknüpfung von PFC und CpRe(CO)₃ zu **42** verlief zwar in mäßigen Ausbeuten, aber erfolgreich. Optimierung der Reaktionsbedingungen könnte das Ergebnis verbessern. Eine fünffache Substitution mit dieser Synthesemethode ist zu aufwändig und wohl auch zu wenig ertragreich. Eine Eintopf- oder Kreuzkupplungsreaktion wäre in diesem Fall geeigneter.

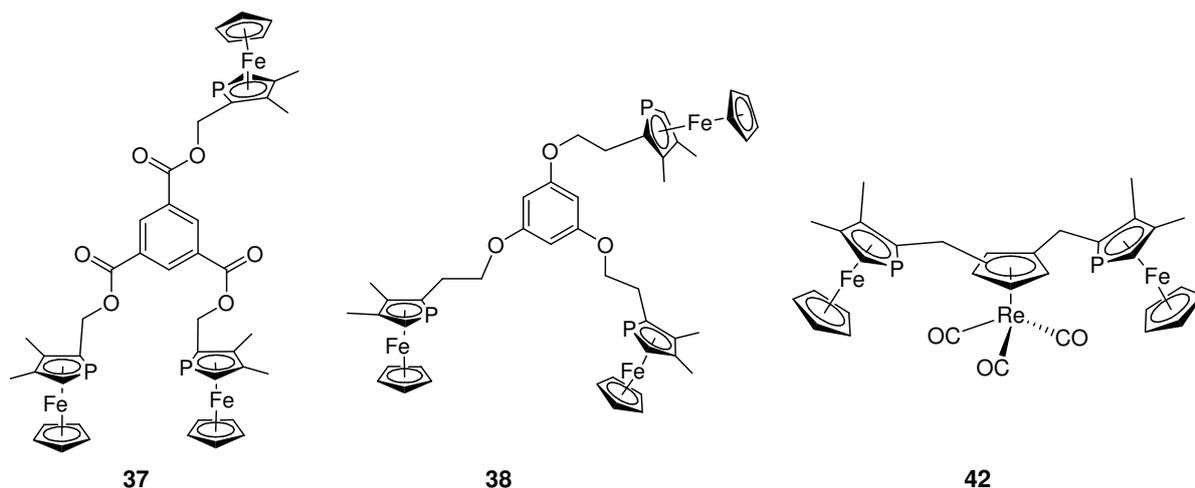
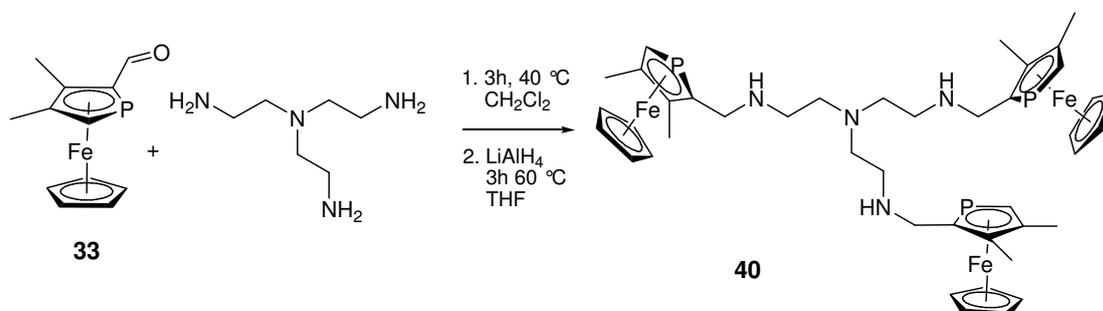


Abbildung 31: Benzol- und Cp-basierte exozyklische multidentate Liganden mit PFC.

Als azyklisches Templat wurde das C_3 -symmetrische tertiäre Amin tren verwendet und mit dem PFC-Aldehyd **33** umgesetzt. Nach Reduktion der Schiffbase erhält man den Liganden **40** (Schema 47). Wie sich in Koordinationsversuchen herausstellte, wirkt **40** reduzierend und die Koordinationsprodukte lassen sich daher nicht NMR-spektroskopisch analysieren. Aus DFT-Berechnungen ergab sich, dass das Ionisationspotential niedriger liegt als bei NEt_3 , welches ein gängiges Reduktionsmittel darstellt. Das HOMO ist weitgehend am zentralen Stickstoff lokalisiert und weist Ähnlichkeiten zu NMe_3 auf.

Schema 47: Synthese des azyklischen gemischten N,P -Liganden **40**.

Die Synthese PFC-haltiger Makrozyklen konnte aufgrund der bei der 2,5-Difunktionalisierung auftretenden Probleme nicht vollendet werden. Stattdessen sind einige exozyklische und azyklische multidentate PFC-Ligandensysteme hergestellt worden, welche aufgrund ihrer π -Akzeptorfähigkeit eine interessante Ligandenklasse darstellen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch sekuriert. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch über Trockenmitteln destilliert: Dichlormethan über LiAlH_4 , THF und Diethylether über Na/Benzophenon und Hexan über Na. Alle anderen Solventien wurden vor Gebrauch entgast. Lösungsmittel, Flüssigkeiten und Lösungen wurden mit Kunststoffspritzen und Edelstahlkanülen abgemessen und abgefüllt.

Für die Säulenchromatographie wurde neutrales Aluminiumoxid verwendet (Acros), welches vor der Verwendung für 12 h bei 200 °C im Trockenschrank ausgeheizt, anschließend im Vakuum abgekühlt und mit 5 Gew.-% Wasser versetzt wurde.

Das mit NEt_3 behandelte Silicagel für die Säulenchromatographie wurde wie folgt präpariert: Das NEt_3 wird über LiAlH_4 destilliert, das Silicagel (Porengröße 0.063 - 0.2) wird bei 200 °C über Nacht im Trockenschrank ausgeheizt und im Vakuum abgekühlt. Dann werden 20 ml NEt_3 pro 100 g Silica hinzugefügt, gut geschüttelt und überschüssiges NEt_3 am HV entfernt.

5.2 Analytik

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 200 (^1H -NMR 200 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR 81 MHz) und einem Bruker Avance DRX 500 Spektrometer aufgenommen (^1H -NMR 500 MHz, ^{13}C -NMR 126 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR 202 MHz). Chemische Verschiebungen werden in ppm relativ zum Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. bei ^{31}P -Spektren zu externer H_3PO_4 (85%) angegeben.

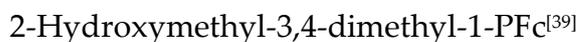
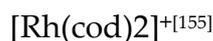
EI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT 311A Spektrometer aufgenommen. FAB-Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 8200 gemessen. Als Stoßgas wurde Argon verwendet, die Beschleunigungsspannung betrug 8 kV. Als Matrix wurde 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) verwendet. MALDI-Massenspektren wurden mit einem Ultraflex TOF der Firma Bruker Daltonik gemessen. Es wurde ein Stickstofflaser mit einer Wellenlänge von 337 nm verwendet. Als Matrices wurden Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) und DCTB (2-((2E)-3-(4-*t*butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden)malononitril) verwendet. Bei einigen Messungen wurde Natriumtrifluoroacetat (NaTFA) zugesetzt. Die MALDI-Messungen wurden im Reflektormodus durchgeführt.

Die CV-Messungen wurden mit einem Potentiostaten Model 263 der Firma EG & G Princeton Applied Research durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. W. Frank an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Stoe IPDS (Mo-K α Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Strukturen wurden die Programme ORTEP 32 und DIAMOND 2.1 verwendet.

5.3 Chemikalien

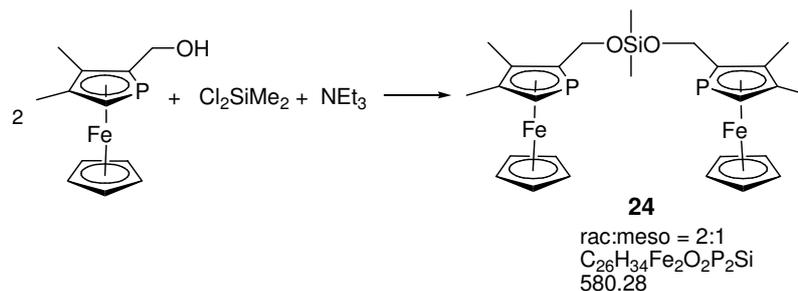
Die im Folgenden aufgeführten Substanzen wurden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Chemikalien, deren Darstellung nicht aufgeführt ist wurden kommerziell erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden.



Methansulfonsäure[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-yl)ethyl]ester^[133]Racematspaltung 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen^[96]

5.4 Allgemeine Arbeitsvorschriften

5.4.1 Dimethyl-bis(3,4-dimethyl-2-methylen-PFc-yl)-siloxan (24)



Triethylamin (328 μ l, 239 mg, 2.36 mmol, 2 Äq) wird bei RT zu einer Lösung von 2-Hydroxymethyl-PFc (620 mg, 2.37 mmol, 2 Äq) in THF gegeben. Dichlordimethylsilan (143 μ l, 153 mg, 1.18 mmol, 1 Äq) wird langsam mit einer Spritze über ein Septum zugegeben, wobei eine leichte Raumentwicklung zu beobachten ist, und anschließend für 3h unter Rückfluss erhitzt. Man kann sofort eine Orangefärbung beobachten und ein weißer Feststoff fällt aus (das Hydrochlorid des Triethylamins). Nach dem Abkühlen wird hydrolisiert, bis der Feststoff komplett aufgelöst ist. Man extrahiert das Produkt mit Diethylether, trocknet über Na_2SO_4 , filtriert über ein Glasknie mit Fritte ab und engt bis zur Trockene ein. Das entstandene Produkt ist ein orangefarbenes Öl (411 mg, 0,71 mmol, 60%) welches die beiden Diastereomeren im Verhältnis von ca. 2:1 enthält. Löst man das Produkt in Diethylether, so fällt die Racematform in Form leuchtend orangefarbener Kristalle aus. Das Produkt ist luftstabil, allerdings etwas hydrolyseempfindlich. Teilweise zersetzt es sich schon bei der wässrigen Aufarbeitung. Säulenchromatographische Reinigung über Aluminiumoxid oder Silicagel ist aus diesem Grunde nicht möglich.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) *rac/meso*-Mischung: δ = 0.115 (s, 3H, Si(CH₃)), 0.122 (s, 3H, Si(CH₃)), 2.17, 2.18, 2.19, 2.21 (4s, 12H, C-CH₃), 3.75 (d, br, $^1J_{HP}$ = 35.9 Hz, 2H, α -H), 4.11, 4.12 (2s, 10H, Cp), 4.16 bis 4.36 (m, 4H, CH₂-O) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = -74.18 (*rac*), -74.34 (*meso*) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$); *rac/meso*-Mischung: δ = -2.53 (s, br, Si-CH₃), -0.60 (s, br, Si-CH₃), 13.54 (s, CH₃), 16.92 (s, CH₃), 61.18 (d, $^2J_{CP}$ = 24.2 Hz, CH₂), 71.81 (s, Cp), 71.83 (s, Cp), 76.70 (d, $^1J_{CP}$ = 58.1 Hz, α -CH), 76.58 (d, $^1J_{CP}$ = 58.1 Hz, α -CH) ppm.

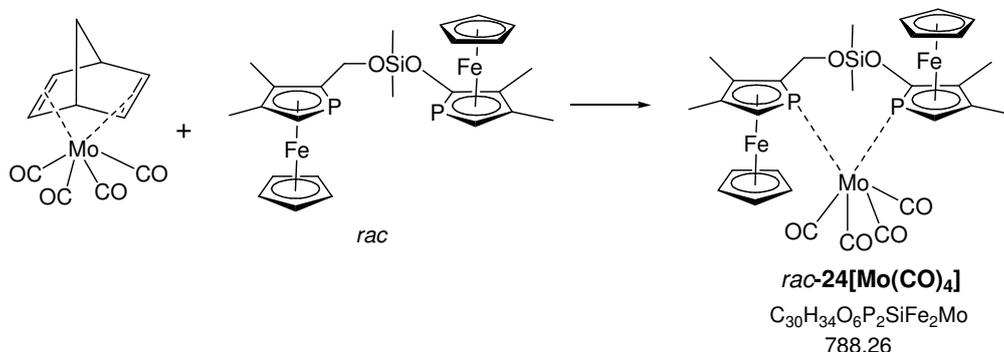
5 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) *rac*-Isomer: $\delta = 0.12$ (s, 6H, Si- CH_3), 2.17 (s, 6H, C- CH_3), 2.18 (s, 6H, C- CH_3), 3.75 (d, 2H, α -H, $^2J_{\text{HP}} = 35.9$ Hz), 4.12 (s, 10H, Cp), 4.26 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-O}$) ppm.

EI-MS (80 eV, 150°C), $m/z = 580$ (M^+ , 20%), 515 ($\text{M}^+ - \text{Cp}$, <1%), 262 ($\text{PFc-CH}_2\text{O}^+$, 23%), 245 (PFcCH_2^+ , 100%) 179 ($\text{PFcCH}_2^+ - \text{Cp}$, 6%) 124 ($179 - \text{Fe}$, 17%).

Elementaranalyse: berechnet: C 53.82% H 5.91%
gefunden: C 53.00% H 5.83%

5.4.2 [(*rac*-24)· $\text{Mo}(\text{CO})_4$]



basierend auf ^[157]

Zu einer Lösung von *rac*-24 (126 mg, 0.217 mmol, 1 Äq) in THF wird eine Lösung von [(nbd)Mo(CO)₄] (65 mg, 0.217 mmol, 1 Äq), ebenfalls in THF, hinzugefügt. Die Mischung wird für 30 Minuten bei RT gerührt und anschließend für 2h unter RF erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.06$ (s, 6H, Si(CH_3)₂), 2.20, 2.21 (s, 6H, CH_3), 3.84 (d, 2H, $^2J_{\text{HP}} = 32.1$ Hz, α -H), 4.21 (s, 10H, Cp), 4.19 (m, 4H, CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -22.74$ (s) ppm.

IR (CDCl_3 , cm^{-1}): 2029 (mst), 1935 (st), Schultern bei 1920 und 1900.

Elementaranalyse: berechnet: C 45.71% H 4.35%
gefunden: C 45.49% H 4.50%

5.4.3 Umsetzung von 24 mit $W(CO)_5 \cdot THF$

Ligand **24** (40 mg, $6.8 \cdot 10^{-2}$ mmol, 1 Äq) wird in THF vorgelegt und bei RT werden einige ml (Überschuss) der $W(CO)_5 \cdot THF$ Lösung hinzugegeben und für 2h bei RT gerührt.

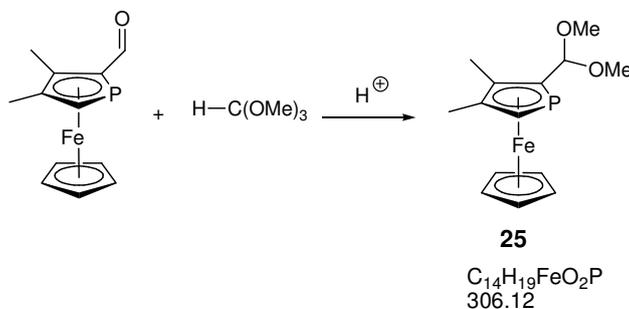
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, THF, ohne lock): $\delta = -74.2$ (s, unkoordinierter Ligand), -48.7 (s) und -48.7 (d, $^1J_{WP} = 251$ Hz) ppm.

5.4.4 Umsetzung von 24 mit $[Cp^*RuCl]_4$

In ein sekuriertes NMR-Röhrchen wird $[Cp^*RuCl]_4$ (3.0 mg, $2.8 \cdot 10^{-3}$ mmol, 1 Äq) gegeben und mit d_8 -THF versetzt. Der Ru-Komplex löst sich dabei nicht komplett. Zu dieser Lösung wird Ligand **24** gegeben (6.4 mg, $1.1 \cdot 10^{-2}$ mmol, 4 Äq). Das NMR-Röhrchen wird gut geschüttelt und anschließend vermessen.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, d_8 -THF): $\delta = 21.9$ (d, $^2J_{PP} = 80$ Hz), 33.9 (d, $^2J_{PP} = 80$ Hz), 32.7 (m, wahrscheinlich zwischen zwei Ru-Zentren verbrückender P-Ligand) ppm.

5.4.5 2-(Dimethylacetal)-3,4-dimethylphosphaferrocen (**25**)



Basierend auf den supplementary information von^[158]

rac-2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (880 mg, 3.38 mmol) werden in Trimethylorthoformiat gelöst und eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben. Die Temperatur wird auf 85 °C erhöht und es wird für 12h weiter erhitzt. Dann wird die Lösung auf RT abgekühlt und einige Spatelspitzen Kaliumcarbonat werden zur Neutralisation hinzugefügt. Es wird mit 50 ml Diethylether verdünnt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Produkt fällt als ein orangefarbenes Öl an, mit Ausbeuten nahe 100% (es wurde keine genaue Ausbeutebestimmung vorgenommen).

5 Experimenteller Teil

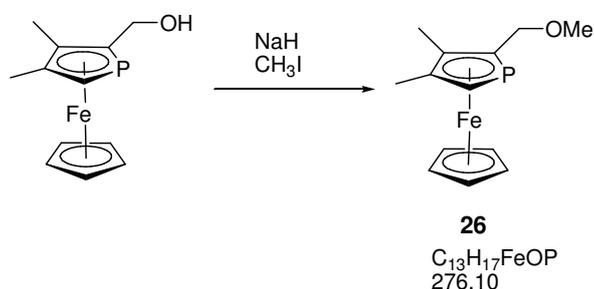
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.21$ und 2.23 (je s, 6H, 3,4- CH_3), 3.11 und 3.48 (s, 6H, O- CH_3), 3.76 (d, $^2J_{\text{CP}} = 36.1$ Hz, 1H, α -H), 4.19 (s, 5H, Cp), 5.18 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, 1H, $(\text{OMe})_2\text{C-H}$) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -75.66$ ppm (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.05$ und 15.61 (s, 3,4- CH_3), 47.39 und 54.34 (s, O- CH_3), 71.25 (s, Cp), 75.92 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.1$ Hz, α -C), 91.55 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, β -C), 92.90 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60.6$ Hz, α -C), 95.66 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, β -C), 102.62 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.9$ Hz, $(\text{MeO})_2\text{C}$) ppm.

Zum Entschützen des bei der Vilsmeier-Formylierung unumgesetzten Phosphaferrocenylacetals wird die Substanz in ca. 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 20 ml verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Bei RT wird für 1.5h gerührt und die Phasen im 250 ml Scheidetrichter getrennt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid mit 5% Wasser) um es von den ebenfalls bei der Formylierung entstandenen Neben- und Zersetzungsprodukten zu trennen. Mit einer Mischung Hexan:Diethylether von 3:1 kann der PFc-Aldehyd rein zurück gewonnen werden.

5.4.6 2-Methylenmethoxy-3,4-dimethylphosphaferrocen (26)



Basierend auf ^[159]

NaH (26 mg, 1.12 mmol, 1.4 Äq) wird in THF suspendiert und auf -55 °C gekühlt. Dann wird das Hydroxymethyl-PFc (210 mg, 0.8 mmol, 1 Äq) in THF gelöst hinzugegeben, bevor das MeI (0.5 ml, 1.14 g, 8 mmol, 10 Äq) zugetropft wird. Über Nacht wird weiter gerührt, wobei man langsam auftauen lässt. Am folgenden Tag wird die Lösung für eine Stunde unter RF erhitzt. Anschließend lässt man auf RT abkühlen, quencht mit Wasser und extrahiert das Produkt mit Dichlormethan. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt, woraufhin das Produkt als orangefarbenes Öl in 96 prozentiger Ausbeute entsteht. Eine säulenchromatographische Reinigung ist nicht notwendig.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.215$ und 2.222 (s, 6H, 3,4- CH_3), 3.35 (s, 3H, O- CH_3), 3.78 (d, $^2J_{\text{CP}} = 35.9$ Hz, 1H, α -H), 4.12 (s, 5H, Cp), 3.86 bis 4.24 (m, 2H, CH_2) ppm.

5 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.48$ und 16.86 (s, 3,4- CH_3), 57.78 (s, OCH_3), 71.02 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.8$ Hz, CH_2), 71.85 (s, Cp), 76.92 (d, $^1J_{\text{CP}} = 58.1$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 92.69 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.7$ Hz, $\alpha\text{-C}$), 94.20 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, $\beta\text{-C}$), 96.75 (d, $^2J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz, $\beta\text{-C}$) ppm.

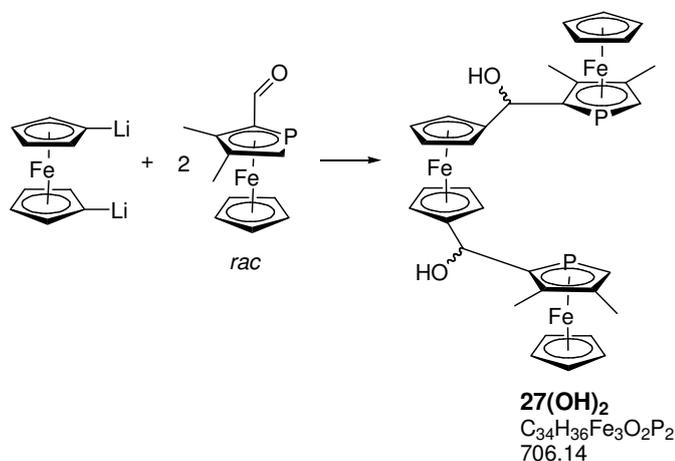
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -73.24$ ppm (s).

EI-MS (80 °C, 150 eV): $m/z = 276$ (M^+), 246 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$), 231 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OMe}$).

Elementaranalyse: berechnet: C 56.55% H 6.21%

gefunden: C 56.57% H 6.60%

5.4.7 Bis(phosphaferrocenyldihydroxymethyl)ferrocen ($27\cdot(\text{OH})_2$)

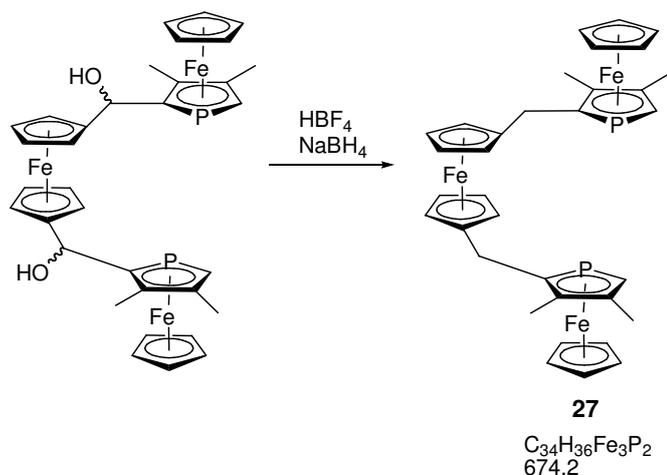


$\text{FcLi}_2\cdot(\text{TMEDA})_3$ (820 mg, 1.5 mmol, 1 Äq) wird in THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Dann wird Formyl-PFc (860 mg, 3.3 mmol, 1.1 Äq), ebenfalls in THF gelöst, hinzugegeben und man lässt die grün-braune Reaktionsmischung zehn Minuten rühren. Über Nacht wird weiter gerührt, wobei man langsam auf RT auftauen lässt. Es werden drei ml Wasser zur Hydrolyse zugegeben und das THF im Hochvakuum entfernt. Anschließend wird in Diethylether aufgenommen und mit verdünnter HCl gewaschen, um restliches TMEDA zu entfernen. Es folgt eine säulenchromatographische Reinigung. Mit Hexan wird unumgesetztes Ferrocen und mit Diethylether das Produkt eluiert, welches als orangefarbener Feststoff in 85 prozentiger Ausbeute anfällt.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, br, 2H, C-OH), 2.09, 2.12, 2.15, 2.16, 2.17 (je s, 12H, 3,4- CH_3), 3.74 (d, br, $^2J_{\text{CP}} = 36.1$ Hz, $\alpha\text{-H}$), 4.24, 4.25, 4.26 (je s, 10H, C_5H_5), 3.98 bis 4.31 (m, 18H, C_5H_4) ppm. Die C(OH)-H Protonen können nicht zugeordnet werden, sie liegen wahrscheinlich unter dem Multiplett der C_5H_4 -Ringe.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -97.93$ (s), -86.70 (s), -85.78 (s), -85.35 ppm (s).

5.4.8 1,1'-Bis[(phosphaferrocen-2-yl)-methyl]-ferrocen (27)



basierend auf ^[113] (Reduktion mit NaBH₄/HBF₄)

Der Alkohol 27·(OH)₂ (Rohprodukt, 590 mg, 0.89 mmol, 1 Äq) wird in 20 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird auf 0 °C gekühlt und Essigsäureanhydrid (0.17 ml, 1.79 mmol, 2 Äq) wird als Wasserfänger zugegeben. Zu der tieforangefarbenen Lösung tropft man etherische HBF₄-Lösung (0.4 ml, 2.95 mmol, 3.3 Äq), woraufhin sich die gesamte Reaktionslösung blau-grün verfärbt. Man lässt 30 Minuten bei 0 °C rühren und anschließend gibt man NaBH₄ (0.17 g, 4.48 mmol, 5 Äq) hinzu. Man lässt weitere 30 Minuten bei 0 °C rühren, hydrolisiert dann mit 15 ml 1N NaOH und trennt die organische Phase ab. Man trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Alox/5% H₂O). Mit Diethylether kann unumgesetztes Ferrocen der vorhergehenden Synthese eluiert werden, während das Zielprodukt mit einer 4:1 Mischung Hexan/Diethylether als orangefarbenes Pulver in 69 prozentiger (53.4 mmol, 360 mg, *rac: meso* = 1:1) Ausbeute erhalten wird.

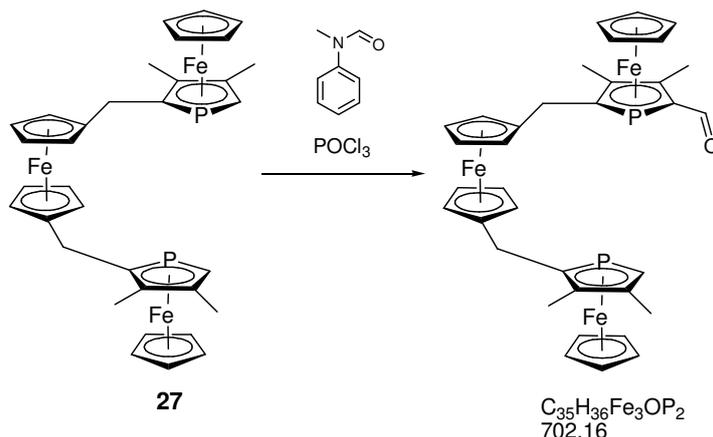
basierend auf ^[112] (Reduktion mit NaBH₄/PdCl₂)

27·(OH)₂ (530 mg, 0.81 mmol, 1 Äq) wird in ca. 20 ml Methanol angelöst und PdCl₂ (0.1934 g, 1.61 mmol, 2 Äq) wird hinzugegeben. Dann wird NaBH₄-Pulver (308 mg, 8.14 mmol, Überschuss) in 5 ml Methanol gelöst und über 30 Minuten zur Reaktionslösung getropft. Anschließend wird über Nacht gerührt. Das Pd wird abfiltriert und zweimal mit je 15 ml Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das isolierte Pulver wird in 20 ml Wasser aufgenommen, um entstandenes NaCl zu entfernen. Es wird mit dreimal 10 ml Toluol extrahiert, die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das gewünschte Produkt entsteht in ca. 24 prozentiger (0.194 mmol, 131 mg) Ausbeute (bezogen auf das Rohprodukt).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.13, 2.14, 2.14, 2.17$ (je s, 12H, 3,4- CH_3 am PFc), 3.17 (m, 4H, CH_2), 3.66 (d, $^3J_{\text{HP}} = 35.4$ Hz, 2H, $\alpha\text{-H}$ am PFc), 3.97 (m, 8H, C_5H_4), 4.096, 4.102 (je s, 10H, Cp am PFc) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -77.21$ und -77.15 (je s, *rac* und *meso*) ppm.

5.4.9 Vilsmeier-Formylierung von 27

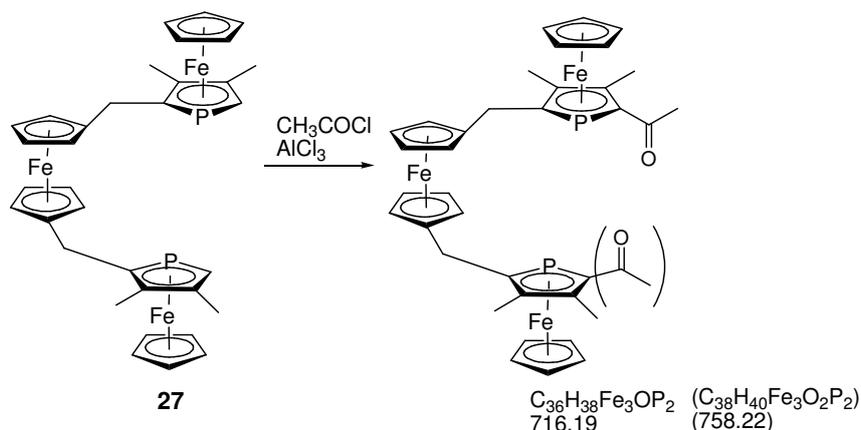


Verbindung **27** (280 mg, 0.42 mmol, 1 Äq) wird in 30 ml Dichlormethan gelöst. Bei RT werden zügig N-Methylformanilid (123 μl , 1.0 mmol, 134 mg, 2.4 Äq) und Phosphorylchlorid (91 μl , 1.0 mmol, 152 mg, 2.4 Äq) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 15h (bzw. für drei Tage) unter RF erhitzt. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche nach Abkühlen auf RT mit 20 ml Wasser hydrolysiert wird. Danach wird für weitere 45 Minuten gerührt, anschließend werden die Phasen im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase zweimal mit 10 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Produkt ist ein dunkelbraunes Öl. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Alox/5% Wasser, Hexan/Diethylether). Mit einem Mischungsverhältnis von 6:1 wird das Edukt eluiert, mit Diethylether das Produkt (0.11 g max. 38%, enthält noch Edukt).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.17, 2.18, 2.22$ (je s, 12H, 3,4- CH_3 unformylierter Phosphorring), 2.23, 2.24, 2.52 (je s, 12H, 3,4- CH_3 formylierter Phosphorring), 3.19 bis 3.25 (m, 4H, CH_2 unformylierter Teil des Moleküls), 3.28 bis 3.37 (m, 4H, CH_2 formylierter Teil), 3.71 (d, $^2J_{\text{HP}} = 35.6$ Hz, 1H, $\alpha\text{-H}$), 3.94 bis 4.12 (m, 16H, C_5H_4), 4.14, 4.15 (je s, 10H, C_5H_5 unformylierter Teil), 4.25, 4.26 (je s, 10 H, formylierter Teil), 9.91 (d, $^3J_{\text{HP}} = 4.3$ Hz, 1H, C(O)-H) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -77.12$ (s, unformylierter Cp-Ring), $-52.83, -52.71$ und -52.49 (je s, formylierte Cp-Ringe) ppm.

5.4.10 Friedel-Crafts-Acylierung von 27

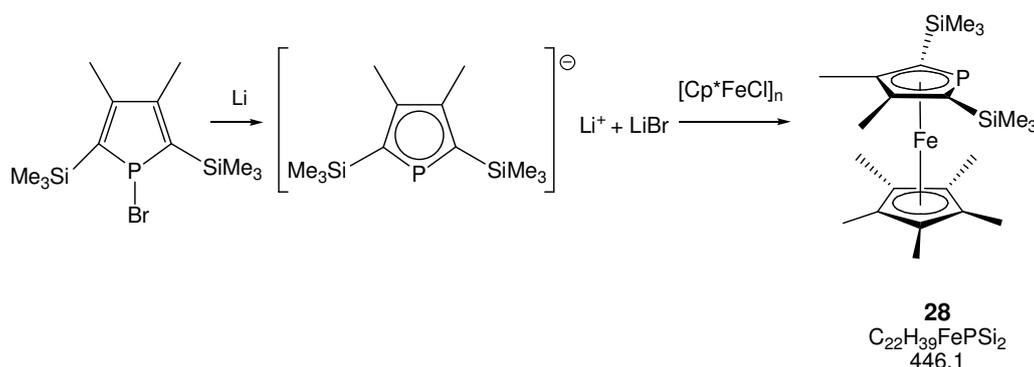


Verbindung **27** (140 mg, 0.21 mmol, 1 Äq) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst, dann werden AlCl_3 (55 mg, 0.42 mmol, 2 Äq) und Essigsäurechlorid (0.03 ml, 33 mg, 0.42 mmol, 2 Äq) hinzugegeben, woraufhin sich die Lösung verdunkelt. Die Reaktionsmischung wird bei RT über Nacht gerührt. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung. Am nächsten Tag wird mit 20 ml Wasser hydrolysiert, woraufhin eine Rotfärbung der Lösung auftritt. Man neutralisiert mit einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung, die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Alox/5% Wasser, Hexan/Diethylether). Mit Diethylether werden in einer ersten Fraktion Edukt als auch in einer darauf folgenden Fraktion Produkt eluiert. Eine saubere Trennung ist nicht gelungen. (Fraktion 2 enthält 30 mg, eine Ausbeutebestimmung ist aufgrund der Verunreinigungen und des Vorhandenseins eines Produktgemisches (ein- und zweifach formyliert) nicht möglich).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.13 bis 2.48 (mehrere s, ca. 18H, 3,4- CH_3 und $\text{C}(\text{O})\text{-CH}_3$), 3.08 bis 3.27 (m, 4H, CH_2), 3.71 (d, $^2J_{\text{HP}}$ = 36.6 Hz, Intensität kleiner als 1H, $\alpha\text{-H}$), 3.89 bis 4.76 (m, ca. 8H, C_5H_4), 4.10, 4.12, 4.14 (je s, 10H, C_5H_5) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): δ = -77.42, -77.15 und -76.63 (je s, unacylierte Cp-Ringe), -50.44 und -49.74 (formylierte Cp-Ringe, ca. 70% integraler Anteil).

5.4.11 2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-PFc (28)



Einige Stücke frisch geschnittenes Lithium (Überschuss) werden bei RT zu einer Lösung des Bromophosphols (400 mg, 1.19 mmol, 1 Äq) in THF gegeben. Eine tiefrote Färbung zeigt einen positiven Reaktionsverlauf an. Nach ca. 3h ist der Umsatz vollständig, was mit online ^{31}P -NMR verfolgt werden kann (Edukt: 77 ppm, Produkt 141 ppm). Für die Herstellung des $[Cp^*FeCl]_n$ wird Cp^*H (187 μ l, 163 mg, 1.19 mmol, 1 Äq) in THF vorgelegt, auf 0 °C gekühlt, und $nBuLi$ (1.6 M Lösung in Hexan, 744 μ l, 1.19 mmol, 1 Äq) hinzugegeben. Es entsteht eine milchige, viskose Suspension. Man erwärmt auf RT und fügt bei zu hoher Viskosität noch ein wenig THF hinzu. Dann wird $FeCl_2$ (151 mg, 1.19 mmol, 1 Äq) in THF vorgelegt, auf 0 °C gekühlt, und die Cp^*Li -Lösung wird per Kanülentransfer hinzugegropft. Es erfolgt ein Farbumschlag nach hellgrün und mit der Zeit tritt Verdunkelung ein. Man lässt 45 min bei RT rühren. Dann kühlt man die $[Cp^*FeCl]_n$ -Lösung wieder auf 0 °C und gibt die Phospholidlösung ebenfalls per Kanülentransfer hinzu. Die Lösung färbt sich schwarzbraun. Man lässt bei RT über Nacht rühren, am nächsten Tag erhitzt man für 1h unter RF. Es wird mit Wasser hydrolysiert und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt ist ein braunes Öl, welches säulenchromatographisch über Alox (Hexan) gereinigt wird. Mit reinem Hexan eluiert man eine gelb-orangefarbene Fraktion, welche neben Produkt Spuren von Dekamethylferrocen enthält. Umkristallisation aus heißem Methanol liefert rote Kristalle (290 mg, 0.65 mmol, 55%).

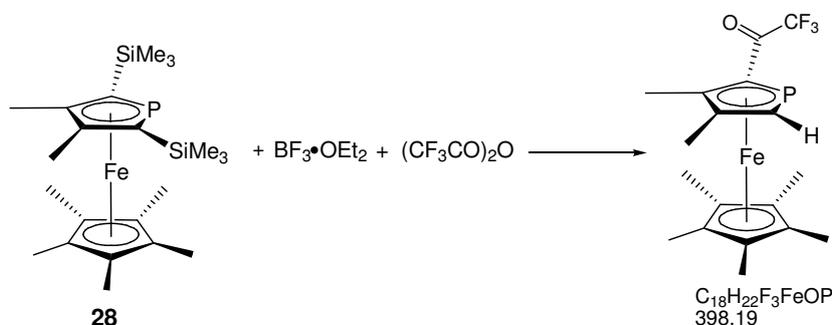
1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.20 (d, $Si-(CH_3)_3$, 18H, $^4J_{HP}$ = 0.8 Hz), 1.81 (s, Cp^* , 15H), 2.03 (s, 3,4- CH_3 , 6H) ppm.

^{31}P -NMR (81 MHz, $CDCl_3$): δ = -8.18 (s) ppm.

Elementaranalyse: berechnet: C 59.17% H 8.80%
 gefunden: C 58.99% H 8.88%

EI-MS (80 eV, 90 °C), $m/z = 446$ (M^+ , 100%), 374 ($M^+ - \text{TMS} + \text{H}$, 36%), 326 ($374 - \text{SiMe}_2$, 42%), 301 ($374 - \text{TMS}$, 11%), 256 ($301 - \text{Me}_3$, 12.6%), 73 (SiMe_3 , 65%).

5.4.12 Acylierung von TMS-PFc



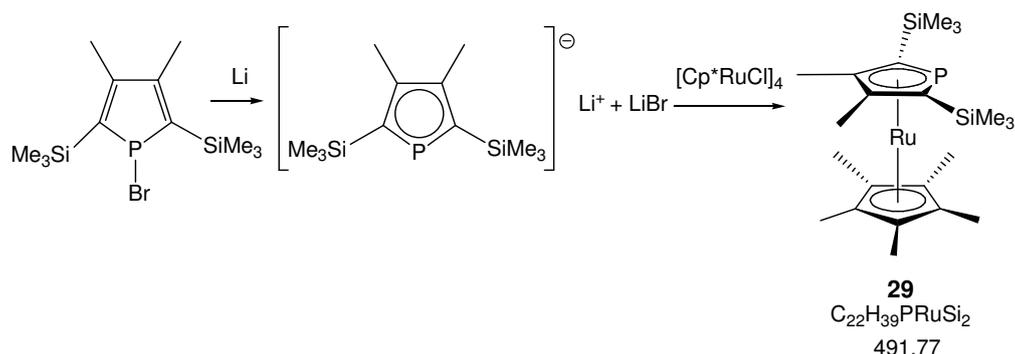
Verbindung **28** (0.28 g, 0.63 mmol, 1 Äq) wird in Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nun tropft man Trifluoressigsäureanhydrid (0.264 g, 1.26 mmol, 2 Äq) zu der gekühlten Lösung, woraufhin ein Farbwechsel von orange nach gelb eintritt. Nach der Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.178 g, 1.26 mmol, 2 Äq) verfärbt sich die Lösung nach grün-braun. Nach zwei Stunden rühren bei RT wird mit verdünnter Natronlauge (2 mol/l) hydrolysiert, das Produkt mit CH_2Cl_2 aus der wässrigen Phase extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im HV entfernt. Das Rohprodukt wird über Alox (5% Wasser, Hexan/Diethylether) säulenchromatographisch gereinigt. Es kann mit einer Mischung von 6:1 eluiert werden. Es wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten (250 mg, 0.63 mmol). Verwendung von 4 Äq Acylierungsreagenz führt zum selben Ergebnis.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.68$ (s, 15H, Cp^*), 2.06 und 2.24 (je s, 6H, 3,4- CH_3), 3.92 (d, $^2J_{\text{HP}} = 38.2$ Hz, 1H, $\alpha\text{-H}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -39.77$ (q, $^4J_{\text{PF}} = 61.0$ Hz) ppm.

FAB-MS (NBA) $m/z = 398$ (M^+ , 86%), 302 ($M^+ - \text{COCF}_3$, 43%).

5.4.13 2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-Phospharuthenocen (29)



Das Bromophosphol (0.111 g, 0.332 mmol, 1 Äq) wird in THF gelöst und drei frisch geschnittene Stücke Lithium hinzugegeben. Man lässt bei RT für 2h rühren und kontrolliert mit ³¹P-NMR, ob der Umsatz komplett ist (Produkt: 140 ppm, Edukt: 77 ppm). Die Produktlösung ist je nach Konzentration orange bis rot gefärbt. Das [Cp*RuCl]₄ (90 mg, 0.08 mmol, 1/4 Äq) wird in einem separaten Kolben eingewogen und in THF suspendiert, woraufhin eine braun gefärbte Suspension entsteht. Diese Mischung wird bei -78 °C zur Phospholidlösung getropft, über Nacht wird weitergerührt und dabei aufgetaut. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt, das Produkt in Hexan aufgenommen und filtriert. Die säulenchromatographische Reinigung erfolgt über Aluminiumoxid (5% Wasser, Hexan/Diethylether). Das Produkt wird mit einer Mischung von 5:1 eluiert und fällt als braunes, mikrokristallines Pulver in einer Ausbeute von ca. 36% (0.12 mmol, 60 mg).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (d, SiMe₃, 18H, ⁴J_{HP} = 0.8 Hz), 1.87 (s, Cp*, 15H), 1.93 (s, 3,4-CH₃, 6H) ppm.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = 0.95 ppm (s).

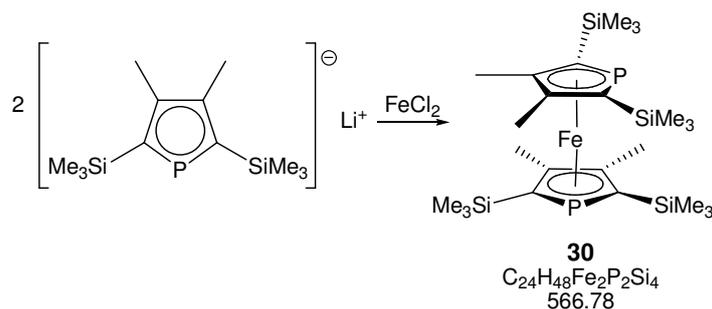
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 1.57 (SiMe₃, ³J_{CP} = 5.5 Hz), 11.65 (s, Cp*-CH₃), 13.82 (d, 3,4-CH₃, ³J_{CP} = 1.8 Hz), 87.36 (s, Cp*-C), 88.56 (d, α-C, ¹J_{CP} = 79.7 Hz), 100.09 (d, β-C, ²J_{CP} = 4.6 Hz) ppm.

EI-MS (80 eV, 90 °C), m/z = 492 (M⁺, 35%), 477 (M⁺ - SiMe₃, 5%).

Elementaranalyse: berechnet: C 53.37% H 7.99%

gefunden: C 54.01% H 8.15%

5.4.14 2,2',5,5'-Tetrakis-(TMS)-3,3',4,4'-tetramethyl-DiPFc (30)



Das Phospholidanion (0.51 g, 1.52 mmol, 2 Äq) wird wie unter Kap. 5.4.13 beschrieben hergestellt. Wasserfreies FeCl₂ (0.096 g, 0.76 mmol, 1 Äq) wird in THF suspendiert und bei -78 °C zur Phospholidlösung gegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und auf RT gebracht. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch über Alox (5% Wasser, Hexan) gereinigt. Umkristallisation aus heißem Methanol ergibt das Produkt in Form roter Kristalle (0.150 g, 0.26 mmol, 35%), welche noch mit Spuren von Dekamethylferrocen verunreinigt sind.

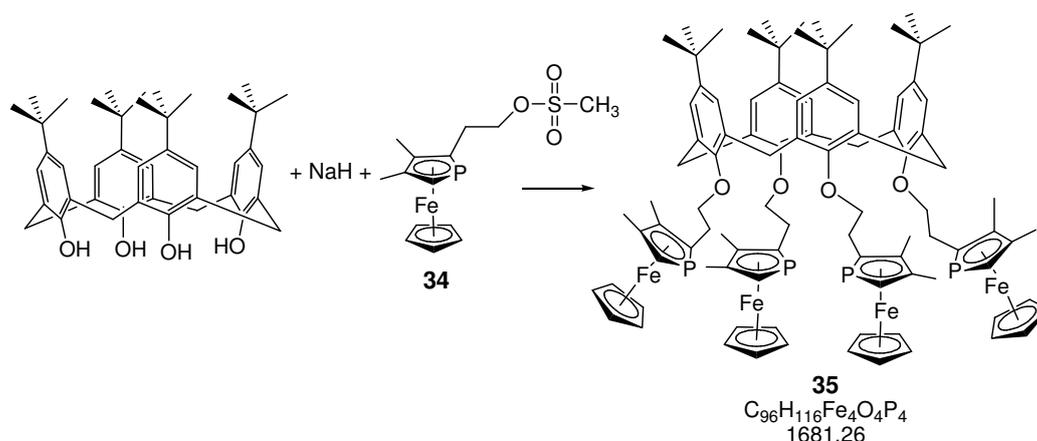
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 36H, SiMe₃), 2.08 (s, 12H, 3,4-CH₃) ppm.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -26.13 (s) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃): δ = 1.80, 1.82, 1.84, 1.86 (je s, SiMe₃), 16.5 (s, br, 3,4-CH₃), 103.8 (d, ²J_{CP} = 4.6 Hz, β-C). Die α-C-Atome zeigen keine Signale.

EI-MS (80 eV, 90 °C), m/z = 566 (M⁺, 100%) 494 (M⁺ - H - SiMe₃, 31%) 405 (M⁺ - H - SiMe₃ - CH₃, 6%).

Elementaranalyse (mit V₂O₅):	berechnet:	C 50.86%	H 8.54%
	gefunden:	C 51.02%	H 8.50%

5.4.15 Umsetzung von 34 mit *p*-*t*Butylcalix[4]aren zu 35

basierend auf [78]

Eine Suspension aus *p*-*t*Butylcalix[4]aren (170 mg, 0.26 mmol, 1 Äq) und NaH (38 mg, 1,57 mmol, 6 Äq) wird in Toluol für 6h bei 80 °C erhitzt. Dann wird das PFc-Mesylat **34** (390 mg, 1,1 mmol, 4.2 Äq) in Toluol gelöst zugegeben und es wird für drei Tage weiter erhitzt. Das überschüssige NaH wird mit MeOH zerstört und das Toluol im HV entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen, mit verdünnter HCl und mit Wasser gewaschen. Das Dichlormethan wird im HV entfernt, es entsteht ein helles orangefarbenes Pulver.

MALDI (DIT (CHCl₃) 1:5) m/z = 1681 (M⁺), 1423 (M⁺ - PFc), 1165 (M⁺ - 2 PFc), 1227 (M⁺-2 PFc + Cu), 1743 (M⁺ + Cu)

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -79.14, -78.98, -78.86, -78.71 ppm.

Anschließend wurde das Rohprodukt über Alox (5% Wasser, Hexan/Diethylether) säulenchromatographisch gereinigt. Mit einem Mischungsverhältnis von 6:1 konnte eine gelbe Bande eluiert werden (10 mg), mit 6:1 bis 2:1 eine ebenfalls gelbe Bande (ca. 100 mg), die wahrscheinlich das Produkt enthält.

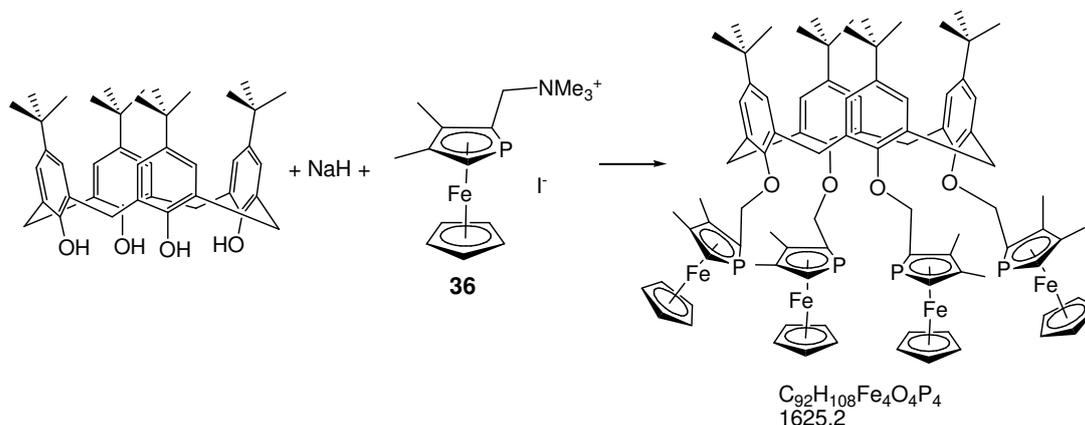
Im ³¹P-NMR-Spektrum erscheinen für die 2. Fraktion dieselben Signale wie vor der Säulenchromatographie. Auch das MALDI sieht ähnlich aus.

MALDI (DIT (CHCl₃) 1:5): m/z = 1681 (M⁺), 1164 (M⁺-2 PFc), 1180 (? , klein), 786 (? , klein).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.90, 1.09, 1.31, 1.43 (je s, 36H, *t*Bu), 2.18, 2.22, 2.30 (mehrere s, 17H (müssten 24H sein), 3,4-CH₃-Gruppen des PFc), 2.86 (m, 4H, CH₂-Gruppen aus *t*Bu-Calixaren), 3.24 (m, 3H (müssten 8H sein), CH₂-PFc), 3.69 (mehrere d, ⁴J_{HP} = 36.4 Hz, 3H, α-H), 4.09, 4.16 (mehrere s, 14H, Cp), 3.96 (m, 4H (müssten 8H sein, CH₂-O), 4.38 (m, 4H, CH₂-Gruppen aus *t*Bu-Calixaren), 6.70 bis 7.09 (mehrere s, 8H, m-H am Aromaten).

Die Elementaranalyse enthält zu wenig Kohlenstoff. Zusammen mit den NMR-Spektren lässt sich vermuten, dass die Substitution nicht vollständig stattgefunden hat.

5.4.16 Umsetzung von 36 mit *p*-*t*Butylcalix[4]aren



basierend auf [78]

Eine Suspension aus *p*-*t*Butylcalix[4]aren (113 mg, 0.17 mmol, 1 Äq) und NaH (25 mg, 1.04 mmol, 6 Äq) in Toluol wird für 6h bei 80 °C erhitzt. Dann wird das PFC-Triethylammoniumsalz (300 mg, 0.70 mmol, 4 Äq) in Toluol gelöst zugegeben und es wird für drei Tage weiter erhitzt. Das überschüssige NaH wird mit MeOH zerstört und das Toluol wird im HV entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen, mit verdünnter HCl und mit Wasser gewaschen. Das Dichlormethan wird im HV entfernt, es entsteht ein orange-braunes Pulver.

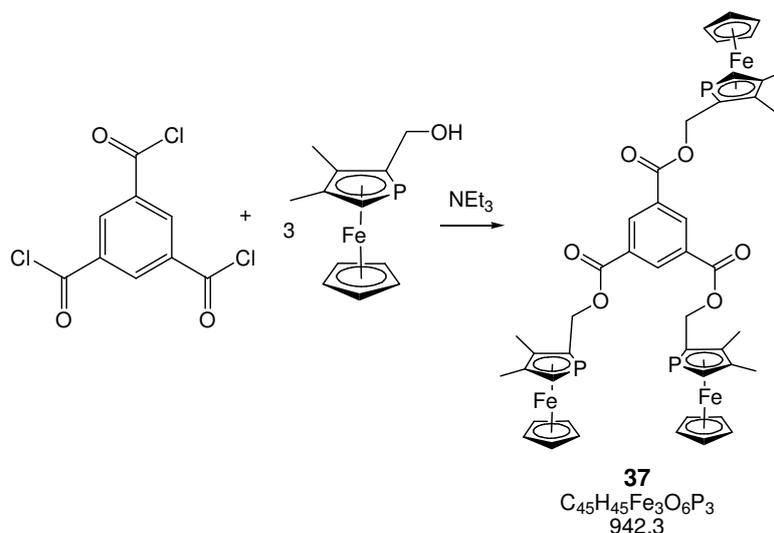
MALDI (DIT, (CHCl₃) 1:5): $m/z = 1380$ (M⁺-Pfc), 1136 (M⁺-2 PFc), 892 (M⁺-3 PFc), zusätzlich viele Signale, die nicht zugeordnet werden können.

MALDI (DCTB (THF) 1:5): $m/z = 1380$ (M⁺ - PFc), 648 (*t*Butylcalixaren).

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): $\delta = -70.68$ ppm (schwaches Signal).

Säulenchromatographie über Alox (5% Wasser, Hexan/Diethylether) führt zur Zersetzung des Produktes.

5.4.17 Umsetzung von Trimesoylchlorid mit Hydroxymethyl-PFc zu 37



basierend auf ^[160]

Der PFc-Alkohol (260 mg, 1.0 mmol, 3 Äq) wird mit NEt₃ (728 µl, 101 mg, 1 mmol, 3 Äq) in THF vorgelegt und Trimesoylchlorid (89 mg, 0.33 mmol, 1 Äq) in THF gelöst bei 0 °C zugetropft. Es tritt eine Trübung ein. Es wird bei RT für 2h gerührt und nach 2h ein NMR ohne Lock gemessen. Ein weißer Niederschlag von HNEt₃⁺Cl⁻ ist zu erkennen.

³¹P-NMR (81 MHz, THF ohne Lock): δ = -73.27 bis -73.89 (4s), -76.17 (s, PFc-Alkohol) ppm.

Es wird noch mal über Nacht erhitzt, dann Diethylether zugegeben, zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, die wässrige Phase gegenextrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -76.42 (PFc-Alkohol), -72.22, -72.11, -71.98, -71.92, -71.76 (je s) ppm.

Da für das oben abgebildete Produkt nur 2 Singulets erwartet werden, muss es sich um ein Gemisch handeln, wahrscheinlich um drei-, zwei- und einfach substituiertes Mesoylchlorid.

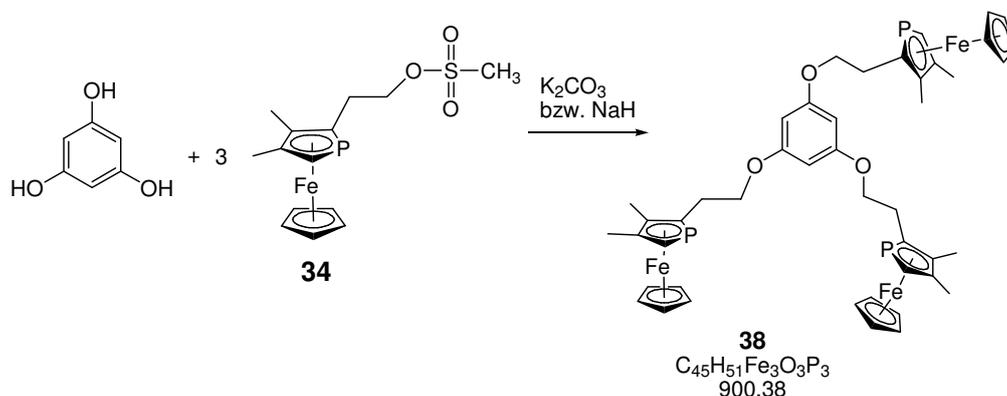
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 (s, 18H, CH₃), 3.84 (d, ²J_{HP} = 36.0 Hz, α-H), 4.17 (s, 15H, Cp), 4.96 (m, ca. 6H, O-CH₂), 8.80 (drei s, ca. 3H, Ar-H).

MALDI (DIT (CHCl₃) 1:5): m/z = 942 (M⁺), 698 (M⁺ - PFc-CH₂), 452 (M⁺ - 2 PFc-CH₂).

Bei der Aufreinigung über Aluminiumoxid zersetzt sich das Produkt, d.h. man kann nur geringe Mengen isolieren. Beim Säulen über Silica/NEt₃ ist kein Reinigungseffekt

zu sehen. In den NMR-Spektren sind mehr Signale als vorher und im MALDI fehlt der peak vom dreifach substituierten Produkt, welcher vor der Säule vorhanden war. Es hat wahrscheinlich Hydrolyse stattgefunden.

5.4.18 Umsetzung von Phloroglucin mit 34 zu 38



basierend auf [161, 162]

Erst wird das Phloroglucin (30 mg, 0.24 mmol 1 Äq) mit K₂CO₃ (195 mg, 141 mmol, 6 Äq) in DMF ca. 2h bei 50 °C erwärmt. Dann wird das PFc-Mesylat (250 mg, 0.71 mmol, 3 Äq) in DMF gelöst dazu gegeben und über Nacht bei 65 °C weiter erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit 2 N HCl angesäuert und das Produkt mit Diethylether oder Dichlormethan extrahiert. Es entsteht ein grün-braunes Öl. Rohausbeute 510 mg.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -78.00, -77.63, -77.36 (je s) ppm.

Zur weiteren Aufreinigung wurde das Produkt über Alox säulenchromatographisch gereinigt, es konnten aber nur zwei Fraktionen à 10 mg isoliert werden (1. Fraktion THF/Diethylether 1:1, 2. Fraktion: Methanol). Spektren deuten in beiden Fraktionen auf den Alkohol hin (-78.25 ppm), d.h. der Diethylether wird auf der Säule hydrolysiert.

Da die Ausbeute so gering war, wird der Versuch noch mal mit NaH statt mit Kaliumcarbonat durchgeführt. Die sonstige Versuchsdurchführung bleibt gleich.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -77.60 (s, klein), -77.73 (s, Mesylat), -78.28 (s, Alkohol) ppm.

MALDI (DIT, (CHCl₃) 1:5): m/z = 900.1 (M⁺), 642.3 (M⁺ - PFc-CH₂⁺), viele peaks über 900.

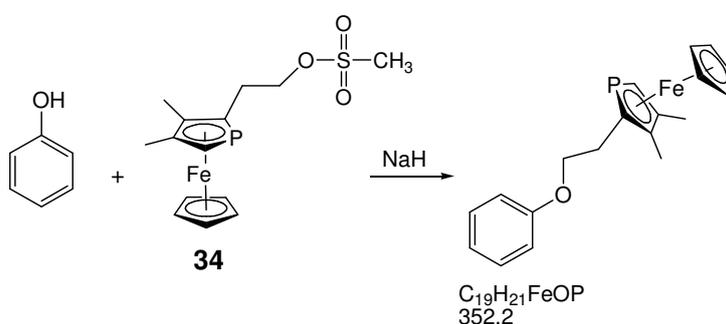
Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt, dieses Mal über Silica/NEt₃ (Hexan/Diethylether). Mit einem Mischungsverhältnis von 6:1 kann das Produkt in

geringen Mengen eluiert werden ($m < 10$ mg). Fraktion 2 (1:1) enthält PFc-Mesylat, und mit reinem Diethylether wird PFc-Alkohol eluiert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -77.60$ (s) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.16$ und 2.20 (je s, 6H, 3,4- CH_3), 2.50 (m, OCH_2CH_2 , 2H), 3.72 (d, $^2J_{\text{HP}} = 36.6$ Hz, α -H, unter Multiplett), 3.81 (m, OCH_2CH_2 , keine saubere Integration möglich), 4.10 und 4.11 (je s, ca. 4H, Cp), 6.02 (s, Integration $< 1\text{H}$, Ar-H) ppm.

5.4.19 Umsetzung von Phenol mit 34

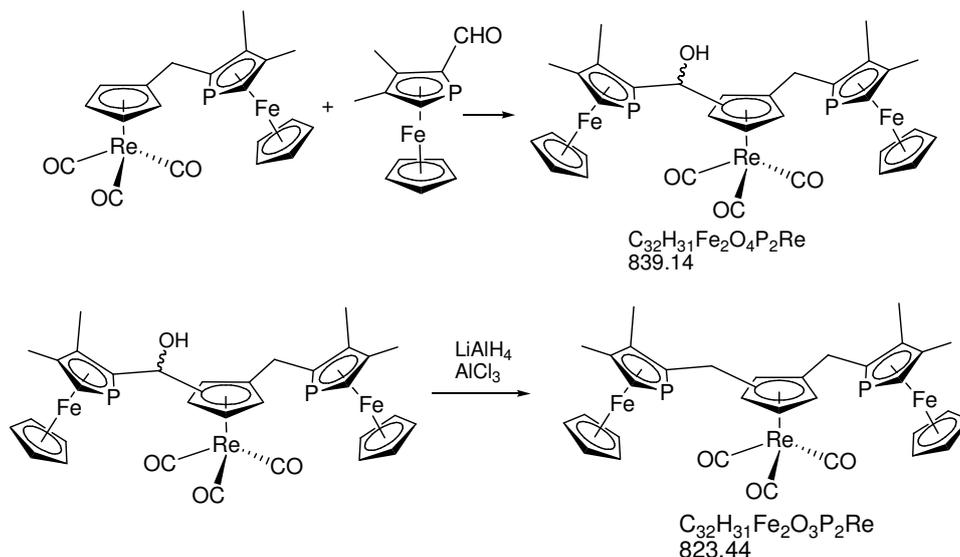


Phenol (58 mg, 0.62 mmol, 1 Äq) und NaH (280 mg, Überschuss) werden in THF suspendiert und bei 65 °C für 2,5h unter Rückfluss erhitzt. Dann wird das PFc-Mesylat (220 mg, 0.62 mmol, 1 Äq) ebenfalls in THF gelöst zugetropft und für 24h weiter erhitzt. Anschließend wird mit Methanol hydrolysiert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Das Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser gewaschen, woraufhin ein Feststoff ausfällt. Zur Aufreinigung wird das Produkt nochmals in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -84.22$ (s, Vinyl-PFc), -78.27 (s, zum Alkohol hydrolysiertes PFc-Mesylat), -77.65 (s, Produkt) ppm.

MALDI (DIT, (CHCl_3) 1:5): $m/z = 276$ (PFc- $\text{C}_2\text{H}_4\text{-OH}$), 258 (Vinyl-PFc oder PFc- $\text{CH}_2\text{-CH}_2^+$).

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum lässt vermuten, dass das Produkt drin ist, das MALDI wiederum kann es nicht endgültig bestätigen. Der Molpeak ist nicht zu sehen, dafür aber ein Produktfragment, welches aber genauso gut auf das Vinyl-PFc passt.

5.4.20 Bis-(PFc-yl)-(C₅H₃)-triscarbonyl-Rhenium

basierend auf ^[163]

Der PFc-Re-Komplex (110 mg, 0.19 mmol, 1 Äq) wird in THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Dann werden *n*BuLi (131 µl, 0.21 mmol, 1.1 Äq) und TMEDA (33 µl, ¼ des *n*BuLi-Volumens) gleichzeitig zugegeben. Man lässt für 30 Minuten bei tiefer Temperatur rühren. Dann gibt man PFc-Aldehyd (54 mg, 0.21 mmol, 1.1 Äq) in THF gelöst dazu und lässt weitere 30 Minuten bei -30 °C rühren. Es ist eine leichte Aufhellung erkennbar, die Farbe der Reaktionslösung ist braun. Man hydrolysiert mit 0.1 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und entfernt das Lösungsmittel im HV, woraufhin ein grau-braunes Öl entsteht. Das Produkt wird säulenchromatographisch über Alox (5% Wasser, Hexan/Diethylether gereinigt). Das Produkt kann mit Diethylether und Dichlormethan eluiert werden (ca. 10 mg, 10%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (m, 1.4H, CH-OH), 2.29 (mehrere s, 12H, 3,4-CH₃ am PFc), 3.14 (d, ²J_{HH} = 11.0 Hz, 1.1H, CH₂-PFc), 3.76 (m, 1.4H, α-H), 4.17 (mehrere s, 10H, Cp am PFc), 4.8 bis 5.6 (m, 2H, Re-C₅H₃) ppm. Für CH-OH ist kein Signal zu erkennen, müsste laut Bitta *et al.* bei ca. 4.9 ppm zu sehen sein und liegt daher wahrscheinlich unter dem Multiplett des substituierten Cp-Ringes.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -57.96 (s, PFc-CHO), -75.82 (m, CH₂-PFc), -85.73 (m, CHOH-PFc) ppm.

Reduktion basierend auf ^[137]

AlCl₃ und LiAlH₄ (je ein bis zwei Spatelspitzen, Überschuss) werden in Diethylether vorgelegt, der Rheniumkomplex (ca. 20 mg, 0.024 mmol) wird in Diethylether gelöst langsam dazugetropft. Es wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, mit wenig Was-

ser hydrolysiert, das Produkt mit Diethylether aus der wässrigen Phase extrahiert und das Lösungsmittel im HV entfernt. Es entsteht ein gelber Feststoff.

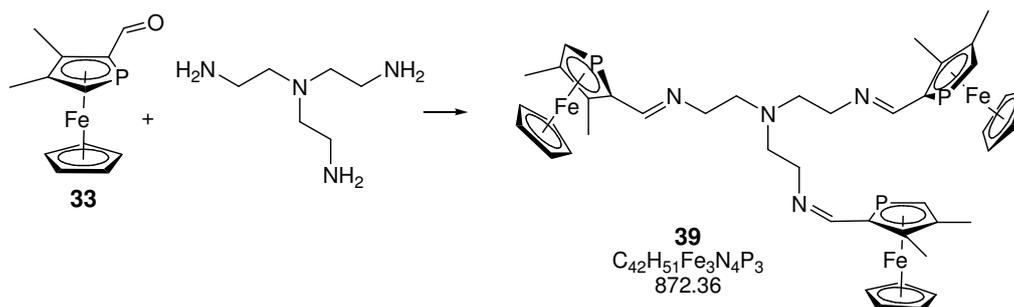
Es ist ein Produktgemisch aus 1,2- und 1,3-substituiertem $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ entstanden, welche sich zusätzlich in ihrer Stereochemie unterscheiden (*rac* und *meso*-Form). Daher wird ein vierfacher Signalsatz erwartet.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.12$ bis 2.26 (mehrere s, 12H, 3,4- CH_3 an PFc), 3.12 und 3.17 (s, br. 4H, CH_2 -PFc), 3.71 und 3.65 (d, $^2J_{\text{HP}} = 36.1$ bzw. 35.6 Hz, 1H, α -H), 4.07 bis 4.18 (mehrere s, 10H, Cp am PFc), 5.0 bis 5.2 (m, 3H, Cp am Re) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -78.56$ (s), -76.96 (s), -76.66 (s), -76.38 (s) ppm.

MALDI (DIT, (CHCl_3) 1:2): $m/z = 824$ ($\text{M}^+ + 1$), 796 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 764 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 887 ($\text{M}^+ + \text{Cu}$).

5.4.21 Umsetzung von tren mit 33 zu der Schiff-Base 39



basierend auf ^[164]

Das Tris(2-aminoethyl)amin (390 mg, 2.38 mmol, 399 μl , 1 Äq) wird in CH_2Cl_2 vorgelegt, der PFc-Aldehyd (1.85 g, 7.12 mmol, 3 Äq) wird, ebenfalls in Dichlormethan gelöst hinzugegeben. Es wird drei Stunden unter RF erhitzt evtl. mit online $^{31}\text{P-NMR}$ überprüft, ob die Umsetzung vollständig ist und das Lösungsmittel anschließend im HV entfernt. Das Produkt ist ein rotes, schleimartiges Öl, welches beim Trocknen Fäden zieht und Blasen wirft. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.21$, 2.31, 2.32, 2.33 (je s, 3H, 3,4-Methyl), 2.81 (tr, 2H, CH_2 - CH_2 -N, $^3J_{\text{HH}} = \text{ca. } 7.3$ Hz), 3.51 (tr, 2H, CH-N-CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = \text{ca. } 7.0$ Hz), 3.98 (d, $^2J_{\text{HP}} = 36.4$ Hz, 1H, α -H), 4.17, 4.18, 4.19 (je s, 5H, Cp), 8.15 (d, $^3J_{\text{HP}} = 7.0$ Hz, N-CH, 1H) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -76.04$ (s, Produkt), -58.13 (s, PFc-Aldehyd) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.9$ und 16.4 (je s, 3,4- CH_3 am PFc), 55.29 (s, CH_2CH_2), 60.13 (s, CH_2CH_2), 72.34 (s, Cp), 79.35 (d, $^1J_{\text{CP}} = 59.6$ Hz, α -C), 89.60 (d,

5 Experimenteller Teil

$^1\text{J}_{\text{CP}} = 56.82$, $\alpha\text{-C}$), 97.74 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, $\beta\text{-C}$), 163.42 (d, $^2\text{J}_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, N-CH) ppm. Es sind noch einige Signale vorhanden, die nicht zugeordnet werden können.

FAB (NBA): $m/z = 873$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 7%), 260 (**33**, 100%).

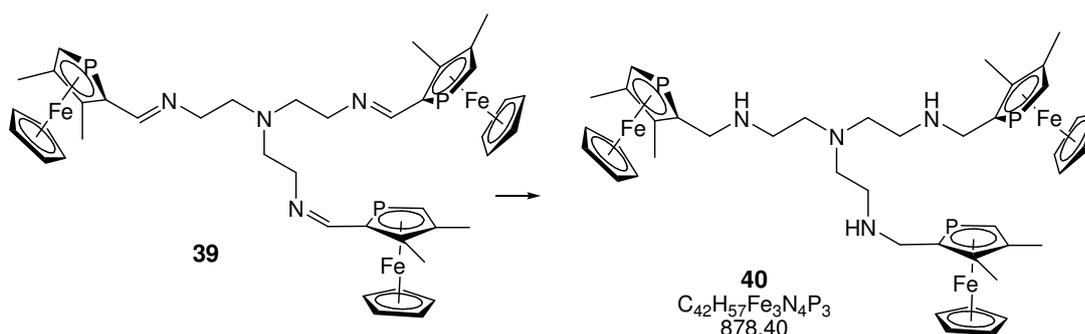
Die säulenchromatographische Reinigung über Aluminiumoxid führt zur Hydrolyse des Produktes. Auch eine Säulenchromatographie über Silica/ NEt_3 zersetzt das Produkt wieder teilweise in die Edukte.

NMR-Spektren für das (S)-Enantiomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.25$ und 2.36 (je s, 6H, 3,4- CH_3 am PFC), 2.85 (tr, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz/ 7.3 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.55 (tr, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, N- CH_2), 4.02 (d, $^2\text{J}_{\text{HP}} = 36.1$ Hz, $\alpha\text{-H}$, 1H), 4.23 (s, 5H, Cp), 8.20 (d, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 7.3$ Hz, 1H, N-CH) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $\delta = -76.04$ (s) ppm.

5.4.22 Reduktion von 39 zu 40



basierend auf ^[39]

39 (490 mg, 0.56 mmol, 1 Äq) wird in THF gelöst und zu einer Lösung von LiAlH_4 (100 mg, 2.63 mmol, 4.7 Äq) in THF hinzugetropft. Die Reaktionsmischung färbt sich von rot nach braun. Man lässt 2h bei RT rühren und erhitzt anschließend für 1h unter Rückfluss. Das überschüssige LiAlH_4 wird mit Wasser hydrolysiert, das ausfallende $\text{Al}(\text{OH})_3$ wird über Celite abfiltriert. Dann wird durch Zugabe 2N HCl sauer eingestellt, wobei das Hydrochlorid des Produktes als gelber Feststoff in der wässrigen Phase verbleibt. Organische Verunreinigungen werden mit Diethylether aus der wässrigen Phase extrahiert. Dann wird wieder basisch eingestellt und das Produkt mit mehreren kleinen Portionen Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel im HV entfernt. Das Produkt fällt als orangefarbenes Öl in nahezu quantitativen Ausbeuten an.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.16 und 2.19 (s, 6H, 3,4-CH₃ am PFc), 2.60 (m, 4H, CH₂-CH₂), 3.34 (m, 2H, PFc-CH₂), 3.71 (d, ³J_{HP} = 36.1 Hz, 1H, α-H), 4.10 (s, 5H, Cp) ppm.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -76.42 (s), -76.47 (s) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.75 und 16.89 (s, 3,4-CH₃ am PFc), 47.16 (s, N-CH₂-CH₂), 49.51 (d, NH-CH₂-PFc, ²J_{CP} = 18.3 Hz), 54.41 (s, N-CH₂-CH₂), 71.78 (s, Cp), 71.70 (d, ¹J_{CP} = 56.8 Hz, α-C an Substitutionsstelle), 75.95 (d, ¹J_{CP} = 60.5 Hz, α-C), 93.14 (s, β-C), 96.00 (d, ²J_{CP} = 7.3 Hz, β-C) ppm.

MALDI (DIT (CHCl₃) 1:5): m/z = 879 (M⁺ + H), 941 (M⁺ + Cu).

Die säulenchromatographische Reinigung über Silica bleibt erfolglos.

NMR-spektroskopische Untersuchung des (R)-Enantiomers:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.14 und 2.18 (s, 6H, CH₃), 2.53 und 2.63 (je d, br, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 4H, CH₂CH₂), 3.28 (m, 2H, N-CH₂), 3.71 (d, ²J_{HP} = 36.1 Hz, 1H, α-H), 4,10 (s, 5H, Cp) ppm.

³¹P-NMR (81 MHz, CDCl₃): δ = -76,42 (s) ppm.

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.72 und 16.86 (je s, 3,4-CH₃ am PFc), 47.16 (s, NCH₂CH₂), 49.47 (d, ²J_{CP} = 20.2 Hz, NH-CH₂-PFc), 54.36 (s, NCH₂CH₂), 71.79 (s, Cp), 71.86 (s, α-C), 75.93 (d, ¹J_{CP} = 58.7 Hz, α-C), 93.18 (d, ²J_{CP} = 2.8 Hz, β-C), 95.97 (d, ²J_{CP} = 5.5 Hz, β-C) ppm.

5.4.23 Koordinationsversuche an 40

Umsetzung von *rac*-40 mit [Rh(cod)Cl]₂

rac-40 (350 mg, 0.399 mmol, 2 Äq) wird in 20 ml Dichlormethan gelöst und der dimere Rhodiumkomplex (98 mg, 0.199 mmol, 1 Äq), ebenfalls in THF gelöst, zugegeben. Es tritt unmittelbar eine Verdunkelung der Lösung von orange nach braun auf. Das Lösungsmittel wird entfernt, das Produkt wird mit Hexan gewaschen um eventuell entstandenes Cyclooctadien zu entfernen und anschließend wird am HV getrocknet. Es entsteht ein brauner Feststoff.

MALDI (DIT, CHCl₃ 1:5, L = 40): m/z = 1011 (?), 997 (?), 981 (M⁺, L+Rh), 877 (?), 737 (?). Außer den genannten peaks sind noch einige andere im Spektrum zu sehen.

Umsetzung von *rac*-40 mit [Ir(cod)Cl]₂ und NH₄PF₆

40 (120 mg, 0.137 mmol, 1 Äq) wird zusammen mit dem Ir-Komplex (138 mg, 0.041 mmol, 3 Äq) in CH₂Cl₂ gelöst und für ca. 1h gerührt. Anschließend wird NH₄PF₆ (67 mg, 0.041 mmol, 3 Äq) zugegeben. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Ammoniumsalzes in Dichlormethan wird das Lösungsmittel entfernt und stattdessen THF zugegeben.

Um das bei der Reaktion entstandene NH₄Cl zu entfernen, wird das Produkt in CH₂Cl₂ gelöst und mit verdünnter NaOH-Lösung gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels entsteht ein leuchtend rotes Pulver.

MALDI (DIT, CHCl₃, 1:5, L = **40**): m/z = 1071 (L + Ir⁺), 949 (L + 2NH₄⁺ + Cl⁻), 849 (100%, ?). Es sind noch zahlreiche andere peaks im Spektrum vorhanden.

Umsetzung *rac*-40 mit [Ir(cod)Cl]₂ und AgBF₄

40 (50 mg, 0.057 mmol, 1 Äq) wird zusammen mit dem dimeren Ir-Komplex (57 mg, 0.171 mmol, 3 Äq) in THF gelöst. Anschließend wird das AgBF₄ (33 mg, 0.171 mmol, 3 Äq) ebenfalls in THF gelöst zu der Reaktionslösung gegeben, welche sich bei der Zugabe braun verfärbt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird ein MALDI-Spektrum gemessen.

MALDI (DIT, CHCl₃, 1:5, L = **40**): m/z = 1213 (L + Ag⁺ + Ir⁺ + Cl⁻), 1177 (?), 1163 (?), 1071 (L + Ir⁺), 1057 (?), 985 (100%, L + Ag⁺).

Umsetzung von *rac*-40 mit CoCl₂

Ligand **40** (210 mg, 0.239 mmol, 1 Äq) wird in Methanol gelöst und das CoCl₂ (31.1 mg, 0.239 mmol, 1 Äq) in Methanol gelöst zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von orange nach braun-grün. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein intensiv grün gefärbtes Öl zurück. Überschüssiges CoCl₂ kann mit Wasser heraus gewaschen werden.

MALDI (DIT, CHCl₃, 1:5, L = **40**): m/z = 986 (?), 972 (L + CoCl⁺), 941 (L + Cu⁺), 879 (L⁺), 848 (?), 792 (?), 727 (?).

Umsetzung *rac*-40 mit Cu(I)Cl

40 wird mit Cu(I)Cl im Überschuss in THF fünf Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt, es entsteht ein orangefarbenes Pulver.

MALDI (DIT, CHCl₃ 1:5) m/z = 941 (L + Cu⁺), 879 (L⁺), 845 (?), 791 (?).

MALDI (CHCl₃, NaTFA (MeOH) 1:5:1): m/z = 969 (?), 941 (L + Cu⁺), 881 (?), 669 (?).

Da CuCl unlöslich in Aceton ist, wird das entstandene Pulver in Aceton suspendiert, filtriert und wieder getrocknet. Das MALDI Spektrum des gereinigten Produktes sieht im Wesentlichen genauso aus, wie das des Rohproduktes.

Umsetzung von (S)-40 mit AgBF₄

(S)-40 (145 mg, 0.165 mmol, 1 Äq) wird in THF gelöst, dann wird das AgBF₄ (32 mg, 0.165 mmol, 1 Äq) in THF gelöst dazugegeben. Bei der Zugabe tritt sofort eine Trübung ein. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit des AgBF₄ wird der Reaktionskolben in Alufolie gewickelt. Nach kurzer Zeit fällt ein Niederschlag aus, welcher sich nach kurzer Zeit auf der Innenseite der NMR-Röhrchen als Silberspiegel niederschlägt.

MALDI (DIT, CHCl₃, 1:5) m/z = 1046 (?), 999 (?), 985 (L + Ag⁺), 972 (?), 941 (L + Cu⁺), 925 (?), 741 (?).

Umsetzung *rac*-40 mit Fe(CO)₅

rac-40 (200 mg, 0.228 mmol, 1 Äq) wird in THF gelöst und dann Eisenpentacarbonyl (150 µl, 223 mg, 0.114 mmol, 5 Äq) hinzugegeben. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur hat laut ³¹P-NMR Spektrum (ohne lock) noch kein Umsatz stattgefunden, so dass für weitere 3h unter Rückfluss erhitzt wird.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, THF ohne lock): 27.39 (s), 27.47 (s) ppm.

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird erneut ein ³¹P{¹H}-Spektrum gemessen (81 MHz, CDCl₃), welches jedoch keine Signale zeigt.

Beim erneuten Lösen in THF und Aufnahme eines ³¹P-Spektrums, zeigten sich die gleichen Signale wie vorher.

MALDI (DIT, CHCl₃ 1:5): m/z = 1159 (L⁺ + Fe₃(CO)₄), 1111 (?), 1037 (?), 987 (?), 969 (L + Cu⁺ + CO), 941 (L + Cu⁺), 879 (L⁺ + 1), 845 (100%, ?), 786 (?).

MALDI (DIT, CHCl₃, NaTFA, MeOH): m/z = 1159 (L⁺ + Fe₃(CO)₄), 1038 (?), 987 (?), 969 (L + Cu⁺ + CO), 955 (?), 941 (100%, L + Cu⁺), 845 (?), 786 (?).

Umsetzung (R)-40 mit Fe(CO)₅

Durchführung wie für das *rac*-40 oben beschrieben.

MALDI (DIT, CHCl₃ 1:5): m/z = 1159 (L⁺ + Fe₃(CO)₄), 1037 (?), 955 (?), 941 (L + Cu⁺), 845 (?), 786 (?).

5.4.24 Bestimmung des magnetischen Moments nach Evans

basierend auf ^[140] und ^[165]

Eine exakte Menge der Substanz, deren magnetisches Moment bestimmt werden soll, wird abgewogen. Dann fertigt man eine Mischung des deuterierten Lösungsmittels mit TMS an, gibt davon ein bestimmtes Volumen zur Probe, löst diese und füllt sie in ein NMR-Röhrchen. Den anderen Teil der Lösung aus TMS und Solvenz gibt man in eine Kapillare, welche innerhalb des NMR-Röhrchens mit der zu messenden Probe platziert wird (Abbildung 32). Nun wird ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen und der Abstand der beiden TMS-Signale vermessen, welche man in Gleichung 3a einsetzt.

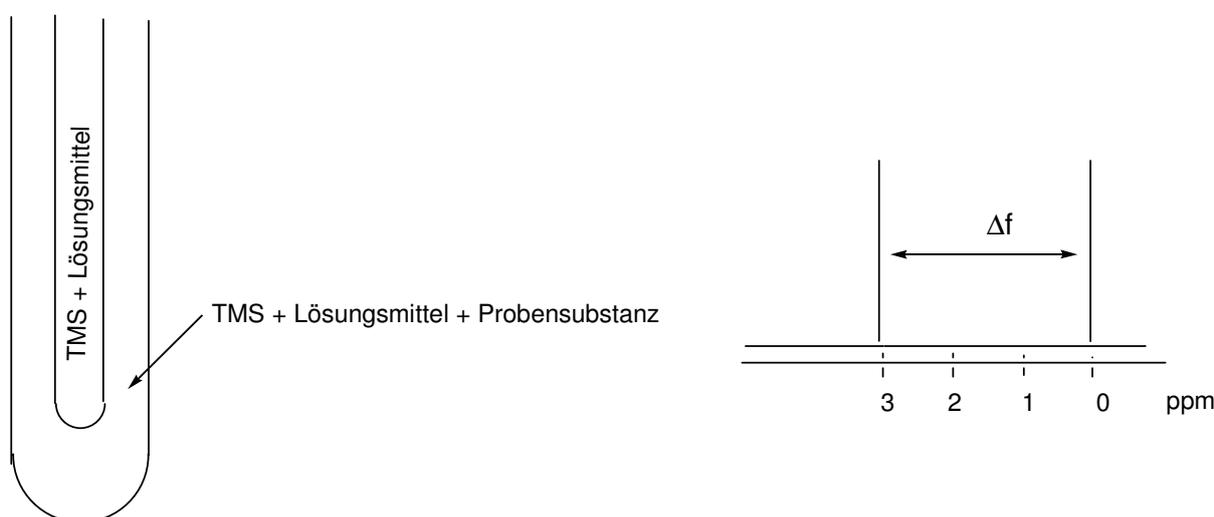


Abbildung 32: Skizzen zur Vorgehensweise: Befüllung des NMR-Röhrchens (links) und Vermessung der TMS-Signale (rechts).

$$\begin{aligned} \text{a) } \chi_g &= \frac{3\Delta f}{4\pi f c} \\ \text{b) } \chi_M &= \chi_g \cdot M \\ \text{c) } \mu_{\text{eff}} &= 797(\chi_M T)^{1/2} \end{aligned}$$

Gleichung 3: Gleichungen zur Bestimmung des magnetischen Moments nach Evans. χ_g : Massensuszeptibilität [cm^3/g], Δf : Signalabstand [Hz], f : Gerätefrequenz [Hz], c : Konzentration [g/cm^3], χ_M : molare Suszeptibilität [cm^3/mol], M : molare Masse [g/mol], μ_{eff} : effektive magn. Moment, T : Temperatur [K].

Zum magnetischen Moment der Probe gelangt man, indem man die Massen- in die molare Suszeptibilität umrechnet (Gleichung 3b) und diesen Wert in Gleichung 3c einsetzt. Dieses konnte jedoch nicht quantitativ gemessen werden, da es sich bei den Proben um Substanzgemische handelte und die Bestimmung der molaren Masse nicht genau vorgenommen werden konnte.

5.4.25 CV-Messungen

Vor jeder Messung wurde die Aufnahme eines Leervoltammogramms durchgeführt. Dazu wird das Leitsalz [TBA][PF₆] (387 mg, 1.0 mmol) in 11 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wird in die Elektrolysekammer gefüllt, die Elektroden werden angeschlossen, und um restliche Sauerstoffspuren zu vermeiden wird für ca. 10 Minuten Stickstoff **durch** die Lösung geleitet. Anschließend wird das Leervoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Zeigt dies keine unerwarteten Strommaxima, so wird von der zu vermessenden Substanz 0.01 mmol abgewogen, so dass die Konzentration während der Messung ca. 10⁻³ mol/l beträgt. Die Substanz wird in die Messkammer gespült, und vor der Messung wieder 10 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet. Anschließend kann die Messung erfolgen. Zuerst wird der gesamte Potentialbereich von -1800 bis +1800 mV durchfahren. Nachdem das Strommaximum bestimmt worden ist, kann der Bereich eingegrenzt werden. Es werden verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten von 20, 50, 100, 200 und 300 mV/s gewählt.

5.5 Kristallstrukturdaten

5.5.1 Dimethyl-bis(hydroxymethyl-PFc-yl)-silan (24)

Summenformel	C ₂₆ H ₃₄ Fe ₂ O ₂ P ₂ Si
M _r [g mol ⁻¹]	580.26
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.1473(8)
<i>b</i> [Å]	13.9223(10)
<i>c</i> [Å]	17.4988(12)
α [Å]	92.111(8)

5 Experimenteller Teil

β [Å]	100.862(8)
γ [Å]	90.298(9)
V [Å] ³	2665.1(3)
Z	4
D_c [g cm ⁻³]	1.446
$F(000)$	1208
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.275
$2\Theta_{\max}$ [°]	50.00
gemessene Reflexe	35124
unabhängige Reflexe	8846
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5786
verfeinerte Parameter	607
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0337, 0.0764
R1/wR2 (alle Daten)	0.0512, 0.0780

5.5.2 [(*rac*-24)·Mo(CO)₄]

Summenformel	C ₃₀ H ₃₄ Fe ₂ MoO ₆ P ₂ Si
M_r [g mol ⁻¹]	788.24
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	10.9670(16)
b [Å]	17.7718(14)
c [Å]	17.7603(19)
α [Å]	90
β [Å]	94.514(18)
γ [Å]	90
V [Å] ³	3450.8(7)

5 Experimenteller Teil

Z	4
D_c [g cm ⁻³]	1.517
$F(000)$	1600
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.353
$2\Theta_{\max}$ [°]	50.00
gemessene Reflexe	26649
unabhängige Reflexe	5984
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3189
verfeinerte Parameter	385
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0367, 0.0731
R1/wR2 (alle Daten)	0.0709, 0.0759

5.5.3 2,5-Bis(TMS)-3,4-dimethyl-Cp*-PFc (28)

Summenformel	C ₃₀ H ₃₉ FePSi ₂
M_r [g mol ⁻¹]	446.53
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.7586(6)
b [Å]	13.2369(9)
c [Å]	19.9071(13)
α [°]	90
β [°]	93.781(8)
γ [°]	90
V [Å ³]	2565.9(3)
Z	4
D_c [g cm ⁻³]	1.156
$F(000)$	960

5 Experimenteller Teil

μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.748
2 Θ_{\max} [°]	50.00
gemessene Reflexe	32998
unabhängige Reflexe	4516
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3285
verfeinerte Parameter	248
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0453, 0.1129
R1/wR2 (alle Daten)	0.0584, 0.1156

5.5.4 2,2',5,5'-Tetrakis-(TMS)-3,3',4,4'-tetramethyl-DiPFc (30)

Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ FeP ₂ Si ₄
M _r [g mol ⁻¹]	566.77
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i>
<i>a</i> [Å]	19.0769(19)
<i>b</i> [Å]	16.6026(11)
<i>c</i> [Å]	10.2037(6)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
<i>V</i> [Å ³]	3231.8(4)
<i>Z</i>	4
D _c [g cm ⁻³]	1.165
<i>F</i> (000)	1216
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	0.725
2 Θ_{\max} [°]	50.00
gemessene Reflexe	2844

unabhängige Reflexe	2844
beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	906
verfeinerte Parameter	149
R1/wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0336, 0.0456
R1/wR2 (alle Daten)	0.0824, 0.0484

5.6 DFT-Berechnungen

5.6.1 Bestimmung der Rotationsbarriere

Alle DFT Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole ausgeführt.^[166, 167] Es wurden B3LYP^[168-170] Energierechnungen mit Ahlrichs TZVP Basissatz^[171] auf BP86^[172-174] Strukturen, welche mit dem SVP Basissatz optimiert wurden,^[175] ausgeführt. Für die BP86 Rechnungen wurde die Resolution of Identity (RI-BP86) eingesetzt.^[176-178] Um die Rotationsbarriere zu bestimmen, wurden die beiden Phosphaferrocen-Ringe bei verschiedenen Torsionswinkeln eingefroren, wobei das restliche Molekül relaxiert wurde. Die Phosphaferrocen-Minimumsstruktur wurde durch Bestimmung der Eigenwerte der Hesse-Matrix charakterisiert.

5.6.2 Bestimmung der Ionisationspotentiale

Alle DFT Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole ausgeführt. Die Geometrieoptimierung von **40** und der Alkylamine wurde mit dem BP86-Funktional und einer SVP-Basis durchgeführt. Vertikale Ionisationspotentiale wurden mit dem B3LYP-Funktional und einer TZVP-Basis berechnet, wobei die zuvor optimierten Strukturen verwendet wurden: $E(\text{IP}) = E(\mathbf{40}) - E(\mathbf{40}^+)$.

6 Referenzen

- [1] G. Emig, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 128-137.
- [2] M. Röper, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 126-135.
- [3] K. Muniz, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, 40, 112-124.
- [4] J. Waluk, H.-P. Klein, A. J. AsheIII, J. Michl, *Organometallics* **1989**, 8, 2804-2808.
- [5] C. E. Garrett, G. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4534-4535.
- [6] C. Ganter, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1163-1168.
- [7] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3537-3538.
- [8] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 646, 15-20.
- [9] S. Faßbender, *persönliche Mitteilung*.
- [10] J. Bitta, S. Faßbender, G. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2006**, 25, 2394-2397.
- [11] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 120, 53-59.
- [12] S. Qiao, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4168-4169.
- [13] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9870-9871.
- [14] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1167-1168.
- [15] M. D. Su, S. Y. Chu, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6043-6051.
- [16] G. E. Herberich, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, 16, 522-524.
- [17] M. Ogasawara, T. Nagano, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2002**, 21, 3062-3065.
- [18] D. Carmichael, F. Mathey, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2002**, 2976-2977.
- [19] D. Carmichael, J. Klankermayer, L. Ricard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2004**, 1144-1145.
- [20] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 429-453.
- [21] E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250.
- [22] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3163-3164.
- [23] C. Charier, H. Bonnard, G. deLauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6871-6877.

- [24] G. Märkl, R. Potthast, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 86.
- [25] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2632-2657.
- [26] A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3320-3323.
- [27] E. Valenti, M. A. Pericas, F. Serratosa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7405-7406.
- [28] J. Houben, T. Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Vol. 5*, Thieme, Stuttgart, **1977**.
- [29] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, 20, 1014-1019.
- [30] M. Ogasawara, A. Ito, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2006**, 25, 2715-2718.
- [31] T. Douglas, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1394-1395.
- [32] X. Sava, N. Mézailles, N. Maigrot, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Organometallics* **1999**, 18, 4205-4215.
- [33] F. Mathey, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 347, 954-960.
- [34] M. K. Cyranski, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1333-1338.
- [35] C. Charrier, H. Bonnard, F. Mathey, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2376-2379.
- [36] S. Holand, M. Jeanjean, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 117-119.
- [37] P. Toullec, F. Mathey, *Synlett* **2001**, 12, 1977-1979.
- [38] B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, L. Ricard, *Organometallics* **1982**, 1, 312-316.
- [39] G. deLauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 3, 994-1000.
- [40] G. deLauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1980**, 4, 683-689.
- [41] S. Holand, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Organometallics* **1998**, 17, 2996-2999.
- [42] E. Deschamps, F. Mathey, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6829-6832.
- [43] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 130, 93-98.
- [44] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [45] M. Melaimi, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Org. Lett.* **2002**, 4, 1245-1247.
- [46] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. ed., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [47] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 21. ed., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [48] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16-26.
- [49] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1997**.
- [50] H. N. Stokes, *Am. Chem. J.* **1897**, 19, 782.
- [51] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.
- [52] A.-M. Caminade, J. P. Majoral, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1183-1213.
- [53] L. N. Markovskii, V. I. Kal'chenko, *Z. Vses. Khim. O-va. im. D. I. Mendeleeva* **1985**, 30, 528-535.
- [54] E. N. Tsvetkov, A. N. Bovin, V. K. Syundyukova, *Russ. Chem. Rev.* **1988**, 776.
- [55] E. I. Sinyavskaya, *Koord. Khim.* **1986**, 12, 1155.

- [56] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1721-2085.
- [57] L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* **1975**, *6*.
- [58] M. Vincens, J. T. Grimaldo-Morön, M. Vidal, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 403-410.
- [59] S. Ekici, M. Nieger, R. Glaum, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 451-454.
- [60] F. Laporte, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3306-3311.
- [61] N. Mézailles, N. Avarvari, L. Ricard, P. L. Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587-1589.
- [62] N. Mézailles, N. Avarvari, Nicole Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3390-3393.
- [63] S. E. Gibson, M. P. Castaldi, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4834-4837.
- [64] C. Moberg, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 260-281.
- [65] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3070.
- [66] G. Bringmann, R.-M. Pfeifer, C. Rummey, K. Hartner, M. Breuning, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6859-6863.
- [67] S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3623-3625.
- [68] J. Chin, C. Walsdorff, B. Stranix, J. Oh, H. J. Chung, S.-M. Park, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2923-2926.
- [69] S.-G. Kim, K.-H. Kim, Y. K. Kim, S. K. Shin, K. H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13819-13824.
- [70] J. v. Gestel, A. R. A. Palmans, B. Titulaer, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5490-5494.
- [71] M. L. Bushey, T.-Q. Njuyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5562-5570.
- [72] C. Moberg, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4838-4840.
- [73] S.-G. Kim, K.-H. Kim, J. Jung, S. K. Shin, K. H. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 591-596.
- [74] G. D. Andreotti, V. Böhmer, J. G. Jordon, M. Tabatabai, F. Ugozzoli, W. Vogt, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4023-4032.
- [75] R. Arnecke, V. Böhmer, E. F. Paulus, W. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3286-3287.
- [76] C. Jeunesse, D. Armspach, D. Matt, *Chem. Commun.* **2005**, 5603-5614.
- [77] C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 161-170.
- [78] C. B. Dielemann, D. Matt, P. G. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 461-473.
- [79] E. Engeldinger, D. Armspach, D. Matt, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3091-3105.
- [80] T. Fang, D.-M. Du, S.-F. Lu, J. Xu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2081-2084.
- [81] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. G. III, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119-157.
- [82] D. Seebach, J.-M. Lapierre, G. Greiveldinger, K. Skobridis, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1673-1688.
- [83] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 9-16.
- [84] L. F. Szczepura, L. M. Witham, K. J. Takeuchi, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 5-32.

- [85] L. F. Rhodes, C. Sorato, L. M. Venanzi, F. Bachechi, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 604-610.
- [86] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzi, F. Vizza, F. Zanolini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 193-208.
- [87] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517-547.
- [88] R. Isaksson, H. Wennerström, O. Wennerström, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 1697-1705.
- [89] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2081-2084.
- [90] N. Kitajima, W. B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419-531.
- [91] C. Kimblin, V. J. Murphy, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1996**, 235-236.
- [92] L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489-494.
- [93] J. G. Verkade, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 483-489.
- [94] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943-980.
- [95] C. Mealli, L. Sacconi, *Chem. Commun.* **1973**, 886a.
- [96] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2607-2611.
- [97] M. Westerhausen, M. H. Digeser, C. Gückel, H. Nöth, J. Knizek, W. Ponikwar, *Organometallics* **1999**, *18*, 2491-2496.
- [98] L. D. Quin, S. G. Borleske, J. F. Engel, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1858-1866.
- [99] L. D. Quin, S. G. Borleske, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *4*, 302.
- [100] M. Ciampolini, *Struct. Bonding* **1969**, *6*, 52.
- [101] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444-5446.
- [102] S. O. Agustsson, C. Hu, U. Englert, T. Marx, L. Wesemann, C. Ganter, *Organometallics* **2002**, *21*, 2993-3000.
- [103] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Chem. Ber./ Recueil* **1997**, *130*, 1771-1776.
- [104] T. G. Hill, C. Haltiwanger, T. R. Prout, A. D. Norman, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3461-3467.
- [105] E. H. Wong, F. C. Bradley, E. J. Gabe, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *244*, 235-245.
- [106] M. S. Balakrishna, T. K. Prakasha, S. S. Krishnamurthy, U. Siriwardane, N. S. Hosmane, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 203-216.
- [107] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1991**.
- [108] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [109] P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3416-3420.
- [110] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *139*, 77-87.
- [111] S. P. Maddaford, J. L. Charlton, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4132-4138.
- [112] T. Satoh, N. Mitsuo, M. Nishiki, K. Nanba, *Chem. Lett.* **1981**, 1029-1030.
- [113] L. Brassat, *Dissertation* **1997**, RWTH Aachen.
- [114] A. J. AsheIII, J. W. Kampf, *Organometallics* **1992**, *11*, 1491-1496.
- [115] A. J. AsheIII, J. W. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 372-374.
- [116] R. Shintani, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3699-3702.
- [117] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5381-5390.

- [118] E. Hagiwara, K. Gouda, Y. Hatanaka, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 439-442.
- [119] B. Benneteau, J. Dunogues, *Synlett* **1993**, 171-176.
- [120] S. M. Al-Taweel, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, *130*, 203.
- [121] P. B. Hitchcock, G. A. Lawless, I. Marziano, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 305-308.
- [122] C. Guimon, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, G. deLauzon, F. Mathey, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 560-567.
- [123] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1983**, *2*, 1008-1013.
- [124] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Chem. Commun.* **1999**, 1273-1274.
- [125] J. Okuda, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 99.
- [126] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **2002**.
- [127] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2003**, *22*, 1783-1786.
- [128] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1899.
- [129] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203-214.
- [130] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1075-1077.
- [131] C. Ganter, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1157-1161.
- [132] K. R. Deaton, M. S. Gin, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2477-2480.
- [133] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1997**, *130*, 1771-1776.
- [134] C. Ganter, L. Brassat, C. Glinsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862-2867.
- [135] H. Willms, *Diplomarbeit* **2006**, Universität Düsseldorf.
- [136] Y. Yu, A. D. Bond, P. W. Leonard, K. P. C. Vollhardt, G. D. Whitener, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1826-1831.
- [137] J. Blackwell, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1405-1407.
- [138] C. Ganter, L. Brassat, *persönliche Mitteilung*.
- [139] X. Sava, N. Mézailles, L. Ricard, F. Mathey, P. L. Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 807-810.
- [140] J. D. Woollins, *Inorganic Experiments, Kapitel 3.28*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [141] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823-840.
- [142] M. Heitzmann, J.-C. Moutet, J. Pecaut, O. Reynes, G. Royal, E. Saint-Aman, G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3767-3773.
- [143] P. Lemoine, I. M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* **1984**, *3*, 1303-1307.
- [144] R. F. Bartholomew, D. R. G. Brimage, R. S. Davidson, *J. Chem. Soc. (C)* **1971**, 3482-3484.
- [145] M. M. T. Khan, S. A. Mirza, H. C. Bajaj, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1987**, *33*, 67-74.
- [146] J. E. Mathis, R. N. Compton, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8341-8347.
- [147] S. Elbel, H. T. Dieck, R. Demuth, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *19*, 349-362.
- [148] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1305-1308.

- [149] T. D. Tilley, R. H. Grubbs, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1984**, *3*, 274-278.
- [150] U. Koelle, J. Kossakowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 383-398.
- [151] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1689-1719.
- [152] M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10270-10271.
- [153] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [154] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorganic Synthesis* **1979**, 218.
- [155] I. Ojima, A. T. Vu, D. Bonafoux, *Science of Synthesis v. 3.1, Vol. 1*, Thieme, Stuttgart, **2001**.
- [156] J. M. Connor, *Science of Synthesis v. 3.1, Vol. 1*, Thieme, Stuttgart, **2001**.
- [157] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2148-2153.
- [158] O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835-5836.
- [159] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**.
- [160] R. Kluger, Y. Song, J. Wodzinska, C. Head, T. S. Fujita, R. T. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9275-9279.
- [161] H. Li, E. A. Homan, A. J. Lampkins, I. Ghiviriga, R. K. Castellano, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 443-446.
- [162] M. L. Bushey, A. Hwang, P. W. Stephens, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8157-8158.
- [163] J. Bitta, S. Faßbender, G. Reiss, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2005**, *24*, 5176-5179.
- [164] V. C. Gibson, C. K. A. Gregson, C. M. Halliwell, N. J. Long, P. J. Oxford, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6271-6283.
- [165] J. Loliger, R. Scheffold, *Journal of Chemical Education* **1972**, *49*, 646.
- [166] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [167] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [168] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372-1377.
- [169] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [170] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [171] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [172] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [173] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [174] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [175] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [176] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283-289.
- [177] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660.
- [178] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.

