

CHIRALE RHENIUM-HALBSANDWICHKOMPLEXE MIT
PHOSPHA-FERROCENLIGANDEN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

VORGELEGT VON

STEFAN FARBENDER

AUS HILDEN

NOVEMBER 2007

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

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

Referent: Prof. Dr. Christian Ganter

Koreferent: Prof. Dr. Albrecht Salzer (RWTH Aachen)

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2007

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

Für Julia Meike

*Your hair is winter fire
January embers
my heart burns there, too*

Ben Hanscom, Juni 1958

Danksagung

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

Bei Prof. Dr. Salzer möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Meinen Arbeitskollegen Dr. Rebekka Loschen, Dr. Joachim Bitta, Maria Georgiou, Julia Faßbender, Holger Willms, Verena Schnitzler, Julia Nickel, Tobias Pick und Christoph Müller danke ich für die gute Zusammenarbeit und die fachlichen Ratschläge.

Meinen Vertiefungsstudenten Julia Faßbender, Heiko Dömkes, Birgit Weitzel, Zbigniew Szkarlat und Markus Braun danke ich für die synthetische Unterstützung bei dieser Arbeit.

Dorothea Grunewald und Dagmar Biercher danke ich für die unermüdliche Synthese der Edukte.

Dr. Markus Hölscher danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen an der RWTH in Aachen.

Den Mitarbeitern der Analysenabteilungen (NMR, Masse, Elementaranalyse) danke ich für die engagierte Aufnahme der Spektren und Durchführung der Analysen.

Prof. Dr. Frank danke ich für die Kristallstrukturanalysen.

Julia Faßbender, Dr. Rebekka Loschen und Dr. Udo Beckmann möchte ich für die Korrekturlesungen dieser Arbeit danken.

Allen Mitarbeitern des Instituts möchte ich für das sehr angenehme Arbeitsklima danken.

Weiterer Dank gilt: Wolfgang Slomianka, Dr. Walther Enßlin, J. Ickler, R. Behrens, D. Vonnahme, H. Paffen, E.D.F. Lieverz, D. Seckler, A. Kolb, Dr. Pleschinger, M. Tries, die mein mathematisch-naturwissenschaftliches Interesse geweckt und gefördert haben; Dr. Daniel Schramm, Dr. Sonja Köhn, Dr. Christian Ratzer, die es während meines Studiums als Assistenten besonders lange mit mir zu tun hatten; Bob Gray, dem Clown. Besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich stets unterstützt haben.

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aryl
Äq	Äquivalent
Bn	Benzyl
BuLi	Butyllithium
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
δ	chemische Verschiebung in ppm
d.e.	Diastereomerenüberschuss
e.e.	Enantiomerenüberschuss
Et	Ethyl
EI	Elektronenstoßionisation
FAB	fast atom bombardement
J	Kopplungskonstante bei NMR Messungen
L	Ligand
m	Multiplett
MALDI	matrix assisted laser desorption ionisation
Me	Methyl
Mes	Mesitylen
NBA	Nitrobenzylalkohol
<i>n</i>	normal
n	Stoffmenge
PFc	3,4-Dimethylphosphaferrocen / Phosphaferrocene allgemein
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
R	Beliebiger chemischer Rest
rac	Racemat, racemisch

RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einleitung und Ziele</i>	4
1.1	Ziel dieser Arbeit	4
1.2	Phosphaferrocen	5
1.2.1	Allgemeines und Synthese	5
1.2.2	Funktionalisierung	9
1.2.3	Phosphaferrocene als Liganden	11
1.3	Rhenium-Halbsandwichkomplexe und chirale Erkennung	15
1.3.1	Koordination von Olefinen an CpRe(NO)PPh ₃ (14).	19
1.3.2	Cp-Re-Komplexe in der chiralen Erkennung	21
1.4	Stand der Forschung	23
2	<i>Zielsetzung</i>	25
3	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	28
3.1	Verbrückte Komplexe	28
3.1.1	Die Komplexe 40 und 41 als Edukte	28
3.1.2	Modellversuche zur Verknüpfung von Cp-M-Fragmenten und einer PFc-Einheit	30
3.1.2.1	Substitution	30
3.1.2.2	Addition	32
3.1.3	Herstellung der neutralen verbrückten Vorläuferkomplexe	34

1. Einleitung	2
<hr/>	
3.1.3.1 Der C ₁ -verbrückte Komplex	34
3.1.3.2 Der C ₂ -verbrückte Komplex	41
3.2 Unverbrückte neutrale Komplexe	45
3.2.1 PFc als Ligand	45
3.2.2 2-Formyl-PFc als Ligand	48
3.2.3 2-Phenylphosphaferrocen (5) als Ligand	49
3.2.4 Synthese neuer Phosphaferrocenderivate	51
3.2.4.1 2-Benzyl-PFc	51
3.2.4.2 2- <i>neo</i> -pentyl-PFc	52
3.2.5 Die neuen PFc-Derivate als Liganden	53
3.2.5.1 Der Benzyl-PFc-Komplex	53
3.2.5.2 Der <i>neo</i> -pentyl-PFc-Komplex	55
3.3 Die Lewis-Säuren und ihre PPh₃- bzw. Alkenkomplexe	59
3.3.1 Stabilität der Lewis-Säuren	60
3.3.2 Triphenylphosphan- und Alkenkomplexe der Lewis-Säuren	68
3.3.2.1 Triphenylphosphankomplexe	68
3.3.2.2 Olefinkomplexe	69
3.3.3 Diskussion der Kristallstrukturdaten	71
3.4 Dichtefunktional-Rechnungen	71
4 Zusammenfassung	79
5 Experimenteller Teil	84
5.1 Generelles	84
5.2 Analytik	84
5.3 Chemikalien	85
5.4 Synthese- und Arbeitsvorschriften	86
5.4.1 Darstellung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-thioaldehyd	86
5.4.2 Darstellung von 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-1-phenylmethanol (6)	87
5.4.3 Darstellung von 2-Benzyl-PFc (7)	89
5.4.4 Darstellung von 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-1- <i>tert</i> -butylmethanol (8)	90
5.4.5 Darstellung von 2- <i>neo</i> -pentyl-PFc (9)	91
5.4.6 Darstellung von Dicarbonyl(3,4-dimethylphosphaferrocen-1-yl)-cyclopentadienylrhenium(I) (24)	92
5.4.7 Darstellung von [CpRe(NO)(CO)PFc][CF ₃ SO ₃] (25)	93
5.4.8 Darstellung von CpRe(NO)(CH ₃)PFc (26)	95

5.4.9	Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-Phenyl-PFc})][\text{BF}_4]$ (27)	96
5.4.10	Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-Phenyl-PFc})$ (28)	97
5.4.11	Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-Benzyl-PFc})][\text{BF}_4]$ (29)	98
5.4.12	Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-Benzyl-PFc})$ (30)	99
5.4.13	Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-neo-pentyl-PFc})][\text{BF}_4]$ (31)	100
5.4.14	Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-neo-pentyl-PFc})$ (32)	102
5.4.15	Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpRe}(\text{CO})_3$	103
5.4.16	Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpMn}(\text{CO})_3$	105
5.4.17	Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpMn}(\text{CO})_2$	106
5.4.18	Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpRe}(\text{CO})_2$	108
5.4.19	Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CpM}(\text{CO})_x$ ($M = \text{Re, Mn}; x = 2,3$)	108
5.4.20	Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ (18)	109
5.4.21	Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$	111
5.4.22	Darstellung von $[\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (19)	112
5.4.23	Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})\text{CH}_3$ (20)	113
5.4.24	Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CHOH-CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_3$	115
5.4.25	Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_3$	116
5.4.26	Umsetzung von $\text{PFc-C}_2\text{H}_4\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	117
5.4.27	Messungen der thermischen Stabilität der Lewis-Säuren	118
5.4.28	Darstellung von $[\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})\text{PPh}_3][\text{BF}_4]$ (21)	119
5.4.29	Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(2\text{-neo-pentyl-PFc})][\text{BF}_4]$ (35)	120
5.4.30	Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{PFc}][\text{BF}_4]$ (33)	121
5.4.31	Umsetzung der neutralen Vorläuferkomplexe mit HBF_4 und Styrol	122
5.5	Kristallographische Daten	123
6	Literaturverzeichnis	130

1 Einleitung und Ziele

1.1 Ziel dieser Arbeit

Metallorganische Halbsandwichkomplexe mit stereogenen Metallatomen sind bereits seit langer Zeit bekannt. Der erste Vertreter war der von Brunner 1969 hergestellte Komplex $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})\text{PPh}_3]^+$ (Abb. 1. 1 a), der bei der Synthese als racemisches Gemisch entsteht.^[58]

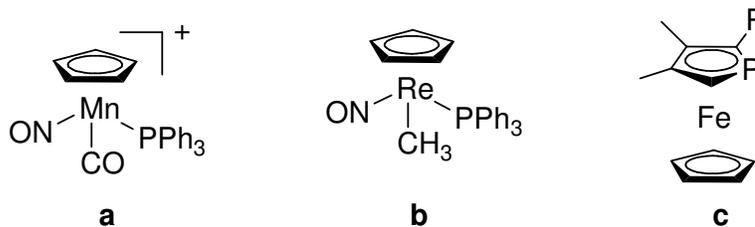


Abb. 1. 1.: Chirale Verbindungen.

Damit eng verwandt ist der chirale Re-Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(\text{PPh}_3)]$ (Abb. 1. 1 b), der von Gladysz als Ausgangsmaterial zur Synthese der chiralen Lewis-Säure $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ genutzt wurde.^[64]

Verwendet man statt der achiralen Liganden einen chiralen Ligand, so sind diastereomere Komplexe möglich. Die Chiralität des Liganden kann während der Synthese des Halbsandwichkomplexes die Konfiguration des neu entstehenden

Stereozentrums am Metallatom kontrollieren. Hier bietet sich insbesondere der Ersatz des achiralen PPh_3 durch einen chiralen P-Liganden an (Abb. 1. 1 c).

Am Phospholytring unsymmetrisch substituierte Phosphaferrocene sind planar chiral und wurden bereits zur Synthese von Ruthenium-Halbsandwichverbindungen mit stereogenen Metallatomen genutzt, wobei z.T. ausgezeichnete Diastereoselektivitäten zu beobachten waren.^[46] Die Konfiguration am Metallzentrum wurde also durch die Konfiguration des planar chiralen Phosphaferrocens gesteuert.

Angeregt durch die intensiven Untersuchungen der chiralen Lewis-Säure $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ durch Gladysz, sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit koordinativ gesättigte Rhenium-Halbsandwichverbindungen hergestellt werden, die chirale Phosphaferrocenliganden anstelle von PPh_3 tragen. Dabei sollte zum einen der Einfluss der chiralen Phosphaferrocenliganden auf die Konfiguration des Rheniumatoms ausgelotet werden, zum anderen sollten die neuen Komplexe auf ihre Eignung als chirale Lewis-Säure-Vorläufer untersucht werden.

1.2 Phosphaferrocen

1.2.1 Allgemeines und Synthese

Phosphaferrocen gehört zur Klasse der Heterometallocene. Es leitet sich vom Ferrocen durch Substitution einer CH-Gruppe gegen ein Phosphoratom ab. Das Phosphoratom im Phosphaferrocen liegt sp^2 -hybridisiert vor, wodurch Phosphaferrocenliganden elektronisch andere Eigenschaften besitzen als Phosphane. Sie ähneln vielmehr den Phosphiten.^[1] Phosphaferrocene sind seit Jahren intensives Forschungsgebiet der Arbeitsgruppen Mathey, Fu und Ganter.^[2, 3, 4, 5]

Sie ähneln bezüglich ihrer Reaktivität stark dem Ferrocen,^[16] so sind Funktionalisierungen am Phospholytring durch elektrophile aromatische Substitution leicht durchführbar.^[6, 7] Wie bei den Ferrocenen auch wird die 18-VE-

Regel erfüllt und reversible Oxidation zum Phosphaferrocenium-Kation^[8, 9] sowie Protonierung am Eisenatom^[10] sind möglich.

Phosphaferrocene sind stabil gegenüber Wasser, Säuren und Laugen, aber empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und einigen anderen Oxidationsmitteln z.B. NO^+ . Gegenüber den Oxidationsmitteln Me_3NO und PhIO sind sie inert. Sie lassen sich prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen synthetisieren. Die erste Methode ist die thermische Synthese aus Phosphol und Cyclopentadienyldicarbonylisen(I)-Dimer (Abb. 1. 2).

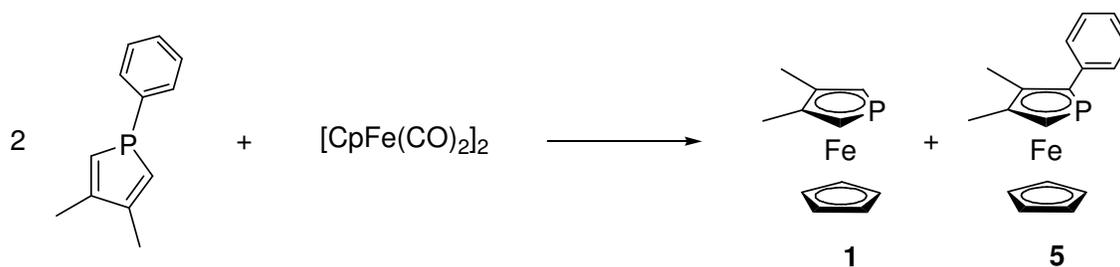


Abb. 1. 2.: Phosphaferrocensynthese nach Mathey.

Diese Synthese ist 1977 erstmals von Francois Mathey beschrieben worden.^[11]

Das erste Phosphol, Pentaphenylphosphol, wurde 1959 hergestellt.^[12, 13] Es dauerte dann 24 Jahre bis das unsubstituierte Stammolekül, das 1H-Phosphol, hergestellt und charakterisiert wurde.^[14]

Bei der PFc-Synthese hat die Verwendung von 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol als Edukt zwei Vorteile gegenüber den in 3,4-Position nicht substituierten Phospholen. Zum einen ist der rein synthetische Vorteil zu nennen. Bei der Phospholsynthese wird 3,4-Dimethylbutadien eingesetzt, welches im Gegensatz zu Butadien als Flüssigkeit vorliegt und so den präparativen Aufwand senkt (Abb. 1. 3).^[15]

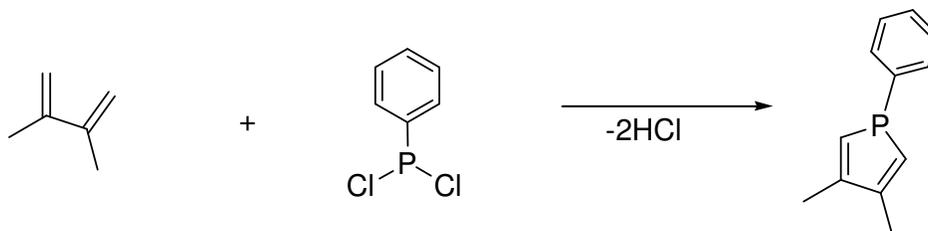
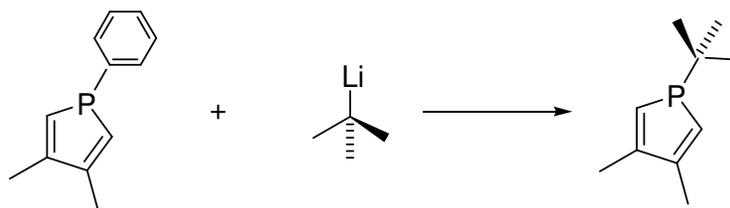


Abb. 1. 3.: Phospholsynthese.

Der andere Vorteil, den die Verwendung von 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol gegenüber 1-Phenylphosphol bietet, ist der, dass bei 3,4-Dimethylphosphaferrocen („PFC“) in vielen Synthesen eine Funktionalisierung in α -Position zum Phosphoratom erwünscht ist. Sind die β -Positionen durch Methylgruppen blockiert, kann an diesen Positionen keine Konkurrenzreaktion während der α -Funktionalisierung auftreten.

Wie in Abb. 1. 2 ersichtlich, erhält man neben PFC noch das Umlagerungsprodukt 2-Ph-PFC (5), was auf eine sigmatrope Verschiebung der Phenylgruppe während der Synthese zurückzuführen ist.^[11, 16] Verwendet man statt 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol das ebenfalls leicht zugängliche 1-*tert*-Butyl-3,4-dimethylphosphol, so beobachtet man keinerlei Nebenprodukte. Dies kann man in einer Stufe aus dem Phenylderivat herstellen.^[17]

Abb. 1. 4.: Synthese des *tert*-Butylphosphols.

Für die Verwendung des *tert*-Butylphosphols als Edukt ist der Mechanismus der PFC-Synthese eingehend studiert worden und gilt als aufgeklärt.^[18]

2-Phenyl-PFc (5) lässt sich gezielt herstellen, wenn man die von Mathey beschriebene Synthese (Abb. 1. 2) in Decahydronaphtalin bei 180 °C durchführt. Die Bildung von PFc wird zugunsten des Umlagerungsproduktes völlig unterdrückt.^[19]

Die zweite Methode, Phosphaferrocene herzustellen, besteht in der 1986 von Roberts und Wells beschriebenen Methode, eine $[\text{CpFe}]^+$ -Quelle (z.B. $[\text{CpFeMes}]^+$) mit einem Phospholid-Anion umzusetzen (Abb. 1. 5).^[20] Mathey selbst beschrieb ebenfalls 1986 eine ähnliche Synthese.^[9]

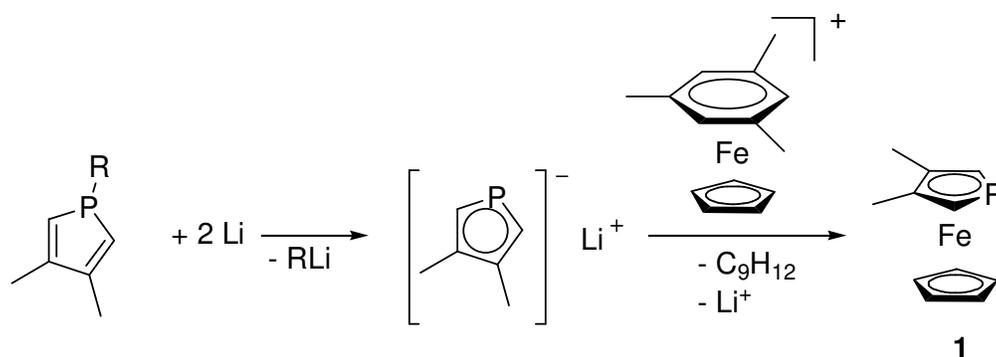


Abb. 1. 5.: Phosphaferrocensynthese nach Roberts und Wells.

Diese Synthese verläuft in hohen Ausbeuten und stellt somit eine gute Alternative zur thermischen Synthese dar.

Neben Phosphaferrocen sind bis heute eine Reihe weiterer Phosphametalloce hergestellt worden, so z.B. Phosphacobaltocen und Phosphamanganocen,^[21] Phospharuthenocen,^[22] Phosphanickelocen.^[23] Auch mit frühen Übergangsmetallen oder Seltenerdmetallen wie Scandium^[24], Zirkonium^[25] und Samarium^[26] sind Phosphametalloccenderivate bekannt. Von Phosphairidocenium^[27] und Phospharhodocenium^[27] sind Tripeldecker-Komplexe hergestellt worden, wobei der Phospholyring das Mitteldeck bildet.^[28]

1.2.2 Funktionalisierung

Phosphaferrocen kann auf verschiedene Weisen in α -Position einfach funktionalisiert werden. Die für die vorliegende Arbeit wichtigste Methode ist die Vilsmeier-Formylierung, die in guten Ausbeuten verläuft und 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (2-Formyl-PFc, **2**) ergibt (Abb. 1. 6).^[29,30]

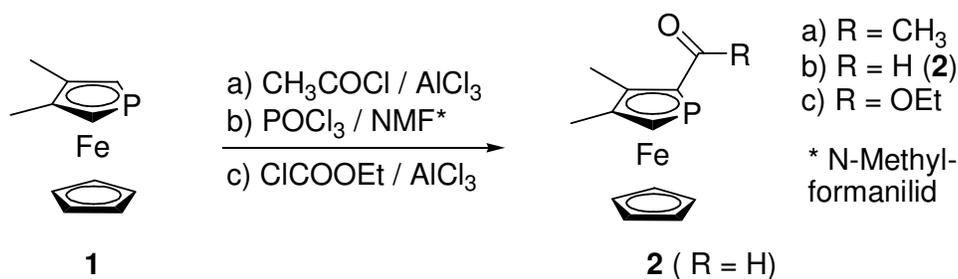


Abb. 1. 6.: Funktionalisierungen von PFc.

Hier ist zu beachten, dass einfach substituierte Phosphaferrocene planar chiral sind, so dass man bei der Formylierung ein racemisches Gemisch erhält. Eine für diese Arbeit bedeutsame Reaktion ist die Addition von Nucleophilen an die Aldehydfunktion, daher soll diese hier näher erläutert werden.

Die Formylgruppe des 2-Formyl-PFc (**2**) lässt sich in guten Ausbeuten mit Grignardverbindungen, Lithiumalkylen, Lithiumarylen und anderen Nucleophilen umsetzen. Dabei reagiert der Aldehyd stets aus der Z-Konformation von Carbonylsauerstoff und Phosphoratom. Die Z-Konformation resultiert aus der sterischen Abstoßung der Methylgruppe in 3-Position und dem Carbonylsauerstoff.^[31]

Durch die sterische Abschirmung des Cyclopentadienylringes erfolgt der Angriff des Nucleophils stets von oben (Abb. 1. 7).^[32]

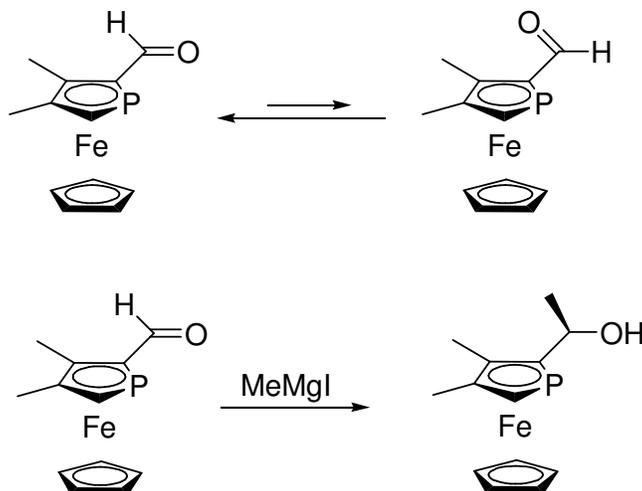
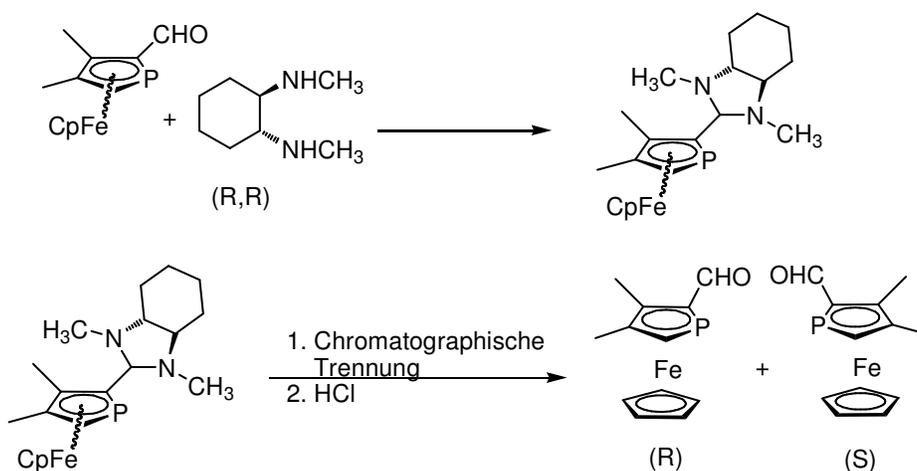


Abb. 1. 7.: Nucleophiler Angriff an den Aldehyd.

Da bei der Addition ein neues Stereozentrum entsteht, sind diastereomere Additionsprodukte denkbar. Durch die oben genannten Faktoren bildet sich das Additionsprodukt in den meisten Fällen (Ausnahme, s. Kap. 5.4.4) stereospezifisch.

Die Enantiomere des Aldehyds **2** können durch Racematspaltung leicht voneinander getrennt werden (Abb. 1. 8).^[33]

Abb. 1. 8.: Racematspaltung von 2-Formyl-PFc (**2**).

Die Zweitsubstitution in α -Position erweist sich bei PFc als außergewöhnlich schwierig und ist bisher nur mit wenigen Substituenten gelungen.^[34] Um difunktionalisierte Phosphaferrocene zu erhalten, werden die Substituenten in 2- und

5-Position daher meist während der Phospholsynthese eingeführt und das disubstituierte Phosphol dann für die Phosphaferrocensynthese verwendet.^[35] Einige Beispiele für difunktionalisierte Phosphaferrocene sind in Abb. 1. 9 aufgeführt.^[36, 37]

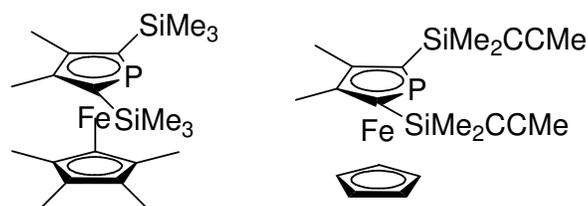


Abb. 1. 9.: Difunktionalisierte Phosphaferrocene.

1.2.3 Phosphaferrocene als Liganden

Phosphaferrocene besitzen ein freies Elektronenpaar am P-Atom des Phospholyrings und eignen sich daher als Liganden. Sie lassen sich an nahezu jedes Übergangsmetall koordinieren und wurden bereits erfolgreich in der Katalyse eingesetzt.^[44,38,39] Aufgrund der Chiralität substituierter Phosphaferrocene eignen sie sich ebenfalls als Liganden in der asymmetrischen Synthese.^[40, 41, 42, 43]

Da sich PFc einfach funktionalisieren lässt (Kap.1.2.2), lassen sich in wenigen Syntheseschritten Chelatliganden aufbauen, die neben der PFc-Einheit noch andere Donorzentren tragen. So sind unter anderem erfolgreich P,N- und P,P-Chelatliganden hergestellt worden, die an eine Reihe von Metallen koordiniert wurden.^[44]

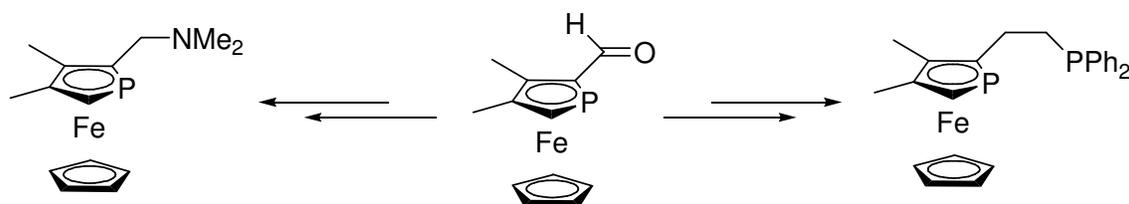


Abb. 1. 10.: P,N- und P,P-Chelatliganden.

Betrachtet man den P,P-Liganden aus Abb. 1. 10, so sieht man, dass dieser Ligand zwei elektronisch unterschiedliche Phosphoratome trägt. Zum einen das sp^3 -hybridisierte P-Atom des Phosphanrestes und zum anderen das ins aromatische System eingebundene sp^2 -hybridisierte P-Atom des Phospholyrings. Daher unterscheiden sich diese beiden Donorzentren in ihren elektronischen Eigenschaften. So sind Phosphane gute Donorliganden, Phosphaferrocene jedoch nicht. Theoretische Betrachtungen der elektronischen Eigenschaften des PFc zeigen, dass die moderate Donorwirkung daraus resultiert, dass das zur Koordination befähigte freie Elektronenpaar am Phosphoratom nicht im HOMO angesiedelt ist, sondern ein energetisch relativ niedriges Orbital besetzt. So ist das Lone Pair in Phosphacymantren im HOMO-5 und im Diphosphaferrocen im HOMO-8 zu finden.^[45]

Im Arbeitskreis Ganter wurde eine Synthese entwickelt, PFc in einen Chelatliganden zu transferieren, der sowohl ein η^1 -Liganden (das P-Atom) als auch einen η^5 -Liganden (einen Cp-Ring) enthält.^[46] Die Syntheseroute und der Ligand (**4**) sind in Abb. 1. 11 aufgezeigt.

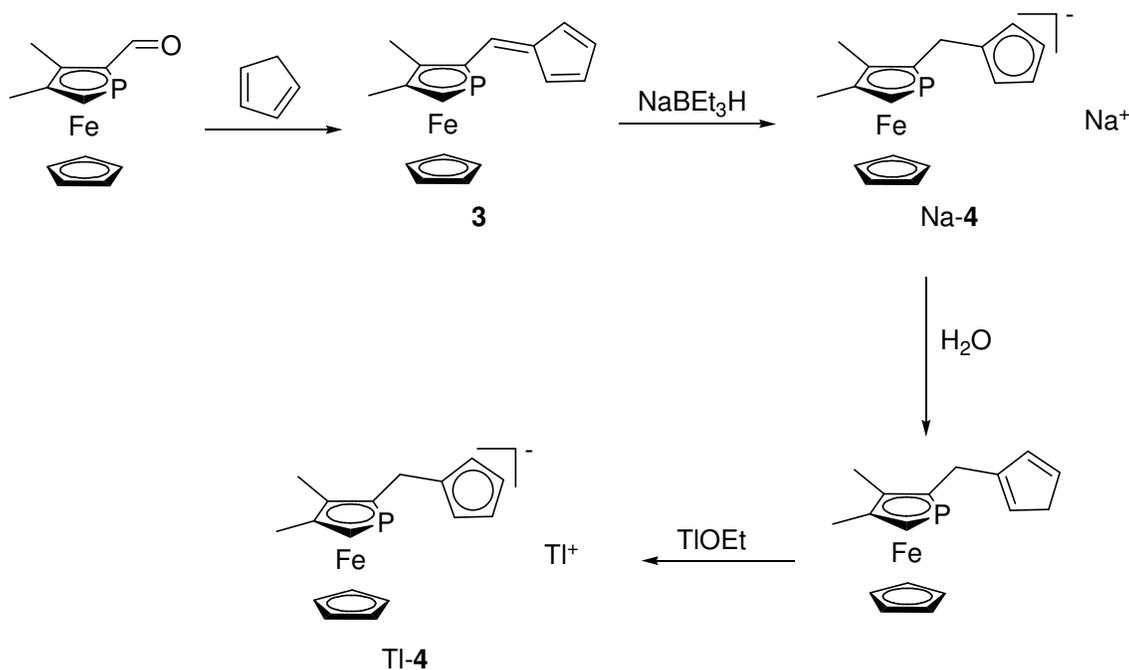


Abb. 1. 11.: Synthese des P,Cp-Chelatliganden.

Die Ausbeuten sind über alle Stufen gesehen mit ca. 80% sehr gut.

In vielen Reaktionen resultieren aus der Verwendung von Tl-4 bessere Ausbeuten und weniger Nebenprodukte als bei der Verwendung von Na-4, so dass man Na-4 in zwei Stufen nahezu quantitativ in die analoge Thalliumverbindung überführt, bevor der Ligand zur Komplexbildung eingesetzt wird.

Der P,Cp-Chelatligand Na-4 konnte erfolgreich an Ruthenium koordiniert werden (**23**), wobei am Rutheniumatom ein Stereozentrum gebildet wurde. Es zeigte sich, dass der d.e. für die Reaktion bei sehr guten 90% lag.^[47]

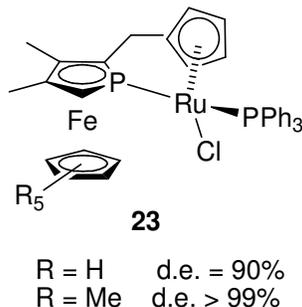


Abb. 1. 12.: Koordination des P,Cp-Chelatliganden an $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$.

Setzt man Pentamethyl-PFc statt PFc ein, so verläuft die Reaktion gar stereospezifisch zugunsten des in Abb. 1. 12 abgebildeten Diastereomers.^[47]

Die planare Chiralität des PFc übt also Einfluss auf die Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums aus.

Ferner besteht die Möglichkeit, mehrere PFc-Einheiten miteinander zu einem Chelatliganden zu verbinden. Als Vertreter dieser Spezies sei hier folgender Ligand erwähnt, bei dem zwei PFc-Einheiten durch ein Ferrocen miteinander verknüpft sind.^[46] Dieser Ligand wurde erfolgreich in Hydroformylierungsreaktionen zum Einsatz gebracht.^[48]

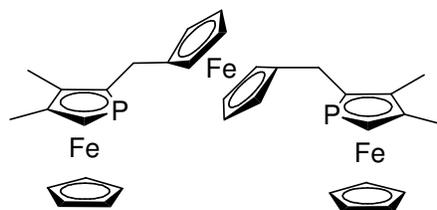


Abb. 1. 13.: Chelatligand mit zwei PFC-Einheiten.

Arbeiten auf dem Gebiet der Chelatliganden, die mehrere PFC-Einheiten beinhalten wurden erst kürzlich im Arbeitskreis Ganter durchgeführt. So sind Liganden synthetisiert worden, die zwei oder drei PFC-Einheiten enthalten. Einige davon konnten erfolgreich an Übergangsmetalle koordiniert werden.^[36, 49] Eine kleine Übersicht bietet Abb. 1.14.

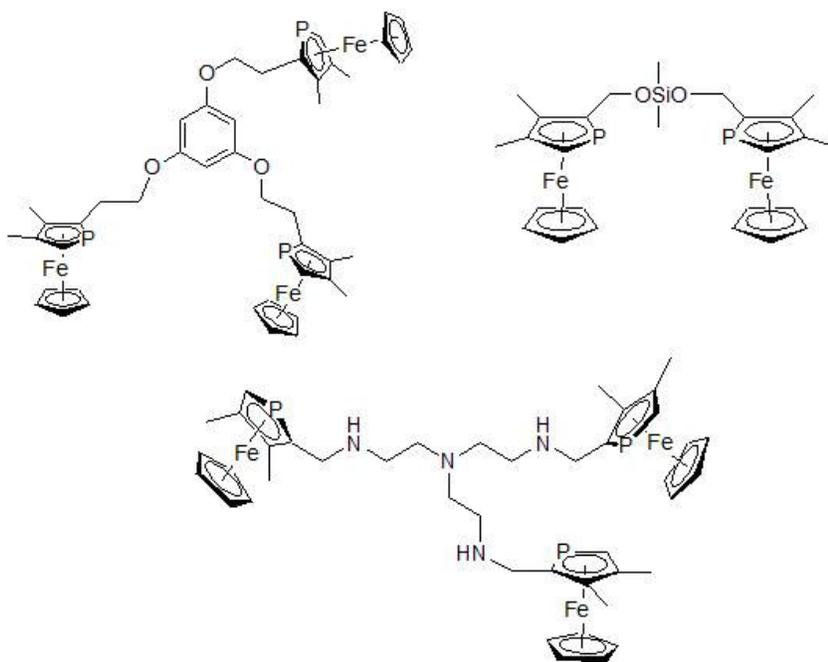


Abb. 1. 14.: Neue Liganden mit mehr als einer PFC-Einheit.

1.3 Rhenium-Halbsandwichkomplexe und chirale Erkennung

Rhenium ist ein Übergangsmetall aus der 5d-Reihe und besitzt ungeladen sieben Valenzelektronen. Als Carbonyl kommt es dimer als $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ vor, welches auf verschiedene Weisen hergestellt werden kann.^[50 , 51 , 52] Ausgehend von Rheniumcarbonyl können viele metallorganische Synthesen durchgeführt werden. Rheniumcarbonyl lässt sich leicht oxidierend (z.B. mit Brom) spalten.^[53]

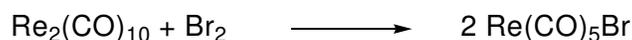


Abb. 1. 15.: Oxidative Spaltung von Rheniumcarbonyl.

Ausgehend von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ lässt sich durch Umsetzung mit Cp-Thallium der einfachste rheniumhaltige Halbsandwichkomplex herstellen, Cyclopentadienylrhenium(I)tricarbonyl (**10**).^[54]

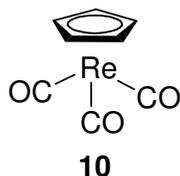
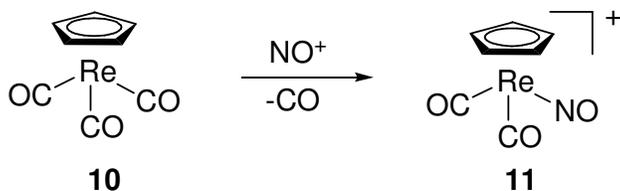


Abb. 1. 16.: Cyclopentadienylrhenium(I)tricarbonyl (**10**).

10 kann auch durch direkte Synthese aus $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $(\text{CpH})_2$ hergestellt werden, jedoch sind die Ausbeuten etwas schlechter als wenn man die Zwischenstufe über $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ in Kauf nimmt.^[55] An Verbindung **10** lassen sich leicht Liganden austauschen, so erfolgt zum Beispiel mit NO-Salzen (NOPF_6 , NOBF_4) die Substitution eines CO-Liganden gegen den isoelektronischen NO^+ -Liganden bei Raumtemperatur rasch und in guten Ausbeuten.^[56] Alternativ kann auch NO_2BF_4 verwendet werden, wobei CO zu CO_2 oxidiert wird und so die Koordinationsstelle geschaffen wird.

Abb. 1. 17.: Austausch von CO gegen NO⁺.

Kation **11** kann in einer weiteren Reaktion zur Neutralverbindung umgesetzt werden. Hierzu verwendet man Natriumborhydrid als Reduktionsmittel und transformiert den CO-Ligand zur Methylgruppe.

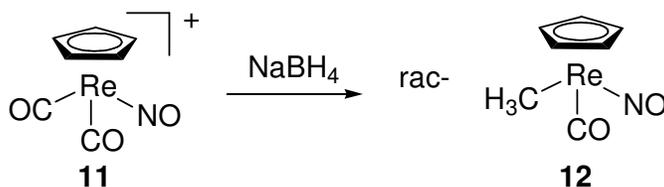
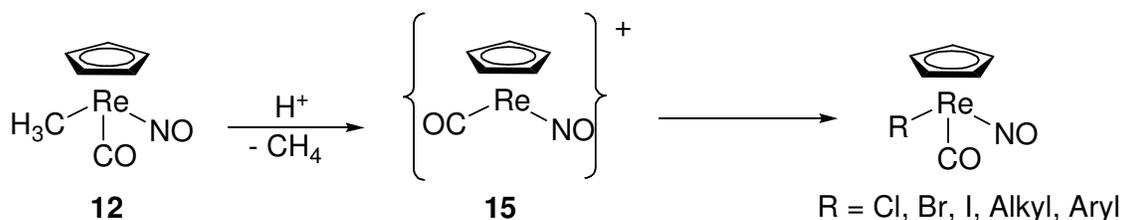


Abb. 1. 18.: Synthese der racemischen Neutralverbindung.

Verbindung **12** ist zentral chiral und entsteht als racemisches Gemisch. Die erste Synthese wurde 1972 von Graham beschrieben.^[57]

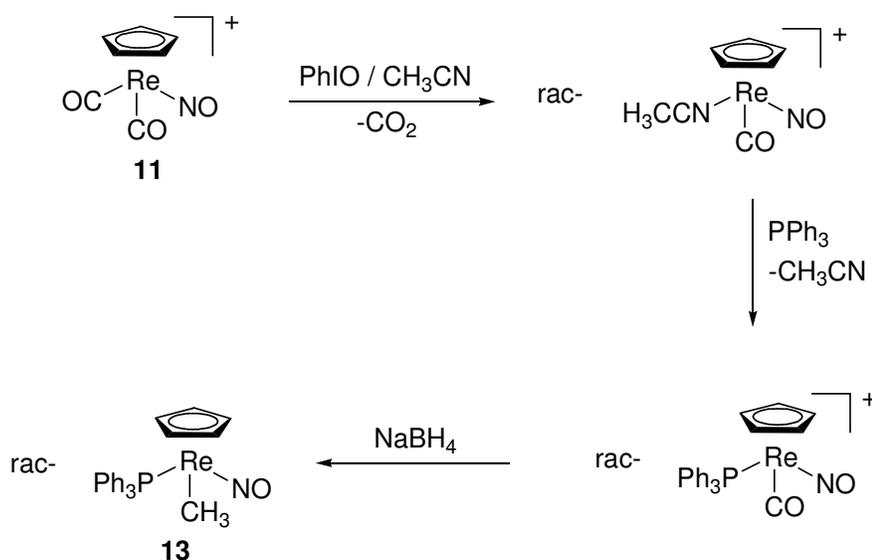
Bereits 1969 wurde von H. Brunner ein ähnlicher Komplex mit Mangan als Zentralatom und PPh₃ statt CH₃ hergestellt (Abb. 1. 1). Dieser war der erste am Metall chirale Halbsandwichkomplex.^[58] Brunner beschäftigte sich daraufhin explizit mit chiralen Halbsandwichverbindungen,^[59, 60] die er auch erfolgreich in katalytischen Reaktionen einsetzte.^[61]

Ausgehend von Verbindung **12** kann eine Vielzahl anderer Komplexe hergestellt werden. Die Methylgruppe kann durch Protonierung mit Brønsted-Säuren leicht entfernt werden, wodurch sich intermediär eine kationische 16-VE-Lewis-Säure (**15**) bildet. An diese kann nun eine Vielzahl von Liganden koordiniert werden (Abb. 1. 19).^[62, 63]

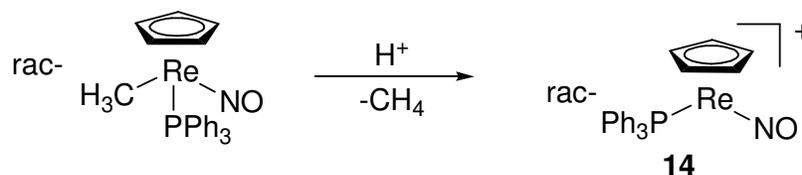
Abb. 1. 19.: Substitutionen der Methylgruppe von **12**.

Halbsandwichkomplexe von Rhenium waren über Jahrzehnte ein zentrales Forschungsgebiet von J. A. Gladysz, der auf diesem Gebiet fundamentale Arbeiten durchführte.^[64]

Er arbeitete unter anderem mit Komplex **13** (Abb. 1. 20), der sich ausgehend von **11** in drei Stufen herstellen lässt.^[56]

Abb. 1. 20.: Synthese des neutralen „Gladysz-Komplexes“ **13**.

Ein Hauptaugenmerk der Forschung von Gladysz lag dabei in der Verwendung des Komplexes **13** als chirale 16-VE-Lewis-Säure.^[64] Um eine solche Lewis-Säure zu erhalten, muss von **13** die Methylgruppe durch Protonierung entfernt werden. Dadurch entsteht die kationische Verbindung **14**, in der das Rheniumatom koordinativ ungesättigt ist.^[68, 65] Allerdings wird die freie Koordinationsstelle durch das Solvensmolekül, z.B. CH_2Cl_2 besetzt. Die freien Lewis-Säuren liegen also stets als Lösemitteladdukte vor.

Abb. 1. 21.: Synthese der 16-VE-Lewis-Säure **14**.

Gladysz stellte bei seinen Untersuchungen fest, dass die pyramidale Geometrie und die Konfiguration am Rheniumatom der Lewis-Säure bis zur Zersetzung bei etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unverändert bleibt.^[64] In Komplex **13** sind alle drei η^1 -gebundenen Liganden im rechten Winkel zueinander angeordnet. Die Geometrie des Moleküls ist als Oktaeder zu betrachten, bei welchem der Cp-Ring drei faciale Koordinationsstellen besetzt. Diese Geometrie wurde bereits 1977 von Hofmann vorausgesagt.^[66] Auch andere CpRe-Komplexe (z.B. CpRe(CO)₂-Carbenkomplexe) weisen die gleiche Geometrie auf.^[67]

In der Lewis-Säure **14** findet sich dieselbe Geometrie, wobei eine Koordinationsstelle am Oktaeder unbesetzt bzw. durch ein schwach koordinierendes Solvatmolekül besetzt ist. Alle Substitutionsreaktionen der Methylgruppe von **13** verlaufen stets unter Retention der Konfiguration am Rheniumatom.

Die Lewis-Säure **14** kann man durch eine mehrstufige Synthese enantiomerenrein erhalten.^[56] Für die Koordination von Olefinen wurde sie von Gladysz stets enantiomerenrein eingesetzt.

Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zersetzt sich **14** innerhalb einiger Minuten zu einer Vielzahl von Produkten.^[68] Koordiniert jedoch ein Ligand an die „freie“ Koordinationsstelle (z.B. ein Olefin), so ist der Komplex wieder ähnlich stabil wie **13**.^[64, 69] Die Koordination von Olefinen wird im folgenden Kapitel besprochen.

Katalytische Reaktionen, bei welchen Rhenium-Halbsandwichkomplexe als Katalysatoren zum Einsatz kommen, sind rar.^[70, 71]

1.3.1 Koordination von Olefinen an CpRe(NO)PPh₃ (**14**).

Da die Lewis-Säure **14** eine „freie“ Koordinationsstelle aufweist, lassen sich viele Liganden an ihr Zentralatom koordinieren. Als Beispiel ist in Abb. 1. 22 der Ethenkomplex **16** gezeigt.

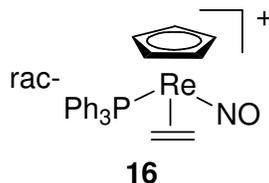


Abb. 1. 22.: Ethenkomplex **16**.

Dieser Komplex kann durch Begasung von **14** mit Ethen hergestellt werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von **16** ist für jedes der vier Ethenprotonen ein separates Signal zu beobachten, da alle vier Wasserstoffatome diastereotop sind. Olefinkomplexe und deren Stereochemie im Speziellen werden im Folgenden genauer besprochen. Verwendet man statt Ethen ein anderes Olefin, z.B. Styrol, so sind verschiedene Stereoisomere denkbar.

Aufgrund der Bindung des LUMO des Olefins mit dem HOMO des Komplexes kann das Alken nicht barrierefrei um die Bindungsachse rotieren. Es gibt zwei energetisch günstige Positionen für die Stellung des Olefins, die sich um 180° unterscheiden^[72] (Abb. 1. 23).

Bei einer Vielzahl von Olefinen sind diese beiden rotameren Positionen aufgrund der Chiralität am Rheniumatom diastereomer zueinander (Abb. 1. 23).^[69]

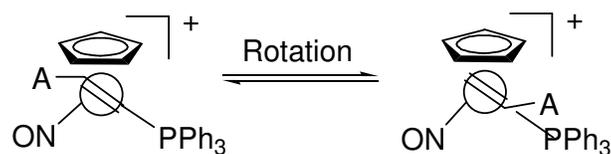


Abb. 1. 23.: Rotamere der Alkenkomplexe.

Zusätzlich sind prochirale Alkene wie Propen, Styrol etc. CC-seitenenantiotop. Das bedeutet, dass bei der Bindung des prochiralen Alkens an das chirale Metallzentrum auch hierdurch Diastereomere entstehen (Abb. 1. 24).^[69]

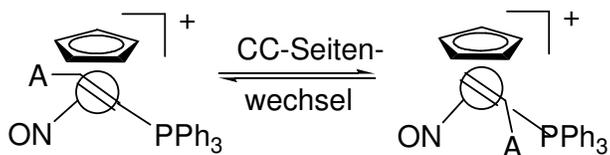


Abb. 1. 24.: Konfigurationsdiastereomere der Alkenkomplexe.

Aus Abb. 1. 23 und Abb. 1. 24 wird ersichtlich, dass in vielen Fällen vier diastereomere Komplexe möglich sind, je zwei durch Rotation und zwei durch CC-Seitenwechsel. Bei Verwendung bestimmter Olefine reduziert sich die Anzahl der Diastereomere aufgrund der Symmetrie des Alkens (im Falle des Ethens sind alle vier Isomere identisch, also Homomere). Zur Verdeutlichung werden in Abb. 1. 25 einige Sonderfälle gezeigt.^[64]

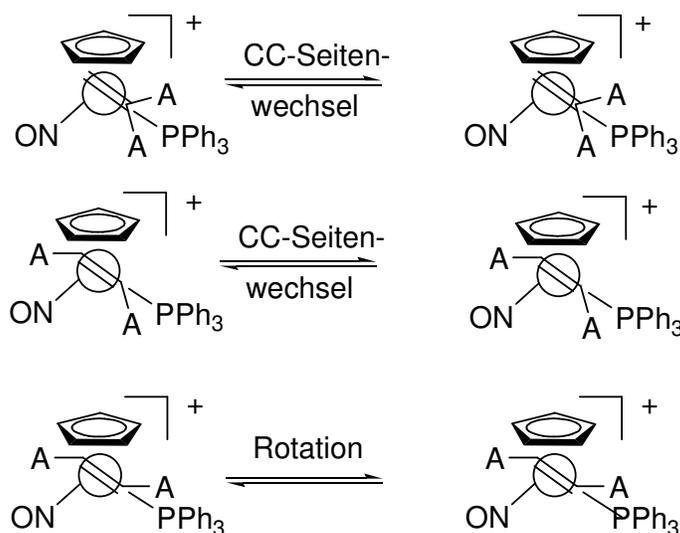


Abb. 1. 25.: Sonderfälle.

Wie man den Bildern entnehmen kann, reduziert sich hier die Zahl der möglichen Diastereomere jeweils von vier auf zwei. Betrachtet man das geminal symmetrisch substituierte Alken (oder auch ein symmetrisches Keton) in Abb. 1. 25 oben, so sieht

man, dass durch den CC-Seitenwechsel (CC-face-flip) das Homomere entsteht. Diastereomer zueinander sind lediglich die beiden Rotamere. Der mittlere Fall des vicinal symmetrisch substituierten trans-Alkens ist mit dem oberen vergleichbar. Im Fall von vicinal symmetrisch substituierten trans-Alkenen in Abb. 1. 25 unten sind hingegen die Rotamere homomer und lediglich durch den CC-face-flip erhält man Diastereomere.

1.3.2 Cp-Re-Komplexe in der chiralen Erkennung

Die Barrieren für die Rotation sind je nach Alken unterschiedlich, allerdings liegen sie bei der großen Mehrzahl der Liganden so niedrig, dass weit unterhalb der Raumtemperatur die Rotation eintritt. So sieht man in NMR-Spektren bei Raumtemperatur für die Rotamere stets ein gemittelttes Signal und nur die durch den CC-face-flip möglichen Diastereomere lassen sich so detektieren.^[64] Im Regelfall (einfach substituiertes oder mehrfach unsymmetrisch substituiertes Alken) lassen sich also zwei Diastereomere beobachten.

In den meisten Fällen werden die beiden möglichen Diastereomere nicht im Verhältnis 1:1 gebildet. Dies hat vor allem sterische Ursachen. Verwendet man ein Alken mit großem Rest, so wird dieses bevorzugt in einer Weise an das Metallzentrum koordinieren, dass der Rest des Alkens den größeren Resten aus dem Weg geht. Gladysz klassifiziert in **14** seine Liganden als klein, mittel und groß. Klein ist dabei der NO-Ligand, mittel der Cp-Ring und groß der Triphenylphosphanrest.^[64]

Eine Lewis-Säure wird als umso besser geeignet für die chirale Erkennung betrachtet, je größer ihre Fähigkeit ist, einen der beiden Komplexe bevorzugt zu bilden. Anders ausgedrückt, je besser der Diastereomerenüberschuss („d.e.“) bei einem bestimmten Alken ist, desto besser ist die Fähigkeit der Lewis-Säure zur chiralen Erkennung.

Da die Lewis-Säure von Gladysz zentral chiral ist und drei verschieden große Reste trägt, entschloss er sich, mit dieser Lewis-Säure (**14**) eine Vielzahl von Versuchen zur

chiralen Erkennung durchzuführen. Ein großer Vorteil von **14** ist der PPh₃-Rest, da dieser sich nicht nur durch seine Größe von den anderen abhebt, sondern auch als spektroskopische Sonde im ³¹P-NMR-Spektrum fungiert. So kann man in situ während den Reaktionen anhand der NMR-Spektren bereits den Diastereomerenüberschuss bestimmen.

In der folgenden Tabelle sind einige der von Gladysz synthetisierten Komplexe und deren Diastereoselektivitäten abgebildet.^[64]

Tabelle 1. 1.: Diastereoselektivitäten einiger Alkenkomplexe von Gladysz*.

$[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{C}=\text{CHR})]^+$	
R	d.e. (%)
CH ₃	32
CH ₂ CH ₂ CH ₃	26
C ₆ H ₅	50
CH ₂ C ₆ H ₅	40
CH(CH ₃) ₂	28
C(CH ₃) ₃	68
Si(CH ₃) ₃	38

Es ist zu erkennen, dass **14** in der chiralen Erkennung durchaus gute Selektivitäten erzielt und da dies als Maß für die Qualität einer Lewis-Säure in der chiralen Erkennung gilt,^[64] kann man sagen, dass Re-Halbsandwichkomplexe und insbesondere **14** eine interessante Klasse chiraler Lewis-Säuren darstellen.

Ein Nachteil von Komplex **14** ist seine relativ geringe thermische Stabilität, was aber für die Synthesen der Olefinkomplexe kein größeres Problem darstellt, da diese sich alle bei tiefen Temperaturen herstellen lassen. Dennoch wäre es sicherlich von Vorteil, wenn man thermisch stabilere Lewis-Säuren dieser Art einsetzen könnte. Die

* Hergestellt aus CH₂Cl₂. Verwendung von C₅H₅Cl ergibt leicht veränderte d.e.-Werte.

Handhabbarkeit bei Raumtemperatur wäre ein enormer Vorteil, da man präparativ weniger aufwändig arbeiten könnte.

1.4 Stand der Forschung

Im Arbeitskreis wurden bereits erfolgreich Komplexe synthetisiert, die ein Cp-Re-Fragment und ein Phosphaferrocenmolekül enthalten. Die Synthese verläuft dabei über den in Abb. 1. 11 beschriebenen P,Cp-Chelatliganden **4**. Ähnlich wie bei der Herstellung von Cyclopentadienylrhenium(I)tricarbonyl selbst, bei der TlCp mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ umgesetzt wird,^[73] wurde hier Tl-**4** mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ zur Reaktion gebracht, wodurch Verbindung **40** (Abb. 1. 26) entsteht. Verwendet man $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ statt $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, verläuft die Synthese analog.^[74]

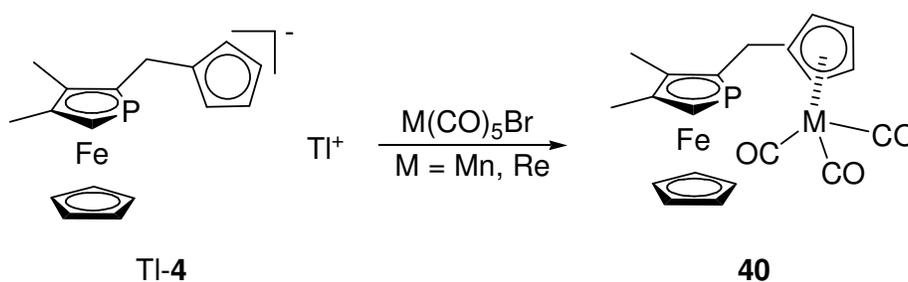


Abb. 1. 26.: Reaktion von Tl-**4** mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$).

Metallgebundene Carbonyle lassen sich oft leicht photochemisch entfernen.^[75]

Durch Bestrahlung mit UV-Licht kann man nun also eine der metallgebundenen Carbonylgruppen entfernen und so die Koordination des Phosphoratoms an das Metallzentrum erwirken (Abb. 1. 27).^[74]

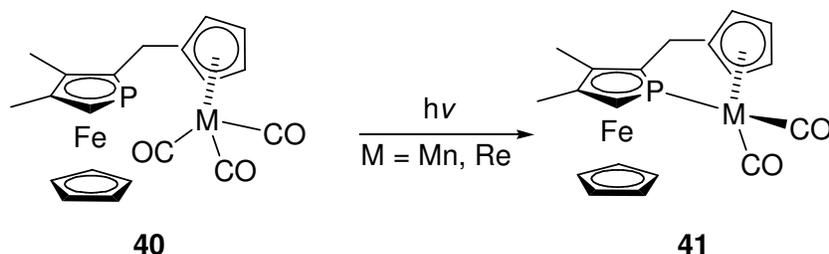


Abb. 1. 27.: UV-Bestrahlung von **40**.

Die Komplexe **40** und **41** sind zwar chiral durch die Chiralität des Phosphaferrocens, jedoch sind sie am Metallzentrum nicht stereogen. Um nun am Mangan- bzw. Rheniumatom Stereogenität zu erzeugen, muss ein weiterer Carbonylligand entfernt bzw. ausgetauscht werden. Dies konnte jedoch nur im Falle der Manganverbindung erreicht werden. Dazu wurde der Komplex in Gegenwart von Triphenylphosphan ein weiteres Mal mit UV-Licht bestrahlt. Im Fall der Rheniumverbindung ist es auf diese Weise nicht gelungen, ein zentral chirales Metallatom zu erhalten.

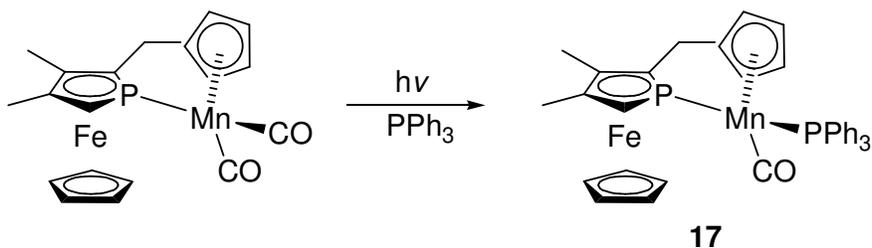


Abb. 1. 28.: Chiraler Mn-Halbsandwichkomplex mit PFc-Ligand.

Da Verbindung **17** nun zwei Chiralitätselemente besitzt, sind zwei Diastereomere möglich. Wie aus sterischen Gründen zu erwarten ist, werden diese nicht in äquimolaren Mengen gebildet. Der Diastereomerenüberschuss beträgt 83% zugunsten des sterisch weniger gehinderten Isomers, bei dem die Triphenylphosphangruppe den größtmöglichen Abstand zur PFc-Einheit aufweist (Abb. 1. 28).

Bis zu diesem Zeitpunkt gab es keine Rheniumverbindung, die einen PFc-Liganden trug und am Metallatom chiral war. Um dieses Ziel zu erreichen, musste eine Alternative zur Bestrahlung gefunden werden.

2 Zielsetzung

Motiviert durch die vielen Arbeiten auf dem Gebiet der Rhenium-Halbsandwichkomplexe und deren Verwendung als chirale Lewis-Säuren von Gladysz (Kap. 1.3)

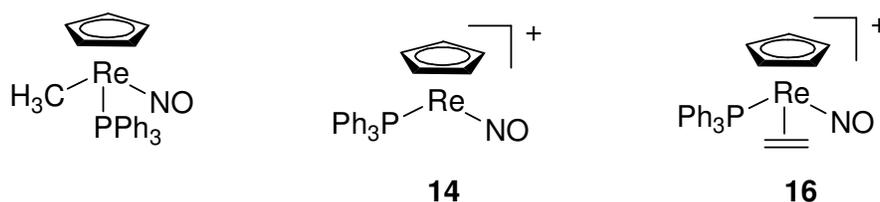


Abb. 2. 1.: Verbindungen von Gladysz.

sowie durch frühere Arbeiten im eigenen Arbeitskreis auf dem Gebiet der Phosphaferrocenliganden tragenden Halbsandwichkomplexe (Kap. 1.4)

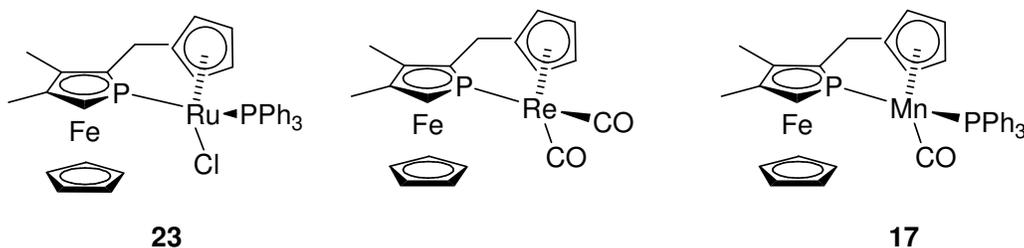


Abb. 2. 2.: Arbeiten aus dem Arbeitskreis Ganter.

entstand die Idee, chirale rheniumhaltige Halbsandwichkomplexe mit Phosphaferrocenliganden herzustellen.

Im Gegensatz zu dem von Gladysz verwendeten Komplex, der einen achiralen Triphenylphosphanliganden enthält, würde ein solcher Komplex durch ein am Phospholyrning substituiertes Phosphaferrocen einen chiralen Liganden beinhalten.

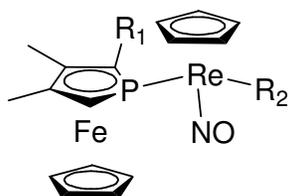


Abb. 2. 3.: Ein mögliches Zielmolekül.

Durch das stereogene Metallatom würde der Komplex ein weiteres Chiralitätselement beinhalten. So wären bei der Synthese Diastereomenüberschüsse möglich und wahrscheinlich (bereits bei **17** und **23** wurden gute Stereoselektivitäten beobachtet, Abb. 2. 2).

Ein solcher Komplex könnte einerseits ein lediglich η^1 -gebundenes unsymmetrisch substituiertes Phosphaferrocen als Ligand besitzen („unverbrückt“, Abb. 2. 3), oder aber andererseits könnte das Phosphaferrocenmolekül zusätzlich über eine Kohlenstoffbrücke mit dem Cp-Ring der Halbsandwichkomponente verbunden sein („verbrückt“, Abb. 2. 4).

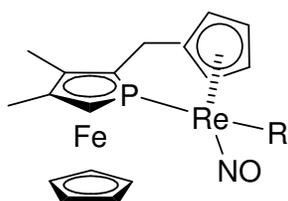


Abb. 2. 4.: Ein mögliches verbrücktes Molekül.

Da die chirale Lewissäure **14** von Gladysz nur von geringer thermischer Stabilität ist, könnte durch die sterische Rigidität, die eine Verbrückung verursachen würde, vielleicht eine höhere thermische Stabilität erreicht werden. Auch die Konfigurationsstabilität könnte durch die Verbrückung positiv beeinflusst werden.

Um den Einfluss der Kohlenstoffbrücke zu bestimmen, ist es sinnvoll, eine Reihe von Vergleichskomplexen der unverbrückten Art herzustellen, deren PFC-Liganden unterschiedliche Substituenten in α -Stellung zum Phosphoratom besitzen, von sterisch weniger anspruchsvollen bis hin zu relativ großen Resten. Es sollten sowohl aliphatische wie auch aromatische Reste Verwendung finden.

Sollte die Synthese der gewünschten Komplexe erfolgreich verlaufen, so sollten diese in 16-VE-Lewis-Säuren überführt werden. Deren thermische Stabilität und Konfigurationsstabilität sollte dann untersucht werden. Da zwei diastereomere Lewis-Säuren möglich sind, sollte ferner festgestellt werden, ob sich diese Diastereomere in ihrer Stabilität unterscheiden.

Zuletzt ist dann die Fähigkeit dieser Lewis-Säuren zur Komplexbildung zu untersuchen. Dazu sollten zunächst einfache Liganden (PPh_3) über eine σ -Bindung an die Lewis-Säuren koordiniert werden. Im Anschluss daran könnte dann die Eignung der Lewis-Säuren für die chirale Erkennung untersucht werden. Notwendig dafür ist, dass die Lewis-Säure befähigt ist, π -Komplexe zu bilden. Dazu sollte ein Olefin (z.B. Styrol) an die Lewis-Säure gebunden werden und die Diastereoselektivität dieser Reaktion bestimmt werden.

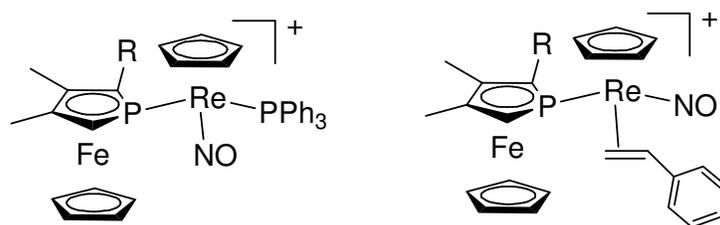


Abb. 2. 5.: Mögliche Triphenylphosphan- und Styrolkomplexe.

3 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil gliedert sich in vier Abschnitte. Der erste beschäftigt sich mit den verbrückten Vorläuferkomplexen, im zweiten werden die verschiedenen unverbrückten Vorläuferkomplexe besprochen und im dritten wird ihre Anwendung als chirale Lewis-Säuren näher betrachtet. Schließlich wird im vierten versucht, ihre Eigenschaften mit Hilfe theoretischer Berechnungen zu verstehen.

3.1 Verbrückte Komplexe

3.1.1 Die Komplexe 40 und 41 als Edukte

Im einleitenden Kapitel 1.4. wurden bereits die von Bitta *et al.* hergestellten Verbindungen **40** und **41** und ihr Syntheseweg vorgestellt. Es handelt sich dabei um die folgenden Komplexe:^[74]

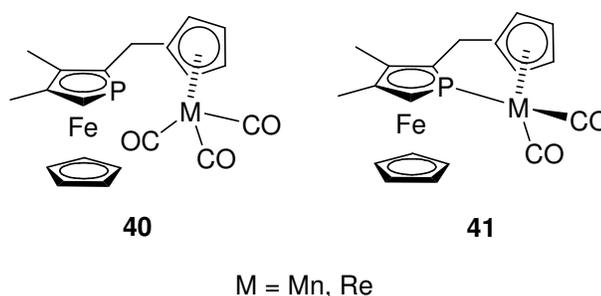


Abb. 3. 1.: Komplexe **40** und **41**.

Wie in der Zielsetzung erwähnt, entstand daraus die Idee, Komplexe herzustellen, die Komplex **13** und der zugehörigen Lewis-Säure **14** ähnlich sind, jedoch PFC als Ligand tragen und ebenfalls als chirale Lewis-Säuren Einsatz in der chiralen Erkennung finden könnten (Kap. 2).

Es galt zunächst, ausgehend vom **40** / **41** einen Syntheseweg zu finden, der in den Vorläuferkomplex **20**, (Abb. 3. 2) münden sollte.

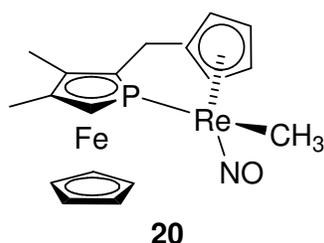


Abb. 3. 2.: Verbrückter Vorläuferkomplex.

Erst wurde versucht, ausgehend von **40** eine CO-Einheit auszutauschen. Es zeigte sich aber, dass sich **40** in Gegenwart von NOBF_4 / NOPF_6 sofort irreversibel zersetzt. Die Farbe ändert sich dabei von hell orangefarben zu tief grün. Es ist zu vermuten, dass eine Oxidation der PFC-Einheit stattgefunden hat. Allerdings ist bis heute nicht klar, was genau entsteht, wenn PFC sich oxidativ zersetzt. Jedoch wird PFC nicht durch jedes Oxidationsmittel angegriffen. So ist es empfindlich gegen NO^+ und Luftsauerstoff, nicht aber gegen Me_3NO und PhIO .

Möglich war noch, dass **41** in der Substitutionsreaktion CO gegen NO^+ erfolgreicher reagieren könnte. Eine mögliche Zersetzungsreaktion des PFC wäre die irreversible Oxidation am Phosphoratom. Da in **41** das Phosphoratom an ein Metallatom koordiniert ist, könnte dies als eine Art Schutzgruppe fungieren, da das P-Atom sterisch abgeschirmt sein sollte als bei **40** und daher die Oxidation erschwert werden könnte. Diese Hoffnungen wurden jedoch nicht erfüllt, denn auch bei **41** trat nach Zugabe des NO-Salzes sofort irreversible Zersetzung ein.

Bei den Versuchen, CO durch Oxidation mit Iodosylbenzol oder Trimethylamin-N-oxid als Kohlendioxid zu entfernen, trat bei verschiedenen Reaktionsbedingungen gar keine Reaktion ein.

Es schien also unmöglich, von **40** bzw. **41** zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen. Daher wurde dieser Syntheseweg verworfen und nach Alternativen gesucht.

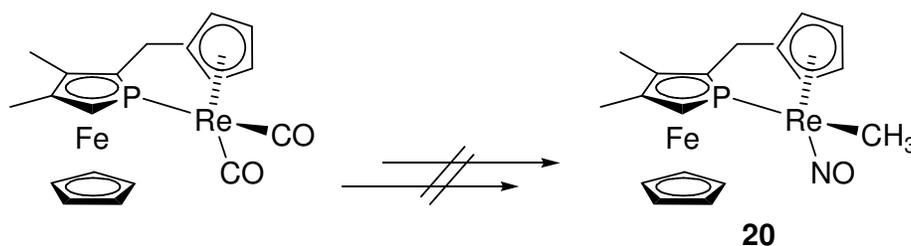


Abb. 3. 3.: Erfolgreicher Syntheseweg.

3.1.2 Modellversuche zur Verknüpfung von Cp-M-Fragmenten und einer PFC-Einheit

Da es unmöglich war, die NO-Gruppe einzuführen, wenn das Molekül bereits eine PFC-Einheit enthält, entstand die Idee, einen Halbsandwichkomplex herzustellen, der bereits einen NO-Liganden trägt und diesen „fertigen“ Halbsandwichkomplex dann mit der PFC-Einheit zu verknüpfen. Zunächst wurden Modellversuche mit einfachen Halbsandwichverbindungen wie Cymantren und seinem Rheniumanalogen durchgeführt.

Dazu bieten sich prinzipiell mehrere Möglichkeiten an, die im Folgenden diskutiert werden.

3.1.2.1 Substitution

Im Arbeitskreis Ganter wurden bereits Substitutionsreaktionen an einem PFC-Derivat durchgeführt. Als Edukt dazu stellt man ein PFC-Derivat mit einer guten Abgangsgruppe her, Methansulfonsäure[2-(3,4-dimethylphosphaferrocen-2-

yl)ethyl]ester. Dieses Mesylat lässt sich ausgehend von 2-Formyl-PFc (**2**) leicht und in guten Ausbeuten über vier Stufen herstellen (Abb. 3. 4).^[31] Versuche, aus 2-Formyl-PFc (**2**) das entsprechende Mesylat herzustellen, scheiterten, so dass **2** zunächst zu PFc-Acetaldehyd umgesetzt werden muss, bevor die Abgangsgruppe eingeführt wird.

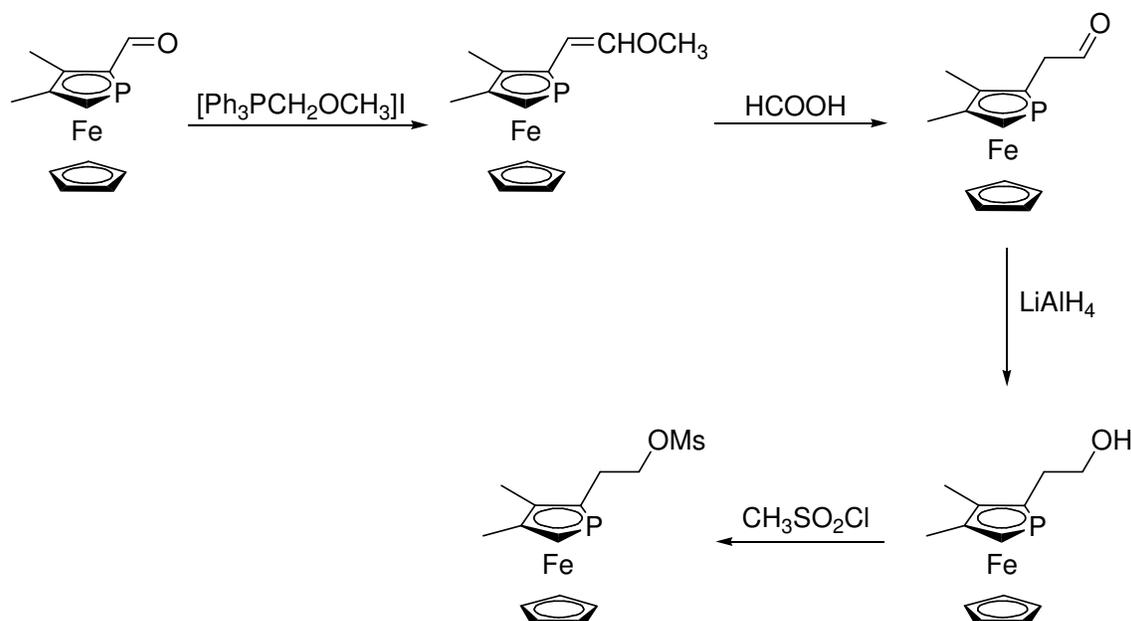


Abb. 3. 4.: Herstellung des Mesylats.

Dieses Mesylat konnte bereits im Arbeitskreis mit sehr guten Ausbeuten in Substitutionsreaktionen mit lithiierten Reagenzien umgesetzt werden.

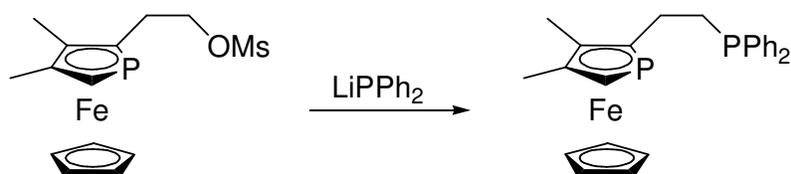


Abb. 3. 5.: Substitutionsreaktion.

Als Modellversuch wurde versucht, $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**10**) zu metallieren und mit dem Mesylat zur Reaktion zu bringen. Es war keine Reaktion zu beobachten und man erhielt die Edukte nahezu quantitativ zurück.

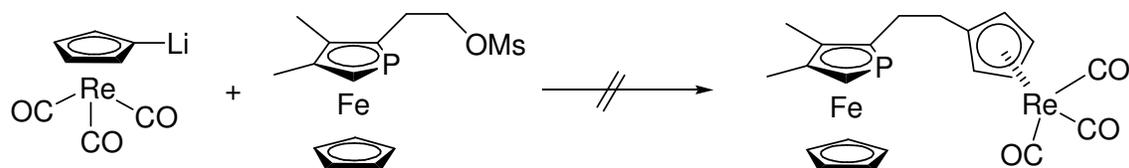


Abb. 3. 6.: Keine Substitution möglich.

Auch bei Verwendung anderer am Cp-Ring deprotonierter neutraler Halbsandwichkomponenten trat keine Reaktion ein.

3.1.2.2 Addition

Statt der Substitution wurde nun eine Additionsreaktion in Betracht gezogen. Dabei sollte sich 2-Formyl-PFc gut eignen, da es bereits in anderen Additionsreaktionen in guten Ausbeuten reagierte (Abb. 3. 7).

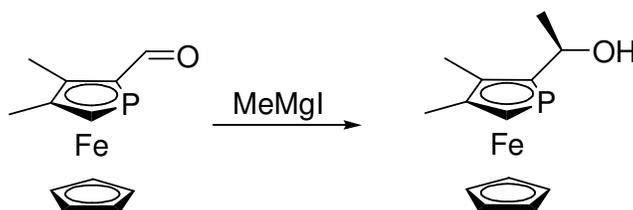


Abb. 3. 7.: Addition an 2-Formyl-PFc (2).

Auch hier wurden zunächst Versuche mit $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**10**) durchgeführt, das zuvor mit einem Gemisch aus *n*-BuLi und TMEDA am Cp-Ring deprotoniert wurde. Die Deprotonierung von Cymantren und seinem Rhenium-Analogen mit *n*-Butyllithium verlaufen stets in guten Ausbeuten.^[76, 77]

Man erhält ein diastereomerenreines hell orangefarbenes Produkt.

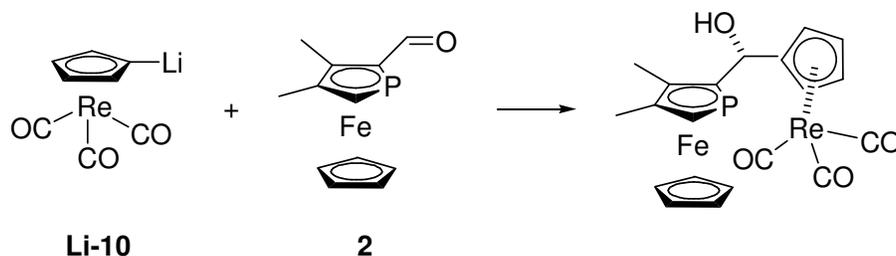
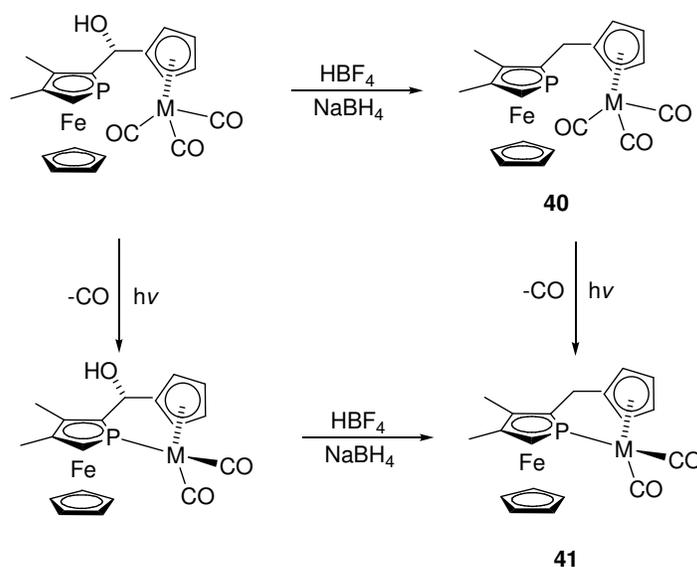


Abb. 3. 8.: Synthese des Modellkomplexes.

Mit diesem Modellkomplex wurden dann weitere Versuche durchgeführt. Reduziert man die OH-Gruppe mit $\text{HBF}_4 / \text{NaBH}_4$, so erhält man in guten Ausbeuten den Komplex **40**. Andererseits kann man durch UV-Bestrahlung ein CO-Liganden entfernen und eine Koordination des Phosphoratoms an das Metallatom bewirken. Auch diesen Komplex kann man mittels $\text{HBF}_4 / \text{NaBH}_4$ reduzieren und erhält so den Komplex **41**.

Diese Modellversuche wurden zu Testzwecken ebenfalls erfolgreich mit Cymantren durchgeführt (Abb. 3. 9).

Abb. 3. 9.: Modellversuche mit $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$).

3.1.3 Herstellung der neutralen verbrückten Vorläuferkomplexe

3.1.3.1 Der C₁-verbrückte Komplex

Da sich die Addition als sehr gute Alternative zur Substitution erwies, wurde nun versucht, einen anderen Halbsandwichkomplex als **10** an den Aldehyd zu addieren. Dass sich Verbindungen wie **12** am Cp-Ring mit Lithiumalkylen metallieren lassen, ohne dass es dabei zu Konkurrenzreaktionen kommt (z.B. Addition des Alkylids an die CO-Gruppe), ist bekannt.^[78]

Die Additionsreaktion von Li-**12** an **2** verläuft analog zur Addition von Li-**10** an **2** und liefert in guten Ausbeuten ein rotes Pulver. Es handelt sich um ein Stereoisomerengemisch von zwei diastereomeren Enantiomerenpaaren.

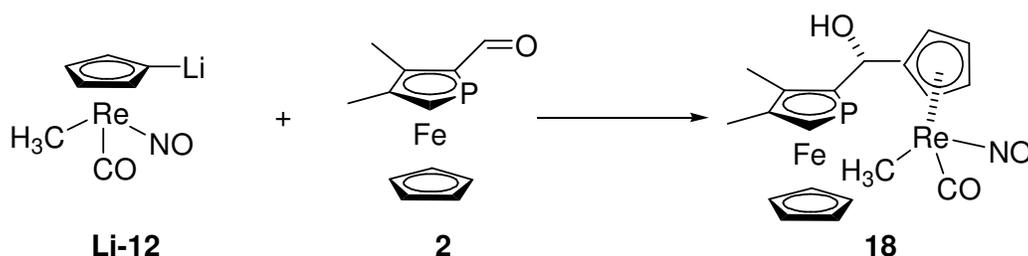
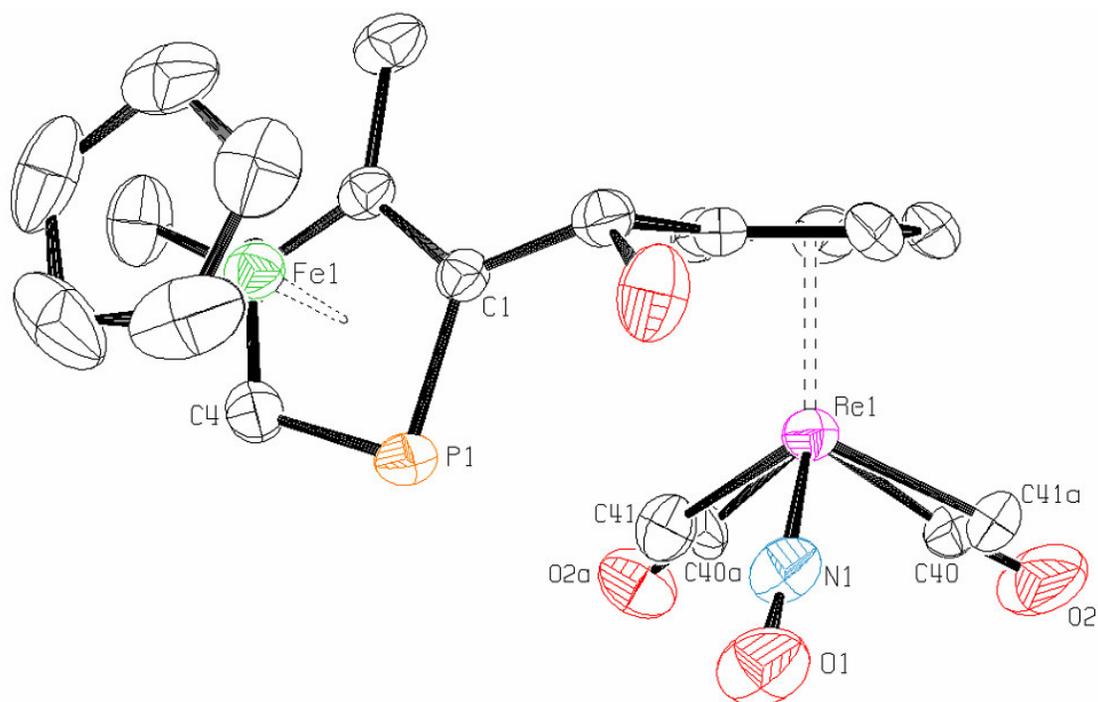


Abb. 3. 10.: Addition von Li-**12** an 2-Formyl-PFc.

Wie erwartet wird die OH-Gruppe stereospezifisch gebildet, was die Zahl der Stereoisomere von acht möglichen auf vier verringert. Die Diastereomere entstehen im Verhältnis 1:1. Das Produkt konnte kristallisiert und strukturell charakterisiert werden.

Abb. 3. 11.: ORTEP-Ansicht des Alkohols **18**.Tabelle 3. 1 Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **18**.

Re1-N1	1,789(7)	N1-Re1-C40/40a	93,8(10) / 91,5(8)
Re1-C40/40a	1,919(9) / 1,929(8)	C1-P1-C4	88,1(3)
N1-O1	1,185(7)	N1-Re1-C41/41a	89,3(10) / 94,3(10)
C40/40a-O2/2a	1,124(9) / 1,163(8)	C41/41a-Re1- C40/40a	91,3(12) / 92,2(11)
Re1-C41/41a	2,124(9) / 2,153(9)		

Als nächster Schritt wurde nun versucht, die Alkoholfunktion zu reduzieren. Da mit der Methode $\text{HBF}_4 / \text{NaBH}_4$ bereits Erfolge bei ähnlichen Verbindungen (Kap 3.1.2.2) erzielt wurden, wurde diese Methode der Reduktion auch hier angewandt. Statt HBF_4 können auch andere Säuren wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ eingesetzt werden. Es zeigte sich jedoch, dass die Ausbeuten bei maximal 10% lagen. Es ist zu vermuten, dass Konkurrenzreaktionen wie die Protonierung der Methylgruppe eine Rolle spielten.

Als Hauptprodukt wurde mit bis zu 90% Ausbeute das im Arbeitskreis bereits früher auf anderem Wege (Abb. 1. 11) hergestellte PFC-Fulven **3** gefunden.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels online- ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Eduksignale der beiden Diastereomere liegen bei $-86,5$ ppm und $-86,8$ ppm, die der in geringen Ausbeuten erhaltenen diastereomeren Produkte bei $-76,7$ ppm und $-76,8$ ppm. Das PFc-Fulven **3** zeigt sein ^{31}P -Signal bei -66 ppm. Während der Reaktion war jedoch intermediär ein Peak bei $+48$ ppm zu beobachten. Dieser Peak war mit einem Integral von bis zu 100% je nach verwendeter Brønstedsäure stets der Hauptpeak. Dieser Tieffeldshift deutet stark darauf hin, dass das Phosphoratom während des Reaktionsverlaufs intermediär an ein Metallatom koordiniert ist.

Daher wird folgender Mechanismus angenommen, der mit den experimentellen Befunden und der 18-VE-Regel sehr gut im Einklang steht (Abb. 3. 12).

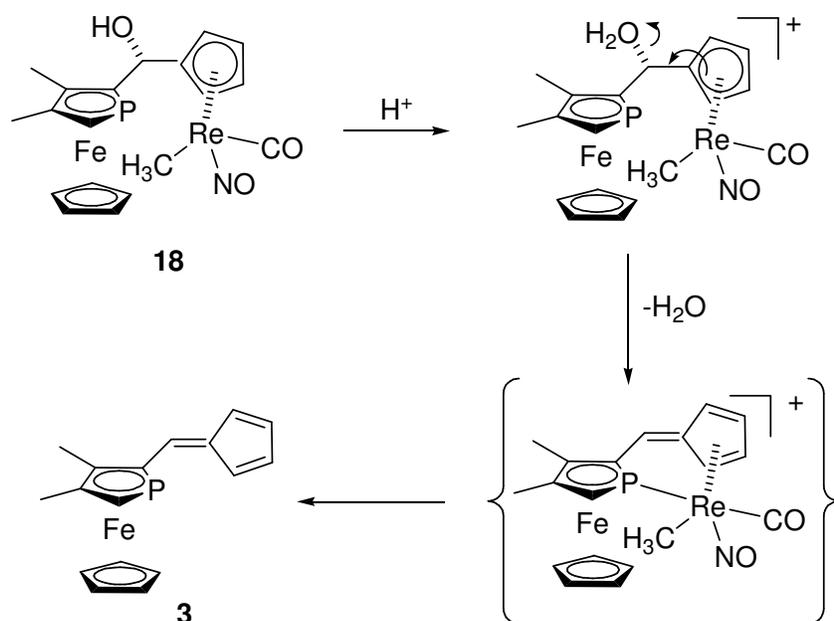


Abb. 3. 12.: Möglicher Mechanismus der Protonierung.

Da die Reduktion der Alkoholgruppe nur geringe Mengen des Produktes lieferte, wurde nach einer anderen Möglichkeit gesucht, eine Methylenbrücke zwischen Phospholyrning und Re-Cp-Ring aufzubauen. In der Literatur wird beschrieben, dass sich Thiolgruppen leicht reduzieren lassen.^[79, 80] Daher wurde versucht, den zu **2** analogen Thioaldehyd herzustellen und diesen dann mit Li-**12** zur Reaktion zu

bringen. Ein bekanntes und effektives Reagenz zur Transformation von Carbonylen in Thiocarbonyle ist das „Lawesson’s Reagenz“.^{[81],[82]}

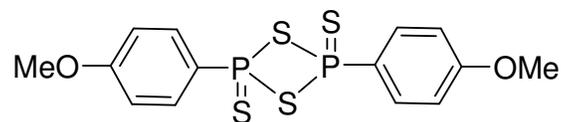


Abb. 3. 13.: Lawesson’s Reagenz.

Bringt man 2-Formyl-PFc mit Lawesson’s Reagenz zur Reaktion erhält man ein orangefarbenes Pulver, das im NMR-Spektrum einen vielfachen Signalsatz aufweist.

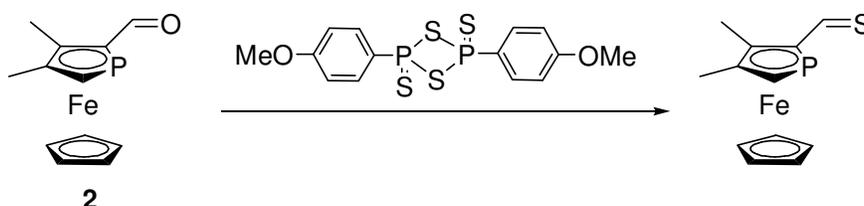


Abb. 3. 14.: Monomerer Thioaldehyd.

Dies lässt sich damit erklären, dass Thioaldehyde oft zu Oligomerisierung neigen.^[83] Durch die planare Chiralität des substituierten PFc ist bei Oligomerisierung also eine Vielzahl von Stereoisomeren möglich. Das MALDI Massenspektrum zeigt, dass fast ausschließlich das Trimer vorhanden ist. Betrachtet man nun noch einmal die Zahl der möglichen Isomere, so ist im zyklisch trimeren Fall lediglich von zwei Diastereomeren auszugehen: R,R,R und S,R,R (= R,S,R, = R,R,S) (die jeweiligen Enantiomere zeigen identische NMR-Signale). Im azyklisch trimeren Fall jedoch sind mehr Stereoisomere zu erwarten: S,R,R, R,R,S, R,S,R (die nun nicht mehr identisch sind) und R,R,R. Man hat also insgesamt mit einem sechsfachen Signalsatz im ³¹P-NMR-Spektrum zu rechnen. Tatsächlich werden allerdings noch einige Signale mehr beobachtet, die aber kleiner sind, was darauf zurückzuführen ist, dass nicht ausschließlich Trimere vorliegen.

Arbeitet man bei tieferer Temperatur, um eine Oligomerisierung zu vermeiden, findet zunächst keine Reaktion statt. Erhöht man die Temperatur langsam, so stellt man fest, dass sobald Reaktion eintritt auch gleich Oligomerisierung stattfindet. Es

ist also davon auszugehen, dass die Aktivierungsenergie für die Oligomerisierung niedriger ist als die Aktivierungsenergie für die Reaktion von PFC-Aldehyd mit Lawesson's Reagenz.

Da monomerer PFC-Thioaldehyd auf diesem Wege nicht herstellbar war, wurde diese Syntheseroute verworfen und nun wieder die Addition von Cp-Re-Fragmenten an **2** und die darauf folgende Reduktion in den Fokus gerückt. Dabei sollten andere Reduktionsmethoden als die zuvor (Abb. 3. 12) verwendete zum Einsatz kommen.

Zum Erfolg in guten Ausbeuten (65% nach Chromatographie) führte die Reduktion von **18** mit AlCl_3 / LiAlH_4 in Diethylether.

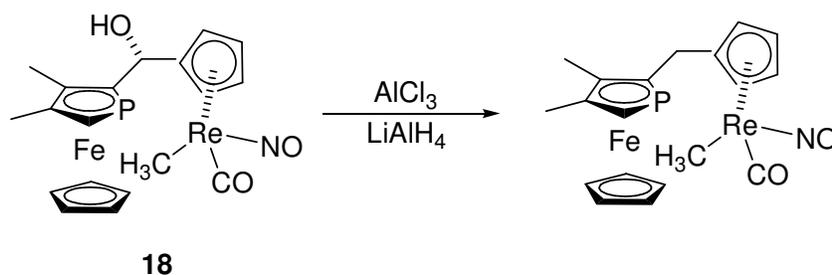


Abb. 3. 15.: Reduktion mit AlCl_3 / LiAlH_4 .

Nach Reduktion der OH-Gruppe verringerte sich die Anzahl der Stereoisomere nicht, was als weiterer Beweis für die stereospezifische Bildung der OH-Gruppe (Abb. 3. 7, Abb. 1. 7) gesehen werden kann.

Nun konnte versucht werden, das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms an das Rheniumatom zu koordinieren. Dies sollte dadurch realisiert werden, dass die Methylgruppe durch Protonierung entfernt wird. Durch die Entfernung der Methylgruppe als Methan kommt man zwei Schritte voran. Zum einen schafft man eine freie Koordinationsstelle am Rheniumatom, die unmittelbar und intramolekular vom Lone Pair des PFC besetzt wird und zum anderen erhält man einen kationischen Komplex, was dann für die Entfernung der CO-Gruppe von Belang ist, wie später noch gezeigt wird.

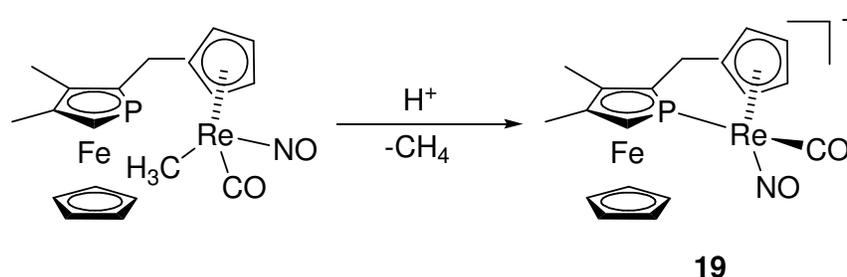
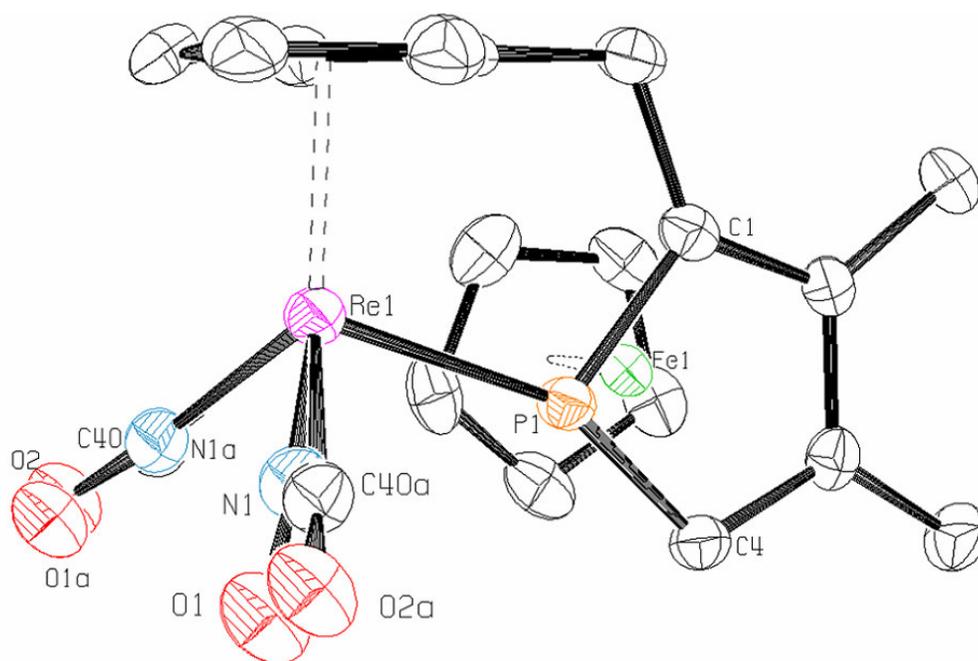


Abb. 3. 16.: Koordination des PFC an Re.

Die Entfernung der Methylgruppe verlief in mäßigen Ausbeuten um 30% – 40%. Auch bei dieser Synthese änderte sich nichts daran, dass zwei diastereomere Enantiomerenpaare im Verhältnis 1:1 entstanden. Das Produkt kann entweder durch Kristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt werden. Die entstandenen Kristalle sind kristallographisch untersucht worden (Abb. 3. 17).

Im Kristall liegt eine 1:1 Fehlordnung von CO und NO vor, was darauf zurückzuführen ist, dass die Elementarzelle beide Diastereomere in gleichem Verhältnis enthält.

Abb. 3. 17.: ORTEP Ansicht von **19** (Diastereomerengemisch 1:1) ohne Anion.

Verbindung **19** ist damit der erste am Zentralatom stereogene Rheniumhalbsandwichkomplex, der einen Phosphaferrocenliganden trägt. In Tabelle 3. 2 sind die wichtigsten Winkel und Bindungslängen aufgelistet. Eine detaillierte Diskussion der Strukturen findet in Kap. 3.4 statt.

Tabelle 3. 2.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **19**.

Re1-N1	1,788(6) / 1,798(6)	C4-P1-Re1	155,42(18)
Re1-P1	2,3423(16)	C1-P1-Re1	111,14(18)
Re-C40/40a	1,927(6) / 1,918(6)	P1-Re1-N1/1a	103,0(6) / 100,8(8)
N1/1a-O1/1a	1,183(8) / 1,269(13)	N1/1a-Re1-C40/40a	93,0(9) / 92,7(9)
C40/40a-O2/2a	1,129(8) / 1,133(9)	P1-Re1-C40/40a	97,2(9) / 98,3(6)
		C1-P1-C4	93,3(2)

Der nächste Schritt besteht nun darin, den CO-Liganden zu entfernen, wodurch eine freie Koordinationsstelle entsteht. Diese Verbindung wäre dann ein Verbindung **14** ähnliches Molekül, welches als chirale Lewis-Säure Verwendung finden könnte.

Bei Verbindung **19** handelt es sich um ein Kation, deshalb kann auf eine bekannte Transformation der CO-Gruppe zurückgegriffen werden. Wie in Kap.1.3.2 bei der Synthese der Verbindung **12** beschrieben, lassen sich metallgebundene Carbonyle in kationischen Komplexen oft mittels NaBH_4 zu Methylgruppen reduzieren, wodurch eine Neutralverbindung entsteht. Ein Überschuss an NaBH_4 ist dabei von Nöten, damit die Reaktion nicht auf der Stufe des Formyls stehen bleibt.^[84, 56]

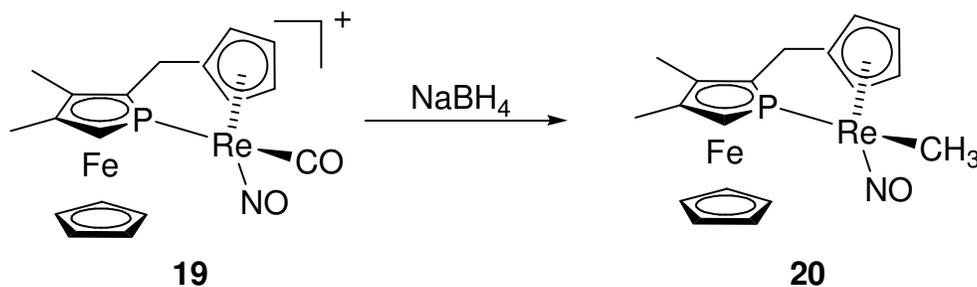


Abb. 3. 18.: Reduktion des CO zu CH_3 .

Wie auch bei den vorherigen Synthesestufen sind keine Diastereoselektivitäten zu beobachten. In Lösung ist die Farbe des Eduktes nahezu identisch mit der Farbe des Produktes. Man erhält ein rotes Pulver in 65% Ausbeute.

3.1.3.2 Der C₂-verbrückte Komplex

Um den Einfluss der Brückenlänge auf die Stabilität der 16-VE-Lewis-Säure zu untersuchen, sollte eine dem Komplex **20** ähnliche Verbindung hergestellt werden, die sich lediglich in der Anzahl der Brückenatome zwischen Phosphoryl- und Re-Cp-Ring unterscheidet. Statt einer Methylenbrücke, sollte eine Ethylenbrücke Verwendung finden. Dadurch könnte eventuell auftretende Ringspannung nach der Koordination des Phosphoratoms minimiert werden.

Als Edukt sollte wieder ein Aldehyd dienen, jedoch nicht 2-Formyl-PFc, sondern der entsprechende Acetaldehyd. Dieser kann aus 2-Formyl-PFc in zwei Stufen in guten Ausbeuten hergestellt werden.^[31]

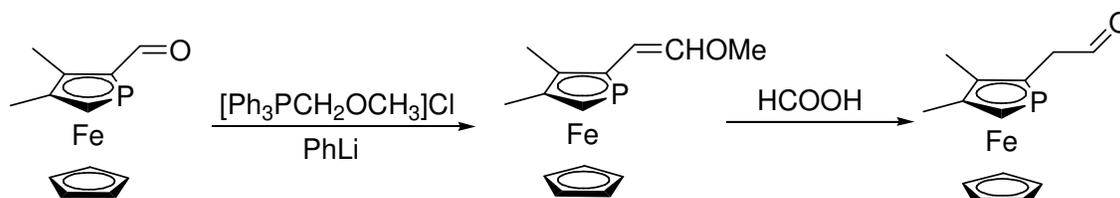


Abb. 3. 19.: Herstellung des PFc-Acetaldehyds.

Die weitere Synthese verläuft in Anlehnung an die des um eine CH₂-Einheit kürzeren Aldehyds. Der erste Schritt ist also die Addition der metallierten Halbsandwichverbindung (Abb. 3. 20), wobei die Ausbeuten hier etwas geringer sind als bei dem kürzeren Derivat. Das liegt daran, dass der PFc-Acetaldehyd nicht durch Säulenchromatographie gereinigt werden kann. Folglich hat man kein 100% reines Produkt, so dass vermutlich ein Teil der metallierten Komponente mit den Verunreinigungen reagiert. Dies kann nicht durch einen Überschuss an *n*-BuLi (welches zur Deprotonierung von **12** eingesetzt wird) kompensiert werden, da *n*-BuLi auch selbst mit dem Aldehyd reagiert.^[85] In Anbetracht dessen sind die Ausbeuten mit ca. 50% akzeptabel.

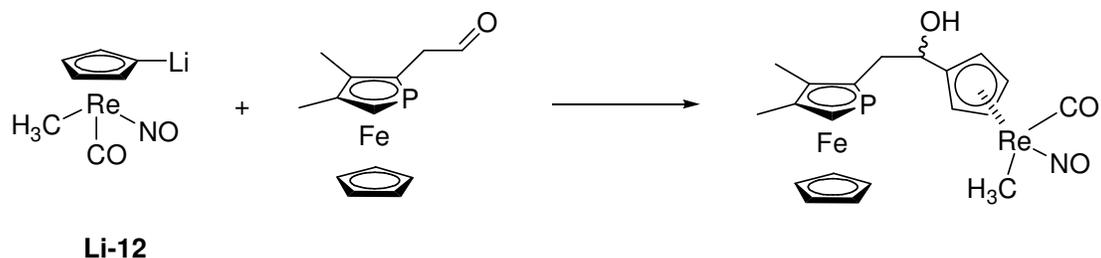
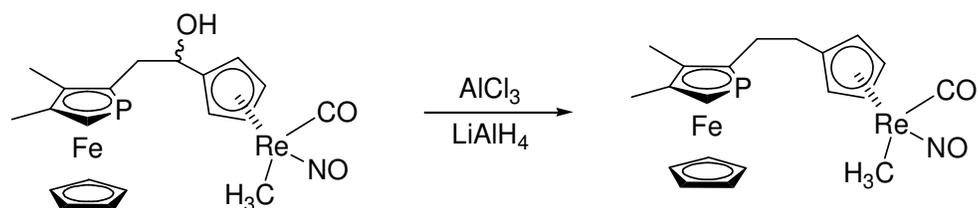


Abb. 3. 20.: Synthese des verlängerten Alkohols.

Bei diesem Produkt ist die Aufreinigung durch Säulenchromatographie möglich. Durch die drei in diesem Molekül enthaltenen chiralen Elemente sollten vier Diastereomere und damit vier Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum zu sehen sein. Im ^{31}P -NMR zeigen sich lediglich zwei Signale im Integralverhältnis 1:1. Bei der C_1 -verbrückten Verbindung ist dies zu erwarten gewesen, da Additionsreaktionen an **2** stereospezifisch verlaufen. Dies wird verursacht durch die sterische Abstoßung zwischen der Methylgruppe in 3-Position und dem Carbonyl-Sauerstoffatom (Abb. 1. 7).^[86] Diese sterische Abstoßung scheidet hier aus, so dass man davon ausgehen kann, dass die OH-Gruppe nicht stereospezifisch gebildet werden sollte. Der Grund der fehlenden Signale ist vielmehr darin zu suchen, dass von den vier gebildeten diastereomeren Enantiomerenpaaren jeweils zwei im ^{31}P -NMR isochron sind. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten auch lediglich einen zweifachen Signalsatz. Auch im Protonenspektrum sind also je zwei Diastereomere isochron.

Die zweite Stufe ist die Reduktion der Alkoholgruppe mittels $\text{AlCl}_3 / \text{LiAlH}_4$, die nahezu quantitativ verläuft.

Abb. 3. 21.: Reduktion der C_2 -verbrückten Verbindung.

Die NMR-Spektren zeigen nun lediglich einen einfachen Signalsatz, womit die These gestützt wird, dass die Alkoholgruppe stereochemisch völlig unselektiv gebildet wurde.

Da die chiralen Elemente (das zentral-chirale Rheniumatom und die planare Chiralität des substituierten PFC) räumlich relativ weit voneinander entfernt sind, ist es leicht nachvollziehbar, dass die beiden Diastereomere dieser Verbindung in den NMR-Spektren isochrone Signale aufweisen.

Die andere Möglichkeit, die einen einfachen NMR-Signalsatz erklären würde, wäre, dass die Verbindung vollständig diastereoselektiv entsteht. Für eine solche Selektivität gibt es jedoch keine plausible Erklärung, so dass diese Möglichkeit mit großer Wahrscheinlichkeit ausscheidet.

Genau wie bei der C₁-verbrückten Verbindung sollte nun durch Protonierung der metallgebundenen Methylgruppe die Koordination des PFC an die intermediär entstandene 16-VE-Spezies erreicht werden.

Die Protonierung der Methylgruppe wird meist in Methylenchlorid durchgeführt, da dieses über ein freies Elektronenpaar die 16-VE-Spezies stabilisieren kann bis der eigentliche Ligand koordiniert.

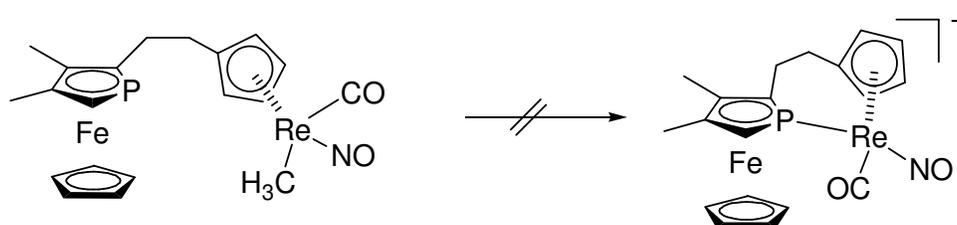


Abb. 3. 22.: Protonierung der C₂-verbrückten Spezies.

Dieser Versuch schlug fehl. Es lag der Gedanke nahe, dass eine Aktivierungsbarriere für die Koordination des Phosphoratoms vorliegt, die höher zu sein scheint als die Zersetzungstemperatur der Lewis-Säure bzw. deren Solvenzkomplex. Aufgrund der

guten Löslichkeit der Edukte, wurden Protonierungen dieser Verbindungen in Methylenchlorid durchgeführt. Es ist bekannt, dass Chlorbenzol die intermediär gebildeten 16-VE-Lewis-Säuren besser stabilisiert als Methylenchlorid,^[87] so dass dieser Versuch deshalb in Chlorbenzol wiederholt wurde. Die Variation des Lösemittels ergab allerdings keine besseren Ergebnisse. Auch hier trat Zersetzung ein.

THF-Addukte solcher 16-VE-Lewis-Säuren sind so stabil, dass sie isoliert werden können.^[88] Zersetzung tritt also bis Raumtemperatur nicht ein. Daher wurde der Versuch noch einmal in Chlorbenzol wiederholt, dem einige Prozent Tetrahydrofuran zugesetzt waren, um Verbindung **22** herzustellen.

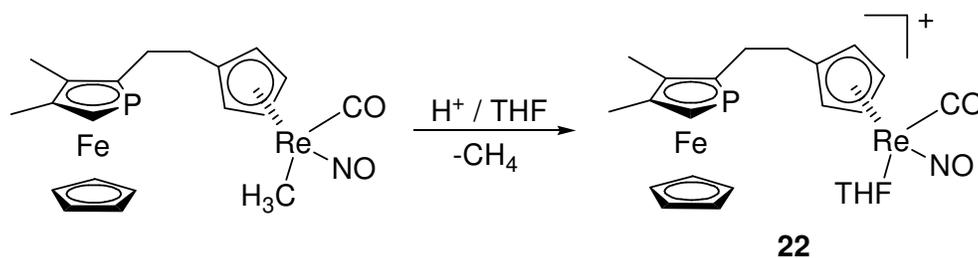


Abb. 3. 23.: THF-Komplex **22**.

Da Phosphaferrocen in solchen Komplexen ein besserer Ligand ist als THF, was unter anderem dadurch belegt ist, dass sich viele dieser PFc-Komplexe in THF herstellen lassen,^[74] sollte die Existenz dieses Komplexes beweisen, dass das gewünschte Zielmolekül nicht hergestellt werden kann, da es sich sonst statt des THF-Komplexes gebildet haben müsste.

Tatsächlich liegen Indizien vor, die die Entstehung des THF-Komplexes **22** nahe legen. So wurden während der Reaktion ³¹P-NMR-Spektren gemessen, die nur ein Signal in der Nähe des Eduktsignals (ca. 1 ppm shift) zeigten. Da die Spektren in nicht deuterierten Lösemitteln und ohne interne Referenz aufgenommen wurden, ist es entweder möglich, dass es sich um das Edukt handelt oder dass der THF-Komplex eine ähnliche Verschiebung aufweist wie das Edukt. Die zweite Möglichkeit ist hier die wahrscheinlichere. Da es ohne THF unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur bereits zur vollständigen Zersetzung gekommen war, sollte die

Protonierung der Methylgruppe erfolgreich verlaufen sein. Isolierungsversuche schlugen allerdings fehl. Kristallisationsversuche verliefen ebenso erfolglos wie die chromatographische Aufreinigung.

Die Lösung des THF-Komplexes wurde erwärmt um eine Koordination des Phosphoratoms doch noch zu erreichen. Auch nach Erwärmen auf 50 °C war jedoch lediglich das gleiche Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen wie zuvor, was mit -78 ppm im Bereich für unkoordiniertes Phosphaferrocen liegt. Bei weiterem Erwärmen oberhalb von 80 °C tritt Zersetzung ein. Sollte eine Aktivierungsenergie nötig sein um eine Koordination des Phosphoratoms zu bewirken, wird diese erst bei Temperaturen erreicht, die oberhalb der Zersetzungstemperatur von **22** liegen.

Es ist daher nicht möglich, den im Rückgrat um eine CH_2 -Einheit verlängerten verbrückten Komplex auf diese Weise herzustellen.

3.2 Unverbrückte neutrale Komplexe

3.2.1 PFc als Ligand

Synthetisch einfacher als die verbrückten Verbindungen lassen sich die unverbrückten Verbindungen herstellen. Zuerst wurde ein Versuch mit $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ (**10**) durchgeführt. Die Verbindungen **10** und **1** wurden in THF bei 60 °C für etwa 40 min. mit UV-Licht bestrahlt, wodurch sich in guten Ausbeuten der gelbe Komplex **24** bildete.

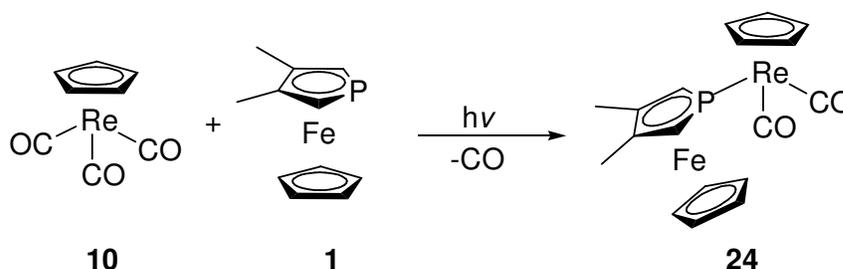


Abb. 3. 24.: Unverbrückter PFc-Dicarbonylkomplex.

Komplex **24** ließ sich gut chromatographisch reinigen. Kristallisation war möglich, und die Kristalle wurden röntgenkristallographisch untersucht.

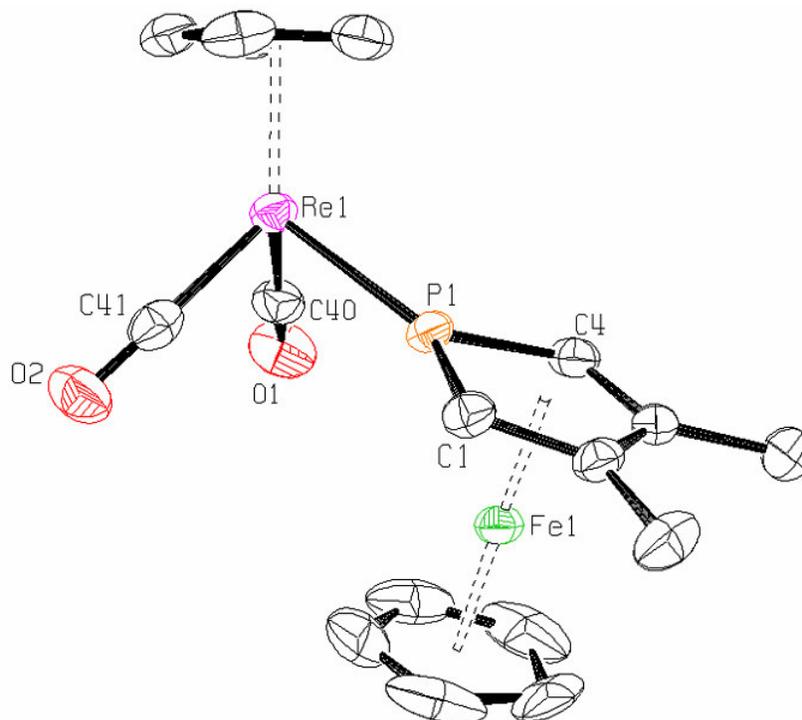


Abb. 3. 25.: ORTEP-Ansicht von **24**.

Tabelle 3. 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **24**.

Re1-P1	2,2959(15)	C1-P1-Re1	135,59(18)
Re1-C40	1,894(8)	C4-P1-Re1	133,0(2)
Re1-C41	1,902(8)	C41-Re1-C40	88,7(3)
C40-O1	1,162(8)	P1-Re1-C40	89,06(18)
C41-O2	1,160(8)	P1-Re1-C41	90,10(17)
		C1-P1-C4	90,5(3)

Durch weitere Bestrahlung lässt sich kein zusätzlicher Carbonylligand entfernen.

Bei diesem Komplex ist es ebenfalls nicht möglich, CO gegen NO⁺ auszutauschen, da auch dies zur sofortigen und irreversiblen Zersetzung führt. Des Weiteren kann CO nicht durch Oxidation zu CO₂ mittels PhIO eliminiert werden.

Wie bei den verbrückten Verbindungen musste demnach auch hier eine andere Cp-Re-Quelle gefunden werden. Wie bei der Synthese der verbrückten Verbindung **19** erschien CpRe(CO)(NO)CH₃ (**12**) der geeignete Komplex zu sein, da sich eine freie Koordinationsstelle und damit ein Angriffspunkt für PFc durch Protonierung der Methylgruppe leicht schaffen lässt.

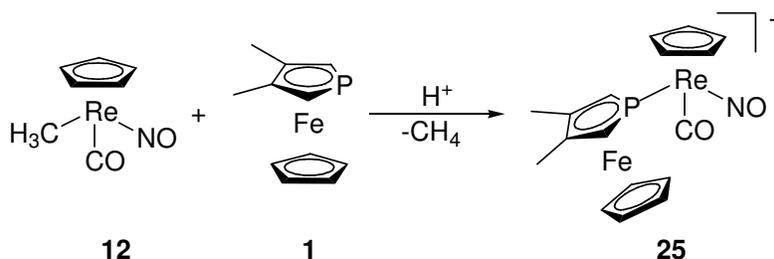


Abb. 3. 26.: Unverbrückter PFc-Komplex **25**.

Bei tiefer Temperatur legt man **12** und **1** zusammen in Methylenchlorid vor und gibt dann die Säure zu. Die Mischung verfärbt sich sofort von hellrot zu tiefem weinrot. Das racemische Gemisch entsteht in sehr guten Ausbeuten und kann säulenchromatographisch oder durch Kristallisation gereinigt werden. Die durch Kristallisation aus CH₂Cl₂ / Et₂O erhaltenen Kristalle sind kristallographisch untersucht worden (Abb. 3.26).

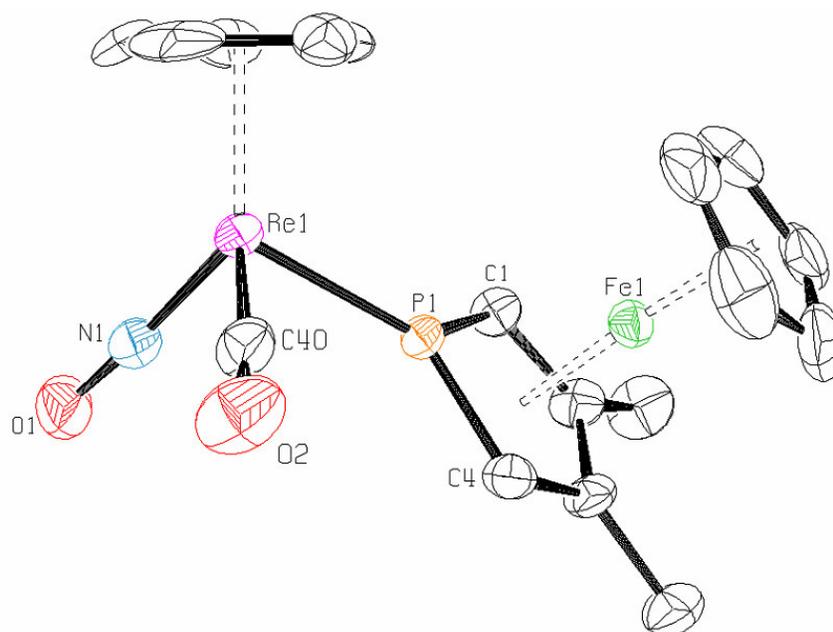


Abb. 3. 27.: ORTEP-Ansicht von **25** ohne Anion.

Einige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3. 4 aufgelistet.

Tabelle 3. 4.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **25**.

Re1-N1	1,775(10)	C1-P1-Re1	134,4(3)
Re1-P1	2,347(2)	C4-P1-Re1	132,1(4)
Re1-C40	1,939(12)	P1-Re1-N1	92,5(3)
N1-O1	1,177(13)	N1-Re1-C40	94,1(5)
C40-O2	1,137(15)	P1-Re1-C40	91,0(3)
		C1-P1-C4	92,8(5)

Diese kationische Verbindung wird ebenso weiter umgesetzt wie der entsprechende verbrückte Komplex, das heißt die nächste Modifikation ist die Reduktion der CO-Gruppe mittels Natriumborhydrid. Die Reduktion verläuft in guten Ausbeuten.

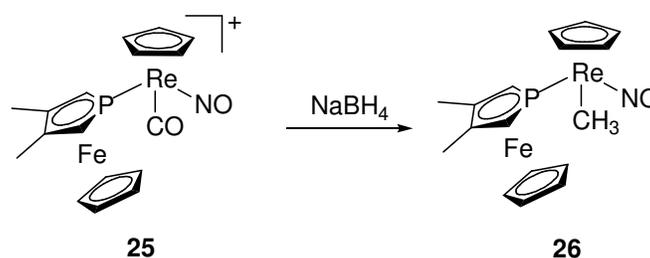


Abb. 3. 28.: Reduktion von **25** zu **26** mittels NaBH₄.

Die Aufreinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

3.2.2 2-Formyl-PFc als Ligand

Nun wurde versucht, einen Verbindung **25** ähnlichen Vorläuferkomplex herzustellen, der sich von **25** darin unterscheidet, dass der PFc-Rest chiral ist. Da 2-Formyl-PFc (**2**) im Arbeitskreis in ausreichenden Mengen vorhanden war, lag die Idee nahe, dieses als Ligand zu verwenden. Die Synthese wurde analog Abb. 3. 26 durchgeführt und schlug fehl. Vermutlich wurde die Carbonylgruppe des Aldehyds protoniert wodurch eine Koordination an die 16-VE-Lewis-Säure [CpRe(CO)(NO)]⁺

(15) verhindert wird. Nähere Untersuchungen hierzu wurden nicht angestellt, da zunächst einige andere chirale, leicht zugängliche PFC-Derivate als Ligand eingesetzt wurden.

3.2.3 2-Phenylphosphaferrocen (5) als Ligand

Wie im einleitenden Kapitel 1.2.1 erwähnt, kann bei der PFC-Synthese aus 1-Phenyl-3,4-dimethylphosphol und Cyclopentadienyleisendicarbonyl-Dimer selektiv rac-2-Phenyl-PFC hergestellt werden. Dieses ist chiral und sollte ohne unerwünschte Nebenreaktionen als Ligand für die 16-VE-Lewis-Säure **15** Verwendung finden können.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von Komplex **25** entstand in sehr guten Ausbeuten der kationische Komplex **27**. Dieser entsteht ohne jegliche Diastereoselektivität (d.e. = 0).

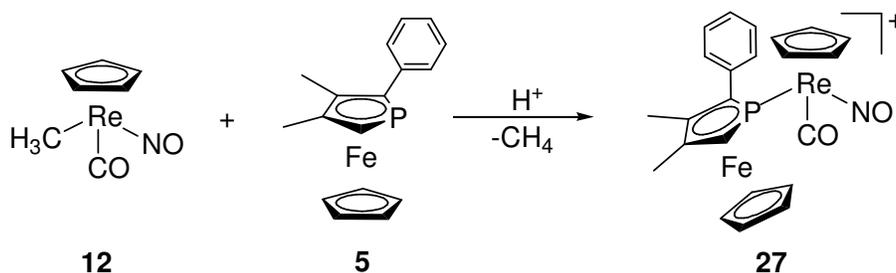
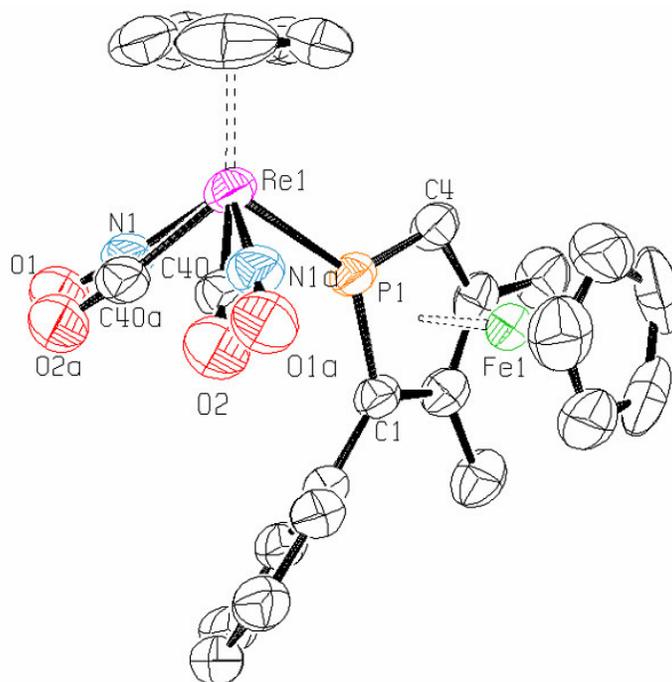


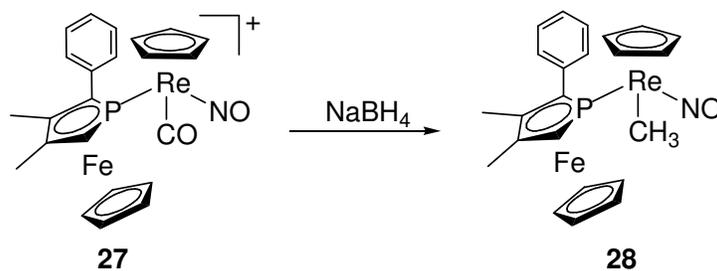
Abb. 3. 29.: Synthese der kationischen Verbindung **27**.

Aufreinigung kann wahlweise durch Kristallisation oder Säulenchromatographie erreicht werden. Die Kristalle waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet und wurden dementsprechend untersucht. Beide Diastereomere kristallisieren gemeinsam, weshalb auch hier wieder eine 1:1 Fehlordnung von CO und NO zu beobachten ist.

Abb. 3. 30.: ORTEP-Ansicht von **27**.Tabelle 3. 5.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **27**.

Re1-N1/1a	1,808(9) / 1,803(8)	C1-P1-Re1	130,3(3)
Re1-P1	2,3551(18)	C4-P1-Re1	136,3(3)
Re1-C40/40a	1,926(9) / 1,914(9)	P1-Re1-N1/1a	92,5(7) / 93,5(6)
N1/1a-O1/1a	1,216(15) / 1,164(14)	N1/1a-Re1-C40/40a	89,7(7) / 92,0(7)
C40/40a-O2/2a	1,132(14) / 1,108(14)	P1-Re1-C40/40a	96,7(7) / 93,7(8)
		C1-P1-C4	92,7(4)

Der nächste Schritt, die Reduktion der CO-Gruppe, verlief problemlos und in guten Ausbeuten.

Abb. 3. 31.: Reduktion von Komplex **27** zu **28**.

Verbindung **28** kann chromatographisch gereinigt werden und ist danach analytisch rein.

Da bei den unverbrückten Verbindungen **25** und **27** keine Diastereoselektivitäten zu beobachten waren, wurde in Betracht gezogen, PFc-Derivate mit größeren Resten herzustellen und als Liganden zu verwenden, um dadurch Stereoselektivitäten zu generieren.

3.2.4 Synthese neuer Phosphaferrocenderivate

3.2.4.1 2-Benzyl-PFc

rac-2-Benzyl-PFc (**7**) war zwar noch nicht bekannt, sollte aber ausgehend von 2-Formyl-PFc (**2**) in einer nucleophilen Addition leicht zugänglich sein. Zunächst musste Phenyllithium an **2** addiert werden.

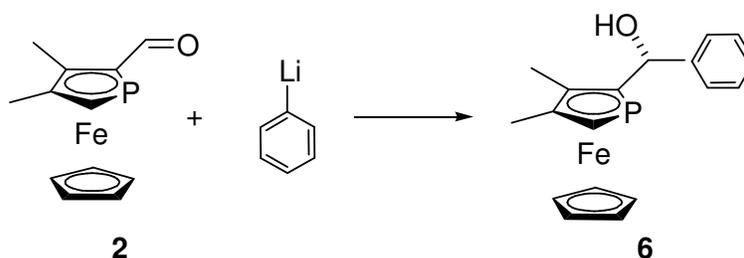


Abb. 3. 32.: Addition von Phenyllithium an PFc-Aldehyd.

Die Synthese verläuft in guten Ausbeuten und diastereomerenrein (d.e. > 99%). Nebenprodukte sind nicht zu beobachten.

Es wurde versucht, **6** an die 16-VE-Lewis-Säure **15** zu koordinieren. Hier zeigte sich, dass scheinbar die Alkoholgruppe protoniert wurde, was eine Konkurrenzreaktion zur Protonierung der rheniumgebundenen Methylgruppe ist und die Koordination verhindert. Generell scheinen sauerstoffhaltige PFc-Derivate (Carbonyle und

Alkohole) unter diesen Reaktionsbedingungen nicht an **15** koordinierbar zu sein. Also musste zunächst die Alkoholgruppe entfernt werden.

Da sich die Reduktion mit $\text{AlCl}_3 / \text{LiAlH}_4$ (Abb. 3. 15) bewährt hatte, wurde auch hier darauf zurückgegriffen (Abb. 3. 33). Nebenprodukte wurden nicht beobachtet.

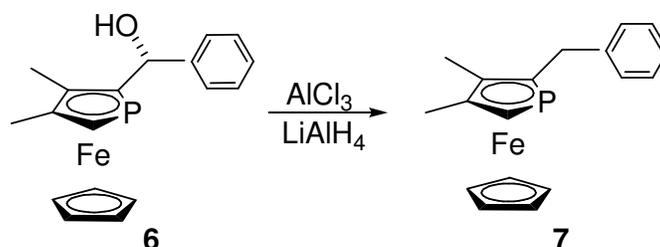


Abb. 3. 33.: Reduktion der OH-Gruppe von **6** zu rac-2-Benzyl-PFc (**7**).

3.2.4.2 2-*neo*-pentyl-PFc

Ein sterisch noch anspruchsvolleres PFc-Derivat sollte das 2-*neo*-pentyl-PFc (**9**) sein. Auch hier wird von 2-Formyl-PFc ausgegangen. Zur Herstellung bedient man sich wieder der nucleophilen Addition. Dabei wird *tert*-Butyllithium mit **2** umgesetzt.

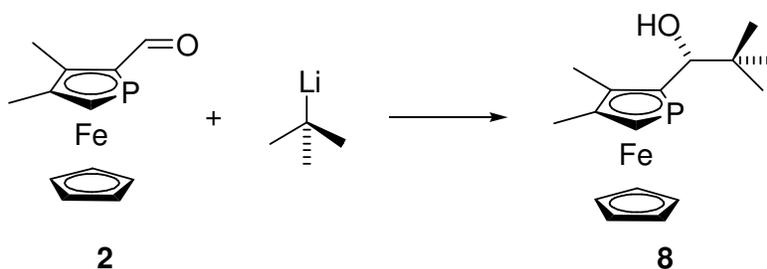


Abb. 3. 34.: Addition von *tert*-BuLi an rac-2-Formyl-PFc.

Auch diese Reaktion verläuft in guten Ausbeuten. Die OH-Gruppe von **8** wird nicht stereospezifisch gebildet. Bei allen bisher bekannten Additionsreaktionen von Nucleophilen an die Carbonylgruppe des 2-Formyl-PFc wurde immer nur ein Diastereomer gebildet. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die erste und bisher

einzig bekannte Ausnahme. Jedoch ist mit einem d.e. von 40% immer noch eine gewisse Selektivität zu beobachten.

Weshalb gerade dieses Produkt nicht stereospezifisch entsteht, konnte nicht geklärt werden.

Um dieses sterisch anspruchsvolle PFc-Derivat als Ligand in Komplexen des Typ **25** und **27** einsetzen zu können, wurde die Alkoholfunktion reduziert (Abb. 3. 35).

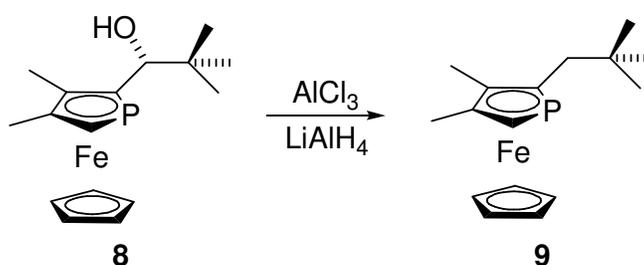


Abb. 3. 35.: Reduktion zu rac-2-*neo*-pentyl-PFc (9).

Nebenprodukte wurden bei dieser Reaktion nicht beobachtet. Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie.

3.2.5 Die neuen PFc-Derivate als Liganden

3.2.5.1 Der Benzyl-PFc-Komplex

2-Benzyl-PFc (7) sollte nun als Ligand in der Synthese eingesetzt werden. Der Unterschied zu 2-Phenyl-PFc (5) besteht im sterischen Anspruch des Restes. Eine rotierende Benzylgruppe hat einen größeren Raumbedarf als eine rotierende Phenylgruppe, weshalb man vermuten könnte, dass aus sterischen Gründen ein größerer d.e. zu beobachten sein könnte als beim entsprechenden Phenyl-PFc-Komplex **27**. Andererseits kann eine Benzylgruppe gerade durch ihre Rotation einem Hindernis aus dem Weg gehen, so dass es eben so gut möglich wäre, dass auch bei diesem Komplex kein d.e. zu beobachten ist.

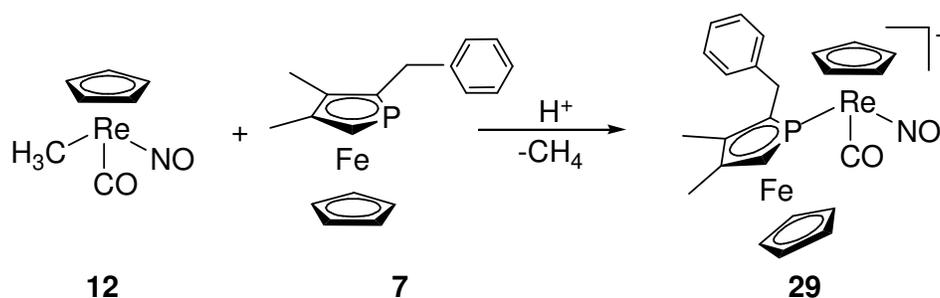


Abb. 3. 36.: Herstellung des 2-Benzyl-PFc-Komplexes **29**.

Die Ausbeuten der Koordination sind ebenfalls gut. Das Produkt kann durch Säulenchromatographie gereinigt werden. Kristallisation ist hier nicht gelungen.

Es kann tatsächlich ein Diastereomerenüberschuss beobachtet werden (d.e. = 15%).

Eine sterische Ursache für den d.e. ist als unwahrscheinlich zu betrachten, da CO und NO⁺ in etwa den gleichen Raumbedarf haben. Ein solcher d.e. muss vermutlich auf elektronische Effekte zurückzuführen sein. NO⁺ ist ein besserer π-Akzeptor als CO. Für den d.e. kommt daher entweder die Differenz der Akzeptoreigenschaften oder die positive Ladung des NO⁺-Liganden oder eine Kombination aus beidem in Frage.

Weshalb diese elektronischen Eigenschaften sich jedoch nur bei **29**, nicht aber bei dem Phenylderivat **27** bemerkbar machen, ist ungeklärt.

Dass CO und NO⁺-Liganden trotz sterischer und elektronischer Ähnlichkeit die Eigenschaften einer solchen Verbindung stark beeinflussen können, zeigt sich ebenfalls an folgender Reaktion (Abb. 3. 37).

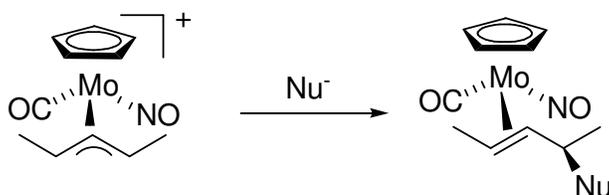
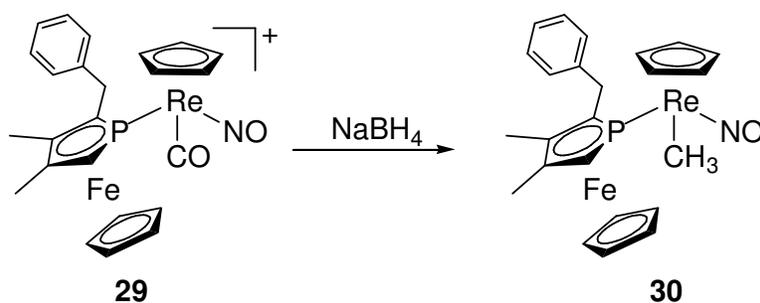


Abb. 3. 37.: CpMoCONO-Fragment.

Obwohl beide Seiten des Allyls sich in ähnlicher chemischer Umgebung befinden, entsteht doch stereoselektiv nur ein Produkt.^[89, 90] Daran lässt sich erkennen, dass die durch CO und NO⁺ hervorgerufenen Unterschiede stereochemisch beachtlichen Einfluss haben können.

Auch Verbindung **29** wurde zur Neutralverbindung reduziert.

Abb. 3. 38.: Reduktion des 2-Benzyl-PFc-Komplexes **29** zur Neutralverbindung **30**.

Die Reduktion verläuft in guten Ausbeuten. Wie erwartet blieb der d.e. unverändert bei 15%.

3.2.5.2 Der *neo*-pentyl-PFc-Komplex

Nun wurde das sterisch anspruchsvollste PFc-Derivat dieser Arbeit als Ligand eingesetzt. Die Synthese des Komplexes geschieht auf die gleiche Weise wie bei **29** (Abb. 3. 36).

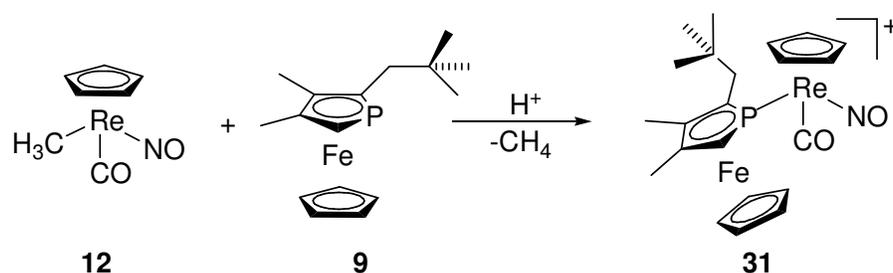


Abb. 3. 39.: Darstellung des 2-*neo*-pentyl-PFc-Komplexes **31**.

Die Ausbeute ist gut. Mit 40% war hier der größte d.e. zu beobachten. Die Aufreinigung erfolgt entweder durch Säulenchromatographie oder durch Kristallisation aus CH_2Cl_2 / Diethylether. Die Kristalle sind strukturchemisch untersucht worden. Der Komplex kristallisiert als racemisches Gemisch aber im Unterschied zu **19** und **27** diastereomerenrein. NMR-Untersuchungen der Kristalle haben ergeben, dass es sich bei den Kristallen um das Überschussdiastereomer (**31a**) handelt. Die absolute Konfiguration des Überschussdiastereomers ist (S,R) bzw. (R,S).

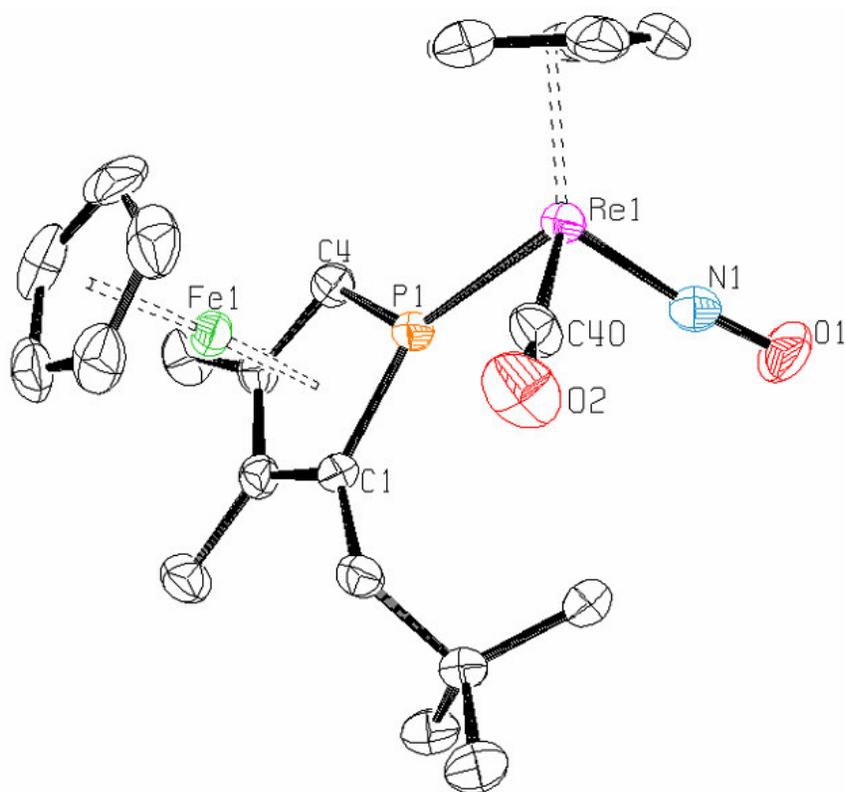


Abb. 3. 40.: ORTEP-Ansicht von **31a** ohne Anion.

In Tabelle 3. 6 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tabelle 3. 6.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **31a**.

Re1-N1	1,796(5)	C1-P1-Re1	130,23(18)
Re1-P1	2,3643(12)	C4-P1-Re1	136,65(16)
Re1-C40	1,926(6)	P1-Re1-N1	96,94(15)
N1-O1	1,158(5)	N1-Re1-C40	95,2(2)
C40-O2	1,123(6)	P1-Re1-C40	91,63(15)
		C1-P1-C4	92,9(2)

Da sterische Unterschiede zwischen CO und NO⁺ marginal sind, muss der d.e. durch elektronische Effekte verursacht werden. Bei den Komplexen **29** bzw. **30** wurde bereits ein d.e. von 15% beobachtet. Bei diesem Komplex käme eine elektronische Wechselwirkung des π-Systems der Benzylgruppe mit anderen Orbitalen zur Erklärung des d.e. in Frage. Jedoch beobachtet man bei Komplex **31** einen mehr als doppelt so großen Diastereomerenüberschuss. Da der *neo*-pentyl-Rest allerdings nur *o*-Bindungen beinhaltet, scheidet eine π-Wechselwirkung aus. Es kann also spekuliert werden, dass elektronische Gründe den d.e. verursachen, dies kann jedoch abschließend nicht bestätigt werden.

Auch nach der Reduktion des Komplexes bleibt der d.e. von 40% erhalten.

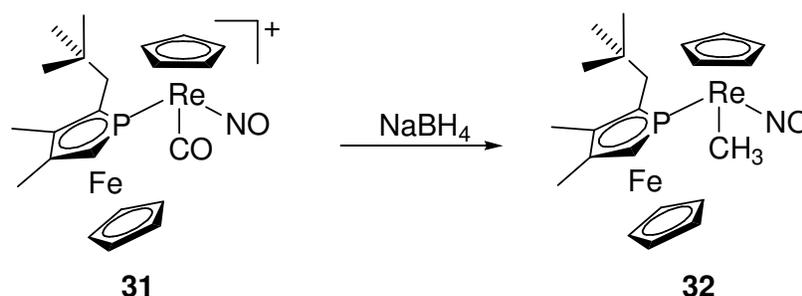


Abb. 3. 41.: Reduktion des 2-*neo*-Pentyl-PFc-Komplexes **31** zu **32**.

Die Ausbeute ist gut und die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie. Kristallisationsversuche durch Lösen in warmem Methylenechlorid sind gelungen und die Kristalle wurden kristallographisch untersucht. Auch der neutrale Komplex

32 kristallisiert diastereomerenrein. Wie bei der kationischen Vorstufe handelt es sich ebenfalls um das Überschussdiastereomer (**32a**).

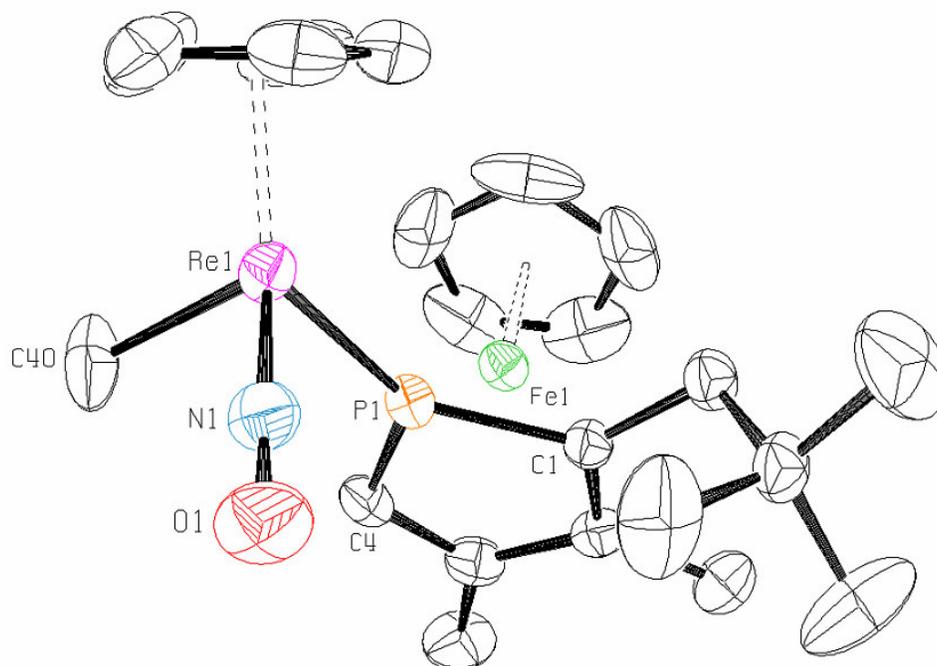


Abb. 3. 42.: ORTEP-Ansicht von **32a**.

In Tabelle 3. 7 sind einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Tabelle 3. 7.: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **32a**.

Re1-N1	1,726(6)	C1-P1-Re1	132,0(2)
Re1-P1	2,3110(15)	C4-P1-Re1	136,1(2)
Re1-C40	2,161(8)	P1-Re1-N1	94,01(18)
N1-O1	1,223(7)	N1-Re1-C40	95,0(4)
		P1-Re1-C40	84,9(2)
		C1-P1-C4	91,5(3)

Das nächste Kapitel beschäftigt sich mit der Verwendung und Stabilität einiger der in Kap. 3.1. und 3.2. beschriebenen Verbindungen als chirale Lewis-Säuren.

3.3 Die Lewis-Säuren und ihre PPh₃- bzw. Alkenkomplexe

Zu Beginn dieses Kapitels soll zunächst eine Übersicht über die hergestellten Vorläuferkomplexe und deren Diastereoselektivitäten gegeben werden, die Einsatz als Lewis-Säuren in der chiralen Erkennung finden könnten.

Tabelle 3. 8.: Übersicht über die hergestellten Vorläuferkomplexe.

Komplex	CpRe(NO)(CH ₃)R				C ₁ -Verbrückt (20)
R =	PfC (26)	2-Phenyl- PfC (28)	2-Benzyl-PfC (30)	2- <i>neo</i> -pentyl-PfC (32)	/
d.e. [%]	/	0	15	40	0

Die C₂-verbrückte Vorläuferverbindung konnte wie in Kap. 3.1.3.2 beschrieben nicht hergestellt werden.

Der nächste Schritt ist die Protonierung der Methylgruppen dieser Verbindungen, um so die freie Koordinationsstelle am Rheniumatom zu schaffen.

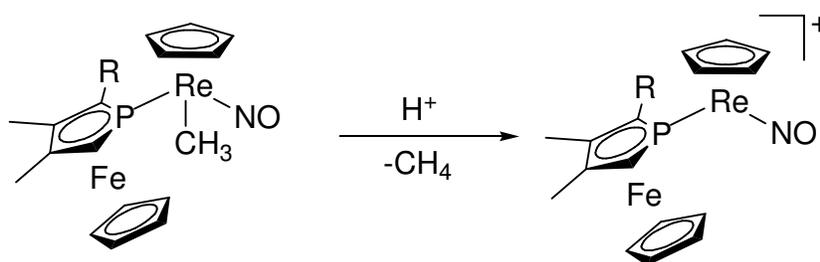


Abb. 3. 43.: Herstellung der 16-VE-Lewis-Säure.

3.3.1 Stabilität der Lewis-Säuren

In Kap. 1.3. wurde bereits erwähnt, dass die von Gladysz verwendete Lewis-Säure in freier Form nicht sehr stabil ist und das Methylenchlorid-Addukt bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 15 min. zu einer Vielzahl von Produkten zerfällt, wobei eines davon der dimere Komplex **45** ist (Abb. 3. 44).^[91] Bis zur thermischen Zersetzung ist die Lewis-Säure allerdings konfigurationsstabil.

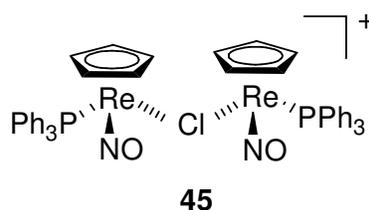


Abb. 3. 44.: Dimeres Zersetzungsprodukt von **14** in CH_2Cl_2 .

Wichtige Kenngrößen einer Lewis-Säure sind die thermische Stabilität sowie die Konfigurationsstabilität, denn zum Einsatz in der chiralen Erkennung ist es notwendig, dass die Lewis-Säure unter den gegebenen Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil ist, da man sonst Gemische erhalten würde. Die thermische Stabilität sollte möglichst hoch sein, damit man unter möglichst vielen Reaktionsbedingungen arbeiten kann. Muss man z.B. bei sehr tiefen Temperaturen arbeiten, scheiden einige Lösemittel aufgrund ihres Schmelzpunktes von vornherein aus (z.B. Benzol).

Eine wichtige Eigenschaft der von Gladysz verwendeten Lewis-Säure liegt also vor allem darin, dass die stets unter Retention der Konfiguration am Rheniumatom reagiert und nicht racemisiert, da sie vorher zerfällt.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe wurden diese in Methylenchlorid gelöst und bei tiefer Temperatur ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) mit etherischer HBF_4 im Überschuss protoniert. Bereits bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ tritt sofort Farbänderung von rot nach tief weinrot auf, woraus sich schließen lässt, dass die

Protonierung auch bei dieser Temperatur unmittelbar erfolgt. Die NMR-Proben wurden dann im Dewargefäß zum Messgerät transportiert und ohne längeren Kontakt mit der Umgebung im vorgekühlten Probenraum vermessen. Alle 30 min wurde um 10 K erwärmt und die Probe wurde erneut vermessen.

Zunächst wurde der verbrückte Komplex **20** vermessen. Entgegen der anfänglichen Intention, dem Komplex durch das Kohlenstoff-Rückgrat eine höhere thermische Stabilität zu geben, zeigte sich, dass Gegenteiliges der Fall war. Die freie 16-VE-Lewis-Säure bzw. deren Solvatkomplex des verbrückten Komplexes **20** ist instabil und zersetzt sich bereits bei tiefen Temperaturen (-80 °C) innerhalb weniger Minuten vollständig.

Die Kohlenstoffbrücke zwischen Re-Cp und Phospholyring von Verbindung **20** erwies sich also als kontraproduktiv und führte nicht zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität der 16-VE-Lewis-Säure gegenüber der von Gladysz eingesetzten Lewis-Säure **14**, sondern im Gegenteil zu einer deutlichen Verschlechterung.

Ganz anders jedoch stellten sich die thermischen Stabilitäten der unverbrückten Verbindungen dar.

Zunächst wurde die Protonierung am PFc-Komplex **26** vorgenommen. Die Bedingungen waren die gleichen wie bei der Protonierung von **20**. Die ³¹P-NMR-Spektren ergaben folgendes Bild:

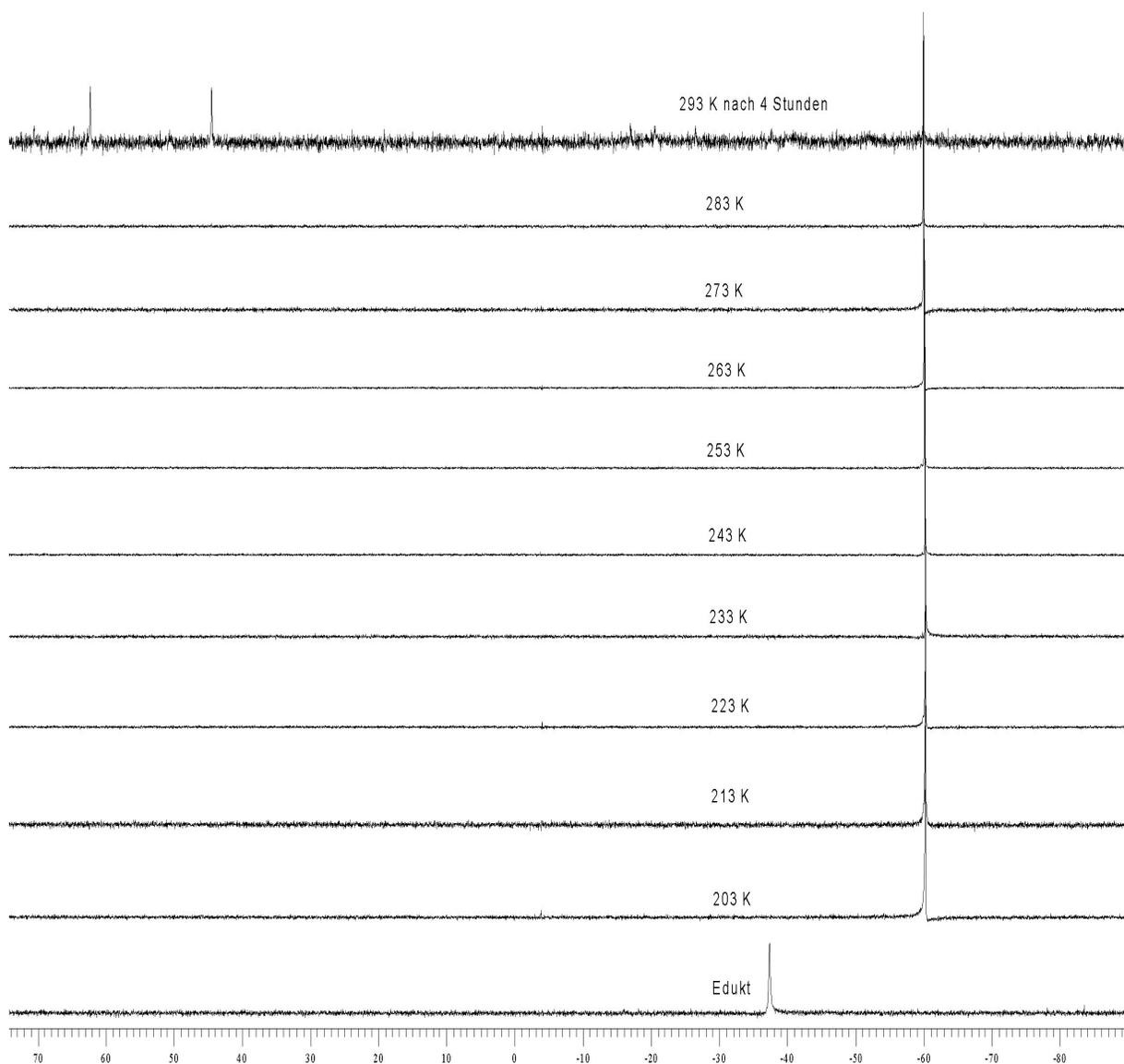


Abb. 3. 45.: Stabilität des Kations $[\text{CpReNOPFc}]$ (**36**).

Wie aus Abb. 3. 45 hervorgeht, ist die 16-VE-Lewis-Säure **36** im Gegensatz zu der von Gladysz (**14**) thermisch deutlich stabiler. Nach 4 Stunden bei Raumtemperatur sind noch etwa 50% der Lewis-Säure intakt. Es fällt weiter auf, dass als Zersetzungsprodukt hauptsächlich zwei Produkte im Verhältnis 1:1 entstehen. Die Charakterisierung dieser Zersetzungsprodukte ist nicht gelungen, da auch diese nach einigen weiteren Stunden der Zersetzung unterliegen.

PFc als Ligand verstärkt die thermische Stabilität im Vergleich zu PPh_3 signifikant. Verbindet man jedoch Re-Cp-Ring und Phospholyring über eine C_1 -Brücke, so nimmt die Stabilität stark ab.

Vor diesem Hintergrund wird noch einmal deutlich, dass die Gründe für die Instabilität der verbrückten Lewis-Säure im Kohlenstoff-Rückgrat zu suchen ist, da diese beiden Verbindungen sich lediglich darin unterscheiden.

Die C_2 -verbrückte Verbindung konnte nicht synthetisiert werden, weshalb auch kein Vergleich der entsprechenden Lewis-Säure mit der C_1 -verbrückten Verbindung angestellt werden konnte.

Da es von der Lewis-Säure **36** $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PFc})]^+$ keine Diastereomere gibt, kann anhand der NMR-Untersuchungen keine Aussage über die Konfigurationsstabilität erfolgen.

Demzufolge wurden die gleichen Messungen an einem Komplex mit chiralem PFc-Liganden durchgeführt. Sollte Inversion am Rheniumatom stattfinden, entsteht das andere Diastereomer und man sollte dies im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachten können.

Daher wurde der durch Protonierung von **32** gebildete Komplex $[\text{CpReNO}(\text{neo-p.PFc})]^+$ (**37**) untersucht. Hierbei zeigte sich, dass beide Diastereomere unterschiedlich stabil sind (Abb. 3. 46).

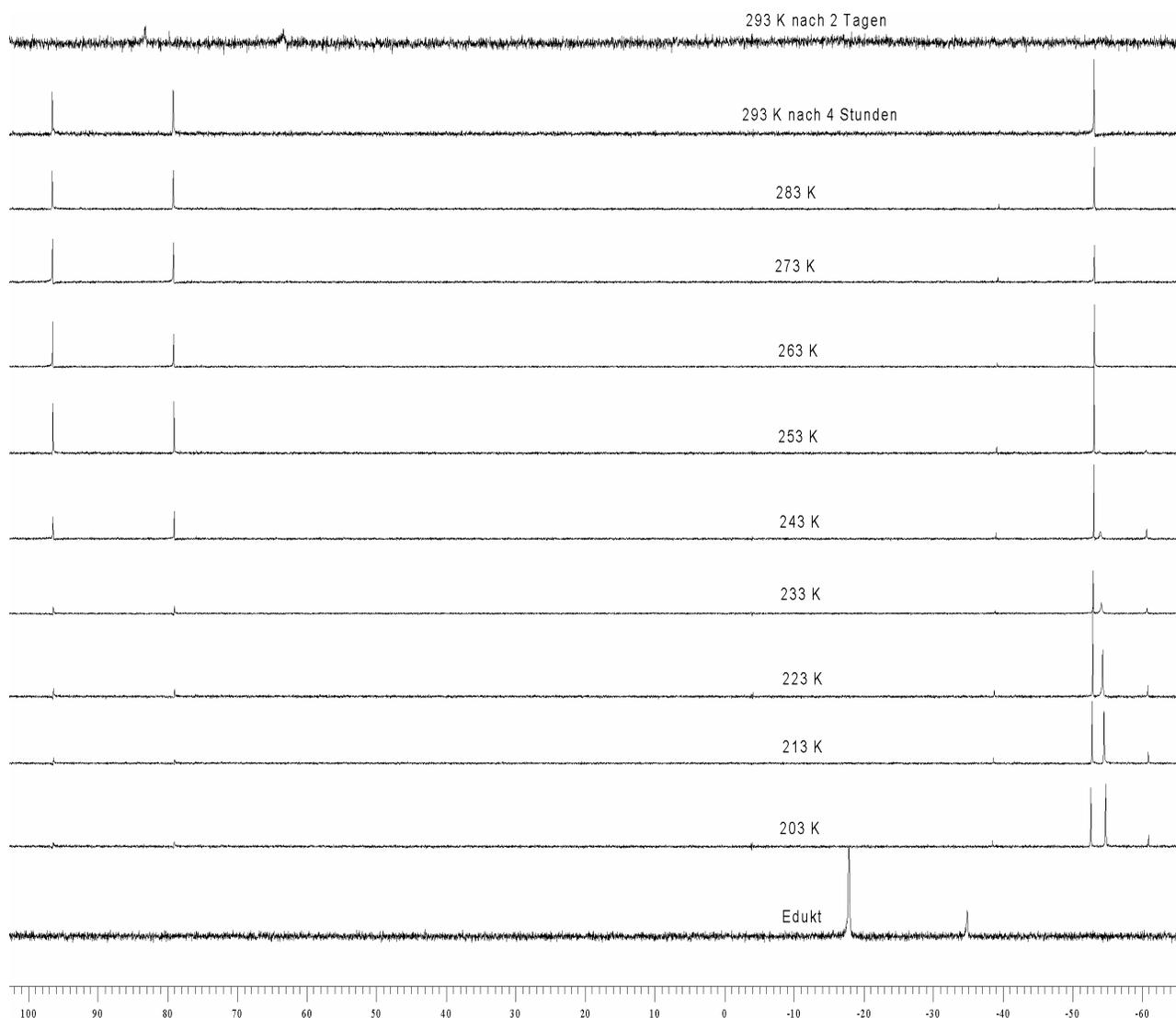


Abb. 3. 46.: Stabilität der *neo*-pentyl-substituierten Verbindung **37**.

Das Signal des Überschussdiastereomers **31a** im ^{31}P -NMR-Spektrum in den kationischen Komplexen ist das Hochfeldverschobene gegenüber dem Unterschussdiastereomer. In den daraus erzeugten neutralen Verbindungen **32** ist das Signal des Überschussdiastereomers **32a** im ^{31}P -NMR-Spektrum das Tieffeldverschobenere der Beiden. Auch bei der kationischen Lewis-Säure ist das Signal des Überschussdiastereomers wie bei **31** das Hochfeldverschobene. Unmittelbar nach der Protonierung (nach etwa 5 min.) sieht man allerdings deutlich, dass nur noch ein kleiner d.e. von 25% im Vergleich zum Edukt (d.e: 60%[†]) erhalten

[†] Der hohe d.e. von 60% rührt daher, dass das Edukt mit diastereomerenreinen Kristallen des Überschussdiastereomers angereichert war.

ist. Auch kann man schon die Signale der beiden Zersetzungsprodukte bei etwa 80 ppm und 95 ppm erkennen. Was hier auffällt ist, dass das Überschussdiastereomer bereits bei tiefen Temperaturen anfängt sich zu zersetzen, wohingegen das Unterschussdiastereomer von vergleichbarer Stabilität zur Lewis-Säure **36** [CpRe(NO)(PFc)]⁺ ist. Es ist ebenfalls nach vier Stunden bei Raumtemperatur noch zu großen Teilen unzersetzt vorhanden.

Was ebenso wie bei der Protonierung von **26** auffällt, ist, dass hier ebenfalls zwei definierte Zersetzungsprodukte entstehen. Jedoch war auch hier eine Charakterisierung nicht möglich. An dem nach zwei Tagen aufgenommenen ³¹P-NMR-Spektrum ist erkennbar, dass die Zersetzungsprodukte selbst auch nicht sehr stabil sind, da das Signal zu Rausch Verhältnis sehr schlecht ist und die Peaks der zunächst gebildeten Zersetzungsprodukte nicht mehr zu finden sind.

Die Tieftemperaturmessungen der anderen beiden unverbrückten Derivate **30** und **28** ergaben das gleiche Bild. Ein Diastereomer war nach vier Stunden bei Raumtemperatur noch zu großen Teilen erhalten, während das andere sich bereits bei tiefen Temperaturen langsam zersetzte.

Bei einer analogen Messung mit der aus **28** gebildeten Lewis-Säure wurde mit interner Referenz gemessen, um zu sehen, ob das Verhältnis des stabilen Diastereomers zur Referenz konstant blieb. Dies war der Fall. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass zusätzlich zur Zersetzung noch Racemisierung eintritt. Wäre Racemisierung eingetreten, hätte sich das Verhältnis des stabilen Diastereomers zur Referenz zugunsten des stabilen Diastereomers verbessert.

Zusammenfassend kann zur thermischen Stabilität der 16-Valenzelektronen-Lewis-Säuren festgehalten werden:

- Beide Diastereomere der verbrückten Lewis-Säure, die durch Protonierung von **20** entsteht, zersetzen sich bei -80 °C spontan.
→ Zerfall zu einer Vielzahl von Produkten.

- Komplex **36** ist im Gegensatz sehr stabil. (Halbwertszeit 4h bei RT)
→ Im Wesentlichen Zerfall zu zwei definierten aber unbekanntem Verbindungen, später zersetzen sich auch diese.
- Die anderen unverbrückten Komplexe erzeugen bei der Protonierung je ein stabiles Diastereomer (Halbwertszeit 4h bei RT) und ein instabiles (Zersetzung beginnt bereits bei -80 °C innerhalb von Minuten).
→ Als Zerfallsprodukte entstehen aus den instabilen Diastereomeren im Wesentlichen je zwei definierte aber unbekannte Verbindungen, die nach zwei Tagen ebenfalls nicht mehr zu beobachten sind.

Eine alternative Deutung der Stabilitätsmessung wäre, dass nicht die Lewis-Säuren bzw. deren Methylenchlorid-Addukte die ³¹P-NMR-Signale verursachen, sondern, dass sich unmittelbar nach der Protonierung Dimere ähnlich **45** (Abb. 3. 44) bilden. Dagegen spricht jedoch stark, dass durch die Anzahl der in einem Dimer enthaltenen Chiralitätselemente (nämlich vier) die folgenden 16 Stereoisomere möglich sind: SSSS, SSSR, SSRS, SSRR, SRSS, SRSR, SRRS, SRRR, RSSS, RSSR, RSRS, RSRR, RRSS, RRSR, RRRS, RRRR. Diese 16 Stereoisomere müssten im ³¹P-NMR-Spektrum sechs Signale aufweisen, da einige unter ihnen Enantiomere bzw. Homomere sind:

SSSS, RRRR =	1 Signal
SRRS, RSSR =	1 Signal
SSSR, RSSS, RRRS, SRRR =	1 Signal
SSRR, RRSS =	1 Signal
SSRS, RRSR, RSRR, SRSS =	1 Signal
SRSR, RSRS =	1 Signal

Dass aber nach der Protonierung nur ein einziges Signal pro protonierter Spezies (vor deren Zerfall) zu beobachten ist, würde in diesem Fall bedeuten, dass nur ein Diastereomer der Dimere selektiv gebildet wird, was als sehr unwahrscheinlich zu betrachten ist. Ferner setzt bei dem von Galdysz beobachteten Dimer dessen Bildung erst oberhalb -20 °C ein.

Aufgrund dieser Tatsachen wird davon ausgegangen, dass die ³¹P-NMR-Signale, die unmittelbar nach der Protonierung der 18-VE-Vorläuferkomplexe beobachtet werden,

mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Solvatkomplexe der 16-VE-Lewis-Säuren zurückzuführen sind.

Eine mögliche Erklärung für die Instabilität der verbrückten Verbindung **20**, bzw. der daraus erzeugten Lewis-Säure könnte sich in der Kristallstruktur finden. Einer der beachtlichsten Unterschiede der verbrückten Komplexe zu den unverbrückten sind die beiden Winkel C-P-Re (Abb. 3. 47).

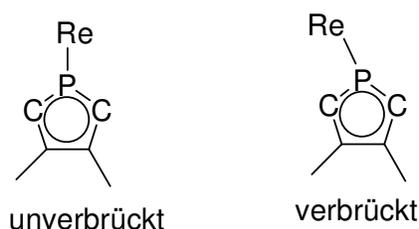


Abb. 3. 47.: C-P-Re-Winkel.

In den unverbrückten Komplexen sind die beiden C-P-Re Winkel stets nahezu gleich groß mit ca. 134° für beide. Anders ausgedrückt, die P-Re-Bindung stellt die Winkelhalbierende des C-P-C-Winkels des Phospholyrings dar, s. Tabelle 3. 6. Im verbrückten Fall ist dies deutlich anders (Tabelle 3. 2). Hier sieht man, dass die C-P-Re Winkel 111° und 155° betragen, also eine deutlich erkennbare Verzerrung vorliegt. Diese Geometrie wird durch die Verbrückung erzwungen, wodurch das Molekül gespannt ist. Dies könnte die Ursache für die thermische Instabilität der daraus erzeugten Lewis-Säure sein.

Andererseits findet man bei **41** auch diese verzerrte Geometrie. Auch hier befinden sich die C-P-M (M = Re, Mn) Winkel mit 157° und 111° im selben Bereich. Bei der Herstellung von **17** entsteht intermediär ebenfalls die 16-VE-Lewis-Säure und dennoch sind die Ausbeuten gut.

Es kann also nur vermutet werden, dass die Verzerrung des C-P-Re Winkels die Instabilität verursacht, da es jedoch auch ein Gegenbeispiel gibt, kann dies nicht abschließend bestätigt werden.

3.3.2 Triphenylphosphan- und Alkenkomplexe der Lewis-Säuren

3.3.2.1 Triphenylphosphankomplexe

Da die thermischen Stabilitäten der Lewis-Säuren erstaunlich hoch waren, bis auf die Ausnahme der aus der verbrückten Verbindung **20** hergestellten Lewis-Säure, wurde als nächster Schritt versucht, Donormoleküle an die Lewis-Säuren zu binden. Wie im einleitenden Kapitel bereits erwähnt, sind die Addukte aus Lewis-Säure und einem Donormolekül wieder beachtlich stabiler als die Lewis-Säuren selbst.

Bevor mit der Synthese der Alkenkomplexe begonnen wurde, wurde zunächst versucht, statt des Alkens einen anderen Liganden einzuführen. Die Wahl fiel aus mehreren Gründen auf Triphenylphosphan. Zum einen ist Triphenylphosphan ein guter σ -Donorligand und zum anderen kann anhand der ^{31}P -NMR-Spektroskopie direkt die Reaktionslösung vermessen werden. Die entstandenen Komplexe sollten zwei Signale pro Diastereomer im Integralverhältnis 1:1 aufweisen. Diese Signale müssen aufgrund der $^2J(\text{P,P})$ -Kopplung Dubletts sein.

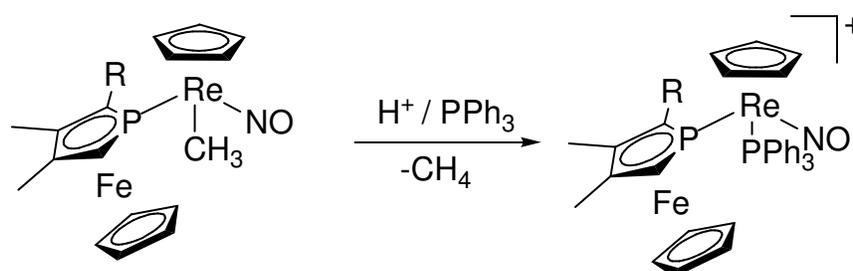


Abb. 3. 48.: Synthese der PPh_3 -Komplexe.

Um die Methylgruppe durch den PPh_3 -Liganden zu ersetzen, wurde wieder auf die Protonierung zurückgegriffen, also intermediär die freie Lewis-Säure hergestellt, an die dann das Phosphoratom koordinieren konnte.

Die Ausbeuten der meisten PPh_3 -Komplexe waren extrem gering. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der Lewis-Säure war eigentlich zu erwarten, dass der neue Ligand vor der Zersetzung des Moleküls koordinieren sollte.

Tabelle 3. 9.: Ausbeuten der PPh_3 -Komplexe.

Eduktkomplex	Ausbeute PPh_3 -Komplex (%)
$\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{PFc}$ (26)	ca. 3
$\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)_{\text{neo-p.}}\text{PFc}$ (32)	ca. 12
$\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)$ (20)	ca. 5

Die Ursache für die geringen Ausbeuten bei der Synthese der Triphenylphosphanderivate von **20**, **26** und **32** konnte nicht gefunden werden. Variationen des Lösemittels und der Reaktionstemperatur ($-80\text{ }^\circ\text{C}$ - $0\text{ }^\circ\text{C}$) führten nicht zu besseren Ergebnissen.

3.3.2.2 Olefinkomplexe

Trotz der schlechten Ausbeuten bei der Synthese der PPh_3 -Verbindungen wurde nun versucht, Olefinkomplexe der Lewis-Säure herzustellen. Als Olefin wurde Styrol verwendet. Styrol ist eine Flüssigkeit, wodurch die Synthese präparativ einfacher ist, als wenn mit einem Gas (z.B. Propen) gearbeitet wird. Außerdem ist Styrol ein einfach substituiertes Alken, wodurch die maximal mögliche Anzahl von Stereoisomeren erreicht werden kann (s. Kap. 1.3.1).

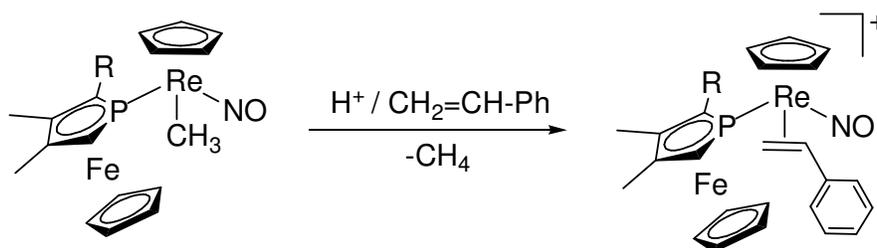


Abb. 3. 49.: Styrolkomplexe.

Wie bei der Synthese der Triphenylphosphankomplexe wurde die Methylgruppe durch Protonierung mit Brønsted-Säuren entfernt. Styrol wurde entweder unmittelbar nach der Protonierung oder bereits vor der Protonierung im Überschuss zugegeben. Dennoch war im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich das Signal bzw. die Signale für die entsprechende Lewis-Säure zu beobachten.

Da es theoretisch möglich ist, dass die Produkte dennoch entstanden sind und im ^{31}P -NMR mit der Lewis-Säure isochron sind, wurde das Produkt säulenchromatographisch aufgearbeitet. Sollte dies der Fall sein, so würde es bedeuten, dass das Styrol diastereoselektiv an den Komplex binden würde. Gladysz fand für seinen Styrol Komplex lediglich ein Verhältnis von 75:25 der beiden Konfigurationsdiastereomere.^[64]

Da jedoch kein Produkt isoliert werden konnte, ist vielmehr anzunehmen, dass es sich bei den im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Signalen lediglich um die Lewis-Säuren handelte. Ferner wurde versucht, das Produkt durch Kristallisation zu reinigen. Dazu wurde, wie bei den kationischen Vorläuferkomplexen auch, die Reaktionslösung in Methylenchlorid mit Diethylether überschichtet. Allerdings trat nach einigen Stunden Zersetzung ein (erkennbar durch die Farbänderung zu braun). Auch das weist darauf hin, dass der Olefinkomplex nicht entstanden ist und es sich lediglich um die Lewis-Säure handelte, die nach einigen Stunden der Zersetzung unterliegt (s. 3.3.1). Weshalb sich aus diesen Komplexen im Gegensatz zu den von Gladysz synthetisierten keine Olefinkomplexe herstellen lassen, ist unklar.

In den folgenden Kapiteln werden einige Besonderheiten der gemessenen Kristallstrukturen diskutiert und versucht, diese anhand theoretischer Berechnungen zu verstehen.

3.3.3 Diskussion der Kristallstrukturdaten

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und kristallisierten Verbindungen sollen nun bezüglich ihrer Bindungslängen von Re-N, Re-P und Re-CO untereinander sowie mit ähnlichen Verbindungen verglichen werden. In Tabelle 3. 10 sind die entsprechenden Bindungslängen der kationischen Komplexe aufgelistet.

Tabelle 3. 10.: Vergleich der Bindungslängen (Å) der kationischen Komplexe.

	19	25	27	31a	CpRe (CO)(NO)PPh ₃ ^[92]
Re-CO	1,927(6)	1,939(12)	1,926(9)	1,926(6)	1,864(12)
	1,918(6)		1,914(9)		
Re-NO	1,788(6)	1,775(10)	1,808(9)	1,796(5)	1,819(9)
	1,798(6)		1,803(8)		
Re-P	2,3423(16)	2,347(2)	2,3551(18)	2,3643(12)	2,391(2)

Wie man der Tabelle entnehmen kann, ist die Re-P-Bindung im Komplex CpRe(CO)(NO)PPh₃ lediglich 3 – 5 pm länger als in den Komplexen **19**, **25**, **27** und **31a**. Aufgrund der zu erwartenden Rückbindung vom Rheniumatom zum Phosphoratom des PFC würde man annehmen, dass die Re-PFC-Bindung deutlich kürzer sein sollte als die Re-PPh₃-Bindung im analogen Komplex. Diese jedoch lediglich kleine Differenz der Re-P-Bindungslängen wird ersichtlich, wenn man sich die Bindungseigenschaften von PFC-Liganden mithilfe von Dichtefunktional-Rechnungen näher anschaut, was im folgenden Kapitel geschehen soll.

3.4 Dichtefunktional-Rechnungen[‡]

Da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten phosphoferrocenhaltigen Cp-Re-Komplexe einige strukturelle Unterschiede zu den von Gladysz hergestellten

[‡] Alle Berechnungen durchgeführt von Dr. Markus Hölscher, RWTH Aachen

aufweisen, wurden Dichtefunktional-Rechnungen durchgeführt, um diese Besonderheiten zu verstehen.

Betrachtet man den Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{Olefin}]^+$, der laut Hoffmanns Berechnungen von der Orbitalsymmetrie^[72] und der räumlichen Anordnung des Olefins dem Komplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{Olefin}]^+$ (z.B. **16**) entspricht, so sieht man, dass die CC-Bindungsachse des Olefins orthogonal zur NO-Bindungsachse steht und CC- und CO-Bindungsachsen in einer Ebene liegen.

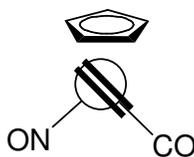


Abb. 3. 50.: Stellung des Olefins zu CO und NO.

Diese Anordnung resultiert aus der Rückbindung des Metall-HOMO in das Olefin-LUMO. Die räumliche Anordnung des HOMO des Metalls ist abhängig von den am Metall befindlichen Liganden. In einem 16-VE-CpM(CO)₂-Fragment ist das Olefin so positioniert wie in Abb. 3. 51[§].^[93]

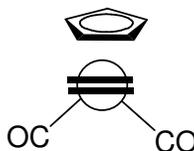


Abb. 3. 51.: Stellung des Olefins in CpM(CO)₂.

Ersetzt man nun einen CO- durch einen NO⁺-Liganden, so verändert sich die Lage des Orbitals auf die Weise, dass Olefine wie in Abb. 3. 50 gebunden werden.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten kationischen Vorläuferkomplexen **19**, **25**, **27**, **29** und **31** handelt es sich formal um 16-VE CpRe(CO)(NO)-Fragmente, an die statt eines Olefins ein Phosphaferrocenmolekül gebunden ist. Die Rückbindung zum

[§] Bestätigt u.a. durch Kristallstruktur von CpMo(CO)₂(HCCH)^[93]

Phosphaferrocen sollte in das LUMO des Phosphaferrocens erfolgen, welches eine starke Lokalisation am Phosphoratom mit p_z -Charakter aufweist.^[94, 95] Dies ist durch eigene Rechnungen bestätigt worden (Abb. 3. 52 links). Das HOMO des $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})^+$ -Fragments ist am Rheniumatom lokalisiert und weist im Wesentlichen d-Charakter auf (Abb. 3. 52 rechts).



Abb. 3. 52.: LUMO von PFc (1) und HOMO von $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})]^+$.

Betrachtet man das HOMO in Abb. 3. 52 rechts, so sieht man, dass die größte Orbitalüberlappung dieses HOMO mit einem Olefin-LUMO dann erreicht wird, wenn das Olefin so angeordnet ist, dass seine CC-Bindungsachse senkrecht zum NO-Vektor steht, was im Einklang mit Abb. 3. 50 steht. Schematisch sind diese Orbitale und die erwartete HOMO-LUMO-Wechselwirkung noch einmal in Abb. 3. 53 gezeigt.

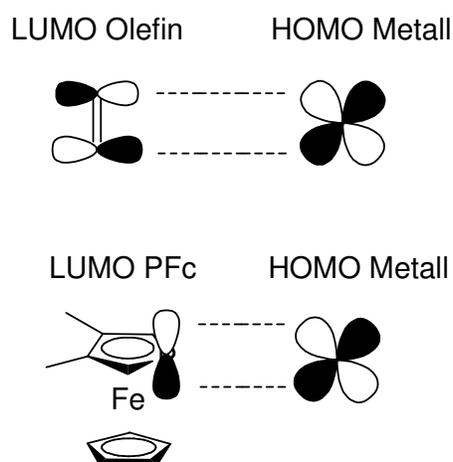


Abb. 3. 53.: Schematische HOMO-LUMO-Wechselwirkung

Man würde also erwarten, dass in PFC-Komplexen dieses Typs die Ct.-Ct.**- Achse räumlich so angeordnet ist wie die CC-Bindungsachse im Olefin. Dadurch würde die Phospholyrlebene, die orthogonal zu dieser Achse steht, also koplanar mit dem NO-Vektor sein und senkrecht zum CO-Vektor stehen. Man beobachtet aber tatsächlich in den Strukturen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen abweichende Anordnungen. Die Phospholyrlebene steht in den Verbindungen **25**, **31** und **32** senkrecht auf dem NO-Vektor und parallel zum CO-Vektor.

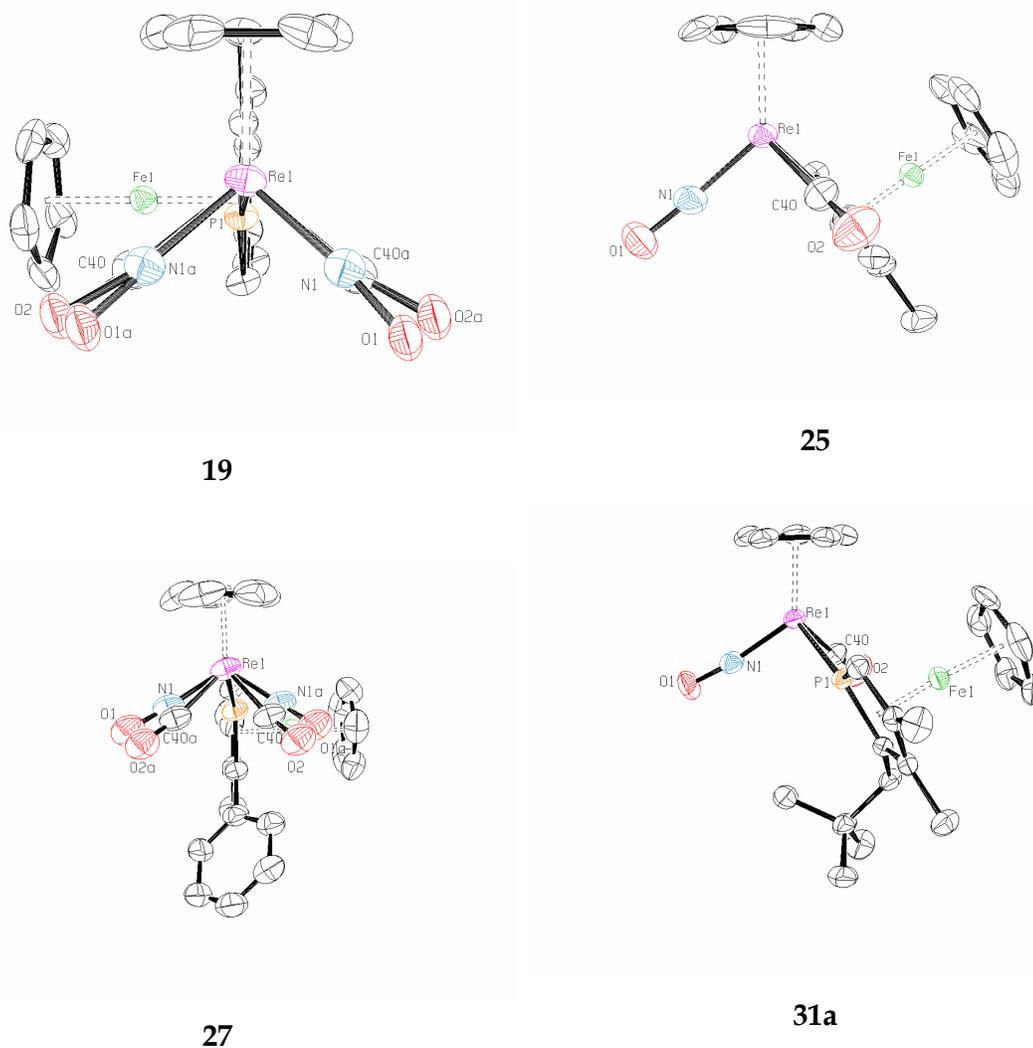


Abb. 3. 54.: Kristallstrukturen.

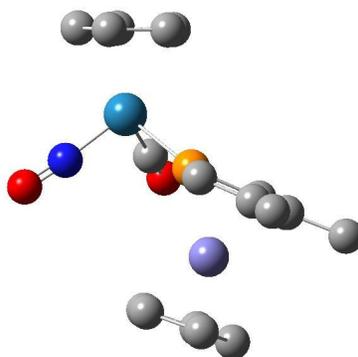
** Ct. = Centroid des Cp-Rings bzw. des Phospholyrings.

Bei Verbindung **19** und **27** (Abb. 3. 54 links), die als Diastereomere gemischt kristallisieren, verhält es sich anders. Hier ist die Phosphorlebene die Winkelhalbierende des OC-Re-NO-Winkels. Dies ist allerdings ebenso unerwartet wie die Strukturen von **25**, **31** und **32**.

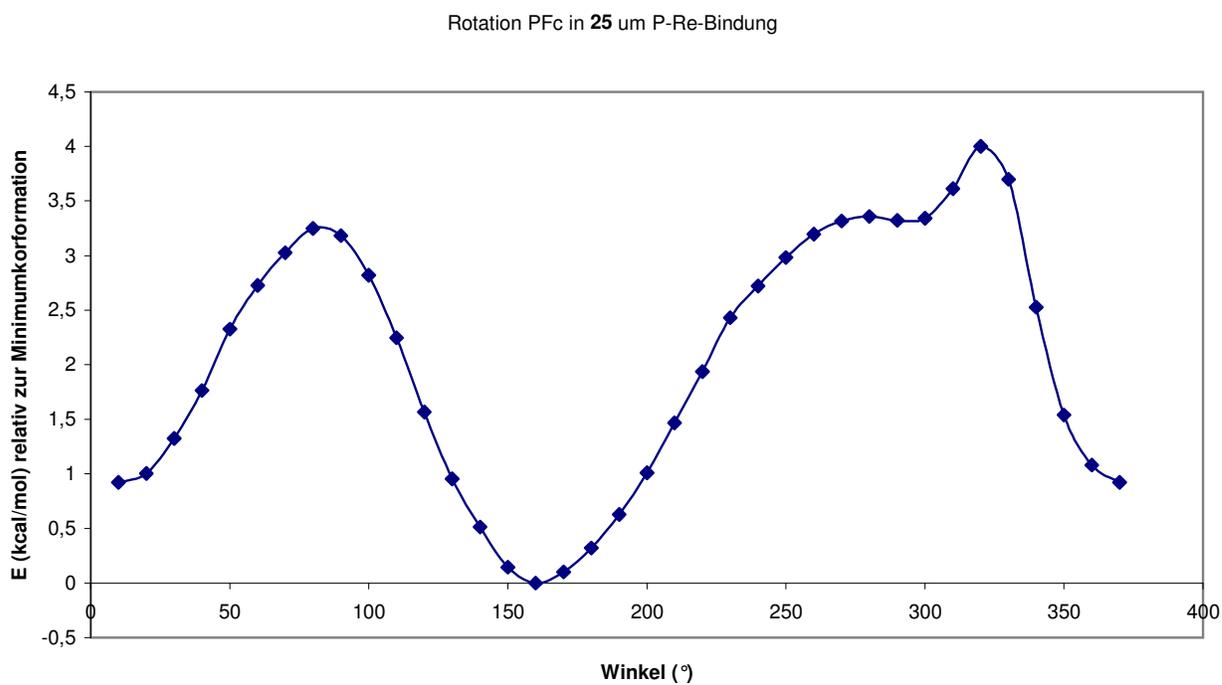
An Verbindung **25** durchgeführte Dichtefunktionalrechnungen^{††} zur Klärung dieses Sachverhaltes ergaben, dass die kristallstrukturanalytisch bestimmte Geometrie von **25** tatsächlich ein Minimum auf der Potentialhyperfläche ist.

Ein weiteres, nur um 1,17 kcal/mol stabileres Minimum ist das Konformer **25a**, in dem der Cp-Ring des Re-Fragments nicht cisoid zum Fe-Cp-Ring sondern transoid angeordnet ist.

^{††} Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian03 [Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.] unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals sowie des TZVP-Basissatzes [a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577. b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, R.; *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.] für alle Nichtmetallatome durchgeführt. Für die Atome Re und Fe wurden Stuttgart-Dresden-Basissätze [311111/22111/411 (Re), [311111/22111/411/1 (Fe)] mit effective core potentials (Ersatz von 10 (Fe) und 60 (Re) Elektronen; Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123) verwendet. CDA-Rechnungen [S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* 1995, *99*, 9352] wurden mit dem Programmpaket AOMix (Version 6.33; S. I. Gorelsky, software@sg-chem.net] unter Verwendung derselben Methoden und Basissätze durchgeführt.

Abb. 3. 55.: Minimumgeometrie von **25** (\equiv **25a**).

Eine zusätzlich durchgeführte Analyse der Rotationsbarriere (Drehung des PFC um die P-Re-Bindungsachse um 360° in 10° -Schritten und jeweilige Einzelpunktrechnungen) ergab einen maximalen Energieunterschied von $4,0$ kcal/mol zwischen dem energiereichsten und dem energieärmsten Konformer, dessen Struktur der Struktur von **25a** entspricht (Abb. 3. 56).

Abb. 3. 56.: Energiediagramm von **25** der Rotation des PFC um die P-Re-Bindungsachse (0° entspr. **25**, 160° entspr. **25a**).

Diese Ergebnisse sind widersprüchlich zur bislang akzeptierten Meinung, die PFC als guten Akzeptorliganden ansieht.^[96, 97, 9595] Um die Donor-Akzeptoreigenschaften von Komplex **25** näher zu untersuchen, wurden CDA-Rechnungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Ladungsübertragung des PFC auf das Rheniumatom 0,331 Elektronen und die Bindungsenergie -66,6 kcal/mol betragen. Dabei doniert die PFC-Einheit 0,347 Elektronen zum Rheniumfragment, während die Rückdonierung lediglich 0,016 Elektronen beträgt. Diesen Ergebnissen zufolge ist Phosphaferrocen im Unterschied zur bisherigen Auffassung kein starker Akzeptorligand. CDA-Vergleichsrechnungen zum Ethenkomplex [CpRe(CO)(NO)Ethen]⁺ ergaben eine im Vergleich zu **25** etwa 10 kcal/mol geringere Bindungsenergie von -56,4 kcal/mol sowie eine Ladungsübertragung von 0,009 Elektronen. Dabei doniert das Ethen 0,245 Elektronen in das Rheniumkomplexfragment und die Rückdonierung beträgt 0,234 Elektronen, was als Beleg für den etwa gleich großen Anteil von Hin- und Rückbindung gesehen werden kann. Diese starke Rückbindung steht im Einklang mit den verhältnismäßig großen elektronischen Rotationsbarrieren in diesem Typ von Komplex.

Das Wechselwirkungsdiagramm der wichtigsten Fragmentorbitale von Phosphaferrocen und dem Rheniumkomplexfragment sowie das MO-Diagramm von **25** sind in **Abb. 3. 57** gezeigt.

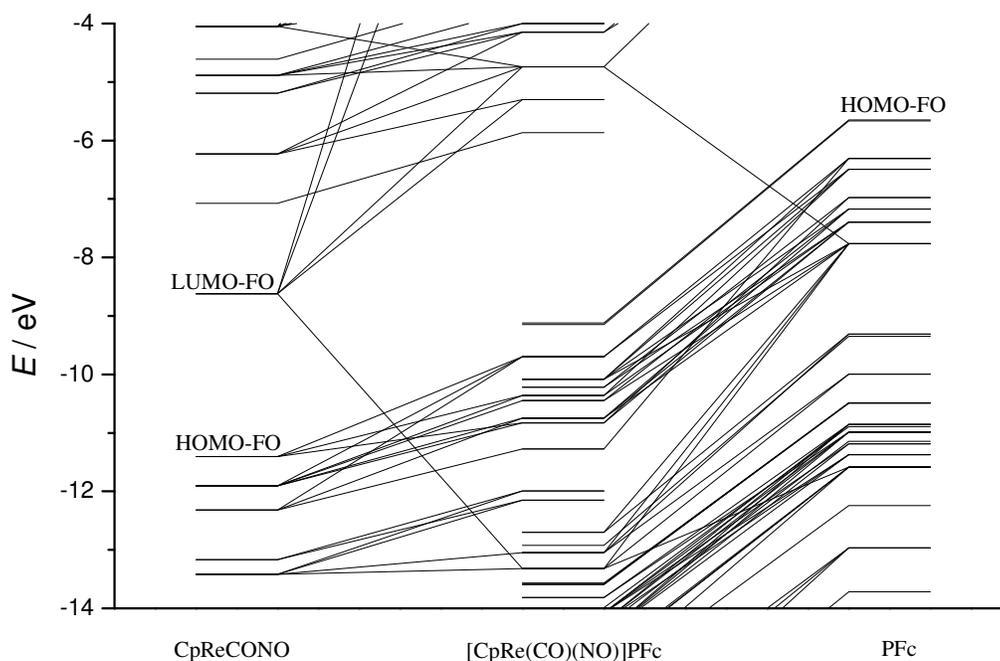


Abb. 3. 57.: MO-Wechselwirkungsdiagramm von PFc und CpReCONO⁺.

Dabei zeigt sich, dass die bindende Wechselwirkung im Wesentlichen vom HOMO-10- und dem HOMO-7-Orbital des Phosphorzentrums ausgeht, dessen Elektronen vom LUMO- und dem HOMO-4-Orbital am Rheniumzentrum aufgenommen werden. Da es keine rückbindende Wechselwirkung gibt, und bei einer Drehung um die P-Re-Bindung lediglich Orbitale mit s-Symmetrie beteiligt sind, ist in Einklang mit der o.g. rechnerischen Analyse der Rotationsenergie keine Rotationsbarriere zu erwarten, die groß genug wäre, um die im Kristall vorliegende Konformation bei Raumtemperatur in Lösung zu fixieren. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Konformation des Moleküls im Kristall nicht eine Folge intramolekularer Wechselwirkungen ist, sondern im Wesentlichen auf Packungseffekten beruht.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese chiraler Rhenium-Halbsandwichverbindungen mit chiralen Phosphaferrocenliganden. Diese sollten auf Diastereoselektivitäten während der Synthese untersucht werden. Ferner sollten diese in chirale 16-VE-Lewis-Säuren ähnlich **14** und **15**, an denen über mehr als zwei Jahrzehnte fundamentale Arbeiten von J. A. Gladysz durchgeführt wurden, überführbar sein. Diese neuen Lewis-Säuren sollten dann auf ihre thermische Stabilität sowie ihre Konfigurationsstabilität getestet werden. Außerdem sollte überprüft werden, ob diese Lewis-Säuren Einsatz in der chiralen Erkennung finden könnten.

Motiviert durch die im Arbeitskreis Ganter bereits durchgeführte Synthese des Komplexes **41**, wurde zuerst ein verbrückter Komplex (**19**) hergestellt. Dieser ließ sich jedoch nicht aus **41** synthetisieren und ein anderer Syntheseweg musste gefunden werden. Die Synthese ist in Abb. 4. 1 beschrieben.

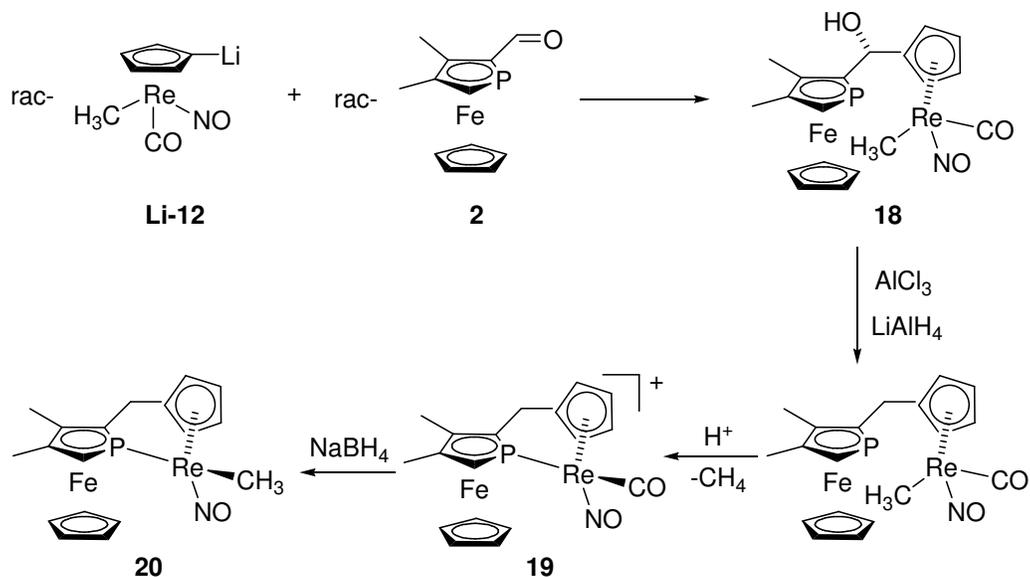
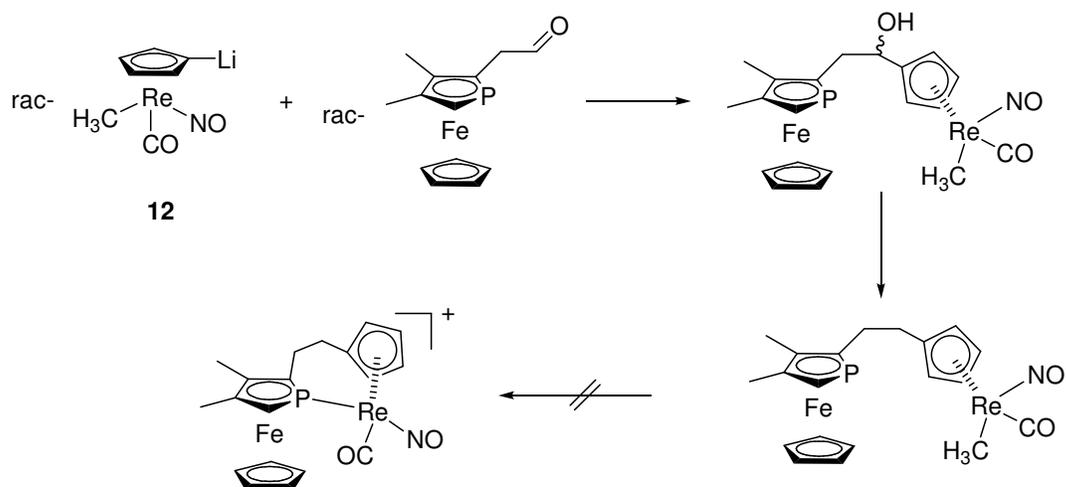


Abb. 4. 1.: Verbrückter Komplex 19.

Komplex **19** entsteht dabei als Diastereomergemisch im Verhältnis 1:1 und ist die erste chirale Re-Halbsandwichverbindung mit Phosphaferrocen als Ligand. In einer weiteren Stufe wurde die CO-Gruppe zur Methylgruppe reduziert, wodurch ein neutraler Komplex entsteht (**20**).

Ein Versuch, die C_1 -Brücke zwischen Phospholyring und Cp-Ring am Rheniumatom um ein Kohlenstoffatom zu verlängern, scheiterte auf der Stufe der Koordination des Phosphoratoms an das Rheniumatom (Abb. 4. 2).

Abb. 4. 2.: C_2 -verbrückte Verbindung.

Um den Einfluss der Verbrückung zu untersuchen, wurden Vergleichskomplexe ohne Kohlenstoffbrücke zwischen Phospholyring und Re-Cp-Ring hergestellt. Dazu wurden als Liganden verschiedene Phosphaferrocene eingesetzt. Einige neue Phosphaferrocenderivate mussten dazu zunächst hergestellt werden (Abb. 4. 3).

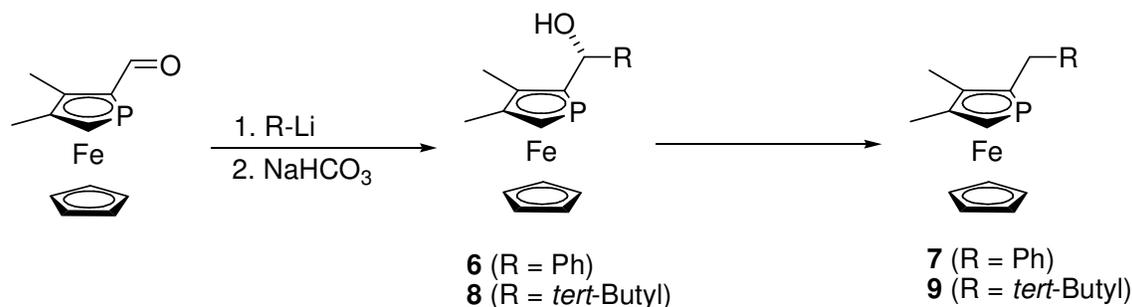


Abb. 4. 3.: Synthese neuer PFc-Derivate.

Verbindung **6** wird diastereomerenrein gebildet, Verbindung **8** entsteht mit 40% d.e. PFc-Derivate, die Sauerstoffatome enthalten, ließen sich mit der durchgeführten Synthese nicht an Cp-Re-Fragmente binden, so dass als Liganden die Verbindungen **7** und **9** verwendet wurden.

Die Synthese der unverbrückten Verbindungen verlief nach folgendem Schema (Abb. 4. 4):

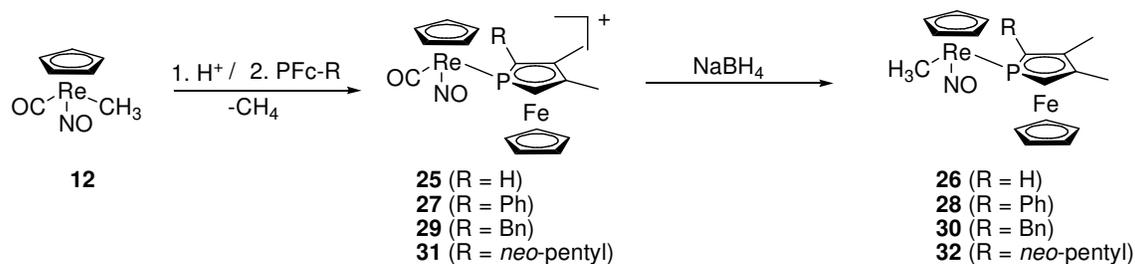


Abb. 4. 4.: Synthese der unverbrückten Verbindungen.

Bei Verbindung **27**, **29** und **31** sind diastereomere Produkte möglich. Verbindung **27** entstand als 1:1 Gemisch der beiden Diastereomeren, (d.e. 0%). Bei Verbindung **29** wurde ein d.e. von ca. 15% gemessen. Die absolute Konfiguration des Überschussdiastereomers konnte nicht bestimmt werden. Verbindung **31** entstand mit einem beachtlichen d.e. von 40%. Ob die Diastereomerenüberschüsse auf elektronische oder sterische Effekte zurückzuführen sind, ist nicht eindeutig zu bestimmen.

Bei allen Verbindungen blieb der d.e. bei der Reduktion zu **28**, **30** bzw. **32** erhalten.

Die Komplexe **18**, **19**, **25**, **27**, **31** und **32** konnten erfolgreich kristallisiert und kristallographisch untersucht werden. **18**, **19** und **27** kristallisieren als Diastereomerengemisch, bei **31** und **32** kristallisiert diastereomerenrein jeweils das Überschussdiastereomer S,R bzw. R,S (von **25** gibt es keine Diastereomere). In allen Kristallstrukturen liegen die Verbindungen als racemische Gemische vor.

Die neutralen Vorläuferkomplexe wurden dann in ihre 16-Valenzelektronen-Lewis-Säuren überführt, die in Form ihrer CH₂Cl₂-Solvatkomplexe vorliegen.

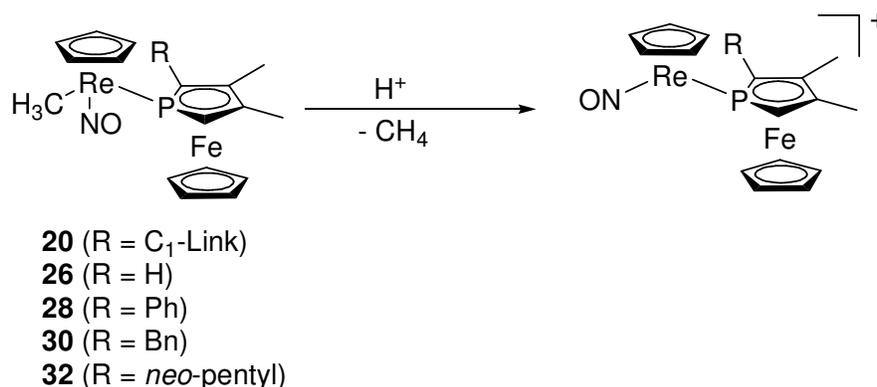


Abb. 4. 5.: Synthese der 16-VE-Lewis-Säuren.

Diese Lewis-Säuren wurden dann auf ihre thermische Stabilität mittels Tieftemperatur-³¹P-NMR untersucht. Hier zeigte sich, dass die instabilste Lewis-Säure die aus **20** hergestellte war. Sie zersetzte sich bereits bei -70 °C rasch zu einer Vielzahl von Produkten. Die Erwartung, das stabile Rückgrat der Verbindung erhöhe ihre Stabilität, wurde nicht bestätigt.

Die aus **26**, **28**, **30** und **32** hergestellten Lewis-Säuren hingegen zeigten überraschenderweise erstaunliche thermische Stabilität. Erst bei Raumtemperatur begann die Zersetzung. Nach etwa 4 Stunden war noch die Hälfte der Lewis-Säure intakt. Bei den aus **28**, **30** und **32** hergestellten Säuren ist noch zu erwähnen, dass jeweils nur ein Diastereomer so stabil war und zwar das Unterschussdiastereomer bei **30** und **32** (**28** liegt als 1:1 Gemisch vor). Die jeweils anderen Diastereomere beginnen bereits bei -70 °C, sich rasch zu zersetzen. Bis zu ihrer Zersetzung bleiben die Lewis-Säuren konfigurationsstabil.

Als nächstes wurde versucht, an die Lewis-Säuren einen Ligand zu koordinieren. Aus synthetischen und analytischen Gründen wurde auf PPh_3 zurückgegriffen (Abb. 4. 6).

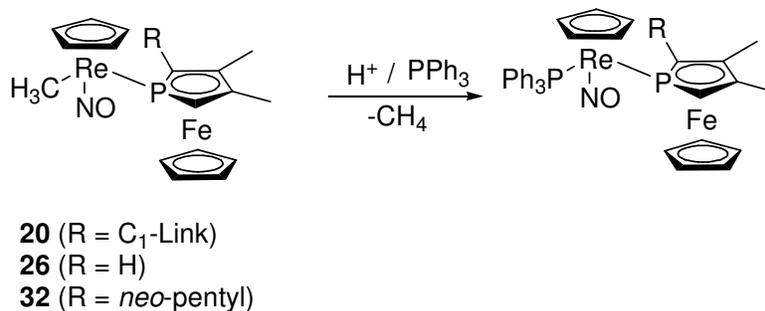


Abb. 4. 6.: Synthese der PPh_3 -Derivate.

Hierbei zeigten sich überraschend schlechte Ausbeuten (3% - ca. 12%).

Als nächster Schritt sollten die Lewis-Säuren in der chiralen Erkennung eingesetzt werden. Die Reaktion wurde auf die gleiche Weise wie in Abb. 4. 6 durchgeführt, nur statt PPh_3 wurde Styrol eingesetzt. Eine Koordination des Styrols war nicht möglich.

In Kap. 3.4 wurden strukturelle Besonderheiten der hergestellten Verbindungen schließlich mit Hilfe theoretischer Berechnungen genauer betrachtet.

Zusammenfassend kann man sagen, dass zum ersten Mal eine Reihe chiraler rheniumhaltiger Halbsandwichkomplexe mit Phosphaferrocenliganden hergestellt wurden, wobei PFC sowohl einzähnig koordiniert, wie auch durch eine zusätzliche Kohlenstoffbrücke an die Halbsandwichkomponente gebunden wurde. Diese Komplexe wiesen bei der Herstellung z.T. Stereoselektivitäten auf. Die thermische Stabilität und die Konfigurationsstabilität der daraus hergestellten Lewis-Säuren sind von beachtlicher Größe, jedoch lassen sich diese Komplexe nicht in der chiralen Erkennung einsetzen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Generelles

Alle Arbeiten wurden unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre mittels Schlenktechnik durchgeführt. Glasgeräte wurden vor Gebrauch sekuriert. Lösemittel wurden vor Gebrauch über Trockenmitteln destilliert: Dichlormethan über LiAlH_4 , THF und Diethylether über Natrium / Benzophenon und Hexan über Natrium. Alle anderen Lösemittel wurden vor Gebrauch entgast. Lösemittel, 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. UV-Bestrahlungen wurden mit einer „Heraeus TQ 150 mediumpressure Hg lamp“ durchgeführt.

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 nach der δ -Skala in ppm relativ zum

Restprotonensignal des Lösungsmittels bzw. bei ^{31}P -Spektren zu externer H_3PO_4 (85 %) angegeben. IR-Spektren wurden mit dem Gerät Excalibur FTS 3500 der Firma Digilab (ATR) gemessen.

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-tbutylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden)malononitril) verwendet.

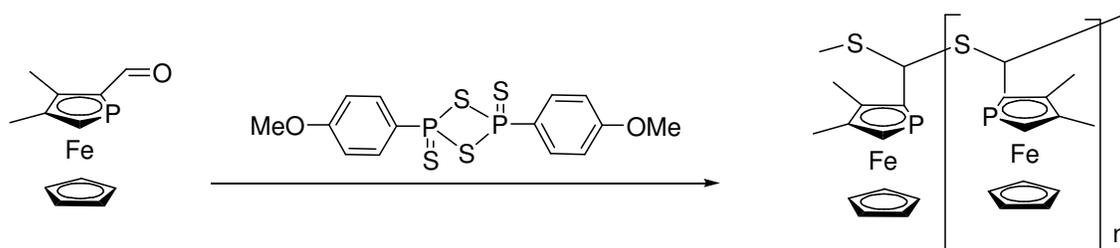
Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von Prof. W. Frank an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf mit einem Stoe IPDS (Mo-K α Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Für die graphische Darstellung der Strukturen wurden die Programme ORTEP 32 und PLATON verwendet.

5.3 Chemikalien

Chemikalien, deren Darstellung nicht aufgeführt ist, wurden kommerziell erworben oder waren im Arbeitskreis vorhanden. Alle chiralen Verbindungen wurden, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, als Racemate eingesetzt. Dies gilt insbesondere für die Verbindungen 2-Formyl-3,4-dimethylphosphaferrocen (**2**) und $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ (**12**) sowie deren Derivate.

5.4 Synthese- und Arbeitsvorschriften

5.4.1 Darstellung von 3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-thioaldehyd



In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 1,0 g (3,8 mmol) 2-Formyl-PFc in 20 ml Methylenechlorid gelöst. Bei Raumtemperatur werden 750 mg (1,9 mmol) Lawesson's Reagenz hinzu gegeben und man lässt zwei Stunden rühren.

Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und man chromatographiert an ca. 20 cm Aluminiumoxid.

Man erhält mit Diethylether 870 mg orangefarbenes Pulver entsprechend 83%, das sich als Gemisch von Oligomeren herausstellt.

Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Unterhalb von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ tritt auch nach 4 Stunden keine Reaktion ein. Sobald Reaktion eintritt (ca. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), tritt ebenfalls Oligomerisierung auf, so dass monomerer Thioaldehyd nicht isoliert werden konnte. Wie sich im MALDI-Spektrum zeigte, lag fast ausschließlich das Trimer vor.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 1,69 - 2,26 ppm (ca. 20s, gesamt- $\int=6$, alle CH_3), 3,72 - 3,78 ppm (ca. 6d, alle $^2\text{J}(\text{P,H}) = 36$, alle PCH), 3,92 - 4,30 ppm (ca. 15s,

gesamt- $J = 5$, alle Cp), 5,19 - 5,93 ppm (ca. 20m, gesamt- $J=1$, CHS) Signale teilweise intensiv, teilweise klein, so dass nicht alle erkannt werden können.

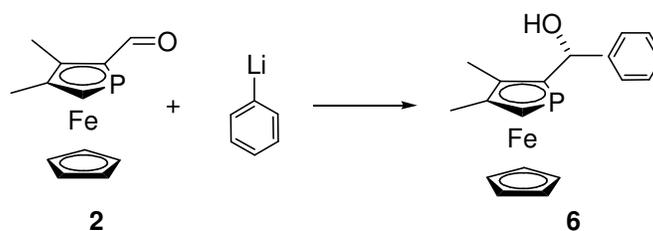
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): -79,00 ppm (s, $J=71,8$), -78,08 ppm (s, $J=22,4$), -77,41 ppm (s, $J=28,0$), -77,25 ppm (s, $J=41,0$), -76,34 ppm (s, $J=16,8$), -76,25 ppm (s, $J=10,0$), -77,99 ppm (s, $J=6,3$), -75,69 ppm (s, $J=34,1$), -75,64 ppm (s, $J=18,2$), -75,53 ppm (s, $J=23,8$), -75,31 ppm (s, $J=23,9$), -74,64 ppm (s, $J=21,0$), -73,74 ppm (s, $J=26,8$), -73,48 ppm (s, $J=56,6$), -73,43 ppm (s, $J=37,9$).

FAB-MS: m/z: 276 (30%, $[\text{M}^+]$), 552 (6%, $[\text{M}_2^+]$).

MALDI-MS: m/z: 828 (Hauptpeak ca. 1200*), $[\text{M}_3^+]$, kein $[\text{M}^+]$ und $[\text{M}_2^+]$ erkennbar, 851 (ca. 1000 $[\text{M}_3+\text{Na}^+]$).
* Intensität

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	52,20 %C	4,75 %H
	Gefunden:	52,95 %C	5,17 %H

5.4.2 Darstellung von 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-1-phenylmethanol (6)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 910 mg (3,5 mmol) 2-Formyl-PFc in THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. Man gibt 2 ml (4 mmol) Phenyllithium (2,0 M in Dibutylether) hinzu und lässt 30 min. rühren. Die Temperatur wird auf -24 °C erhöht und es wird für weitere 30 min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 0 °C erwärmt und man hydrolysiert mit 0,3 ml ges. NaHCO₃ Lösung. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man in der zweiten Fraktion, die mit Methylenchlorid eluiert wird, 530 mg (1,57 mmol, 45%) diastereomerenreines orangefarbenes Pulver.

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 2,01 ppm, 2,17 ppm (s, 6H, CH₃), 2,27 ppm (s, 1H, CHOH), 3,79 ppm (d, ²J(H,P) = 36 Hz, 1H, PCH), 4,26 ppm (s, 5H, Cp), 5,33 ppm (d, ³J(H,P) = 4,5 Hz, 1H, CHOH), 7,20 - 7,39 ppm (m, 5H, Ph).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 14,3 ppm, 16,7 ppm (2s, 2C, CH₃), 72,0 ppm (s, 5C, Cp), 76,2 ppm (d, ¹J(P,C) = 59 Hz, 2C, PC), 92,3 ppm, 96,9 ppm (2d, ²J(P,C) = 5 Hz, 6Hz, 2C, PCCCH₃), 106,2 ppm (d, ²J(P,C) = 58 Hz, 1C, PCCHOH), 126,6 ppm, 126,7 ppm, 127,6 ppm, 128,3 ppm (4s, 5C, Ph), 143,6 ppm (s, 1C, Ph-*ipso*-C).

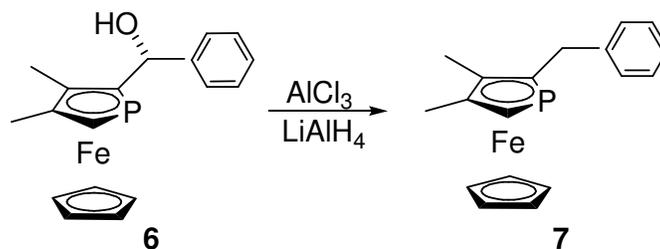
³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): -85,4 ppm (s).

EI-MS (120 °C): m/z: 338 (100%, [M⁺]).

C,H,N-Analyse: Berechnet: 63,93 %C 5,66 %H

Gefunden: 63,75 %C 5,61 %H

5.4.3 Darstellung von 2-Benzyl-PFc (7)



In einem 250 ml Schlenkcolben werden 1,0 g (7,6 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 140 mg (3,7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether suspendiert (langsame Zugabe des Ethers) und 380 mg (1,2 mmol) 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-1-phenylmethanol (gelöst in 40 ml Diethylether) hinzuge tropft. Nach der Zugabe wird für 45 min. unter Rückfluss gekocht. Nach vorsichtiger wässriger Aufarbeitung und Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 320 mg (1 mmol, 83%) orangefarbenes Pulver.

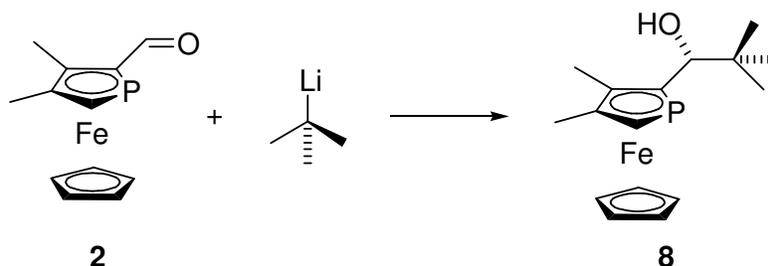
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): 2,20 ppm, 2,26 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,53 -3,60 ppm (m, 2H, CH_2), 3,78 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 36$ Hz, 1H, PCH), 4,22 ppm (s, 5H, Cp), 7,20 - 7,35 ppm (m, 5H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CD_2Cl_2): -76,30 ppm (s).

EI-MS (120 °C): m/z: 322 (100%, $[\text{M}^+]$).

5.4.4 Darstellung von 1-(3,4-Dimethylphosphaferrocen-2-yl)-1-*tert*-butylmethanol (8)



In einem 250 ml Schlenkkolben werden 2,0 g (6,3 mmol) 2-Formyl-PFc in 100 ml THF gelöst. Die Lösung wird auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und es werden 3,8 ml (6,5 mmol) *tert*-Butyllithium (1,7 M in Pentan) hinzu gegeben und man lässt 30 min. rühren. Die Temperatur wird auf $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht und es wird für weitere 30 min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und man hydrolysiert mit 0,3 ml ges. NaHCO_3 Lösung. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man in der zweiten Fraktion, die mit Methylenechlorid eluiert wird, 1,33 g (4,4 mmol, 70%) orangefarbenes Öl. Das Produkt entsteht mit einem d.e. von ca. 35 – 40%.

Charakterisierung:

Überschussdiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,89 ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,84 ppm (bs, 1H, OH), 2,17 ppm, 2,22 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,83 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 36\text{ Hz}$, 1H, PCH), 3,99 ppm (bs, 1H, CHOH), 4,20 ppm (s, 5H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, CDCl_3): $-82,88\text{ ppm}$ (s).

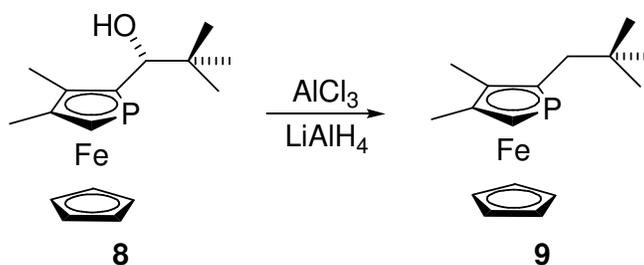
Unterschussdiastereomer:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,93 ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,59 ppm (bs, 1H, OH), 2,17 ppm, 2,37 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,79 ppm (d, $^2J(\text{H,P}) = 36$ Hz, 1H, PCH), 3,96 ppm (bs, 1H, CH_2OH), 4,21 ppm (s, 5H, Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): -65,65 ppm (s).

EI-MS (70 °C): m/z: 318 (100%, $[\text{M}^+]$).

5.4.5 Darstellung von 2-*neo*-pentyl-PFc (9)



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1,0 g (7,6 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 140 mg (3,7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Diethylether vorgelegt und bei Raumtemperatur 380 mg (1,2 mmol) des in 20 ml Diethylether gelösten Alkohols hinzugegossen. Es wird für 45 min. unter Rückfluss gekocht und anschließend wässrig aufgearbeitet. Chromatographie an Aluminiumoxid (Laufmittel Hexan) ergab 300 mg (1 mmol) analytisch reines orangefarbenes Öl entsprechend 83%.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 0,84 ppm (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2,14 ppm, 2,20 ppm (2s, 6H, CH_3), 2,06 – 2,27 ppm (m, 2H,

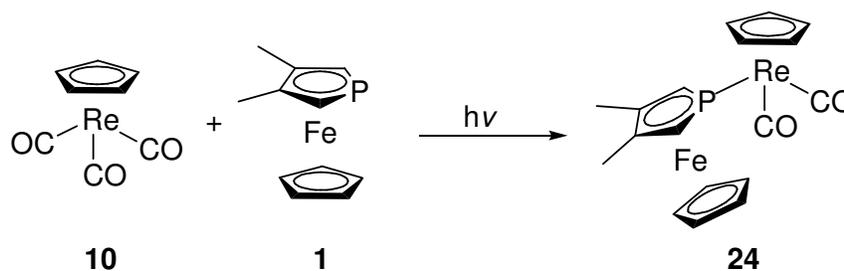
CH₂), 3,73 ppm (d, ²J(H,P) = 35 Hz, 1H, PCH),
4,06 ppm (s, 5H, Cp).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 14,96 ppm, 17,25 ppm (2s, 2C, phospholyl-
CH₃), 29,59 ppm (s, 3C, C(CH₃)₃), 32,59 ppm
(s, 1C, quartern. *tert*-Butyl-C), 44,42 ppm (d,
²J(P,C) = 17 Hz, 1C, CH₂), 72,03 ppm (s, 5C,
Cp), 76,15 ppm (d, ¹J(P,C) = 59 Hz, 1C, PCH),
93,96 ppm, 95,33 ppm (2d, ²J(P,C) = 5 Hz, 6
Hz, 2C, PCC), 95,72 ppm (d, ¹J(P,C) = 59 Hz,
1C, PCR).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): -70,97 ppm (s).

EI-MS (70 °C): m/z: 302 (48,2%, [M⁺]), 245 (100%, [M-*tert*-
Bu⁺]).

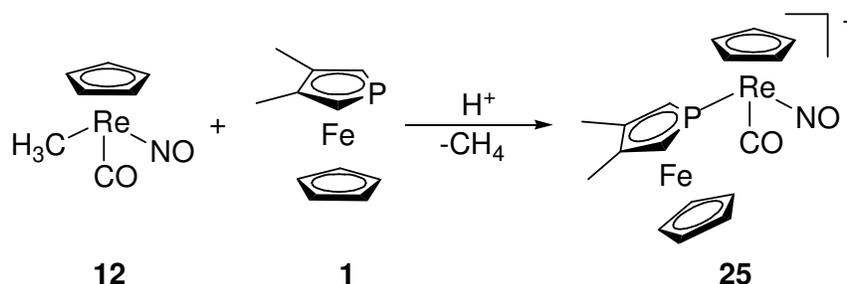
5.4.6 Darstellung von Dicarbonyl(3,4-dimethylphosphaferrocen-1-yl)-cyclopentadienylrhenium(I) (24)



In einer Bestrahlungsapparatur werden 670 mg (2,0 mmol) CpRe(CO)₃ und 460 mg (2,0 mmol) PFc in 200 ml THF für etwa 40 min. bei 60 °C mit UV-Licht bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgte chromatographisch und ergab 540 mg (1 mmol, 50%) hellgelbes Pulver. Das Produkt konnte aus Hexan kristallisiert werden.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3):	2,15 ppm (s, 6H, CH_3), 3,32 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 31$ Hz, 1H, PCH), 4,30 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 5,20 ppm (d, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 1$ Hz, 5H, Re-Cp).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3):	16,34 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 6$ Hz, 2C, CH_3), 69,58 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 18$ Hz, 2C, PC), 73,47 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 82,98 ppm (s, 5C, Re-Cp), 91,65 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 5$ Hz, 2C, PCCl_2).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3):	-26,0 ppm (s).
IR (ATR an ZnSe-Kristall):	$\nu(\text{CO})$: 1854 cm^{-1} , 1916 cm^{-1}
EL-MS (80 °C):	m/z: 540, 538 (86%, 58%, $[\text{M}^+]$), 484, 482, 480 (74%, 100%, 42%, $[\text{M}^+ - 2\text{CO}(^{187}\text{Re})]$, $[\text{M}^+ - 2\text{CO}(^{185}\text{Re})]$ + $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{H}(^{187}\text{Re})]$, $[\text{M}^+ - 2\text{CO} - 2\text{H}(^{185}\text{Re})]$).

5.4.7 Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{PFc}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (25)

In einem Schlenkrohr werden 200 mg (0,6 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_3$ in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -20 °C gekühlt. Es werden 1 mmol Säure hinzu gegeben (wahlweise $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder *hier*: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Die Farbe ändert sich sofort von einem hellen Rot in ein sehr farbintensives Weinrot. Das Reaktionsgemisch wird 30 min. gerührt, wobei langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Aufarbeitung

kann säulenchromatographisch oder durch Kristallisation erfolgen. Zur Kristallisation überschichtet man die Reaktionslösung mit Diethylether.

Ausbeute: 380 mg (0,55 mmol entsprechend 92%) analytisch reine tiefrote stark lichtbrechende Kristalle.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton- D_6): 2,32 ppm (s, 6H, CH_3), 4,22 ppm, 4,28 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 33$ Hz, 2H, PCH), 4,66 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 6,50 ppm (d, $\text{J}(\text{H,P}) = 1$ Hz, 5H, Re-Cp).

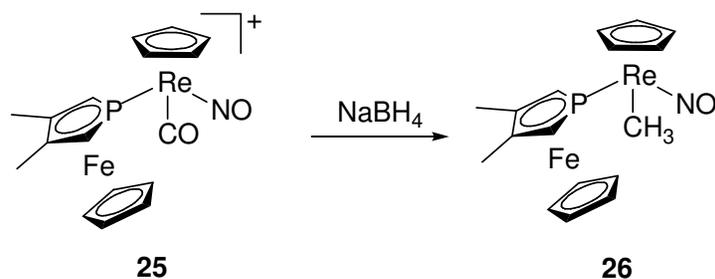
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, Aceton- D_6): 16,49 ppm, 16,60 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 3$ Hz, 2C, CH_3), 70,47 ppm, 71,18 ppm (2d, $\text{J}(\text{P,C}) = 24$ Hz, 2C, PC), 76,37 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 95,79 ppm (s, 5C, Re-Cp), 96,91 ppm, 96,98 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 11$ Hz, 2C, PCC), 193,39 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 12$ Hz, 1C, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -60,21 ppm (s).

FAB-MS: m/z: 542, 540 (53% ,38% $[\text{M}^+]$).

IR (ATR an ZnSe-Kristall): $\nu(\text{NO})$: 1744 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 2015 cm^{-1}

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	31,31 %C	2,63 %H	2,03 %N
	Gefunden:	31,05 %C	2,53 %H	1,89 %N

5.4.8 Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)\text{PFc}$ (26)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 350 mg (0,5 mmol) $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{PFc}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ in 20 ml THF gelöst und 120 mg (1,5 mmol) NaBH_4 hinzu gegeben. Die Lösung verfärbt sich innerhalb von 40 min. von tiefem Weinrot zu hellrot. Man filtriert durch eine Pore 3 Fritte, entfernt das Lösemittel im HV und reinigt durch Säulenchromatographie.

Ausbeute: 210 mg (0,4 mmol, 80%) hellrotes Pulver.

Charakterisierung:

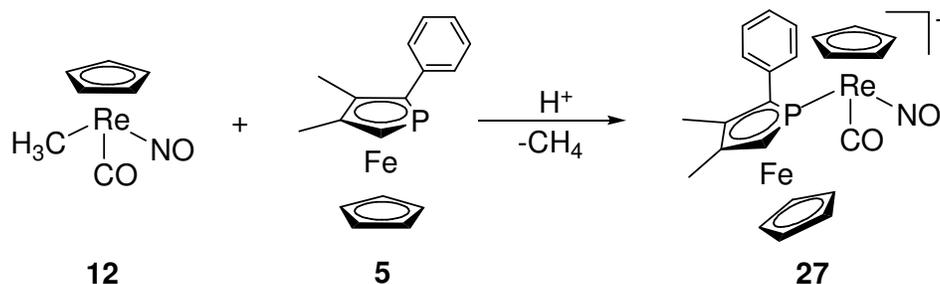
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 0,90 ppm (bs, 3H, Re- CH_3), 1,80 ppm, 1,81 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,38 ppm, 3,55 ppm (2dd, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 30$ Hz, $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 2$ Hz, 2H, PCH), 4,26 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 4,79 ppm (s, 5H, Re-Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): 15,02 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 6$ Hz, 1C, Re- CH_3), 15,03 ppm, 15,08 ppm (2s, 2C, CH_3), 67,01 ppm, 70,02 ppm (2d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 10$ Hz, 17 Hz, 2C, PC), 71,77 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 87,13 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2$ Hz, 5C, Re-Cp), 91,73 ppm, 92,02 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz, 5 Hz, 2C, PCCl_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): -32,37 ppm (s).

EI-MS (150 °C): m/z : 529, 527 (30%, 19%, $[M^+]$), 232 (100, $[PFc^+]$).

5.4.9 Darstellung von $[CpRe(NO)(CO)(2\text{-Phenyl-PFc})][BF_4]$ (27)



In einem Schlenkrohr werden 330 mg (1 mmol) $CpRe(CO)(NO)CH_3$ und 310 mg (1 mmol) 2-Phenyl-PFc in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -20 °C gekühlt. Man gibt 1,5 mmol Säure zu (*hier*: $HBF_4 \cdot Et_2O$ aber auch CF_3SO_3H oder CH_3SO_3H möglich). Die Farbe ändert sich von hellem Rot zu tiefem Weinrot. Man lässt 30 min. rühren und erwärmt dabei langsam auf Raumtemperatur. Aufarbeitung kann säulenchromatographisch oder durch Kristallisation erfolgen. Zur Kristallisation überschichtet man die Reaktionslösung mit Diethylether.

Ausbeute: 570 mg (0,75 mmol, 75%) rote glänzende Kristalle.

Charakterisierung:

1H -NMR (200 MHz, Aceton- D_6): 2,28 ppm, 2,34 ppm, 2,42 ppm, 2,43 ppm (4s, 12H, CH_3), 4,34 ppm, 4,42 ppm (2d, $^2J(H,P) = 33\text{ Hz}$, 2H, PCH), 4,76 ppm, 4,77 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 6,22 ppm, 6,35 ppm (2d, $^3J(H,P) = 1\text{ Hz}$, 10H, Re-Cp), 7,41 ppm -7,45 ppm (m, 5H, Ph).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, Aceton- D_6): 15,08 ppm, 16,88 ppm (2s, 2C, CH_3), 68,65 ppm (d, $J(P,C) = 79\text{ Hz}$, 1C, PC), 68,84 ppm (d,

$J(\text{P,C}) = 80 \text{ Hz}$, 1C, PC), 76,98 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 95,13 ppm (s, 5C, Re-Cp), 129,08 – 132,91 ppm (m, 5C, Ph), (Ph-ipso-C und PCC nicht sichtbar).

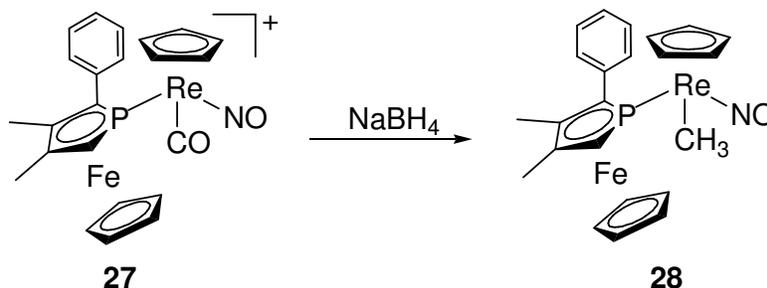
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -48,27 ppm (s), -48,55 ppm (s).

FAB-MS: m/z: 618, 616 (54%, 34%, $[\text{M}^+]$), 308 (46, $[\text{PhPFc}^+]$).

IR (ATR an ZnSe-Kristall): $\nu(\text{NO})$: 1765 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 2021 cm^{-1}

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	39,23 %C	3,15 %H	1,99 %N
	Gefunden:	39,37 %C	3,34 %H	1,81 %N

5.4.10 Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-Phenyl-PFc})$ (28)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 350 mg (0,5 mmol) $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-Ph-PFc})][\text{BF}_4]$ in 20 ml THF gelöst und 120 mg (1,5 mmol) NaBH_4 hinzu gegeben. Die Lösung verfärbt sich innerhalb von 40 min. von tiefem Weinrot zu hellem Rot. Man filtriert durch eine Pore-3-Fritte, entfernt das Lösemittel im HV und reinigt durch Säulenchromatographie.

Ausbeute: 220 mg (0,4 mmol, 80%) hellrotes Pulver.

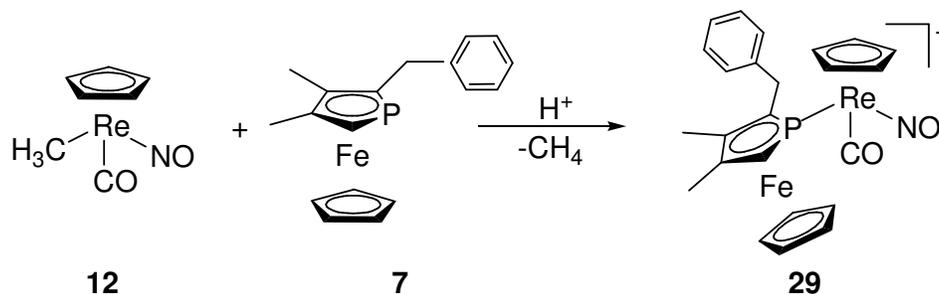
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): 1,06 ppm, 1,09 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 4 \text{ Hz}$, 6H, Re- CH_3), 2,23 ppm, 2,32 ppm, 2,34 ppm, 2,36 ppm (4s, 12H, CH_3), 3,83 ppm, 3,98 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 28 \text{ Hz}$, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 29 \text{ Hz}$, 2H, PCH), 4,41 ppm, 4,56 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 4,93 ppm, 5,16 ppm (2s, 10H, Re-Cp), 7,32 – 7,52 ppm (m, 10H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): -23.31 (s), -22.45 ppm (s).

EI-MS (180 °C): m/z: 605, 603 (5%, 3%, $[\text{M}^+]$), 308 (100%, $[\text{PhPFc}^+]$), nahezu kein Rauschen im Spektrum.

5.4.11 Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-Benzyl-PFc})][\text{BF}_4]$ (29)



In einem Schlenkrohr werden 330 mg (1 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\text{CH}_3$ und 320 mg (1 mmol) 2-Benzyl-PFc in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Man gibt 1,5 mmol Säure zu (*hier*: $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aber auch $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ oder $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ möglich). Die Farbe ändert sich von hellem Rot zu tiefem Weinrot. Man lässt 30 min. rühren und erwärmt dabei langsam auf Raumtemperatur. Aufarbeitung kann säulenchromatographisch erfolgen. Kristallisation ist nicht gelungen. Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit hergestellten kationischen Komplexen erfolgt durch Überschichten der Reaktionslösung mit Diethylether keine Kristallisation.

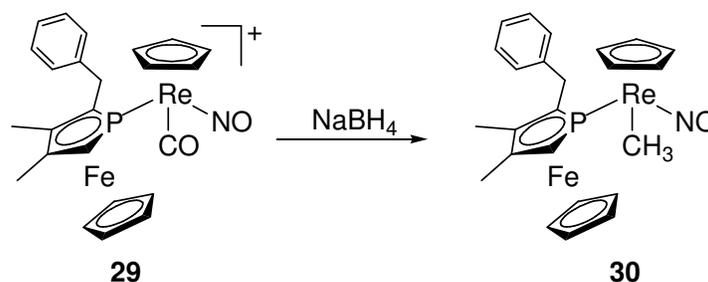
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2): 2,34 ppm, 2,36 ppm, 2,38 ppm, 2,39 ppm (4s, 12H, CH_3), 3,35 - 4,02 ppm (m, 4H, CH_2), 4,01 ppm, 4,14 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 33$ Hz, 2H, PCH), 4,59 ppm, 4,60 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 5,67 ppm, 5,74 ppm (2s, 10H, Re-Cp), 6,98 - 7,41 ppm (m, 10H, Ph).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CD_2Cl_2): -58,45 ppm (s), -56,17 ppm* (s) (*d.e. = 14%).

FAB-MS: m/z: 632, 630 (91%, 55%, $[\text{M}^+]$), 604, 602 (15%, 12%, $[\text{M}^+-\text{CO}]$).

5.4.12 Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-Benzyl-PFc})$ (30)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 360 mg (0,5 mmol) $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CO})(2\text{-Bn-PFc})][\text{BF}_4]$ in 20 ml THF gelöst und 120 mg (1,5 mmol) NaBH_4 hinzu gegeben. Die Lösung verfärbt sich innerhalb von 40 min. von tiefem Weinrot zu hellem Rot. Man filtriert durch eine Pore-3-Fritte, entfernt das Lösemittel im HV und reinigt durch Säulenchromatographie.

Ausbeute: 230 mg (0,4 mmol, 80%) hellrotes Pulver.

Charakterisierung:

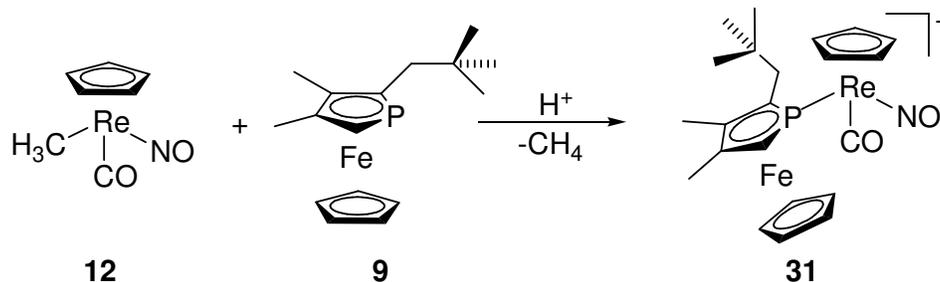
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 1,53 ppm, 1,64 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 8$ Hz, 7 Hz, 6H, Re- CH_3), 1,77 ppm, 1,80 ppm, 1,83 ppm, 1,87 ppm (4s, 12H, CH_3), 3,00 - 3,54 ppm (m,

4H, CH₂), 3,55 ppm, 3,69 ppm (2d, ²J(H,P) = 27 Hz, 2H, PCH), 4,11 ppm, 4,33 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 4,61 ppm, 4,73 ppm (2s, 10H, Re-Cp), 6,95 - 7,13 ppm (m, 10H, Ph).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, C₆D₆): -24,02 ppm* (s), -25,34 ppm (s), (*d.e. = 14%).

EI-MS (120 °C): m/z: 619, 617 (8 %, 5%, [M⁺]), 322 (100%, [PhCH₂-PFc⁺]).

5.4.13 Darstellung von [CpRe(NO)(CO)(2-*neo*-pentyl-PFc)][BF₄] (31)



Man löst 200 mg (0,6 mmol) CpRe(CO)(NO)CH₃ und 2-*neo*-pentyl-PFc in 20 ml CH₂Cl₂ und gibt bei -20 °C 1 mmol HBF₄*Et₂O (auch CH₃SO₃H oder CF₃SO₃H möglich) zu. Man lässt etwa 30 min. rühren, wobei die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt wird. Aufarbeitung kann säulenchromatographisch oder durch Kristallisation (Überschichten der Lösung mit Diethylether) erfolgen.

Ausbeute: 420 mg (0,55 mmol entsprechend 92%) orangerotes Öl (d.e.: 40%). Es kristallisiert ausschließlich das Überschussdiastereomer (R,S bzw. S,R).

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-D₆): 0,87* ppm, 0,92 ppm (2s, 18H, C(CH₃)₃), 2,32 ppm, 2,34 ppm, 2,37 ppm, 2,38 ppm (4s, 12H,

CH₃), 2,10 - 2,62 ppm (2m, 4H, CH₂), 4,27 ppm, 4,38 ppm (2d, ²J(H,P) = 33 Hz, 33 Hz, 2H, PCH), 4,49 ppm, 4,58 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 6,55 ppm, 6,57 ppm (2s, 10H, Re-Cp).

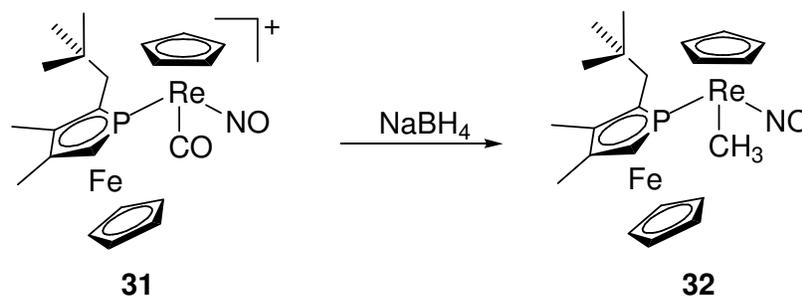
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, Aceton-D₆): 16,46 ppm, 16,61 ppm, 16,98 ppm, 17,06 ppm (4s, 4C, CH₃), 30,53 ppm, 30,62 ppm (2s, 6C, C(CH₃)₃), 42,50 ppm, 42,87 ppm (2d, ²J(P,C) = 11 Hz, 2C, PCCH₂), 71,24 ppm, 71,42 ppm (2d, J(P,C) = 65 Hz, 66 Hz, 4C, PC), 75,92 ppm, 76,44 ppm (2s, 10C, Fe-Cp), 87,92 ppm, 88,65 ppm (2d, ²J(P,C) = 17 Hz, 2C, PCCCH₃), 93,75 ppm, 94,11 ppm (2d, ²J(P,C) = 13 Hz, 14 Hz, 2C, PCCCH₃), 94,53 ppm (s, 10C, Re-Cp), 193,19 ppm, 193,50 ppm (2s, 2C, CO), (R-C(CH₃)₃ nicht sichtbar).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, Aceton-D₆): -54,98 ppm* (s), 55,16 ppm (s), (d.e. = 40%).

*Überschussdiastereomer *kursiv*.

FAB-MS: m/z: 612, 610 (100%, 64% [M⁺]).

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	37,84 %C	4,04 %H	2,01 %N
	Gefunden:	37,70 %C	4,00 %H	1,98 %N

5.4.14 Darstellung von $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{CH}_3)(2\text{-neo-pentyl-PFc})$ (32)

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 300 mg (0,4 mmol) $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(2\text{-neo-pentyl-PFc})][\text{BF}_4]$ in ca. 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur 50 mg (ca. 1,2 mmol) NaBH_4 hinzu gegeben. Die tiefrote Lösung verfärbt sich innerhalb von 10 min. zu einer hellroten Lösung. Um sicher zu gehen, dass vollständiger Umsatz stattgefunden hat, wird ca. 30 min. weitergerührt. Man filtriert, entfernt das Lösemittel im HV, nimmt in Hexan auf und filtriert erneut.

Nach Entfernen des Lösemittels erhält man 200 mg (0,33 mmol entsprechend 82%) rotes Pulver (d.e.: 40%). Aus Hexan konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Strukturanalyse geeignet waren. Es kristallisiert ausschließlich das Überschussdiastereomer.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 0,92* ppm, 1,00 ppm (2s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,60 ppm, 1,63 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 8$ Hz, 6H, Re-CH_3), 1,83 ppm, 1,88 ppm, 1,89 ppm, 1,91 ppm (4s, 12H, PFc-CH_3), 1,71 - 1,78 ppm, 1,87 - 1,95 ppm, 2,07 - 2,19 ppm, 2,58 - 2,71 ppm (4m, 4H, CH_2), 3,33 ppm, 3,72 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{HP}) = 29$ Hz, 28 Hz, 2H, PCH), 3,88 ppm, 4,12 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 4,77 ppm, 5,00 ppm (2s, 10H, Re-Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): 15,89 ppm, 16,04 ppm, 16,54 ppm, 16,63 ppm, 16,72 ppm, 16,76 ppm (6s, 6C, CH_3), 30,70 ppm, 30,95 ppm (2s, 6C, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 42,38 ppm, 42,44 ppm (2s, 2C, $\text{PC}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 73,66 ppm, 73,90 ppm (2s, 10C, Fe-Cp), 88,43 ppm, 88,52 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 2 \text{ Hz}$, 10C, Re-Cp), (phosphohylyl- α -C und β -C nicht eindeutig zu erkennen).

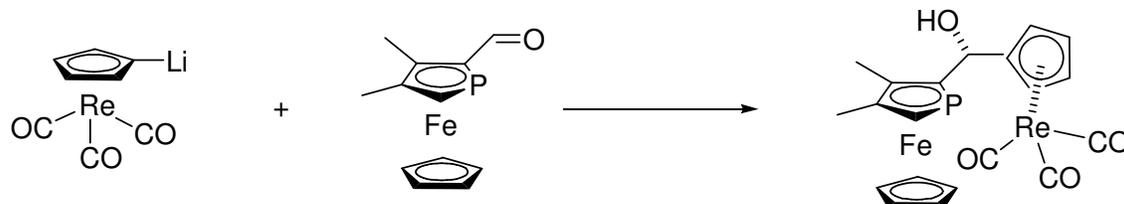
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): -32,31 ppm* (s), -11,33 ppm (s), (d.e.: 40%).

* Überschussdiastereomer *kursiv*

EI-MS (190°C): m/z: 599, 597 (1,6%, 1%, $[\text{M}^+]$) (Signale sehr deutlich, kein Rauschen erkennbar), 302 (87,7%, $[\text{npPFc}^+]$), 245 (100%, $[\text{npPFc-tert-Bu}]$).

FAB-MS: m/z: 599, 597 (19%, 11%, $[\text{M}^+]$), 584, 582 (7%, 5%, $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$), 302 (100%, $[\text{npPFc}^+]$), 245 (35%, $[\text{npPFc}^+-\text{tert-Butyl}]$).

5.4.15 Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpRe}(\text{CO})_3$



In einem 100 ml Schlenk Kolben werden 680 mg (2 mmol) $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ in 15 ml THF gelöst und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wird ein Gemisch aus 2,12 mmol *n*-Butyllithium (1,3 ml, 1,6 M in Hexan) und 0,37 ml TMEDA hinzu gegeben. Man lässt 30 min. bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ rühren und gibt 500 mg (2,2 mmol) 2-Formyl-PFc (gelöst in 10 ml

THF) dazu. Man lässt 30 min. bei ca. $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren und hydrolysiert dann mit 0,1 ml ges. $\text{NaHCO}_3(\text{aq})$.

Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und das Produkt an Al_2O_3 chromatographiert. Man eluiert zuerst mit Hexan / Ether 3:1 eine Vorfraktion und anschließend das Produkt mit Ether.

Das Produkt entsteht diastereomerenrein.

Ausbeute: 760 mg (1,3 mmol) entsprechend 60% gelbes Pulver.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): 2,00 ppm (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 2\text{ Hz}$, 1H, CHOH), 2,20 ppm, 2,21 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,83 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 37\text{ Hz}$, 1H, PCH), 4,25 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 4,95 ppm (dd, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 2\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 8\text{ Hz}$, 1H, CHOH), 5,16 ppm, 5,20 ppm, 5,40 ppm (m, 4H, Re-Cp).

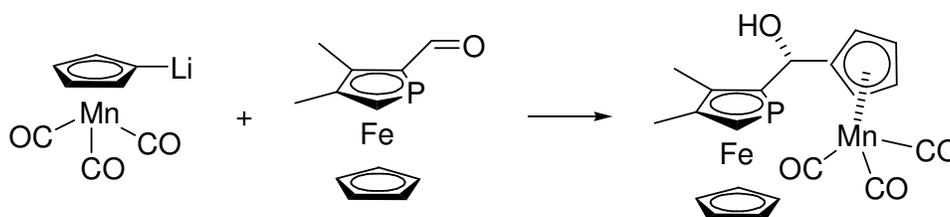
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): 14,25 ppm, 16,70 ppm (2s, 2C, CH_3), 67,08 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 14\text{ Hz}$, 1C, CHOH), 72,08 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 76,64 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 59\text{ Hz}$, 1C, PCH), 82,21 ppm, 83,11 ppm, 83,69 ppm, 84,50 ppm (4s, 4C, Re-Cp), 92,41 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 6\text{ Hz}$, 1C, PCCCH_3), 97,04 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 7\text{ Hz}$, 1C, PCCCH_3), 105,14 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 61\text{ Hz}$, 1C, PCR), 112,86 ppm (s, 1C, quart. C am subst. Re-Cp), 194,00 ppm (s, 3C, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): -86,58 ppm (s).

EI-MS (70 °C): m/z: 596, 594 (37%, 22%, [M⁺]), 568, 566 (26%, 19%, [M⁺-CO]), 430, 428 (100%, 61%, [M⁺-(CO)-OH-Cp-Fe]).

C,H,N-Analyse: Berechnet: 40,35 %C 3,05 %H
Gefunden: 40,21 %C 3,08 %H

5.4.16 Darstellung von PFc-CHOH-CpMn(CO)₃



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 400 mg (1,96 mmol) Cymantren in 15 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wird ein Gemisch aus 2,16 mmol *n*-Butyllithium (1,35 ml, 1,6 M in Hexan) und 0,37 ml TMEDA hinzu gegeben. Man lässt 30 min. bei -78 °C rühren und gibt 520 mg (2 mmol) 2-Formyl-PFc (gelöst in 10 ml THF) dazu. Man lässt 30 min. bei ca. -30 °C rühren und hydrolysiert dann mit 0,1 ml ges. NaHCO_{3(aq)}.

Nach Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 500 mg (1,08 mmol) entsprechend 55% diastereomerenreines gelbes Pulver.

Charakterisierung:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 2,02 ppm (d, ³J(H,H) = 3 Hz, 1H, OH), 2,21 ppm, 2,22 ppm (2s, 6H, CH₃), 3,83 ppm (d, ²J(H,P) = 37 Hz, 1H, PCH), 4,25 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 4,52 ppm, 4,61 ppm (2m, 2H, Mn-Cp-H), 4,74 ppm, 4,89 - 4,92 ppm (m, 2H, 2 Mn-Cp-H), 4,88 ppm (bs, 1H, CHOH).

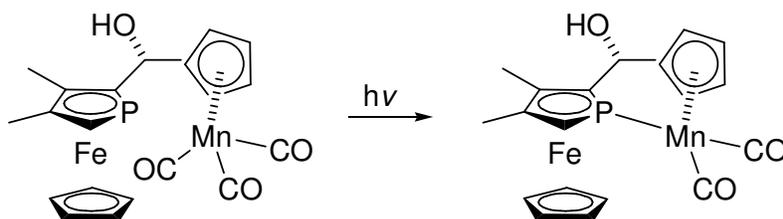
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): 14,30 ppm, 16,73 ppm (2s, 2C, CH_3), 66,78 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz, 1C, CHOH), 72,03 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 76,87 ppm (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 59$ Hz, 1C, PCH), 80,17 ppm, 81,39 ppm, 82,15 ppm, 82,79 ppm (4s, 4C, subst. Mn-Cp), 92,48 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 5$ Hz, 1C, PCCCH_3), 96,98 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz, 1C, PCCCH_3), 105,89 ppm (d, $\text{J}(\text{P},\text{C}) = 61$ Hz, 1C, PCR), 108,83 ppm (s, 1C, quart. C am subst. Mn-cp), CO nicht erkennbar.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, CDCl_3): -86,93 ppm (s).

EI-MS (120 °C): m/z: 464 (31%, $[\text{M}^+]$), 436 (3,4%, $[\text{M}^+-\text{CO}]$), 380 (19%, $[\text{M}^+-3\text{CO}]$), 362 (100%, $[\text{M}^+-3\text{CO}-\text{H}_2\text{O}]$).

C,H,N-Analyse: Berechnet: 51,76 %C 3,91 %H
Gefunden: 51,49 %C 3,83 %H

5.4.17 Darstellung von $\text{PFc-CHOH-CpMn}(\text{CO})_2$



In einer Bestrahlungsapparatur werden 1,25 g (2,7 mmol) $\text{PFc-CHOH-CpMn}(\text{CO})_3$ in 300 ml THF gelöst und bei 70 °C für 45 min. mit UV-Licht bestrahlt. Zur Reinigung wird an Aluminiumoxid chromatographiert. Man eluiert mit Hexan / Diethylether

5:1 eine Vorfraktion (PFC-Fulven **3**) und dann mit Hexan / Diethylether 1:1 oder Diethylether das Produkt.

Man erhält 520 mg (1,2 mmol, 44%) eines hellgelben Pulvers.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 1,49 ppm (d, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8$ Hz, 1H, CHOH), 2,13 ppm, 2,17 ppm (2s, 6H, CH_3), 3,57 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 32$ Hz, 1H, PCH), 4,28 ppm, 4,49 ppm, 4,59 ppm, 5,12 ppm (4m, 4H, subst. Mn-Cp), 4,40 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 4,78 ppm (dd, $^3\text{J}(\text{P,H}) = 14$ Hz, $^3\text{J}(\text{H,H}) = 8$ Hz, 1H, CHOH).

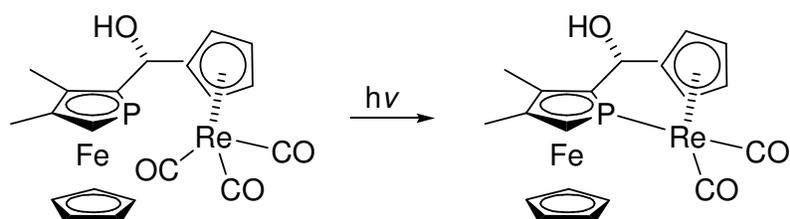
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): 12,91 ppm, 16,28 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 5$ Hz, 2C, CH_3), 62,85 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 28$ Hz, 1C, CHOH), 63,36 ppm (d, $^3\text{J}(\text{P,C}) = 5$ Hz, 1C, quart. C am Mn-Cp), 73,21 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 76,28 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 50$ Hz, 1C, PCH), 80,59 ppm, 81,84 ppm, 88,75 ppm, 90,33 ppm (4s, 4C, subst. Mn-Cp), 114,67 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 7$ Hz, 1C, PCCCH_3), 126,23 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 6$ Hz, 1C, PCCCH_3) (das quart. α -C sowie die Carbonyle sind nicht erkennbar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): 72,57 ppm (s).

EL-MS (70 °C): m/z: 436 (22%, $[\text{M}^+]$), 380 (25%, $[\text{M}^+ - 2(\text{CO})]$), 362 (100%, $[\text{M}^+ - 2(\text{CO}) - (\text{OH}) - \text{H}]$).

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	52,33 %C	4,16 %H
	Gefunden:	52,25 %C	4,09 %H

5.4.18 Darstellung von PFc-CHOH-CpRe(CO)₂

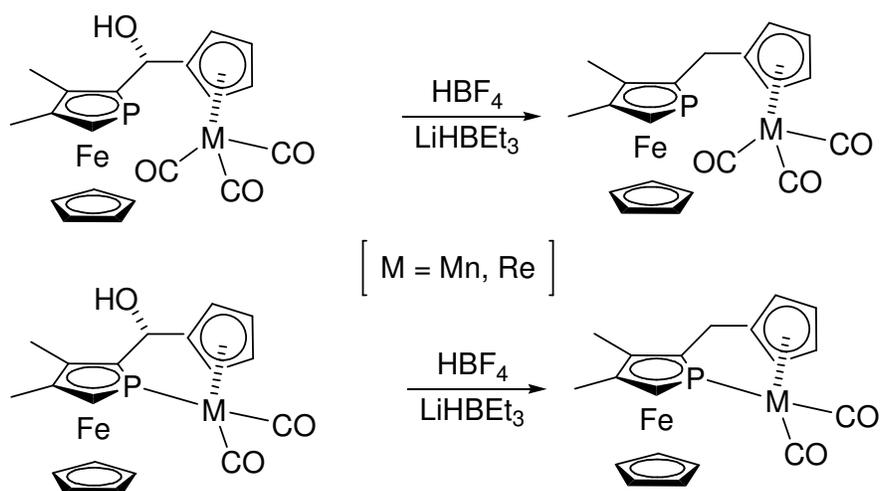


In einer Bestrahlungsapparatur werden 200 mg (0,33 mmol) PFc-CHOH-CpRe(CO)₃ in 300 ml THF gelöst und bei 70 °C für etwa 30 min. mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde nicht weiter aufgearbeitet und lediglich per in situ ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie untersucht. Eine Koordination des Phosphoratoms macht sich durch eine deutliche Tieffeldverschiebung im NMR sichtbar, so dass auf weitere Charakterisierung verzichtet wurde.

Charakterisierung:

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, THF): 8,15 ppm (s).

5.4.19 Darstellung von PFc-CH₂-CpM(CO)_x (M = Re, Mn; x = 2,3)

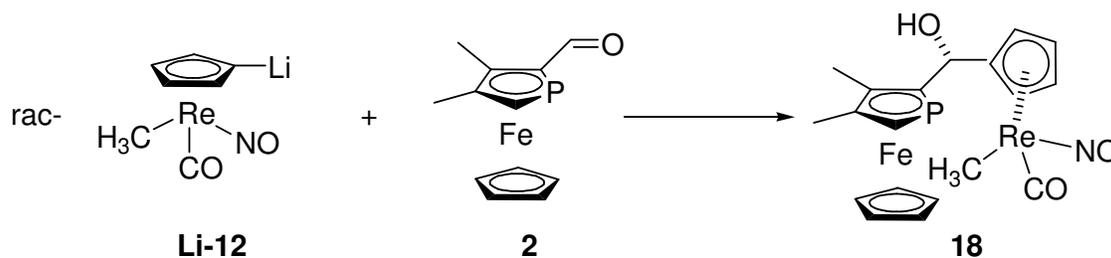


In einem 100 ml Schlenkkolben werden ca. 1,5 mmol des jeweiligen Alkohols in 60 ml CH₂Cl₂ gelöst. Man kühlt auf -78 °C ab und gibt ca. 10 mmol Säure (HBF₄·Et₂O oder CH₃SO₃H) tropfenweise hinzu und lässt 30 min. bei -78 °C rühren. Dann werden 0,2 ml Essigsäureanhydrid hinzu gegeben. Die Lösung wird für ca. 5-10 min. aus dem Kältebad genommen, bis sie etwa -15 °C erreicht. Es wird wieder auf -78 °C gekühlt. Anschließend werden 15 ml (15 mmol) LiEt₃BH (1 M in THF) hinzu gegeben und weitere 30 min. bei -78 °C gerührt. Der Kolben wird aus dem Kältebad genommen und man gibt ca. 1 ml 1N NaOH hinzu und lässt weitere 10 min. rühren.

Nach Chromatographie erhält man in ca. 70% Ausbeute das entsprechende Produkt.

Charakterisierung: Entspricht der Literatur.^[74]

5.4.20 Darstellung von PFc-CHOH-CpRe(NO)(CO)CH₃ (18)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 330 mg (1 mmol) CpRe(NO)(CO)CH₃ in 20 ml THF gelöst, auf -80 °C gekühlt und ein Gemisch aus 0,7 ml (1,12 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan) und 0,2 ml TMEDA langsam hinzu getropft. Nach 30 min. wird auf -24 °C erwärmt und 260 mg (1 mmol) 2-Formyl-PFc in 20 ml THF hinzu gegeben. Nach weiteren 30 min. wird auf 0 °C erwärmt und mit 0,3 ml ges. NaHCO_{3(aq)} hydrolysiert.

Das Produkt wird durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid gereinigt. Kristallisation erfolgte aus Chloroform.

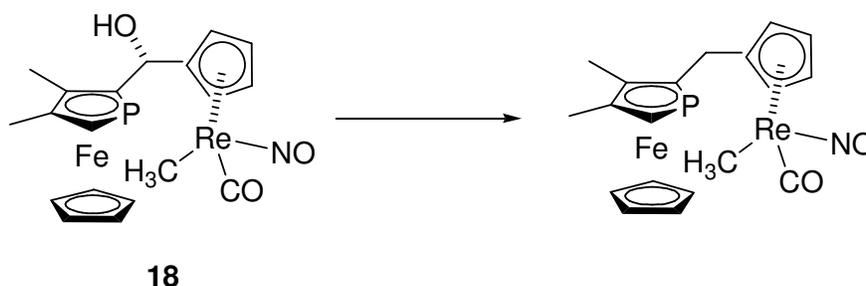
Ausbeute nach Chromatographie: 420 mg (0,7 mmol, 71%) orangerotes Pulver.

Die Bildung der OH-Gruppe erfolgte stereospezifisch, die beiden Diastereomere entstehen im Verhältnis 1:1.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3):	0,91 ppm, 0,92 ppm (2s, 6H, Re- CH_3), 2,02 ppm (s, 2H, OH), 2,21 ppm (4s, 12H, CH_3), 3,84 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 36$ Hz, 2H, PCH), 4,26 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 5,01 ppm, 5,06 ppm (2bs, 2H, CHOH), 5,23 ppm, 5,31 ppm, 5,32 ppm, 5,35 ppm, 5,45 ppm, 5,50 ppm, 5,56 ppm, 5,64 ppm (8m, 8H, Re-Cp).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3):	14,17 ppm, 14,20 ppm, 16,65 ppm (3s, 6C, CH_3), 67,3 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 14$ Hz, 2C, CHOH), 72,03 ppm (s, 10C, Fe-Cp), 76,60 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 59$ Hz, 2C, PCH), 88,92 ppm, 89,13 ppm, 89,92 ppm, 90,46 ppm, 90,83 ppm, 91,06 ppm, 91,62 ppm, 91,88 ppm (8s, 8C, Re-Cp), 92,39 ppm, 96,97 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{P,C}) = 7$ Hz, 4C, CCH_3), 105,55 ppm (d, $\text{J}(\text{P,C}) = 61$ Hz, 2C, $\text{PCCH}(\text{OH})$), 116,35 ppm, 116,52 ppm (2s, 2C, subst. C am Re-Cp), 211,59 ppm (s, 2C, CO).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3):	-86,51 ppm (s), -86,72 ppm (s).
EI-MS (70 °C):	m/z: 585, 583 (10%, 6%, $[\text{M}^+]$), 570, 568 (100%, 58%, $[\text{M}^+-\text{CH}_3]$), 557, 555 (89%, 50%, $[\text{M}^+-\text{CO}]$).
C,H,N-Analyse:	Berechnet: 39,05 %C 3,62 %H 2,40 %N
	Gefunden: 39,00 %C 3,79 %H 2,29 %N

5.4.21 Darstellung von PFc-CH₂-CpRe(NO)(CO)CH₃



In einem 100 ml Schlenkcolben werden 1,0 g (7,5 mmol) AlCl₃ und 140 mg (3,7 mmol) LiAlH₄ in 50 ml Diethylether vorgelegt und 580 mg (1 mmol) PFc-CHOH-CpRe(NO)(CO)CH₃ in 20 ml Diethylether langsam hinzu gegeben. Es wird 40 min. zum Sieden erhitzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 400 mg (0,7 mmol, 66%) orangefarbenes Pulver.

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): 1,17 ppm, 1,18 ppm (2s, 6H, Re-CH₃), 1,75 ppm, 1,79 ppm, 1,84 ppm (3s, 12H, CH₃), 2,76 – 2,88 ppm (m, 4H, CH₂), 3,50 ppm (d, ²J(H,P) = 36 Hz, 2H, PCH), 3,81 ppm (s, 10H, Fe-Cp), 4,49 – 4,84 ppm (3m, 8H, Re-Cp).

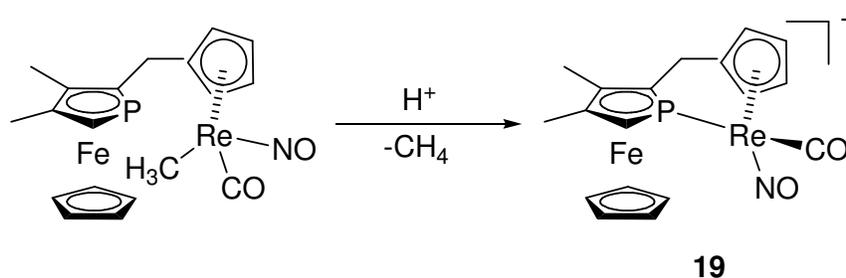
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 1,4 ppm (s, 2C, Re-CH₃), 13,7 ppm, 16,7 ppm (2s, 4C, CH₃), 72,3 ppm (s, 10C, Cp), 76,4 ppm (d, ¹J(P,C) = 60 Hz, 2C, PCH), 89,7 ppm, 89,8 ppm, 90,3 ppm, 90,6 ppm, 90,7 ppm, 92,7 ppm, 96,0 ppm (7bs, 8C, CH (Re-Cp)), 90,9 ppm, 91,6 ppm (2d, ²J(P,C) = 3 Hz, 2 Hz, 4C, PCCCH₃), 97,8 ppm (d, ¹J(P,C) = 59 Hz, 2C, PCR), 114,4 ppm (2s, 2C, subst. Re-Cp), 213,2 ppm, 213,4 ppm (2s, 2C, CO).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C_6D_6): -76,81 ppm (s), -76,76 ppm (s), (d.e. = 0%).

EI-MS (70 °C): m/z: 569, 567 (24%, 17%, $[\text{M}^+]$).

C,H,N-Analyse:	Berechnet:	40,15 %C	3,72 %H	2,46 %N
	Gefunden:	41,48 %C	3,88 %H	2,18 %N

5.4.22 Darstellung von $[\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})][\text{BF}_4]$ (19)



In einem 100 ml Schlenkkolben werden 210 mg (0,38 mmol) $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Raumtemperatur 50 μl (0,37 mmol) 54%ige $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hinzuge tropft. Das Lösemittel wird im Hochvakuum entfernt und man erhält ein rotes Öl oder einen roten Feststoff, den man zur Aufreinigung mit Hexan wäscht. Das Produkt ist danach allerdings nicht analytisch rein, weshalb eine exakte Ausbeute nicht bestimmt werden kann. Anhand der NMR-Spektren kann auf eine Reinausbeute von etwa 30 – 40% geschlossen werden.

Nimmt man das Produkt in Methylenchlorid auf und überschichtet mit Diethylether, kann man einige Kristalle erhalten, jedoch ist die Kristallisation als Aufreinigung nicht geeignet, da nur wenige Kristalle entstehen. Die Kristalle sind allerdings geeignet für eine Kristallstrukturanalyse.

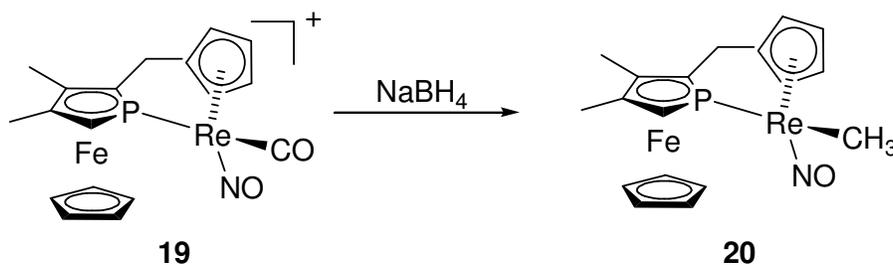
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton- D_6): 2,30 ppm, 2,31 ppm (2s, 12H, CH_3), 2,80 – 3,60 ppm (m, 4H, CH_2), 4,11 ppm, 4,68 ppm (2d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 33$ Hz, 2H, PCH), 4,58 ppm, 4,67 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 5,52 – 7,08 ppm (8m, 8H, Re-Cp).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -32,42 ppm (s), -40,51 ppm (s), (d.e. = 0%).

FAB-MS: m/z: 554, 552 (6%, 4%, $[\text{M}^+]$). Edukt nicht zu beobachten.

5.4.23 Darstellung von $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})\text{CH}_3$ (**20**)



In einen 100 ml Schlenkkolben werden 210 mg (0,3 mmol) $[\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})]\text{BF}_4$ und 20 ml THF gegeben. Man gibt einen Überschuss von 40 mg (1 mmol) NaBH_4 hinzu und lässt 40 min. rühren. Nach Filtration und Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 140 mg (0,26 mmol, 86%) eines orangefarbenen Pulvers.

Charakterisierung:

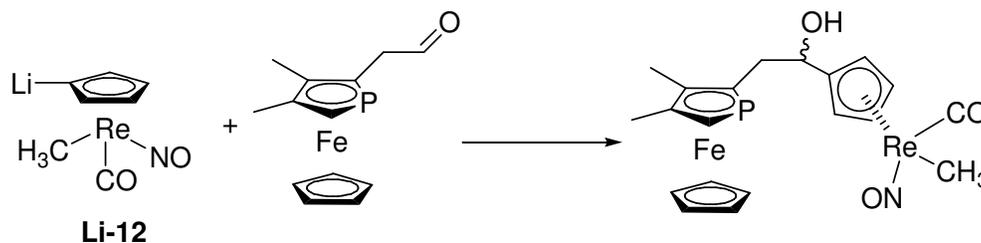
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 1,61 ppm (s, 3H, CH_3), 1,68 ppm (s, 6H, CH_3), 1,70 ppm (s, 3H, CH_3), 1,94 ppm, 2,06 ppm (2d, $^3\text{J}(\text{H,P}) = 7$ Hz, 8 Hz, 6H, Re- CH_3), 2,02

ppm, 2,17 ppm, 2,23 ppm, 2,31 ppm (4m, 4H, CH₂), 2,79 ppm (d, $^2J(\text{H,P}) = 33$ Hz, 1H, PCH), 3,07 ppm (d, $^2J(\text{H,P}) = 33$ Hz, 1H, PCH), 3,92 ppm, 3,95 ppm (2s, 10H, Cp), 4,26 - 4,29 ppm, 4,60 - 4,64 ppm, 4,87 - 4,93 ppm, 5,02 - 5,05 ppm, 5,13 - 5,18 ppm (5m, 8H, Re-Cp).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): 13,13 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 5$ Hz, 1C, CH₃), 13,33 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz, 1C, CH₃), 15,36 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 4$ Hz, 1C, CH₃), 15,47 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 6$ Hz, 1C, CH₃), 24,50 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 16$ Hz, 1C, Re-CH₃), 24,68 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 15$ Hz, 1C, Re-CH₃), 72,53 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 73,92 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 81,82 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 88$ Hz, 1C PCH), 81,87 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 82$ Hz, 1C, PCR), 86,24 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 37$ Hz, 1C, PCC), 86,29 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 38$ Hz, 1C, PCC), 89,69 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 41$ Hz, 1C, PCC), 89,76 ppm (d, $^2J(\text{P,C}) = 40$ Hz, 1C, PCC), 79,99 ppm, 81,46 ppm, 81,50 ppm, 82,12 ppm, 82,18 ppm, 84,86 ppm, 86,42 ppm, 87,32 ppm, 88,47 ppm, 95,68 ppm (10s, 10C, Re-Cp), 127,70 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz, 1C, PCCCH₂), 129,18 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 10$ Hz, 1C, PCCCH₂).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, C₆D₆): -6,53 ppm (s), -16,83 ppm (s).

EI-MS (70 °C): m/z: 541, 539 (100%, 65%, [M⁺]).

5.4.24 Darstellung von PFC-CH₂-CHOH-CpRe(CO)(NO)CH₃

In einem 100 ml Schlenkkolben werden 330 mg (1 mmol) CpRe(NO)(CO)CH₃ in 30 ml THF gelöst. Bei -80 °C werden 0,7 ml (1,1 mmol) *n*-Butyllithium (1,6 M in Hexan) und 0,2 ml TMEDA hinzu getropft. Man lässt 30 min. rühren. Das Reaktionsgemisch wird auf -24 °C erwärmt und man gibt 270 mg (1 mmol) PFC-Acetaldehyd, gelöst in 20 ml THF, hinzu. Es wird für 30 min. gerührt und anschließend auf 0 °C erwärmt. Nun wird mit 0,3 ml gesättigter NaHCO_{3(aq)} hydrolysiert. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 360 mg (0,6 mmol, 60%) orangefarbenes Pulver. Es entstehen wahrscheinlich alle 4 möglichen Diastereomere, jedoch sind scheinbar 2 davon jeweils in den NMR-Spektren isochron. Diese sind im Verhältnis 1:1 entstanden. Die OH-Gruppe wird stereochemisch unspezifisch gebildet, da sich der NMR-Signalsatz nach deren Reduktion halbiert.

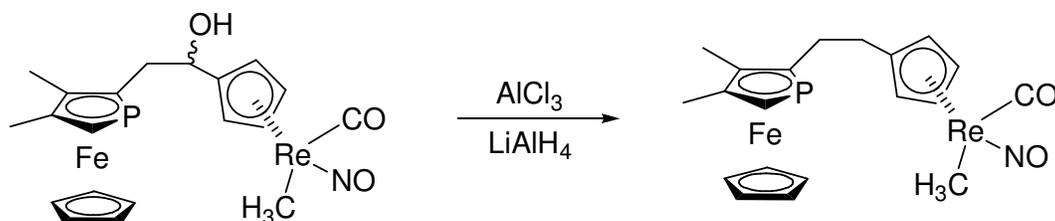
Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,92 ppm (s, 6H, Re-CH₃), 2,06 ppm, 2,16 ppm, 2,18 ppm, 2,20 ppm (4s, 12H, CH₃), 2,47 - 2,40 ppm (m, 6H, CH₂, CHOH), 3,73 ppm, 3,76 ppm (2d, ²J(H,P) = 36 Hz, 2H PCH), 4,10 ppm, 4,11 ppm (2s, 10H, Fe-Cp), 4,29 - 4,40 ppm (m, 2H, CHOH), 5,29 - 5,70 ppm (m, 8H, Re-Cp).

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, CDCl₃): -76,05 ppm (s), -74,74 ppm (s).

EI-MS (200 °C): m/z: 584, 582 (45%, 32%, [M⁺-CH₃]), 571, 569 (19%, 13%, [M⁺-CO]), 254 (100%, [PFc-CH₂⁺]).

5.4.25 Darstellung von PFc-CH₂-CH₂-CpRe(CO)(NO)CH₃



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 270 mg (2 mmol) Aluminiumchlorid und 35 mg (1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Diethylether vorgelegt. Man gibt 200 mg (0,35 mmol) PFc-CH₂CHOH-CpRe(NO)(CO)CH₃ gelöst in 20 ml Diethylether hinzu. Es wird für 40 min. unter Rückfluss gekocht. Nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie an Aluminiumoxid erhält man 130 mg (0,23 mmol, 65%) eines orangefarbenen Pulvers.

Die NMR-Spektren weisen einen einfachen Signalsatz für beide Diastereomere auf.

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 0,93 ppm (s, 3H, Re-CH₃), 2,15 ppm, 2,24 ppm (2s, 6H, CH₃), 2,19 - 2,55 ppm (m, 4H, C₂H₄), 3,73 ppm (d, ²J(H,P) = 36 Hz, 1H, PCH), 4,14 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 5,21 - 5,46 ppm (m, 4H, Re-Cp).

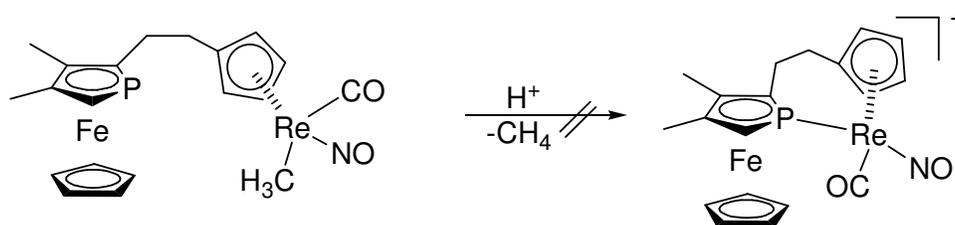
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 13,64 ppm, 14,08 ppm, 16,98 ppm (3s, 3C, CH₃), 30,58 ppm (d, ³J(P,C) = 6 Hz, 1C, PCCH₂CH₂), 32,39 ppm (d, ²J(P,C) = 19 Hz,

1C, PCCH_2), 72,03 ppm (s, 5C, Fe-Cp), 75,49 (d, $J(\text{P,C}) = 58$ Hz, 1C, PCH), 89,57 ppm, 90,89 ppm (2d, ${}^2J(\text{P,C}) = 13$ Hz, 17 Hz, 2C, PCCH_3), 89,56 ppm, 89,82 ppm, 90,53 ppm, 90,82 ppm (4s, 4C, Re-Cp), 114,51 ppm (s, 1C, quart. C am Re-Cp), CO und PCR nicht eindeutig erkennbar.

${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): -76,62 ppm (s).

EI-MS (170 °C): m/z: 568, 566 (63%, 50%, $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$), 555, 553 (37%, 23%, $[\text{M}^+ - \text{CO}]$), 540, 538 (100%, 76%, $[\text{M}^+ - \text{CO} - \text{CH}_3]$).

5.4.26 Umsetzung von $\text{PFc-C}_2\text{H}_4\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

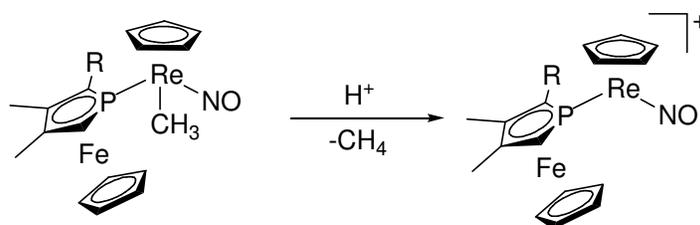


Reaktionsbedingungen:

- a) In einem 50 ml Schlenkkolben werden 60 mg (0,1 mmol) $\text{PFc-C}_2\text{H}_4\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{CH}_3$ in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Bei -80 °C wird 0,1 mmol $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hinzu gegeben. Die Farbänderung von orangerot zu dunkel deutet zunächst auf eine erfolgreiche Protonierung hin. Bei genauerer Betrachtung stellt sich die Farbe eher als braun dar. Das NMR-Spektrum zeigt lediglich sehr breite Signale, deren Zuordnung nicht möglich ist. Auch im EI sowie im FAB-MS waren keine Peaks zu erkennen, die auf einen Erfolg des Versuches hindeuteten. Das Produkt hat sich offenbar zersetzt.

- b) Man führt die gleiche Reaktion in Gegenwart einiger Vol-% Chlorbenzol durch. Es zeigte sich allerdings das gleiche Ergebnis.
- c) Man führt die Reaktion wie bei a) oder b) durch und setzt einige ml THF hinzu. Die Farbe blieb auch nach der Protonierung rot. Ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung zeigte einen Peak bei -75 ppm, was eindeutig zeigt, dass keine Koordination des Phosphoratoms stattgefunden hat. Dass es sich um Edukt handelt, ist unwahrscheinlich, da eine Farbänderung eingetreten ist, und es nicht plausibel erscheint, dass die Anwesenheit von THF eine Protonierung der Methylgruppe verhindert. Vielmehr ist wohl der THF-Komplex $[\text{PFc-C}_2\text{H}_4\text{-CpRe}(\text{NO})(\text{CO})\text{THF}]^+$ entstanden. Erwärmt man diesen auf 80 °C, tritt Zersetzung ein. Eine Koordination des Phosphoratoms an das Rheniumatom konnte nicht erreicht werden.

5.4.27 Messungen der thermischen Stabilität der Lewis-Säuren



Es werden je 20 bis 50 mg der neutralen Komplexe

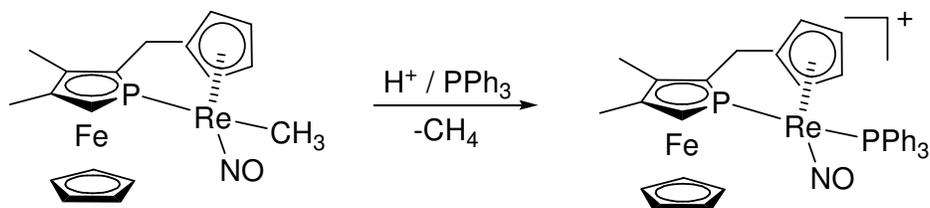
- $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})\text{CH}_3$
- $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PFc})\text{CH}_3$
- $\text{CpRe}(\text{NO})(2\text{-Ph-PFc})\text{CH}_3$
- $\text{CpRe}(\text{NO})(2\text{-Bn-PFc})\text{CH}_3$
- $\text{CpRe}(\text{NO})(2\text{-neo-pentyl-PFc})\text{CH}_3$

in einem NMR-Röhrchen in Methylenchlorid gelöst, auf -80 °C gekühlt und mit einem Überschuss etherischer Tetrafluoroborsäure versetzt. Die NMR-Röhrchen werden unter Kühlung bei 80 °C zum Messgerät transportiert und nach kurzem Luftkontakt (etwa 5 - 10 s.) in den auf -70 °C vor gekühlten Probenraum gebracht. Es wird jeweils eine 10 min. dauernde Messung durchgeführt, um 10 K erwärmt und 20

min. gewartet. Es wird also alle 30 min. um 10 K erwärmt. Gemessen wird von -70 °C bis RT.

Die Ergebnisse sind in 3.3.1 näher besprochen worden.

5.4.28 Darstellung von $[\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe(NO)PPh}_3][\text{BF}_4]$ (21)



In einem 50 ml Schlenk Kolben werden 250 mg (0,5 mmol) $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe(NO)CH}_3$ und ein Überschuss Triphenylphosphan in 10 ml Methylenchlorid gelöst und auf -20 °C gekühlt. Man gibt 0,7 mmol $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hinzu und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt auf eine ca. 3 – 7 %ige Ausbeute schließen. Nach Chromatographie an Silica erhält man immer noch kein reines Produkt, weshalb die Ausbeute nicht bestimmt werden konnte. Für ein ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Substanz zu unrein und die Ausbeute zu gering. Das Produkt wurde daher ausschließlich durch ^1H -NMR, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR und FAB-MS charakterisiert. Im NMR wird nur ein Diastereomer beobachtet. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

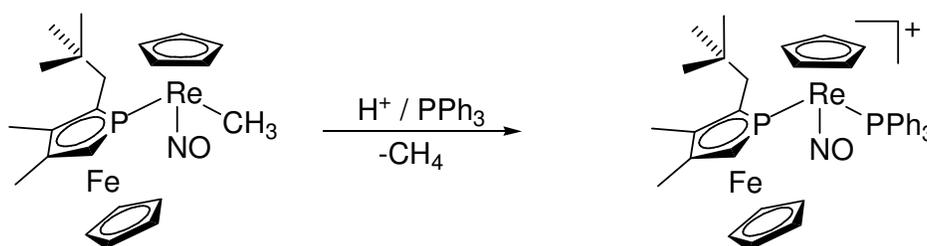
Charakterisierung:

^1H -NMR (200 MHz, Aceton- D_6): 2,17 ppm, 2,25 ppm (2s, 6H, CH_3), 2,20 ppm – 2,40 ppm (m, 2H, CH_2), 2,86 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H,P}) = 32$ Hz, 1H, PCH), 4,61 ppm (s, 5H, Cp), 5,96 – 6,65 ppm (3m, 4H, Re-Cp), 7,47 – 8,11 ppm (m, 15H, PPh_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -24,45 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,P}) = 17$ Hz, 1P, PFC), 18,68 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P,P}) = 17$ Hz, 1P, PPh_3).

FAB-MS: m/z: 788, 786 (12%, 8%, [M⁺]), 262 (100%, [PPh₃⁺])
(alle anderen Peaks > 307 sind < 5% Intensität).

5.4.29 Darstellung von [CpRe(NO)(PPh₃)(2-*neo*-pentyl-PFc)][BF₄] (35)



In einem 50 ml Schlenkcolben werden 250 mg (0,5 mmol) CpRe(NO)(2-*neo*-pentyl-PFc)CH₃ und ein Überschuss Triphenylphosphan in 10 ml Methylenchlorid gelöst und auf -20 °C gekühlt. Man gibt 0,7 mmol HBF₄*Et₂O hinzu und lässt unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum lässt auf eine ca. 10 -15 %ige Ausbeute schließen. Nach Chromatographie an Silica erhält man immer noch kein reines Produkt, weshalb die genaue Ausbeute nicht bestimmt werden konnte. Für ein ¹³C-NMR-Spektrum ist die Substanz zu unrein und die Ausbeute zu gering. Das Produkt wurde daher ausschließlich durch ¹H-NMR, ³¹P{¹H}-NMR und FAB-MS charakterisiert. Am Verhältnis der Diastereomere zueinander (d.e. = 40%) hat sich nichts geändert. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

Charakterisierung:

Überschussdiastereomer:

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-D₆): 0,96 ppm (s, 9H, *tert*-Butyl), 2,18 ppm, 2,30 ppm (2s, 6H, CH₃), 2,18 - 2,49 ppm (m, 2H, CH₂), 3,53 ppm (d, ²J(H,P) = 31 Hz, 1H, PCH), 3,87 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 5,71 ppm (s, 5H, Re-Cp), 7,12 - 7,78 ppm (m, 15H, PPh₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -32,64 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 20$ Hz, 1P, PFc), 12,43 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 20$ Hz, 1P, PPh_3).

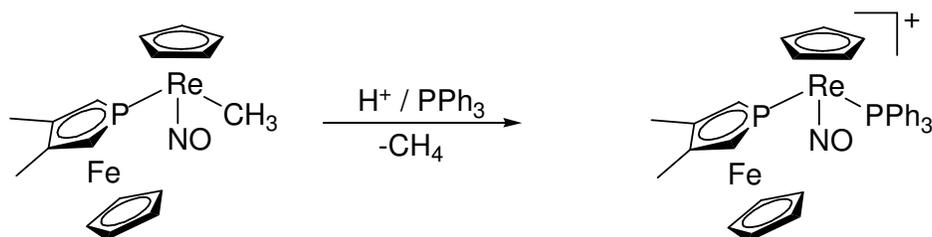
Unterschussdiastereomer:

^1H -NMR (200 MHz, Aceton- D_6): 0,98 ppm (s, 9H, *tert*-Butyl), 2,39 ppm, 2,65 ppm (2s, 6H, CH_3), 2,18 - 2,49 ppm (m, 2H, CH_2), 3,53 ppm (d, $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 31$ Hz, 1H, PCH), 4,43 ppm (s, 5H, Fe-Cp), 5,61 ppm (s, 5H, Re-Cp), 7,12 - 7,78 ppm (m, 15H, PPh_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -51,02 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 17$ Hz, 1P, PFc), 14,16 ppm (d, $^2\text{J}(\text{P},\text{P}) = 17$ Hz, 1P, PPh_3).

FAB-MS: m/z: 847, 845 (27%, 17%, $[\text{M}^+]$).

5.4.30 Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)\text{PFc}][\text{BF}_4]$ (33)



In einem 50 ml Schlenkkolben werden 300 mg (0,5 mmol) $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PFc})\text{CH}_3$ und 1 g (4 mmol) PPh_3 in 20 ml Methylenchlorid gelöst und auf -20 °C gekühlt. Man gibt 2 mmol $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ hinzu und lässt einige Minuten rühren.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lässt auf eine sehr geringe Ausbeute von etwa 2 - 5 % schließen. Die Substanzmenge war zu gering für eine säulenchromatographische Reinigung. Kristallisationsversuche schlugen fehl.

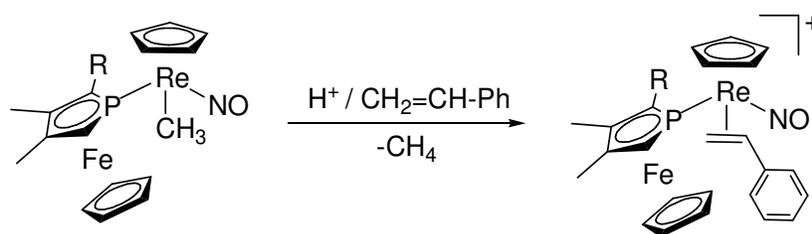
Die Substanz wurde somit ausschließlich durch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert. Das Spektrum weist zwei Signale im Verhältnis 1:1 auf, die mit 20 Hz

eine Kopplung der erwarteten Größe zeigen. Auch die chemische Verschiebung spricht für einen kationischen Komplex. Im ^1H -NMR-Spektrum sind alle Signale, die man erwarten würde enthalten. Da es aber starke Verunreinigungen zeigt, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich.

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, Aceton- D_6): -53,66 ppm (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 19$ Hz, 1P, PFc), 15,17 ppm (d, $^2J(\text{P},\text{P}) = 19$ Hz, 1P, PPh_3).

5.4.31 Umsetzung der neutralen Vorläuferkomplexe mit HBF_4 und Styrol



Reaktionsbedingungen:

Bei -20 °C wurden folgende Vorläuferkomplexe umgesetzt:

- $\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PFc})\text{CH}_3$
- $\text{CpRe}(\text{NO})(2\text{-neo-pentyl-PFc})\text{CH}_3$
- $\text{PFc-CH}_2\text{-CpRe}(\text{NO})\text{CH}_3$

- Man löst 0,3 mmol des Vorläuferkomplexes und einen großen Überschuss (10 mmol) Styrol in 10 ml CH_2Cl_2 und gibt 1 mmol etherische HBF_4 hinzu.
- Man löst 0,3 mmol des Vorläuferkomplexes in 10 ml CH_2Cl_2 , gibt 1 mmol etherische HBF_4 hinzu und gibt nach etwa 10 min. 10 mmol Styrol hinzu.

In beiden Fällen sieht man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei a) und b) die Signale der freien 16-VE-Lewis-Säuren. Bei Erwärmen verhalten sich die Lösungen genau wie ihre Lewis-Säuren. Es wird also kein Styrolkomplex gebildet. Im Falle von c) erfolgt Zersetzung innerhalb weniger Minuten.

5.5 Kristallographische Daten

	Verbindung 32a	
Internal identification code	opus512	
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₁ Fe N O P Re	
Formula weight	598.50	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.9400(7) Å	α = 90°.
	b = 13.4815(7) Å	β = 90.124(8)°.
	c = 17.0033(11) Å	γ = 90°.
Volume	2278.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.745 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.026 mm ⁻¹	
F(000)	1176	
Crystal size	0.61 × 0.52 × 36 mm ³	
Theta range for data collection	2.37 to 25.00°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	18521	
Independent reflections	4001 [R(int) = 0.0921]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4001 / 0 / 250	
Goodness-of-fit on F ²	0.987	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0378, wR2 = 0.0889	
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0900	
Largest diff. peak and hole	1.965 and -1.197 e.Å ⁻³	

	Verbindung 19	
Internal identification code	opus560	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ B F ₄ Fe N O ₂ P Re	
Formula weight	640.16	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.3279(6) Å	α = 90°.
	b = 8.5036(5) Å	β = 94.680(8)°.
	c = 24.516(17) Å	γ = 90°.
Volume	1938.2(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.194 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.123 mm ⁻¹	
F(000)	1224	
Crystal size	0.50 x 0.31 x 0.26 mm ³	
Theta range for data collection	2.28 to 25.00°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	24375	
Independent reflections	3405 [R(int) = 0.0788]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3405 / 8 / 264	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0281, wR2 = 0.0699	
R indices (all data)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0708	
Largest diff. peak and hole	1.200 and -0.626 e.Å ⁻³	

	Verbindung 31a	
Internal identification code	opus561	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ B F ₄ Fe N O ₂ P Re	
Formula weight	698.28	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 8.5505(6) Å	α = 90°.
	b = 11.3002(6) Å	β = 91.762(9)°.
	c = 25.2887(18) Å	γ = 90°.
Volume	2442.3(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.899 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.661 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Crystal size	0.22 × 0.19 × 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.97 to 25.00°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	31196	
Independent reflections	4292 [R(int) = 0.0654]	
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4292 / 0 / 303	
Goodness-of-fit on F ²	0.999	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0279, wR2 = 0.0618	
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0627	
Largest diff. peak and hole	1.343 and -0.454 e.Å ⁻³	

	Verbindung 25	
Internal identification code	opus510	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ F ₃ Fe N O ₅ P Re S	
Formula weight	690.41	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 14.8818(15) Å	α = 90°.
	b = 8.8218(9) Å	β = 94.182(15)°.
	c = 16.6650(16) Å	γ = 90°.
Volume	2182.0(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.102 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.432 mm ⁻¹	
F(000)	1328	
Crystal size	0.60 × 0.58 × 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.45 to 24.99°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	20026	
Independent reflections	3855 [R(int) = 0.1434]	
Completeness to theta = 24.99°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3855 / 12 / 282	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1634	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1670	
Largest diff. peak and hole	3.225 and -2.057 e.Å ⁻³	

	Verbindung 18	
Internal identification code	opus350	
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₁ Fe N O ₃ P Re	
Formula weight	584.39	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 10.0981(10) Å	α = 90°.
	b = 9.123(9) Å	β = 97.093(13)°.
	c = 21.5990(19) Å	γ = 90°.
Volume	1975(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.966 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.958 mm ⁻¹	
F(000)	1128	
Crystal size	0.11 × 0.10 × 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.90 to 25.00°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	24894	
Independent reflections	3449 [R(int) = 0.0716]	
Completeness to theta = 25.00°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3449 / 38 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0696	
R indices (all data)	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0714	
Largest diff. peak and hole	1.037 and -1.220 e.Å ⁻³	

	Verbindung 27	
Internal identification code	opus601	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ B F ₄ Fe N O ₂ P Re	
Formula weight	704.25	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 12.970(3) Å	α = 90°.
	b = 10.050(2) Å	β = 105.30(3)°.
	c = 19.220(4) Å	γ = 90°.
Volume	2416.5(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.936 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.723 mm ⁻¹	
F(000)	1360	
Crystal size	0.58 x 0.46 x 0.38 mm ³	
Theta range for data collection	2.19 to 25.00°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -11 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	20971	
Independent reflections	4170 [R(int) = 0.0766]	
Completeness to theta = 25.00°	98.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4170 / 8 / 307	
Goodness-of-fit on F ²	0.974	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1032	
R indices (all data)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1048	
Largest diff. peak and hole	1.722 and -0.638 e.Å ⁻³	

	Verbindung 24	
Internal identification code	opus669	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₈ Fe O ₂ P Re	
Formula weight	539.34	
Temperature	291(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.1465(14) Å	α = 101.13(3)°.
	b = 9.897(2) Å	β = 101.49(3)°.
	c = 12.950(3) Å	γ = 100.14(3)°.
Volume	858.5(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.086 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.986 mm ⁻¹	
F(000)	516	
Crystal size	0.39 x 0.34 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.15 to 25.00°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -11<=k<=11, -15<=l<=15	
Reflections collected	11568	
Independent reflections	2986 [R(int) = 0.0477]	
Completeness to theta = 25.00°	98.5 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2986 / 0 / 210	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0627	
R indices (all data)	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0632	
Largest diff. peak and hole	1.625 and -0.408 e.Å ⁻³	

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Waluk, H. P. Klein, A. J. Ashe, J. Michl, *Organometallics* **1989**, *8*, 2804-2808.
- [2] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 15-20.
- [3] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 853-860.
- [4] C. Ganter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *24*, 3541-3548.
- [5] F. Mathey, *Chem. Rev.* **1988**, 429-453.
- [6] G. deLauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *3*, 994-1000.
- [7] G. deLauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 683-689.
- [8] P. Lemoine, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *3*, 61-69.
- [9] E. Roan, A. M. Leiva, M. A. Casasempere, C. Charrier, F. Mathey, M. T. Garland, J.-W. Le Marouille, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 323-332.
- [10] R. M. G. Roberts, J. Silver, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *118*, 135-140.
- [11] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3537-3538.
- [12] E. H. Braye, W. Hübel, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 1250.
- [13] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3163-3164.
- [14] C. Charier, H. Bonnard, G. deLauzon, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6871-6877.
- [15] A. Breque, F. Mathey, P. Savignac, *Synthesis* **1981**, *12*, 983-985.
- [16] F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 15-20.
- [17] F. Mathey, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2395-2400.
- [18] J. Bitta, S. Fassbender, G. Reiss, C. Ganter, *Organometallics* **2006**, *25*, 2394-2397.
- [19] H. Dömkes, **2006**, Unveröffentlichte Arbeit.
- [20] R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 53-59.
- [21] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2567-2573.

- [22] D. Carmichael, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1167-1168.
- [23] C. Burney, D. Carmichael, K. Forissier, J. C. Green, F. Mathey, L. Ricard, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5381-5390.
- [24] F.-G. Fontaine, K. A. Tupper, T. D. Tilley, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4595-4600.
- [25] R. E. Von Haken Spence, X. Gao, L. Koch; S. J. Brown, D.-G. Harrison, Q. Wang, *PCT Int. Appl.* **1998**, 44 pp.
- [26] F. Nief, L. Ricard, *Organometallics* **2001**, *20*, 3884-3890.
- [27] K. Forissier, L. Ricard, D. Carmichael, F. Mathey, *Organometallics* **2000**, *19*, 954-956.
- [28] G. E. Herberich, B. Ganter, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 100-103.
- [29] G. deLauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *3*, 994-1000.
- [30] G. deLauzon, B. Deschamps, F. Mathey, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 683-689.
- [31] L. Brassat, Dissertation, RWTH Aachen **1997**.
- [32] L. Brassat, B. Ganter, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2148-2153.
- [33] C. Ganter, L. Brassat, B. Ganter, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 2607-2611.
- [34] R. Shintani, G. C. Fu, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3699-3702.
- [35] D. Carmichael, J. Klankermeyer, L. Richard, N. Seeboth, *Chem. Commun.* **2004**, 1144-1145.
- [36] R. Loschen, C. Loschen, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *4*, 553-561.
- [37] X. Sava, N. Mézailles, N. Maigrot, F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Organometallics* **1999**, *18*, 4205-4215.
- [38] C. E. Garrett, G. Fu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4534-4535.
- [39] C. Ganter, C. Ginsböckel, B. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1163-1168.
- [40] K. Tanaka, S. Qiao, M. Tobisu, M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9870-9871.
- [41] L. Weber, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 583-592.
- [42] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Organometallics* **2001**, *20*, 3913-3917.
- [43] R. Shintani, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10778-10779
- [44] C. Ganter, L. Brassat, C. Ginsböckel, B. Ganter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2862-2867.
- [45] P. Le Floch, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 627-681.
- [46] C. Ganter, C. Kaulen, U. Englert, *Organometallics* **1999**, *18*, 5444-5446.
- [47] C. Kaulen, C. Pala, C. Hu, C. Ganter, *Organometallics* **2001**, *20*, 1614-1619.

- [48] W. Ahlers, T. Mackewitz, M. Roeper, F. Mathey, C. Ganter, B. Breit, η^5 -Phospholylyl and η^5 -polyphospholylyl complexes as hydroformylation catalysts. Ger. Offen. **2000**, 14 pp.
- [49] Dissertation R. Loschen, Universität Düsseldorf, **2007**.
- [50] W. Hieber, H. Fuchs, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1941**, 248, 256.
- [51] J. C. Hileman, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 933.
- [52] K. Scherzer, Dissertation, TU München **1979**.
- [53] D. Vitali, F. Calderazzo, *Gazz. Chim. Ital.* **1972**, 102, 587.
- [54] E. O. Fischer, W. Fellmann, *J. Organomet. Chem.* **1963**, 1, 191.
- [55] M. L. H. Green, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4314.
- [56] F. Agbossou, E. J. O'Connor, C. M. Garner, M. Q. Méndez, J. M. Fernandez, A. T. Patton, J. A. Ramsden, J. A. Gladysz, *Inorg. Synth.* **1992**, 211-225.
- [57] R. P. Stewart, N. Okamoto, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 42, C32-C34.
- [58] H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 368, 120.
- [59] H. Brunner *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151-206.
- [60] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1248-1263.
- [61] H. Brunner, *Topics in Stereochemistry* **1988**, 18, 129-247.
- [62] D. L. Lichtenberger, A. Rai-Chaudhuri, M. J. Seidel, J. A. Gladysz, S. K. Agbossou, A. Igau, C. H. Winter, *Organometallics* **1991**, 10, 1355-1364.
- [63] R. G. Sweet, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 305.
- [64] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 566-602.
- [65] J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2672-2674.
- [66] P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 551-553.
- [67] F. R. Kreißl, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 553.
- [68] J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2672-2674.
- [69] G. S. Bodner, J. M. Fernandez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4082-4084.
- [70] B. D. Zwick, A. M. Arif, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 27, 910-912.
- [71] S. Eichenseher, O. Delacroix, K. Kromm, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2005**, 24, 245-255.
- [72] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 592-598.
- [73] A. N. Nesemeyanov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, L. I. Baryshnikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 193.
- [74] J. Bitta, S. Fassbender, G. Reiss, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics* **2005**, 24, 5176-5179.

- [75] K. M. Young, T. M. Miller, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1529-1537.
- [76] J. C. Röder, F. Meyer, I. Hyla-Kryspin, R. F. Winter, E. Kaifer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2636-2648.
- [77] C. P. Casey, C. J. Czerwinski, R. K. Hayashi, *Organometallics* **1996**, *15*, 4362-4365.
- [78] P. C. Heah, A. T. Patton, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1185-1195.
- [79] J. T. Roberts, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3872-3882.
- [80] A. H. Reid, P. B. Shevlin, T. R. Webb, S. S. Yun, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4728-30.
- [81] B. S. Pedersen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2433-2437.
- [82] J. Perregaard, I. Thomsen, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 321-328.
- [83] V. A. Usov, L. V. Timokhina, M. G. Voronkov, *Russ. Chem. Rev.* **1990**, *59*, 378-395.
- [84] C. P. Casey, M. A. Andrews, D. R. McAlister, J. E. Rinz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1927-1933.
- [85] R. Loschen, persönliche Mitteilung.
- [86] M. Georgiou, unveröffentlichte Arbeit.
- [87] T. S. Peng, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 442-446.
- [88] S. K. Agbossou, J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 476-480.
- [89] J. W. Faller, M. R. Mazzieri, J. T. Nguyen, J. Parr, M. Tokunaga, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1463-1469.
- [90] R. D. Adams, D. F. Chodosh, J. W. Faller, A. M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2570-2578.
- [91] J. J. Kowalczyk, S. K. Agbossou, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 333-346.
- [92] A. J. Amoroso, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1997**, *134*, 793-799.
- [93] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585-591.
- [94] F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 1-52.
- [95] C. Ganter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3541-3548.
- [96] F. Mathey *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 15-20.
- [97] J. Fischer, A. R. Mitschler, L. Ricard, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans. Inorg. Chem.* **1980**, *12*, 2522-2525.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.