

**Derivate und Übergangsmetallkomplexe
des chiralen Liganden (Cp^C)⁻**

vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Florian Nährig

angefertigt im Arbeitskreis von
Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 18. November 2020

Diese Promotion wurde durch die Carl-Zeiss-Stiftung finanziell gefördert.

Die vorliegende wissenschaftliche Arbeit wurde in der Zeit von August 2017 bis September 2020 im Fachbereich Anorganische Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Manolikakes

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

Dekanin: Prof. Dr. E. Richling

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 18. November 2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Florian Nährig, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Derivate und Übergangsmetallkomplexe des chiralen Liganden (Cp^C)“

und deren Inhalt selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Alle wissenschaftlich verwendeten Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet. Kooperationen mit Mitarbeitern anderer Institutionen und Arbeitskreise sowie die Ergebnisse vorangegangener Arbeit werden ausdrücklich genannt. Teile dieser Arbeit wurden bereits in Vorträgen, Postern und Publikationen veröffentlicht. Die vorliegende Arbeit wurde bei keiner anderen Hochschule als der Technischen Universität Kaiserslautern eingereicht.

Kaiserslautern, . 2020

Dipl.-Chem. Florian Nährig

Danksagung

Nach drei Jahren intensiver Arbeit möchte ich im Folgenden allen danken, die zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit. Ganz besonders möchte ich mich für die menschlich wie fachlich ausgezeichnete Betreuung, den unvergesslichen Gartenfesten sowie der Teilnahme an zahlreichen Tagungen bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann für die Übernahme des Zweitgutachten sowie seinem gesamten Arbeitskreis für die Unterstützung bei der Handhabung von äußerst wasser- und luftempfindlichen Chemikalien.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. G. Manolikakes für die unkomplizierte Übernahme des Vorsitzenden der Promotionskommission.

Bei Frau Jun.-Prof. Dr. S. Becker, Herrn Dr. J. Becker (JLU Gießen) und Herrn Dr. Y. Sun bedanke ich mich für die Messung und Auswertung aller Röntgenstrukturaufnahmen. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr. Y. Sun für die zahlreichen Ratschläge und Hilfestellung zu vielen Fragestellungen dieser Arbeit. Ferner möchte ich mich bei Herrn Dr. G. Gemmecker vom Bayerischen NMR Zentrum München sowie Herrn Dr. K. Salih von der Qatar University für die erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken. Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen drei Forschungspraktikanten/-innen Sinan Demirci, Sonia Isabelle Uwurukundo und Nelly Nunheim für die tatkräftige Unterstützung, die zum Erreichen der Ziele dieser Arbeit beigetragen haben. Ich bedanke mich ebenfalls bei Herrn Dr. H. Kelm und Frau C. Müller für die Unterstützung am NMR sowie bei Frau B. Dusch und J. Ellmer für die Messungen der vielen CHN-Proben. Des Weiteren danke ich Matthias P. Klein, Annika Steiner, Yannick Mees und Maximilian Huber vom Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dr. G. Niedner-Schatteburg für die Aufnahme und Auswertung aller ESI-MS-Spektren. Vielen Dank an Dominik Gond für die Anfertigung der theoretischen Rechnungen. Weiterhin möchte ich mich beim gesamten Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel für die hilfreiche Unterstützung sowie das angenehme Arbeitsklima während der letzten drei Jahre bedanken.

Mein besonderer Dank gilt abschließend vor allem meinen Freunden/-innen und Laborkollegen/-innen Christian Malchau, Jens P. Neu, Jonas Keck, Marko Leist, Nelly Nunheim, Sarah Reeb und nicht zu vergessen Florian Schön, ohne euch wäre die Zeit im Labor nicht ansatzweise so angenehm gewesen!

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Lebensgefährtin Alexandra für die Unterstützung in den vergangenen drei Jahren bedanken.

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Vorträge:

- [1] F. Nährig, J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „*Transition metal complexes and derivatives of the novel chiral cyclopentadiene-type ligand Cp^CH*“, 16th Ferrocene Colloquium, Berlin **2018**.
- [2] F. Nährig, J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „*Übergangsmetallkomplexe und Derivate des chiralen Cyclopentadienderivates Cp^CH*“, 15. Koordinationschemie-Treffen, München **2019**.
- [3] F. Nährig, W. R. Thiel, „*Übergangsmetallkomplexe und Derivate des chiralen Cyclopentadienderivates Cp^CH*“, 7. Promovierendenseminar, Kaiserslautern **2019**.

Poster:

- [1] F. Nährig, Y. Sun, B. Oelkers, W. R. Thiel, „*Synthese von Komplexen des enantiomerenreinen Liganden (Cp^C)⁻*“, Stipendiatentreffen der Carl-Zeiss-Stiftung, Oberkochen **2017**.
- [2] F. Nährig, J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „*Übergangsmetallkomplexe des chiralen Cyclopentadienderivates Cp^CH*“, 14. Koordinationschemie-Treffen, Heidelberg **2018**.
- [3] F. Nährig, J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, „*Further transition metal complexes of the novel chiral cyclopentadiene-type ligand Cp^CH*“, 17th Ferrocene Colloquium, Rostock **2019**.

Publikationen:

- [1] F. Nährig, G. Gemmecker, J.-Y. Chung, P. Hütchen, S. Lauk, M. P. Klein, Yu Sun, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, W. R. Thiel, „*Complexes of Platinum Group Elements Containing the Intrinsically Chiral Cyclopentadienide Ligand (Cp^C)⁻¹*“, *Organometallics* **2020**, 39, 10, 1934–1944.
- [2] F. Nährig, S. Lauk, Yu Sun, H. Sitzmann, W. R. Thiel, „*Group IV Metal Amido Complexes of the Intrinsically Chiral Cyclopentadienide-type Ligand (Cp^C)⁻¹*“, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *angenommen*.

Zusammenfassung

Der intrinsisch chirale Ligand $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ besteht aus einem Cyclopentadienkern und zwei benzannelierten Cycloheptatrienringen, deren sterische Abstoßung die beiden „Flügel“ des Ligandenrückgrates zu einer helicalen Anordnung zwingen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Derivate von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ mit sauerstofffunktionalisierten Seitenketten ausgehend von der Deprotonierung des Liganden und anschließender Umsetzung mit Epoxiden erhalten. Durch die Reaktion von $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-}$ mit enantiomerenreinem (*R*)-Propylenoxid gelang die Überführung des Liganden in diastereomere Alkoholderivate mit einem Diastereomerenüberschuss von 10 %. Des Weiteren wurden einfach und zweifach phosphanfunktionalisierte Derivate von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ synthetisiert. Die Reaktion dieser Liganden mit unterschiedlichen Vorstufen der späten und damit elektronenreichen Übergangsmetalle führte zu einer Reihe an Rhodium(I)-, Palladium(II)-, Gold(I)- und Ruthenium(II)komplexen mit potentiellm Einsatz in der Katalyse.

Die fortsetzenden Arbeiten der direkten Reaktion von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ mit den basischen Dimethylamidovorstufen der zweiten Übergangsmetallreihe erlaubte den Abschluss der Arbeiten zu den Titan(IV)-, Zirkonium(IV)- und Hafnium(IV)komplexen der Struktur $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$. Mit Hilfe des Thallium(I)-salzes von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ gelang die Übertragung des Liganden auf die späten Übergangsmetalle Ruthenium und Iridium. Der lichtinitiierte Ligandenaustausch der auf diesem Weg erhaltenen kationischen Ruthenium(II)arenkomplexe in Acetonitril führte zum entsprechenden Acetonitril-substituierten Komplex $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$, der im Anschluss erfolgreich auf seine Aktivität in der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole und Ligandenaustauschreaktionen mit zweizähligen Phosphanliganden untersucht wurde. Ausgehend von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$ gelang die Synthese eines diastereomeren Amidkomplexes $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ durch die direkte Aminolyse des koordinierenden Carbonsäureesters mit (*R*)-Methylbenzylamin.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit die Übertragung des von J.-Y. Chung erstmals erhaltenen Keton $\text{Cp}^{\text{C}}\text{O}$ auf Triruthenium(0)dodecacarbonyl durchgeführt. Ausgehend von der Reaktion des isolierten Ruthenium(0)tricarbonylkomplexes mit 2-Propanol gelang die Isolierung eines neuartigen bimetalischen Hydridkomplexes, der im Anschluss erfolgreich auf eine Aktivität in der Oppenauer-Oxidation von Cholesterol und in der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole getestet wurde. Neben dem Erhalten eines durch Autoxidation entstandenen Diepoxidderivates von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$, ergab die direkte Reaktion des Liganden mit Luftsauerstoff und Bengalrosa das erste cyclische Endoperoxid. Die Reaktion dieser Verbindung mit Aluminium(III)chlorid führte zu einem Umlagerungsprodukt bei dem, neben der Einführung einer Ketogruppe am zentralen Fünfring, zusätzlich eine [1,2]-Alkylwanderung innerhalb einer der beiden Cycloheptatrienringe des Liganden stattgefunden hat.

Summary

The intrinsically chiral ligand Cp^CH consists of a cyclopentadiene core and two benzannulated cycloheptatriene rings whose steric repulsion forces the two "wings" of the ligand backbone into a helical arrangement.

In the course of this work, some derivatives of Cp^CH with oxygen-functionalized side chains were obtained from deprotonation of the ligand and subsequent reaction with epoxides. The reaction of (Cp^C)⁻ with enantiomerically pure (*R*)-propylene oxide resulted in the conversion into diastereomeric alcohol derivatives with a diastereomeric excess of 10 %. Furthermore, single and double phosphane-functionalized derivatives of Cp^CH were synthesized. The reaction of these ligands with different precursors of the late and thus electron-rich transition metals resulted in a series of rhodium(I), palladium(II), gold(I) and ruthenium(II) complexes with potential use in catalysis.

Continuing work on the direct reaction of Cp^CH with the basic tetrakisdimethylamido precursors of the group IV transition metals allowed the completion of work on the titanium(IV), zirconium(IV) and hafnium(IV) complexes of the type $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$. With the help of the thallium(I) salt Cp^CTl, the ligand was successfully transferred to the late transition metals ruthenium and iridium. The light-initiated ligand exchange in acetonitrile of the cationic ruthenium(II) arene complexes obtained this way, led to the corresponding acetonitrile-substituted complex $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]\text{PF}_6$, which was successfully examined for its activity in the redox isomerization of allylic alcohols and ligand exchange reactions with bidentate phosphane ligands. Starting from $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$, the synthesis of a diastereomeric amide complex $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ was additionally achieved by direct aminolysis of the coordinating carboxylic acid ester with (*R*)-methylbenzylamine.

Furthermore, this work included the transfer of the ketone Cp^CO developed by J.-Y. Chung to triruthenium(0) dodecacarbonyl. Based on the reaction of the isolated ruthenium(0)tricarbonyl complex with 2-propanol, a novel bimetallic hydride complex was isolated, which was subsequently successfully tested for its activity in the Oppenauer oxidation of cholesterol and in the redox isomerization of allylic alcohols. In addition to the isolation of a diepoxide derivative of Cp^CH formed by autoxidation, the direct reaction of the ligand with atmospheric oxygen and rose bengale resulted in the first cyclic endoperoxide derivative. The reaction of this compound with aluminium(III) chloride led to a rearrangement product in which, in addition to the introduction of a keto group on the central five-membered ring, a [1,2]-alkyl migration took place within one of the two cycloheptatriene rings of the ligand.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Cyclopentadienid (Cp ⁻)	1
1.2 Chirale Cyclopentadienidkomplexe in der Organometallchemie	3
1.3 Intrinsisch chirale Cyclopentadienliganden aus dem Arbeitskreis Thiel	7
1.4 Oxidierte Cyclopentadienderivate und deren Einsatz in der Organometallchemie	14
2 Aufgabenstellung	19
3 Ergebnisse und Diskussion	20
3.1 Darstellung von 5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>e,h</i>]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2- <i>a</i>]azulen (Cp ^C H, 6)	20
3.2 β-Hydroxyderivate von Cp ^C H (6)	21
3.2.1 Darstellung von Cp ^C (Cy)OH (39)	22
3.2.2 Darstellung von Cp ^C CH ₂ CH(CH ₃)OH (40)	25
3.2.3 Darstellung von Cp ^C (CH ₂ CH(CH ₃)OH) ₂ (42)	29
3.3 β-Phosphanderivate von Cp ^C H (6)	33
3.3.1 Darstellung von Cp ^C BzPPh ₂ (43)	34
3.3.2 Darstellung von Cp ^C (BzPPh ₂) ₂ (45)	36
3.4 Komplexierung von Cp ^C H (6)	41
3.4.1 Darstellung von [(η ⁵ -Cp ^C)M(NMe ₂) ₃] (12 : M= Ti, 13 : = Zr, 14 : = Hf)	41
3.4.2 Darstellung von Ruthenium(II)-, Rhodium(I)- und Iridium(I/III)komplexen von Cp ^C H (6)	47
3.4.3 Katalytischer Test von [(η ⁵ -Cp ^C)Ru(MeCN) ₃]PF ₆ (46)	59
3.4.4 Darstellung von [(η ⁵ -Cp ^C)Ru{η ⁶ -C ₆ H ₅ -(C=O)-NH-C ₈ H ₉ }]PF ₆ (51)	62
3.5 Komplexierung von Cp ^C BzPPh ₂ (43) und Cp ^C (BzPPh ₂) ₂ (45)	68
3.5.1 Darstellung von [Cp ^C (BzPPh ₂) ₂ {RhCl(CO)} ₂] (52)	68
3.5.2 Darstellung von [Cp ^C (BzPPh ₂) ₂ {RhCl(CO)}] (53)	73

3.5.3	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (54).....	78
3.5.4	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (55)	81
3.5.5	Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (56).....	85
3.5.6	Zykloisomerisierung von <i>N</i> -(Prop-2-yn-1-yl)benzamid (55)	88
3.5.7	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)\text{Ti}]$ (59)	90
3.5.8	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)\{\text{Ru}(\text{NCMe})_2\}]\text{PF}_6$ (61)	95
3.6	Komplexierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{O}$ (21).....	99
3.6.1	Darstellung von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62).....	99
3.6.2	Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (63)	104
3.6.3	Katalytischer Test von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (63) in der Oppenauer-Oxidation	109
3.6.4	Katalytischer Test von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (63) in der Redoxisomerisierung.....	114
3.6.5	Darstellung von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (65).....	117
3.7	Photochemische Oxidation von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (6) und $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ (19)	121
3.7.1	Darstellung von $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (66)	121
3.7.2	Darstellung von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (71)	126
3.7.3	Darstellung von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (73).....	130
4	Zusammenfassung und Ausblick	135
4.1	Derivatisierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (6).....	135
4.2	Komplexierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (6).....	136
4.3	Komplexierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (43) und $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (45)	138
4.4	Komplexierung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{O}$ (21).....	140
4.5	Photochemische Oxidation von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (6) und $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ (19)	141
4.6	Darstellung von konfigurationsstabilen Derivaten von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (6).....	142
5	Experimenteller Teil	146
5.1	Eingesetzte Chemikalien und allgemeine Arbeitstechniken.....	146
5.1.1	Säulenchromatographische Reinigung.....	146

5.2	Instrumentelle Analytik	147
5.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie	147
5.2.2	FT-Infrarotspektroskopie	147
5.2.3	CHNS-Elementaranalyse.....	147
5.2.4	Elektrosprayionisation (ESI)-Massenspektrometrie.....	148
5.2.5	Röntgenstrukturanalyse	148
5.3	Verbindungsübersicht.....	148
5.4	Synthesevorschriften	152
5.4.1	Synthese literaturbekannter Verbindungen	152
5.4.2	Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{Cy})\text{OH}$ (39).....	154
5.4.3	Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (40)	156
5.4.4	Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (42).....	158
5.4.5	Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (43)	159
5.4.6	Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (45)	160
5.4.7	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (12).....	162
5.4.8	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (13).....	163
5.4.9	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ (14)	164
5.4.10	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (51).....	165
5.4.11	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (52).....	166
5.4.12	Synthese von von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (53)	168
5.4.13	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (54).....	169
5.4.14	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2\{\text{AuCl}\}]$ (55).....	171
5.4.15	Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (56).....	172
5.4.16	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)\text{Ti}]$ (59).....	173
5.4.17	Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)\{\text{Ru}(\text{NCMe})_2\}]\text{PF}_6$ (61).....	174
5.4.18	Synthese von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62)	175
5.4.19	Synthese von $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}]\{\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-H})\}$ (63)	177
5.4.20	Synthese von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (65)	178

Inhaltsverzeichnis

5.4.21	Synthese von $C_{39}H_{30}O_3$ (66)	179
5.4.22	Synthese von $C_{31}H_{22}O_2$ (71)	180
5.4.23	Synthese von $C_{31}H_{22}O$ (73)	181
5.5	Durchführung der Katalysen	182
5.5.1	Isomerisierung von 1-Phenylprop-2-en-1-ol (S1) zu 1-Phenylpropan-1-on (P1)	183
5.5.2	Isomerisierung von <i>trans</i> -2-Methyl-1-phenylbut-2-en-1-ol (S2) zu 2-Methyl-1-phenylbutan-1-on (P2)	183
5.5.3	Isomerisierung von <i>trans</i> -1,3-Diphenylprop-2-en-1-ol (S3) zu 1,3-Diphenylpropan-1-on (P3).....	184
5.5.4	Isomerisierung von <i>trans</i> -3-Phenylprop-2-en-1-ol (S4) zu 3-Phenylpropanal (P4)	184
5.5.5	Zyklisierung von <i>N</i> -(Prop-2-yn-1-yl)benzamid (S5) zu 4,5-Dihydro-5-methylen-2-phenyl-oxazol (P5).....	185
5.5.6	Oxidation von Cholest-5-en-3 β -ol (S6) zu Cholest-4-en-3-on (P6)	185
6	Literaturverzeichnis	187
7	Anhang	199
7.1	Röntgenstrukturanalyse.....	199
7.1.1	Kristallstrukturdaten von $Cp^C(Cy)OH$ (39)	200
7.1.2	Kristallstrukturdaten von $Cp^C(CH_2CH(CH_3)OH)_2$ (42)	201
7.1.3	Kristallstrukturdaten von $Cp^C(BzPPh)_2$ (45)	202
7.1.4	Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5-Cp^C)Ti(NMe_2)_3]$ (12)	203
7.1.5	Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5-Cp^C)Zr(NMe_2)_3]$ (13)	204
7.1.6	Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5-Cp^C)Hf(NMe_2)_3]$ (14)	205
7.1.7	Kristallstrukturdaten von $[(Cp^C(BzPPh)_2)_2RhCl(CO)]_2$ (52).....	206
7.1.8	Kristallstrukturdaten von $[(Cp^C(BzPPh)_2)_2RhCl(CO)]$ (53)	207
7.1.9	Kristallstrukturdaten von $[(Cp^C(BzPPh)_2)_2PdCl_2]$ (54).....	208
7.1.10	Kristallstrukturdaten von $[(Cp^C(BzPPh)_2)AuCl]$ (55)	209
7.1.11	Kristallstrukturdaten von $[(Cp^C(BzPPh)_2)_2AuCl_2]$ (56).....	210

Inhaltsverzeichnis

7.1.12	Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2))\text{Ti}]$ (59).....	211
7.1.13	Kristallstrukturdaten von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62b)	212
7.1.14	Kristallstrukturdaten von $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}]\text{[Ru}(\text{CO})_2\text{]}_2(\mu\text{-H})\}$ (63)	213
7.1.15	Kristallstrukturdaten von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (65).....	214
7.1.16	Kristallstrukturdaten von $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (66)	215
7.1.17	Kristallstrukturdaten von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (73).....	216
7.2	Berechnete Infrarotspektren	217
7.2.1	Berechnetes Infrarotspektrum von $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}]\text{[Ru}(\text{CO})_2\text{]}_2(\mu\text{-H})\}$ (63).....	217
8	Lebenslauf	218

Abkürzungsverzeichnis

A	Wasserstoffakzeptor
Å	Angström
Äq.	Äquivalent(e)
Abb.	Abbildung
AH ₂	Wasserstoffdonor
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COD	Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
Cp ^c H	5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>e,h</i>]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2- <i>a</i>]azulen
Cp ^c	5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>e,h</i>]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2- <i>a</i>]azulenid
CpPh ₅	Pentaphenylcyclopentadienid
⁵ Cp	1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadienid
d	Deuterierungsgrad
dato	heute
DbfH	Dibenzo[<i>c,g</i>]fluoren
DbFO	Dibenzo[<i>c,g</i>]fluorenon
DCM	Dichlormethan
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>dr</i>	Diastereomerenverhältnis
E	Energie
<i>E</i>	Entgegen
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
<i>et al.</i>	lat. et alii (= „und andere“)
ESI	Elektrosprayionisation
η	Haptizität
Et	Ethyl
F	Fluoreszenz

Abkürzungsverzeichnis

Flu	Fluorenid
HOMO	engl. „highest occupied molecular orbital“
IC	engl. „internal conversion“
Ind	Indenid
ISC	engl. „intersystem crossing“
Kap.	Kapitel
L _n	Ligand (n = Anzahl)
LUMO	engl. „lowest unoccupied molecular orbital“
M	Metall
(M)	Minus
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital(e)
mol %	Molprozent
MPLC	engl. „medium performance liquid chromatography“
μ	verbrückt
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
P	Phosphoreszenz
Ph ₄ CpO	Tetraphenylcyclopentadienon
(P)	Plus
PS	Photosensibilisator
(R)	lat. „rectus“ = rechts
RT	Raumtemperatur
s.	siehe
(S)	lat. „sinister“ = links
S _n	Spinzustand
τ	Lebenszeit
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TOF	engl. „turnover frequency“
U	Umsatz
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
VR	Vibronische Relaxation

X	Halogenid
Y	Ausbeute
Y ⁻	Anion
Z	Zusammen
z.B.	zum Beispiel
φ	Quantenausbeute

NMR	engl. „nuclear magnetic resonance“
arom.	aromatisch
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
dd	doppeltes Dublett
ddd	zweifach doppeltes Dublett
HH-COSY	engl. „hydrogen hydrogen correlated spectroscopy“
HMBC	engl. „heteronuclear multiple bond coherence“
HMQC	engl. „heteronuclear multiple quantum coherence“
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	engl. „parts per million“
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
td	Triplett vom Dublett

IR	Infrarot
ATR	engl. „attenuated total reflection“
br	engl. „broad“
m	engl. „medium“
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vs	engl. „very strong“
s	engl. „strong“
w	engl. „weak“

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Wechselwirkung zwischen den Orbitalen eines Übergangsmetallzentrums M und den π -Molekülorbitalen (MO's) eines η^5 -koordinierenden Cyclopentadienides (1). ^[5-7]	1
Abbildung 2: Mesomere Grenzstrukturen von Indenid (2) ⁻ (links) und Fluorenid (3) ⁻ (rechts) (\square = freie Koordinationsstelle). ^[9]	3
Abbildung 3: Schematische Darstellung von chiralen Übergangsmetallkomplexen von 1	4
Abbildung 4: Beispiele intrinsisch chiraler Modifikationen von 1	6
Abbildung 5: Molekülstruktur von (<i>M</i>)-9 <i>H</i> -Dibenzo[<i>c,g</i>]fluoren (DbfH, 4). ^[10]	8
Abbildung 6: Darstellung konfigurationsstabilerer Derivate von 4 . ^[8,10,33,40,43]	9
Abbildung 7: Molekülstruktur von (<i>P</i>)-5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>e,h</i>]-dibenzo-[3,4:6,7]cyclohept[1,2- <i>a</i>]azulen (Cp ^C H, 6). ^[8,43]	10
Abbildung 8: Berechnete Energien ΔG_{298}^\ddagger der Isomere von Cp ^C H (6) und (Cp ^C) ⁻ (6) ⁻ (kursiv) während der Racemisierung in kJ/mol nach J.-Y. Chung <i>et al.</i> . ^[8,43]	11
Abbildung 9: Bereits synthetisierte Übergangsmetallkomplexe von 6 . ^[8,12,43,46]	12
Abbildung 10: Ausschnitt des aliphatischen Bereiches im ¹ H-NMR-Spektrum des freien (links) und komplexierten (rechts) Liganden 6 und (6) ⁻	13
Abbildung 11: Darstellung von diastereomeren Derivaten 19 und Übergangsmetallkomplexen 20 von 6 . ^[8,12]	14
Abbildung 12: Reaktion von 18 mit Luftsauerstoff zu 21 nach J.-Y. Chung. ^[8]	14
Abbildung 13: Asymmetrische Dissoziation von 24 in 24A und 24B . ^[50]	15
Abbildung 14: Syntheserouten zur Darstellung von „Shvo's-Katalysator“ (24). ^[50]	16
Abbildung 15: Chirale Rutheniumtricarbonylkomplexe mit maximalen Enantiomerenüberschüssen (<i>ee</i>) in der Hydrierung von Ketonen nach Slagmat und Wildeman. ^[65]	17
Abbildung 16: Chirale Eisen- und Rutheniumtricarbonylkomplexe mit C_2 symmetrischen Cyclopentadienonliganden und maximale Enantiomerenüberschüsse (<i>ee</i>) in der Hydrierung von Ketonen nach Slagmat und Wildeman. ^[65]	18
Abbildung 17: Synthese von 5 <i>H</i> -Dibenzo[<i>e,h</i>]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2- <i>a</i>]azulen (Cp ^C H, 6). ^[43] ..	20
Abbildung 18: Ausgehend von Epoxiden synthetisierte β -ether- und β -hydroxyalkylverbrückte Cyclopentadienylderivate. ^[8,79,82,83]	22
Abbildung 19: Reaktion von 6 mit <i>n</i> -Butyllithium und Cyclohexenoxid zu Cp ^C (Cy)OH (39).	23
Abbildung 20: ¹ H-NMR-Spektrum von Cp ^C (Cy)OH (39) in Chloroform- <i>d</i> ₁	23
Abbildung 21: Molekülstruktur von Cp ^C (Cy)OH (39) im Festkörper.	24
Abbildung 22: Reaktion von 6 mit <i>n</i> -Butyllithium und (<i>R</i>)-Propylenoxid zu Cp ^C CH ₂ CH(CH ₃)OH (40) ...	26

Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (40) in Chloroform- d_1	27
Abbildung 24: HH-COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (40) in Chloroform- d_1	28
Abbildung 25: Reaktion von 40 mit <i>n</i> -Butyllithium und (<i>R</i>)-Styroloxid zu $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (42). .	29
Abbildung 26: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (42) in Chloroform- d_1	30
Abbildung 27: Molekülstruktur von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (42) im Festkörper.....	31
Abbildung 28: Verbrückende Anordnung von Verbindung 42 im Festkörper.	32
Abbildung 29: Darstellung von phosphanalkylsubstituierten Derivaten von 1 . ^[89,90]	33
Abbildung 30: Reaktion von 6 mit <i>n</i> -Butyllithium und [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan zu $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (43).	34
Abbildung 31: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (43) in Chloroform- d_1	35
Abbildung 32: HMQC-NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (43) in Chloroform- d_1	36
Abbildung 33: Reaktion von 43 mit <i>n</i> -Butyllithium und [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan zu $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (45).	37
Abbildung 34: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (45) in Chloroform- d_1	38
Abbildung 35: Molekülstruktur von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (45) im Festkörper.....	39
Abbildung 36: Reaktion von 6 mit $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) zu 12 , 13 und 14	42
Abbildung 37: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (12) im Festkörper.	43
Abbildung 38: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (13) im Festkörper.....	44
Abbildung 39: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ (14) im Festkörper.	45
Abbildung 40: Darstellung der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole zu gesättigten Ketonen in Anlehnung an Trost und Kulawiec sowie Cadierno <i>et al.</i> . ^[115,116]	59
Abbildung 41: Katalysezyklus der Redoxisomerisierung von allylischen Alkoholen durch Ruthenium(II)-komplexe von 1 nach Trost und Kulawiec, van der Drift <i>et al.</i> sowie Bouziane und Renaud <i>et al.</i> . ^[112–115,118]	61
Abbildung 42: Synthese kationischer Ruthenium(II)amidkomplexe von Cp^* nach Loughrey <i>et al.</i> . ^[122]	63
Abbildung 43: Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$ (50) mit (<i>R</i>)-Methylbenzylamin zu $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (51) nach Matsumoto <i>et al.</i> . ^[123]	64
Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (51) in Acetontril- d_3 . 65	
Abbildung 45: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (51) in Acetontril- d_3	66

Abbildung 46: ESI-MS-Spektrum von 51 (oben rechts) in Acetonitril und berechnete Simulationen von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]^+$ 51 (unten links) und $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-N=C}_8\text{H}_8\}]^+$ 51* (unten rechts).	67
Abbildung 47: Komplexierung von 45 mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (52).	68
Abbildung 48: Schematische Darstellung eines freien zweizähligen Phosphanliganden L sowie die entsprechenden Komplexstrukturen ML und $[\text{MX}]_2\text{L}$. ^[137]	69
Abbildung 49: ¹ H-NMR- (oben) und ³¹ P-NMR- (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (52) in Chloroform-d ₁	70
Abbildung 50: HH-COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (52) in Chloroform-d ₁	71
Abbildung 51: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (52) im Festkörper.	72
Abbildung 52: Komplexierung von 45 mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (53).	74
Abbildung 53: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (53) im Festkörper.	74
Abbildung 54: ¹ H-NMR- (oben) und ³¹ P-NMR- (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (53) in Chloroform-d ₁	76
Abbildung 55: Ausschnitt des in Dichlormethan gemessenen ESI-MS-Spektrums mit einem weiten Messbereich (m/z-Verhältnis ≤ 2500) von 53 (links) und der berechneten Simulation von $[\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{OP}_2\text{Rh}]^+$ (53*) nach Abstraktion des Chloridliganden (rechts).	77
Abbildung 56: Komplexierung von 45 mit $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2[\text{PdCl}_2]]$ (54).	78
Abbildung 57: ¹ H-NMR- (oben) und ³¹ P-NMR- (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2[\text{PdCl}_2]]$ (54) in Chloroform-d ₁	79
Abbildung 58: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2[\text{PdCl}_2]]$ (54) im Festkörper.	80
Abbildung 59: Reaktion von 45 mit $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (55).	82
Abbildung 60: ¹ H-NMR- (oben) und ³¹ P-NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (55) in Chloroform-d ₁	83
Abbildung 61: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (55) im Festkörper.	84
Abbildung 62: Komplexierung von 45 mit $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (56).	85
Abbildung 63: ¹ H-NMR- (oben) und ³¹ P-NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (56) in Chloroform-d ₁	86
Abbildung 64: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (56) im Festkörper.	87
Abbildung 65: Katalysezyklus der Zyklisomerisierung von Propargylamiden zu den entsprechenden Oxazolen nach Hashmi und Weyrauch <i>et al.</i> ^[155,156]	88
Abbildung 66: Erreichte Umsätze der Zyklisomerisierung von S5 zu P5 beim Einsatz von 2 mol% 55 und 5 mol% AgPF ₆ (schwarz), sowie Umsätze der Blindprobe mit ausschließlich 5 mol% AgPF ₆ . Reaktionstemperatur: 40 °C; Lösungsmittel: Chloroform (3 mL).	89

Abbildung 67: Darstellung von phosphanverbrückten und chiralen Ruthenium(II)komplexen 58 nach Doppiu und Salzer. ^[24,25]	91
Abbildung 68: Reaktion von 43 mit $\text{Ti}(\text{I})\text{OEt}$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)]\text{Ti}$ (59).	91
Abbildung 69: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)]\text{Ti}$ (59) in Dimethyl-sulfoxid- d_6	92
Abbildung 70: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)]\text{Ti}$ (59) im Festkörper.....	93
Abbildung 71: Reaktion von 59 mit einem halben Äquivalent an $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und KPF_6 zu $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)(\text{Ru}(\text{NCMe})_2)]\text{PF}_6$ (61).	95
Abbildung 72: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)(\text{Ru}(\text{NCMe})_2)]\text{PF}_6$ (61) in Acetonitril- d_3	96
Abbildung 73: Ausschnitt des in Acetonitril gemessenen ESI-MS-Spektrums von 61 . Gemessene (links) und simulierte (rechts) Signale bei einem m/z -Verhältnis von 810 m/z (oben) und 769 m/z (unten).	98
Abbildung 74: Zweistufiges Syntheschema der Darstellung von Komplex 63 ausgehend von 21	99
Abbildung 75: Reaktion von 21 mit einem Drittel Äquivalent an $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ zu $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62).	100
Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum der Konfigurationsisomere 62a und 62b in Dichlormethan- d_2	101
Abbildung 77: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltene Molekülstruktur von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62b) im Festkörper.	102
Abbildung 78: Reaktion von 62 mit einem Überschuss an 2-Propanol zu $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})\}$ (63).	104
Abbildung 79: ^1H -NMR-Spektrum von $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})\}$ (63) in Dichlormethan- d_2	105
Abbildung 80: Erhaltene Molekülstruktur von $\{[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})\}$ (63) im Festkörper... ..	106
Abbildung 81: Oxidation von Cholest-5-en- β -ol (S6) zu Cholest-4-en-3-on (P6) mit 63 nach Bäckvall <i>et al.</i> ^[185,186]	109
Abbildung 82: „Inner-sphere“-Mechanismus der Transferhydrierung und -dehydrierung eines, zu 24 strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes. ^[50,182,183,187,188]	110
Abbildung 83: „Outer-sphere“-Mechanismus der Transferhydrierung und -dehydrierung eines, zu 24 strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes. ^[50,59,182,183,190]	111
Abbildung 84: Mechanismus der Transferdehydrierung von Alkoholen durch den Einsatz eines, zu 24 strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumkomplexes in Chloroform sowie der Zugabe einer externen Base nach Park <i>et al.</i> ^[192]	113

Abbildung 85: „Inner-sphere-Mechanismus“ der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole eines, zu 24 strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes in Anlehnung an Bäckvall <i>et al.</i> ^[193]	115
Abbildung 86: Reaktion von 21 mit Eisen(0)pentacarbonyl zu C ₃₁ H ₂₂ O (65). ^[200]	118
Abbildung 87: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltenes ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung C ₃₁ H ₂₂ O (65) in Dichlormethan-d ₂	119
Abbildung 88: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltene Molekülstruktur von C ₃₁ H ₂₂ O (65) im Festkörper.	120
Abbildung 89: Autooxidation und anschließende thermisch oder photolytisch induzierte Umlagerung von 19 zum entsprechenden Diepoxidderivat 66	121
Abbildung 90: Schematische Darstellung der 1,4-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff ¹ Δ _g und 1 . ^[205–208]	122
Abbildung 91: Schematische Darstellung der photolytisch oder thermisch induzierten Umlagerung von ungesättigten Endoperoxiden zu den entsprechenden Diepoxiden. ^[205,212,213]	123
Abbildung 92: ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 66 in Chloroform-d ₁	124
Abbildung 93: Erhaltene Molekülstruktur von C ₃₉ H ₃₀ O ₃ (66) im Festkörper.	125
Abbildung 94: Schematische Darstellung der Photosensibilisierung. ^[216]	127
Abbildung 95: Reaktion von 6 mit atmosphärischen Sauerstoff in Gegenwart von 70 zu Verbindung 71	128
Abbildung 96: ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 71 in Chloroform-d ₁	129
Abbildung 97: Reaktion von 71 mit katalytischen Mengen an AlCl ₃ zu 73	131
Abbildung 98: Postulierter Mechanismus der Bildung von 73 ausgehend von 71 und AlCl ₃	131
Abbildung 99: ¹ H-NMR-Spektrum von Verbindung 73 in Chloroform-d ₁ bei 223 K (unten) und 293 K (oben).	132
Abbildung 100: Erhaltene Molekülstruktur von C ₃₁ H ₂₂ O (73) im Festkörper.	133
Abbildung 101: Übersicht der synthetisierten seitenkettenfunktionalisierten Derivate von 6	135
Abbildung 102: Darstellung von Ruthenium(II)chelatkomplexen 77 nach Doppiu und Salzer <i>et al.</i> ^[23–25]	136
Abbildung 103: Übersicht der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe von 6 (a: Kap. 3.4.2). ^[45] .	137
Abbildung 104: Überführung von 46 in diastereomere Übergangsmetallkomplexe von (6) ⁻	138
Abbildung 105: Übersicht der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe von 43 und 45	139
Abbildung 106: Darstellung eines monomeren Borhydridderivates 84 nach Clark <i>et al.</i> ^[233,234]	141
Abbildung 107: Racemisierungsbarrieren von (4) ⁻ (links) und (85) ⁻ (rechts). ^[10,40]	143
Abbildung 108: Darstellung des konfigurationsstabilen Cp ^C -Derivates 92 . ^[43,237,238]	144

Abbildung 109: Alternative Darstellung von 91 . ^[239]	144
Abbildung 110: Atomkennzeichnung des Cp ^C - Grundgerüsts.....	152
Abbildung 111: Vergleich des experimentell gemessenen ATR-Infrarotspektrums (schwarz) mit dem von D. Gond berechneten Infrarotspektrum (blau) von Komplex 63 . ^[172-180]	217

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausbeuten Y (%) und TOF-Zahlen (h^{-1}) der katalytischen Redoxisomerisierung von S1-S4 zu P1-P4 durch den Einsatz von 2 mol% 46 als Katalysator.	62
Tabelle 2: Ausbeuten Y der katalytischen Oppenauer-Oxidation von S6 zu P6 nach Bäckvall <i>et al.</i> ^[185]	112
Tabelle 3: Ausbeuten Y der katalytischen Redoxisomerisierung von S1 zu P1	116
Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften halogensubstituierter Fluoresceinderivate. ^[215,218,219,221]	128
Tabelle 5: Synthese literaturbekannter Verbindungen.	152

1 Einleitung

1.1 Cyclopentadienid (Cp⁻)

Bei Cyclopentadienid (Cp⁻, (**1**)⁻) handelt es sich um den bekanntesten aller cyclischen Kohlenwasserstoffe, welcher bereits 1901 ausgehend vom ungesättigten Fünfringsystem Cyclopentadien (CpH, **1**) durch die Umsetzung mit elementarem Kalium erhalten wurde.^[1] Es benötigte jedoch ein weiteres halbes Jahrhundert bis der Ligand wieder in den Vordergrund des Interesses rückte, als zwei unabhängig voneinander arbeitende Forschungsgruppen zeitgleich eine neuartige und sublimierbare Eisenorganoverbindung [Fe(**1**)₂] isolierten, die heutzutage unter den Namen „Ferrocen“ bekannt ist.^[2]

Die von Kealy und Pauson sowie Miller, Tebboth und Tremaine zunächst angenommenen Strukturvorschläge einer kovalenten Zweizentren- sowie einer ionischen Bindung standen mit den Eigenschaften der neuen Verbindung nicht im Einklang und wurden nur wenige Woche nach der Veröffentlichung der beiden Forschungsergebnisse an Hand der von Fischer und Wilkinson, durchgeführten Strukturanalysen im Jahr 1952 widerlegt.^[3] Die mittels Infrarotspektroskopie und Röntgenbeugung vorgeschlagene Sandwich-Struktur unter der von Woodward postulierten Beteiligung der π-Orbitale der beiden 6π- und damit aromatischen Fünfringe bestätigte sich endgültig durch die von Whitning und Rosenblum erstmals realisierte Friedel-Crafts-Acylierung. Die bei dieser elektrophilen aromatischen Substitution festgestellte Ähnlichkeit von [Fe(**1**)₂] zu Benzol führte zum Namen der Verbindung „Ferrocene“, wobei die Endung *ene* die Aromatizität der beiden Cyclopentadienidliganden hervorhebt (engl. „Benzene“).^[2,4]

Die Tendenz zur Bildung von sehr stabilen Komplexen bestätigte sich durch die große Anzahl an Cyclopentadienidverbindungen in allen Bereichen des Periodensystems und kann bei Betrachtung der miteinander wechselwirkenden Orbitale eines Übergangsmetallzentrum **M** mit den Molekülorbitalen (MO's) des η⁵-koordinierenden (**1**)⁻ erklärt werden (Abb. 1).

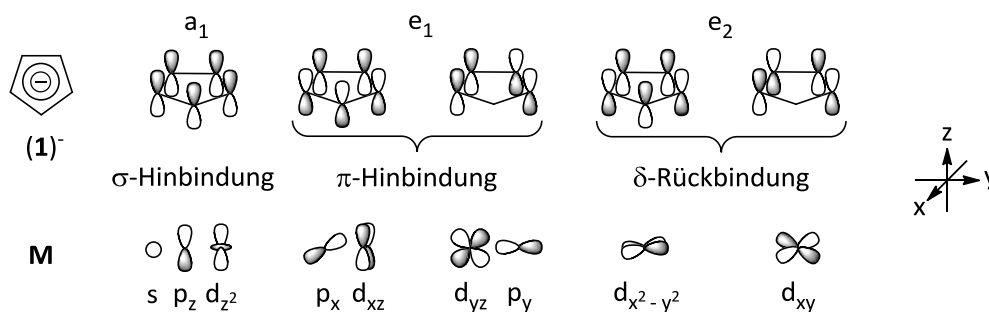


Abbildung 1: Wechselwirkung zwischen den Orbitalen eines Übergangsmetallzentrums **M** und den π-Molekülorbitalen (MO's) eines η⁵-koordinierenden Cyclopentadienids (**1**)⁻.^[5-7]

Aus der Interferenz aller im Cyclopentadienidring vorhandenen p_z -Orbitale ergeben sich drei Gruppen von MO's mit unterschiedlichen Symmetrien, die mit symmetrisch analogen Metallorbitalen kombiniert werden können. Die energetisch am niedrig liegendsten MO's der σ -Symmetrie (keine Knotenfläche) und π -Symmetrie (eine Knotenfläche) sind mit den sechs π -Elektronen des deprotonierten Liganden vollständig besetzt und bestimmen die Donoreigenschaften von (**1**)⁻. Im Gegensatz dazu bleiben die energetisch höher liegenden MO's mit δ -Symmetrie (zwei Knotenflächen) elektronisch unbesetzt, womit sie für δ -Rückbindungen aus den besetzten d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des koordinierenden Zentralatoms **M** zu Verfügung stehen. Die Ligand-Metall-Wechselwirkung in π -Komplexen führt durch die Kombination aus der Donor- (**1** → **M**) und Akzeptorkomponente (**1** ← **M**) zu sehr stabilen Komplexen, bei denen der Ligand meistens pentahapto (η^5) an das entsprechende Metallzentrum bindet.^[5-7]

Neben den bereits erwähnten klassischen Sandwichkomplexen mit zwei koordinierenden Cyclopentadienideinheiten der Strukturformel $[M(\eta^5-1)_2]$ existieren auch Komplexe mit gewinkelter Sandwichstruktur, Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe sowie Komplexe mit mehr als zwei Cp-Liganden, die teils mono-, di- oder polymer vorliegen. Ein weiterer sehr geläufiger Strukturtyp findet sich in den einkernigen Halbsandwichkomplexen der Strukturformel $[(\eta^5-1)M(L)_n]$, die in Abhängigkeit von der Anzahl an koordinierenden Liganden eine sogenannte „Melkschemel“- ($n=1$) oder „Klavierstuhl“-Geometrie ($n=3$) aufweisen.^[5] Ein großer Vorteil von **1** liegt in seinen leicht zu synthetisierenden H-Substitutionsprodukten, die durch den Austausch der Wasserstoffatome des C_5H_5 -Grundkörpers gegen einfache Alkyl-, Aryl- oder auch donorfunktionalisierte Gruppen wie Ether, Amin oder Phosphan erhalten werden. Ausgehend von der Variation der eingeführten Substituenten gelang in den letzten Jahrzehnten die Darstellung einer Vielzahl an Derivaten von **1** mit stark veränderten sterischen und elektronischen Eigenschaften.^[6] Beim bekanntesten alkylsubstituierten Derivat handelt es sich um das um fünf Methylgruppen erweiterte und damit sterisch anspruchsvollere und elektronenreichere Pentamethylcyclopentadienid (**Cp***), welches die Isolierung von stabilen monomeren Decamethylmetallocenen $[(\eta^5-Cp^*)_2M]$ unter Bedingungen erlaubt, die mit dem unsubstituierten Cyclopentadienidliganden nicht möglich sind.^[7,8]

Eine weitere Möglichkeit der strukturellen Veränderung von **1** liegt in der Erweiterung des π -Systems durch die Annelierung weiterer aromatischer Ringe. Zu den einfachsten Vertretern gehören die zwischen den 1950er und 60er Jahren erstmals synthetisierten Indenid- (**2**)⁻ und Fluorenidliganden (**3**)⁻, deren Übergangsmetallkomplexe deutlich höhere Reaktivitäten im Vergleich zu strukturanalogen Cyclopentadienidkomplexen aufweisen. Während die Deprotonierung von **1** ($pK_a = 15.0 - 18.2$) zu einer symmetrischen Ladungsverteilung der insgesamt sechs π -Elektronen über den gesamten Fünfring führt, steht die aromatische Delokalisierung im Indenid (**2**)⁻ und Fluorenid (**3**)⁻ in direkter Konkurrenz

mit der Aromatizität der benachbarten Phenyleneinheiten. Die schlechtere Ladungsstabilisierung äußert sich neben einer Herabsetzung der CH-Acidität von **2** ($pK_a = 17.8 - 20.5$) und **3** ($pK_a = 20.5 - 22.8$), auch in einer geringeren Stabilität der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe.^[9,10]

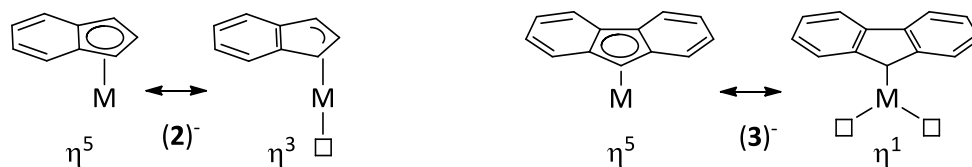


Abbildung 2: Mesomere Grenzstrukturen von Indenid (**2**)⁻ (links) und Fluorenid (**3**)⁻ (rechts)

(□ = freie Koordinationsstelle).^[9]

Die höhere Reaktivität von (**2**)⁻ und (**3**)⁻ resultiert aus dem Haptizitätsschift der Liganden von η^5 auf η^3 und η^1 , wobei die entsprechenden η^3 - und η^1 -Strukturen durch die Beibehaltung der Aromatizität in den angrenzenden Sechsringen eine gewisse Stabilisierung erfahren. Dieses Verhalten wird auch als „Indenyl-Effekt“ bezeichnet und führt zu einem, im Vergleich zu analogen Cyclopentadienidkomplexen, deutlich schnelleren Angriff von Nucleophilen auf das ungesättigte Zentralatom von Indenid- und Fluorenidkomplexen unter Beibehaltung der 18-Valenzelektronenregel.^[11,12]

1.2 Chirale Cyclopentadienidkomplexe in der Organometallchemie

Die Herstellung und Isolierung von enantiomerenreinen Verbindungen hat seit den Anfängen der asymmetrischen Katalyse in den 1960er Jahren einen immer bedeutenderen Aspekt in der Organometallchemie des 21. Jahrhunderts eingenommen, da sie ein enormes Potential für die Fertigung von Pharmazeutika, Agrarchemikalien sowie Duft- und Aromastoffen mit sich brachte. Während früher die Isolierung von Enantiomeren hauptsächlich durch die klassische Racematspaltung oder die Umwandlung von natürlich vorkommenden enantiomerenreinen Verbindungen wie Amino-, Milch- und Weinsäuren durchgeführt wurde, liegt heutzutage der Fokus auf der gezielten Darstellung eines Enantiomers durch die Reaktion einer prochiralen Verbindung mit einem chiralen organometallischen Katalysator.^[13] Seit der ersten im Jahre 1966 von Nozaki und Noyori veröffentlichten asymmetrischen Umwandlung von Styrol und Ethyldiazoacetat zu *cis*- und *trans*-Cyclopropancarboxylat in Gegenwart eines chiralen Kupfer(II)katalysators, konnte der Anteil an synthetisierten enantiomerenreinen Verbindungen durch den Einsatz immer effizienter arbeitender Katalysatoren auf einen weltweiten Umsatz von 123 Milliarden US\$ im Jahr 2000 gesteigert werden.^[13,14]

Der Einsatz von Cyclopentadienidkomplexen als Überträger von chiralen Informationen eröffnet auf Grund der großen Bandbreite an möglichen strukturellen Modifikationen von **1** sowie durch die äußerst starke η^5 -Koordinations des Liganden an das jeweilige Zentralatom (bis zu 118 kcal/mol) den Einsatz in zahlreichen stereoselektiven Katalysen.^[15] Das bekannteste Beispiel der Anwendung von chiralen Cyclopentadienidkomplexen in der Katalyse sind die von Brintzinger *et al.* 1982 hergestellten *ansa*-Metallocendichloride (lat: *ansa* = der Henkel) der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium. Ausgehend von diesen Verbindungen gelang in Abhängigkeit von der Symmetrie des eingesetzten Polymerisationskatalysators die gezielte Synthese von isotaktischem (C_2) und syndiotaktischem (C_s) Polypropylen.^[6,16,17] Im Gegensatz zur heutigen Anwendung von chiralen Cyclopentadienidkomplexen in der Katalyse lag historisch betrachtet das anfängliche Interesse hauptsächlich in der Synthese, Enantiomerentrennung sowie der Erforschung der physikalischen Eigenschaften dieser neuartigen Verbindungen.^[15]

Heutzutage existiert eine Vielzahl an Möglichkeiten zum Erhalt von chiralen Cyclopentadienidkomplexen, von denen die geläufigsten in Abbildung 3 schematisch dargestellt sind.

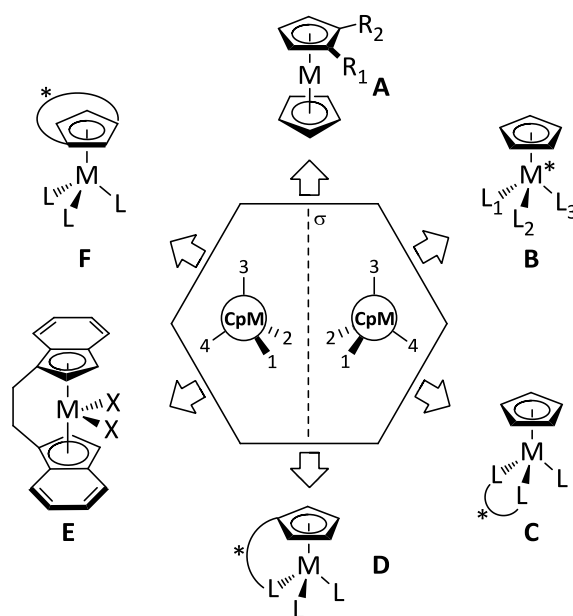


Abbildung 3: Schematische Darstellung von chiralen Übergangsmetallkomplexen von **1**.

Historisch zurückblickend gehören die am Cyclopentadienidring funktionalisierten Ferrocenderivate mit zwei unterschiedlichen Substituenten **A** zu den ersten bekannten chiralen Cyclopentadienidkomplexen, bei denen die planare Chiralität aus dem funktionalisierten Cyclopentadienidring resultiert.^[15] Im Jahr 1959 gelang Thomson *et al.* erstmals die enantiomerenreine Darstellung eines Ferrocenderivates mit planarer Chiralität durch die Umsetzung der entsprechenden chiralen Ringketone mit (-)-Menthylidrazid.^[18] Eine bedeutende Klasse chiraler Ferrocene **A** stellen die von Ugi

et al. synthetisierten Aminoferrocene dar, bei denen die Kombination aus planarer Chiralität und der Chiralität der eingeführten Aminoalkylseitenkette den Zugang zu den katalytisch sehr bedeutsamen phosphanfunktionalisierten Josiphosliganden eröffnete.^[19] Im Gegensatz zu vielen anderen chiralen Cyclopentadienidkomplexen wird die stereoselektive Information dieser Übergangsmetallkomplexe nicht über das katalytisch aktive Metallzentrum übertragen, sondern resultiert aus der entfernten Wechselwirkung des Substratmoleküls mit dem chiralen Rückgrat der funktionalisierten Ferrocenliganden.^[8]

Die direkte Erzeugung von Chiralität des, am Cyclopentadienidliganden, koordinierenden Zentralatoms gelingt durch die Einführung von unterschiedlichen Liganden an ein $[(\eta^5-1)M]$ -Fragment. Die auf diesem Weg erhaltenen Cyclopentadienidkomplexe **B** ähneln dem, aus der organischen Chemie bekannten, asymmetrischen Kohlenstoffatom als Chiralitätszentrum.^[20,21] Im Jahr 1969 gelang Brunner die Synthese des ersten enantiomerenreinen Halbsandwichkomplexes mit einem chiralen Metallzentrum durch die Reaktion eines racemischen Gemisches des kationischen Mangankomplex $[(\eta^5-1)Mn^*(CO)(NO)(PPh_3)]^+$ mit Natriummenthoxid. Die dabei gebildeten diastereomeren Acylkomplexe konnten mit Hilfe der fraktionierende Kristallisation im ersten Schritt sowie nach der Reaktion mit Chlorwasserstoff im zweiten in die enantiomerenreinen Ausgangskomplexe überführt werden.^[22] Eine große Herausforderung bei dieser Art der Darstellung von chiralen Cyclopentadienidkomplexen liegt in der im Laufe der Zeit in Lösung stattfindenden Racemisierung, durch die Dissoziation eines Liganden vom Metallzentrum und der damit verbundenen Änderung der Konfiguration am ungesättigten Fragment. Um diesen Nachteil zu umgehen werden achirale Cyclopentadienidkomplexe sehr häufig mit enantiomerenreinen Chelatliganden zu den entsprechenden chiralen Komplexen **C** umgesetzt, da die feste Koordination dieser Liganden den Verlust an stereochemischer Information durch Ligandenaustauschreaktionen verhindert.^[20,21]

Die geläufigste Art der Darstellung von chiralen Cyclopentadienidkomplexen liegt in der Einführung eines chiralen Substituenten durch die im vorherigen Kapitel bereits angesprochenen Wasserstoffaustauschreaktionen am C_5H_5 -Grundkörper von **1**. Da die freie Rotation des chiralen Cyclopentadienidliganden um die M-Cp-Achse oft zu einer herabgesetzten Übertragung von Stereoselektivität auf Substratmoleküle in katalytischen Umsetzungen führt, werden häufig chelatisierende Cyclopentadienidliganden mit einem zusätzlichen Heteroatom für die Darstellung von chiralen Komplexen von **1** verwendet. Die feste Koordination des Chelatliganden und die damit verbundene Annäherung der chiralen Seitenkette an das Metallzentrum ermöglicht dieser Gruppe von Komplexen **D** eine bessere Übertragung von stereochemischer Information auf das Substratmolekül und verbessert gleichzeitig deren Stabilität.^[20,23–25]

Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von chiralen Cyclopentadienidkomplexen liegt in der bereits angesprochenen Einführung einer *ansa*-Verbrückung zwischen zwei prochirale Cyclopentadienylresten. Die kovalente Bindung verhindert in diesen Metallocenkomplexen **E** die freie Rotation der beiden Cyclopentadieneinheiten, wobei die Chiralität aus der Einführung von Substituenten oder dem Austausch gegen Indenylliganden erreicht wird.^[15] Eine alternative Methode zum Erhalt von chiralen *ansa*-Metallocenen liegt in der Verwendung einer chiralen Verknüpfung, wie zum Beispiel die von Haltermann *et al.* 1991 synthetisierten C_2 -symmetrischen *ansa*-Indenylkomplexe mit einer Binaphtylbrücke.^[26,27]

Alle bisher aufgeführten Beispiele zum Erhalt von chiralen Cyclopentadienidkomplexen **A-E** haben gemeinsam, dass in katalytischen Umwandlungen maximal zwei Koordinationsstellen zu Verfügung stehen (**A**, **C-E**) oder die Koordination eines Substratmoleküls zum Verlust der stereochemischen Information am Zentralatom (**B**) führt. Diesen Nachteil umgehen die Halbsandwichkomplexe **F**, bei denen die stereochemische Information ausschließlich aus dem intrinsisch chiralen Cyclopentadienidliganden (**F1-F4**) resultiert.^[28]

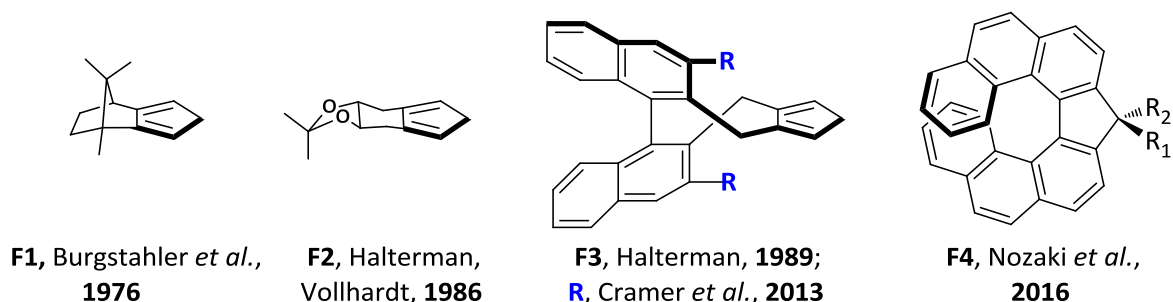


Abbildung 4: Beispiele intrinsisch chiraler Modifikationen von **1**.

Das erste intrinsisch chirale Cyclopentadienderivat **F1** mit C_1 -Symmetrie wurde bereits 1976 von Burgstahler *et al.* ausgehend von natürlich vorkommendem und enantiomerenreinem (+)-Campher in einer fünfstufigen Syntheseroute erhalten.^[29] Ein Nachteil dieses Liganden liegt in den beiden diastereotopen Seiten der Cyclopentadieneinheit, bei der die Koordination an ein achirales Metallzentrum zur Bildung von zwei diastereomeren Komplexen führt. Um die Entstehung eines Diastereomerengemisches zu vermeiden, wird in heutigen Synthesen auf die Herstellung von intrinsisch chiralen Vertretern von **1** geachtet, bei denen beide Seiten des Liganden durch eine C_2 -Symmetrie deckungsgleich sind. Bereits wenige Jahre nach der Veröffentlichung von **F1** gelang Haltermann und Vollhardt 1986 die Synthese des C_2 symmetrischen Tartratderivates **F2**, welches analog zu **F1** ausgehend von einer natürlichen enantiomerenreinen Quelle zur Bereitstellung der Chiralität synthetisiert wurde.^[30] Um diesen Nachteil zu umgehen, begann bereits 1987 die Entwicklung einer neuen Klasse von C_2 -symmetrischen Vertretern von **1**, die ausgehend von achiralen und damit kosten-

effizienteren Ausgangsmaterialien synthetisiert wurden.^[15] Beispielsweise erreichten Colletti und Halterman im Jahr 1989 die Synthese des axial chiralen Cyclopentadienderivates **F3** durch die zweifache Alkylierung von **1** mit einer ausgehend von Brommethylnaphtalin hergestellten 1,1'-Binaphtylgruppe.^[26,31] Auf Grund der schlechten stereoselektiven Kontrolle der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe, geriet **F3** zunächst für mehr als 20 Jahre in Vergessenheit und rückte erst im Jahr 2013 wieder in den Vordergrund des Interesses. Durch die Einführung von zwei sterisch und elektronisch veränderbaren Substituenten in *ortho*-Position erreichte Cramer *et al.* die Darstellung eines modifizierten Derivates von **F3** mit Atropisomerie, dessen Übergangsmetallkomplexe in zahlreichen enantioselektiven Umwandlungen eingesetzt werden.^[28,32]

Neben den bisher aufgeführten Cyclopentadienen **F1-F3** mit intrinsischer Chiralität existieren auch Liganden bei denen die Chiralität durch eine helicale Anordnung innerhalb des Moleküls erzeugt wird. Die sogenannte Helicität ist ein Sonderfall der axialen Chiralität, bei der die schraubenförmige Molekülstruktur links- (*M*/Minus) oder rechtsdrehend (*P*/Plus) vorliegt. Die Helicität findet sich in der Natur wie zum Beispiel in Schneckenhäusern oder Muscheln, aber auch auf molekularer Ebene wie in der Doppelhelix der Desoxyribonukleinsäure (DNA) wieder. Im Jahr 2016 gelang Nozaki *et al.* die Synthese des helical chiralen Cyclopentadienderivates *rac*-9H-cyclopenta[1,2-*c*:4,3-*c'*]diphenanthren **F4**, dessen Grundgerüst aus einem vierfach benzannelierten Fluorenkern besteht. Die Überlappung der äußeren aromatischen Ringe beider Ligandenflügel erhöhen die Racemisierungsbarriere in **F4** hinreichend genug, womit eine enantiomerenreine Darstellung des Liganden durch den Einsatz der chiralen Chromatographie gelang. Ausgehend von **F4** und unterschiedlichen Eisen- und Rutheniumvorstufen synthetisierte Nozaki *et al.* eine Reihe von konfigurationsstabilen Metallocenderivaten, bei denen der Ligand pentahapto an das jeweilige Zentralatom koordinierte.^[33-35]

1.3 Intrinsisch chirale Cyclopentadienliganden aus dem Arbeitskreis Thiel

Den Anstoß zu Forschungsarbeiten an intrinsisch chiralen Cyclopentadienderivaten im Arbeitskreis von Herrn W. R. Thiel ergab das von C. May im Jahr 2007 zufällig erhaltene Dibenzo[*c,g*]fluorenon (DbfO) während der, ausgehend von 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diol, durchgeführten Synthese von axial chiralen *P,N*-Liganden. Die erhaltene Röntgenkristallstruktur von DbfO zeigte, dass das Kohlenstoffgerüst auf Grund der sterischen Abstoßung zwischen den beiden benzannelierten Flügeln verdrillt vorliegt und somit helicale Chiralität aufweist.^[36] Die im Anschluss getätigte Literaturrecherche ergab, dass die Verbindung bereits 1941 von Martin *et al.* als Zwischenprodukt zur Synthese des in Abbildung 5 gezeigten 9H-Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH, **4**) verwendet wurde.^[37] Trotz der Strukturähnlichkeit von **4**

zu **1** und seinen benzannelierten Derivaten **2** und **3** waren bis zum Jahr 2007 keine Komplexe ausgehend von dieser Verbindung bekannt.

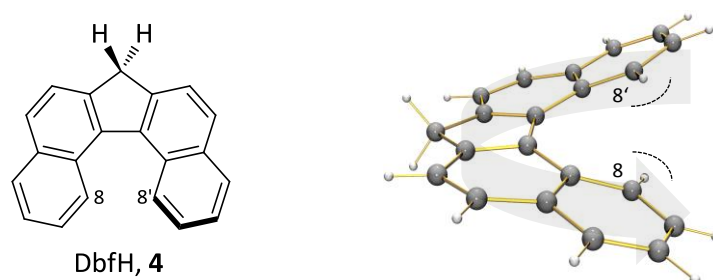


Abbildung 5: Molekülstruktur von (*M*)-9*H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH, **4**).^[10]

Aus diesem Grund beschäftigte sich F. Pammer aus dem Arbeitskreis Thiel ab diesem Zeitpunkt mit der gezielten Synthese von **4** sowie dessen Übertragung auf geeignete Übergangsmetalle. Durch die Kombination der von Martin *et al.* und Seki *et al.* veröffentlichten Synthesevorschriften gelang F. Pammer der Erhalt des Liganden in sehr guter Ausbeute und Reinheit.^[37,38] Im Vergleich zu **3** führt die Deprotonierung von **4** am CH₂-Fragment und die damit verbundene Delokalisierung der negativen Ladung im zentralen Fünfring zu einem Erhalt der Aromatizität in den äußeren Ringen der Verbindung, wodurch der Ligand sehr stabile η⁵-koordinierte Komplexe bildet. Neben den guten elektronischen Eigenschaften, handelt es bei **4** durch das 1,1'-Binaphthylgrundgerüst um eine intrinsisch chirale Verbindung. Die sterische Wechselwirkung der beiden Protonen an den Positionen 8 und 8' verursacht eine Verdrillung der beiden benzannelierten Flügel, womit **4** analog zu [5]Helicen eine helicale Chiralität aufweist. In Abbildung 5 ist das linksdrehende (*M*)-Enantiomer von **4** dargestellt. Ausgehend von der Deprotonierung des Liganden **4** im ersten Schritt sowie der anschließenden Umsetzung mit unterschiedlichen Metallvorstufen im zweiten, gelang F. Pammer die Synthese zahlreicher Sandwich- und Halbsandwichkomplexe mit frühen und späten Übergangsmetallen. Der Ligand zeigte im Vergleich zu **3** deutlich verbesserte Komplexierungseigenschaften, was die große Anzahl an Veröffentlichungen auf diesem Forschungsgebiet zwischen den Jahren 2007 und 2011 belegt.^[10,39,40,41]

Die im Anschluss an die Synthesen aufgenommenen NMR-Spektren ergaben jedoch, dass eine rasche Racemisierung von (**4**)⁻ bei Raumtemperatur stattfindet. Die daraufhin durchgeführten DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311G*) bestätigten für den deprotonierten Liganden (**4**)⁻ eine Racemisierungsbarriere von nur Δ*G*[‡]₂₉₈ = 18.8 kJ/mol, was zu niedrig ist, um enantiomerenreine Verbindungen von **4** oder (**4**)⁻ zu erhalten.^[10,40] Im Vergleich zu anderen 2,2'-funktionalisierten Binaphthylsystemen wie zum Beispiel von [5]Helicen ist die Inversionsbarriere von (**4**)⁻ deutlich geringer, was auf die ausschließlich vorhandenen sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome zurückgeführt werden kann, die das Rückgrat in eine planare Anordnung zwingen.^[42] Des Weiteren verursacht die CH-Einheit im zentralen Fünfring

eine Verzerrung des Binaphthylgrundgerüsts, wodurch die sterische Hinderung zwischen den beiden inneren Protonen an den Positionen 8 und 8' verringert und die Energie des planaren Übergangszustandes während des Äquilibrationsprozesses herabgesetzt wird.^[8]

Um konfigurationsstabile Derivate von **4**⁻ zu erhalten, muss eine Strukturveränderung des Liganden so erfolgen, dass eine Enantiomertrennung bei Raumtemperatur gelingt. Die drei ausgehend von **4** realisierbaren Strukturveränderungen zum Erhalt eines konfigurationsstabilen Derivates sind in Abbildung 6 skizziert. Eine Möglichkeit testete bereits F. Pammer im Rahmen seiner Promotion durch die selektive Hydrierung des Liganden an den Positionen 3,4 und 3',4', ausgehend von der Reaktion der beiden Eisensandwichkomplexe $[(\eta^5\text{-Dbf})_2\text{Fe}]$ und $[(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})]$ mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Palladium und Kohlenstoff. Die bei diesem Vorgang gebildeten Einfachbindungen in **A** erlauben eine höhere Flexibilität des Ligandenrückgrates, wodurch die planare Geometrie des Liganden ungünstiger wird. Die Racemisierungsbarriere des auf diesem Weg erhaltenen, vierfach hydrierten Liganden **A** konnte auf $\Delta G^\ddagger_{298} = 32.5 \text{ kJ/mol}$ erhöht werden, jedoch ist sie damit immer noch zu gering um eine Enantiomertrennung der entsprechenden Derivate bei Temperaturen von mehr als $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ zu erreichen.^[10,41]

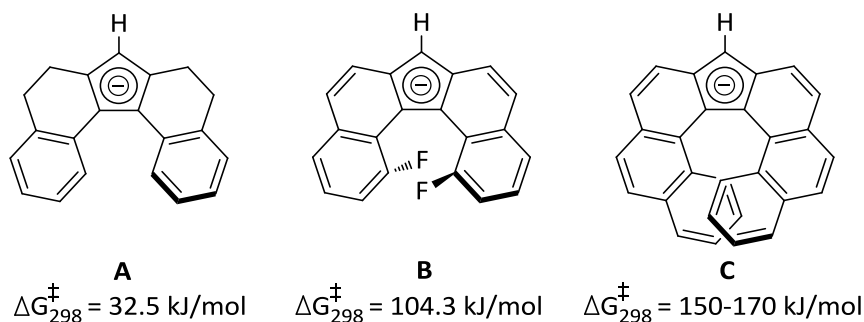


Abbildung 6: Darstellung konfigurationsstabilerer Derivate von **4**.^[8,10,33,40,43]

Des Weiteren zeigten die von F. Pammer durchgeführten DFT-Rechnungen, dass die Einführung von sterisch anspruchsvolleren Substituenten an den Positionen 8 und 8' die Inversion des Ligandenrückgrates stört, womit sich die Racemisierungsbarriere im Fall von zwei Fluoratomen auf $\Delta G^\ddagger_{298} = 104.3 \text{ kJ/mol}$ (**B**) erhöht. Die ausgehend von diesen Rechnungen versuchten Derivatisierungsreaktionen zum Erhalt eines an den Positionen 8 und 8' methylsubstituierten Derivates von **4** konnten auf Grund der synthetisch sehr anspruchsvollen Reaktionsführung jedoch nicht zum Abschluss gebracht werden.^[10,40] Eine alternative Möglichkeit zum Erhalt von konfigurationsstabilen Derivaten liegt in der von Nozaki *et al.* realisierten Erweiterung des aromatischen Systems durch eine zusätzliche Annelierung an den äußeren Phenyleneinheiten. Die beiden sich überlappenden Flügel in **C** stören den

Inversionsvorgang erheblich, womit die Racemisierungsbarriere auf $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 150\text{-}170$ kJ/mol angehoben wird und eine Enantiomertrennung des Liganden gelingt.^[10,33–35]

Im Jahr 2010 begann C. Schulz aus dem Arbeitskreis Thiel mit der Darstellung einer weiteren Modifikation von **4**. Das Ziel der Arbeit lag in der Vergrößerung der sterischen Hinderung zwischen den beiden Flügeln des Liganden durch eine Erweiterung der mittleren und somit an das Cyclopentadien-system gebundenen Ringe um ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom. Ausgehend von kommerziell erhältlichem und preiswertem Dibenzosuberenon (**5**) gelang C. Schulz die Synthese des neuen, helical chiralen Cyclopentadienderivates *5H*-Dibenzo[*e,h*]-dibenzo[3,4:6,7]-cyclohept[1,2-*a*]azulen ($Cp^C H$, **6**) nach der in Kapitel 3.1 gezeigten fünfstufigen Syntheseroute.^[44] Wie zu erwarten, führt der Einbau eines siebengliedrigen Ringes in das Ligandenrückgrat zu einer Annäherung der beiden kritischen Wasserstoffatome an den innenliegenden Seiten der hinteren Phenyleneinheiten des Liganden, was die Racemisierungsbarriere von **6** auf $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 82.9$ kJ/mol erhöht. Die beiden Methylenheiten der benzannelierten Siebenringe zwingen die beiden Flügel in eine bogenartige oder auch „C“-förmige Anordnung, womit sich das hochgestellte „C“ in der Abkürzung von $Cp^C H$ erklärt.^[8,43]

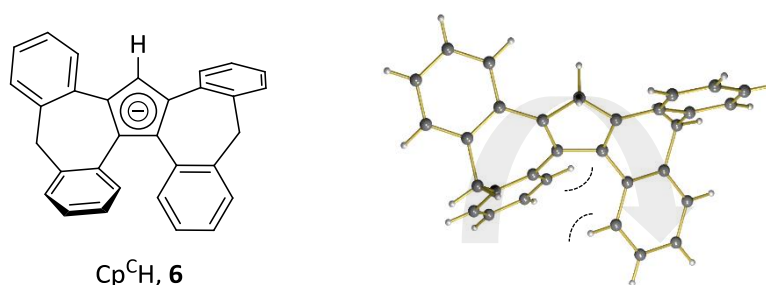


Abbildung 7: Molekülstruktur von (*P*)-*5H*-Dibenzo[*e,h*]-dibenzo-[3,4:6,7]cyclohept[1,2-*a*]azulen ($Cp^C H$, **6**).^[8,43]

Die Ausrichtung der beiden bogenartigen Flügel zum zentralen Cyclopentadienring bestimmt auch in **6** die Helicität der Verbindung. In Abbildung 7 ist das rechtsdrehende (*P*)-Enantiomer von **6** dargestellt. Generell kann der Ligand in zwei sich energetisch unterscheidenden Konfigurationen vorliegen. In der energetisch günstigsten *rac*-Konfiguration mit C_2 -Symmetrie zeigen die beiden Flügel in die jeweils entgegengesetzte Richtung, wodurch die sterische Wechselwirkung zwischen den beiden kritischen Wasserstoffatomen minimiert wird (Abb. 8, links). Des Weiteren existiert eine zweite, um ca. 35 kJ/mol energetisch höher liegende *meso*-Konfiguration mit C_s -Symmetrie, bei der beide Flügel des Liganden nach oben ausgerichtet sind (Abb. 8, rechts).

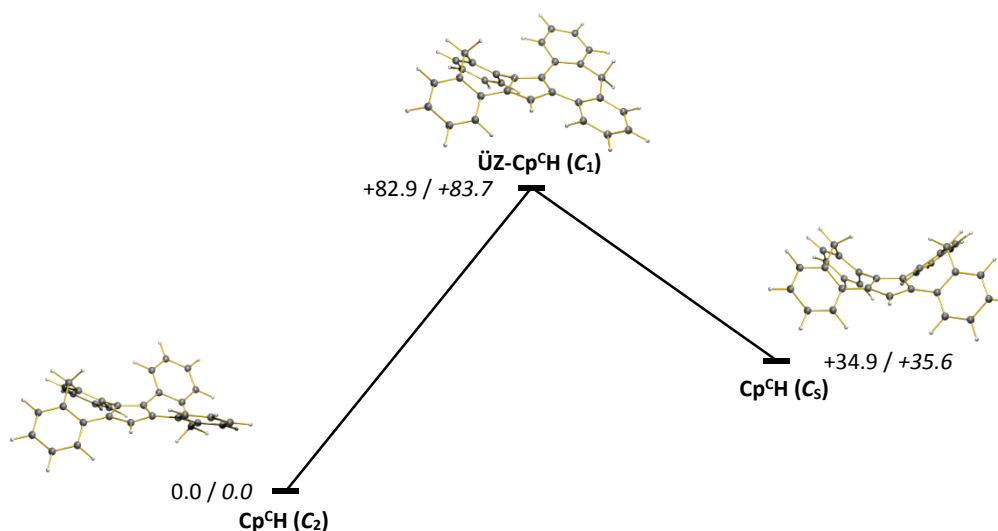


Abbildung 8: Berechnete Energien $\Delta G_{298}^{\ddagger}$ der Isomere von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**6**) und $(\text{Cp}^{\text{C}})^{\ominus}(\text{6})^{\ominus}$ (kursiv) während der Racemisierung in kJ/mol nach J.-Y. Chung *et al.*.^[8,43]

Die im Arbeitskreis Thiel ausgehend von **6** verwirklichten Rechnungen ergaben eine Inversionsbarriere von $\Delta G_{298}^{\ddagger} = 82.9$ kJ/mol, womit eine Enantiomerentrennung des Liganden bei Raumtemperatur theoretisch möglich ist. Die hohe Barriere kann an Hand des zweistufigen Racemisierungsprozesses von **6** in Abbildung 8 erklärt werden. Ausgehend vom (*M*)-Enantiomer mit C_2 -Symmetrie findet zunächst die Planarisierung eines Flügels über einen Übergangszustand mit C_1 -Symmetrie zum entsprechenden C_s -Isomer statt. Im Anschluss an diesen Vorgang muss die Inversion des zweiten Flügels erfolgen, damit das entsprechende (*P*)-Enantiomer gebildet wird. In Abbildung 8 sind zusätzlich die berechneten Energien des deprotonierten Liganden (**6**)[−] dargestellt, die im Vergleich zu **6** fast identische Werte ergeben. Dieser Sachverhalt legt nahe, dass die Delokalisierung der negativen Ladung im zentralen Fünfring und die damit verbundene Aromatisierung nur geringfügigen Einfluss auf die Krümmung der beiden benzannelierten Siebenringe ausübt.^[8,43]

Ausgehend von der Deprotonierung des Liganden durch die Reaktion mit *n*-Butyllithium und die anschließende Reaktion mit unterschiedlichen Kohlenstoffelektrophilen, gelang J.-Y. Chung die Darstellung einer Reihe methyl-, allyl- und benzylsubstituierter Cp^{C} -Derivate. Die im Anschluss durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen zeigten, dass die Einführung der sterisch anspruchsvollen Methylgruppe am C1-Kohlenstoffatom von **6** die Racemisierungsbarriere um ca. 12 kJ/mol erhöht.^[43,45]

Des Weiteren gelang die Übertragung von (**6**)[−] auf eine Reihe von Übergangsmetallen durch die Reaktion der entsprechenden Alkalisalze mit geeigneten Metallvorstufen. Ausgehend vom Lithiumsalz des Liganden konnte neben dem Titanhalbsandwichkomplex **7** auch der erste Mangankomplex **8** durch die Umsetzung mit $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$ erhalten werden.^[8,46] Die Reaktion der basischen Tetrakis-

dimethylamidovorstufen der Gruppe IV Übergangsmetalle führte ebenfalls zu den entsprechenden Halbsandwichkomplexen der Metalle Titan (**12**), Zirkonium (**13**) und Hafnium (**14**) in der charakteristischen „Klavierstuhl“-Geometrie.^[12,112] Des Weiteren gelang J.-Y. Chung die Synthese der Ferrocen-analogen Sandwichkomplexe **9** und **15**. Ausgehend vom gemischten Ferrocen **9** ergaben cyclovoltammetrische Untersuchungen, dass die Oxidation zum entsprechenden Ferroceniumkation über einen reversiblen Einelektronenprozess abläuft, bei dem das Redoxpotential im Bereich eines elektronenreichen Ferrocens liegt.^[8,43,44]

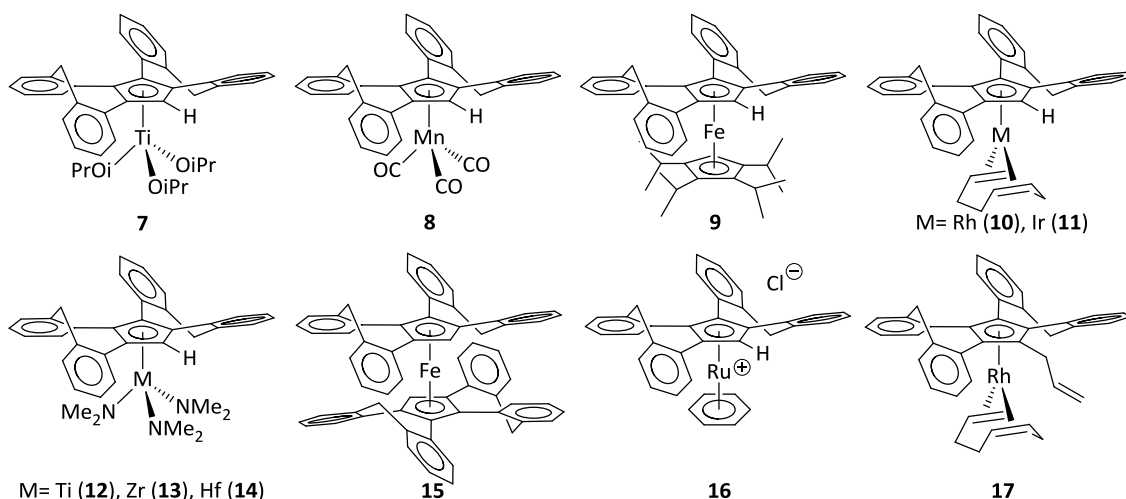


Abbildung 9: Bereits synthetisierte Übergangsmetallkomplexe von **6**.^[8,12,43,46,112]

Der Einsatz des Thallium(I)salzes $\text{Cp}^{\text{C}}\text{Tl}$ (**18**) (Abb. 12) als Ligandüberträger eröffnete den Zugang zu einer Reihe an $(\text{Cp}^{\text{C}})^{\ominus}$ - sowie $(\text{Cp}^{\text{C}})^{\ominus}$ -Derivatkomplexen mit späten und damit elektronenreicheren Übergangsmetallen wie Ruthenium (**16**), Rhodium (**10**, **17**) und Iridium (**11**). Im Vergleich zu den Alkalisalzen handelt es sich bei **18** um ein mildes und wenig reduzierendes Transferreagens, dessen Stabilität durch die bessere Wechselwirkung zwischen dem weichen Thallium(I)kation und dem anionischen $(\text{Cp}^{\text{C}})^{\ominus}$ -Fragment in Luft und in Lösung deutlich erhöht ist, womit es sich für die Übertragung auf elektronenreiche Übergangsmetalle eignet.^[12,43,45]

Die im Vergleich zu **4** erschwerte Inversion bestätigte sich bei allen bis dato ausgehend von **6** synthetisierten Derivaten und Übergangsmetallkomplexen an Hand der aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die kein Anzeichen für eine rasche Racemisierungsbarriere in Lösung ergaben. Im Fall von **6** und $(\text{6})^{\ominus}$ ist dies relativ einfach an Hand der vier Wasserstoffatome der beiden Methylengruppen innerhalb der Cycloheptatrienringe zu erkennen. Im freien Liganden **6** spalten die vier Protonen auf Grund der C_2 -Symmetrie in der *rac*-Konformation paarweise zu zwei Dubletts mit einer geminalen $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von ca. 13.0 Hz auf (Abb. 10, links). Die Koordination von $(\text{6})^{\ominus}$ an ein Metallzentrum und die damit verbundene Aufhebung der C_2 -Symmetrie führt zur Aufspaltung der

diastereotopen Wasserstoffatome zu insgesamt vier Dubletts (Abb. 10, rechts). Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller bislang vermessenen Metallkomplexe und Derivate von **6**, bei denen immer vier separierte Dubletts beobachtet wurden, ist ersichtlich, dass falls eine Inversion des Ligandenrückgrates auftritt, diese so langsam ist, dass sie im Rahmen der NMR-Zeitskala nicht als dynamischer Prozess beobachtet wird.

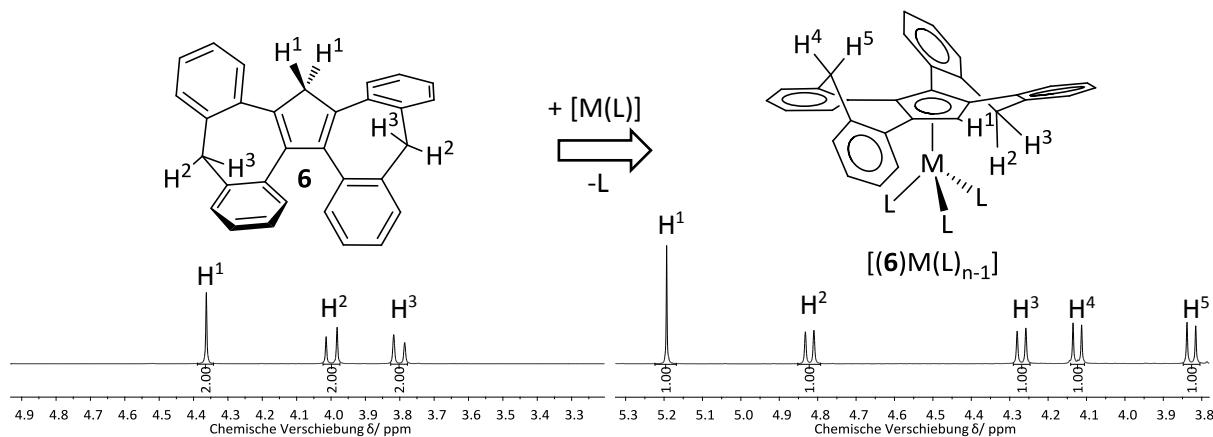


Abbildung 10: Ausschnitt des aliphatischen Bereiches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des freien (links) und komplexierten (rechts) Liganden **6** und (**6**).

Für den Einsatz von **6** in der stereoselektiven Katalyse müssen der Ligand und dessen Übergangsmetallkomplexe in enantiomerenreiner Form vorliegen. Die dafür notwendige Voraussetzung ist die Konfigurationsstabilität des Ligandenrückgrates. Neben der chromatographischen Trennung der beiden Enantiomere unter Verwendung einer chiralen Säule, kann eine Enantiomertrennung auch durch die Überführung in zwei sich energetisch unterscheidende Diastereomere durch die Reaktion mit einer enantiomerenreinen Verbindung erfolgen. Das energetisch niedriger liegende Hauptdiastereomer kann im Anschluss mit Hilfe der fraktionierenden Kristallisation oder mittels chiraler Chromatographie isoliert werden. Aus diesem Grund wurden bereits in Vorarbeiten zu dieser Arbeit zwei unterschiedliche Wege der Diastereomerenbildung verfolgt (Abb. 11). Zum einen führte die stereoselektive Öffnung von enantiomerenreinem (*R*)-Styroloxid zu einem der beiden möglichen diastereomeren Alkoholderivate mit einem weiteren Chiralitätszentrum **19**.^[8] Zum anderen wurde durch den Anionenaustausch des bereits von J.-Y. Chung erhaltenen kationischen Ruthenium(II)-komplexes **16** mit enantiomerenreinem (*S*)-Natriumcamphersulfonat der entsprechende diastereomere Komplex **20** erhalten.^[12] Bei beiden Ansätzen belegten die einfachen Signalsätze in den aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die stereoselektive Bildung von einem Diastereomer. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration durch den Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen gelang bei beiden Verbindungen jedoch nicht.

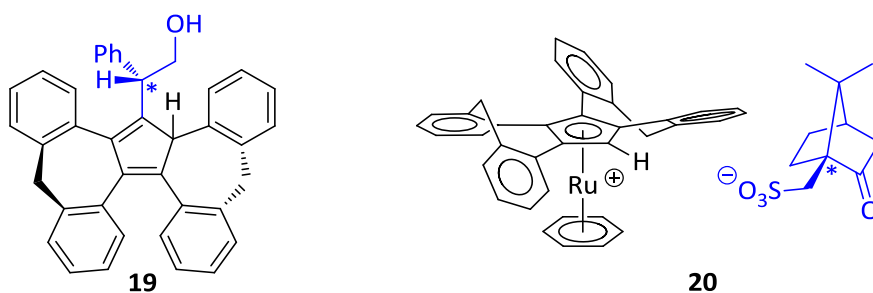


Abbildung 11: Darstellung von diastereomeren Derivaten **19** und Übergangsmetallkomplexen **20** von **6**.^[8,12]

1.4 Oxidierte Cyclopentadienderivate und deren Einsatz in der Organometallchemie

Im Rahmen ihrer Dissertation entdeckte J.-Y. Chung, dass die Reaktion von **18** mit atmosphärischen Sauerstoff in Tetrahydrofuran zur Bildung des racemischen, tiefrot gefärbten Ketons Cp^cO (**21**) in nahezu quantitativer Ausbeute führte (Abb. 12).^[8] Strukturanaloge Tetraisopropylcyclopentadienderivate wurden bereits 1993 von Sitzmann *et al.* ausgehend von der Oxidation von 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadienid (⁵Cp⁻) an Hand aufgenommener ESI-Massenspektren bewiesen. Die Ketonbildung wurde auf die Reaktion des, ausgehend von der Oxidation von Natrium-1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadienid mit elementarem Brom, erhaltenen 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadienradikals zurückgeführt, welches mit atmosphärischem Sauerstoff unter der Freisetzung eines Isopropylradikals reagierte.^[47] Neben dem Erhalt von Cyclopentadienonderivaten auf dem radikalischen Weg, berichtete Ramage *et al.* nur zwei Jahre später über die Synthese von Tetrabenz[a,c,g,i]fluorenon ausgehend von der Reaktion des entsprechenden Natriumsalzes in Tetrahydrofuran unter aeroben Bedingungen.^[48]

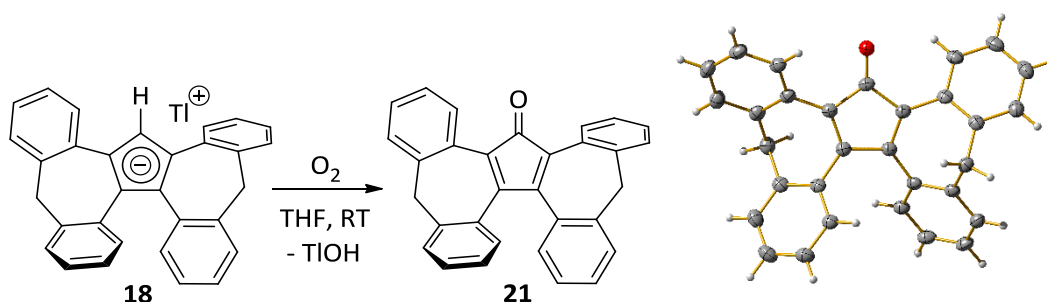


Abbildung 12: Reaktion von **18** mit Luftsauerstoff zu **21** nach J.-Y. Chung.^[8]

Das strukturell ähnlichste Cyclopentadienderivat zu **21** ist das 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon (Ph₄CpO, **22**), welches aus der direkten Kondensation von 1,3-Diphenyl-2-propanon mit 1,2-Diphenylethan-1,2-dion erhalten wird (Abb. 14).^[49] Ausgehend von **22** gelang in den letzten

Jahrzehnten die Darstellung einer großer Anzahl sich strukturell unterscheidender Ruthenium- und Eisenhydridkomplexe mit zahlreichen Anwendungen in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen.^[50,51]

Die ursprüngliche Entdeckung dieser neuen Klasse an Hydridverbindungen geht auf die von Youval Shvo Anfang der 1980er Jahre gemachten Beobachtungen während der katalytischen Oxidation von Alkoholen in Gegenwart von Ruthenium(0)dodekacarbonyl ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$) zurück, bei denen eine Aktivitätssteigerung durch die Zugabe von Diphenylacetylen als Wasserstoffakzeptor verzeichnet wurde. Die Ursache konnte wenige Jahre später auf die *in situ* stattgefundenene Bildung von **22** durch die [2+2+1]-Cycloaddition von zwei Äquivalenten Diphenylacetylen und einem metallgebundenen Äquivalent Kohlenstoffmonoxid zurückgeführt werden.^[52,53,54,55] Die anschließende Koordination von **22** an ein $[\text{Ru}(\text{CO})_3]$ -Fragment ergab den monomeren Tricarbonylkomplex **23**, dessen Dimerisierung durch die Oxidation des eingesetzten Alkohols zu einer bis dato unbekanntem bimetallicen Hydridspezies **24** führte (Abb. 13).^[56,57] Auf Grund des Entdeckers sowie wegen des Einsatzes in zahlreichen katalytischen Umwandlungen erhielt dieser luft- und wasserstabile Hydridkomplex den Namen „Shvo-Katalysator“. Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallverbindungen, die ebenfalls die Übertragung von Wasserstoff katalysieren, ist der Mechanismus der Hydrierung und Dehydrierung ausgehend von **24** einzigartig, da der Komplex die gleichzeitige und damit konzertierte Übertragung oder Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen auf das Metallzentrum und den Cyclopentadienonliganden katalysiert. Damit gehört **24** zu einem Vertreter der sogenannten bifunktionellen Ligand-Metall-Katalysatoren.^[50,58]

Bei **24** handelt es sich um einen Präkatalysator, der durch thermische Einwirkung in zwei katalytisch aktive Monomere **24A** und **24B** asymmetrisch dissoziiert (Abb. 13). Die Bildung der beiden sich in ihren strukturellen und elektronischen Eigenschaften unterscheidenden Monomere ermöglicht den Einsatz von **24** auch als Katalysator in der Hydrierung genauso wie in der Dehydrierung.

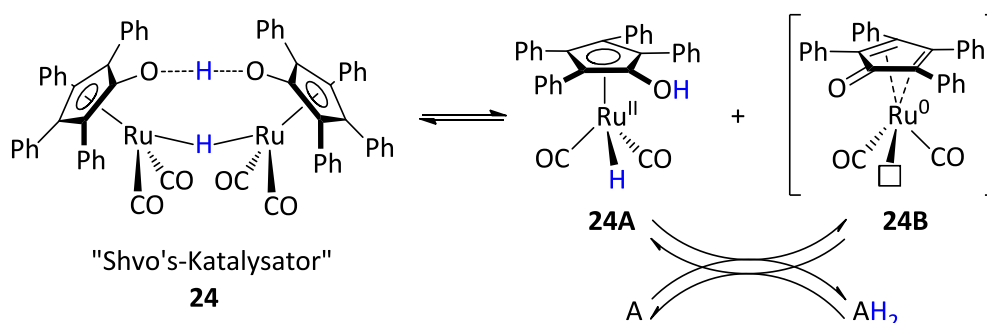


Abbildung 13: Asymmetrische Dissoziation von **24** in **24A** und **24B**.^[50]

Die 18-Valenzelektronenspezies **24A** mit einem Rutheniumzentrum in der Oxidationsstufe +II stellt in katalytischen Reaktionen das Reduktionsmittel dar, welches die Übertragung von Wasserstoff ermöglicht. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der koordinativ ungesättigten Carbonylspezies **24B** mit 16-Valenzelektronen um die, mit einem Zentralatom in der Oxidationsstufe ± 0 , stärker reduzierte Spezies, die als Oxidationsmittel und somit Wasserstoffakzeptor fungiert. In Oxidationsreaktionen dehydriert **24B** auf Grund der freien Koordinationsstelle den eingesetzten Alkohol durch die konzertierte Abstraktion von H^+ und H^- und wird zur Hydridspezies **24A** oxidiert. Die Änderung der Oxidationsstufe resultiert aus der Übertragung eines Hydridwasserstoffatoms auf das Metallzentrum sowie die Umwandlung des neutralen η^4 -koordinierenden Cyclopentadienon- in einen anionischen und damit η^5 -koordinierenden Hydroxycyclopentadienonliganden durch die Addition eines Protons am Carbonylsauerstoffatom. Der Anteil der beiden katalytisch aktiven und miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies wird mit Hilfe eines Wasserstoffdonors (AH_2) oder Akzeptors (A) gezielt gesteuert, je nachdem ob eine Oxidation oder Reduktion des eingesetzten Substrates erreicht werden soll.^[50]

Im Gegensatz zu der von Y. Shvo zufällig entdeckten Generierung von **24** durch die Reaktion von Diphenylacetylen und $[Ru_3(CO)_{12}]$ in einem Alkohol, wird die Verbindung heutzutage in einer zweistufigen Syntheseroute ausgehend von **22** und $[Ru_3(CO)_{12}]$ sowie der anschließenden Umsetzung a) mit einem Alkohol wie beispielsweise 2-Propanol oder durch die Reaktion b) mit einer wässrigen alkalischen Lösung und anschließender Protonierung hergestellt.^[50] Eine alternative Syntheseroute von **24** verläuft über die von Casey *et al.* entwickelte einstufige Reaktion c) von **22** mit $[Ru_3(CO)_{12}]$ in siedendem Methanol (Abb. 14).^[59]

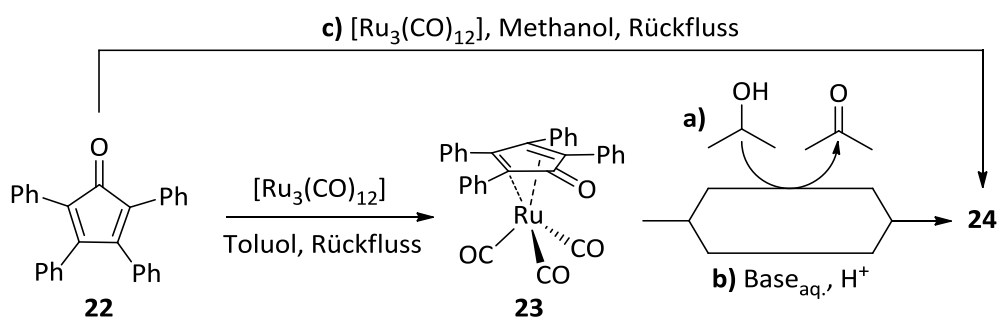


Abbildung 14: Syntheserouten zur Darstellung von „Shvo’s-Katalysator“ (**24**).^[50]

Ungeachtet der hohen katalytischen Aktivität von Komplexen des Shvo-Typs existierten lange Zeit nur einige wenige und unter Beteiligung von Enzymen realisierte stereoselektive Katalysen, bedingt durch das Fehlen von intrinsisch chiralen Versionen von **23** mit einer hohen Enantiomerenreinheit.^[50,60,61]

Den Beginn der asymmetrischen Katalyse bereitete der von Yamamoto im Jahr 2010 ausgehend von spirocyclischen C-Ribosiden synthetisierte und zu **23** strukturanaloge Tricarbonylkomplex **25**, dessen

Umsetzung mit alkalischer Lösung in einer Hieber-Basenreaktion zum entsprechenden Shvo-analogen bimetallicen Hydridkomplex führte (Abb. 15).^[62] Der Einsatz dieses Komplexes in der Hydrierung von Acetophenon lieferte geringe Enantiomerenüberschüsse (*ee*) von maximal 21 %.^[63] In den darauffolgenden Jahren erschienen weitere chirale Rutheniumtricarbylkomplexe, wie die von Wills *et al.* synthetisierten Komplexe **26** mit einem chiralen Kohlenstoffatom im zyklischen Ligandenrückgrat.^[64] Alle ausgehend von diesen Rutheniumkomplexen synthetisierten Shvo-Analoga ergaben jedoch nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse, da die Koordination der C_1 symmetrischen Liganden an ein Metallzentrum zu einem Diastereomergemisch führte.^[65] Eine Verbesserung brachte der 2018 von Dou und Hayashi synthetisierte Rutheniumkomplex **27**, bei dem die planare Chiralität ausschließlich aus der unterschiedlichen Substitution des Cyclopentadienonliganden an den 2,5-Positionen resultierte. Das bei der Koordination an ein Metallzentrum entstehende Enantiomergemisch von **27** musste vor dem katalytischen Einsatz zunächst aufwendig mittels präparativer Chromatographie mit einer chiralen Säule getrennt werden. Die im Anschluss von Dou und Hayashi durchgeführte Umsetzung der enantiomerenreinen Tricarbylkomplexe **27** mit einer alkalischen Lösung ergab die entsprechenden bimetallicen und zu **24** strukturanalogen Hydridkomplexe, deren Einsatz in der asymmetrischen Transferhydrierung von Ketonen *ee*-Werte von bis zu 56 % (2,2,2,-Trifluoracetophenon) lieferte.^[66]

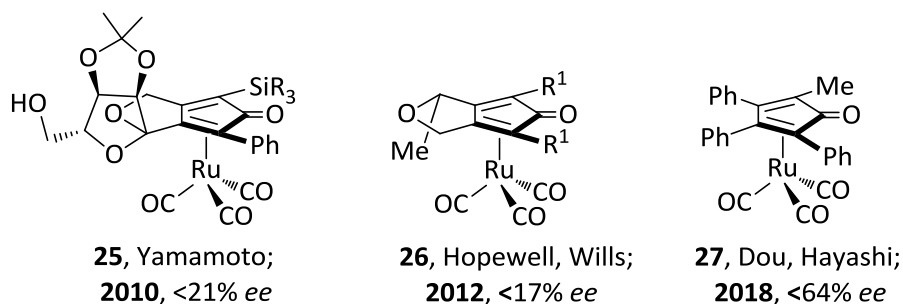


Abbildung 15: Chirale Rutheniumtricarbylkomplexe mit maximalen Enantiomerenüberschüssen (*ee*) in der Hydrierung von Ketonen nach Slagmat und Wildeman.^[65]

Um eine einfachere Darstellung von chiralen Derivaten des Shvo-Typs zu erreichen, wurden Mitte der 2010er Jahre die ersten Cyclopentadienonderivate mit C_2 -Symmetrie synthetisiert. Obwohl Rutheniumtricarbylkomplexe im Allgemeinen eine erhöhte katalytische Aktivität und Stabilität aufweisen und mit einem geringeren Molanteil eingesetzt werden können, erschienen in den letzten Jahren vermehrt chirale Eisentricarbylkomplexe, da der ökonomische Vorteil dieser Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Edelmetallderivaten überwiegt.^[65] Ein Beispiel stellt der 2015 von Gajewski und Gennari hergestellte Eisenkomplex **28** mit einem ausgehend von enantiomerenreinem BINOL synthetisierten und somit C_2 symmetrischen Cyclopentadienonliganden dar (Abb. 16). Die

Reaktion von **28** mit wässriger Natriumhydroxidlösung eröffnete den Zugang zu einer monomeren Hydridspezies, deren anschließender Einsatz in der asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon hohe *ee*-Werte von bis zu 77 % generierte.^[67] Des Weiteren etablierte sich in den letzten Jahren eine neue Klasse von enantiomerenreinen Eisenkomplexen des sogenannten „Knölker-Typs“, die ausgehend von funktionalisierten Dialkinen und unterschiedlichen Eisencarbonylvorstufen in einer [2+2+1]-Zyklisierung synthetisiert werden. Neben der von Hodgkinson und Wills synthetisierten Eisenvorstufe **29** gelang Slagmat und Wildeman 2019 die Synthese eines Eisentricarbonylkomplexes vom „Knölker-Typ“ **30**, bei dem die C_2 -Symmetrie des Cyclopentadienonliganden aus zwei identischen aber asymmetrischen Kohlenstoffsubstituenten an den Positionen 2 und 5 resultiert.^[65,68]

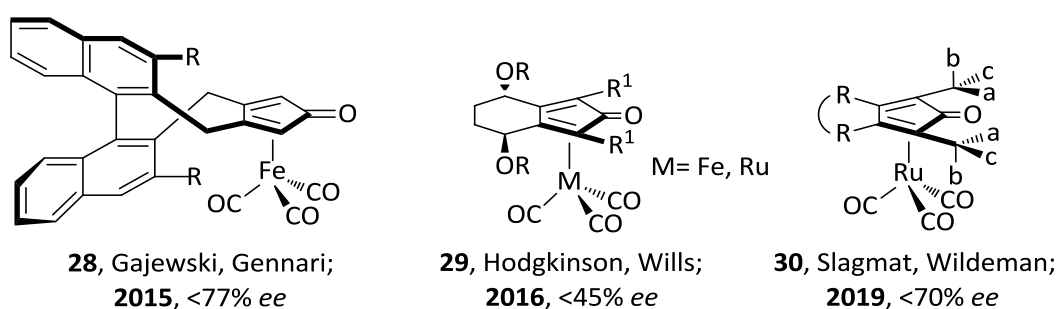


Abbildung 16: Chirale Eisen- und Rutheniumtricarbonylkomplexe mit C_2 symmetrischen Cyclopentadienonliganden und maximale Enantiomerenüberschüsse (*ee*) in der Hydrierung von Ketonen nach Slagmat und Wildeman.^[65]

Die hier aufgeführten Beispiele verdeutlichen das Potential des von J.-Y. Chung erstmals synthetisierten, intrinsisch chiralen und C_2 symmetrischen Cyclopentadienonderivates **21** für die Herstellung von enantiomerenreinen und damit katalytisch interessanten Ruthenium- und Eisentricarbonylkomplexen.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens lag in der Synthese und Charakterisierung neuer enantiomerenreiner Derivate und Übergangsmetallkomplexe des in unserem Arbeitskreis entwickelten, intrinsisch chiralen Cyclopentadienderivates Cp^CH (**6**).

Basierend auf den Vorarbeiten aus unserem Arbeitskreis stand zunächst die Fortsetzung der Derivatisierung an, da die Einführung eines Substituenten am zentralen Fünfring des Liganden neben der Darstellung von Diastereomeren auch den Zugang zu donorfunktionalisierten Derivaten eröffnet, die im Anschluss mit geeigneten Vorstufen zu katalytisch interessanten Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden können.

Des Weiteren sollten neben den bereits begonnenen Komplexierungsreaktionen von **6** mit den basischen Tetrakisdimethylamidovorstufen der frühen Übergangsmetalle Titan (**12**), Zirkonium (**13**) und Hafnium (**14**) in der Oxidationsstufen +IV auch die Fortführung der Übertragung von (**6**)⁻ auf die, für die homogene Katalyse interessanten, späten und damit elektronenreicheren Übergangsmetallzentren wie Ruthenium und Iridium durch die Umsetzung des Thallium(I)salzes **18** mit dafür geeigneten Metallvorstufen abgeschlossen werden. Die auf diesem Weg erhaltenen Komplexe sollten neben der Umsetzung mit enantiomerenreinen Verbindungen auch mit Hilfe von NMR-Messungen und in Kombination mit theoretischen Rechnungen auf Ihre Racemisierungsbarrieren hin untersucht werden.

Aufbauend auf der von J.-Y. Chung 2017 erstmals synthetisierten und am zentralen Cyclopentadienring oxidierten Spezies **21** lag ein weiteres Ziel dieser Arbeit in der Darstellung eines zu Shvo's Katalysator (**24**) strukturanalogen, bimetallischen und intrinsisch chiralen Rutheniumhydridkomplexes, der anschließend auf seine katalytische Aktivität in der Oxidation und Redoxisomerisierung von Alkoholen untersucht werden sollte.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Darstellung von 5*H*-Dibenzo[*e,h*]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2-*a*]azulen (Cp^CH, **6**)

Die Grundlage der vorliegenden Arbeit basierte auf der von C. Schulz und J.-Y. Chung 2015 entwickelten Syntheseroute des intrinsisch chiralen Liganden 5*H*-Dibenzo[*e,h*]dibenzo[3,4:6,7]-cyclohept[1,2-*a*]azulen (Cp^CH, **6**). Auf diesem Weg wurde der Ligand ausgehend von kommerziell erhältlichem und preiswertem 5-Dibenzosuberenon (**5**) in fünf Schritten mit einer Gesamtausbeute von 64 % hergestellt.^[43]

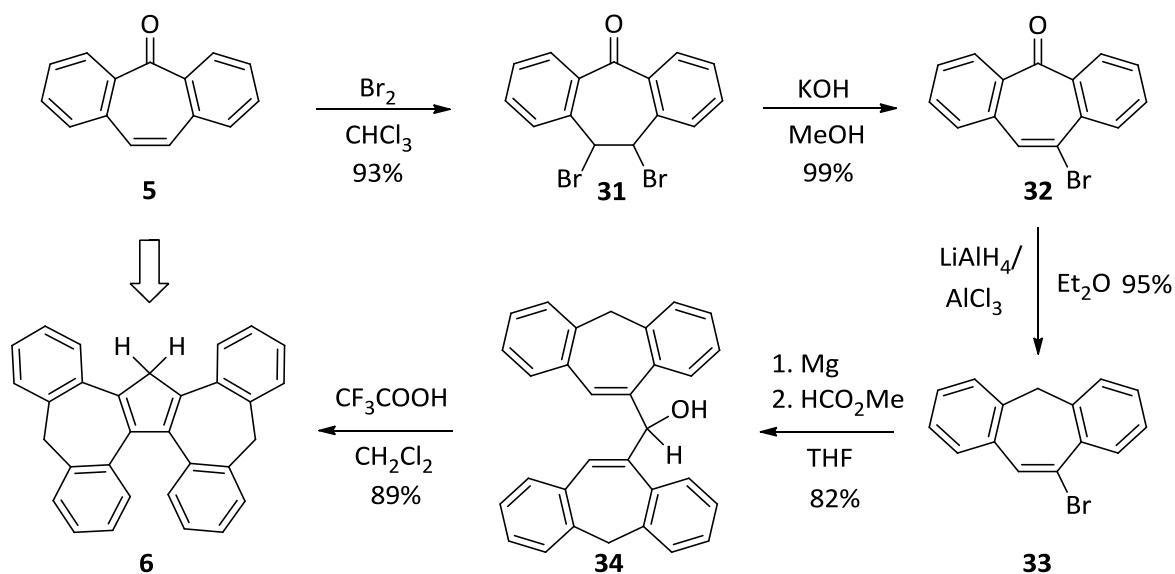


Abbildung 17: Synthese von 5*H*-Dibenzo[*e,h*]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept[1,2-*a*]azulen (Cp^CH, **6**).^[43]

Die Bromierung von **5** im ersten Schritt, sowie die Eliminierungsreaktion im zweiten erfolgten in Anlehnung an die von Smith *et al.* 1989 entwickelte Synthese von sterisch gehinderten 5,11-Dikohlenstoffderivaten von Clozapin.^[69] Die in Folgereaktionen störende Carbonylgruppe in **32** wurde anschließend durch die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid und Aluminium(III)chlorid zur entsprechenden Methyleneinheit reduziert. Die darauffolgende Grignardreaktion der reduzierten Spezies **33** mit Methylformiat und die abschließende dehydratisierende Zyklisierung des erhaltenen Alkoholderivates **34** durch die Umsetzung mit Trifloressigsäure erfolgten in Anlehnung an die von Beckhaus *et al.* 2006 entwickelte Syntheseroute von 8*bH*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren.^[70] Eine detaillierte mechanistische Betrachtung der Synthese sowie die ausführliche Charakterisierung von **6** findet sich in der angegebenen Literatur.^[8,12,43]

3.2 β -Hydroxyderivate von Cp^oH (6)

Die Synthese und Komplexierung von seitenkettenfunktionalisierten Derivaten von **1** mit zusätzlichen Donoratomen gewinnt in der Organometallchemie der frühen Übergangs- und der Seltenerdmetalle auf Grund deren vielfältigem Einsatz als Katalysatoren eine immer größer werdende Bedeutung.^[71–74] Der Einbau einer donorfunktionalisierten Seitenkette eröffnet die Bildung von bidentaten Cyclopentadienidkomplexen durch die reversible intramolekulare Koordination der Donorgruppe an das entsprechende Metallzentrum. Der Hauptzweck dieser Liganden besteht in der Beeinflussung der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Metallzentrums, wodurch eine Verbesserung der Löslichkeit oder das, für die Katalyse relevante, Assoziationsverhalten der entsprechenden Komplexe gezielt gesteuert wird.^[73] Die reversible Koordination der donorfunktionalisierten Seitenketten erlaubt in Katalysen eine Stabilisierung der hochreaktiven elektrophilen Metallzentren bis entsprechende Substratmoleküle die koordinierenden Seitenketten verdrängen.^[75] Beispielsweise besitzt der etheralkylverbrückte Komplex $[(\eta^5\text{-Cp}^o)\text{Ti}(\text{Me})_3]$ ($\text{Cp}^o = \text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$) eine erhöhte Aktivität in der regioselektiven *anti*-Markovnikov Hydroaminierung von Phenylacetylen mit Cyclohexylamin im Vergleich zum nicht substituierten Analogon $[(\eta^5\text{-1})\text{Ti}(\text{Me})_3]$.^[73] Die Synthese seitenkettenfunktionalisierter Derivate von **1** eröffnet ebenfalls den Zugang zu asymmetrisch katalysierenden Übergangsmetallkomplexen durch die Einführung eines chiralen Substituenten (Kap. 1.2). In solchen Verbindungen bringt die intramolekulare Koordination der Donorgruppe das stereogene Zentrum der Seitenkette in die Nähe des Metallzentrums, womit eine verbesserte Stereoselektion der katalytischen Reaktionen erreicht wird.^[72,74–78] Zahlreiche Untersuchungen ergaben, dass die intramolekulare Koordination einer verbrückenden Ethergruppe an das Metallzentrum in einigen Titan(IV)komplexen semilabil ist, wodurch sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem verbrückten und unverbrückten Cyclopentadienidkomplex einstellt.^[73,76,77] Im Gegensatz zu diesen Titankomplexen weisen analoge Komplexe mit größeren Zentralatomen wie Zirkonium und Lanthan sowie Cyclopentadienylliganden mit hydroxyfunktionalisierten Seitenketten eine stabilere Koordination der donorfunktionalisierten Seitenketten auf.^[72,75,79] Bei den meisten dieser Verbindungen handelt es sich um ethylenverbrückte oder auch β -ständige ether- und hydroxymodifizierte Derivate von **1**, wie beispielsweise die von Rees und Dippel 1992 ausgehend von Natriumcyclopentadienid und den entsprechenden Alkylchloriden synthetisierten Vertreter des Typs $\text{Cp}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{OEt}, \text{CH}_2\text{OEt}$).^[80] Ein alternativer Weg der Darstellung von Cyclopentadienylderivaten mit ethylenverbrückten Sauerstoffatomen besteht in der nukleophilen Reaktion deprotonierter Cyclopentadienide (**1**)⁻ mit geeigneten Epoxiden.^[72,79,81–83]

3.2.1 Darstellung von Cp^c(Cy)OH (39)

Beginnend mit der 1977 von Ohta *et al.* beschriebenen Synthese von β -hydroxymodifizierten Cyclopentadienylderivaten **35** durch die Umsetzung von Natriumcyclopentadienid mit unterschiedlichen Epoxiden, wurde in den vergangenen Jahrzehnten an der Synthese weiterer β -ether- und β -hydroxyfunktionalisierter Derivate von **1** gearbeitet.^[83] Bereits 1991 gelang Rieger *et al.* die Darstellung von *trans*-2-Fluorenyl-cyclohexan-1-ol (**36**) durch Umsetzung von Lithiumfluorenid mit stöchiometrischen Mengen an Cyclohexenoxid. Die Umsetzung von **36** mit Zirkonium(IV)-chloridtetrahydrofuran ergab den entsprechenden heteroverbrückten Zirkonium(IV)komplex $[(\eta^5\text{-Flu(Cy)O)ZrCl}_2(\text{THF})_2]$, bei dem das negativ geladene Sauerstoffatom der Seitenkette kovalent an das Zirkonium(IV)zentrum bindet.^[79] Nur wenige Jahre später berichtete Busetto *et al.* von der erfolgreichen Synthese weiterer β -sauerstofffunktionalisierter Fluorenyl- und Indenylliganden **37**, deren Umsetzung mit verschiedenen Rheniumcarbonylvorstufen zu einer Reihe an sauerstoffverbrückten Komplexen von **2** und **3** führte.^[82]

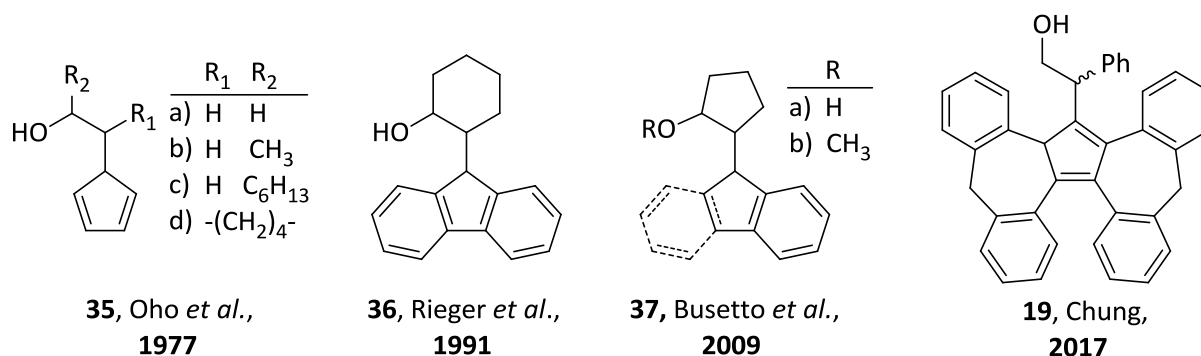


Abbildung 18: Ausgehend von Epoxiden synthetisierte β -ether- und β -hydroxyalkylverbrückte Cyclopentadienylderivate.^[8,79,82,83]

J.-Y. Chung gelang 2017 erstmals die Synthese des β -hydroxymodifizierten Cp^c-Derivates **19** ausgehend vom Lithiumsalz **38** und enantiomerenreinem (*R*)-Styroloxid. Die Reaktion von **19** und $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ führte zum ersten bidentaten Titan(IV)komplex von **6**.^[8,12] Aus diesem Grund sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit an der Synthese weiterer sauerstofffunktionalisierter Cp^c-Derivate gearbeitet werden. Zu diesem Zweck wurde **6** im ersten Schritt durch die Reaktion mit *n*-Butyllithium in Toluol deprotoniert. Das Ausfallen von **38** bestätigte optisch das Voranschreiten der Reaktion. Nach der Zugabe von Tetrahydrofuran und der damit verbundenen Aufklärung des Reaktionsgemisches wurden im Anschluss stöchiometrische Mengen an Cyclohexenoxid zugegeben und das Reaktionsgemisch 18 h bei 90 °C gerührt. Bei diesem Syntheseschritt wird der gespannte Oxiranring von Cyclohexenoxid durch den nukleophilen Angriff von (**6**)⁻ geöffnet (Abb. 19).

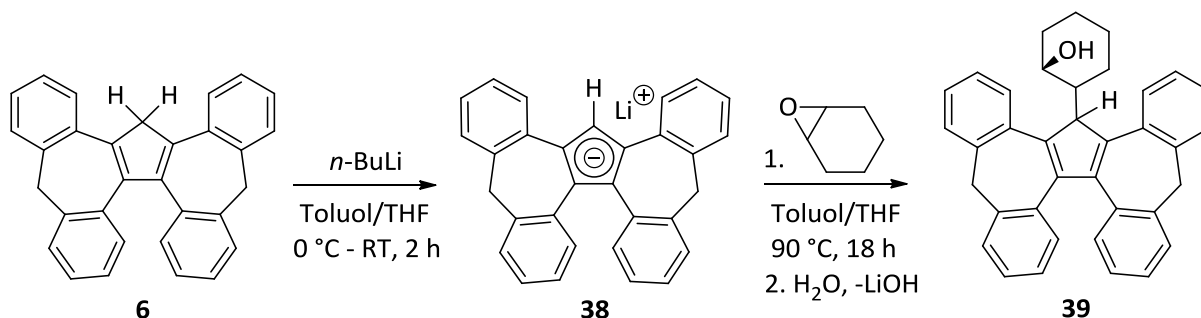


Abbildung 19: Reaktion von **6** mit *n*-Butyllithium und Cyclohexenoxid zu $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{Cy})\text{OH}$ (**39**).

Im Vergleich zu der von Rieger *et al.* beschriebenen Vorschrift mit **3**, wurde bei der Reaktion von **6** mit Cyclohexenoxid eine höhere Reaktionstemperatur benötigt, was auf die sterische Hinderung des sperrigen Ligandenrückgrates von **6** zurückgeführt werden kann.^[79] Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurde der neue Ligand **39** als beigefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 66 % erhalten. Die im Anschluss aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die durchgeführte Elementaranalyse bestätigen die erfolgreiche Synthese der Verbindung (Kap. 5.4.2).

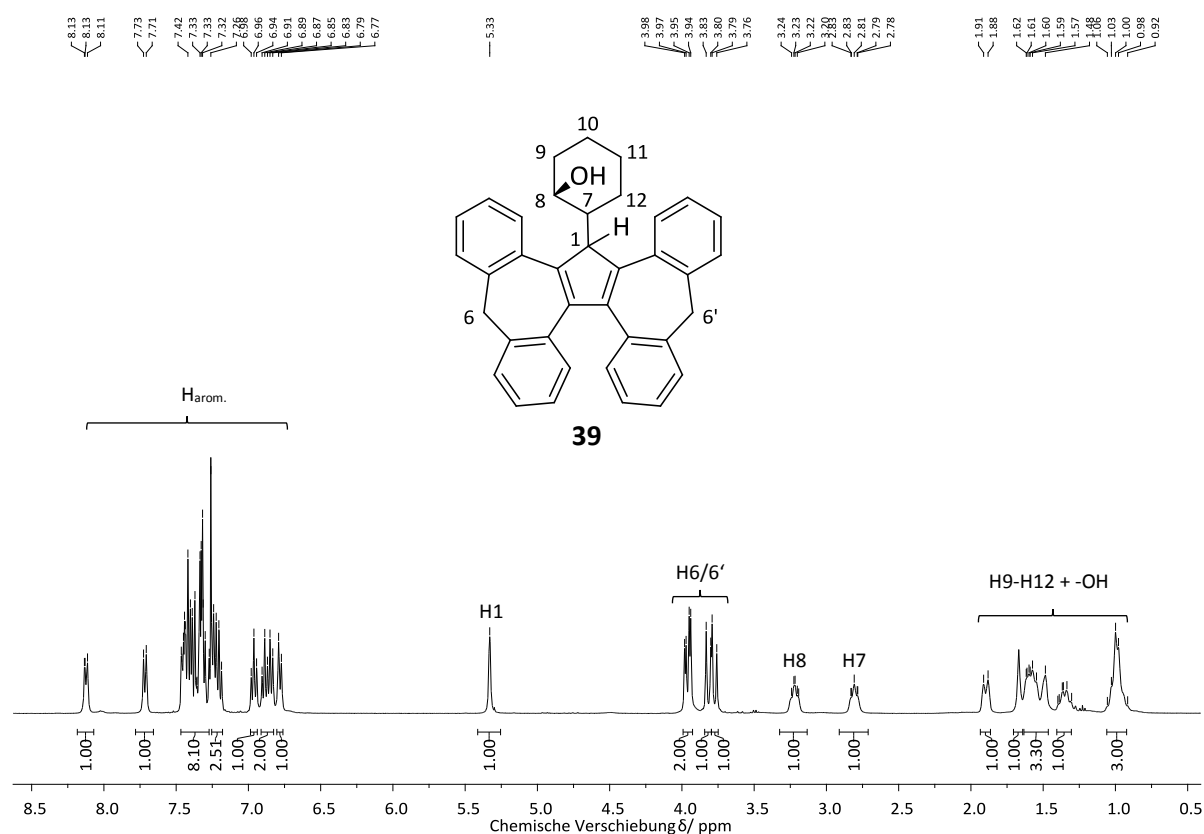


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{Cy})\text{OH}$ (**39**) in Chloroform- d_1 .

Das in Abbildung 20 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum von **39** zeigt im aliphatischen Bereich zwischen 0.91 und 1.90 ppm die Multipletts der vier Methylenheiten an den Positionen 9 bis 12 sowie das

Singulett der Hydroxygruppe des substituierten Cyclohexanolrestes. Die darauffolgenden Multipletts im Bereich von 2.72 bis 3.32 ppm können den beiden Protonen an Position 7 und 8 zugeordnet werden. Die Verschiebung in Richtung Tieffeld wird auf die Position dieser Protonen in der Nähe zum leicht elektronenziehenden Cyclopentadienfragment und der Hydroxygruppe des substituierten Cyclohexanolrestes zurückgeführt. Die Signale zwischen 3.77 und 3.99 ppm können den beiden Methylengruppen an Position 6 und 6' zugeordnet werden. Im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **6** unterscheiden sich diese Signale deutlich. Die Aufspaltung zu insgesamt vier Dubletts mit einer geminalen Kopplung von 12.3 Hz wird auf die Aufhebung der C_2 -Symmetrie des Moleküls durch die Einführung des Substituenten an Position 1 erklärt. Das letzte aliphatische Signal bei 5.33 ppm kann dem verbliebenen Proton am zentralen Fünfring zugeordnet werden. Das Singulett dieses Protons resultiert aus den, in Lösung stattfindenden, [1,5]-sigmatropen Protonenumlagerungen innerhalb des Cyclopentadienfragmentes und wurde bereits bei mehreren Derivaten von **6** beobachtet.^[8,12,44] Im aromatischen Bereich zwischen 6.78 und 8.18 ppm sind abschließend die Signale der 16 nicht näher zuzuordnenden Resonanzen der vier Phenyleneinheiten des Cp^C-Liganden zu erkennen.

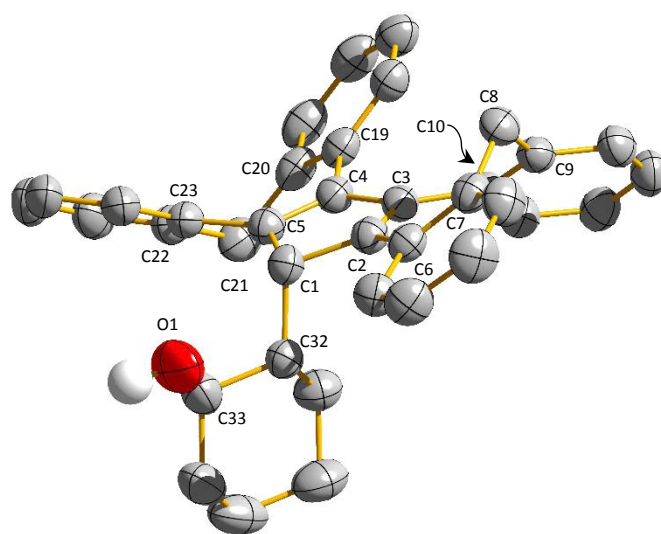


Abbildung 21: Molekülstruktur von CpC(Cy)OH (**39**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.505(2), C1-C2 1.510(2), C2-C3 1.363(2), C3-C4 1.482(2), C4-C5 1.358(2), C33-O1 1.427(3), C5-C1-C2 102.99(13), C3-C2-C1 108.20(14), C2-C3-C4 108.96(14), C5-C4-C3 108.61(14), C4-C5-C1 109.15(14), C3-C2-C6-C7 22.77(14), C2-C3-C10-C9 -45.78(14), C4-C5-C23-C22 38.69(14), C5-C4-C19-C20 -40.25(14).

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung wurden zusätzlich röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von **39** erhalten. Die Verbindung kristallisierte in farblosen

prismatischen Einkristallen der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. Der eingeführte Cyclohexanolsubstituent besitzt die charakteristische Sesselkonformation und nimmt eine Anordnung unterhalb des Cyclopentadienfragmentes zwischen den beiden Flügeln des Liganden ein, bei der die sterische Wechselwirkung mit den benzannelierten Siebenringen minimiert wird. Bei Betrachtung der C-C-Bindungslängen innerhalb des Cyclopentadienfragmentes zeigen die mit ca. 0.14 Å kürzeren Abstände zwischen C2-C3 und C4-C5 die Lokalisierung der beiden Doppelbindungen. Das verbliebene Proton am zentralen Cyclopentadienring bindet somit im festen Zustand an das C1-Kohlenstoffatom. Die Winkel innerhalb des zentralen Fünfringes liegen im Bereich von 103.0 bis 109.2 ° und stimmen somit nicht exakt mit dem theoretischen Fünfeckwinkel von 108 ° überein. Die Abweichung kann auf die Verzerrung des zentralen Fünfringes bedingt durch die vorhandenen Doppelbindungen sowie die Anheftung der beiden benzannelierten Siebenringe des Cp^C-Rückgrates zurückgeführt werden. Die charakteristische Geometrie von **6** mit seinen zwei, jeweils nach oben oder unten gebogenen Flügeln wird maßgeblich durch die Diederwinkel zwischen dem Cyclopentadienfragment und den vier anellierten Phenyleneinheiten der beiden Siebenringe bestimmt. Jeder der vier Diederwinkel beschreibt dabei den Winkel einer Phenyleneinheit in Bezug zum zentralen Fünfring des Liganden. Schon J.-Y. Chung untersuchte im Rahmen ihrer Arbeit die Verdrillung des Ligandenrückgrates in Abhängigkeit von eingeführten Substituenten oder koordinierenden Übergangsmetallatomen.^[8] Während drei der vier ermittelten Diederwinkel in **39** betragsmäßig ähnliche Werte im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **6** aufweisen, ist der C3-C2-C6-C7-Winkel, der nach unten und somit in Richtung des Cyclohexanolsubstituenten zeigenden vorderen Phenyleneinheit, mit 22.8 ° deutlich kleiner als in **6** (34.8 °) oder in allen anderen bis dato synthetisierten Cp^C-Derivaten.^[8] Der geringe Torsionswinkel kann auf die sterische Abstoßung zwischen dieser Phenyleneinheit und dem eingeführten Substituenten zurückgeführt werden. Die Phenyleneinheit versucht dem sterischen Druck des Cyclohexanolsubstituenten durch eine Drehung in die entgegengesetzte Richtung auszuweichen, womit es zu einer Verkleinerung des C3-C2-C6-C7-Diederwinkels kommt.

3.2.2 Darstellung von Cp^CCH₂CH(CH₃)OH (**40**)

Die Umsetzung der Alkalimetallsalze von **1** und **3** mit enantiomerenreinen Epoxiden wie (*R*)-Propylenoxid und (*R*)-Styroloxid ermöglichte Rieger *et al.* und Trifonov *et al.* die Synthese von enantiomerenreinen und in β-Position funktionalisierten Hydroxyderivaten dieser beiden Liganden.^[72,79,81,84] Bei der Verwendung von monosubstituierten Epoxiden als Elektrophile muss auf die Bildung von zwei verschiedenen Regioisomeren geachtet werden, je nachdem ob das eingesetzte Epoxid an der höher oder niedriger substituierten Seite nukleophil angegriffen wird. Der Angriffspunkt

des Nucleophils wird von elektronischen Einflüssen bestimmt. Während Propylenoxid mit seiner elektronenschiebenden Methylgruppe an der niedriger substituierten Seite geöffnet wird, erfolgt der Angriff bei Styroloxid auf Seite der leicht elektronenziehenden Phenylgruppe.^[81,84] Bereits J.-Y. Chung versuchte durch die nukleophile Ringöffnungsreaktion von enantiomerenreinen (*R*)-Styroloxid mit **38** die Überführung von **6** in zwei, sich in ihren Eigenschaften unterscheidende, Diastereomere **19**. Der einfache Signalsatz des erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums zeigte, dass bei dieser Reaktion ein Diastereomer bevorzugt gebildet wurde, wobei die erhöhten Integrale im aliphatischen und aromatischen Bereich dem zweiten und im Unterschuss gebildeten Diastereomer zugeordnet werden konnten. Eine Trennung der beiden Diastereomere gelang jedoch nicht.^[8,12]

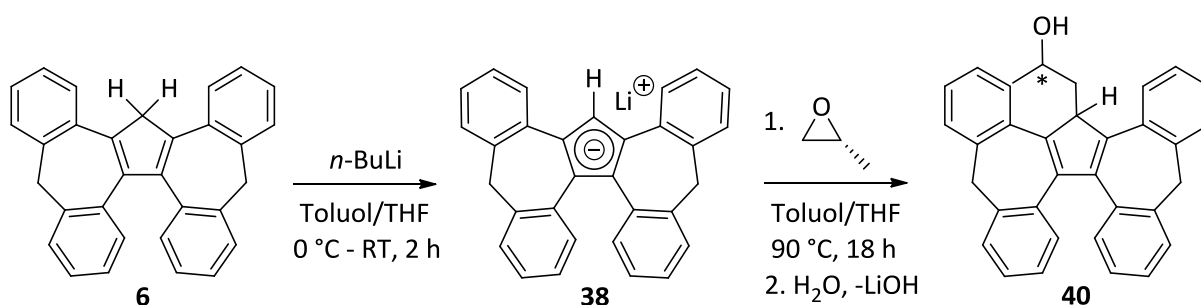


Abbildung 22: Reaktion von **6** mit *n*-Butyllithium und (*R*)-Propylenoxid zu $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (**40**).

Um auf diesem Weg eventuell doch noch eine Diastereomerentrennung von **6** zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit in einem weiteren Versuch der Ligand mit enantiomerenreinen (*R*)-Propylenoxid umgesetzt (Abb. 22). Im Gegensatz zu J.-Y. Chung erfolgte die Deprotonierung von **6** durch die Reaktion mit *n*-Butyllithium und die anschließende Zugabe von (*R*)-Propylenoxid auf Grund der besseren Löslichkeit aller Reaktanden in Toluol anstatt in Diethylether. Nach Abschluss der Reaktion und der darauffolgenden chromatographischen Aufreinigung des Rohproduktes mit dem Elutionsgemisch *n*-Hexan/Ethylacetat wurde der neue Ligand **40** als beigefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 43 % erhalten. Die im Anschluss durchgeführte Elementaranalyse sowie das in Abbildung 23 dargestellte ¹H-NMR Spektrum bestätigten die erfolgreiche Reaktion sowie die Reinheit der hergestellten Verbindung.

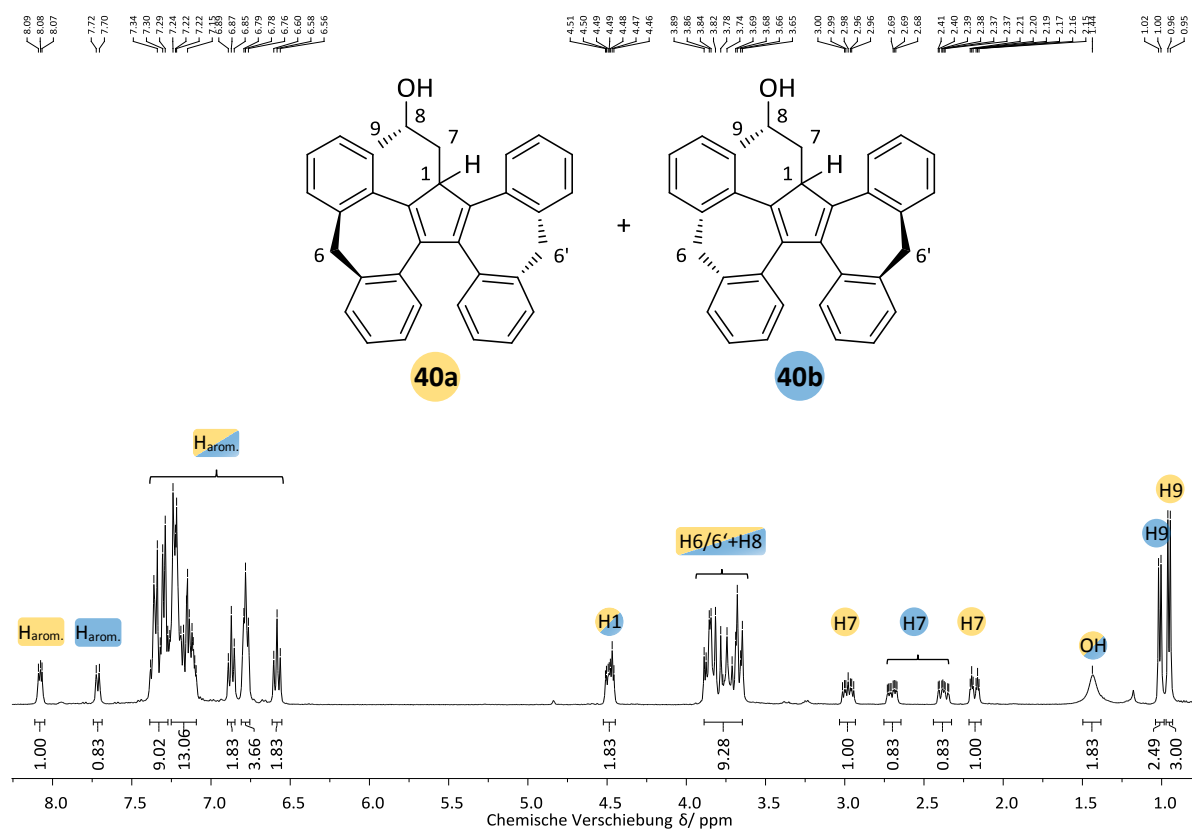


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (**40**) in Chloroform- d_1 .

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 23 zeigt den doppelten Signalsatz aller Protonen der die Bildung von zwei, sich in ihren chemischen Verschiebungen unterscheidenden, Diastereomeren von **40** beweist. Die Reaktion verläuft somit nicht stereoselektiv sondern unter Bildung eines Gemisches aus **40a** und **40b**. Im Vergleich zu den ermittelten Signalen von **40a**, die auf exakte Zahlenwerte integrieren, sind die Signale von **40b** mit einem Integral von 0.83 für ein Proton um 0.17 erniedrigt. Die Summe aller aliphatischen Protonen beider Diastereomere beläuft sich im gemessenen ^1H -NMR-Spektrum auf 22 Protonen und stimmt mit dem theoretisch berechneten Wert exakt überein (12·1 Protonen (**40a**) + 12·0.83 Protonen (**40b**) = 22 Protonen). Im Gegensatz dazu weicht die Summe aller aromatischen Protonen durch das Resonanzsignal des verwendeten Lösungsmittels Chloroform- d_1 bei 7.26 ppm mit ca. 31 Protonen etwas vom theoretisch berechneten Wert ab (16·1 Protonen (**5a**) + 16·0.83 Protonen (**40b**) = 29 Protonen). Das auf Grundlage des gemessenen ^1H -NMR-Spektrums ermittelte Diastereomerenverhältnis von **40a** zu **40b** beträgt $dr = 1.21:1$ mit einem Diastereomerenüberschuss von $de = 10\%$.

Für eine exakte Zuordnung der einzelnen Signale beider Diastereomere wird neben dem erhaltenen ^1H -NMR-Spektrum zusätzlich das in Abbildung 24 gezeigte HH-COSY-NMR-Spektrum von **40** verwendet. Im aliphatischen Bereich von 0.95 bis 1.43 ppm sind die Dubletts der Methylgruppen sowie

das breite Singulett der Hydroxygruppen beider Diastereomere eindeutig zu identifizieren. Die darauffolgenden Multipletts zwischen 2.18 und 3.03 ppm können jeweils den beiden Protonen an Position 7 der verbrückenden Methyleneinheiten des substituierten Epoxides zugeordnet werden.

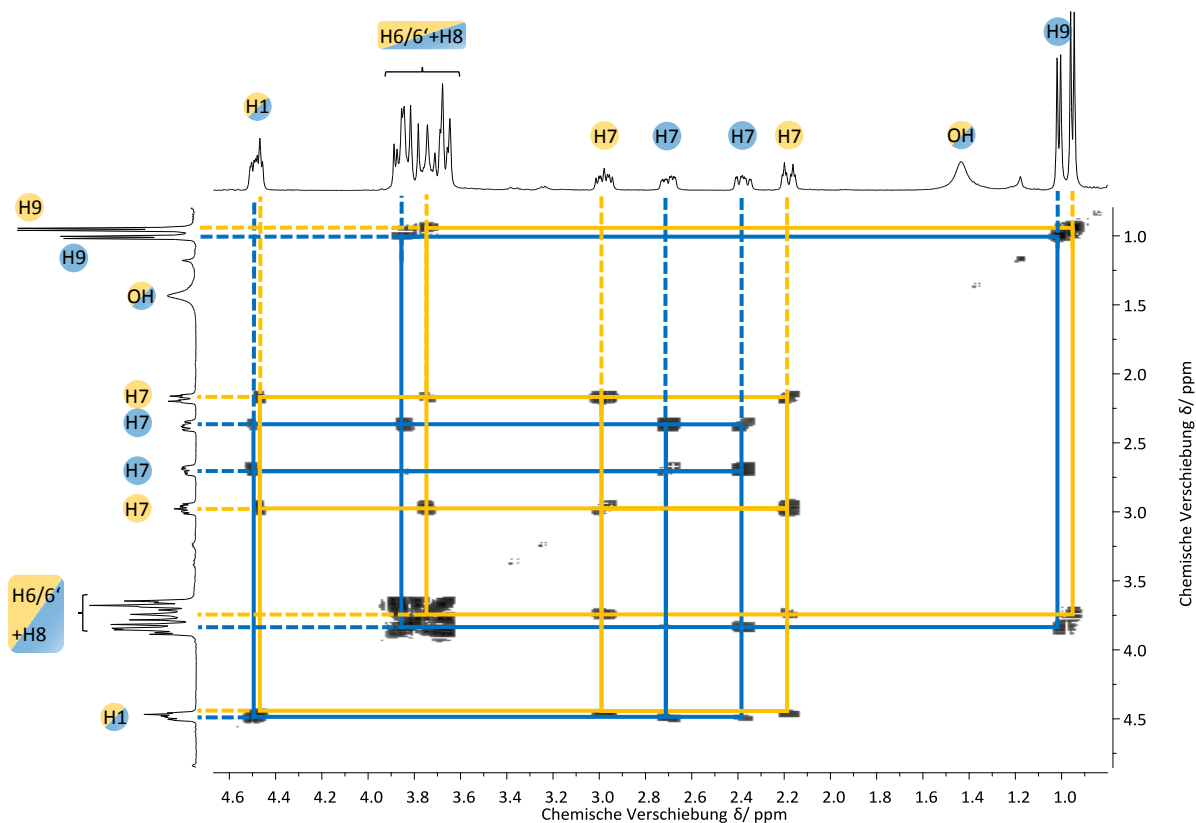


Abbildung 24: HH-COSY-NMR-Spektrum von $\text{Cp}^c\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ (**40**) in Chloroform- d_1 .

Das komplexe Aufspaltungsmuster zeigt die chemische Inäquivalenz der verbrückenden diastereotopen Protonen H7. Des Weiteren bestätigt die geminale Kopplung dieser Wasserstoffkerne mit dem entschirmten H1-Proton bei 4.53 ppm die von Ohta *et al.* und Trifonov *et al.* gemachten Beobachtungen der regioselektiven Öffnung von Propylenoxid an der weniger substituierten und damit elektronenärmeren Seite.^[72,83] Das folgende Multipllett zwischen 3.64 und 3.89 ppm mit einem Integral von 9.28 kann den Methyleneinheiten an den Positionen 6 und 6' sowie den verbliebenen Protonen an Position 8 zugeordnet werden. Die im HH-COSY-NMR-Spektrum ersichtliche Kopplung dieser Protonen mit jeweils einer Methylgruppe sowie die starke Verschiebung in Richtung Tieffeld bestätigt die Zuordnung an Position 8. Als letztes aliphatisches Signal ist das Multipllett der am Fünfring verbliebenen Protonen an Position 1 beider Diastereomere zu identifizieren. Im Gegensatz zu den bis dato synthetisierten Hydroxyderivaten von **6** koppeln diese Protonen mit den benachbarten Methylenprotonen an Position 7, womit in Lösung stattfindende sigmatrope Protonenumlagerungen am Cyclopentadienring bei **40** ausgeschlossen werden können. Im aromatischen Bereich folgen

schließlich die Signale der jeweils 16 Protonen beider Diastereomere. Das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum von **40** bestätigt ebenfalls die Bildung von zwei Diastereomeren an Hand des doppelten Signalsatzes im aliphatischen Bereich (Kap. 5.4.3). Im Gegensatz dazu konnte im aromatischen Bereich keine Zuordnung auf Grund der Überlagerung und deutlichen Verbreiterung einzelner Signale getroffen werden. Eine Trennung der beiden Diastereomere **40a** und **40b** mit Hilfe der Chromatographie oder der fraktionierenden Kristallisation gelang in Einstimmung mit den, in Kapitel 3.4.2 diskutierten, Ergebnissen der angefertigten EXSY-NMR-Studien nicht. Im Vergleich zu der von J.-Y. Chung ausgehend von (*R*)-Styroloxid durchgeführten Synthese von **19**, bei der ein Diastereomer bevorzugt gebildet wurde, verläuft die Umsetzung von **6** mit enantiomerenreinen (*R*)-Propylenoxid weniger stereoselektiv.^[8]

3.2.3 Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (**42**)

Die chromatographische Aufreinigung des Produktes aus der Umsetzung von **6** mit stöchiometrischen Mengen an (*R*)-Propylenoxid führte neben der Isolierung der beiden Diastereomere **40a** und **40b** auch zum Erhalt des zweifach funktionalisierten Alkoholderivates **42** mit einer Ausbeute von 20 % in der zweiten Fraktion.

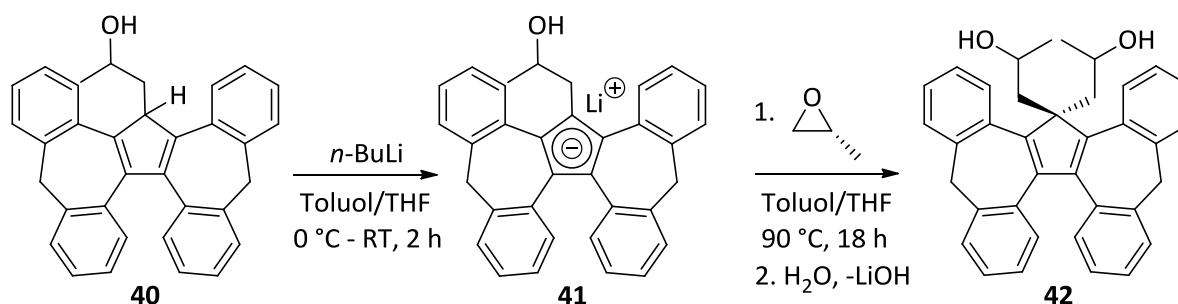


Abbildung 25: Reaktion von **40** mit *n*-Butyllithium und (*R*)-Propylenoxid zu $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (**42**).

Strukturverwandte Cyclopentadienverbindungen wie beispielsweise das zweifach substituierte Alkoholderivat (9,9)-Bishydroxyalkylfluoren wurden bereits 1959 von Ghera und Sprinzak gezielt durch die Reaktion von **3** und Triton B (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) mit Carbonylverbindungen wie Paraformaldehyd oder Acetaldehyd synthetisiert.^[85] Eine optimierte Herstellung dieser Fluorenderivate gelang Wésslen nur wenige Jahre später durch den Einsatz von Natriumethanolat und Dimethylsulfoxid bei der Ausbeuten von über 70 % erreicht wurden.^[86] Im Gegensatz zu diesen Syntheserouten kann die Bildung von **42** auf die in Lösung stattgefundenene Konkurrenzreaktion der Deprotonierung von **40** durch die Reaktion mit *n*-Butyllithium zurückgeführt werden. Das dabei gebildete Lithiumsalz **41** reagiert anschließend mit dem Oxiranring des eingesetzten Propylenoxides

unter einer nukleophilen Ringöffnung. Auch Chong *et al.* beobachtete 1992 eine ähnliche Nebenreaktion bei der Umsetzung von Lithiumfluorenid mit Paraformaldehyd in Tetrahydrofuran. Ein Überschuss an eingesetzter Base und Paraformaldehyd begünstigt bei dieser Syntheseroute die Bildung von (9,9)-Bishydroxymethylfluoren.^[87] Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde genauestens auf den Einsatz stöchiometrischer Mengen an *n*-Butyllithium und (*R*)-Propylenoxid geachtet, um die Bildung von **42** zu unterbinden. Des Weiteren wurde neben der Zeit des Zutropfens auch die Reaktionszeit von *n*-Butyllithium mit dem eingesetzten Liganden **6** in beide Richtungen variiert. Es konnte jedoch weder die Bildung von **42** verhindert noch ein Trend bei der Variation der Zugabe- und Reaktionszeit der eingesetzten Base festgestellt werden.

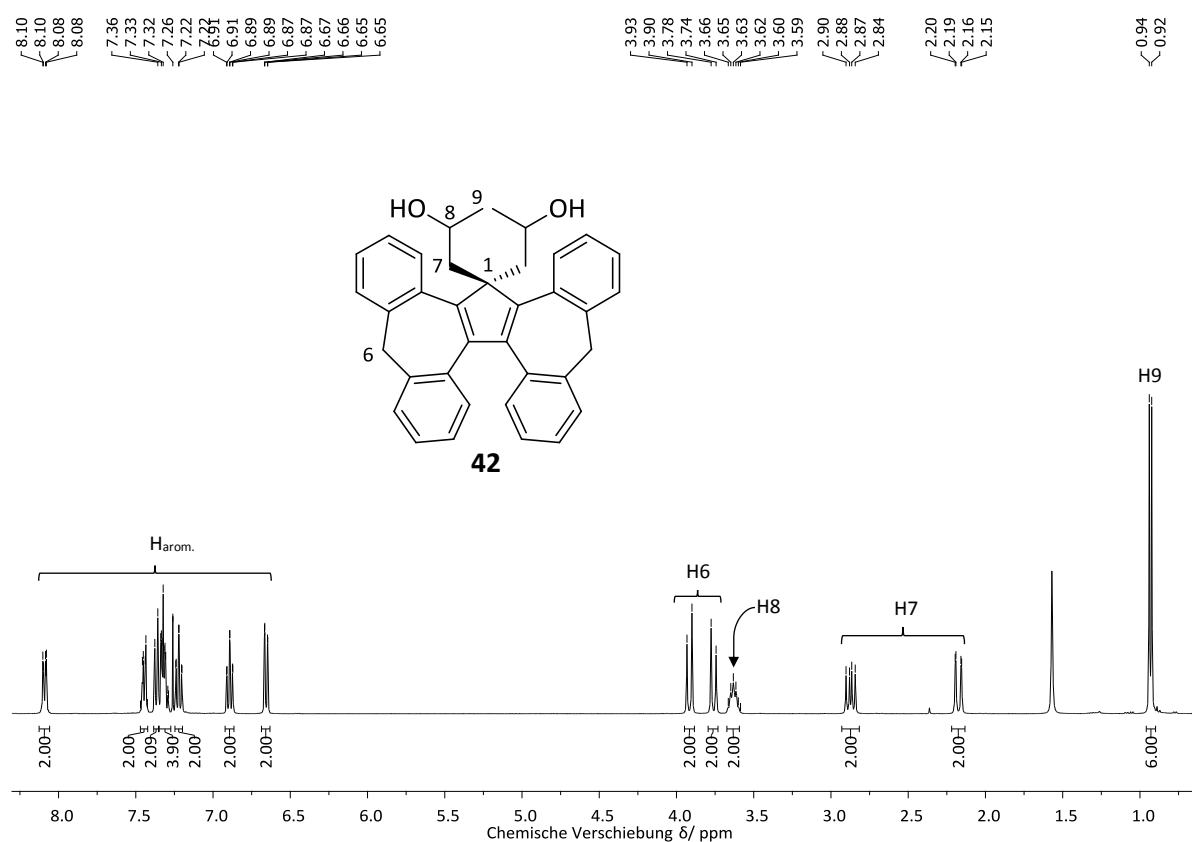


Abbildung 26: ¹H-NMR-Spektrum von Cp^C(CH₂CH(CH₃)OH)₂ (**42**) in Chloroform-d₁.

Aufgrund der C₂-Symmetrie von Verbindung **42** wird im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 26 nur der „halbe“ Signalsatz aller Protonen beobachtet. Neben den zu erwartenden Signalen der 16 aromatischen Protonen zwischen 6.65 und 8.10 ppm ist im aliphatischen Bereich bei einer Verschiebung von 0.93 ppm das Dublett der beiden Methylgruppen an Position 9 mit einer vicinalen Kopplung von 6.3 Hz zu identifizieren. Die darauffolgenden Dubletts von Dubletts bei 2.18 und 2.87 ppm mit geminalen und vicinalen Kopplungen von 14.7 Hz bzw. 9.1 Hz können dagegen den Protonen der verbrückenden Methylenheiten an Position 7 zugeordnet werden. Das im

aliphatischen Bereich verbliebene Multiplett zwischen 3.59 und 3.66 ppm sowie die beiden geminal koppelnden Dubletts bei 3.76 und 3.92 ppm resultieren somit aus den Resonanzen des verbliebenen Protons an Position 8 sowie den beiden Methyleinheiten des Ligandenrückgrates an Position 6.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **42** gelang der Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen. Das zweifach funktionalisierte Alkoholderivat von Cp^c kristallisierte in farblosen prismatischen Kristallen der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2. Die in Abbildung 27 gezeigte Kristallstruktur beweist den oben diskutierten Strukturvorschlag und bestätigt gleichzeitig die Öffnung des eingesetzten Propylenoxides an der weniger substituierten und damit elektronenärmeren Position während der Reaktion mit den Lithiumsalzen **38** und **41**. Die beiden am C1-Atom eingeführten Alkoholsubstituenten liegen im Festkörper fast orthogonal zum zentralen Fünfring zwischen den beiden Flügeln des Ligandenrückgrates mit einem C32-C1-C35-Winkel von 104.97°. Die kurzen Abstände der C2-C3- und C4-C5-Bindungen von ca. 1.36 Å zeigen die in Cyclopentadiensystemen typische 1,3-Position der beiden Doppelbindungen.

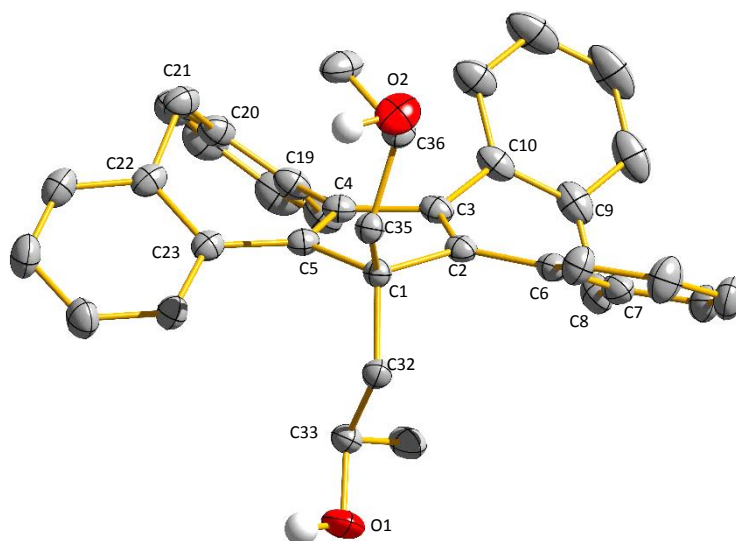


Abbildung 27: Molekülstruktur von Cp^c(CH₂CH(CH₃)OH)₂ (**42**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.535(2), C1-C2 1.535(2), C2-C3 1.361(2), C3-C4 1.474(3), C4-C5 1.360(2), C33-O2 1.440(2), C36-O1 1.438(2), C5-C1-C2 102.57(13), C3-C2-C1 108.82(14), C2-C3-C4 109.80(15), C5-C4-C3 109.70(14), C4-C5-C1 108.96(14), C35-C1-C32 104.97(13), C3-C2-C6-C7 -31.15, C2-C3-C10-C9 48.39, C4-C5-C23-C22 -33.22, C5-C4-C19-C20 48.01.

Der gemittelte Diederwinkel der beiden vorderen, in Richtung der Substituenten zeigenden, Phyleneinheiten ist typischerweise etwas kleiner als der Diederwinkel der hinteren aromatischen Ringe des Ligandenrückgrates. Der Unterschied kann wie bei allen bis dato synthetisierten Cp^c-

Verbindungen auf den geringeren Abstand und der damit verbundenen sterischen Abstoßung der hinteren Phenylenringe zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu sind die Diederwinkel der vorderen Phenyleneinheiten im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **6** etwas kleiner. Die Einführung der beiden Hydroxyalkyleinheiten verhindert das Ausweichen der vorderen Phenyleneinheiten in die, den Substituenten, entgegengesetzte Richtung. Stattdessen werden die vorderen Ringe leicht in die Richtung der zentralen Cyclopentadienebene gebogen, wodurch die Diederwinkel minimiert werden. Die im Vergleich zu Verbindung **39** etwas kürzeren C-O-Bindungslängen von ca. 1.44 Å können auf die kettenartige verbrückende Anordnung der einzelnen Moleküle im Festkörper zurückgeführt werden. Dabei kommt es zur Wechselwirkung der freien Elektronenpaare jedes Sauerstoffatoms mit den Hydroxyprotonen benachbarter Moleküle. Der dadurch verursachte Abzug von Elektronendichte an den Sauerstoffatomen führt zu einer Schwächung der entsprechenden C-O-Bindungen.

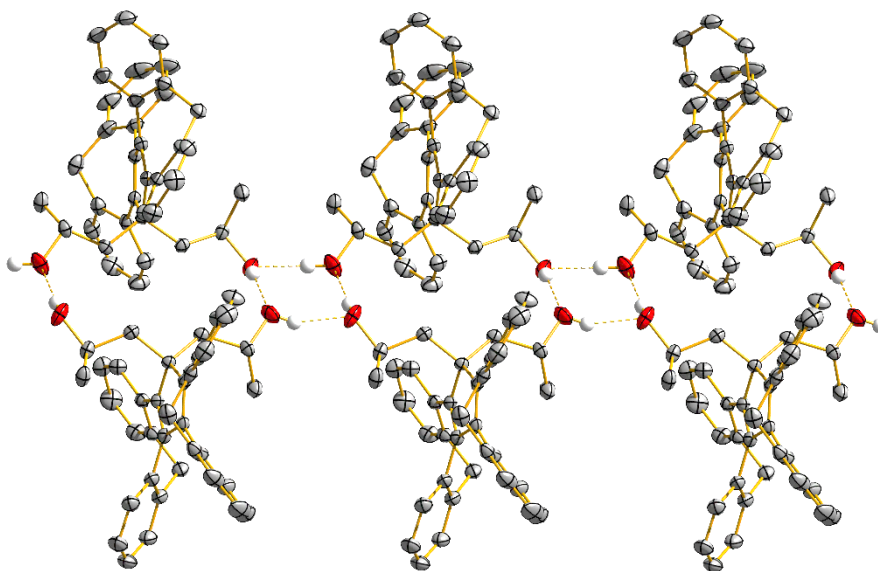


Abbildung 28: Verbrückende Anordnung von Verbindung **42** im Festkörper.

3.3 β -Phosphanderivate von Cp^cH (6)

Neben dem Einsatz von Cyclopentadienylliganden mit sauerstofffunktionalisierten Seitenketten spielt die Synthese und Komplexierung von phosphanalkylsubstituierten Derivaten von **1** eine wichtige Rolle in der Organometallchemie. Der große Vorteil dieser heterobidentaten Verbindungen resultiert aus der Kombination der beiden unterschiedlich fest bindenden Teilliganden die eine, für die katalytische Anwendung, interessante reversible intramolekulare Koordination der verbrückten und neutralen Phosphangruppe erlaubt.^[88,89,90]

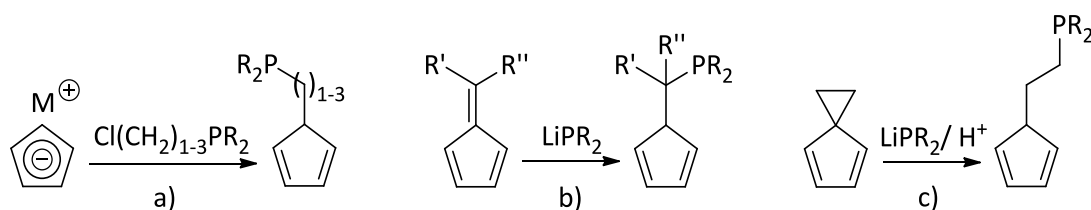


Abbildung 29: Darstellung von phosphanalkylsubstituierten Derivaten von **1**.^[89,90]

Die Synthese von phosphanalkylsubstituierten Derivaten von **1** erfolgt entweder ausgehend von der nukleophilen Substitution von (**1**)⁻ mit einer Halogenalkylphosphanverbindung nach Schema a) oder durch die nukleophile Addition eines Phosphides an ein Fulven oder ein spiroanelliertes Cyclopentadien nach den beiden Schemata b) und c).^[90] Bereits 1978 gelang Charrier und Mathey die Synthese des ersten methylenverbrückten und phosphanfunktionalisierten Derivates von **1** durch die Umsetzung von Lithium- und Natriumcyclopentadienid mit Chlormethyldiphenylphosphan. Das Produkt wurde als farbloses und an Raumtemperatur rasch polymerisierendes Öl mit einer Ausbeute von knapp 50 % erhalten.^[91] Ausgehend von dieser Vorgehensweise konnte in den darauffolgenden Jahren eine große Anzahl neuer methylen-, ethylen- und propylenverbrückter, phosphanfunktionalisierter Derivate von **1** synthetisiert werden.^[92] Ein alternativer Zugang besteht in der nukleophilen Substitution unterschiedlicher Pentafulvene mit Lithiumphenylphosphid b) oder der von Kaufmann *et al.* 1980 entdeckten Syntheseroute durch Umsetzung von spiroanellierten Cyclopentadienen mit geeigneten Lithiumdialkylphosphiden c).^[89,90,93] Auf diesem Weg gelang neben der Herstellung einer Vielzahl neuer ethylenverbrückter Phosphanderivate von **1**, auch die Synthese der ersten phosphanalkylsubstituierten Indenylliganden.^[89,90,94]

3.3.1 Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (**43**)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte ebenfalls ein phosphanalkylsubstituiertes Derivat von **6** ausgehend von der in unserem Arbeitskreis in den letzten Jahren etablierten und von Roundhill *et al.* sowie Salzmann *et al.* entwickelten Phosphanvorstufe [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)-phosphan synthetisiert werden.^[95] Bereits 2019 gelang Li *et al.* die Synthese eines entsprechenden phosphanfunktionalisierten Cyclopentadiens durch die Reaktion dieser Phosphanvorstufe mit Tetraethylcyclopentadien.^[96]

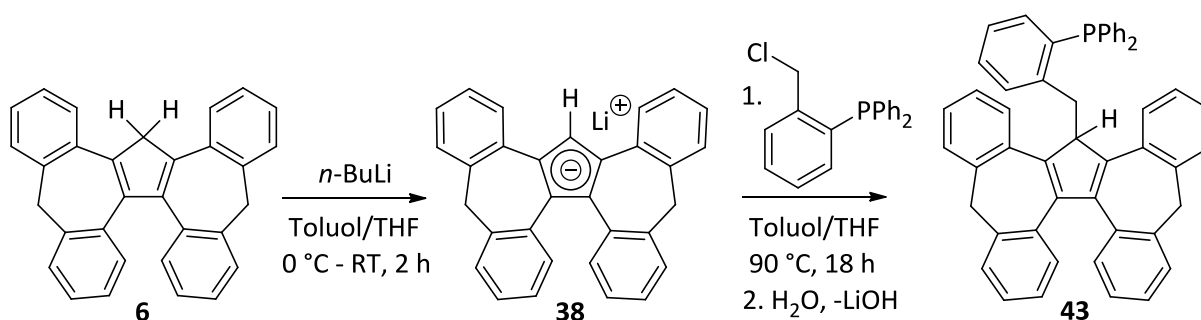


Abbildung 30: Reaktion von **6** mit n -Butyllithium und [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan zu $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (**43**).

Zu diesem Zweck wurde der unsubstituierte Ligand **6** im ersten Schritt durch die Reaktion mit n -Butyllithium deprotoniert und anschließend mit [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan in Toluol bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Der nach Abzug des Lösungsmittels verbliebene rotbraune Feststoff wurde im weiteren Verlauf chromatographisch aufgearbeitet und die erhaltene Produktfraktion im letzten Schritt durch die Fällung aus Dichlormethan mit n -Pentan gereinigt. Auf diesem Weg gelang der Erhalt von Verbindung **43** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 59 %. Die anschließend durchgeführte Elementaranalyse bestätigte die Reinheit der synthetisierten Verbindung. In Abbildung 31 sind die im Anschluss an die Synthese aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von **43** dargestellt. Das im ^{31}P -NMR-Spektrum erhaltene Singulett der substituierten Diphenylphosphan-einheit bei -15.44 ppm liegt im Verschiebungsbereich analog hergestellter Verbindungen aus unserem Arbeitskreis oder des 2019, ausgehend von Tetraethylcyclopentadien, hergestellten Liganden.^[96,97] Die Verschiebung des Singuletts in Richtung Hochfeld kann auf die am Phosphoratom substituierten Phenylgruppen mit ihren elektronenschiebenden mesomeren Effekten und auf das elektronenreiche Grundgerüst von **6** zurückgeführt werden. Bei Betrachtung des erhaltenen ^1H -NMR-Spektrums sind neben den Signalen der nicht zuzuordnenden 30 aromatischen Protonen auch die beiden Dubletts der Protonen an Position 6 und 6' mit ihren geminalen Kopplungen von ca. 12.7 Hz bei 3.33 und 3.80 ppm zu erkennen. Im Gegensatz zu diesen beiden Signalen gelingt die exakte Zuordnung der drei Protonen des dazwischen liegenden Multipletts im Bereich von 3.63 bis 3.75 ppm nur mit Hilfe des in Abbildung

32 dargestellten HMQC-NMR-Spektrums. Das aufgenommene 2D-NMR-Spektrum zeigt neben der direkten ^1H - ^{13}C -Kopplung eines Protons des Multipletts mit dem Kohlenstoffatom bei 34.6 ppm, auch die Kopplung mehrerer Protonen mit den Kohlenstoffatomen an Position 6 und 6'. Das Signalmuster zwischen 3.63 und 3.75 ppm ergibt sich somit aus der Überlagerung der Signale von zwei Methylenprotonen an den Positionen 6 und 6' sowie dem Signal eines der beiden Protonen an Position 7.

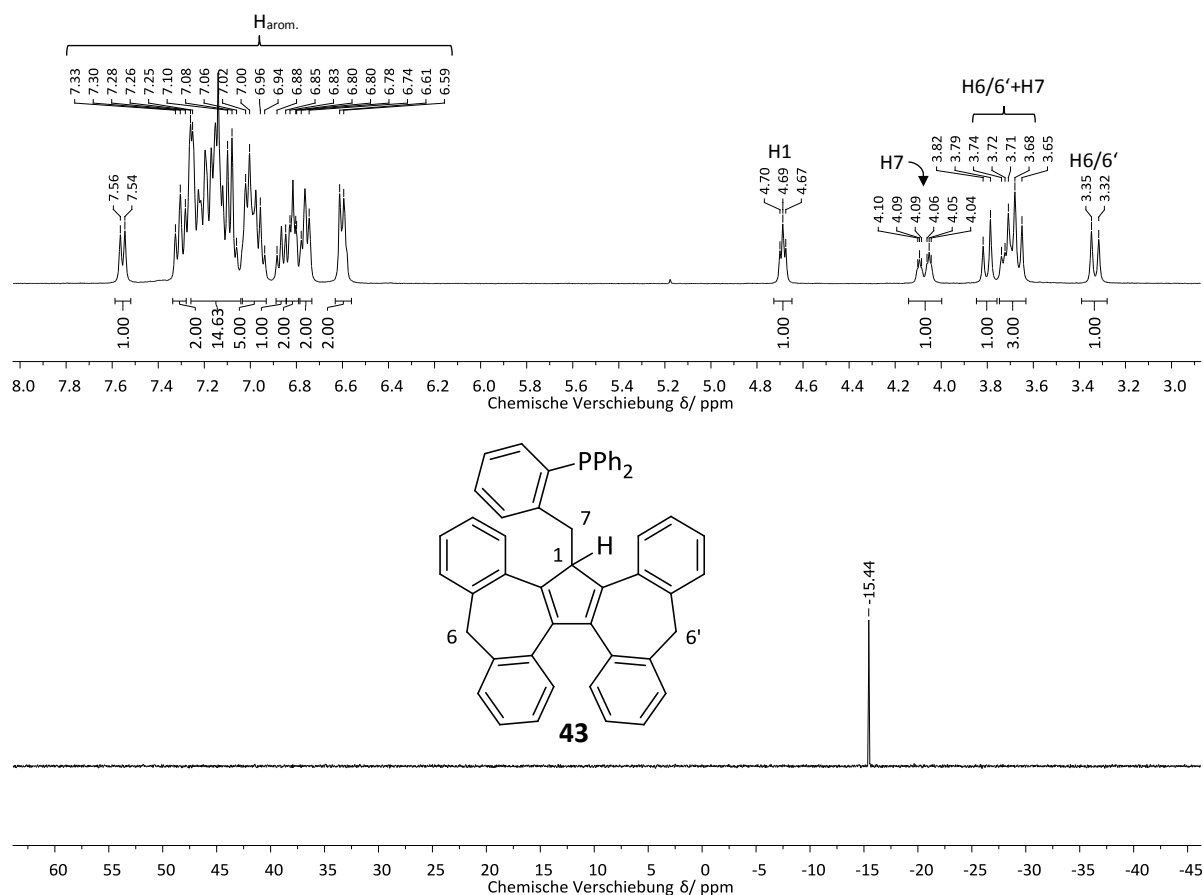


Abbildung 31: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $\text{Cp}^{\text{Cz}}\text{BzPPh}_2$ (**43**) in Chloroform- d_1 .

Das darauffolgende Dublett von Tripletts bei 4.07 ppm kann ebenfalls dem verbliebenen Proton an Position 7 zugeordnet werden. Das komplexe Aufspaltungsmuster dieser beiden diastereotopen Protonen resultiert aus der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum geminalen Nachbaratom, der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum vicinalen Proton an Position 1 sowie einer $^4J_{\text{HP}}$ Kopplung zum entfernten ^{31}P -Kern. Die ^1H - ^{31}P -Kopplungskonstante von 3.3 Hz ist vergleichbar mit dem erhaltenen Wert des strukturanalogen phosphorfunktionalisierten Tetraethylcyclopentadiens mit $^4J_{\text{HP}} = 4.0$ Hz. Auch J. Trampert beobachtete bei der Charakterisierung von N-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzen analoge Kopplungen dieser verbrückenden Protonen zum entfernten ^{31}P -Kern mit einem Wert von $^4J_{\text{HP}} = 1.6$ Hz.^[97] Neben den, im ^1H -NMR-Spektrum, erkennbaren ^1H - ^{31}P -Kopplungen kann auch die Aufspaltung des ^{13}C -NMR-

Signals des Kohlenstoffatoms an Position 7 zu einem Dublett bei 34.6 ppm ($^3J_{CP} = 24.1$ Hz) auf die Kopplung mit dem ^{31}P -Kern zurückgeführt werden. Das letzte aliphatische Signal bei 4.69 ppm kann dem Proton an Position 1 zugeordnet werden. Das Triplett dieses Protons ergibt sich aus der vicinalen Kopplung mit den Protonen an Position 7, während die Verschiebung in Richtung Tieffeld auf die Nähe zu den Doppelbindungen des zentralen Cyclopentadienringes zurückgeführt werden kann. Trotz zahlreicher Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit keine röntgenstrukturtauglichen Einkristalle von Verbindung **43** erhalten.

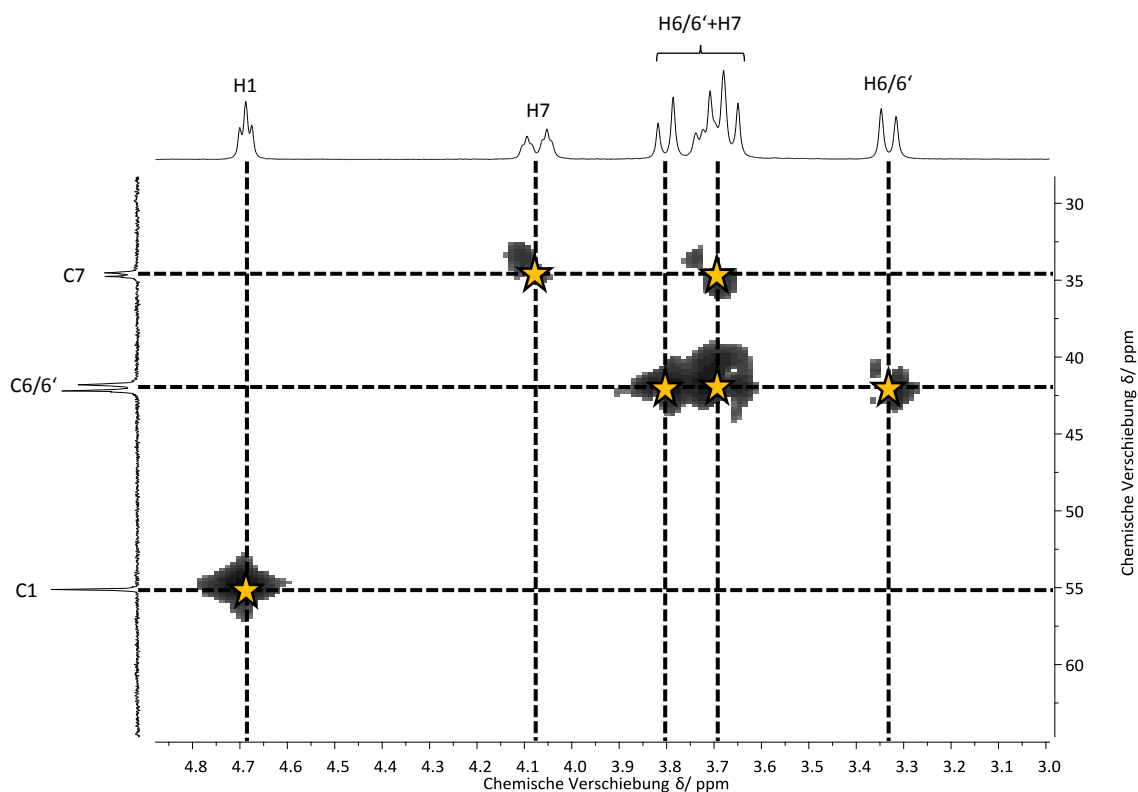


Abbildung 32: HMBC-NMR-Spektrum von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2$ (**43**) in Chloroform- d_1 .

3.3.2 Darstellung von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**)

Die chromatographische Aufreinigung des rotbraunen Rohproduktes aus der Umsetzung von **1** mit stöchiometrischen Mengen an [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan ergab neben Verbindung **43** auch das zweifach substituierte phosphanfunktionalisierte Derivat **45** mit einer Ausbeute von ca. 16 % in der zweiten Produktfraktion (Abb. 33). Im Vergleich zu den, im Kapitel 3.2.3 diskutierten, zweifach funktionalisierten sauerstoffalkylsubstituierten Cyclopentadienderivaten berichtet die Literatur nur über wenige Beispiele an zweifach phosphanfunktionalisierten Derivaten von **1**. Neben

den von Keough und Grayson 1965 ausgehend von Vinylphosphoniumsalzen synthetisierten kationischen, ethylenverbückten Derivaten von **3** finden sich noch die phosphanfunktionalisierten, alkylverbückten Fluorenderivate einiger chinesischer Wissenschaftler sowie die 2017 von Matsusaka *et al.* synthetisierten, zweifach substituierten Derivate von **3** ohne eine verbrückende Alkyleinheit.^[98] Im Vergleich zu Verbindung **45** besitzt jedoch keines der bis dato synthetisierten Derivate von **3** mit zwei phosphorfunktionalisierten Seitenketten ein chirales Rückgrat.

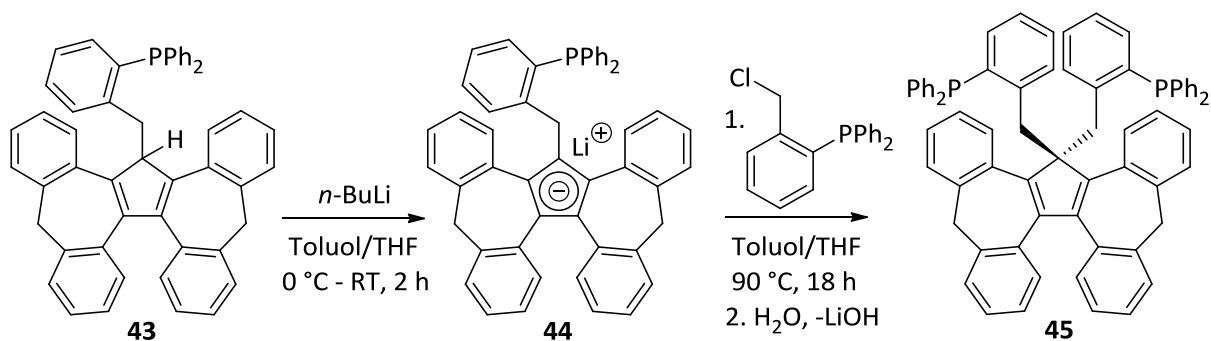


Abbildung 33: Reaktion von **43** mit *n*-Butyllithium und [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan zu $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**).

Die Bildung von **45** erfolgt analog zum zweifach substituierten Alkoholderivat **42** durch die in Lösung stattgefundenene Konkurrenzreaktion der Deprotonierung von **43** mit *n*-Butyllithium. Das bei diesem Schritt gebildete Lithiumsalz **44** reagiert anschließend mit der eingesetzten Phosphanvorstufe unter einer nukleophilen Substitution zu Verbindung **45**. Der Grund für die Folgereaktion kann auf die höhere Azidität des verbliebenen Protons am Fünfring von Verbindung **43** im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **6** zurückgeführt werden. Der am C1-Atom eingeführte, leicht elektronenziehende Phosphan-substituent verursacht eine Schwächung der C1-H1-Bindung. Um die Deprotonierung von **43** zu unterbinden, wurde genauestens auf den Einsatz stöchiometrischer Mengen an *n*-Butyllithium und zugegebener Phosphanvorstufe geachtet. Des Weiteren wurde neben der Zeit des Zutropfens auch die Reaktionszeit von *n*-Butyllithium mit dem eingesetzten Liganden **6** in beide Richtungen variiert. Der einzige positive Trend zeigte sich nur beim sehr langsamen Zutropfen der in Toluol gelösten Phosphanvorstufe zu **38** bei 0 °C. Bei diesem Schritt konnte die Bildung von **45** verringert, jedoch nie komplett unterbunden werden.

Neben der Isolierung als Nebenprodukt aus der Synthese von **43** wurde Verbindung **45** auch durch die gezielte Deprotonierung von **44** mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion mit stöchiometrischen Mengen der Phosphanvorstufe in sehr guten Ausbeuten von bis zu 83 % erhalten. Neben den aufgenommenen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren bestätigte die durchgeführte Elementar-

analyse die Reinheit der Verbindung (Kap. 5.4.6). Auf Grund der C_2 -Symmetrie des Moleküls wird im aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 34 nur der halbe Signalsatz aller Protonen beobachtet. Ebenso kann das im ^{31}P -NMR-Spektrum erhaltene Singulett der beiden Phosphaneinheiten bei -16.22 ppm auf die Symmetrie von Verbindung **45** zurückgeführt werden. Das im Vergleich zu **43** etwas in Richtung Hochfeld verschobene Phosphorsignal in **8** resultiert aus der höheren Anzahl an elektronenreichen und damit abschirmenden π -Aromaten in der Nähe der beiden Phosphorkerne.

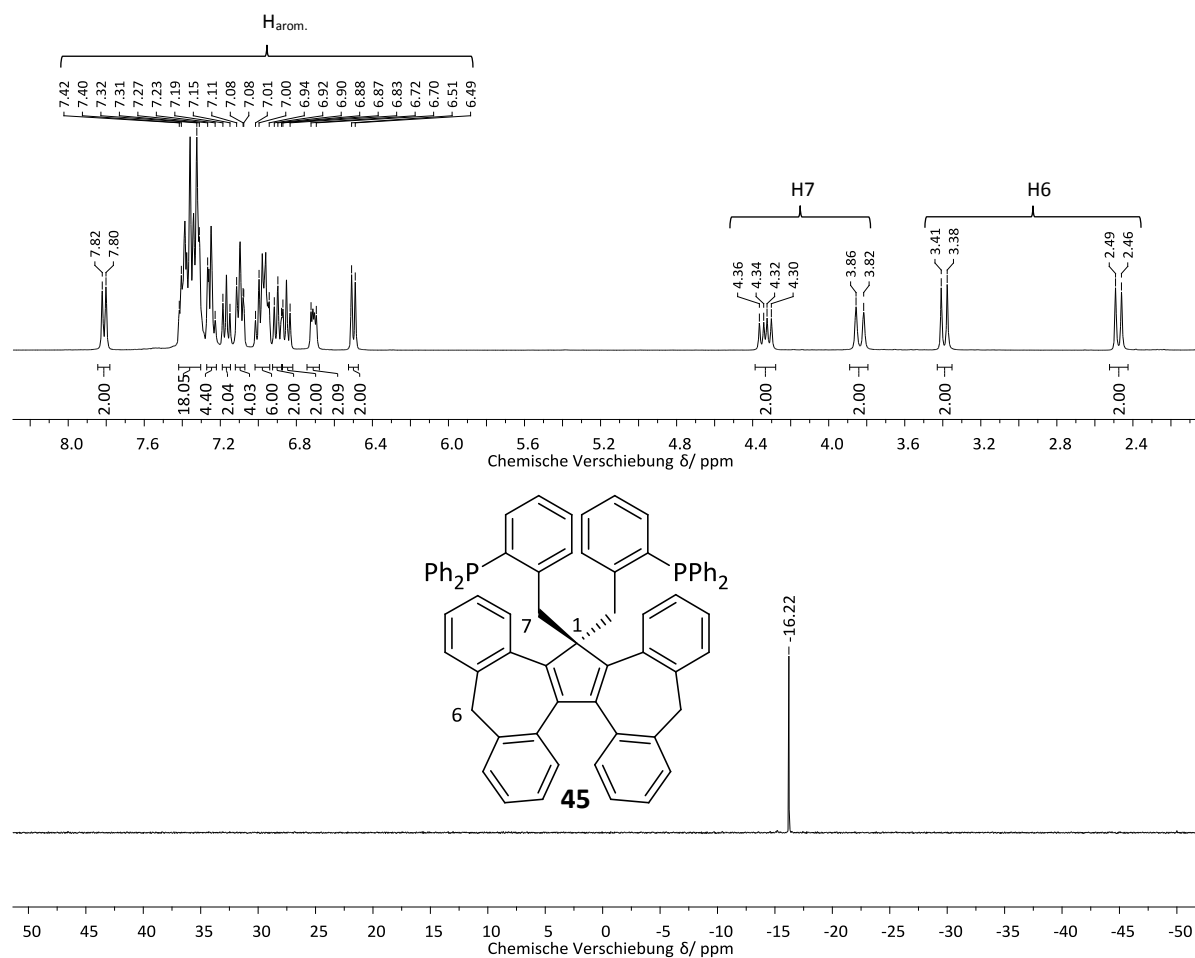


Abbildung 34: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**) in Chloroform- d_1 .

Im abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum sind neben den nicht zuzuordnenden Signalen der insgesamt 44 aromatischen Protonen auch die beiden Dubletts der Methylenheiten an Position 6 mit ihren charakteristischen geminalen Kopplungen von ca. 12.5 Hz bei 2.48 und 3.39 ppm eindeutig zu identifizieren. Das darauffolgende und etwas verbreiterte Dublett bei 3.84 ppm sowie das Dublett von Dublett bei 4.33 ppm mit geminalen Kopplungskonstanten von 16.1 Hz können den verbliebenen vier aliphatischen Protonen der Methylenheiten an Position 7 zugeordnet werden. Die Signal-

verbreiterung des Dubletts sowie die Aufspaltung zum Dublett von Dublett trotz der C_2 -Symmetrie der Molekülstruktur kann auf die $^4J_{HP}$ -Kopplung von 8.0 Hz mit den ^{31}P -Kernen zurückgeführt werden. Im Vergleich zum einfach phosphanfunktionalisierten Liganden **43** koppelt im aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum von **45** neben den Kohlenstoffatomen an Position 7, auch das zweifach substituierte Kohlenstoffatom an Position 1 über eine weitreichende $^5J_{CP}$ -Kopplung von 2.8 Hz mit den beiden ^{31}P -Kernen (Kap.5.4.6). Das Signal der beiden chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome an Position 6 spaltet ebenfalls zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von $J = 4.3$ Hz auf. Die Aufspaltung dieses Signales kann jedoch nicht auf die Kopplung zu den weit entfernten ^{31}P -Kernen zurückgeführt werden, sondern resultiert aus den trotz ^1H -Breitbandentkopplung stattfindenden ^{13}C - ^1H -Spinkopplungen mit den benachbarten aromatischen Protonen, bedingt durch die hohe Scanzahl des aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrums.

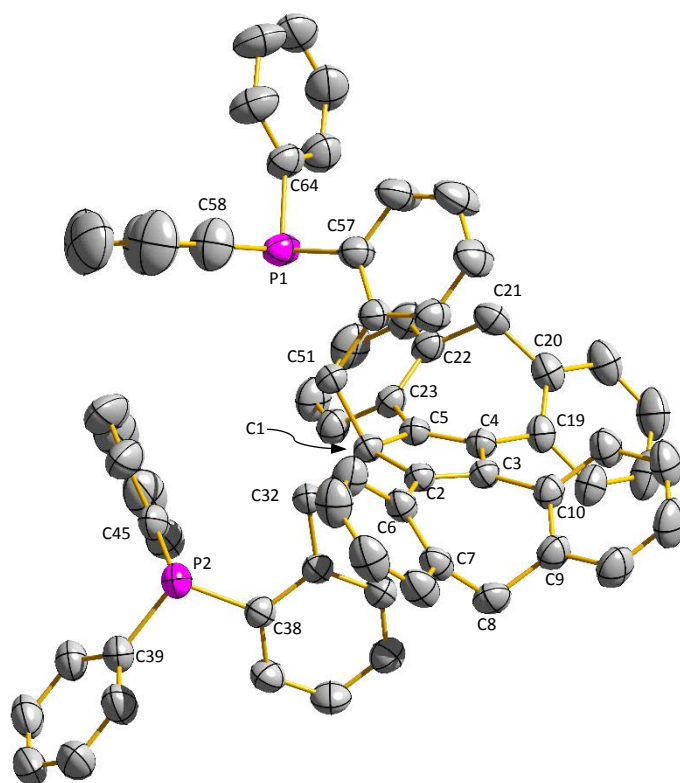


Abbildung 35: Molekülstruktur von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C2 1.525(2), C1-C5 1.532(2), C2-C3 1.358(2), C3-C4 1.476(2), C4-C5 1.359(3), C38-P2 1.848(2), C39-P2 1.838(2), C45-P2 1.834(3), C57-P1 1.8391(19), C58-P1 1.834(2), C64-P1 1.831(2), P1-C1-P2 99.25, C2-C1-C5 102.02(13), C3-C2-C1 109.66(14), C2-C3-C4 109.37(15), C5-C4-C3 109.29(15), C4-C5-C1 109.48(14), C32-C1-C51 103.56(13), C3-C2-C6-C7 -40.53, C2-C3-C10-C9 48.20, C4-C5-C23-C22 -36.73, C5-C4-C19-C20 45.74.

Durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **45** gelang der Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen. Die Verbindung kristallisierte in farblosen prismatischen Kristallen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Äquivalenten Toluol. Die Anordnung der beiden am C1-Atom eingeführten Phosphaneinheiten erfolgt analog zum zweifach substituierten Alkoholderivat **42** zwischen den Flügeln des Liganden, mit einer fast orthogonalen Stellung zum zentralen Cyclopentadienring. Der C32-C1-C51-Winkel zwischen den beiden Substituenten beträgt 103.56° und ist somit etwas kleiner als im bifunktionalisierten Alkoholderivat **42**. Der spitzere Winkel kann auf die sterische Wechselwirkung der beiden verbrückenden Phenyleneinheiten der eingeführten Substituenten mit den benzannelierten Flügeln des Ligandenrückgrates zurückgeführt werden. Im Allgemeinen erinnert die erhaltene Molekülstruktur mit ihrem chiralen Rückgrat sehr stark an die Struktur des bidentaten Phosphanliganden 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), wobei der für die Komplexierung interessante P1-C1-P2-Winkel von 99.25° deutlich geweitet ist. Auch in Verbindung **45** ist wie bei allen bis dato synthetisierten Cp^C -Verbindungen die Verdrillung der hinteren und näher beieinander liegenden Phenyleneinheiten deutlich größer als die in Richtung des C1-Atoms zeigenden aromatischen Ringe. Ein Vergleich der vorderen Diederwinkel mit dem unsubstituierten Liganden **6** sowie dem zweifach substituierten Alkoholderivat **42** zeigt, dass die Verdrillung der vorderen Phenyleneinheiten in **8** mit Abstand am größten ist. Dieser Sachverhalt erklärt sich an Hand der massiven sterischen Abstoßung zwischen den verbrückenden Phenyleneinheiten der beiden Substituenten und dem sperrigen Ligandenrückgrat. Die gemittelte Bindungslänge aller C-P-Bindungen von Verbindung **45** im festen Zustand beträgt 1.837 \AA und ist vergleichbar mit den von J. Trampert im Rahmen seiner Dissertation erhaltenen Werten analog hergestellter phosphan-funktionalisierter Liganden.^[97]

3.4 Komplexierung von Cp^cH (6)

3.4.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$ (12: M= Ti, 13: = Zr, 14: = Hf)

Die Amidocyclopentadienidkomplexe der Gruppe IV-Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe +4 sind im Allgemeinen durch die Reaktion entsprechenden Trichloridocyclopentadienidkomplexe $[(\eta^5\text{-1})\text{MCl}_3]$ (M = Ti, Zr, Hf) mit einem geeigneten Lithiumamid zugänglich.^[99,100] Alternativ können sie durch die Umsetzung der, in den 1960iger Jahren von Bradley *et al* erstmals ausgehend von den entsprechenden Metallchloriden und Lithiumdimethylamid hergestellten, Dimethylamidovorstufen $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ der Metalle Titan, Zirkonium und Hafnium mit **1** oder dessen Derivaten synthetisiert werden.^[101,102,103] Ein großer Vorteil dieser Vorstufen liegt in ihrer Basizität, durch die sie azide Kohlenwasserstoffe wie **1** *in situ* unter Freisetzung von flüchtigem Dimethylamin deprotonieren können. Ausgehend von diesen Übergangsmetallvorstufen gelang Chandra und Lappert bereits 1968 die Synthese einer Reihe monomerer Cyclopentadienidkomplexe wie zum Beispiel von $[(\eta^5\text{-1})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ oder $[(\eta^5\text{-1})_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2]$, die als Vorläufer für die Synthese der entsprechenden Silylamid-, Alkoxid- und Thiolatderivate eingesetzt wurden.^[104] Die Koordinationschemie dieser Verbindungen mit ihren Zentralatomen in der Oxidationsstufe +IV ist durch die Bildung sehr starker Bindungen mit "harten" Donoratomen wie O, N und Cl gekennzeichnet, da diese die elektronisch und koordinativ ungesättigten Übergangsmetallzentren durch ihre effizienten π -Donierungen stabilisieren.^[99,100] Seit der Entdeckung dieser neuen Verbindungsklasse erschienen zahlreiche Veröffentlichungen strukturanaloger Komplexe mit modifizierten Cyclopentadienidliganden. Neben den, zwischen den Jahren 1994 und 2007, erhaltenen 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienidkomplexen $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$ aller drei Übergangsmetalle gelang auch die Darstellung der Titan(IV)- und Zirkonium(IV)komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-2})\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$ mit einem η^5 -koordinierenden Indenyl-liganden.^[99,100,102,103,105,106,107] Die erhaltenen röntgenstrukturtauglichen Einkristalle bewiesen die monomere Struktur dieser Verbindungen mit ihren charakteristischen dreibeinigen und leicht verzerrt tetraedischen Klavierstuhlgeometrien.^[100,105] Neben den interessanten strukturellen Eigenschaften zeigen die meisten dieser Komplexe eine katalytische Aktivität in der Polymerisation von Olefinen.^[108-110] Beispielsweise berichtete Rhodes *et al.* von einer, im Vergleich zu $[(\eta^5\text{-1})\text{TiCl}_3]$, bemerkenswerten Aktivitätssteigerung der eingesetzten Dimethylamidokomplexe $[(\eta^5\text{-1})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ und $[(\eta^5\text{-2})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ in der Polymerisation von Ethylen und Styrol durch die Zugabe von Trimethylaluminium.^[109] Im Jahr 2005 synthetisierte Tikkanen *et al.* den strukturanalogen Zirkonium(IV)komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ mit dem sperrigen Pentaphenylcyclopentadienid-liganden. Die Reaktion dieser Verbindung mit (*R*)-Phenylethanol führte zu einem monosubstituierten Alkoxidkomplex mit potenzieller Anwendung in der stereospezifischen Katalyse.^[111] In diesem und in

vielen anderen Cyclopentadienidkomplexen resultiert die Chiralität nicht aus dem Cyclopentadienidliganden selbst, sondern aus der Addition eines chiralen Substituenten oder der Einführung einer *ansa*-Verbrückung (Kap. 1.2).^[112]

Aus diesem Grund sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Umsetzung der basischen Tetrakisdimethylamidovorstufen aller drei Übergangsmetalle mit dem intrinsisch chiralen Liganden **6** auf Basis der bereits in unserem Arbeitskreis durchgeführten Arbeiten vervollständigt werden.^[12,112]

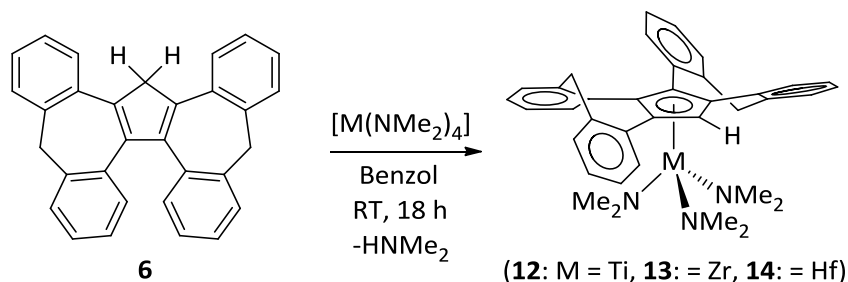


Abbildung 36: Reaktion von **6** mit $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) zu **12**, **13** und **14**.^[112]

Ein gemeinsames Merkmal aller bis dato synthetisierten Cp^{C} -Komplexe liegt in der Deprotonierung von **6** unter Verwendung einer starken Base gefolgt von der Reaktion der entsprechenden Salze mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen. Gerade dieser zweistufige Syntheseverlauf kann durch die Verwendung der Tetrakis(dialkylamido)vorstufen der Gruppe II Übergangsmetalle umgangen werden. Die Umsetzung von $[\text{M}(\text{NMe}_2)_4]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$) mit **6** in Benzol führte bei Raumtemperatur unter der Freisetzung von Dimethylamin zu den entsprechenden Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{M}(\text{NMe}_2)_3]$ (**12**: $\text{M} = \text{Ti}$, **13**: $= \text{Zr}$, **14**: $= \text{Hf}$). Nach der Reinigung durch Kristallisation wurden die Komplexe in guten Ausbeuten zwischen 61 (**14**) und 76 % (**12**) erhalten. Alle drei Verbindungen sind gegenüber Feuchtigkeit empfindlich und mussten aus diesem Grund mit großer Vorsicht behandelt werden. Die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **9**, **10** und **11** zeigen im Bereich zwischen 6.62 und 7.74 ppm die Resonanzen der sechzehn aromatischen Protonen der annelierten Benzolringe sowie das Singulett des verbliebenen Protons am zentralen Fünfring von (**6**)⁻ (Kap. 5.4.7 – 4.9). Im Vergleich zu den Komplexen mit den größeren Zentralatomen **13** und **14** ist dieses Singulett in **12** in Richtung Hochfeld verschoben was auf die stärkere π -Donierung der drei Dimethylamidoliganden zurückgeführt werden kann. Durch die relativ hohe Inversionsbarriere der gebogenen siebengliedrigen Ringe sind alle vier Methylenprotonen magnetisch inäquivalent womit ihre Resonanzen als vier separate Dubletts zwischen 3.48 und 4.45 ppm mit geminalen Kopplungskonstanten von etwa 13 Hz erscheinen. Als letztes Signal ist bei allen Komplexen das Singulett der drei, an den entsprechenden Zentralatomen koordinierenden, Dimethylamidoliganden zwischen 2.54 und 2.89 ppm zu identifizieren. Das Singulett resultiert neben den, im Vergleich zur NMR-Zeitskala, schnellen Rotationen der Dimethylgruppen um

die N-M-Bindung auch aus der bei Raumtemperatur schnellen Rotation des Zentralatoms um den Zentroiden des koordinierenden Cp^C-Liganden. Im Vergleich zu **13** und **14** ist das Signal der Dimethylamidoliganden in **12** deutlich verbreitert und mit einer chemischen Verschiebung von 2.89 ppm am stärksten in Richtung Tieffeld verschoben. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann neben der effizientesten Übertragung von Elektronendichte der Dimethylamidoliganden auf das Titan(IV)zentrum und der damit verbundenen Erhöhung des rotationsschwächenden Doppelbindungsanteils, auch auf den sterischen Anspruch in Komplex **12** mit seinem kleinsten Zentralatom zurückgeführt werden.^[112]

Die Kristallisation einer gesättigten Toluollösung von **12** bei Raumtemperatur ergab gelbe prismatische Einkristalle der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Im Gegensatz zu **12** wurden die Einkristalle der Zirkonium- und Hafniumkomplexe **13** und **14** durch Kristallisation von gesättigten *n*-Pentan-Lösungen bei 6 °C erhalten. Der rosa Zirkoniumkomplex **13** kristallisierte ebenfalls in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$, während der farblose Hafniumkomplex **14** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c erhalten wurde.^[112]

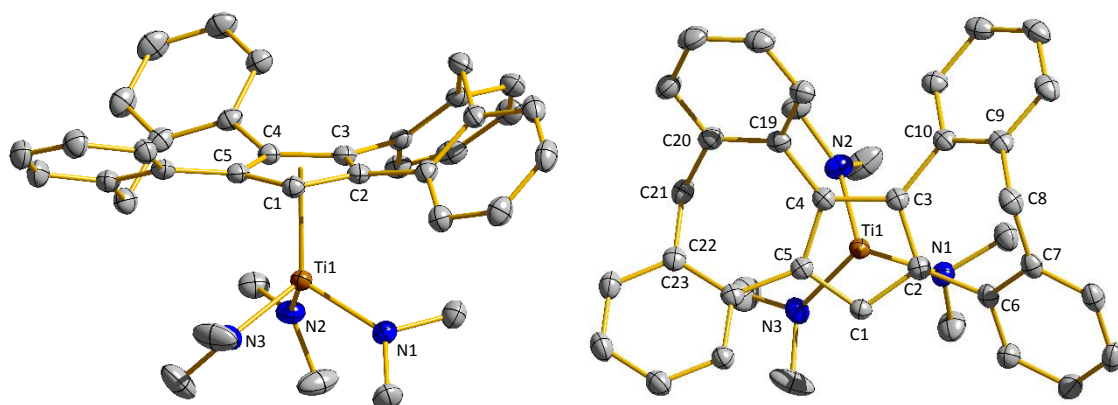


Abbildung 37: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (**12**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ti1-N1 1.922(1), Ti1-N2 1.945(1), Ti1-N3 1.925(2), Ti1-C1 2.420(1), Ti1-C2 2.508(2), Ti1-C3 2.522(2), Ti1-C4 2.514(2), Ti1-C5 2.471(2), Ti1-Cp 2.173(2), N1-Ti1-N2 99.20(6), N1-Ti1-N3 100.39(6), N2-Ti1-N3 99.31(6), N1-Ti1-Cp 116.44(4), N2-Ti1-Cp 121.74(4), N3-Ti1-Cp 116.07(5), C3-C2-C6-C7 37.57, C2-C3-C10-C9 -43.23, C4-C5-C23-C22 33.58, C5-C4-C19-C20 -40.13.^[112]

Allen drei Verbindungen ist gemeinsam, dass sie als racemische Gemische kristallisieren. Wie erwartet weisen sie eine verzerrte dreibeinige Klavierstuhlgeometrie auf, wobei der fünfgliedrige Ring des Cp^C-Liganden η^5 an das entsprechende Zentralatom koordiniert. Im Allgemeinen ist der Abstand M-C1 der kürzeste aller M-C-Abstände, was auf die geringste sterische Abstoßung in dieser Position

zurückzuführen ist. Die anderen M-C-Abstände resultieren aus der sterisch bestimmenden Konformation des Liganden und der Anordnung der drei Dimethylamidoliganden am jeweiligen Zentralatom. Die wichtigste Konsequenz der Anordnung der drei Dimethylamidogruppen zum sperrigen Cp^c-Liganden ergibt sich bei allen Komplexen aus der Lage einer Methylgruppe des N1-Dimethylamidoliganden unterhalb des nach oben und damit in die entgegengesetzte Richtung zeigenden Flügels von Cp^c. Diese Anordnung ist ein gemeinsames Merkmal aller drei Verbindungen und bestimmt die Orientierung der beiden verbliebenen Dimethylamidoliganden. Es gibt jedoch auch leichte Unterschiede zwischen den Verbindungen. Ein Blick von oben auf den zentralen Cyclopentadienidring der drei Komplexe zeigt die parallele Orientierung der M-N1-Bindung zur C2-C6-Bindung in den Titan- und Hafniumkomplexen **12** und **14** mit Torsionswinkeln von 1.06(9) und 0.3(1) °. Im Zirkoniumkomplex **13** ist dieser Torsionswinkel mit 4.1(1) ° etwas größer, was auf die längeren Bindungen von Zirkonium im Vergleich zu Titan und Hafnium (Lanthanoidenkontraktion) zurückgeführt werden kann. Die etwas geweiteten M-C- und M-N-Bindungslängen geben der N1-Dimethylamidogruppe in **13** etwas mehr Freiheit, womit sich die Gemeinsamkeiten der fast identischen Molekülstrukturen von **10** und **14** erklären lassen.^[112]

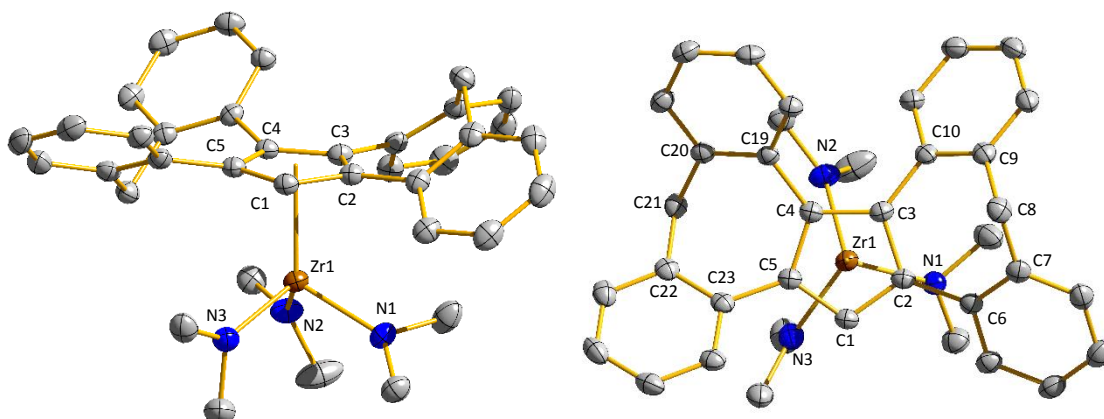


Abbildung 38: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (**13**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Zr1-N1 2.0381(18), Zr1-N2 2.096(2), Zr1-N3 2.067(2), Zr1-C1 2.568(2), Zr1-C2 2.596(2), Zr1-C3 2.603(2), Zr1-C4 2.648(2), Zr1-C5 2.641(2), Zr1-Cp 2.313(1), N1-Zr1-N2 98.28(8), N1-Zr1-N3 98.20(8), N2-Zr1-N3 107.13(8), N1-Zr1-Cp 116.09(5), N2-Zr1-Cp 121.24(5), N3-Zr1-Cp 112.72(5) C3-C2-C6-C7 36.94, C2-C3-C10-C9 -41.62, C4-C5-C23-C22 38.57, C5-C4-C19-C20 -41.25.^[112]

Ein Vergleich der, in Komplex **12** gemessenen, Ti1-Cp-Abstände zwischen 2.420(1) und 2.522(1) Å (gemittelt: 2.487(1) Å) mit strukturell verwandten Verbindungen wie $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (2.385(15)-2.471(11) Å) oder $[(\eta^5\text{-2})\text{Ti}(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2]$ (2.32(1)-2.42(1) Å) zeigt, dass die M-C- und M-N-Abstände in **12**

am größten sind.^[100,107] Die erhöhten Bindungslängen in **12** lassen sich an Hand der sterischen Abstoßung der sperrigen NMe₂-Liganden mit den beiden gekrümmten Dibenzocycloheptatrieneinheiten des, im Vergleich zu Pentamethylcyclopentadien- und **2**, sterisch anspruchsvollen Cp^C-Liganden erklären. Im Gegensatz zu den fast identischen Bindungswinkeln aller drei Verbindungen sind die Bindungslängen im Zirkoniumkomplex **13** entsprechend dem größeren Atomradius von Zirkonium im Vergleich zu Titan und Hafnium etwas geweitet. Der Vergleich zu strukturell verwandten Zirkoniumkomplexen wie [(η⁵-Cp*)Zr(NMe₂)₃] (gemittelt: 2.558(15) Å) und [(η⁵-CpPh₅)Zr(NMe₂)₃] (gemittelt: 2.634(3) Å) zeigt ebenfalls den Einfluss des sperrigen Cp^C-Liganden in **13** durch die längeren Zr1-Cp-Abstände zwischen 2.568(2) und 2.641(2) Å (gemittelt: 2.611(2) Å).^[105,111] Obwohl die Unterschiede in den Zr-N-Bindungslängen (**10**, gemittelt: 2.067(2) Å) nicht so ausgeprägt sind wie bei den Zr-C-Abständen, kann eine Korrelation zwischen den Zr-N- und Zr-Cp-Bindungslängen in Bezug auf die drei verschiedenen Cyclopentadienidliganden bestimmt werden: Eine Zunahme der Zr-N-Bindungslängen in der Reihenfolge CpPh₅ < Cp^C < Cp* führt gleichzeitig zu einer Abnahme der Zr-Cp-Abstände in der Sequenz CpPh₅ > Cp^C > Cp*. Dieser Sachverhalt vermittelt einen Eindruck über die sterischen Einflüsse der koordinierenden Cyclopentadienidliganden, die letztlich auch die Stärke der Zr-N-Bindungen bestimmen.^[112]

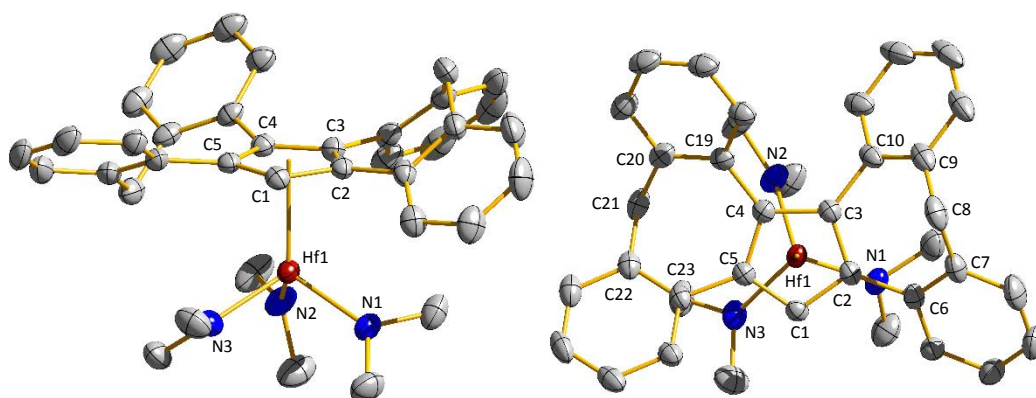


Abbildung 39: Molekülstruktur von [(η⁵-Cp^C)Hf(NMe₂)₃] (**14**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Hf1-N1 2.037(2), Hf1-N2 2.046(2), Hf1-N3 2.037(2), Hf1-C1 2.523(2), Hf1-C2 2.595(2), Hf1-C3 2.619(2), Hf1-C4 2.625(2), Hf1-C5 2.584(2), Hf1-Cp 2.290(1), N1-Hf1-N2 101.19(9), N1-Hf1-N3 102.15(8), N2-Hf1-N3 98.85(9), N1-Hf1-Cp 116.81(6), N2-Hf1-Cp 120.76(6), N3-Hf1-Cp 114.02(6) C3-C2-C6-C7 38.64, C2-C3-C10-C9 -42.20, C4-C5-C23-C22 34.31, C5-C4-C19-C20 -41.74.^[112]

Im Vergleich zu **13** sind die M-Cp-Abstände im strukturell analogen Hafniumkomplex **14** in Abbildung 39 mit Werten zwischen 2.523(2) und 2.625(2) Å (Mittelwert: 2.589(2) Å) sowie M-N-Abständen von

2.036(2) bis 2.045(2) Å (Mittelwert: 2.039(2) Å) etwas geringer. Dieser Sachverhalt kann auf die Lanthanoidenkontraktion und der damit verbundenen stärkere Bindungsteilnahme der 5d-Orbitale im Hafniumkomplex **14** zurückgeführt werden. Bei allen drei Verbindungen sind die Diederwinkel der vorderen Phenyleneinheiten, wie bei allen bis dato synthetisierten Cp^c-Verbindungen, im Vergleich zu den näher zueinander stehenden hinteren aromatischen Ringen geringer, wobei hier kein Trend der Verdrillung des Ligandenrückgrates zwischen den drei Komplexen **12**, **13** und **14** festgestellt wird.^[112]

3.4.2 Darstellung von Ruthenium(II)-, Rhodium(I)- und Iridium(I/III)komplexen von Cp^CH (6)

Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und Charakterisierung der, von Frau Dr. J.-Y. Chung und im Rahmen dieser Arbeit, ausgehend vom Thallium(I)salz **18** synthetisierten und charakterisierten Ruthenium(II)-, Rhodium(I)- und Iridium(I/III)komplexe ist in folgender Veröffentlichung zusammengefasst:^[8]

Reprinted (adapted) with permission from

Florian Nährig, Gerd Gemmecker, Jae-Yeon Chung, Patrick Hütchen, Sergej Lauk, Matthias P. Klein, Yu Sun, Gereon Niedner-Schatteburg, Helmut Sitzmann und Werner R. Thiel, “Complexes of Platinum Group Elements Containing the Intrinsically Chiral Cyclopentadienide Ligand (Cp^C)⁻¹”. *Organometallics* **2020**, 39, 10, 1934–1944.^[45]

Copyright © 2020 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acs.organomet.0c00138

Das Format der Veröffentlichung wurde für diese Arbeit angepasst und diese mit Erlaubnis der American Chemical Society eingefügt.

Die in der Veröffentlichung aufgeführten Verbindungen mit der Nummerierung **2**, **3** und **4** wurden von Frau Dr. J.-Y. Chung im Rahmen ihrer Dissertation synthetisiert und charakterisiert.^[8] Die Aufnahme und Auswertung der gemessenen EXSY-NMR-Spektren erfolgte durch Herrn Dr. G. Gemmecker am Bayerischen NMR-Zentrum (BNMRZ) der Technischen Universität München, Fakultät Chemie, 85748 Garching.

Die Verbindungsnummerierung innerhalb der eingefügten Veröffentlichung ist abweichend von der Nummerierung in der vorliegenden Arbeit.

Complexes of Platinum Group Elements Containing the Intrinsically Chiral Cyclopentadienide Ligand (Cp^C)⁻¹

Florian Nährig, Gerd Gemmecker, Jae-Yeon Chung, Patrick Hütchen, Sergej Lauk, Matthias P. Klein, Yu Sun, Gereon Niedner-Schatteburg, Helmut Sitzmann, and Werner R. Thiel*

Cite This: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>

Read Online

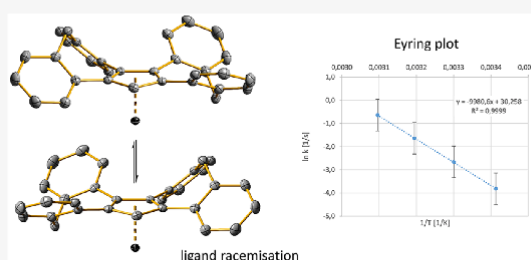
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Cyclopentadienide derivatives possessing intrinsic helical chirality have only rarely been published in the past. The ligand Cp^CH, which is well-accessible from inexpensive dibenzosuberone, is paradigm for such a ligand. Here, the synthesis as well as the spectroscopic and structural characterization of a series of platinum group metal complexes containing this ligand are presented. While alkaline metal salts of Cp^CH failed in transferring the (Cp^C)⁻¹ unit to this type of metal sites, (Cp^C)Tl turned out to be an excellent precursor for the synthesis of ruthenium ($[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]\text{PF}_6$, $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3]\text{PF}_6$), rhodium ($(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$), and iridium ($(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$, $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})]\text{PF}_6$) complexes with Cp^C ligands. EXSY NMR studies were carried out to obtain a deeper insight into the ligand



dynamics of Cp^C complexes.

INTRODUCTION

Chiral cyclopentadienide (Cp) metal complexes have gained broad interest mainly due to applications in stereoselective reactions.¹ During the past decades, five principle strategies were developed to synthesize such compounds: (a) the use of chiral (auxiliary) ligands such as phosphines in addition to a Cp ligand,² (b) the generation of chiral metal centers,³ (c) the substitution of a Cp hydrogen atom against a chiral side chain,⁴ (d) the generation of a metal complex possessing planar chirality mostly realized with ferrocenes by the introduction of two different substituents in the 1- and 2-position of the Cp ligand,⁵ and (e) the use of Cp derivatives possessing helical chirality or introducing it when bound to a metal site.⁶ Strategies (a) and (b) are based on ligand exchange reactions proceeding with Cp transition metal complexes and are often combined with each other.⁷ Strategies (c) and (d) can be realized because of the typical chemistry of Cp ligands. Deprotonation followed by substitution allows to introduce side-chains either on a free CpH system or at a (transition) metal complex. Cp complexes resulting from strategy (e) can thus be divided into two classes of different structures: (1) systems with *ansa*-bridged di-Cp-type ligands in *rac*-configuration which have found broad application, e.g., as catalysts for stereoselective propene polymerization⁸ and (2) complexes where one Cp ligand provides a helical environment by its own molecular structure.

Some years ago we published a series of transition metal complexes of 7*H*-dibenzo[*c,g*]fluorenone (Dbf⁻¹), a 2-fold benzannulated fluorenone ligand which not only contains a Cp

center but also a 1,1'-binaphthyl structure that leads to an intrinsic helical chirality.⁹ However, the racemization barrier of Dbf⁻¹ and its metal complexes is low. Therefore, we recently introduced a new cyclopentadiene named Cp^CH (1, IUPAC name: 5*H*-dibenzo[*e,h*]dibenzo[3,4:6,7]cyclohept-[1,2-*a*]-azulene) which turned out to have a much higher racemization barrier due to the (formal) introduction of an additional sp³ hybridized carbon atom into a six-membered aromatic ring.¹⁰ This results in two seven-membered rings in the molecule and introduces a bent conformation as known from the structurally related compound dibenzosuberone. The suffix "C" should symbolize this bent geometry. Starting from rather inexpensive 5-dibenzosuberone, the ligand Cp^CH (1) can be obtained in multigram amounts and in excellent yields following one of the classical strategies of Cp*H (Cp*H: 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene) synthesis. In this manuscript, we focus on the synthesis and characterization of a series of novel platinum group metal complexes containing the (Cp^C)⁻¹ ligand.

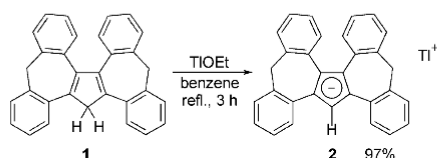
RESULTS AND DISCUSSION

Deprotonation of Cp^CH with a strong base such as *n*-butyllithium or potassium bis(trimethylsilyl)amide gives

Received: February 26, 2020

quantitatively the corresponding alkaline metal salts of $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ which we recently used for the synthesis of iron and titanium(IV) complexes.^{10,11} However, attempts to transfer $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ to late and thus more electron-rich transition metal precursors by applying its lithium, sodium, or potassium salts failed probably due to the strongly reducing nature of these salts. Since the benefits of TlCp and TlCp^* as Cp- or Cp^* -transferring agents is well-documented in the literature,¹² $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Tl}$ (**2**) seemed to be the reagent of choice to enter late transition metal Cp^{C} chemistry. The thallium(I) compound **2** was obtained in almost quantitative yield by treating **1** with TlOEt in benzene solution (Scheme 1).

Scheme 1. Synthesis of $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Tl}$ (**2**)



According to its light-sensitivity, all processes involving **2** were protected from light. In its aromatic region, the ^1H NMR spectrum of $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Tl}$ (**2**) resembles the ^1H NMR spectrum of $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**1**). The only exception is the resonance of the Cp-bound hydrogen atom that appears at 6.56 ppm and is thus shifted largely to lower field as compared to the resonance of the Cp methylene unit in **1** (4.36 ppm). Due to the bending of the two wings of Cp^{C} derivatives, the methylene protons of seven-membered rings are magnetically inequivalent, giving two doublets with typical germinal coupling constants of 12.4 Hz. This proves that the thallium(I) cation is—with respect to the NMR time scale—not permanently bound to one side of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ anion but is able to move to the other side. Recrystallization of **2** from tetrahydrofuran resulted in crystals suitable for X-ray structure analysis. Figure 1 shows the molecular structure of **2** and summarizes typical bond parameters.

Compound **2** crystallizes as a centrosymmetric dimer with the two thallium(I) cations connecting two $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ units by interactions with the cyclopentadienide moiety and two benzene rings. In 1997 C. Janiak reviewed the chemistry of organothallium compounds and discussed their structures in detail.¹³ Tl–Cp distances depend strongly on the coordination mode of the thallium(I) site, which is typical for compounds of a largely ionic nature. With a Tl–Cp (centroid) distance of 2.654 Å compound **2** is ranked at the bottom end of the distance range, among a group of Cp derivatives with bulky substituents preventing $\text{Cp}\cdots\text{Tl}\cdots\text{Cp}$ interactions.¹⁴ The Tl–C_{Cp} distances in the solid state structure of **2** differ by approximately 0.1 Å, due to steric interference between the thallium(I) site, the two wings of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ ligand and the coordinated tetrahydrofuran ligand. Two of the arene rings provide coordinative saturation to the thallium(I) site. Such M–arene interactions are typical for low valent late main group element cations.¹⁵ The corresponding Tl–Ar distances are found to be largely longer than reported for typical thallium(I) arene species probably due to steric reasons.

Although Tl–H and Tl–C coupling had been reported for the ^1H and ^{13}C NMR spectra of $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Tl}$ recorded in benzene,^{14b} such couplings could not be observed in the ^1H and ^{13}C NMR spectra of compound **2**. These spectra had to be

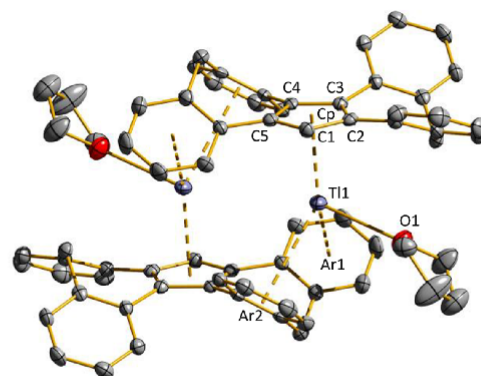
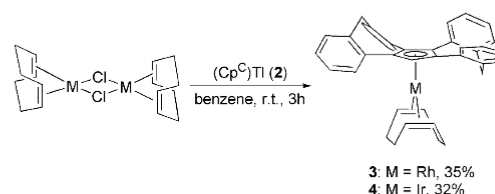


Figure 1. Molecular structure of the compound $(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Tl}$ (**2**) in the solid state. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°]: Tl1–Tl1' 4.225(5), Tl1–C1 2.865(4), Tl1–C2 2.942(4), Tl1–C3 2.967(4), Tl1–C4 2.930(4), Tl1–C5 2.878(4), Tl1–Cp 2.654(3), Tl1–O1 2.833(3), Tl1–Ar1 3.421(4), Tl1–Ar2 3.532(4), Cp–Tl1–Ar1 132.09(1), Cp–Tl1–Ar2 133.00(1), Ar1–Tl1–Ar2 87.25(1). Cp is the center of the five-membered ring and Ar1 and Ar2 are the centers of the six-membered rings. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

measured in DMSO solution according to the limited solubility of the thallium(I) salt in nonpolar solvents. The number of resonances, both in the ^1H and ^{13}C NMR spectrum, and the presence of just two magnetically inequivalent methylene protons clearly prove that there is only weak interaction between the cation and the anion in a strongly coordinating solvent such as DMSO.

$(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Tl}$ (**2**) turned out to be the perfect reagent for transferring the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{1-}$ ligand to late transition metal sites. Complexes of the type $(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{M}(\eta^4\text{-COD})$ (**3**: M = Rh; **4**: M = Ir) are for example accessible from the corresponding dimeric precursors $[\text{M}(\eta^4\text{-COD})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ (Scheme 2).¹⁶

Scheme 2. Synthesis of the Cyclooctadiene Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes **3** and **4**



Structurally closely related rhodium(I) complexes such as $(\eta^5\text{-Cp})\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ or $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ have found applications as catalysts for the cyclotrimerization of alkynes and alkynes/nitriles leading to benzene and pyridine derivatives.¹⁷ The according iridium compounds are starting materials for a series of iridium(III) complexes.¹⁸

Slow diffusion of *n*-pentane into solutions of complexes **3** and **4** in dichloromethane gave single crystals suitable for X-ray structure analysis. According to the similar ion radii of rhodium(I) and iridium(I) both complexes crystallize in the monoclinic space group $P2_1/n$ with almost identical cell parameters, bond distances and angles. Figure 2 therefore only shows the molecular structure of the rhodium(I) complex **3**

B

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>
Organometallics XXXX, XXX, XXX–XXX

but provides the bond parameters of both compounds in the figure caption.

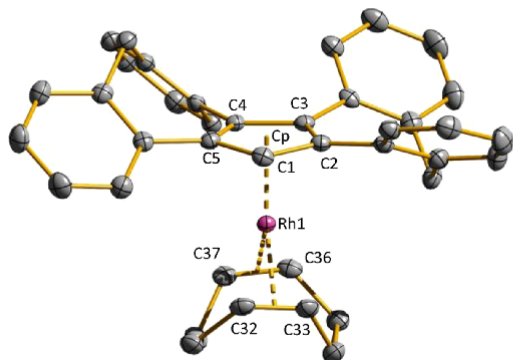


Figure 2. Molecular structure of compound $(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ (**3**) in the solid state. Characteristic bond lengths [Å]: 3: Rh1–C1 2.210(2), Rh1–C2 2.298(2), Rh1–C3 2.282(2), Rh1–C4 2.313(2), Rh1–C5 2.295(2), Rh1–Cp 1.924(2), Rh1–C32 2.127(2), Rh1–C33 2.116(2), Rh1–C36 2.129(2), Rh1–C37 2.133(2). 4: Ir1–C1 2.208(3), Ir1–C2 2.275(3), Ir1–C3 2.269(3), Ir1–C4 2.308(3), Ir1–C5 2.297(3), Ir1–Cp 1.913(2), Ir1–C32 2.125(3), Ir1–C33 2.117(3), Ir1–C36 2.124(3), Ir1–C37 2.135(3). Cp is the center of the five-membered ring. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

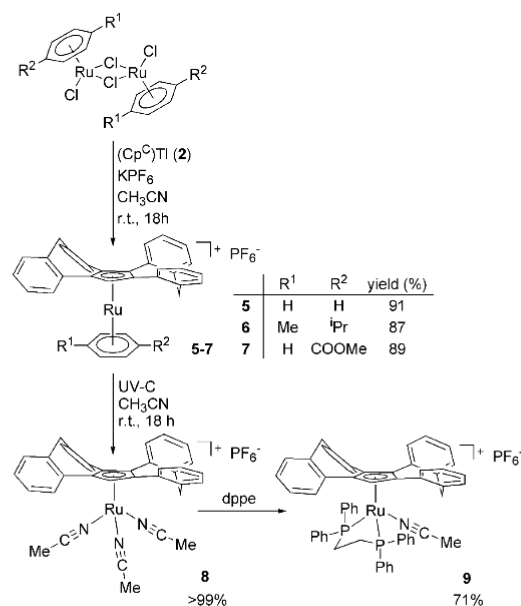
The M1–C1 distance is by about 0.1 Å shorter than the other distances between the metal site and the other Cp carbon atoms. Slight differences in these distances as well as in the distances M1–C of the metal–COD bonds are due to steric interactions in the molecule. The measured bond lengths of **3** and **4** are close to values reported for related compounds in the literature. Bonegardt et al. and Zherikova et al. reported Ir–C_{Cp} bond lengths of 2.192–2.275 Å and Ir–C_{COD} bond lengths of 2.101–2.133 Å for $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$, which are close to the data measured for **4**.¹⁹ From rhodium(I), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ and $(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ ($\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7$: η^5 -indenide) have structurally been characterized, showing bond parameters similar to those of **3**.²⁰

Due to the fixed position of the metal site on one side of the $(\text{Cp}^c)^{1-}$ ligand and the fixed conformation of the ligand, the overall symmetry of compounds **3** and **4** and all of the following transition metal complexes is C_1 leading to four different benzene rings, five different Cp carbon ring atoms and two different methylene units with magnetically inequivalent hydrogen atoms and thus to rather complicated ¹H and ¹³C NMR spectra for this part of the molecules. Consequently there are four doublets for the methylene protons in the ¹H NMR spectrum, a pattern that is typical for all Cp^c complexes discussed in the following. The positions of these resonances differ due to shielding effects of the metal sites and of the ligands *trans* to the $(\text{Cp}^c)^{1-}$ moiety. In case of compounds **3** and **4**, one of these resonances is largely shifted to lower field. We assign this resonance to the hydrogen atom pointing downward and to the metal site. The resonances of the Cp bound hydrogen atoms appear at 5.58 (for **3**) and 5.62 ppm (for **4**). Coupling to the ¹⁰³Rh nucleus results in doublets for all rhodium-bound carbon atoms in the ¹³C NMR spectrum of compound **3**. The Cp carbon atoms are found between 108 and 103 ppm with ¹J_{RhC} coupling constants of about 2–4 Hz,

while the olefinic COD carbon atoms as expected appear shifted to higher field (75–69 ppm) with ¹J_{RhC} coupling around 14 Hz.^{20a} Free rotation of the COD ligand (in terms of the NMR time scale) leads to a local C₂ symmetry for this part of the molecule and therefore to two sets of signals for the methylene (CH₂) and the methine (CH) units.

Treating $(\text{Cp}^c)\text{Ti}$ (**2**) with precursors of the type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (arene = C₆H₆, 1,4-(Me)C₆H₄(ⁱPr), C₆H₅COOMe)²¹ resulted in the formation of the cationic complexes $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ (**5–7**), which were isolated as their hexafluorophosphate salts (Scheme 3).

Scheme 3. Synthesis of the Arene Ruthenium(II) Complexes 5–7, the Acetonitrile Derivative 8, and the dppe Complex 9



While $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (arene = C₆H₆ and 1,4-(Me)C₆H₄(ⁱPr)) are commercially available, the derivative bearing a benzoic acid methyl ester was synthesized from 1,4-dihydrobenzoic acid methyl ester and RuCl₃ according to a procedure published in the literature.^{21b} Cationic $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ complexes have widely been studied in the past as precursors for catalyst synthesis which mainly proceeds via exchange of the arene ligand against acetonitrile or other ligands.²² This type of reactivity was also investigated for compounds **5–7**. UV irradiation in acetonitrile solution gives quantitatively the trisacetonitrile derivative **8**. However, compounds of the type $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$ themselves exhibit photoactivity as catalysts²³ and show interesting photochemical behavior, e.g., the exchange of the arene ligand under irradiation.²⁴

Slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of **7** in acetonitrile produced colorless crystals which were suitable for X-ray structure analysis. The compound crystallizes in the triclinic space group *P*1̄ with two crystallographically independent molecules in the unit cell. Figure 3 shows the molecular structure of the cation of **7** and summarizes typical bond parameters.

C

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>
Organometallics XXXX, XXX, XXX–XXX

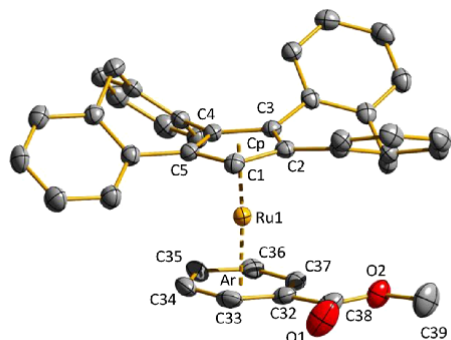


Figure 3. Molecular structure of the cation of compound $[(\eta^5\text{-CpC})\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COOMe})]\text{PF}_6$ (**7**) in the solid state. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°]: Ru1–C1 2.160(3), Ru1–C2 2.219(3), Ru1–C3 2.259(3), Ru1–C4 2.194(3), Ru1–C5 2.201(3), Ru1–Cp 1.836(3), Ru1–C32 2.216(3), Ru1–C33 2.204(3), Ru1–C34 2.198(3), Ru1–C35 2.222(3), Ru1–C36 2.258(3), Ru1–C37 2.258(3), Ru1–Ar 1.721(3), C32–C38 1.498(4), O1–C38 1.197(4), O2–C38 1.327(4), Cp–Ru1–Ar 175.58(2). Cp is the center of the five-membered ring of $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ and Ar is the center of the six-membered ring of the $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOMe}$ ligand. The second, crystallographically independent molecule in the unit cell is omitted for clarity. It shows closely related bond parameters. Furthermore the hydrogen atoms and the PF_6^- anions are omitted.

Probably the most striking feature of this structure is the slight bending of the Cp–Ru1–Ar angle (175.58°), which originates from steric interactions between the downward bound methylene unit of $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ and the benzoic acid methyl ester ligand. The methoxycarbonyl group of this ligand is almost coplanar to the benzene ring and is located in a void below carbon atoms C1 and C2 of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ ligand. In the second, crystallographically independent unit that is found in the solid state structure of **7**, the methoxycarbonyl group is located in the void below the left wing of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ ligand (see Figure 3) which is pointing upward. At this point it becomes clear, that the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ ligand obviously discriminates the space at the opposite site of the metal by directing bulky groups of other ligands to well-defined positions. With the exception of the bending mentioned above, all bond parameters found for **7** are close to data from the literature for cationic complexes of the type $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]^+$.^{24b,25}

The NMR spectroscopic characterization of compounds **5**–**8** is graphically summarized in Figure S57 and S58 in the Supporting Information to this manuscript. Slight differences in the ^1H NMR chemical shifts of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ units of complexes **5**–**7**, all containing an arene ligand, are due to shielding effects of these arene groups. Furthermore, the resonances of the arenes themselves display the chiral nature of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ ligand: All aromatic protons of the cymene and the benzoic acid methyl ester ligand in complexes **6** and **7** are magnetically inequivalent. The same is true for the carbon

atoms of these ligands. In addition, there are two doublets for the diastereotopic methyl units of the isopropyl group in the ^1H NMR spectrum of **6** as well as two of the signals for these groups in the ^{13}C NMR spectrum. There is a pronounced shift to lower field for the Cp^{C} ring proton in the ^1H NMR spectrum of the trisacetonitrile complex **8**, which can be explained by a reduced shielding effect of the acetonitrile ligands compared to the arene ligands in complexes **5**–**7**. Furthermore, the ^1H NMR resonance of one of the magnetically inequivalent methylene groups is also shifted strongly to lower field, probably also due to some deshielding in this ligand environment compared to complexes **5**–**7**.

In order to elucidate the conformational stability of such complexes as well as the barrier for the inversion of the two stereoisomers, temperature dependent ^1H NMR spectra up to a temperature of 80°C were recorded for compounds **6** and **7**. Neither the half widths of these resonances nor of their position changes, which speaks for a rather high barrier of inversion of the $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ ligand. This is in agreement with the results of DFT calculations on the isomerization process we had published some time ago.¹⁰ The inversion proceeds via a transition state wherein one of the wing becomes flattened and an intermediate with C_2 symmetry is formed. For the inversion barrier, a $\Delta\Delta G^\ddagger$ value of 83.7 kJ/mol was calculated (at 0 K), the barrier for the lithium complex $\text{Li}(\text{Cp}^{\text{C}})$ is in the same range (83.4 kJ/mol). This barrier is too high to be observed by conventional dynamic NMR spectroscopy. To get a deeper insight in the ligand dynamics of a transition metal Cp^{C} complex, EXSY spectra were recorded.

In the 2D EXSY spectra of compounds **5** and **9** (for the synthesis and characterization of **9**: see below), exchange cross-peaks could be observed between the ^1H signals of the methylene bridges. Specifically, at long exchange times (0.5 – 1 s) signals A and D showed mutual exchange, as well as signals B and C (cf. Figures S17, S49, S61, and S62). While the B–C signals are located too close to the diagonal for quantification, the A–D signals could be readily integrated for both compounds, together with the A and D diagonal peaks. For the chosen measurement conditions (for **5**, $T = 293$ – 323 K , exchange time 1 s ; for **9**, $T = 278$ – 318 K , exchange times 0.5 – 1 s), the exchange cross-peaks were still weak compared to the diagonal peaks (0.7 – 37%), so that exchange rates could be readily extracted, based on two-site exchange with equal populations.²⁶ With those rates, the thermodynamic activation parameters for the inversion process could be extracted from an Eyring plot (Table 1, cf. Figure S63 and S64). Within the error margins, both compounds **5** and **9** are showing practically identical barriers.

Reacting compound **8** with 1 equiv of dppe (1,2-bis(diphenyl)diphosphinoethane) gives the phosphine complex **9** in excellent yields by displacement of two acetonitrile ligands (Scheme 3). The third acetonitrile ligand stays coordinated, leading to an overall 18VE compound. Slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of **9** in dichloromethane produced yellow crystals suitable for X-ray structure

Table 1. Thermodynamic Data of the Barriers for the Isomerization Process Derived from EXSY Measurements

compound	$\Delta\Delta G^\ddagger$ [kJ/mol]	error [kJ/mol]	$\Delta\Delta H^\ddagger$ [kJ/mol]	error [kJ/mol]	$\Delta\Delta S^\ddagger$ [kJ/K- mol]	error [kJ/K- mol]	$T \cdot \Delta\Delta S^\ddagger$ at 298 K [kJ/mol]	error [kJ/mol]
5	83.0	± 0.7	80.4	± 0.7	0.002	± 0.002	–0.58	± 0.66
9	83.8	± 4.3	81.3	± 4.3	0.013	± 0.013	3.75	± 3.78

D

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>
Organometallics XXXX, XXX, XXX–XXX

analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with a disordered PF_6^- counteranion. Figure 4 shows the molecular structure of the cation of **9** and summarizes typical bond parameters.

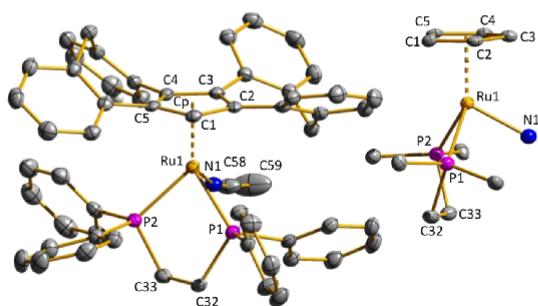


Figure 4. Molecular structure of the cation of compound $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{dpppe})(\text{CH}_3\text{CN})]\text{PF}_6^-$ (**9**) in the solid state. Characteristic bond lengths [Å], angles [$^\circ$] and dihedral angles [$^\circ$]: Ru1–P1 2.3397(8), Ru1–P2 2.2995(7), Ru1–N1 2.027(3), Ru1–C1 2.222(3), Ru1–C2 2.261(3), Ru1–C3 2.286(3), Ru1–C4 2.265(3), Ru1–C5 2.297(3), Ru1–Cp 1.906(3), N1–C58 1.131(4), P1–Ru1–P2 81.96(3), P1–Ru1–N1 88.06(8), P2–Ru1–N1 85.36(7), P1–Ru1–Cp 133.18(2), P2–Ru1–Cp 133.09(2), N1–Ru1–Cp 119.42(7), P1–C32–C33–P2–43.2(2). The disordered anion PF_6^- and the hydrogen atoms are omitted for clarity. Cp is the center of the five-membered ring of $(\text{Cp}^*)^{-1}$. The inset shows a side view of the central unit of the complex, exhibiting the large Cp–Ru1–P angles in more detail.

As already observed for the compounds discussed above, orientation of bulky groups in voids below the $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligand allows minimization of steric repulsion. The PPh_2 unit containing phosphorus atom P2 is located below the left wing of the $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligand, which is pointing upward (see Figure 4). This brings the second PPh_2 unit containing P1 in a position where at least one of its phenyl substituents can be located in the void below C1 and C2, the acetonitrile ligand is located in the void below C3. The sterically more relaxed situation of the PPh_2 unit containing phosphorus atom P2 results in a Ru1–P2 distance that is 0.04 Å shorter than Ru1–P1. All bond parameters are in general close to those measured for the structurally related $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{dpppe})(\text{NCCCH}_3)]^+$ cation.²⁷ In agreement with the data of analogous Cp^* complexes from the literature, the bulky $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligands leads to rather large Cp–Ru1–P angles of about 133° . For ruthenium(II) complexes of this type bearing less bulky Cp^{1-} derivatives, smaller angles have been reported.²⁸ Consequently the Cp–Ru1–N1 angle becomes larger in these cases than same angle measured for compounds with bulky Cp derivatives.

Due to the presence of overall eight six-membered aromatic rings, the ^{13}C and ^1H NMR spectra of compound **9** become rather complicated. However, the number of proton and carbon resonances in these spectra is correct (see the Supporting Information to this manuscript) and a few of the signals can be taken to further support the structural assignment. As usual in Cp^* metal complexes, there are four resonances for the magnetically inequivalent methylene protons of the $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligand, two of them having exactly the same chemical shift. The resonances of the four magnetically inequivalent methylene protons of the dpppe backbone appear as complex multiplets according to three HH

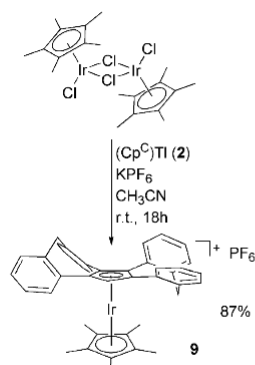
and two PH couplings for each of this nuclei. In the ^{13}C NMR spectrum, there is PC coupling not only to the carbon atoms of the dpppe unit but also to some of the carbon atoms ($^2J_{\text{PH}} = 0.0\text{--}9.5$ Hz) of the central five-membered ring of the $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligand. The magnetically inequivalent methylene protons of the dpppe backbone show $^1J_{\text{PH}}$ coupling constants of about 32 Hz and $^2J_{\text{PH}}$ coupling constants of about 13 Hz. As expected, there are two resonances in the ^{31}P NMR spectrum for the magnetically different dpppe phosphorus atoms (63.6, 61.8 ppm, $^2J_{\text{PP}}$ ca. 19 Hz).

To obtain information whether the bulky dpppe ligand influences the dynamics of the $(\text{Cp}^*)^{-1}$ ligand, an EXSY study was carried out with compound **9**. The resulting data show (Table 1) that there is no shift of the activation parameters compared to compound **5**. Together with the DFT data of our former study it becomes evident, that an inversion barrier of approximately 80–90 kJ/mol can generally be expected for Cp^* transition metal complexes. At this point one can conclude that the calculated barriers are too low to allow the isolation of an enantiomerically pure $(\text{Cp}^*)^{-1}$ compound. However, there are ways to solve this issue: One possibility is the introduction of bulky substituents to the Cp^* -backbone. This can either be done at the inward-pointing positions of the benzene rings, which would require an accordingly substituted dibenzosuberone as the precursor. Alternatively the CH-position at the central five-membered ring can be substituted. We have already synthesized the according methyl derivative and have found by DFT calculations that the barrier of equilibration rises by about 12 kJ/mol (see the Supporting Information). The second possibility is to introduce an enantiomerically pure substituent to this position which results in diastereomers which should be energetically different. This is the way we will proceed in the future.

Similar to the use of $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ -type compounds in areneruthenium(II) chemistry, $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ²⁹ is a frequently used precursor for the synthesis of Cp^* iridium(III) complexes.³⁰ Treatment of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ with $(\text{Cp}^*)\text{Ti}$ (**2**) and KPF_6 in acetonitrile results in the formation of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{PF}_6^-$ (**10**) in 87% yield (Scheme 4).

Slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of **10** in dichloromethane produced colorless crystals which were suitable for X-ray structure analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic space group $Pbca$ with eight

Scheme 4. Synthesis of the Cp^* Iridium(III) Complex **9**



E

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>
Organometallics XXXX, XXX, XXX–XXX

molecules in the unit cell. Figure 5 shows the molecular structure of **10** and summarizes typical bond parameters.

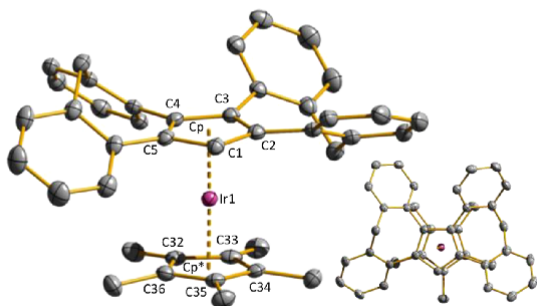


Figure 5. Molecular structure of the cation of compound $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ir}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$ (**10**) in the solid state. Characteristic bond lengths [Å] and angles [°]: Ir1–C1 2.181(2), Ir1–C2 2.229(2), Ir1–C3 2.247(2), Ir1–C4 2.219(2), Ir1–C5 2.215(2), Ir1–Cp 1.847(2), Ir1–C32 2.205(2), Ir1–C33 2.209(2), Ir1–C34 2.202(2), Ir1–C35 2.192(2), Ir1–C36 2.208(2), Ir1–Cp* 1.833(2), Cp–Ir1–Cp* 177.09(2). Cp is the center of the five-membered ring of $(\text{Cp})^{-1}$ and Cp* is the center of the $(\text{C}_5\text{Me}_5)^{-1}$ ligand. Hydrogen atoms and the PF_6^- anion are omitted for clarity. The inset presents a view along the axis Cp–Ir1–Cp* showing the eclipsed conformation of the two η^5 -coordinated ligands.

In this case, two ligands with five-membered rings are combined in one molecule. If the two ligands were Cp^{*-} they would arrange in a staggered conformation to avoid steric stress as it is realized, e.g., in the solid state structure of the $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ir}]^+$ cation or in $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Fe}]$.³¹ However, in compound **10** the $(\text{Cp})^{-1}$ ligand possesses one CH_2 group pointing downward (into the direction of the Cp^{*-} ligand) and thus a motif which strongly interferes with the Cp^{*-} methyl groups. To minimize this unfavorable interaction, the two η^5 -coordinating ligands are arranging in an eclipsed conformation. Consequently the Cp–Ir1–Cp* can come close to 180°. As expected, there is no large difference between the Ir–C distances in compound **10**. They are found in the same range that has been reported for the $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Ir}]^+$ cation.^{31a}

Compared to compound **5**, the ^1H NMR resonance of the hydrogen atom attached to the five-membered ring of the $(\text{Cp})^{-1}$ ligand $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ is shifted by about 0.5 ppm to lower field assigning a deshielding due to the higher oxidation state of the iridium center.

CONCLUSION

$(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}$ (**2**) has turned out to be the ideal $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$ transferring reagent for the synthesis of a series of novel (Cp^{C}) complexes of late, electron-rich transition metals. Rhodium(I) and iridium(I) cyclooctadiene complexes, ruthenium(II) arene complexes, and an iridium(III) Cp^{*-} complex were accessible following this route in high yields. The exchange of the arene ligand of $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})]\text{PF}_6$ against three acetonitrile ligands opens up the access to new chiral ruthenium(II) phosphine complexes. However, EXSY spectroscopy proved that the barriers of inversion of (Cp^{C}) transition metal complexes are too low to allow the isolation of enantiomerically pure compounds. We are presently working to solve this problem by following three different strategies: (a) The introduction of enantiomerically

pure auxiliary ligands such as BINAP. This will result in two diastereomeric complexes, one of them being lower in energy than the other one and thus being the major product. The use of such compounds in stereoselective catalysis may benefit from the bulky (Cp^{C}) moiety in addition to the chiral phosphine site. (b) Reacting $(\text{Cp}^{\text{C}})^{-1}$, e.g., with enantiomerically pure epoxides will generate two diastereomeric (Cp^{C}) -type ligands and thus allow synthesis of diastereomeric (Cp^{C}) complexes, which should be separable. (c) The introduction of substituents into the right positions at the (Cp^{C}) structure may raise the equilibration barrier to a value that allows the separation of the two enantiomers.

EXPERIMENTAL SECTION

General Remarks. All reactions were carried out under an inert atmosphere of dry nitrogen using standard Schlenk techniques. Chemicals were commercially achieved and used without further purifications. Solvents used in reactions were dried by standard methods and degassed prior to use. The ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE 400 (^1H , 400 MHz; ^{13}C , 101 MHz; ^{31}P , 162 MHz; ^{19}F , 377 MHz) and a Bruker AVANCE 600 spectrometer (^1H , 600 MHz; ^{13}C , 151 MHz; ^{31}P , 243 MHz; ^{19}F , 565 MHz). The chemical shifts are referenced to internal solvent resonances. Infrared (IR) spectra were recorded on an FT-ATR IR 100 spectrometer with a diamond coated ZnSe ATR cell. ESI-mass spectrometric measurements were performed on a BRUKER Esquire 6000plus device by using solutions of all cationic compounds in acetonitrile. Elemental analyses were carried out with a Hanau Analyzer Vario MICRO cube. Copies of the NMR, IR, and ESI-spectra are deposited in the Supporting Information to this manuscript. The X-ray structure analyses were recorded on an Oxford Diffraction Gemini S Ultra device. Irradiation of complexes **5**, **6**, and **7** was carried out with a 254 nm Narva UVC lamp (LT-T8 18W/UVC HRA). The ligand $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**1**) was synthesized according to a published procedure.¹⁰

$(\text{Cp}^{\text{C}})\text{Ti}$ (2**).** A solution of 1.76 g (1.89 mmol) of $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**1**) in 12 mL of dry benzene was slowly added to a solution of 519 mg (2.08 mmol) thalliummethoxide in 6 mL of dry benzene at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 h under protection from light at 80 °C. During this time a pale yellowish solid precipitated. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered and the obtained yellow solid washed three times with 10 mL of dry benzene and dried under a vacuum. Yellow crystals of **2** suitable for X-ray structure analysis were obtained by recrystallization of the crude product from tetrahydrofuran. Yield 1.10 g (1.83 mmol, 97%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{Ti}$ (597.88): C 62.28, H 3.54, found C 61.91, H 3.71%. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.31 (m, 4H, H_{Ar}), 7.12 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.04 (m, 4H, H_{Ar}), 6.90 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.77 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 2H, H_{Ar}), 6.56 (s, 1H, H_{Cp}), 3.86 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 2H, CH_2), 3.78 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, 2H, CH_2). ^{13}C NMR (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 137.5, 137.3, 137.1, 136.6, 130.3, 127.2, 127.2, 127.1, 125.8, 125.5, 124.7, 123.8, 123.2, 120.4, 106.0 (C_{CpH}), 42.1 (CH_2).

$(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})$ (3**).** A solution of 61.6 mg (0.13 mmol) of $[\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ in 5 mL of dry benzene was slowly added to a suspension of 155 mg (0.26 mmol) of **2** in 10 mL of dry benzene at room temperature. The reaction mixture was stirred for 3 h under protection from light at room temperature. Then the precipitated thallium(I)chloride was removed by filtration and the remaining solvent was concentrated and overlaid with *n*-pentane. After several days, yellow crystals of **3** suitable for X-ray structure analysis were obtained. Yield 53.0 mg (0.09 mmol, 35%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Rh}$ (604.58): C 77.48, H 5.50, found C 77.51, H 5.66%. ^1H NMR (600 MHz, benzene- d_6) δ 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.41 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.33–7.26 (m, 1H, H_{Ar}), 7.22–7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 7.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.08–7.03 (m, 2H, H_{Ar}), 7.03–6.99 (m, 1H, H_{Ar}), 6.83

F

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00138>
Organometallics XXXX, XXX, XXX–XXX

(t , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.75 (t , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.65 (d , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_{Ar}), 5.75 (d , $^3J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, CH_2), 5.58 (s , 1H, 1H, H_{Cp}), 4.18 (d , $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.10 (m , $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.00 (m , 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 3.55 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 3.04 (m , 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 2.13–2.04 (m , 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.93 (ddt , $^2J_{\text{HH}} = 13.9$, $^3J_{\text{HH}} = 10.6$, 7.0 Hz, 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.72–1.64 (m , 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.64–1.56 (m , 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, benzene- d_6) δ 140.8, 140.5, 140.4, 140.2, 135.0, 132.7, 131.5, 130.9, 130.7, 130.4, 128.8, 128.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 126.8, 126.5, 126.0, 125.5, 107.8 (d , $J_{\text{RbC}} = 3.3$ Hz, C_{Cp}), 105.9 (d , $J_{\text{RbC}} = 1.8$ Hz, C_{Cp}), 105.6 (d , $J_{\text{RbC}} = 2.3$ Hz, C_{Cp}), 103.2 (d , $J_{\text{RbC}} = 2.1$ Hz, C_{Cp}), 84.2 (d , $J_{\text{RbC}} = 3.7$ Hz, C_{CpH}), 75.4 (d , $J_{\text{RbC}} = 13.7$ Hz, $-\text{HC}=\text{CH}=\text{C}$), 68.9 (d , $J_{\text{RbC}} = 14.2$ Hz, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 43.2 (CH_2), 42.0 (CH_2), 32.8 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 31.2 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$) ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3059w, 3027w, 2987m, 2936m, 2871m, 2827m, 1599m, 1571w, 1493m, 1478m, 1425m, 1238m, 1200m, 1148m, 1120m, 1073m, 1038m, 992m, 923m, 874m, 864m, 750s, 732vs, 712s, 680vs, 656s cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})$ (4). Following the same procedure as described for complex 3, 72.9 mg (0.11 mmol) of $[\text{Ir}(\eta^4\text{-COD})(\mu^2\text{-Cl})_2]$ were reacted with 130 mg (0.22 mmol) of 2. Layering a concentrated solution of the crude product in benzene with *n*-pentane produced red crystals of 4 which were suitable for X-ray structure analysis. Yield: 48.0 mg (0.07 mmol, 32%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{Ir}$ (693.91): C 67.51, H 4.79, found C 67.63, H 4.96%. ^1H NMR (400 MHz, benzene- d_6) δ 7.91 (d , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.38 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.32 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.26–7.21 (m , 1H, H_{Ar}), 7.14–7.09 (m , 4H, H_{Ar}), 7.06–6.95 (m , 3H, H_{Ar}), 6.83 (d , $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.72 (d , $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.63 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 5.62 (s , 1H, H_{Cp}), 5.48 (d , $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.14 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 1H, CH_2), 4.12 (d , $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 1H, CH_2), 3.92 (td , $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 3.50 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 3.01 (td , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2H, $-\text{HC}=\text{CH}-$), 2.16–2.01 (m , 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.87 (ddt , $^3J_{\text{HH}} = 13.9$, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.76–1.65 (m , 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 1.57 (ddt , $^3J_{\text{HH}} = 10.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, 2H, $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, benzene- d_6) δ 141.8, 141.5, 141.4, 140.8, 134.9, 132.0, 130.7, 130.6, 130.5, 129.4, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.2, 128.2, 127.9, 127.5, 127.0, 126.6, 126.2, 125.7, 102.75 (C_{Cp}), 102.0 (C_{Cp}), 99.7 (C_{Cp}), 98.1 (C_{Cp}), 80.7 (C_{CpH}), 58.6 ($-\text{HC}=\text{CH}-$), 52.6 ($-\text{HC}=\text{CH}-$), 43.1 (CH_2), 41.7 (CH_2), 34.2 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$), 32.7 ($-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$) ppm. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3060w, 3030w, 2969m, 2954m, 2918m, 2873m, 2824m, 1604w, 1572w, 1498m, 1427m, 1315m, 1232m, 1200m, 1153m, 1119m, 1076m, 1040m, 1007m, 952m, 949m, 912m, 859m, 835m, 805m, 768s, 755vs, 733s, 675m cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{PF}_6$ (5). A solution 400 mg of (0.80 mmol) of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})_2]$ in 10 mL of dry acetonitrile and 294 mg (1.60 mmol) of KPF_6 was slowly added to a suspension of 1.02 g (1.71 mmol) of 2 in 5 mL of dry acetonitrile at room temperature. The reaction mixture was stirred for 18 h at room temperature while protected from light. The precipitated thallium(I)chloride was removed by filtration and the solvent was evaporated under reduced pressure. The remaining residue was washed three times with 10 mL of diethyl ether and dried under a vacuum. Complex 5 was obtained as a gray solid. Colorless crystals of 5 suitable for X-ray structure analysis were obtained by slow evaporation of a saturated solution of 5 in chloroform. Yield 1.05 g (1.46 mmol, 91%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{PRu}$ (717.66): C 61.92, H 3.79, found C 61.96, H 3.93. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.86–7.81 (m , 1H, H_{Ar}), 7.69 (d , $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.54 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.49–7.42 (m , 6H, H_{Ar}), 7.40–7.34 (m , 2H, H_{Ar}), 7.31 (t , $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.14 (td , $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, 0.7 Hz, 1H, H_{Ar}), 6.94–6.88 (m , 2H, H_{Ar}), 6.70 (s , 1H, H_{Cp}), 5.97 (s , 6H, C_6H_6), 4.46 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 1H, CH_2), 4.29 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 1H, CH_2), 4.18 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.85 (d , $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 142.7, 142.6, 142.1, 141.5, 134.3, 132.4, 131.2, 131.1, 130.9, 130.9, 130.8, 130.7, 130.7, 130.7, 130.1, 130.1, 130.0, 129.6, 129.6, 129.5, 128.5, 128.3, 128.0, 127.3, 126.6, 102.4 (C_{Cp}),

100.4 (C_{Cp}), 98.8 (C_{Cp}), 97.4 (C_{Cp}), 90.8 (C_6H_6), 79.2 (C_{CpH}), 42.8 (CH_2), 40.6 (CH_2). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ -144.6 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 706.5$ Hz). ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ -72.88 (d , $^1J_{\text{FP}} = 706.2$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[\text{C}_{37}\text{H}_{27}\text{Ru}]^+$: 573.12, found 573.10 m/z . IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3100w, 3078w, 2945w, 2854w, 1599w, 1579w, 1503w, 1441m, 1400m, 1160w, 1123w, 1078w, 878m, 832vs, 767s, 739s, 715m, 688m cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{PF}_6$ (6). Following the same procedure as described for complex 5, 325 mg (0.53 mmol) of $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})_2]$ were reacted with 195 mg (1.06 mmol) of KPF_6 and 700 mg (1.17 mmol) of 2. Complex 6 was obtained as a gray solid. Yield 710 mg (0.92 mmol, 87%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{PRu}$ (773.76): C 63.64, H 4.56, found C 63.43, H 4.76%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.99–7.93 (m , 1H, H_{Ar}), 7.72–7.66 (m , 1H, H_{Ar}), 7.56 (t , $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.50–7.42 (m , 5H, H_{Ar}), 7.39–7.30 (m , 3H, H_{Ar}), 7.18–7.11 (m , 1H, H_{Ar}), 6.99 (dd , $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.96–6.89 (m , 1H, H_{Ar}), 6.76 (s , 1H, H_{Cp}), 6.26 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, H_{Cym}), 6.18 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, H_{Cym}), 5.87 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H, H_{Cym}), 5.79 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, H_{Cym}), 4.40 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.28 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.17 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.87 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 1H, CH_2), 2.06–1.97 (m , 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.21 (s , 3H, $\text{CH}_3\text{-Cym}$), 0.62 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.41 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 142.5, 142.2, 141.7, 141.3, 134.2, 132.6, 131.1, 131.1, 131.1, 130.9, 130.9, 130.5, 130.4, 130.2, 130.2, 129.8, 129.7, 129.6, 129.0, 129.0, 128.3, 128.2, 127.1, 126.7, 112.3 (C_{Cym}), 102.3 (C_{Cp}), 101.4, 99.7, 98.1, 96.2 ($3 \times \text{C}_{\text{Cp}}$, C_{Cym}), 94.4 (C_{Cym}), 91.0 (C_{Cym}), 90.8 (C_{Cym}), 87.4 (C_{Cym}), 78.2 (C_{CpH}), 42.6 (CH_2), 40.7 (CH_2), 31.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.8, 21.8 ($2 \times \text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.4 ($\text{CH}_3\text{-Cym}$). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ -144.6 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 706.2$ Hz). ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ -72.92 (d , $^1J_{\text{FP}} = 706.0$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{Ru}]^+$: 629.18, found 629.14 m/z . IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3065w, 3023w, 2972w, 2863w, 1597w, 1481w, 1439m, 1396m, 1329w, 1165w, 1123w, 1057w, 1039w, 878m, 828vs, 764s, 739m, 715m cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)\text{PF}_6$ (7). Following the same procedure as described for complex 5, 300 mg (0.49 mmol) of $[(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)\text{Ru}(\mu^2\text{-Cl})_2]$ were reacted with 179 mg (0.974 mmol) of KPF_6 and 658 mg (1.10 mmol) of 2. Complex 7 was obtained as a gray solid. Slow diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of 7 in acetonitrile produced colorless crystals which were suitable for X-ray structure analysis. Yield 670 mg (0.864 mmol, 89%). Elemental analysis calcd. for $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{F}_6\text{O}_2\text{PRu}$ (775.69): C 60.39, H 3.77, found C 59.95, H 4.02%. ^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.85–7.80 (m , 1H, H_{Ar}), 7.66 (d , $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.55 (d , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.52–7.43 (m , 1H, H_{Ar}), 7.37 (dd , $^2J_{\text{HH}} = 13.0$, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.31 (t , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.14 (t , $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.92 (d , $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.72 (s , 1H, H_{Cp}), 6.63 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 1H, C_6H_5), 6.54 (d , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, C_6H_5), 6.37 (t , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, C_6H_5), 6.16 (t , $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, C_6H_5), 5.89 (t , $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 1H, C_6H_5), 4.36–4.24 (m , 2H, $2 \times \text{CH}_2$), 4.15 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, 1H, CH_2), 3.84 (d , $^2J_{\text{HH}} = 13.9$ Hz, 1H, CH_2), 3.09 (s , 1H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 164.2 ($\text{C}=\text{O}$), 142.5, 142.5, 142.1, 141.5, 134.0, 132.6, 131.5, 131.4, 131.1, 131.1, 130.7, 130.2, 130.1, 130.1, 129.9, 129.9, 129.7, 129.6, 128.5, 128.5, 128.1, 127.9, 127.3, 126.7, 104.0 (C_{Cp}), 102.0 (C_{Cp}), 99.8 (C_{Cp}), 98.1 (C_{Cp}), 92.4, 91.9, 91.8, 90.8, 90.4, 89.8 ($6 \times \text{C}_6\text{H}_5$), 79.9 (C_{CpH}), 53.9 (CH_3), 42.7 (CH_2), 40.6 (CH_2). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ -144.6 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 706.4$ Hz). ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ -72.78 (d , $^1J_{\text{FP}} = 706.3$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{Ru}]^+$: 631.12, found 631.08 m/z . IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3102w, 3064w, 2955w, 2852w, 1736s, 1600w, 1529w, 1501w, 1440m, 1404m, 1302m, 1287m, 1201w, 1121m, 1049w, 954w, 878m, 834vs, 766s, 736m, 715s, 681w, 668w, 654w cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{NCCH}_3)_3\text{PF}_6$ (8). This reaction follows known literature procedures and can be realized starting from complexes 5, 6, or 7. A 0.02 M solution of 300 mg (0.418 mmol) of complex 5 in 21 mL of dry acetonitrile was degassed with nitrogen for several minutes in a quartz glass Schlenk tube. Subsequently, the red reaction

mixture was irradiated for 18 h with a 254 nm Narva UVC lamp (LT-T8 18W/UVC HRA). The solvent was removed under reduced pressure yielding complex **8** as a bright brown powder in quantitative yield. Elemental analysis calcd. for $C_{37}H_{30}F_6N_3PRu$ (597.88): C 58.27, H 3.96, N 5.51, found C 57.93, H 3.74, N 5.17%. 1H NMR (600 MHz, CD_3CN) δ 7.77–7.74 (m, 1H, H_{Ar}), 7.65 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.49 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.44–7.40 (m, 5H), 7.38 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.30 (ddd, $^3J_{HH} = 7.6$, $^3J_{HH} = 6.6$, $^4J_{HH} = 2.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.26 (ddd, $^3J_{HH} = 7.2$, $^3J_{HH} = 6.6$, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 2H, H_{Ar}), 7.08 (td, $^3J_{HH} = 7.5$, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.90–6.86 (m, 2H, H_{Ar}), 5.16 (s, 1H, H_{Cp}), 4.79 (d, $^2J_{HH} = 13.3$ Hz, 1H, CH_2), 4.23 (d, $^2J_{HH} = 13.6$ Hz, 1H, CH_2), 4.09 (d, $^2J_{HH} = 13.4$ Hz, 1H, CH_2), 3.79 (d, $^2J_{HH} = 13.6$ Hz, 1H, CH_2), 1.96 (s, 9H, CH_3CN). $^{13}C\{^1H\}$ NMR (151 MHz, CD_3CN) δ 142.6, 142.0, 142.0, 141.9, 134.2, 133.3, 132.3, 132.1, 132.1, 131.3, 130.7, 130.2, 129.9, 129.7, 129.6, 129.4, 129.3, 129.1, 129.1, 128.8, 127.6, 127.4, 126.7, 126.2, 118.5 (NCCCH₃), 99.2 (C_{Cp}), 88.1 (C_{Cp}), 87.6 (C_{Cp}), 75.7 (C_{CpH}), 60.8 (NCCCH₃), 41.8 (CH₂), 41.3 (CH₂), 1.77 (NCCCH₃). ^{31}P NMR (243 MHz, CD_3CN) δ -144.6 (hept, $^1J_{PF} = 706.6$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CD_3CN) δ -72.87 (d, $^1J_{FP} = 706.5$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[C_{31}H_{21}Ru(CH_3CN)_3]^+$: 618.15, found 618.73 *m/z*; calcd. for $[C_{31}H_{21}Ru(CH_3CN)_2]^+$: 577.12, found 577.10 *m/z*; calcd. for $[C_{31}H_{21}Ru(CH_3CN)]^+$: 536.09, found 536.11 *m/z*. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3064w, 3028w, 2935w, 2841w, 1980w, 1957w, 1599w, 1499w, 1436m, 1370m, 1163w, 1122w, 1077w, 1039w, 832vs, 826vs, 763s, 739s, 703m, 676m cm^{-1} .

[(η^5 -Cp^{*})Ru(dppe)(C₂H₃N)]PF₆ (9**). A solution of 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (dppe, 98 mg, 0.25 mmol) in 5 mL of dry acetonitrile was slowly added to a solution of **8** (188 mg, 0.25 mmol) in 5 mL of dry acetonitrile at room temperature. The reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature while changing its color from brown to bright yellow. After removing the solvent under reduced pressure and the remaining brown solid was dissolved in 3 mL of dry tetrahydrofuran. Partial removing of the solvent under reduced pressure led to the precipitation of a yellow solid. Slow evaporation of diethyl ether into a concentrated solution of the solid in dichloromethane resulted in the formation of yellow crystals of **9** which were suitable for X-ray structure analysis. Yield: 189 mg (0.175 mmol, 71%). Elemental analysis calcd. for $C_{50}H_{46}F_6NP_3Ru$ (1079.02): C 65.68, H 4.48, N 1.30, found C 65.20, H 4.52, N 1.22. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.51–7.43 (m, 3H), 7.42–7.28 (m, 12H), 7.24 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H), 7.21–7.00 (m, 11H), 6.99–6.93 (m, 2H), 6.89 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H), 6.62 (dd, $^3J_{HH} = 10.7$, 4.7 Hz, 3H), 6.51–6.41 (m, 3H), 4.49 (d, $^2J_{HH} = 2.2$ Hz, 1H, H_{Cp}), 4.11 (d, $^2J_{HH} = 13.7$ Hz, 1H, CH_2), 4.01 (d, $^2J_{HH} = 13.0$ Hz, 1H, CH_2), 3.66 (d, $^2J_{HH} = 12.9$ Hz, 2H, CH_2), 3.22–2.88 (m, 2H, PCH_2), 2.61–2.29 (m, 2H, PCH_2), 1.96 (s, 3H, CH_3CN). ^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 142.8, 141.5 (d, $J_{PC} = 1.8$ Hz), 141.3 (d, $J_{PC} = 1.6$ Hz), 141.0, 137.4 (d, $J_{PC} = 45.0$ Hz), 134.6 (d, $J_{PC} = 2.0$ Hz), 134.5 (d, $J_{PC} = 2.0$ Hz), 134.1 (d, $J_{PC} = 2.1$ Hz), 133.5 (d, $J_{PC} = 38.9$ Hz), 133.4, 133.0, 132.5 (d, $J_{PC} = 9.4$ Hz), 132.1 (d, $J_{PC} = 9.9$ Hz), 131.9 (d, $J_{PC} = 9.1$ Hz), 131.5 (d, $J_{PC} = 13.8$ Hz), 131.4, 131.4, 131.3, 131.0, 130.9, 130.6, 130.5 (d, $J_{PC} = 2.1$ Hz), 130.3, 130.1 (d, $J_{PC} = 2.4$ Hz), 129.9, 129.8, 129.8, 129.6, 129.6, 129.5, 129.5, 129.5, 129.4, 129.4, 129.1 (d, $J_{PC} = 9.8$ Hz), 129.0, 127.7, 127.5, 126.9, 126.3, 118.7 (CH₃CN), 111.4 (d, $J_{PC} = 2.6$ Hz, C_{Cp}), 104.0 (C_{Cp}), 93.8 (d, $J_{PC} = 8.3$ Hz, C_{Cp}), 89.9 (d, $J_{PC} = 9.5$ Hz, C_{Cp}), 79.2 (C_{CpH}), 42.1 (CH₂), 41.5 (CH₂), 28.1 (dd, $J_{PC} = 31.2$, 12.0 Hz, PCH_2), 27.1 (dd, $J_{PC} = 33.2$, 14.2 Hz, PCH_2), 2.0 (CH₃CN). ^{31}P NMR (243 MHz, CD_3CN) δ 63.6 (d, $^2J_{PP} = 18.9$ Hz), 61.8 (d, $^2J_{PP} = 19.2$ Hz), -144.6 (hept, $^1J_{PF} = 706.2$ Hz). ^{19}F NMR (565 MHz, CD_3CN) δ -72.93 (d, $^1J_{FP} = 706.4$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[C_{31}H_{21}Ru(dppe)(CH_3CN)]^+$: 934.24, found 934.21 *m/z*; calcd. for $[C_{31}H_{21}Ru(dppe)]^+$: 893.21, found 893.21 *m/z*. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3061w, 2929w, 2854w, 2050vw, 2035vw, 1602w, 1572w, 1485w, 1433s, 1310w, 1195w, 1161w, 1094m, 1026w, 831vs, 764s, 736s, 696s, 673s cm^{-1} .**

[(η^5 -Cp^{*})Ir(η^5 -Cp^{*})]PF₆ (10**). Following the same procedure as described for complex **5**, 367 mg (0.46 mmol) of $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\mu^2\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ were reacted with 170 mg (0.92 mmol) of KPF₆ and 598 mg (1.00 mmol) of **2**. Complex **10** was obtained as a gray solid. Slow**

diffusion of diethyl ether into a concentrated solution of **10** in dichloromethane produced colorless crystals which were suitable for X-ray structure analysis. Yield 710 mg (0.918 mmol, 87%). Elemental analysis calcd. for $C_{41}H_{36}F_6IrP$ (865.92): C 56.87, H 4.19, found C 56.60, H 4.34%. 1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 7.76–7.71 (m, 1H, H_{Ar}), 7.62–7.32 (m, 11H, H_{Ar}), 7.15 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 1H, H_{Ar}), 7.01–6.93 (m, 2H, H_{Ar}), 6.75 (d, $^3J_{HH} = 7.2$ Hz, 1H, H_{Ar}), 6.58 (s, 1H, H_{Cp}), 4.36 (d, $^2J_{HH} = 16.0$ Hz, 1H, CH_2), 4.32 (d, $^2J_{HH} = 13.5$ Hz, 1H, CH_2), 3.91 (d, $^2J_{HH} = 14.0$ Hz, 1H, CH_2), 3.73 (d, $^2J_{HH} = 12.9$ Hz, 1H, CH_2), 1.54 (s, 15H, CH_3) ppm. $^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 143.1, 142.7, 141.2, 140.9, 133.8, 132.3, 131.4, 131.3, 131.0, 130.8, 130.4, 130.4, 130.3, 130.0, 129.9, 129.9, 128.7, 128.5, 128.2, 127.8, 127.5, 127.2, 126.8, 126.7, 101.7 (C_{Cp}), 98.5 (C_{Cp}), 96.6 (C_{Cp}), 96.3 (C_{Cp}), 96.2 (C(CH₃)₃), 79.9 (C_{CpH}), 41.5 (CH₂), 40.8 (CH₂), 9.00 (C(CH₃)₃). ^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ -144.6 (hept, $^1J_{PF} = 706.5$ Hz). ^{19}F NMR (377 MHz, CD_3CN) δ -72.87 (d, $^1J_{FP} = 706.9$ Hz). MS (ESI) calcd. for $[C_{41}H_{36}Ir]^+$: 721.24, found 721.18 *m/z*. IR (ATR) $\tilde{\nu}$ 3120w, 3061w, 2956w, 2927w, 2848w, 1606w, 1501m, 1476m, 1438m, 1399m, 1382m, 1261m, 1163w, 1126w, 1076m, 1028m, 917w, 879m, 831vs, 764s, 737s, 715s, 675m cm^{-1} .

EXSY Spectroscopy. 2D EXSY spectra were recorded at 600 MHz 1H frequency on a Bruker Avance III NMR spectrometer equipped with an inverse-detection room temperature probe. Sample temperatures were set with a variable temperature unit calibrated on 99.8% methanol-*d*₄. Sample concentrations were ca. 3.0 mg in 520 μ L of $CDCl_3$ for compound **5**, and 2.7 mg in 500 μ L of $CDCl_3$ for compound **9**. Spectra were acquired with 4096–400 real data points in F2 and F1, corresponding to acquisition times of ca. 340 ms (t_2) and 33 ms (t_1) for **5**, and 310 ms (t_2) and 30 ms (t_1) for **9**, with 8 or scans per t_1 increment. Processing square sinebell apodization and linear prediction to 512 t_1 increments and zero-filling to 1024 t_1 points. For compound **5**, EXSY spectra were acquired at 273, 283, 293, 303, 313, and 323 K; exchange time 1 s. Measurements at the two lowest temperatures 273 and 283 K were excluded from evaluation because no exchange was visible. For compound **9**, EXSY spectra were acquired at 278, 288, 298, 308, and 318 K; exchange time 1 and 0.5 s at 318 K. Data at 288 K were later excluded due to artifacts probably stemming from temperature instabilities during the measurement. Integration of diagonal and cross-peaks was performed within the Bruker Topspin software package (version 3.5pl7) after manual definition of the peak areas.

X-ray Structure Analyses. Crystal data and refinement parameters are collected in Table S1 in the Supporting Information. All structures were solved using direct the method implemented in SIR92,³² completed by subsequent difference Fourier syntheses, and refined by full-matrix least-squares procedures.³³ Analytical numeric absorption corrections were applied on all compounds.³⁴ All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. CCDC 1946697–1946702 contain the supplementary crystallographic data for compounds **2**, **3**, **4**, **7**, **9**, and **10** in this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.organomet.0c00138>.

All recorded NMR spectra (PDF)

Accession Codes

CCDC 1946697–1946702 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The

- Cyclopentadiene and 1,1'-Binaphthyl in one Ligand. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270–1273. (b) Pammer, F.; Sun, Y.; Thiel, W. R. Group VI Allyl Complexes of Dibenzocyclopentadiene. *Organometallics* **2008**, *27*, 1015–1018. (c) Pammer, F.; Sun, Y.; Pagels, M.; Weismann, D.; Sitzmann, H.; Thiel, W. R. Dibenzocyclopentadieneiron: a Metallorganic Relative to Pentahelicene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271–3274. (d) Pammer, F.; Sun, Y.; Weismann, D.; Sitzmann, H.; Thiel, W. R. Exploring the Concept of Aromaticity on Complexes of a Fourfold Benzannulated Cp-Ligand. *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 1265–1270. (e) Pammer, F.; Sun, Y.; Sieger, M.; Fiedler, J.; Sarkar, B.; Thiel, W. R. A Cobaltocenium Complex of Dibenzocyclopentadiene and its Structural and Electrochemical Properties. *Organometallics* **2010**, *29*, 6165–6168. (f) Pammer, F.; Sun, Y.; Thiel, W. R. Dfb-Ruthenocenes: Towards Chiral Half-sandwich Lewis Acidic Dfb Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 205–210. (g) Pammer, F.; Thiel, W. R. Benzannulated Homologues of Cyclopentadiene as Ligands in Organometallic Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 14–30.
- (10) Chung, J.-Y.; Schulz, C.; Bauer, H.; Sun, Y.; Sitzmann, H.; Auerbach, H.; Pierik, A. J.; Schünemann, V.; Neuba, A.; Thiel, W. R. The Novel Cyclopentadienyl Ligand CpC⁻ Possessing Intrinsic Helical Chirality and its Ferrocene Analogues. *Organometallics* **2015**, *34*, 5374–5382.
- (11) Chung, J.-Y.; Sun, Y.; Thiel, W. R. Titanium(IV) complexes bearing the CpC⁻ ligand. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 31–36.
- (12) (a) Shoshani, M. M.; Liu, J.; Johnson, S. A. Mechanistic Insight into H/D Exchange by a Pentanuclear Ni-H Cluster and Synthesis and Characterization of Structural Analogues of Potential Intermediates. *Organometallics* **2018**, *37*, 116–126. (b) Masi, S.; Top, S.; Jaouen, G. Reaction of [Re(CO)₆]⁺ Cation with Cyclopentadienylaluminum Derivatives. Formation of Cyclopentadienylrheniumtricarbonyl Derivatives via [Re(CO)₃L₂]⁺ (L = solvent). *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 665–668. (c) Dysard, J. M.; Tilley, T. D. Tantalum-Mediated Substitution at Germanium: A Germolyl-to-Germole Transformation Leading to f²-C₄Me₂GeMeCl Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 4720–4725. (d) Janiak, C. Cyclopentadienylthallium(I) as a Ligand Transfer Reagent. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.* **1998**, *340*, 181–183. (e) Herrmann, W. A.; Thiel, W. R.; Herdtweck, E. Chrom(III)- und Chrom(IV)-Komplexe der Aromaten-Reihe: Präparative und Strukturchemische Aspekte. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 323–336. (f) Kraus, H. J.; Werner, H.; Krüger, C. Synthese und Struktur von C₅Me₃Pd(PR₃)X: Palladiumkomplexe mit einem Unsymmetrisch Gebundenen Pentamethylcyclopentadienylring. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1983**, *38B*, 733–737.
- (13) Janiak, C. (Organo)thallium(I) and (II) Chemistry: Syntheses, Structures, Properties and Applications of Subvalent Thallium Complexes with Alkyl, Cyclopentadienyl, Arene or Hydrotris(pyrazolyl)borate Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 107–216.
- (14) (a) Frasson, E.; Menegus, F.; Panattoni, C. Chain Structure of the Cyclopentadienyls of Monovalent Indium and Thallium. *Nature* **1963**, *199*, 1087–1089. (b) Werner, H.; Otto, H.; Kraus, H. J. Die Kristallstruktur von TIC₅Me₃. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60. (c) Schumann, H.; Kucht, H.; Dietrich, A.; Esser, L. [(Dimethylphenylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) und [(Benzylidimethylsilyl)tetramethylcyclopentadienyl]thallium(I) - Polymer Metallorganyle mit Kettenstruktur. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1811–1816.
- (15) (a) Schmidbaur, H. Arene Complexes of Univalent Gallium, Indium, and Thallium. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 893–904. (b) Schmidbaur, H.; Bublak, W.; Riede, J.; Müller, G. [(1,3,5-(CH₃)₃H₃C₆)₆Tl₄][GaBr₄]₄ - Synthesis and Structure of a Mixed Mono- and Bis(arene)thallium Complex. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 414–415.
- (16) (a) Baghurst, D. R.; Mingos, D. M. P.; Watson, M. J. Application of Microwave Dielectric Loss Heating Effects for the Rapid and Convenient Synthesis of Organometallic Compounds. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, C43–C45. (b) Axelson, D. A. In *Inorg. Synth.*; Shriver, D. F., Ed.; Wiley Interscience: Chichester, 1979; Vol. 19. (c) Herde, J. L.; Lambert, J. C.; Senoff, C. V. In *Inorg. Synth.*; Parshall, G. W., Ed.; Wiley Interscience: Chichester, 1974; Vol. 19.
- (17) (a) Abdulla, K.; Booth, B. L.; Stacey, C. Cyclotrimerization of Acetylenes Catalyzed by (i²-Cyclopentadienyl)rhodium Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 103–114. (b) Dazinger, G.; Torres-Rodriguez, M.; Kirchner, K.; Calhorda, M. J. P. J.; Costa, P. J. Formation of Pyridine from Acetylenes and Nitriles Catalyzed by RuCpCl, CoCp, and RhCp Derivatives - A Computational Mechanistic Study. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4434–4445. (c) Orian, L.; van Stralen, J. N. P.; Bickelhaupt, F. M. Cyclo-trimerization Reactions Catalyzed by Rhodium(I) Half-Sandwich Complexes: A Mechanistic Density Functional Study. *Organometallics* **2007**, *26*, 3816–3830.
- (18) Datsenko, V. P.; Nelyubina, Y. V.; Smol'yakov, A. F.; Loginov, D. A. Cyclooctadiene Iridium Complexes [Cp*Ir(COD)X]⁺ (X = Cl, Br, I): Synthesis and Application for Oxidative Coupling of Benzoic Acid with Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *874*, 7–12.
- (19) (a) Bonegardt, D. V.; Il'in, I. Y.; Sukhikh, T. S.; Morozova, N. B. Crystal Structure and Properties of (1,5-Cyclooctadiene)(η²-pentamethylcyclopentadienyl) Iridium(I) [Ir(cod)Cp*]. *J. Struct. Chem.* **2017**, *58*, 983–988. (b) Zherikova, K. V.; Morozova, N. B.; Baidina, I. A. Crystal Structure of (5-Methylcyclopentadienyl)-(1,5-cyclooctadiene) Iridium(I). *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 570–573.
- (20) (a) Graf, M.; Böttcher, H.-C.; Mayer, P.; Scheer, M. Synthesis and Molecular Structures of [Rh(η⁵-C₅H₅)(coe)₂] (coe = cis-cyclooctene) and [Rh(η⁵-C₅H₅)(cod)] (cod = cis, cis-η⁴-1,5-cyclooctadiene). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1323–1325. (b) Kakkar, A. K.; Jones, S. F.; Taylor, N. J.; Collins, S.; Marder, T. B. The Hapticity of 1-Indenyl Complexes: Molecular Structures of [(⁻⁵-C₉R₇)Rh(¹-cod)] (R = H, Me) (cod = Cyclo-octa-5-diene). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1454–1456.
- (21) (a) Bennett, M. A.; Smith, A. K. Arene Ruthenium(II) Complexes Formed by Dehydrogenation by Cyclohexadienes with Ruthenium(III) Trichloride. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233–241. (b) Pinto, P.; Marconi, G.; Heinemann, F. W.; Zenneck, U. Chiral Arene Ruthenium Complexes. 6. Diastereoselective Formation of Chiral-At-Metal P-Tethered Arene Ruthenium(II) Complexes. *Organometallics* **2004**, *23*, 374–380.
- (22) (a) Wang, S.-G.; Park, S. H.; Cramer, N. A Readily Accessible Class of Chiral Cp Ligands and their Application in RuII-Catalyzed Enantioselective Syntheses of Dihydrobenzoinolides. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 5459–5462. (b) Smarun, A. V.; Shahreel, W.; Pramono, S.; Koo, S. Y.; Tan, L. Y.; Ganguly, R.; Vidović, D. Influence of Increasing Steric Demand on Isomerization of Terminal Alkenes Catalyzed by Bifunctional Ruthenium Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *834*, 1–9. (c) Kossler, D.; Cramer, N. Neutral Chiral Cyclopentadienyl Ru(II)Cl Catalysts Enable Enantioselective [2 + 2]-Cycloadditions. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1862–1866. (d) Trost, B. M.; Rao, M.; Dieskau, A. P. A Chiral Sulfoxide-Ligated Ruthenium Complex for Asymmetric Catalysis: Enantio- and Regioselective Allylic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18697–18704. (e) Imazaki, Y.; Shirakawa, E.; Ueno, R.; Hayashi, T. Ruthenium-Catalyzed Transformation of Aryl and Alkenyl Triflates to Halides. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14760–14763. (f) Gutierrez, A. C.; Jamison, T. F. Continuous Photochemical Generation of Catalytically Active [CpRu]⁺ Complexes from CpRu(η⁶-C₆H₆)PF₆. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6414–6417. (g) Zhang, H.-J.; Demerseman, B.; Toupet, L.; Xi, Z.; Bruneau, C. Ruthenium-Catalyzed Nucleophilic Allylic Substitution Reactions from β-Silylated Allylic Carbonates. *Organometallics* **2009**, *28*, 5173–5182.
- (23) (a) Takemoto, S.; Shibata, E.; Nakajima, M.; Yumoto, Y.; Shimamoto, M.; Matsuzaka, H. Ruthenium-Sulfonamide-Catalyzed Direct Dehydrative Condensation of Benzylic C-H Bonds with Aromatic Aldehydes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14836–14839. (b) Kononov, A. L.; Gorbacheva, E. O.; Miloserdov, F. M.; Grushin, V. V. Ruthenium-Catalyzed Nucleophilic Fluorination of Halobenzenes. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13527–13530.
- (24) (a) George, S. P.; Moore, C. E.; Carpenter, A. E.; Rheingold, A. L.; Blackwell, J. M.; Figueroa, J. S. Development of [CpRu(B⁶-

- benzylcarbamate)]X Salts as Two-stage Photobase Generators. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *422*, 146–151. (b) Perekalin, D. S.; Karslyan, E. E.; Petrovskii, P. V.; Borissova, A. O.; Lyssenko, K. A.; Kudinov, A. R. Arene Exchange in the Ruthenium-Naphthalene Complex $[\text{CpRu}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 1485–1492. (c) Uchida, K.; Inagaki, A.; Akita, M. Preparation and Photochemical Behavior of Organoruthenium Derivatives of Photochromic Dithienylethene (DTE): DTE - $(\text{RRuL}_m)_n(\text{RRuL}_m) = ((^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru})(^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$, $(^6\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)$, $(^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\text{CO})_2$; $n = 1, 2$). *Organometallics* **2007**, *26*, 5030–5041.
- (25) (a) Navarro Clemente, M. E.; Juárez Saavedra, P.; Cervantes Vásquez, M.; Paz-Sandoval, M. A.; Arif, A. M.; Ernst, R. D. Syntheses, Structures, and Reactivity Studies of Half-Open Ruthenocenes and Their Oxidienyl Analogues. *Organometallics* **2002**, *21*, 592–605. (b) Grepioni, F.; Cozzazzi, G.; Braga, D.; Marseglia, E.; Scaccianoce, L.; Johnson, B. F. G. Crystal Architecture of the Cocrystalline Salt $[\text{Ru}(\text{t}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(^6\text{-trans-PhCH} = \text{CHPh})][\text{PF}_6] \bullet 0.5\text{trans-PhCH} = \text{CHPh}$ and the Reversible Order-disorder Phase Transition in $[\text{Ru}(\text{d}^5\text{-C}_5\text{H}_5)(^6\text{-C}_6\text{H}_6)][\text{PF}_6]$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 553–558. (c) Morisaki, Y.; Kondo, T.; Mitsudo, T. Ruthenium-Catalyzed Allylic Substitution of Cyclic Allyl Carbonates with Nucleophiles. Stereoselectivity and Scope of the Reaction. *Organometallics* **1999**, *18*, 4742–4746. (d) Loughrey, B. T.; Cuning, B. V.; Healy, P. C.; Brown, C. L.; Parsons, P. G.; Williams, M. L. Selective, Cytotoxic Organoruthenium(II) Full-Sandwich Complexes: A Structural, Computational and In Vitro Biological Study. *Chem. - Asian J.* **2012**, *7*, 112–121. (e) He, X. D.; Chaudret, B.; Dahan, F.; Huang, Y.-S. Synthesis and Reactivity of Neutral and Ionic Adducts of Functional Arenes. X-ray Crystal Structures of $\{[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\text{t}^5\text{-PhC}\equiv\text{CPh})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2, (\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\text{t}^5\text{-PhCOO}), \text{ and } [(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}(\text{t}^5\text{-C}_4\text{H}_2\text{Ph}_2)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_5)](\text{CF}_3\text{SO}_3)]\}$. *Organometallics* **1991**, *10*, 970–979.
- (26) Perrin, C. L.; Dwyer, T. J. Application of Two-Dimensional NMR to Kinetics of Chemical Exchange. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935–967.
- (27) (a) Perekalin, D. S.; Shvydkiy, N. V.; Nelyubina, Y. V.; Kudinov, A. R. Synthesis of the half-sandwich ruthenium complexes $[\text{Cp}^*\text{RuL}_3]^+$ via naphthalene replacement in $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$. *Mendeleev Commun.* **2015**, *25*, 29–31. (b) Cordiner, R. L.; Albesa-Jové, D.; Roberts, R. L.; Farmer, J. D.; Puschmann, H.; Corcoran, D.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Low, P. J. Syntheses and molecular structures of group 8 benzonitrile complexes. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4908–4919. (c) Beach, M. T.; Walker, J. M.; Wang, R.; Spivak, G. J. Ruthenium Piano-stool Complexes Containing Mono- or Bidentate Pyrrolidinylalkylphosphines and their Reactions with Small Molecules. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3198–3205.
- (28) (a) Morandini, F.; Consiglio, G.; Ciani, G.; Sironi, A. Stereospecific Substitution of the Choro-ligand by Acetonitrile in the Diastereomeric $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{RuCl}[(R)\text{-Ph}_2\text{PCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PPh}_2]$ -complexes. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *82*, L27–L28. (b) Keisham, S. S.; Mozharivskiy, Y. A.; Carroll, P. J.; Kollipara, M. R. Syntheses and Characterization of Indenylruthenium(II) Complexes Containing N, N' Donor Schiff Base Ligands. Molecular Structures of $[(^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]\text{BF}_4$ and $[(^5\text{-C}_9\text{H}_7)_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{C}_5\text{H}_4\text{-N-2-CH} = \text{N-C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3)]\text{BF}_4$. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1249–1256. (c) Belli, R. G.; Burton, K. M. E.; Ruff, S. A.; McDonald, R.; Rosenberg, L. Inner- and Outer-Sphere Roles of Ruthenium Phosphido Complexes in the Hydrophosphination of Alkenes. *Organometallics* **2015**, *34*, 5637–5646.
- (29) Ball, R. G.; Graham, W. A. G.; Heinekey, D. M.; Hoyano, J. K.; McMaster, A. D.; Mattson, B. M.; Michel, S. T. Synthesis and Structure of $[(\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025.
- (30) (a) Dialer, H.; Polborn, K.; Ponikvar, W.; Sünkel, K.-H.; Beck, W. nnnnnnn-Amino Acids with Metallocenyl Side Chains. *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 691–699. (b) Schön, F.; Leist, M.; Neuba, A.; Lang, J.; Braun, C.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Bräse, S.; Thiel, W. R. A Direct Access to Heterobimetallic Complexes by Roll-over Cyclo-metallation. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12016–12019. (c) Kerner, C.; Neu, J. P.; Gaffga, M.; Lang, J.; Oelkers, B.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R. Gas-phase reactivity of Cp* Group IX metal complexes bearing aromatic N, N'-chelating ligands. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6995–7006. (d) Schnitzler, V.; Frank, W.; Ganter, C. Straightforward synthesis of phosphametalocenium cations of Rh and Ir. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2610–2614. (e) Blasberg, F.; Bolte, M.; Lerner, H.-W.; Wagner, M. Mononuclear (O, O' or N, N') and Heterodinuclear (O, O' and N, N') Transition-Metal Complexes of ortho-Quinoid Bis(pyrazol-1-yl)methane Ligands. *Organometallics* **2012**, *31*, 3213–3221.
- (31) (a) Struchkov, Y. T.; Antipin, M. Y.; Lyssenko, K. A.; Gusev, O. V.; Peganova, T. A.; Ustynyuk, N. A. X-ray Structures of Decamethylplatinocene Dication in the Crystal of $[\text{Pt}(\text{s}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ and Decamethyliridocenium Cation in the Crystal of $[\text{Ir}(\text{s}^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2]^{1+}(\text{BPh}_4^-)\bullet\text{CH}_2\text{Cl}_2$. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *536*, 281–284. (b) Struchkov, Y. T.; Andrianov, V. G.; Sal'nikova, T. N.; Lyatfiov, I. R.; Materikova, R. B. Crystal and Molecular Structure of two Polymethylferrocenes: Sym-Octamethylferrocene and Decamethylferrocene. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 213–23.
- (32) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. SIR92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435–435.
- (33) Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- (34) *CrysAlisPro*, ver. 1.171.38.41, 1.171.38.43, and 1.171.38.46; Rigaku Oxford Diffraction, 2015.

3.4.3 Katalytischer Test von $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (46)

Die Redoxisomerisierung von α,β -ungesättigten oder auch allylischen Alkoholen zu den entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen gewinnt unter dem derzeit immer wichtiger werdenden Aspekt der Atomökonomie eine zunehmende Aufmerksamkeit. Mit einer theoretischen Reaktionseffizienz von 100% bietet die Eintopfisomerisierung der eingesetzten Allylalkohole einen eleganten Zugang zu zahlreichen und in der chemischen Industrie benötigten Carbonylverbindungen wie zum Beispiel von Methylethylketon (MEK). Die häufig von Übergangsmetallen der Gruppe 8, 9 und 10 katalysierten einstufigen Redoxisomerisierungen ersetzen die klassische und deutlich aufwendigere zweistufige Oxidations-/Reduktions-Reaktionsführung (Abb. 40, a und b).^[113–117]

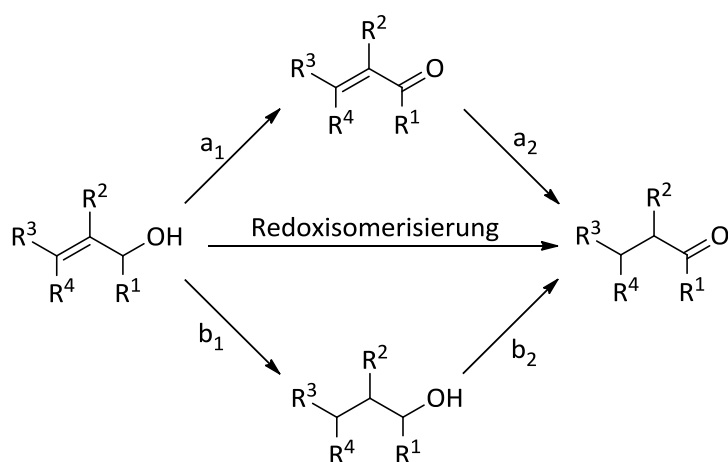


Abbildung 40: Darstellung der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole zu gesättigten Ketonen in Anlehnung an Trost und Kulawiec sowie Cadierno *et al.*^[116,117]

Neben zahlreichen unterschiedlichen Rutheniumvorstufen zeigen vor allem Ruthenium(II)komplexe mit η^5 -koordinierenden Cyclopentadienyl-Liganden eine ausgesprochen hohe Effizienz in der Isomerisierung allylischer Alkohole. Bereits 1991 berichteten Trost und Kulawiec von der erfolgreichen Umsetzung einiger allylischer Alkohole zu den entsprechenden gesättigten Ketonen durch den Einsatz von $[(\eta^5\text{-1})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ und großen Mengen an NH_4PF_6 als Chloridfänger in Dioxan.^[116,118,119] In den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche weitere monometallische Ruthenium(II)cyclopentadienylkomplexe wie $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$, $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{MeCN})_2(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Cy}$) und $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ ebenfalls erfolgreich auf ihre Aktivität in der Redoxisomerisierung aliphatischer und aromatischer Allylalkohole getestet.^[113–115,120] Die Substitution von zwei Äquivalenten Triphenylphosphan (PPh_3) in $[(\eta^5\text{-1})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ durch einen zweizähligen Phosphanliganden führt zu einem Aktivitätsverlust des Katalysators, bedingt durch die feste Chelatkoordination und der damit verbundenen Schwierigkeit der Schaffung einer freien Koordinationsstelle.^[114,115]

Im Vergleich zu den chloridbindenden Komplexen bietet der Einsatz von $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ und $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{MeCN})_2(\text{PR}_3)]\text{PF}_6$ auf Grund der schwach gebundenen Acetonitrilliganden den Vorteil, dass auf den Einsatz eines Chloridabstraktors während der katalytischen Durchführung verzichtet werden kann.

In Anlehnung an die von Bouziane und Renaud *et al.* ausgehend von $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ durchgeführten Redoxisomerisierung unterschiedlicher allylischer Alkohole sollte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und bereits publizierte Komplex $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ (**46**) ebenfalls auf seine Aktivität in dieser Katalyse untersucht werden.^[45] Als Testsubstrate dienten die allylischen Alkohole **S1-S4** (Tab. 1). Neben dem Katalysator wurde zusätzlich Kaliumcarbonat als externe Base zum Reaktionsgemisch hinzugegeben.^[113,121] Die Notwendigkeit der eingesetzten Base zeigte sich bei der Durchführung der Katalyse ohne Kaliumcarbonat, bei der kein Umsatz verzeichnet wurde. Mit Hilfe von deuterierten allylischen Alkoholen sowie der Durchführung von Cross-Over-Experimenten postulierten Trost und Kulawiec, van der Drift *et al.* und Bouziane und Renaud *et al.* unabhängig voneinander den in Abbildung 41 dargestellten intramolekularen Mechanismus.^[113–116,119]

Die Redoxisomerisierung wird ausgehend vom 14-Valenzelektronenfragment $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{L})]^+$ katalysiert, welches im ersten Schritt ausgehend vom Präkatalysator $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{L})_3]^+$ durch die Abspaltung von zwei Liganden (L) gebildet wird. Auf die Ligandabspaltung des Präkatalysators erfolgt unmittelbar die zweizählige Anlagerung eines Substratmoleküls an das Ruthenium(II)zentrum **A**, welches im Anschluss durch die eingesetzte Base deprotoniert wird. Die zweifache Koordination des eingesetzten Allylalkohols in **B** stellt nach Trost und Kulawiec den sterisch anspruchsvollsten Schritt während der Katalyse, durch die Wechselwirkung des Substratmoleküls mit dem Cyclopentadienidfragment und dem verbliebenen Liganden L dar. Dieser Sachverhalt erklärt auch die geringeren Umsätze von cyclischen und sterisch sehr anspruchsvollen allylischen Alkoholen.^[116,119] Die Koordination des Alkohols an das elektrophile Metallzentrum führt zu einer agostischen $\text{C}_\beta\text{-H-M}$ -Wechselwirkung, wodurch die β -Hydrideliminierung im folgenden Schritt erleichtert wird. Vorteilhaft bei der, über einen zyklischen und koplanaren Übergangszustand verlaufenden, Eliminierung ist die *syn*-Anordnung zwischen dem Metallzentrum sowie dem abzuspaltenden Wasserstoffatom. Ebenfalls bei diesem Schritt kann die schlechtere Umsetzung von cyclischen Substratmolekülen an Hand der erschwerten *syn*-Anordnung des abzuspaltenden Wasserstoffatoms zum Metallzentrum erklärt werden.^[17] Die Eliminierung bestimmt zusammen mit der unmittelbar folgenden terminalen Hydridinsertion in die olefinische Bindung des koordinierenden Enons **C** die Geschwindigkeit der Katalyse. Mit Hilfe von Deuterierungsversuchen wurde die Koordination der Ketogruppe an das elektropositive Metallzentrum und die damit verbundene 1,4-Hydridinsertion in die Olefinbindung des koordinierenden Enons bestätigt.^[113,116,119,122] Im letzten Schritt der Katalyse erfolgt unter Protonierung

des η^3 -bindenden Substratmoleküls **D** ein intermolekularer Ligandenaustausch zwischen dem gebildeten α,β -gesättigten Keton und einem neuen Substratmolekül, womit der Zyklus von Neuem gestartet wird.

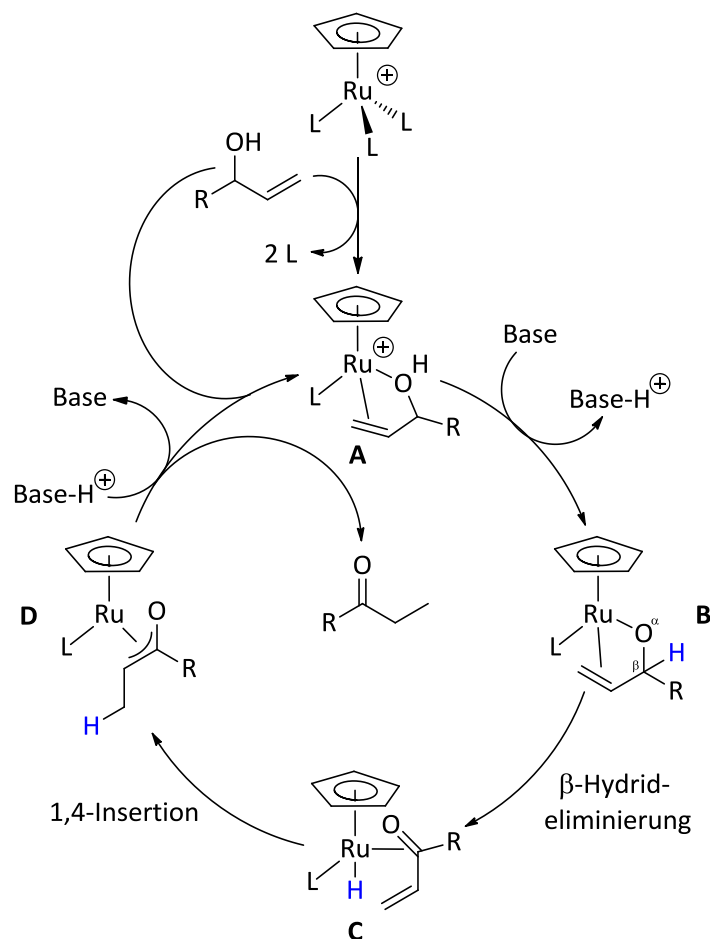
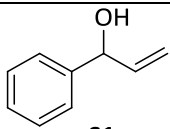
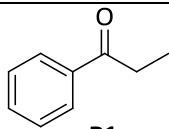
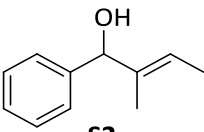
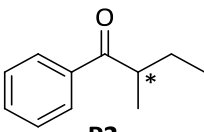
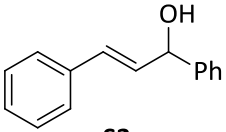
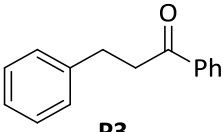
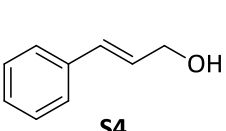
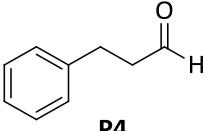


Abbildung 41: Katalysezyklus der Redoxisomerisierung von allylischen Alkoholen durch Ruthenium(II)-komplexe von **1** nach Trost und Kulawiec, van der Drift *et al.* sowie Bouziane und Renaud *et al.*.^[113–116,119]

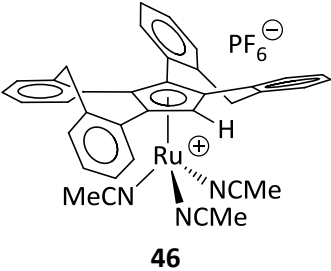
Die Ergebnisse der Redoxisomerisierungen ausgehend von den allylischen Alkoholen **S1-S4** und dem Einsatz von 2 mol% **46** sowie einem halben Äquivalent Kaliumcarbonat in Acetonitril bei 80 °C sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Durchführung der Katalysen erfolgte in Anlehnung an die von Bouziane und Renaud *et al.* veröffentlichte Vorschrift.^[113] Auf diesem Weg konnten alle eingesetzten Alkohole in fast quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden gesättigten Ketonen **P1-P4** umgesetzt werden. Der geringere Umsatz von **S3** kann in Übereinstimmung mit Trost *et al.* und Renaud *et al.* auf die höhere sterische Abstoßung zwischen **46** und dem Substratmolekül auf Grund der beiden Phenylsubstituenten sowie der internen Lage der Doppelbindung in **S3** zurückgeführt werden. Eine Erniedrigung des Molanteils von **46** auf 1 mol% oder eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur führte bei allen

Katalysen zu längeren Reaktionszeiten um Umsätze von mehr als 90 % zu erzielen. Generell ist die Aktivität von **46** mit einer durchschnittlichen TOF-Zahl von 50 h^{-1} im Vergleich zu $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{MeCN})_3]\text{PF}_6$ etwas erhöht. Im Gegensatz zu diesem Komplex mussten jedoch alle ausgehend von **46** durchgeführten Katalysen in trockenem Acetonitril sowie unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, da es ansonsten zu einer Zersetzung des Katalysators kam.^[113]

Tabelle 1: Ausbeuten **Y** (%) und **TOF**-Zahlen (h^{-1}) der katalytischen Redoxisomerisierung von **S1-S4** zu **P1-P4** durch den Einsatz von 2 mol% **46** als Katalysator.

Substrat	Produkt	Y (%), 1 h	TOF (h^{-1})
 S1	 P1	> 99	50
 S2	 P2	> 99	50
 S3	 P3	88	43
 S4	 P4	> 99	50

Katalysator:



46

0.5 mmol Substrat, 2 mol% **46**, K_2CO_3 (0.5 Äq.), Acetonitril (2 mL), $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeuten **Y** wurden mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt.

3.4.4 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (**51**)

Die bereits veröffentlichte Synthese des kationischen Ruthenium(II)- Cp^c -Komplexes $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$ (**50**) eröffnete eine neue Route zum Erhalt von enantiomerenreinen Derivaten von **6**.^[45] Der bei **50** am Zentralatom koordinierende Benzoesäuremethylester mit seinem elektrophilen Carbonylkohlenstoffatom sollte mit einem enantiomerenreinen Amin in einer nukleophilen Substitution zum entsprechenden diastereomeren Ruthenium(II)amidkomplex **51** umgesetzt werden (Abb. 43). Bereits 2016 berichtete Loughrey *et al.* von der erfolgreichen Synthese analoger kationischer

Ruthenium(II)amidkomplexe **49** von Cp* durch die Reaktion von **47** mit unterschiedlichen Aminen. Auf dieser Syntheseroute musste der eingesetzte Ruthenium(II)carbonsäurekomplex **47** im ersten Schritt durch die Reaktion mit 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) und 1-Hydroxybenzotriazol (HOBT) aktiviert werden um anschließend mit dem gewünschten Amin sowie Diisopropylethylamin (DIPEA) zum entsprechenden Amidkomplex **49** umgesetzt zu werden. Für die Synthese verwendete Loughrey *et al.* die primären Amine *n*-Propylamin und *n*-Benzylamin, das sekundäre Amin Piperidin sowie das aromatische Sulfonamid 4-Methoxybenzolsulfonamid.^[123]

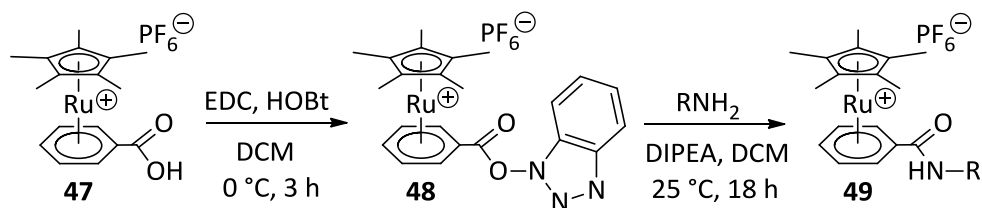


Abbildung 42: Synthese kationischer Ruthenium(II)amidkomplexe von Cp* nach Loughrey *et al.*^[123]

Im Gegensatz zu Loughrey *et al.* wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf den kationischen Ruthenium(II)-Cp^c-Komplex **50** mit einem, am Zentralatom koordinierenden, Benzoessäuremethylester zurückgegriffen, womit der Einsatz von EDC und HOBT zur Herstellung eines Aktivesters als Zwischenprodukt entfiel. Für die Darstellung der diastereomeren kationischen Ruthenium(II)amidkomplexe von **6**, wurde **50** zunächst mit stöchiometrischen Mengen an enantiomerenreinen (*R*)-Methylbenzylamin in Acetonitril und Dichlormethan bei Siedetemperaturen für 18 h umgesetzt. Die im Anschluss aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zeigten jedoch nur die Signale der eingesetzten Reaktanden. Die im Anschluss durchgeführten Synthesen bei höheren Temperaturen erzielten ebenfalls keinen Erfolg, was auf den nicht aktivierten Benzoessäuremethylester des eingesetzten Komplexes zurückgeführt wurde. Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde in einem weiteren Ansatz auf die von Matsumoto *et al.* entwickelte direkte Aminolyse von nicht aktivierten Carbonsäure-estern zurückgegriffen. Bei dieser Syntheseroute erfolgt die direkte Reaktion eines Esters mit einem Amin unter erhöhtem Druck und Temperatur. Auf den Einsatz eines Lösungsmittels oder eines Katalysators wird jedoch verzichtet.^[124] In Anlehnung an diese Vorschrift wurde **50** mit einem Überschuss an (*R*)-Methylbenzylamin als Lösungsmittel für 1 h bei 120 °C in einem Druckschlenkrohr umgesetzt. Während dieser Zeit wurde das vollständige Auflösen des eingesetzten Komplexes und die damit verbundene Aufklärung des Reaktionsgemisches beobachtet. Nach Abschluss der Reaktion wurde das überschüssige Amin unter vermindertem Druck mit Hilfe einer Vakuumdestillation entfernt und der ölige braune Rückstand mit Diethylether im Ultraschallbad behandelt. Nach wenigen Minuten konnte das Ausfallen eines graubraunen Feststoffes beobachtet werden, der anschließend durch

Kristallisation aufgereinigt wurde. Auf diesem Weg gelang die Isolierung des gewünschten Zielkomplexes **51** als grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 33 %.

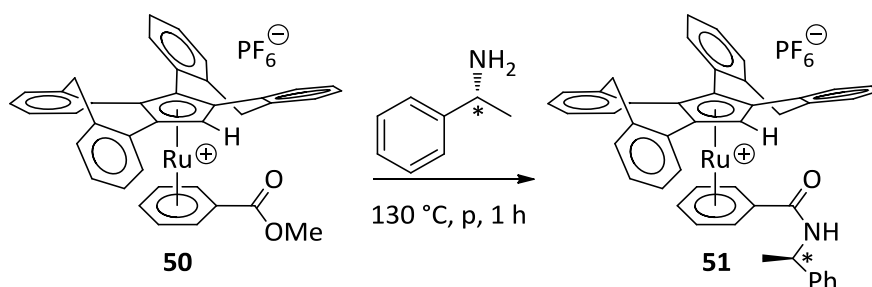


Abbildung 43: Reaktion von $[(\eta^5\text{-Cp}^C)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$ (**50**) mit (*R*)-Methylbenzylamin zu $[(\eta^5\text{-Cp}^C)\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (**51**) nach Matsumoto *et al.*^[124]

Das im Anschluss in aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese von **51** (Abb. 44). Die Umsetzung von **50** mit (*R*)-Methylbenzylamin ist eindeutig durch das Wegfallen des Singulets der Methoxygruppe bei 3.09 ppm zu erkennen. Stattdessen ist im abgebildeten Spektrum von **51** bei 1.50 ppm das Dublett der Methylgruppe des substituierten Methylbenzylamins an Position 15 zu identifizieren. Die darauffolgenden Signale zwischen 3.80 und 4.54 ppm können den Methyleinheiten des Liganden sowie dem Proton an Position 14 zugeordnet werden. Die Signalaufspaltung der vier diastereotopen Methylenprotonen kann auf die geminalen Kopplungen untereinander sowie auf 4J -Fernkopplungen zu den aromatischen Protonen der Phyleneinheiten erklärt werden. Das Signal des Protons an Position 14 koppelt mit den Protonen der Methylgruppe über eine vicinale Kopplung von 6.9 Hz. Im aromatischen Bereich gelingt die Zuordnung der fünf Protonen des, am Zentralatom koordinierenden, substituierten Aromaten zwischen 5.64 und 6.74 ppm. Das Signal des Protons der Amideinheit kann in diesem Verschiebungsbereich jedoch nicht identifiziert werden. Die Literatur beschreibt die Lage dieses Signals im nicht koordinierenden *N*-(1-Phenylethyl)benzamid als breites Singulett zwischen 6.19 und 6.51 ppm.^[125,126]

Neben den erhöhten Integralen aller aromatischen Protonen deuten auch die verbreiterten Signale der aliphatischen Protonen im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf ein zweites und im Überschuss gebildetes Diastereomer von **51** hin. Ein ähnliches Verhalten beobachtete bereits J.-Y. Chung während der Synthese des diastereomeren Alkoholderivates **19**.^[8]

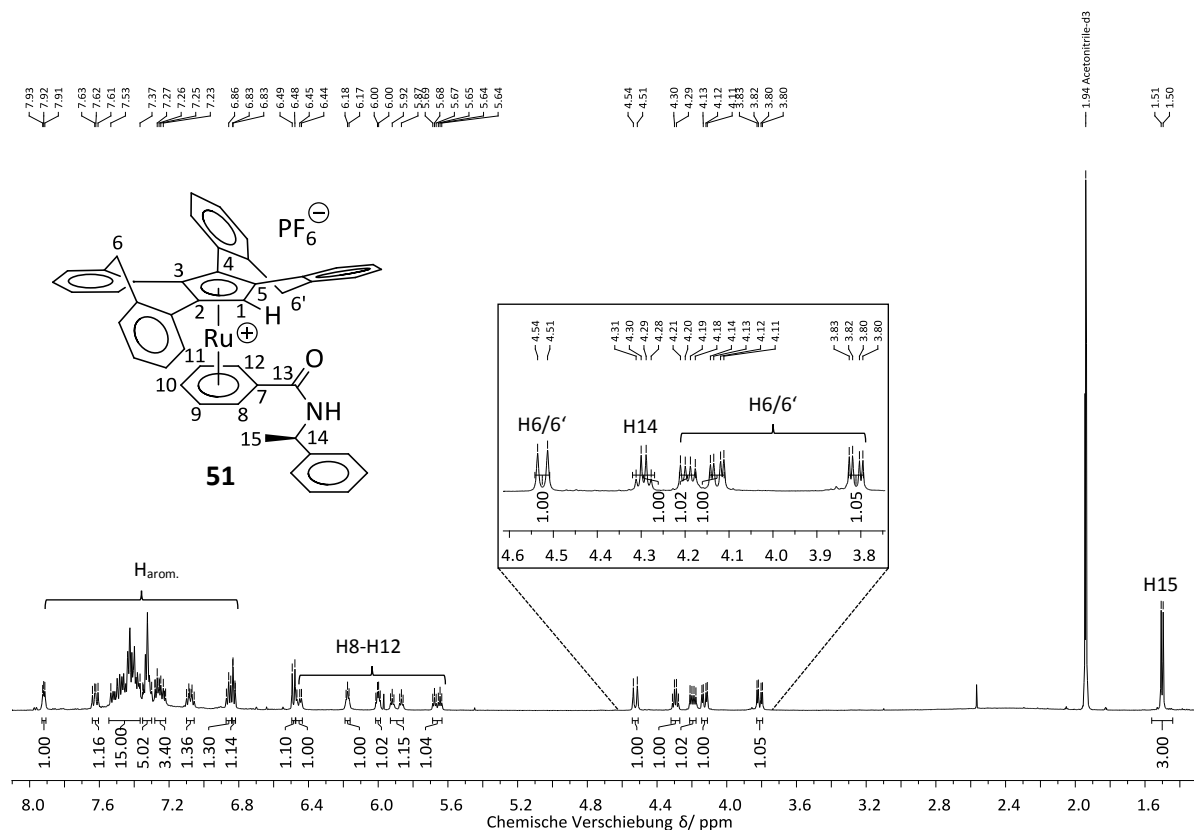


Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (**51**) in Acetonitril- d_3 .

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind im aliphatischen Bereich zwischen 21.4 und 42.8 ppm die Signale der Methylgruppe des substituierten Methylbenzylamins, die beiden Signale der Methyleneinheiten an Position 6 und 6' sowie das Signal des Kohlenstoffatoms an Position 14 eindeutig zu erkennen (Abb. 45). Das darauffolgende Signal bei 79.9 ppm sowie die Signale zwischen 97.3 und 102.5 ppm können dem unsubstituierten Kohlenstoffatom an Position 1 sowie den vier verbliebenen Kohlenstoffatomen der zentralen Cyclopentadienideinheit von (**1**) $^-$ zugeordnet werden. Die dazwischen liegenden Signale von 90.2 bis 92.0 ppm gehören dagegen zum Aromaten des koordinierenden *N*-(1-Phenylethyl)benzamids. Neben den weiteren nicht exakt zuzuordnenden Signalen der aromatischen Protonen des Ligandenrückgrates von (**1**) $^-$ sowie der Phenylgruppe von Methylbenzylamin zwischen 126.5 und 142.7 ppm, ist im aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bei 167.0 ppm das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms der Amideinheit an Position 13 eindeutig zu identifizieren. Im Vergleich zum eingesetzten Komplex **50** ist dieses Signal leicht in Richtung Tieffeld verschoben, was auf den schwächeren positiven mesomeren Effekt des substituierten Amins zurückgeführt werden kann.

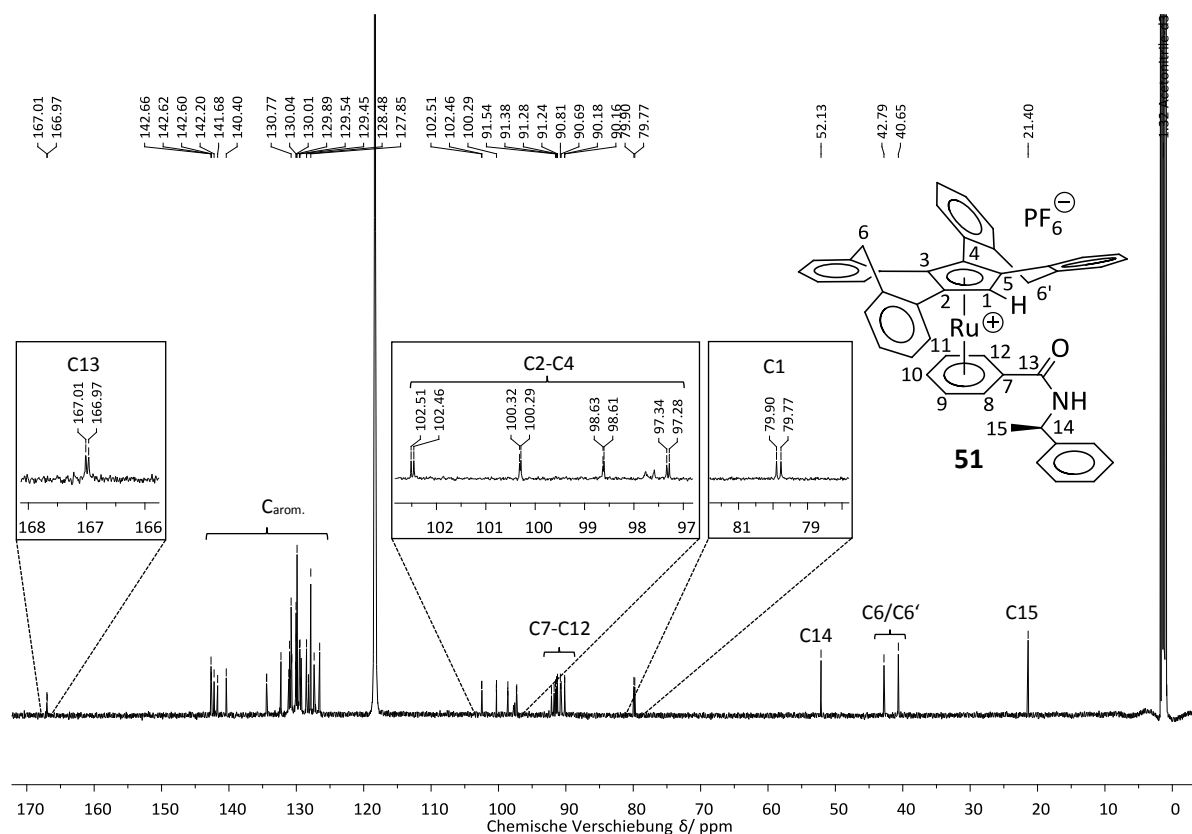


Abbildung 45: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}})\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (**51**) in Acetonitril- d_3 .

Auffallend bei dem gezeigten ^{13}C -NMR-Spektrum ist der doppelte Signalsatz einiger aromatischer Kohlenstoffatome. Dazu gehört neben den Signalen der fünf Kohlenstoffatome des zentralen Cyclopentadienidrings C1-C5 auch das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms an Position 13. Im Gegensatz zu den meisten aromatischen Kohlenstoffatomen weisen die vier aliphatischen Signale jedoch nur einen einfachen Signalsatz auf. Die Aminolyse des eingesetzten Komplexes **50** mit enantiomerenreinem (*R*)-Methylbenzylamin führt bei der Synthese zur Bildung von zwei Diastereomeren in einem unterschiedlichen Verhältnis. Die erhöhten Integrale im aromatischen Bereich des aufgenommenen ^1H -NMR-Spektrum sowie die teilweise sehr breiten Signale im aliphatischen Bereich beweisen neben dem doppelten Signalsatz einiger Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum den Erhalt eines Diastereomergemisches von **51**. Auf Grund der sehr stark überlappenden Signale kann jedoch kein Diastereomerenverhältnis berechnet werden. Eine Erklärung für den einfachen Signalsatz der aliphatischen und einiger aromatischer Kohlenstoffatome kann auf das Zusammenfallen von zwei diastereotopen Signalen auf Grund des unterschiedlich starken Einflusses der Diastereotopie im Molekül zurückgeführt werden. Als Beispiel dienen die Signale der aliphatischen Atome an den Positionen 14 und 15. Die räumliche Entfernung zum chiralen Ligandenrückgrat führt bei diesen Atomen zu einer minimalen Verschiebungsdifferenz der beiden

Diastereomere, wodurch die Signale in den aufgenommenen NMR-Spektren als ein Signal wahrgenommen werden. Der unterschiedliche Einfluss der Diastereotopie kann auch bei Atomen des Ligandenrückgrates zufällig zu einer Überlappung von zwei diastereotopen Signalen führen. Eine Diastereomerentrennung von **51** gelang in Einstimmung mit den, in Kapitel 3.4.2 diskutierten, Ergebnissen der angefertigten EXSY-NMR-Studien nicht.

Neben den diskutierten NMR-Spektren wurden zusätzlich ESI-Massenspektren von **51** in Acetonitril aufgenommen (Abb. 46). Das erhaltene Spektrum zeigt bei einem m/z -Verhältnis von 720.17 das Signal des Ruthenium(II)komplekkations **51** und bei einem m/z -Verhältnis von 718.17 das Signal des Ruthenium(II)komplekkations **51*** nach der Eliminierung von Wasserstoff in der Gasphase. Die simulierten ESI-Massenspektren beider Fragmente bestätigen die Richtigkeit der Messungen. Des Weiteren wurde von Komplex **14** ein IR-Spektrum im festen Zustand aufgenommen. Das IR-Spektrum zeigt neben den charakteristischen Banden der bis dato synthetisierten kationischen Ruthenium(II)-komplexe von **1**, auch die Valenzschwingungen der Amidgruppe des koordinierenden *N*-(1-Phenylethyl)benzamid mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1621 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3286 \text{ cm}^{-1}$. Die gemessenen Banden von **51** stimmen mit den Werten des literaturbekannten und nicht koordinierenden *N*-(1-Phenylethyl)benzamid mit $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1625\text{-}1634 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}(\text{NH}) = 3300\text{-}3335 \text{ cm}^{-1}$ überein.^[125,126]

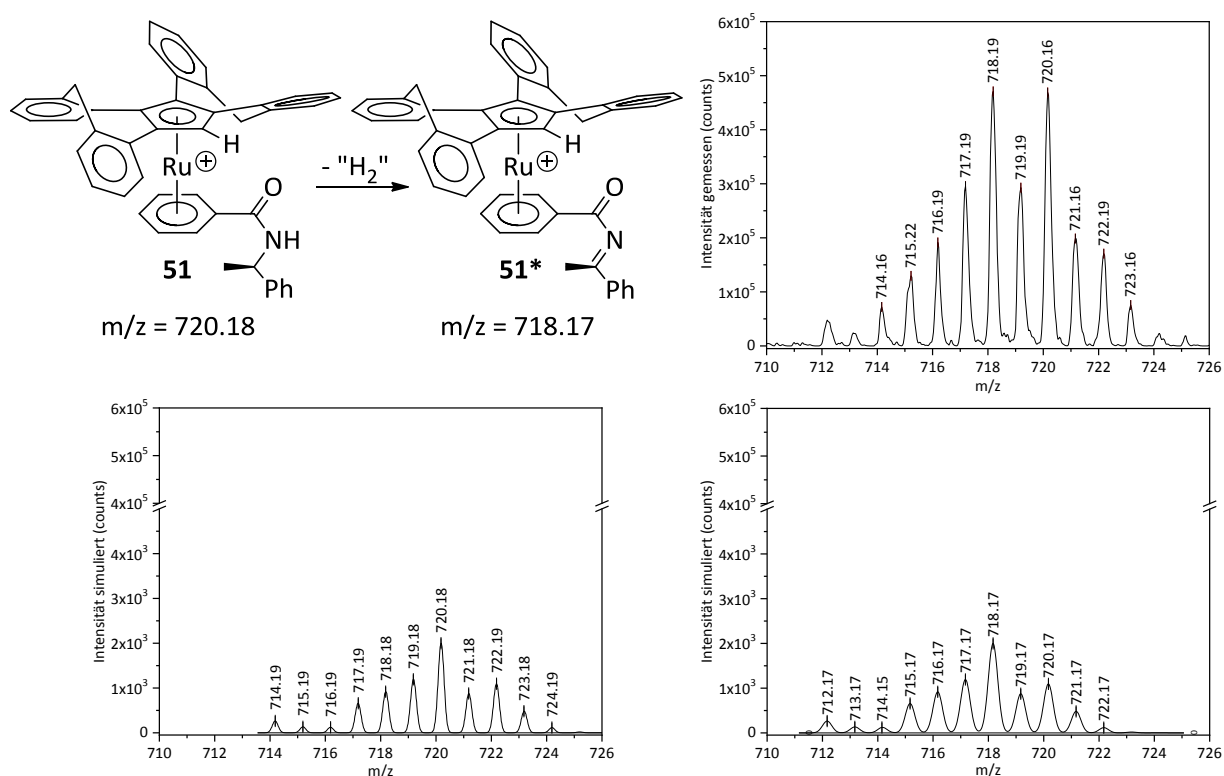


Abbildung 46: ESI-MS-Spektrum von **51** (oben rechts) in Acetonitril und berechnete Simulationen von $[(\eta^5\text{-Cp}^C)\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]^+$ **51** (unten links) und $[(\eta^5\text{-Cp}^C)\text{Ru}\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-N=C}_8\text{H}_8\}]^+$ **51*** (unten rechts).

3.5 Komplexierung von $\text{Cp}^c\text{BzPPh}_2$ (**43**) und $\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**)

3.5.1 Darstellung von $[\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**)

Im Jahr 1938 bemerkte Otto Roelen, dass die Reaktion von Ethen mit Synthesegas (CO/H_2) in Gegenwart eines heterogenen Kobalt-Thorium-Katalysators zu Propionaldehyd führte. Ausgehend von dieser Entdeckung entwickelte sich die Hydroformylierung zu einem der bedeutendsten Prozesse der chemischen Industrie. Im Vergleich zu dem von Roelen verwendeten Kobaltkatalysator werden heutzutage hauptsächlich die von G. Wilkinson Mitte der 60iger Jahren entdeckten, phosphanmodifizierten Rhodiumkatalysatoren in der Hydroformylierung eingesetzt. Die erhöhte Aktivität und Stabilität sowie das gute *n*/*iso*-Verhältnis der gebildeten Aldehyde mit Selektivitäten von bis zu 90 % machen diese homogenen Katalysatoren in der Hydroformylierung bis heute unentbehrlich.^[17,127] Neben dem bekannten Rhodium(I)katalysator $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ werden auch die quadratisch planaren Komplexe des Typs $[\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}]$ mit zweizähnigen Phosphanliganden als Präkatalysatoren in der Hydroformylierung eingesetzt, da sie einen Gewinn an Stabilität und eine verbesserte Kontrolle der Regio- und Stereoselektivität bewirken. Die Verwendung von optisch aktiven Phosphanliganden wie Chiraphos, BINAP oder BINOP ermöglicht die enantioselective Hydroformylierung prochiraler Olefine.^[17,128] Beispielsweise wurde der enantiomerenreine Präkatalysator $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{CO})\text{Cl}]$ neben seinem Einsatz in der Hydroformylierung ebenfalls positiv auf seine Aktivität in der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure getestet.^[129]

Aus diesem Grund sollte der zweizählige Phosphanligand **45** ebenfalls zu einem analogen Rhodium(I)-carbonylchloridkomplex umgesetzt werden.^[130,131,132–134] Die Komplexierung erfolgte in Anlehnung an zahlreiche literaturbekannte Vorschriften ausgehend von der Reaktion des Liganden und einem halben Äquivalent Rhodium(I)carbonylchlorid $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (Abb. 47).

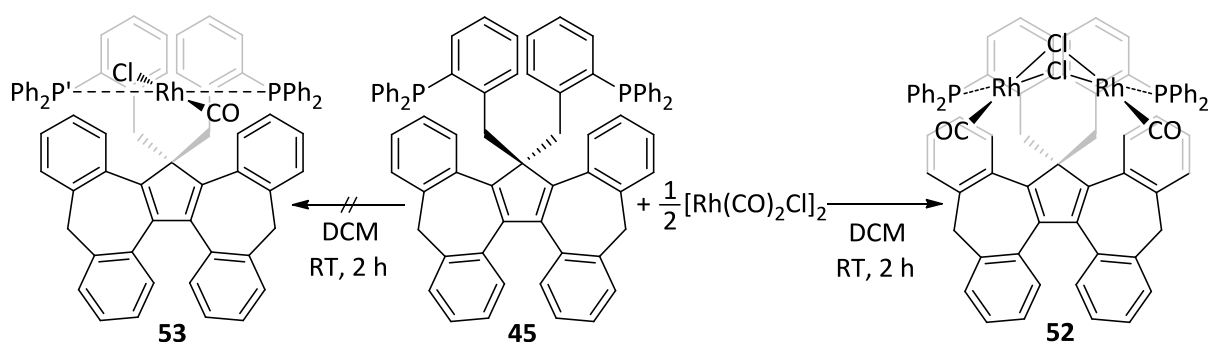


Abbildung 47: Komplexierung von **45** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu $[\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**).

Ein alternativer Weg der Synthese von Komplexen des Typ $[\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}]$ besteht in der 1976 von Sanger *et al.* entwickelten Reaktion von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ mit einem zweizähligen Phosphanliganden in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid. Ein Nachteil dieser Syntheseroute liegt jedoch in der häufigen Bildung von dimeren Komplexen der Struktur $[\text{RhL}(\text{CO})\text{Cl}]_2$.^[135]

Die im Anschluss an die Synthese durchgeführten analytischen Methoden zeigten, dass anstelle eines monometallischen Rhodium(I)komplexes **53** ein bimetallicher chloridverbrückter Komplex **52** erhalten wurde, bei dem der eingesetzte Ligand *syn* an das gekrümmte $[\text{RhClCO}]_2$ -Fragment koordiniert. Die gebogene oder auch schmetterlingsartige Konformation dieser "Edge-Sharing-Dimere" findet sich bei etlichen weiteren d^8 -Übergangsmetallkomplexen und erfordert zweizählige Phosphanliganden mit einem ausreichend großen P-P-Abstand sowie geeigneten Bisswinkeln.^[136,137-139] Im Jahr 1998 bewiesen Aullón *et al.* an Hand von quantenmechanischen Untersuchungen, dass der Winkel zwischen den Koordinationsflächen der beiden Zentralatome vom Aufbau des Liganden sowie von der Interaktion der Metallzentren bedingt durch die Donor-Akzeptor Wechselwirkung zwischen den besetzten d_z^2 - und unbesetzten p_z -Orbitalen abhängt. Die Tendenz zur Bildung von gekrümmten Strukturen wird durch die zunehmende Diffusität der Atomorbitale der beteiligten Zentralatome, dem Einsatz von guten δ -Donor- und π -Akzeptor-Liganden sowie durch die Verwendung von schwach elektronenziehenden Brückenatomen gegenüber einer planaren Anordnung begünstigt.^[140,141]

Um die Bildung von monometallischen Metallkomplexen **ML** oder halogenverbrückten Dimeren $[\text{MX}]_2\text{L}$ beim Einsatz von zweizähligen Phosphanliganden besser abzuschätzen, berechnete López-Valbuena *et al.* die Energien verschiedener bidentater Phosphanliganden **L** im Vergleich zu den zwei Komplexstrukturen (Abb. 48). Die Rechnungen zeigten, dass Phosphanliganden mit großen P-P-Abständen und Bisswinkeln eine verbrückende $[\text{MX}]_2\text{L}$ Struktur bevorzugen. Die höheren Konformationsenergien innerhalb der chelatisierenden und damit monometallischen **ML**-Strukturen resultierten aus den erzwungenen kleinen P-P-Abständen und der damit verbundenen Deformation des Ligandenrückgrates.^[138]

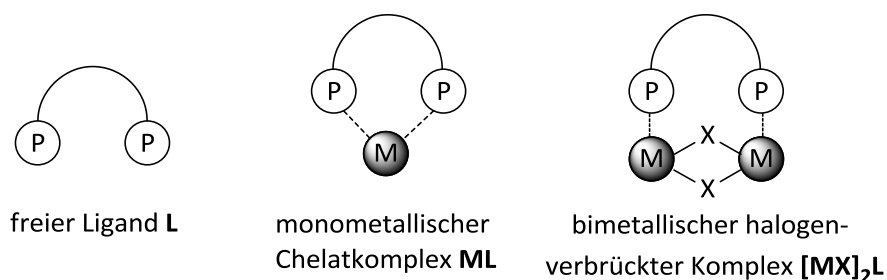


Abbildung 48: Schematische Darstellung eines freien zweizähligen Phosphanliganden **L** sowie die entsprechenden Komplexstrukturen **ML** und $[\text{MX}]_2\text{L}$.^[138]

Im Gegensatz dazu lagen die Konformationsenergien der chelatisierenden monometallischen Rhodiumkomplexe **ML** für Phosphanliganden mit einem kleinen P-P-Abstand und Bisswinkel deutlich unter der $[\text{MX}]_2\text{L}$ -Struktur.^[138] Die Bildung des chloridverbrückten Rhodium(I)komplexes **52** kann somit auf den großen P-P-Abstand von 6.79 Å und dem daraus resultierenden Bisswinkel von **45** zurückgeführt werden, die zu einer Minimierung der Deformation innerhalb des Liganden führt.

Das aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von **52** in Abbildung 49 zeigt neben den nicht zuzuordnenden Signalen der insgesamt 44 aromatischen Protonen zwischen 6.61 und 8.47 ppm die Signale von sechs der insgesamt acht aliphatischen Protonen im Bereich von 3.45 bis 4.03 ppm. Die Signalaufspaltung resultiert aus der C_i Symmetrie der Verbindung.

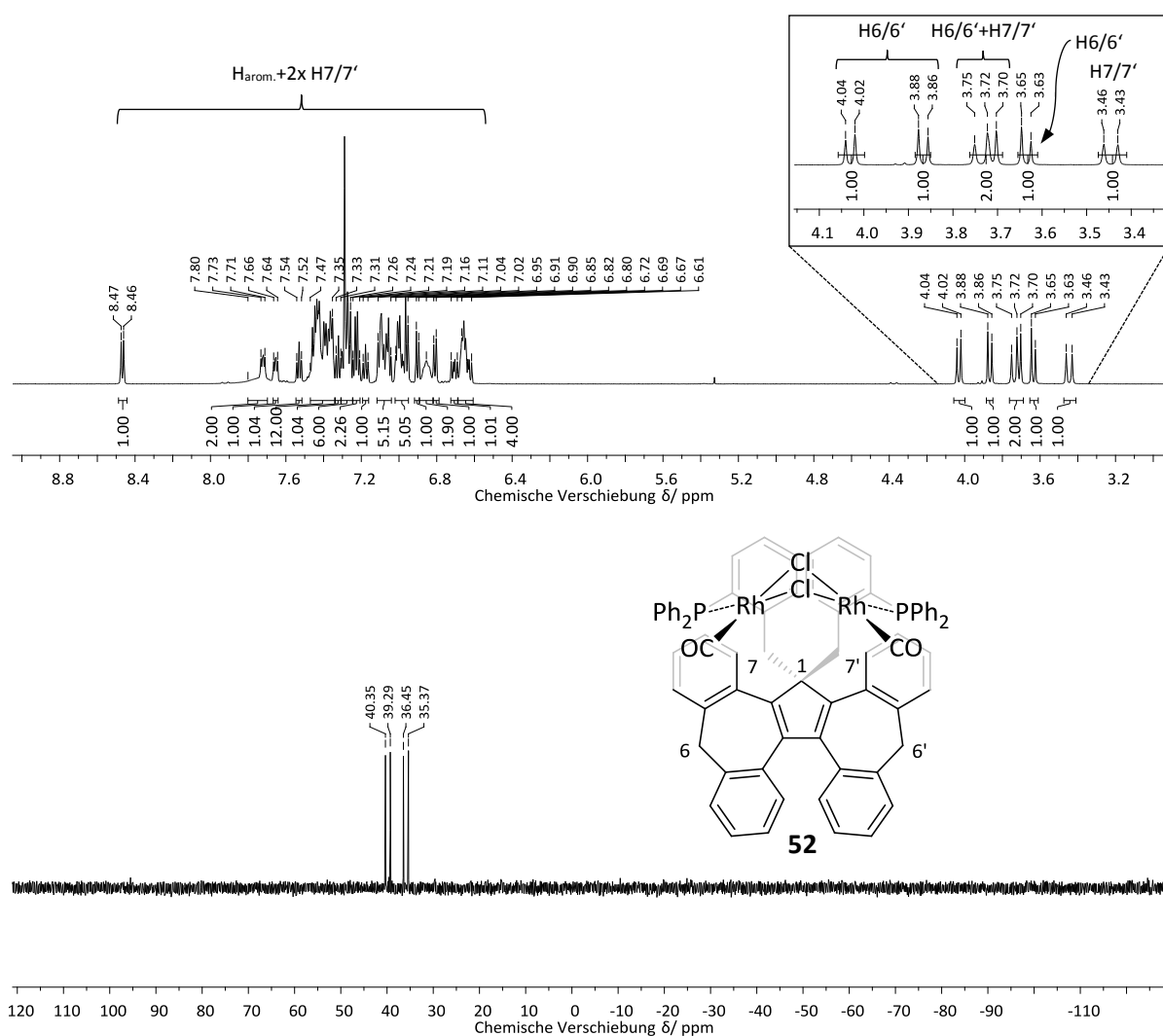


Abbildung 49: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR- (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**) in Chloroform- d_1 .

Bei Betrachtung des aliphatischen Bereichs sind die Resonanzen der diastereotopen Protonen an den Positionen 6 und 6' auf Grund der geminalen Kopplungen von ca. 12.8 Hz eindeutig den vier Signalen zwischen 3.64 und 4.03 ppm zuzuordnen. Im Gegensatz dazu fehlen im aliphatischen Bereich die Signale von zwei der insgesamt vier Protonen der verbrückenden Methyleinheiten an den Positionen 7 und 7'. Einen Aufschluss über die Lage der fehlenden Protonen gibt das aufgenommene und in Abbildung 50 dargestellte HH-COSY-NMR-Spektrum von **52**, indem die geminalen Kopplungen der aliphatischen Protonen an den Positionen 7 und 7' zu zwei im aromatischen Bereich bei ca. 7.00 ppm liegenden Protonen erkennbar ist. Neben diesen beiden Protonen ist ebenfalls ein aromatisches Proton bei 8.47 ppm deutlich in Richtung Tieffeld verschoben, was auf die entschirmenden Ringströme im Rückgrat des zweifach phosphanfunktionalisierten Liganden **45** mit seinen zahlreichen Phenyl- und Phenyleneinheiten zurückgeführt werden kann.

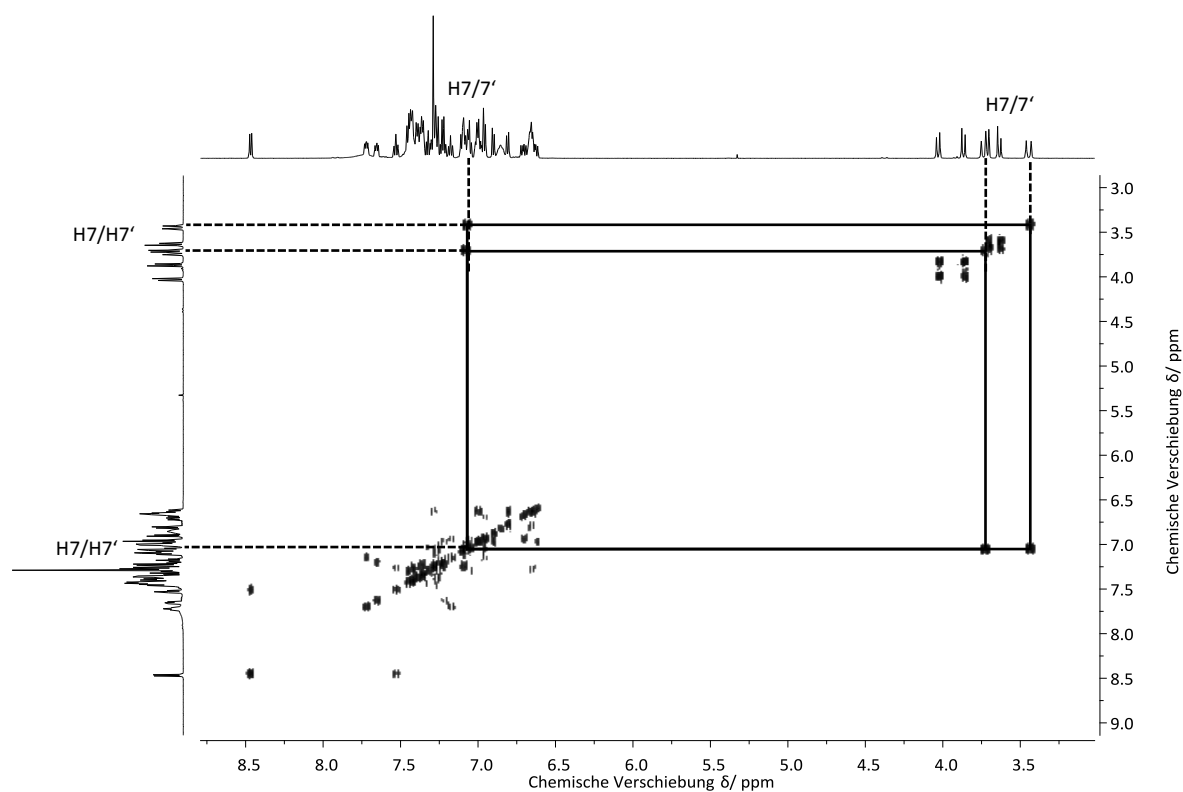


Abbildung 50: HH-COSY-NMR-Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**) in Chloroform- d_1 .

Im aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum von **52** in Abbildung 49 sind die beiden Signale der zwei diastereotopen ^{31}P -Kerne bei einer chemischen Verschiebung von 35.91 und 39.82 ppm zu erkennen. Die deutliche Entschirmung der beiden ^{31}P -Signale im Vergleich zum freien Liganden **45** kann auf die erfolgreiche Koordination an die chloridverbrückten Rhodium(I)atome zurückgeführt werden. Die $^1J_{\text{PRh}}$ -Kopplung mit den NMR-aktiven ^{103}Rh -Kernen verursacht eine Aufspaltung in zwei Dubletts mit

Kopplungen von 171.5 und 175.0 Hz. Die beiden Kopplungskonstanten liegen damit in der gleichen Größenordnung wie strukturanaloge verbrückte Rhodium(I)komplexe anderer zweizähliger Phosphanliganden.^[137–139] Das aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Synthese des dimeren Komplexes **52** (Kap. 5.4.11). In Übereinstimmung mit dem freien Liganden **45** koppeln die diastereotopen Kohlenstoffatome der beiden Methyleinheiten an den Positionen 7 und 7' mit den entfernten ³¹P-Kernen über eine ³J_{CP}-Kopplung von 13.8 und 15.5 Hz.

Durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **52** gelang der Erhalt von gelben prismatischen Einkristallen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die anschließend mittels der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Die erhaltene Kristallstruktur bestätigt die oben diskutierte *syn*-Koordination des eingesetzten Phosphanliganden **45** sowie die charakteristische gekrümmte Chloridverbrückung der beiden Rhodium(I)atome. Die ermittelten Rh-C-, Rh-Cl- und Rh-P-Abstände innerhalb des Moleküls liegen im gleichen Bereich wie Daten der von Gelman *et al.* und López-Valbuena *et al.* synthetisierten strukturanalogen dimeren Rhodium(I)phosphankomplexe.^[137,138]

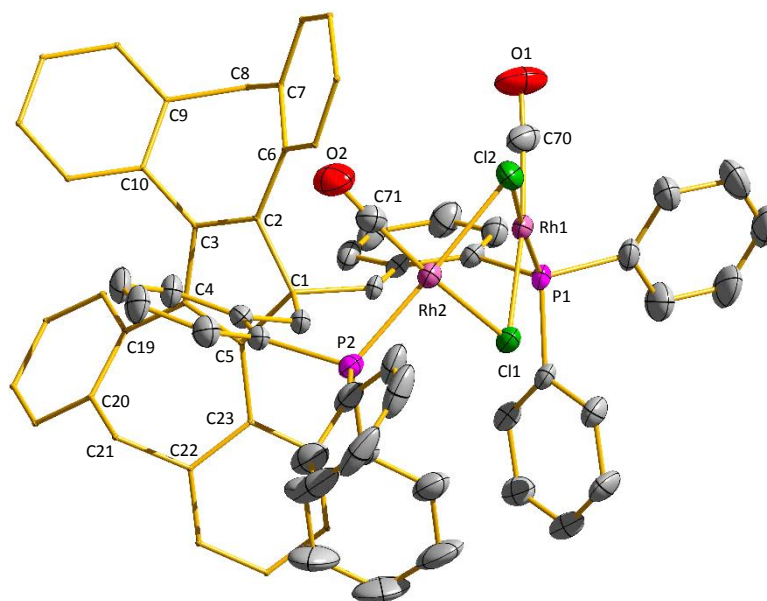


Abbildung 51: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPH}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C2 1.529(3), C1-C5 1.538(3), C2-C3 1.359(3), C3-C4 1.472(3), C4-C5 1.362(4), P1-Rh1 2.2486(7), P2-Rh2 2.2431(6), Cl1-Rh2 2.3879(6), Cl1-Rh1 2.3926(6), Cl2-Rh2 2.4053(6), Cl2-Rh1 2.4127(6), C(70)-O(1) 1.150(4), C70-Rh1 1.795(3), C71-O2 1.146(4), C71-Rh2 1.805(3), P1-P2 6.378, Rh2-Cl1-Rh1 86.634(19), Rh2-Cl2-Rh1 85.796(19), C70-Rh1-P1 89.54(9), P1-Rh1-Cl1 96.09(2), C70-Rh1-Cl2 91.25(9), Cl1-Rh1-Cl2 83.42(2), C71-Rh2-P2 86.89(8), C71-Rh2-Cl2 91.67(8),

Cl1-Rh2-Cl2 83.68(2), C3-C2-C6-C7 -38.15, C2-C3-C10-C9 46.64, C4-C5-C23-C22 -37.71, C5-C4-C19-C20 45.65, interplanarer Winkel Cl1-Rh1-Cl2; Cl1-Rh2-Cl2 132.28.

Beide Zentralatome in **52** nehmen die für d⁸-Übergangsmetalle charakteristische und leicht verzerrte quadratisch-planare Anordnung mit Winkeln zwischen 83.42 und 96.09 ° ein. Die zwei C≡O-Liganden mit Rh-C-Abständen von 1.795 und 1.805 Å sind durch die Koordination von **45** ebenfalls *syn* angeordnet. Im Vergleich zu den Rh-Cl1-Abständen sind die zu den Phosphoratomen *trans*-ständigen Rh-Cl2-Bindungslängen typischerweise etwas geweitet. Dieser Sachverhalt kann auf die stärkeren δ-Donoreigenschaften der koordinierenden Phosphoratome zurückgeführt werden, die zu einer Schwächung der gegenüberliegenden Rh-Cl-Bindungen führen.^[6] Der große interplanare Winkel von 132.28 ° zwischen den beiden chloridverbrückten Rhodiumatomen, der im Vergleich zum freien Liganden **45** etwas kürze P-P-Abstand von 6.378 Å sowie der relativ lange Rh-Rh-Abstand zwischen den beiden Metallzentren von 3.28 Å bestätigen die von López-Valbuena *et al.* durchgeführten und oben diskutierten Rechnungen zur Strukturvorhersage von Phosphanliganden mit einem großen Bisswinkel.^[138] Die Betrachtung der ermittelten Diederwinkel des Ligandenrückgrates zeigt, dass die hinteren Phenyleneinheiten wie bei allen bis dato synthetisierten Cp^C-Derivaten eine höhere Verdrillung im Vergleich zu den vorderen aromatischen Ringen aufweisen. Des Weiteren führt die Koordination von **45** an die chloridverbrückten Rhodium(I)zentren zu einer geringen Zunahme der Verdrillung innerhalb des Ligandenrückgrates, was mit dem großen interplanaren Winkel zwischen den beiden quadratisch-planar angeordneten Zentralatomen im Einklang steht.

Neben den diskutierten ¹H-NMR- ¹³C-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren sowie der erhaltenen Kristallstruktur bestätigte zusätzlich die durchgeführte Elementaranalyse die Synthese und Reinheit von Verbindung **52** (Kap. 5.4.11). Das aufgenommene IR-Spektrum des Komplexes im festen Zustand zeigt in Übereinstimmung mit strukturanalogen dimeren Rhodium(I)phosphankomplexen zwei unterschiedliche Carbonylbanden bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1991$ und 1975 cm^{-1} .^[137–139]

3.5.2 Darstellung von [Cp^C(BzPPh₂)₂{RhCl(CO)}] (**53**)

Nachdem im ersten Ansatz die Umsetzung des bidentaten Phosphanliganden **45** mit einem halben Äquivalent an Rhodium(I)carbonylchlorid bei Raumtemperatur zu dem, im vorherigen Kapitel diskutierten, dimeren Rhodium(I)komplex **52** führte, sollte in einem weiteren Versuch die Synthese eines monometallischen Chelatkomplexes ausgehend von diesem Liganden und [Rh(COD)Cl]₂ erreicht werden. Bereits Gelman *et al.* gelang die Darstellung eines monometallischen Chelatkomplexes durch eine, im Vergleich zur Synthese des chloridverbrückten Dimers, verkürzte Reaktionszeit während der

Umsetzung von 1,8-Bis(diisopropylphosphino)tritypcen mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.^[137,142] Im Gegensatz zu dieser Versuchsvorschrift führten die ausgehend von **45** und Rhodium(I)carbonylchlorid durchgeführten Komplexierungsreaktionen selbst bei kurzen Reaktionszeiten von wenigen Minuten immer zum dimeren Rhodium(I)komplex **52**. Nur durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 45 °C wurden im Anschluss an die Reaktion zu Komplex **52** abweichende ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren einer bis dato unbekannten Verbindung erhalten.

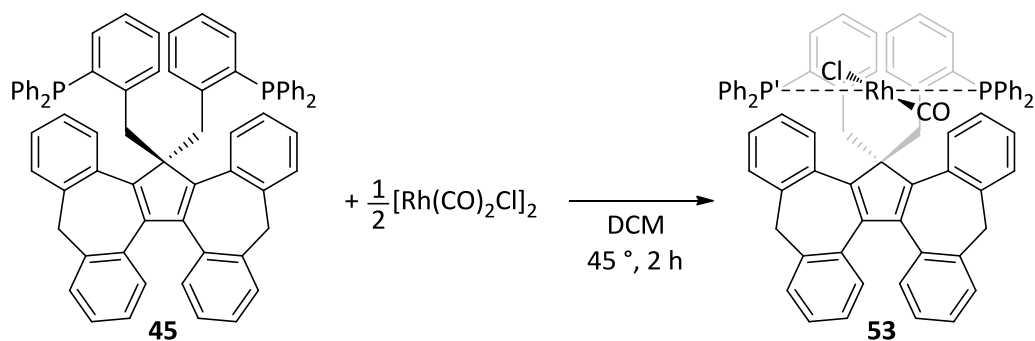


Abbildung 52: Komplexierung von **45** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (**53**).

Da die exakte Struktur der mit einer Ausbeute von 62 % isolierten strahlend gelben Verbindung an Hand der aufgenommenen und in Abbildung 54 gezeigten ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren zunächst nicht exakt bestimmt werden konnte, wird im Folgenden zunächst die durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **53** erhaltene Röntgenstruktur diskutiert.

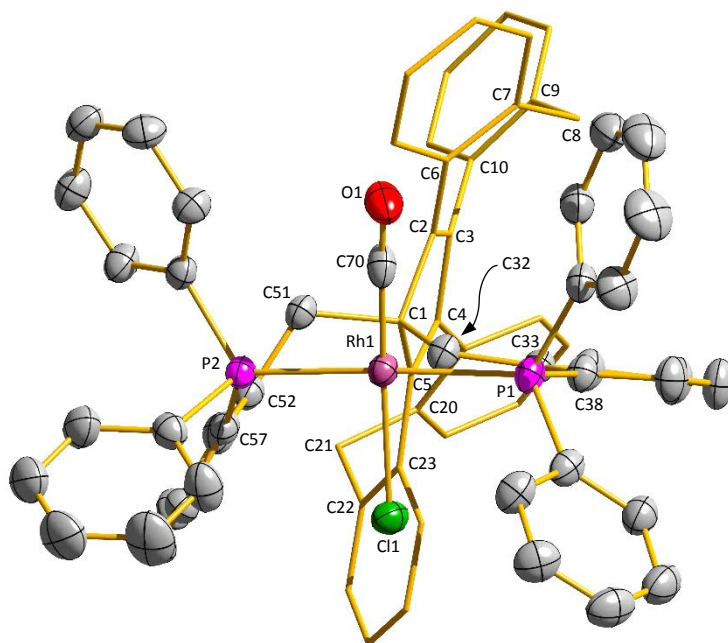


Abbildung 53: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (**53**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.533(3), C1-C2 1.535(3),

C2-C3 1.366(3) C3-C4 1.477(3), C4-C5 1.366(3), C70-O1 1.133(3), C70-Rh1 1.813(3), P1-Rh1 2.3082(6), P2-Rh1 2.3355(6), Cl1-Rh1 2.3955(6), P1-P2 6.22, C70-Rh1-P1 90.37(7), C70-Rh1-P2 97.38(8), P1-Rh1-P2 167.26(2), C70-Rh1-Cl1 169.09(9), P1-Rh1-Cl1 87.03(2), P2-Rh1-Cl1 87.15(2), P1-C1-P2 61.20, C32-C1-C51 107.39, C3-C2-C6-C7 -35.83, C2-C3-C10-C9 47.27, C4-C5-C23-C22 -39.46, C5-C4-C19-C20 45.29.

Die Verbindung kristallisierte in gelben prismatischen Kristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und bestätigt die Bildung eines monometallischen Chelatkomplexes durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur während der Reaktion von **45** mit Rhodium(I)carbonylchlorid in Dichlormethan. Bei Betrachtung der erhaltenen Kristallstruktur fällt auf, dass im Gegensatz zum strukturanalogen *cis*-koordinierenden BINAP-Komplex die beiden Phosphoratome in **53** *trans* zueinander stehen.^[130] Eine Erklärung für die *trans*-Koordination innerhalb des erhaltenen Komplexes liefert der im Vergleich zu BINAP (86.2 °) deutlich größeren P-P-Winkel des eingesetzten Phosphanliganden **45** von 99.25 °, bei dem die *cis*-Koordination an das Zentralatom zu einer deutlichen Deformation des Ligandenrückgrates führt. Neben dem von Gelman *et al.* synthetisierten Rhodium(I)komplex finden sich in der Literatur weitere strukturanaloge Chelatkomplexe mit einer *trans*-Koordination, die alle ausgehend von bidentanten Phosphanliganden mit großen P-P-Winkeln synthetisiert wurden.^[132–134,142] Das zentrale Rhodium(I)atom in **53** besitzt analog zu **52** eine verzerrte quadratisch-planare Anordnung mit Winkeln zwischen 87.03 und 97.38 °. Im Vergleich zu den von Gelman *et al.* und Eberhard *et al.* hergestellten *trans*-Rhodium(I)komplexen ist der P1-Rh1-P2-Bisswinkel von 167.26 ° in Komplex **53** mit Abstand am größten (vgl. 149.79 ° und 162.07 °), was auf das sterisch anspruchsvolle Rückgrat in **45** zurückgeführt werden kann.^[133,142] Die im Vergleich zum chloridverbrückten Komplex **52** etwas größeren P-Rh-Bindungsabstände in **53** können neben der höheren intramolekularen sterischen Abstoßung auch auf die *trans*-Koordination der beiden Phosphoratome mit ihren ausgeprägten δ -Donoreigenschaften an das Zentralatom erklärt werden, wodurch die jeweils gegenüberliegende P-Rh-Bindung geschwächt wird. Der geringe P1-P2-Abstand von **53** mit 6.22 Å führt im Vergleich zum freien Liganden **45** oder dem chloridverbrückten Komplex **52** zu einer deutlichen Deformation des Ligandenrückgrates, was an Hand der beiden am C1-Atom eingeführten Phosphansubstituenten ersichtlich ist. Während die rechte Phosphaneinheit entlang der C1-C32-C33-C38-Achse eine, zum zentralen Cyclopentadienring, orthogonale Anordnung zwischen den beiden Flügeln von Cp^C einnimmt, führt die Koordination des P2-Atoms an das Rhodium(I)zentrum zu einer Verdrehung des linken Phosphansubstituenten entlang der gesamten C1-C51-C52-C57-Achse. Die dadurch resultierende sterische Wechselwirkung mit dem Cp^C-Grundgerüst ist enorm und zeigt sich in einem deutlich größeren C4-C5-C23-C22-Diederwinkel der betroffenen Phenyleneinheit von 39.46 °. Ebenfalls der größere P2-Rh-Abstand von 2.335 Å (vgl. P1-

Rh: 2.3082 Å) des deformierten Phosphansubstituenten bestätigt die anspruchsvolle Koordination von **45** an das Rhodium(I)zentrum.

Das in deuteriertem Chloroform aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komplex **53** in Abbildung 54 zeigt neben den zahlreichen Multipletts der insgesamt 44 aromatischen Protonen des koordinierenden Liganden **45** auch das charakteristische Aufspaltungsmuster der insgesamt acht diastereotopen Methylenprotonen im aliphatischen Bereich. Im Vergleich zu den vier Protonen des Cp^{C} -Rückgrates an den Positionen 6 und 6' sind drei der insgesamt vier Protonen an den Positionen 7 und 7' deutlich in Richtung Tieffeld verschoben. Die starke Entschirmung kann mit Hilfe der erhaltenen Kristallstruktur in Abbildung 53 auf die Ausrichtung dieser Protonen in Richtung des elektronenziehenden Rhodium(I)-atoms sowie auf die Ringströme der zahlreichen Phenyl- und Phenylenheiten des deformierten Liganden zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu liegen die Resonanzen der Methylenprotonen des Cp^{C} -Rückgrates mit einer Verschiebung zwischen 3.37 und 4.09 ppm im charakteristischen Bereich.

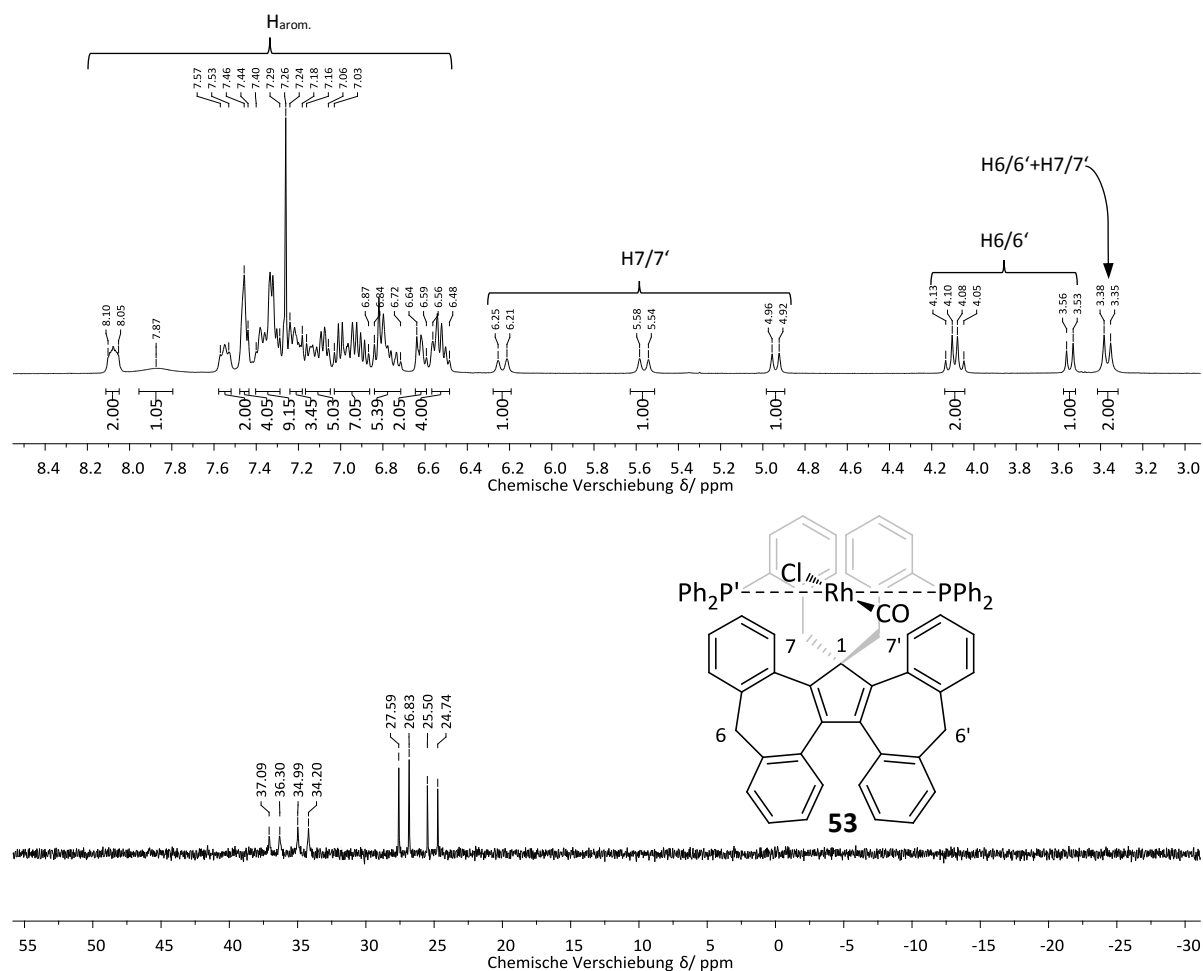


Abbildung 54: $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und $^{31}\text{P-NMR}$ - (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}]$ (**53**) in Chloroform-d.

Das aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum von **53** in Abbildung 54 zeigt die Aufspaltung der beiden am Rhodium(I)zentrum koordinierenden ^{31}P -Kerne des Liganden zu zwei Dubletts von Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von 26.16 und 35.64 ppm. Das Aufspaltungsmuster der beiden Phosphoratome resultiert analog zu dem von Eberhard *et al.*, ausgehend von 2,2'-Bis-(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl (bisbi), hergestellten Rhodium(I)komplex *trans*-[Rh(CO)Cl(bisbi)] aus den direkten $^1J_{\text{RhP}}$ -Kopplungen von 123.2 und 127.5 Hz zum koordinierenden Rhodium(I)atom sowie der $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung von ca. 340 Hz zwischen den beiden diastereotopen ^{31}P -Kernen. Die große $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante ist charakteristisch für die *trans*-Anordnung der beiden Phosphoratome.^[143] Im Vergleich zum chloridverbrückten Komplex **52** sind die Signale der beiden Phosphoratome durch die höhere Ladungsdichte am Rhodium(I)zentrum in **53** etwas schwächer in Richtung Tieffeld verschoben. Auffallend sind die deutlich verbreiterten Signale des Dubletts vom Dublett bei 35.64 ppm, die zunächst auf Monomer-Dimer-Austauschprozesse von **53** in Lösung zurückgeführt wurden. Das Auftreten von dimeren Komplexstrukturen ähnlicher Rhodium(I)komplexe ist schon seit längerem in der Koordinationschemie zweizähniger Phosphanliganden bekannt.^[144,145] Um die Bildung von dimeren Komplexstrukturen zu untersuchen wurden mehrere ESI-Massenspektren mit einem weiten Messbereich von **53** in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen. Die erhaltenen Massenspektren widerlegten jedoch alle die Bildung von dimeren oder auch polymeren Strukturen durch den Erhalt eines Signales bei einem m/z -Verhältnis von 1073.39, welches dem kationischen Fragment von **53** nach Verlust eines Chlorides entspricht (berechnet ($\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{OP}_2\text{Rh}^+$): $m/z=1073.25$). Die Signalverbreiterung des Phosphoratoms bei 35.64 ppm wird im Einklang mit der erhaltenen Kristallstruktur auf gehinderte Rotationen innerhalb der deformierten Phosphaneinheit zurückgeführt.

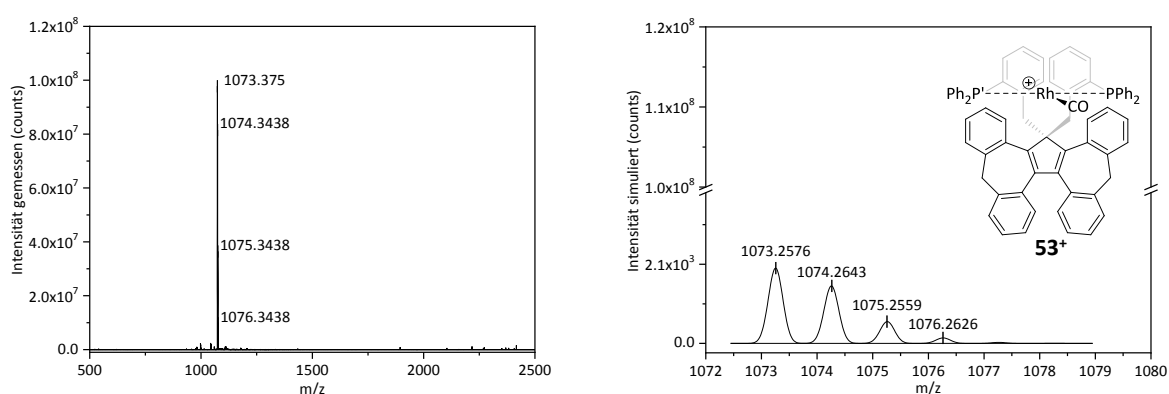


Abbildung 55: Ausschnitt des in Dichlormethan gemessenen ESI-MS-Spektrums mit einem weiten Messbereich (m/z -Verhältnis ≤ 2500) von **53** (links) und der berechneten Simulation von $[\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{OP}_2\text{Rh}]^+$ (**53**⁺) nach Abstraktion des Chloridliganden (rechts).

Neben der diskutierten Kristallstruktur sowie den aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigte ebenfalls das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die durchgeführte Elementar-

analyse die erfolgreiche Synthese von **53** (Kap. 5.4.12). Zudem wurde abschließend ein IR-Spektrum von **53** im festen Zustand aufgenommen. Der Komplex zeigt in Übereinstimmung mit analogen *trans*-koordinierenden Rhodium(I)phosphankomplexen eine Carbonylbande bei $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1961 \text{ cm}^{-1}$.^[132,133,135,142] Im Vergleich zum dimeren Rhodium(I)komplex **52** ist die Carbonylbande um 30 beziehungsweise 14 cm^{-1} in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Die Schwächung in **53** kann auf die stärkere π -Rückbindung des Metallzentrums zum Carbonylliganden, bedingt durch die höhere Ladungsdichte am Rhodium(I)atom erklärt werden.^[146]

3.5.3 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (**54**)

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat sich der Einsatz von Palladium in der Katalyse zahlreicher Kreuzkupplungsreaktionen als eines der am häufigsten verwendeten Übergangsmetalle bewährt. Zu den wichtigsten palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen gehört neben der Suzuki-Miyaura-Kupplung auch die Heck- und Tsuji-Trost-Reaktion. Häufig werden bei diesen Katalysen Palladiumkomplexe mit ein- oder zweizähligen Phosphanliganden verwendet. Die sterisch anspruchsvollen und zum Teil chiralen Phosphanliganden erlauben eine für die Kupplungsreaktion wichtige regio- und stereodirigierende Wirkung.^[17] Bereits 2006 gelang Gelman *et al.* durch die Reaktion des *trans*-koordinierenden Phosphanliganden 1,8-Bis(diisopropylphosphino)tritypcen mit unterschiedlicher Mengen an Bis(acetonitril)palladium(II)chlorid $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ die gezielte Synthese eines monometallischen Chelatkomplexes sowie eines chloridverbrückten Dimers analog zu den beiden Rhodium(I)komplexen **52** und **53**. Die auf diesem Weg erhaltenen mono- und bimetallichen Palladium(II)komplexe wurden anschließend erfolgreich auf ihre Aktivität in der Suzuki-Kupplung von Arylchloriden mit Arylboronsäuren getestet.^[137,142] Genau aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit der zweizählige Phosphanligand **45** mit unterschiedlichen Mengen an $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ umgesetzt (Abb. 56).

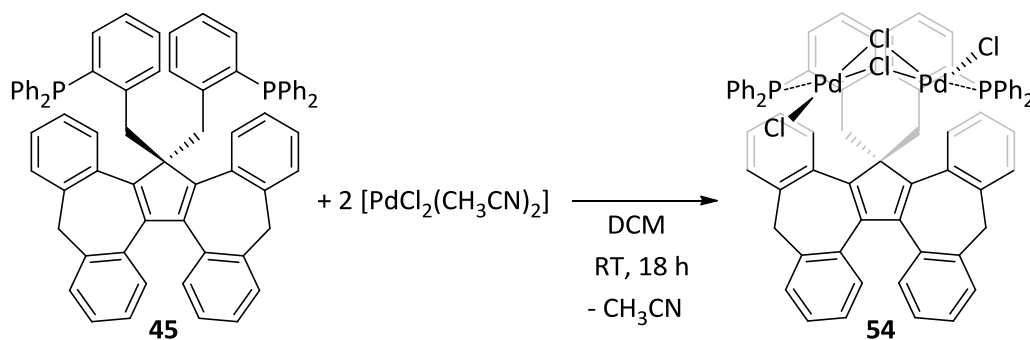


Abbildung 56: Komplexierung von **45** mit $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (**54**).

Nach der Entfernung des Lösungsmittels sowie dem mehrmaligen Waschen des festen Rückstandes mit Diethylether und *n*-Pentan wurde Komplex **54** als orangefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % erhalten. Im Gegensatz zu Gelman *et al.* wurde bei dieser Reaktion unabhängig von der Zugabe von einem oder zwei Äquivalenten an $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ immer der chloridverbrückte bimetallische Komplex **54** erhalten. Weder durch die Variation des Lösungsmittels noch der Reaktionstemperatur gelang die Synthese eines monometallischen Chelatkomplexes. Die Ursache für den alleinigen Erhalt des chloridverbrückten Komplex **54** kann im größeren P-P-Abstand von **45** im Gegensatz zu dem von Gelman *et al.* eingesetzten Liganden Bis(diisopropylphosphino)tritypcen gefunden werden.^[137,142] Im Vergleich zum erhaltenen monometallischen Rhodium(I)komplex **53** scheint der etwas kleinere Ionenradius von Palladium(II) die Koordination des stark deformierten Phosphanliganden **45** zusätzlich zu erschweren.

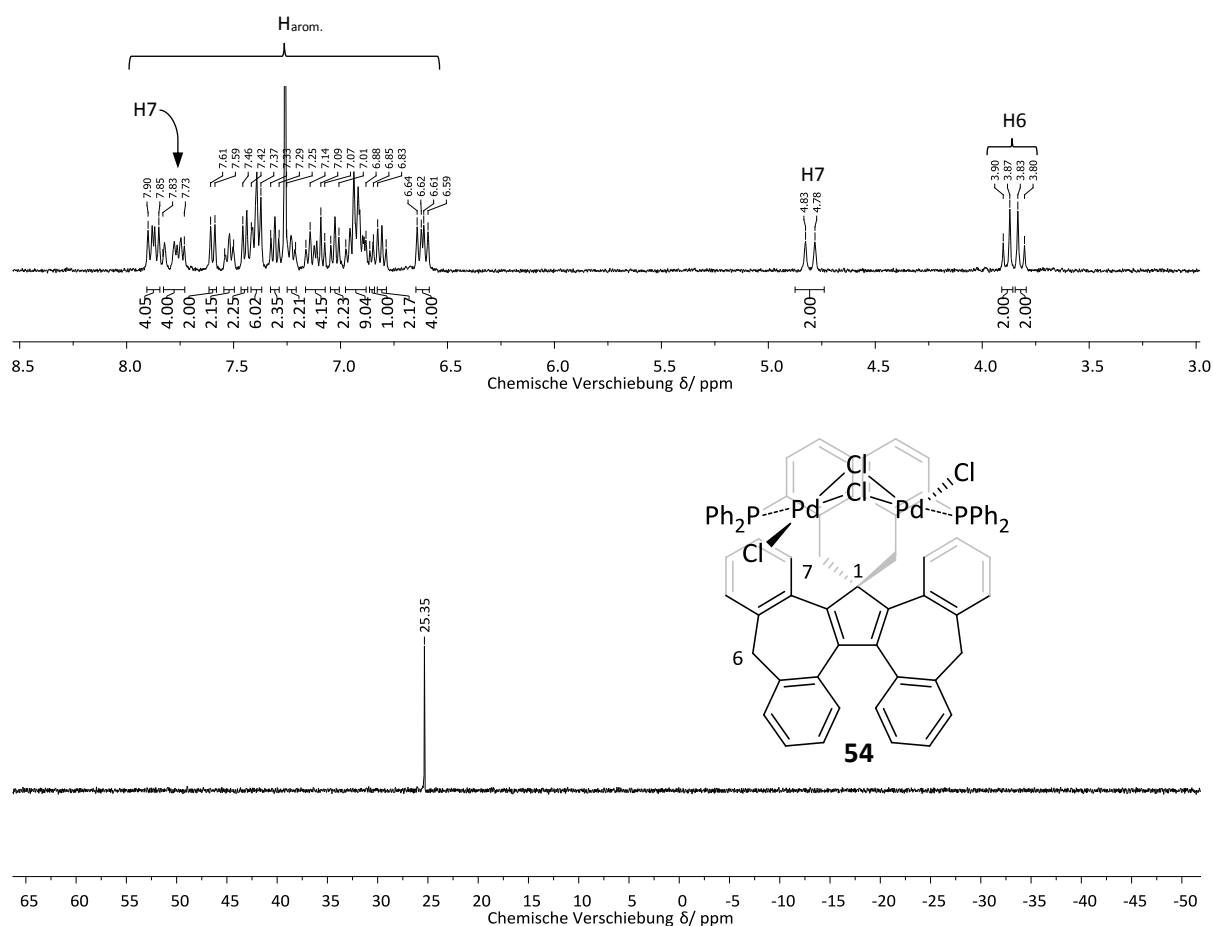


Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und $^{31}\text{P-NMR}$ - (unten) Spektrum von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (**54**) in Chloroform- d_1 .

Die C_2 -Symmetrie von **54** führt im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 57 zum Erhalt des „halben“ Signalsatz aller Protonen. Beginnend im Bereich kleinster chemischer Verschiebung sind die die zwei überlagerten Dubletts der benzannelierten Flügel des Cp^{C} -Rückgrates mit ihren geminalen

Kopplungen von ca. 12.4 Hz zwischen 3.82 und 3.89 ppm eindeutig zu identifizieren. Als nächstes Signal folgt bei 4.80 ppm das Dublett von zwei der insgesamt vier Methylenprotonen an Position 7. Analog zum chloridverbrückten Rhodium(I)komplex **52** ist das Signal der beiden verbliebenen Protonen an dieser Position deutlich in Richtung Tieffeld verschoben und findet sich im aromatischen Bereich zwischen 7.73 und 7.83 ppm wieder. Die Entschirmung kann analog zu **52** auf die Ringströme der benachbarten aromatischen Ringe sowie die Nähe zu den Palladiumzentren in der Oxidationsstufe +II zurückgeführt werden. Abschließend sind im Bereich zwischen 6.62 und 7.87 ppm die Signale der verbliebenen 44 aromatischen Protonen aller Phenyl- und Phenyleneinheiten des Ligandenrückgrates zu erkennen. Die C_2 -Symmetrie von **54** zeigt sich ebenfalls im aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum durch den Erhalt eines Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 25.35 ppm. Der Shift in Richtung Tieffeld kann durch die Koordination von **45** an die elektronenziehenden und chloridverbrückten Palladium(II)zentren erklärt werden. Neben den hier diskutierten ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigte das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die durchgeführte Elementaranalyse zusätzlich die Reinheit der Verbindung (Kap. 5.4.13). Des Weiteren gelang der Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen von **54** durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung. Der Komplex kristallisierte in orangefarbenen prismatischen Kristallen der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Einheiten pro Elementarzelle.

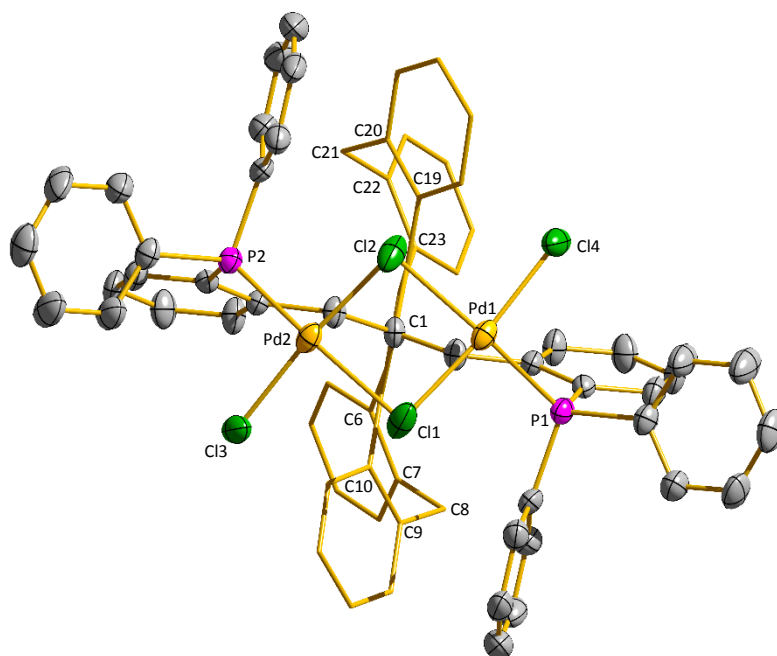


Abbildung 58: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (**54**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [\AA], Winkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$]: P1-P2 6.898, Pd-Pd 3.310, P1-Pd1 2.2442(13), P2-Pd2 2.2499(13), Cl4-Pd1 2.2880(14), Cl3-Pd2 2.2900(16), Cl2-Pd2 2.3168(16), Cl1-Pd 2 2.4144(14), Cl1-Pd1 2.3144(15), Cl2-Pd1 2.4109(14), Pd1-Cl1-Pd2

89.04(5), Pd1-Cl2-Pd2 88.90(5), P1-Pd1-Cl4 89.96(5), P1-Pd1-Cl1 95.71(5), Cl1-Pd1-Cl4 173.99(5), P1-Pd1-Cl2 171.23(5), P2-Pd2-Cl3 88.79(5), P2-Pd2-Cl2 95.67(5), Cl2-Pd2-Cl3 175.48(6), P2-Pd2-Cl1 170.82(5), Cl3-Pd2-Cl1 91.43(6), Cl1-Pd2-Cl2 84.05(6), C32-C1-C51 93.79, C3-C2-C6-C7 bzw. C4-C5-C23-C22 37.43, C2-C3-C10-C9 bzw. C5-C4-C19-C20 -46.86, interplanarer Winkel Cl1-Pd1-Cl2; Cl1-Pd2-Cl2 141.40.

Die erhaltene Kristallstruktur von **54** zeigt, dass der eingesetzte Phosphanligand **45** im Gegensatz zu **52** und dem von Gelman *et al.* erhaltenen Palladium(II)komplex *anti* an die beiden chloridverbrückten Palladium(II)zentren koordiniert.^[142] Die beiden Zentralatome nehmen analog zu **52** und **53** eine verzerrte quadratisch-planare Anordnung mit Winkeln zwischen 84.05 und 95.67 ° ein. Die ermittelten Pd-P-Bindungslängen von 2.244 bis 2.250 Å sowie die Pd-Cl-Bindungslängen zwischen 2.288 und 2.414 Å liegen im charakteristischen Bereich, wobei die Pd-Cl-Abstände der *trans* zu den Phosphoratomen stehenden Chloride durch die starken δ -Donoreigenschaften der gegenüberliegenden Phosphanliganden etwas geweitet sind. Der interplanare Winkel zwischen den beiden chloridverbrückten [PdCl₂P]-Einheiten beträgt 141.40 ° und ist somit flacher als im strukturanalogen Rhodium(I)komplex **52** mit 132.28 °. Der größere Winkel kann neben der *anti*-Koordination des Phosphanliganden in Einstimmung mit den von Aullón *et al.* durchgeführten DFT-Rechnungen auch auf die schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden Palladiumatomen in **54** zurückgeführt werden. Die schwächere Metall-Metall-Interaktion in **54** resultiert aus den, im Vergleich zu den Rhodium(I)atomen in **52**, weniger diffusen d-Orbitalen der beiden Palladium(II)zentren sowie dem Fehlen von guten δ -Donor- und π -Akzeptorliganden wie C \equiv O.^[140,141] Der flachere interplanare Winkel führt in **54** zu einer Weitung des P-P-Abstandes und des P1-C1-P2-Winkels auf 6.898 Å beziehungsweise 93.79 °. Zudem ist der Pd-Pd-Abstand von 3.310 Å im Vergleich zum *syn*-Palladium(II)komplex von Gelman *et al.* durch den flacheren interplanaren Winkel etwas vergrößert (vgl. 122.32 °, 3.036 Å).^[142] Die Verdrillung des Ligandenrückgrates in **54** ist durch die orthogonale Anordnung der beiden Phosphansubstituenten zwischen den beiden Flügeln von **6** vergleichbar mit der Verdrillung innerhalb des chloridverbrückten Rhodium(I)komplex **52**.

3.5.4 Darstellung von [Cp^c(BzPPh₂){AuCl}] (**55**)

Jahrhundertlang galt Gold als kostbares und rein dekoratives Metall, welches auf Grund seiner Reaktionsträgheit zunächst kaum Beachtung in der Katalyse fand. Daher erscheint es auch nicht verwunderlich, dass erst 1986 von der ersten katalytischen Anwendung von Gold(I) in der homogenen Katalyse von Ito und Hayashi berichtet wurde.^[147] Heute gilt Gold als der Katalysator der Wahl für viele Reaktionen wie zum Beispiel von Zykladditionen, Kreuzkupplungsreaktionen und

Zyklisierungen.^[148,149] Durch die gute Lewis-Acidität sowie die Fähigkeit zur Stabilisierung kationischer Reaktionszwischenstufen werden Gold(I)-verbindungen heutzutage in zahlreichen katalytischen Anwendungen eingesetzt. Im Gegensatz zu Kupfer(I)- und Silber(I)-verbindungen die häufig drei- und vierfach koordinierte Komplexe ausbilden, nimmt Gold(I) fast ausschließlich eine lineare Koordinationsgeometrie ein. Das im Vergleich zu den benachbarten Übergangsmetallen unterschiedliche Verhalten von Gold(I)-verbindungen kann an Hand der relativistischen Effekte der letzten Übergangsmetallreihe erklärt werden, bei denen es durch den Einbau der schwach abschirmenden 4f-Elektronen zu einer Kontraktion der 6s- und Expansion der 5d-Orbitale kommt.^[150] Obwohl einfache Gold(I)-salze wie Gold(I)-chlorid oftmals aktiv genug sind, um zahlreiche katalytische Transformationen zu katalysieren, werden oft Phosphane oder *N*-heterozyklische Carbene als Liganden in Gold(I)-Komplexen eingesetzt, um die elektrophile Aktivierung von π -Bindungen in ungesättigten Systemen oder die Selektivität gezielt zu steuern.^[147,151] Aus diesem Grund sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls Gold(I)-Komplexe ausgehend von den beiden phosphanfunktionalisierten Cp^C-Derivaten **43** und **45** synthetisiert und anschließend auf ihre Aktivität in der Zyklisomerisierung von Propargylaminen getestet werden.

Die Übertragung von Gold(I) wurde ausgehend von der Reaktion der beiden Phosphanliganden **43** und **45** mit Tetrahydrothiophengold(I)-chlorid [(THT)AuCl] in Anlehnung an eine bereits aus unserem Arbeitskreis veröffentlichte Vorschrift durchgeführt.^[152] Die Synthese von [(THT)AuCl] erfolgte nach der Versuchsvorschrift von R. Uson *et al.* durch die Umsetzung von Kaliumtetrachloroaurat mit Tetrahydrothiophen in einem Ethanol-/Wassergemisch.^[153]

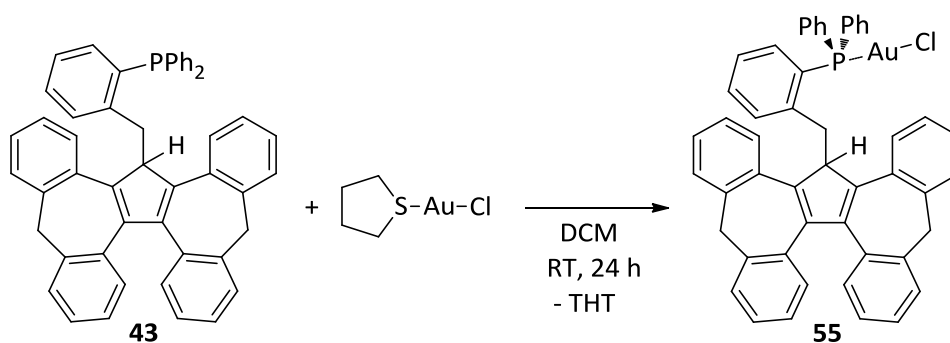


Abbildung 59: Reaktion von **43** mit [(THT)AuCl] zu [Cp^C(BzPPh₂){AuCl}] (**55**).

Die Reaktion von **43** mit stöchiometrischen Mengen an [(THT)AuCl] wurde unter Ausschluss von Licht und Luft in wasserfreiem Dichlormethan durchgeführt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und mehrmaligem Waschen des rosafarbenen Rückstandes mit trockenem Diethylether wurde **55** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % erhalten. Bei **55** handelt es sich um einen temperaturstabilen und gegenüber Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit unempfindlichen Komplex.

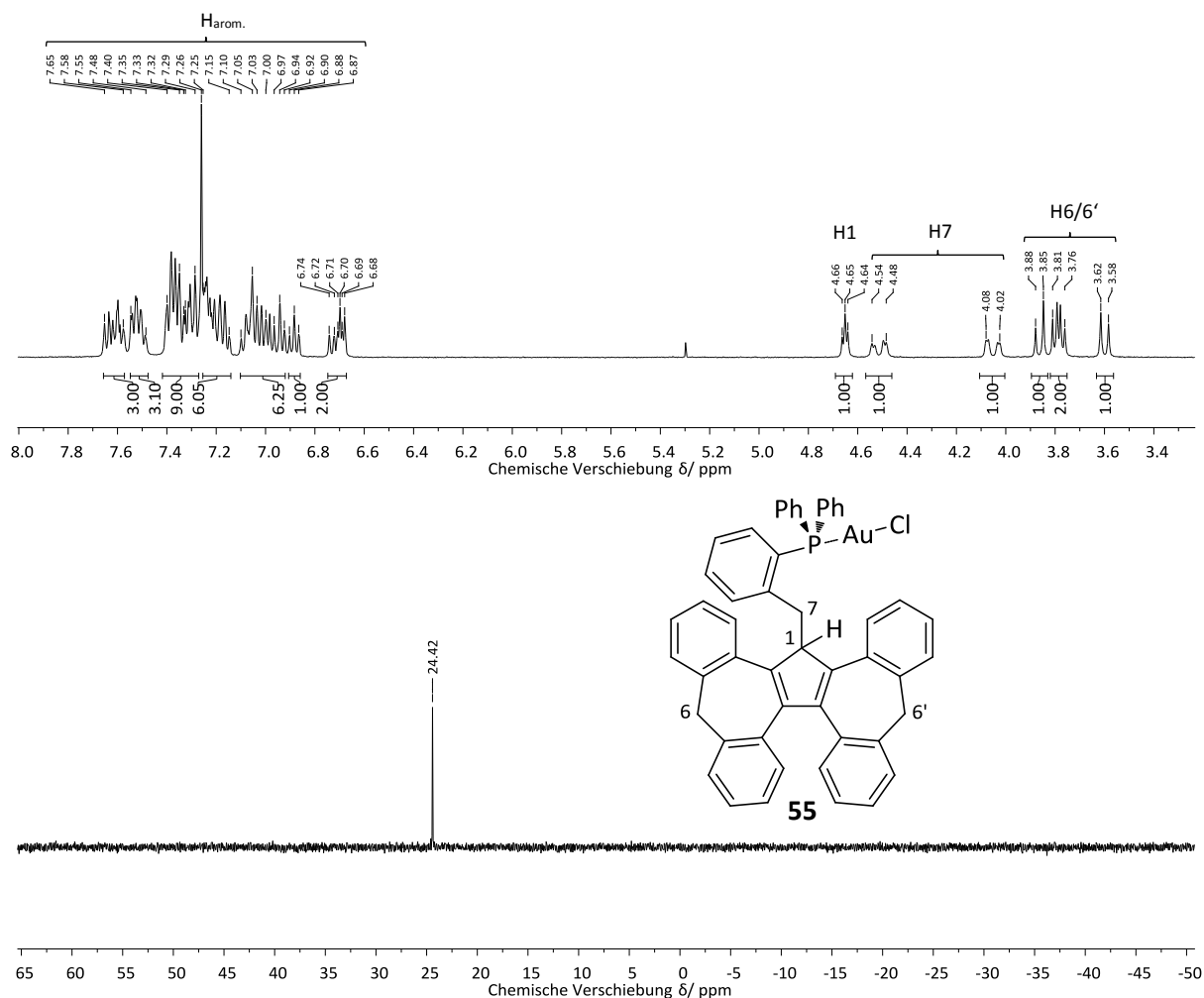


Abbildung 60: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (**55**) in Chloroform- d_1 .

Das im Anschluss an die Synthese erhaltene ^1H -NMR-Spektrum von **55** in Abbildung 60 zeigt neben den Signalen der insgesamt 30 aromatischen Protonen zwischen 6.75 und 7.77 ppm auch die Signale der sieben aliphatischen Protonen im Bereich von 3.60 und 4.65 ppm. Die Signale der diastereotopen Methylenprotonen an den beiden benzannelierten Flügeln können an Hand der geminalen Kopplungen von ca. 12.5 Hz den vier, sich teils überlagernden, Dubletts zwischen 3.60 und 3.85 ppm eindeutig zugeordnet werden. Die beiden darauffolgenden Dubletts von Dublett bei 4.05 und 4.51 ppm mit geminalen Kopplungen von ca. 18.5 Hz gehören zu den Signalen der Methylenprotonen an Position 7. Das Aufspaltungsmuster der beiden diastereotopen Protonen resultiert aus der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum geminalen Nachbaratom sowie der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum vicinalen Proton an Position 1. Im Vergleich zum freien Liganden **43** ist bei **55** keine $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung dieser Protonen zum entfernten ^{31}P -Kern zu beobachten. Das verbliebene Triplet bei 4.65 ppm kann dem Proton an Position 1 zugeordnet werden. Das im Vergleich zum freien Liganden **43** um 39 ppm zu tieferem Feld verschobene ^{31}P -NMR-Signal von

55 belegt die Koordination des Gold(I)zentrums an die Phosphaneinheit des Liganden. Neben den diskutierten ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die durchgeführte Elementaranalyse die erfolgreiche Komplexbildung von **43** mit $[(\text{THT})\text{AuCl}]$ (Kap. 5.4.13).

Von Komplex **55** wurden zusätzlich röntgenstrukturaugliche Einkristalle durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung der Verbindung erhalten. Der Komplex kristallisierte in farblosen prismatischen Einkristallen der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Äquivalent Toluol und zwei Einheiten pro Elementarzelle.

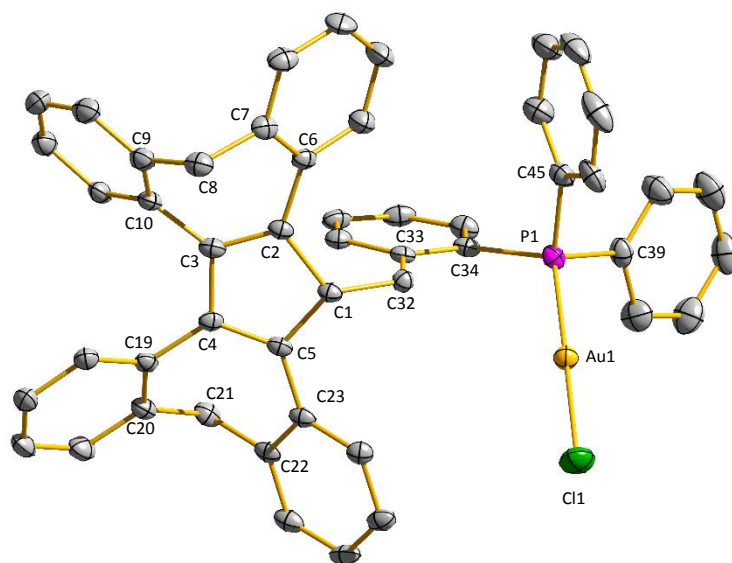


Abbildung 61: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)\{\text{AuCl}\}]$ (**55**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.515(5), C1-C2 1.516(5), C2-C3 1.356(6), C3-C4 1.486(5), C4-C5 1.369(6), Au1-P1 2.2427(10), Au1-Cl1 2.2865(10), C34-P1 1.826(4), C39-P1 1.819(4), C45-P1 1.819(4), C5-C1-C2 102.6(3), C3-C2-C1 109.8(3), C2-C3-C4 109.0(3), C5-C4-C3 108.7(3), C4-C5-C1 109.5(3), P1-Au1-Cl1 179.42(4), C3-C2-C6-C7 42.61, C4-C5-C23-C22 36.71, C2-C3-C10-C9 -45.98, C5-C4-C19-C20 -42.35.

Die erhaltene Kristallstruktur von **55** zeigt die für Gold(I) typische lineare Koordinationsgeometrie der P1-Au1-Cl1-Bindung mit einem Winkel von 179.42° und einem relativ kurzen P1-Au1-Abstand von 2.243 \AA , der den stark kovalenten Charakter dieser Bindung widerspiegelt. Die erhaltenen P1-Au1- und P1-Cl1-Abstände liegen in der gleichen Größenordnung wie die Bindungslängen in Chloro-(triphenylphosphan)gold(I) oder vergleichbaren Komplexen aus unserem Arbeitskreis.^[97,152,154] Im Gegensatz zu vielen anderen Gold(I)komplexen wird das Phänomen der Aurophilizität, also der $d^{10}\text{-}d^{10}$ -

Wechselwirkung zwischen den Gold(I)atomen benachbarter Moleküle sowie π -Interaktionen des elektrophilen Gold(I)atoms mit den umgebenden aromatischen Ringen in Komplex **55** nicht beobachtet.^[6,151,155] Der eingeführte Phosphansubstituent nimmt in **55** eine fast orthogonale Stellung zum zentralen Fünfring des Cp^C-Rückgrates ein, wodurch die sterische Wechselwirkung minimiert wird. Die Verdrillung des Ligandenrückgrates in **55** ist vergleichbar mit anderen Cp^C-Derivaten, jedoch ist der C3-C2-C6-C7-Diederwinkel der rechts nach oben zeigenden Phenyleneinheit durch die π -Wechselwirkung mit der C45-Phenylgruppe am P1-Atom mit 42.61 ° deutlich erhöht.

3.5.5 Darstellung von [Cp^C(BzPPh₂)₂{AuCl}]₂ (**56**)

Die Komplexierung des zweizähligen Phosphanliganden **45** mit [(THT)AuCl] wurde unter denselben Bedingungen, jedoch mit der doppelten Menge an eingesetzter Gold(I)-Vorstufe, wie die Synthese von **55** durchgeführt.

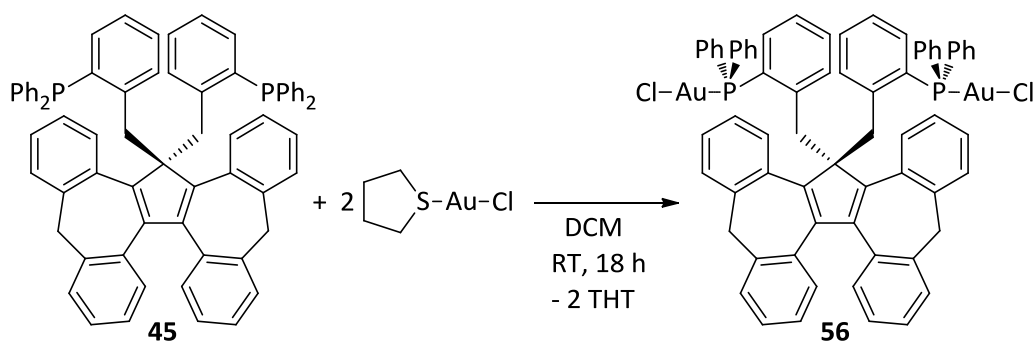


Abbildung 62: Komplexierung von **45** mit [(THT)AuCl] zu [Cp^C(BzPPh₂)₂{AuCl}]₂ (**56**).

Der entsprechende Gold(I)komplex **56** fiel während der Umsetzung von **45** mit [(THT)AuCl] als farbloser Feststoff aus der Reaktionslösung aus und wurde durch Filtration mit einer Ausbeute von 83 % isoliert. Im Vergleich zu **55** handelt es sich bei Komplex **56** um eine, in allen gängigen Lösungsmitteln, schwer lösliche Verbindung die genau wie **55** nicht besonders empfindlich gegenüber Sauerstoff, Licht und Feuchtigkeit ist. Die C₂-Symmetrie der Verbindung zeigt sich analog zum Palladium(II)komplex **54** im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum durch den Erhalt des halben Signalsatzes sowie im ³¹P-NMR-Spektrum durch das Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 24.94 ppm (Abb. 63). Die Tieffeldverschiebung der Phosphorsignale resultiert aus der Koordination der beiden Phosphoratome an die Gold(I)zentren und ist vergleichbar mit dem ³¹P-NMR-Signal von Komplex **55**. Neben den Signalen der 44 nicht zuzuordnenden aromatischen Protonen zwischen 6.60 und 7.61 ppm sind im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum von **56** die beiden Dubletts der Methylenprotonen an Position 6 mit geminalen Kopplungen von 12.5 Hz bei 2.89 und 3.51 ppm sowie die beiden in Richtung Tieffeld

verschobenen Dubletts der vier Protonen an Position 7 mit einer geminalen Kopplung von 17.5 Hz bei 3.65 und 3.51 ppm zu identifizieren. Im Gegensatz zu **55** konnte von Komplex **56** kein ^{13}C -NMR-Spektrum auf Grund der schlechten Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Die durchgeführte Elementaranalyse bestätigte jedoch die Reinheit der isolierten Verbindung (Kap. 5.4.14).

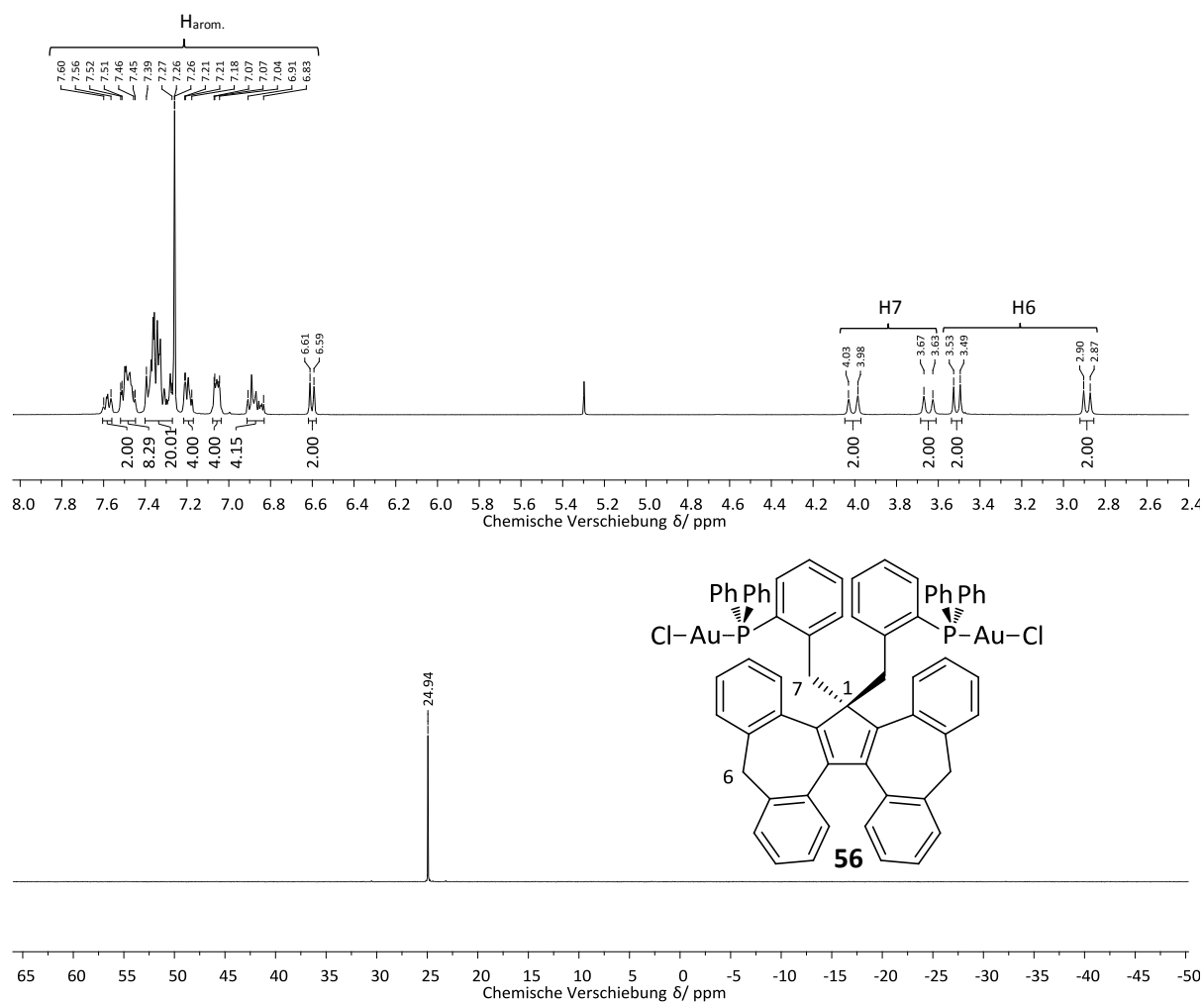


Abbildung 63: ^1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (**56**) in Chloroform- d_1 .

Analog zu **55** gelang der Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Einkristalle durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine verdünnte Toluollösung des Komplexes. **56** kristallisierte in farblosen prismatischen Einkristallen der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Abb. 64). Die Kristallstruktur bestätigt die lineare Koordinationsgeometrie der beiden P-Au-Cl-Einheiten mit Winkeln von 171.50 und 173.54 °. Beide P-Au-Cl-Einheiten zeigen in die entgegengesetzte Richtung, womit eine Gold-Gold-Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren ausgeschlossen wird. Ebenfalls die Interaktion mit Gold(I)atomen anderer Moleküle oder die elektrophile π -Wechselwirkung mit benachbarten

aromatischen Ringen des Ligandenrückgrates sind an Hand der erhaltenen Kristallstruktur von **56** ebenfalls nicht erkennbar. Die P-Au-, Au-Cl- und C-P-Bindungslängen von **56** sind vergleichbar mit den Werten von **55**, Chloro(triphenylphosphan)gold(I) oder strukturverwandten Komplexen aus unserem Arbeitskreis.^[97,152,154] Die am C1-Atom eingeführten Phosphansubstituenten nehmen auf Grund der Minimierung der sterischen Abstoßung zwischen den beiden Flügeln von Cp^C eine fast orthogonale Stellung zur zentralen Cyclopentadieneinheit ein. Im Vergleich zu den, ebenfalls ausgehend von **45**, synthetisierten chloridverbrückten bimetallichen Palladium(II)- und Rhodium(I)komplexen **52** und **54** ist die Verdrillung der beiden benzannelierten Flügel des Cp^C-Grundgerüsts in **56** durch die fehlende Halogenverbrückung deutlich geringer.

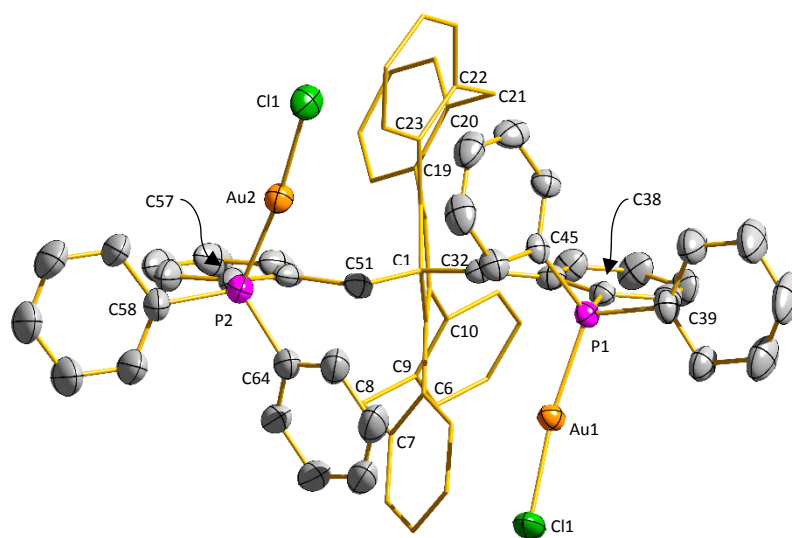


Abbildung 64: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{AuCl}\}_2]$ (**56**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.530(5), C1-C2 1.532(5), C2-C3 1.358(6), C3-C4 1.467(6), C4-C5 1.367(6), P1-Au1 2.2353(9), P2-Au2 2.2294(11), Cl1-Au1 2.2879(10), Cl2-Au2 2.2807(11), C38-P1 1.822(4), C39-P1 1.825(4), C45-P1 1.808(4), C57-P2 1.819(5), C58-P2 1.816(5), C64-P2 1.804(5), P1-Au1-Cl1 171.50(4), P2-Au2-Cl2 173.54(4), C3-C2-C6-C7 -33.51, C4-C5-C23-C22 -34.82, C2-C3-C10-C9 49.88, C5-C4-C19-C20 47.48.

3.5.6 Zyklusisomerisierung von *N*-(Prop-2-yn-1-yl)benzamid (**S5**)

In Anlehnung an Hashmi und Weyrauch *et al.* wurden die im vorherigen Kapitel diskutierten Gold(I)komplexe **55** und **56** auf ihre katalytische Aktivität in der Zyklusisomerisierung von *N*-(Prop-2-yn-1-yl)benzamid (**S5**) zu 4,5-Dihydro-5-methylen-2-phenyloxazol (**P5**) getestet (Abb. 66).^[156–158] Die Isomerisierung von **S5** zu **P5** wird bei dieser Katalyse mit der elektrophilen Aktivierung der terminalen Dreifachbindung durch das lewissaure Gold(I)zentrum eingeleitet. Im Gegensatz zu Kupfer(I) und Silber(I), die häufig drei- und vierfach koordinierte Komplexe bilden, bevorzugt Gold(I) auf Grund relativistischer Effekte fast ausschließlich eine lineare zweifachkoordinierte Geometrie. Dies hat zu Folge, dass zunächst die Abstraktion eines Liganden der eingesetzten neutralen Gold(I)spezies [LAuCl] (L = Ligand) erfolgen muss, um eine für die Katalyse aktive kationische Gold(I)spezies [LAu]⁺ zu erhalten. Zu diesem Zweck werden Gold(I)komplexe [LAuCl] mit Silber(I)salzen AgY zu den entsprechenden Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen Y⁻ wie SbF₆⁻, PF₆⁻ oder BF₄⁻ umgesetzt. Die Bildung der katalytisch aktiven Spezies erfolgt meistens *in situ*, da Verbindungen der Form [LAu]⁺Y⁻ in den meisten Fällen nicht stabil sind.

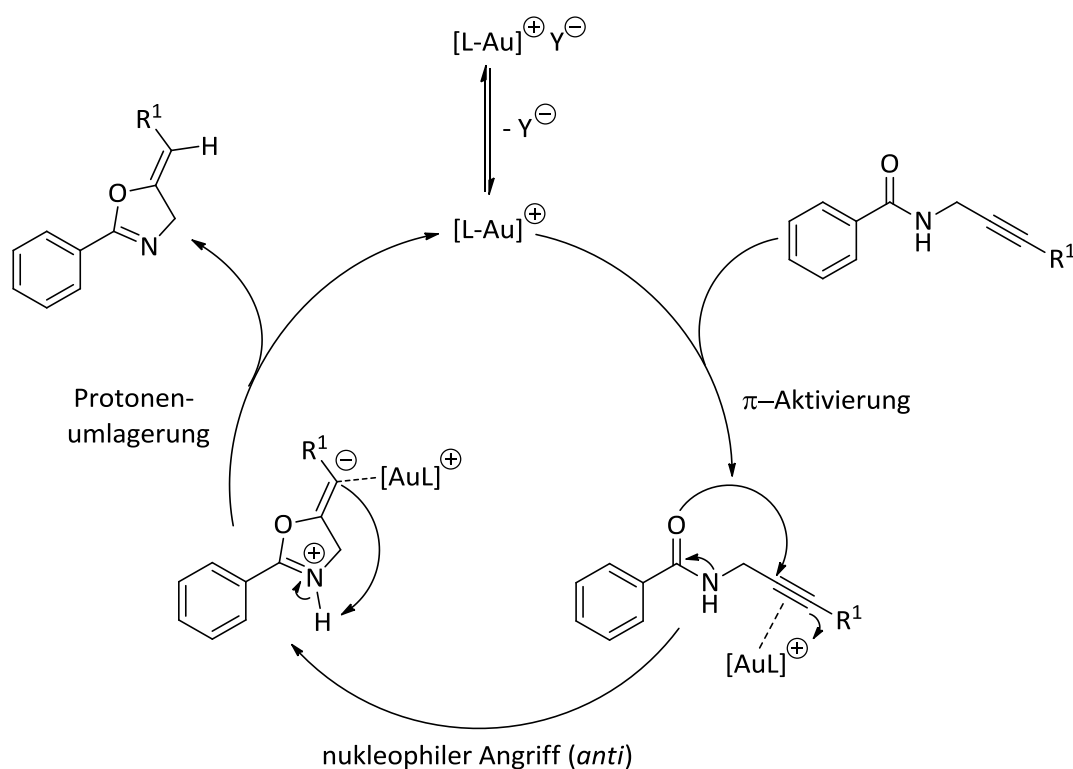


Abbildung 65: Katalysezyklus der Zyklusisomerisierung von Propargylamiden zu den entsprechenden Oxazolen nach Hashmi und Weyrauch *et al.*^[156,157]

Auf Grund der relativistischen Kontraktion der äußeren s- und p-Orbitale des Gold(I)atoms besitzen diese Intermediate ein energetisch tief liegendes und unbesetztes Molekülorbital (LUMO), wodurch

sie mit dem ungesättigten Substrat nach einem assoziativen Mechanismus in den katalytischen Zyklus eintreten. Die Eigenschaften und die Selektivitäten der eingesetzten Gold(I)katalysatoren lassen sich sterisch wie elektronisch leicht durch Veränderungen im Ligandenrückgrad modifizieren. Beispielsweise sind Gold(I)komplexe mit schwach donierende Phosphanen wesentlich elektrophiler als solche die beispielsweise *N*-heterocyclische Carbene als Liganden enthalten. Der Einsatz von chiralen Liganden hat ebenso zu einer Reihe an effizienten asymmetrischen Umwandlungen ausgehend von Gold(I)komplexen geführt.^[147,149,151] In Abbildung 65 ist der von Hashmi und Weyrauch *et al.* entwickelte Mechanismus der Zyklusomerisierung von Propargylamiden zu den entsprechenden Oxazolen dargestellt. Die elektrophile Wechselwirkungen der katalytisch aktiven Spezies [LAu]⁺ mit dem eingesetzten Substrat führt zu einer Aktivierung der Dreifachbindung, womit der nukleophile Angriff des Sauerstoffatoms auf das positiv polarisierte Kohlenstoffatom der Dreifachbindung initiiert wird. Mit Hilfe von Isotopenmarkierung fanden Hashmi und Weyrauch *et al.* heraus, dass der Angriff des Sauerstoffnukleophils bei dieser Reaktion stereoselektiv in *anti*-Position zur koordinierenden Gold(I)spezies [LAu]⁺ auf der Rückseite der Dreifachbindung erfolgt. Den Abschluss der Katalyse und die damit verbundene Oxazolbildung bildet eine, an die Ringschlussreaktion unmittelbar folgende, Protonenumlagerung.^[156]

Für einen Test der katalytischen Aktivität von **55** und **56** wurden jeweils 2 mol% des jeweiligen Komplexes mit **S5** in 3 mL Chloroform bei 40 °C umgesetzt. Die Bildung der katalytisch aktiven Spezies [LAu]⁺Y⁻ erfolgte bei allen Katalysen *in situ* durch die Zugabe von 5 mol% Silber(I)hexafluorophosphat (AgPF₆).

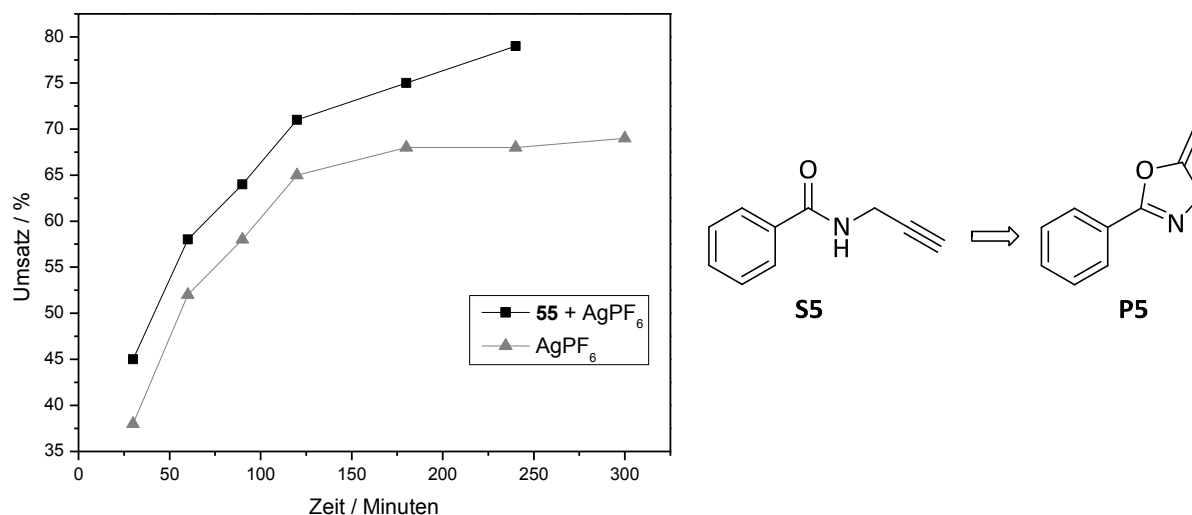


Abbildung 66: Erreichte Umsätze der Zyklusomerisierung von **S5** zu **P5** beim Einsatz von 2 mol% **55** und 5 mol% AgPF₆ (schwarz), sowie Umsätze der Blindprobe mit ausschließlich 5 mol% AgPF₆. Reaktionstemperatur: 40 °C, Lösungsmittel: Chloroform (3 mL).

Der ausgehend vom zweizähnigen Phosphanliganden **45** synthetisierte bimetallische Gold(I)komplex **56** zeigte sehr schnell, dass er auf Grund der kaum vorhandenen katalytischen Aktivität nicht als Katalysator verwendet werden sollte. Die geringe Aktivität von **56** kann auf die schlechte Löslichkeit dieser Verbindung in allen gängigen organischen Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu **56** wurde durch den Einsatz von **55** und 5 mol% AgPF₆ nach vier Stunden ein Umsatz von fast 80 % erreicht (Abb. 66). Auffallend ist jedoch der direkte Vergleich dieser Katalyse mit den Umsätzen der Blindprobe von 5 mol% AgPF₆, bei der eine signifikante Aktivität des eingesetzten Silber(I)salzes festgestellt wurde. Die katalytische Aktivität des eingesetzten Silber(I)salzes kann auf die elektronische Ähnlichkeit von Silber(I) zu Gold(I) zurückgeführt werden und wurde bereits in analogen Zyklisierungsreaktionen von Propargylamiden zu Oxazolen beobachtet.^[159,160] Aufgrund der signifikanten katalytischen Aktivität von AgPF₆ und der einhergehenden Problematik beim Einsatz der Verbindung zur Generierung einer katalytisch aktiven Spezies [LAu]⁺Y⁻, wurde in einem weiteren Ansatz auf Kalium(I)hexafluorophosphat (KPF₆) als Additiv zurückgegriffen. Die Eignung des Kalium(I)salzes bestätigte sich durch die Durchführung einer Blindprobe mit 5 mol% KPF₆, bei der keinerlei katalytische Aktivität in Bezug auf die Zyklisierung von **S5** zu **P5** beobachtet wurde. Beim anschließenden Einsatz von 5 mol% KPF₆ als Additiv in der Katalyse von **55** wurde entgegen aller Hoffnungen kein Umsatz von **S5** beobachtet. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass kein Ligandenaustausch von Chlorid gegen Hexafluorophosphat während der katalytischen Umsetzung stattgefunden hat. Dieser Sachverhalt könnte neben der betragsmäßig geringeren Gitterenergie auch auf die bessere Löslichkeit von Kalium(I)chlorid in Chloroform im Vergleich zu Silber(I)chlorid zurückgeführt werden, womit der zur Aktivierung von **55** nötigen Anionenaustauschreaktion unter Umständen die notwendige Triebkraft fehlt.

3.5.7 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{BzPPH}_2)\text{Ti}]$ (**59**)

Übergangsmetallkomplexe mit labilen Liganden wie $[(\eta^5\text{-1})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$, $[(\eta^5\text{-1})\text{RuCl}(\text{COD})]$ und $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ (**46**) gehören zu den vielversprechendsten Kandidaten in der Katalyse, da die Verfügbarkeit einer freien Koordinierungsstelle die Grundvoraussetzung für eine katalytische Umwandlungen am Übergangsmetallzentrum darstellt.^[45,161] Insbesondere die kationischen Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^+$ mit den leicht durch Substratmoleküle zu ersetzenden Acetonitrilliganden eignen sich hervorragend für den katalytischen Einsatz. Die Funktionalisierung dieser Verbindungen mit Hilfe der Einführung eines verbrückenden und schwach koordinierenden Heteroatoms erlaubt die Synthese von sogenannten „constrained geometry catalysts“, deren Stabilität, Aktivität und Selektivität im Vergleich zu unverbrückten Komplexen in der Katalyse deutlich

verbessert ist.^[162] Aus diesem Grund entwickelten Doppiu und Salzer eine Syntheseroute für die Darstellung von chiralen Ruthenium(II)cyclopentadienidkomplexen **58** mit einer am Zentralatom koordinierenden Phosphangruppe und zwei labil gebundenen Acetonitril liganden. Die Darstellung erfolgte ausgehend von unterschiedlichen Cyclopentadienderivaten mit einer chiralen Phosphanseitenkette **57** und $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-}\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})_2]$ in Gegenwart von Lithium(I)carbonat und Kalium(I)hexafluorophosphat in einem Gemisch aus Ethanol und Acetonitril (Abb. 67).^[24,25]

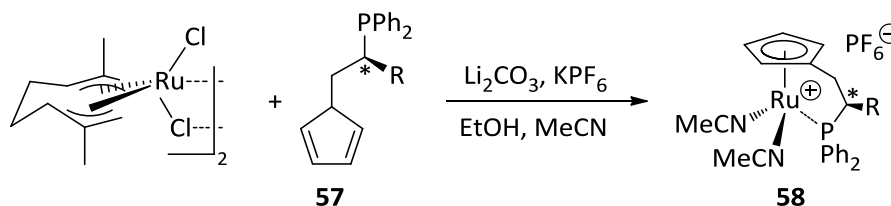


Abbildung 67: Darstellung von phosphanverbrückten und chiralen Ruthenium(II)komplexen **58** nach Doppiu und Salzer.^[24,25]

Ein großer Nachteil dieser Syntheseroute liegt in der Bildung von zahlreichen Nebenprodukten, womit sich die Ausbeute der Zielkomplexe deutlich verringert.^[24,25] Aus diesem Grund sollte ein strukturanaloger Ruthenium(II)-Cp^C-komplex durch die Übertragung des einfach phosphan-funktionalisierten Liganden **43** mit Hilfe des entsprechenden Thallium(I)salzes auf eine geeignete Rutheniumvorstufe erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde **43** mit stöchiometrischen Mengen an Thallium(I)ethanolat in trockenem Benzol unter Lichtausschluss deprotoniert.^[45]

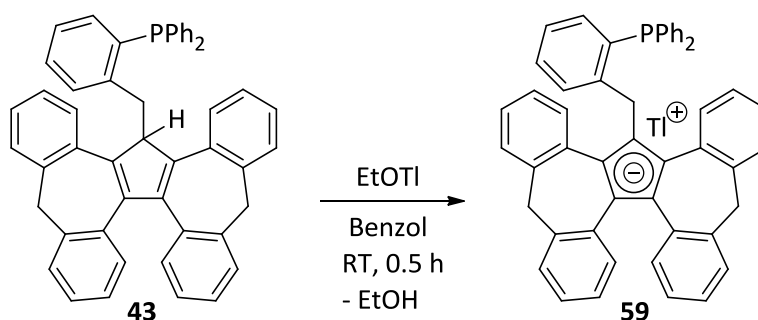


Abbildung 68: Reaktion von **43** mit Tl(I)OEt zu $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)]\text{Tl}$ (**59**).

Im Vergleich zur Reaktionsführung von **18** bei hohen Temperaturen, fiel **59** unmittelbar nach Zusammenführen der beiden Reaktanden aus dem Lösungsmittel aus und wurde anschließend durch Filtration mit einer Ausbeute von 83 % isoliert.^[45] Die Triebkraft der Reaktion resultiert neben dem Gewinn an Aromatizität im zentralen Fünfring des Liganden auch aus dem Ausfallen des Produktes aus dem Reaktionsgemisch. Die direkte Deprotonierung von **43** bei Raumtemperatur verdeutlicht die höhere Acidität des verbliebenen Protons am C1-Kohlenstoffatom auf Grund der Einführung der

elektronenziehenden Phosphaneinheit. Bei Verbindung **59** handelt es sich analog zu **18** um einen hellgelben und an Luft händelbaren Feststoff, dessen Stabilität im Vergleich zum Lithium(I)salz von **43** auch in Lösung deutlich erhöht ist. Die Stabilität kann auf die weniger stark reduzierenden Eigenschaften von **59** durch die Wechselwirkung zwischen der weichen Lewis-Säure Tl^+ und dem weichen anionischen $[Cp^C(BzPPh_2)]^-$ -Fragment zurückgeführt werden.

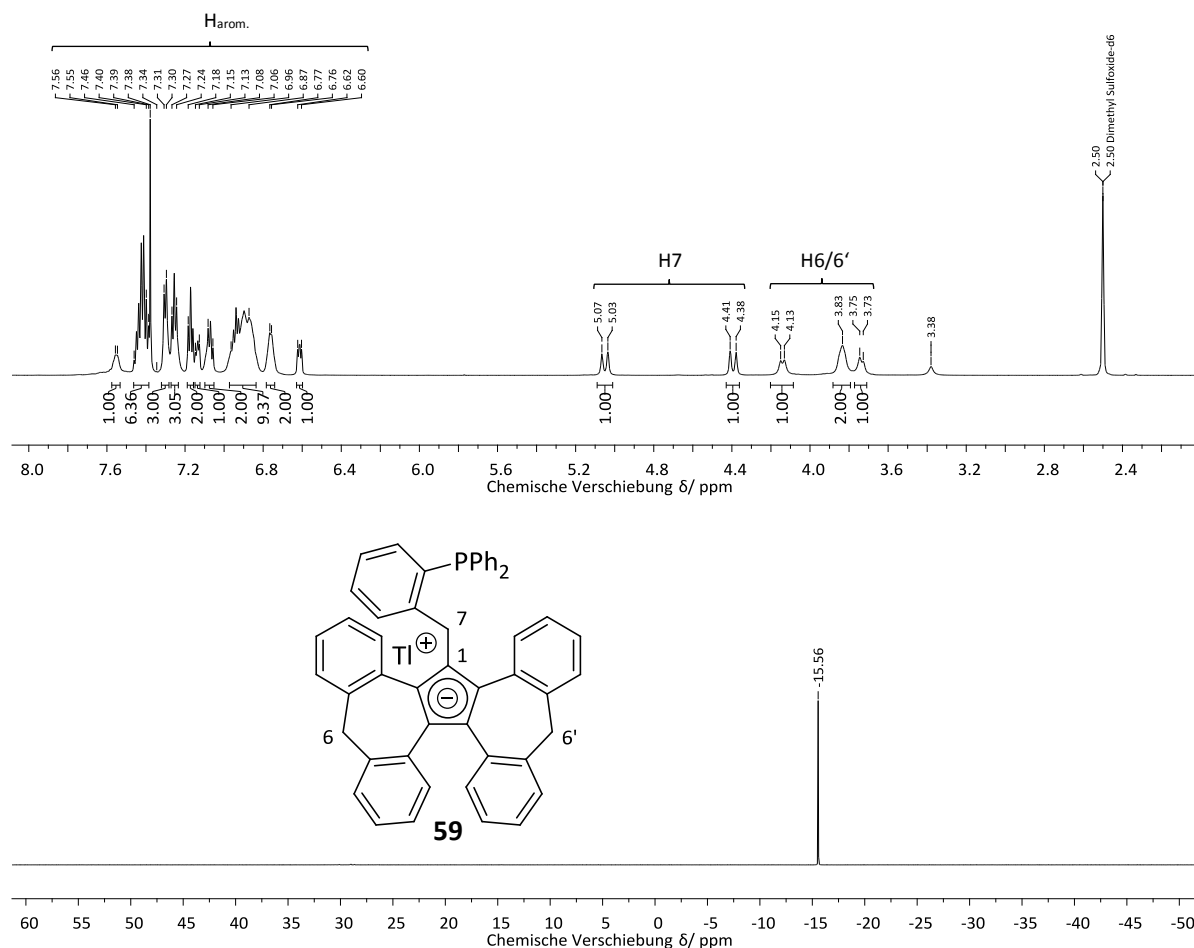


Abbildung 69: 1H -NMR- (oben) und ^{31}P -NMR-Spektrum (unten) von $[Cp^C(BzPPh_2)]Tl$ (**59**) in Dimethylsulfoxid- d_6 .

Die im Anschluss an die Filtration und wiederholtem Waschen mit Benzol erhaltenen 1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren in deuteriertem Dimethylsulfoxid unterscheiden sich deutlich vom protonierten Liganden **43** und bestätigten die erfolgreiche Synthese von **59** (Abb. 69). Im aufgenommenen 1H -NMR-Spektrum sind neben den nicht zuzuordnenden Signalen der insgesamt 30 aromatischen Protonen, die teilweise überlagerten Signale der vier diastereotopen Protonen an den Positionen 6 und 6' sowie die zwei Dubletts der Methylenprotonen an Position 7 mit einer geminalen Kopplung von 18.4 Hz zu identifizieren. Im Vergleich zum freien Liganden **43** sind alle aliphatischen Signale leicht in Richtung Tieffeld verschoben, was neben der η^5 -Koordination des Cyclopentadienidfragmentes an das schwach

elektronenziehende Thallium(I)kation auch auf den Ringstromeffekt des zentralen Hückelaromaten zurückgeführt werden kann. Die teilweise verbreiterten Signale von **59** im aliphatischen und aromatischen Bereich resultieren aus der gehinderten Rotation des Ligandenrückgrates durch die einseitige Koordination an das zentrale Thallium(I)kation. Das im aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum erhaltene Singulett bei -15.56 ppm ist im Vergleich zum Signal des eingesetzten Liganden **43** bei -15.44 ppm nur sehr schwach in Richtung Tieffeld verschoben, womit eine Wechselwirkung zwischen der Phosphangruppe und dem Thallium(I)kation in Dimethylsulfoxid ausgeschlossen werden kann. Neben dem aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte die durchgeführte Elementaranalyse zusätzlich die Reinheit von **59** (Kap. 5.4.16). Die Kristallisation einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung von **59** ergab gelbe nadelförmige Kristalle der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, die anschließend mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

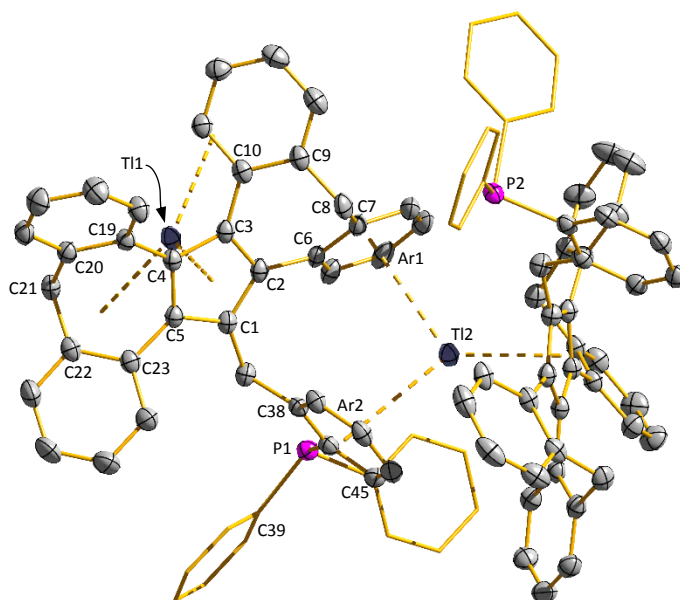


Abbildung 70: Molekülstruktur von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)]\text{Tl}$ (**59**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.418(3), C1-C2 1.419(3), C2-C3 1.433(3), C3-C4 1.428(3), C4-C5 1.431(3), C1-Tl1 2.8405(18), C2-Tl1 2.8137(18), C3-Tl1 2.8799(17), C4-Tl1 2.9341(17), C5-Tl1 2.9342(17), Cp-Tl1 2.613, Ar1-Tl2 3.246, Ar2-Tl2 3.203, C38-P1 1.8453(19), C39-P1 1.8317(19), C45-P1 1.8240(19), C5-C1-C2 108.00(16), C1-C2-C3 108.30(15), C4-C3-C2 107.65(16), C3-C4-C5 107.61(15), C1-C5-C4 108.41(16), C3-C2-C6-C7 41.85, C4-C5-C23-C22 43.99, C2-C3-C10-C9 -42.28, C5-C4-C19-C20 -42.80.

Die erhaltene Kristallstruktur von **59** bestätigt die leicht verzerrte η^5 -Koordination des deprotonierten und damit anionischen Liganden **43** an das Thallium(I)kation. Durch die Delokalisierung der negativen Ladung im zentralen Fünfring des Liganden ist der Unterschied zwischen den einzelnen C-C-

Bindungslängen im Cyclopentadienidring im Vergleich zum protonierten Gold(I)komplex **55** oder dem nicht substituierten Liganden **6** deutlich geringer. Die langen Tl-C-Abstände der einzelnen Kohlenstoffatome C1-C5 von 2.814 bis 2.934 Å sowie der Abstand zwischen dem Cyclopentadienidzentroiden und dem Thallium(I)atom von 2.613 Å deuten analog zum Thallium(I)salz **18** auf den stark ionischen Charakter der erhaltenen Verbindung hin, was durch die Löslichkeit dieser beiden Salze in ausschließlich polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und Tetrahydrofuran bestätigt wird.^[45] Die leichten Unterschiede zwischen den Tl-C-Bindungslängen in **59** resultieren aus den sterisch dirigierenden Eigenschaften von Cp^C. Des Weiteren verhindert das sterisch anspruchsvolle Ligandenrückgrat von **59** die, für viele Thallium(I)cyclopentadienidsalze charakteristischen, Tl-Tl- oder auch Cp-Tl-Cp-Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle im festen Zustand.^[45,163] Auffallend bei **59** sind die ausgeprägten Kation- π -Wechselwirkungen der Tl⁺-Zentren mit den Aromaten benachbarter Moleküle über eine Länge von 3.206 bis 3.246 Å. Dabei findet neben der Koordination der einzelnen Tl⁺-Zentren an jeweils eine der beiden vorderen Phenyleneinheiten von Cp^C (Ar1-Tl2) auch die Wechselwirkung mit der verbrückenden Phenyleneinheit des am C1-Kohlenstoffatom eingeführten Phosphansubstituenten (Ar2-Tl2) statt. Im Vergleich zu **18** sind die Thallium(I)-Aren-Abstände etwas kürzer, was auf die Koordination der Tl⁺-Atome an ausschließlich eine der insgesamt vier Phenyleneinheiten des Cp^C-Rückgrates und der damit verbundenen Verringerung der sterischen Abstoßung zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zur dimeren Anordnung von **18** führt die π -Wechselwirkung in **59** zu einer polymeren verbrückenden Anordnung der einzelnen Moleküle im Festkörper.^[45] Die Kation- π -Wechselwirkungen von schweren Hauptgruppenelementen mit niedrigen Oxidationszahlen wurde bereits 1985 von Schmidbaur *et al.* beobachtet und an Hand der HOMO-/LUMO-Symmetrie der untereinander wechselwirkenden Arene mit den einzelnen Metallkationen erklärt.^[164] In Übereinstimmung mit dem, im Vergleich zum freien Liganden **43**, erhaltenen Singulett des ³¹P-Kerns bei fast identischer chemischen Verschiebung ist an Hand der erhaltenen Kristallstruktur von **59** keine Interaktion des Phosphoratoms P1 mit einem Thallium(I)kation zu erkennen. Die polymere Anordnung von **59** im Festkörper und die damit verbundenen sterischen Interaktionen der einzelnen Moleküle untereinander führen im Vergleich zum Gold(I)komplex **18**, der ebenfalls ausgehend vom einzähnigen Phosphanliganden **43** synthetisiert wurde, zu einer Zunahme der Verdrillung der Phenyleneinheiten im Cp^C-Rückgrat. Als Folge liegen die Diederwinkel und die damit verbundene Deformation der vorderen Phenyleneinheiten mit 41.85 und 43.99 ° untypischerweise sogar in der gleichen Größenregion wie die hinteren und näher zueinander stehenden aromatischen Ringe mit 42.28 und 42.80 °.

3.5.8 Darstellung von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{BzPPh}_2)\{\text{Ru}(\text{NCMe})_2\}]\text{PF}_6$ (**61**)

Im zweiten Schritt der Synthese eines, zu Doppiu und Salzer strukturanalogen, Ruthenium(II)- Cp^c -komplexes mit einer am Zentralatom koordinierenden Phosphangruppe, musste das zuvor isolierte Thallium(I)salz **59** mit einer geeigneten Rutheniumvorstufe umgesetzt werden. Im Gegensatz zu Doppiu und Salzer konnte auf Grund der Verwendung des bereits deprotonierten Phosphanliganden **43** auf die reduzierende Ruthenium(IV)vorstufe $[\text{RuCl}(\mu\text{-Cl})(\eta^3:\eta^3\text{-C}_{10}\text{H}_{16})]_2$ und dem damit verbundenen Einsatz einer Base als Chlorwasserstoffakzeptor sowie eines Alkohols als Lösungsmittel verzichtet werden.^[24,25,165] Die Umsetzung dieser Ruthenium(IV)vorstufe mit dem Thallium(I)salz **18** wurde bereits in vorherigen Arbeiten getestet und führte immer zur Bildung von zahlreichen und nicht voneinander trennbaren Nebenprodukten.^[12] Aus diesem Grund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die, in unserem Arbeitskreis bewährt eingesetzte und an Luft gut händelbare, Ruthenium(II)vorstufe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ für die Umsetzung mit **59** zurückgegriffen.

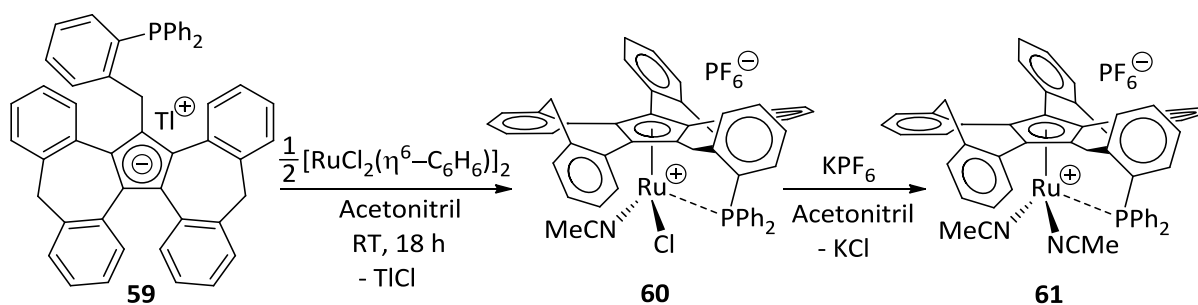


Abbildung 71: Reaktion von **59** mit einem halben Äquivalent an $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und KPF_6 zu $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{BzPPh}_2)\{\text{Ru}(\text{NCMe})_2\}]\text{PF}_6$ (**61**).

Die Reaktion von **59** mit einem halben Äquivalent an $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ wurde bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss in Acetonitril sowie mit stöchiometrischen Mengen an KPF_6 durchgeführt. Bei dieser Reaktion koordiniert der deprotonierte Chelatligand **43** im ersten Schritt zweizählig unter der Freisetzung von Thallium(I)chlorid an ein Ruthenium(II)zentrum. Die Bildung des Chelatkomplexes sowie das Ausfallen des, in Acetonitril schwer löslichen, Thallium(I)chlorides bewirken eine Gleichgewichtsverschiebung der Reaktion in Richtung des Intermediates **60**. Das gebildete und in der vorliegenden Arbeit nicht isolierte Zwischenprodukt **60** reagiert im Anschluss analog zu der von Doppiu und Salzer entwickelten Syntheseroute mit dem eingesetzten Kalium(I)salz unter Abspaltung des Chloridliganden in einer Metathesereaktion zum kationischen Chelatkomplex **61**.^[24] Die freiwerdenden Koordinationsstellen des ungesättigten Zentralatoms werden bei dieser Reaktion durch die gut koordinierenden Lösungmittelmoleküle Acetonitril besetzt. Auch im zweiten Schritt dieser Syntheseroute liegt die Triebkraft der Reaktion im Ausfallen des, in Acetonitril schwer löslichen, Kalium(I)chlorides. Während der Reaktion von **59** mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und KPF_6 wurde eine

Farbänderung des Reaktionsgemisches von hellgelb zu orange sowie das Ausfallen eines farblosen Feststoffes in großen Mengen beobachtet. Nach Filtration der Suspension und der im Anschluss durchgeführten Fällung des eingengten Filtrates mit Diethylether wurde der Zielkomplex als orangefarbener Feststoff erhalten. Bei **61** handelt es sich um einen an Luft händelbaren 18 Valenzelektronenkomplex, der jedoch in Lösung sehr leicht unter Austausch der labilen Acetonitrilliganden reagiert.

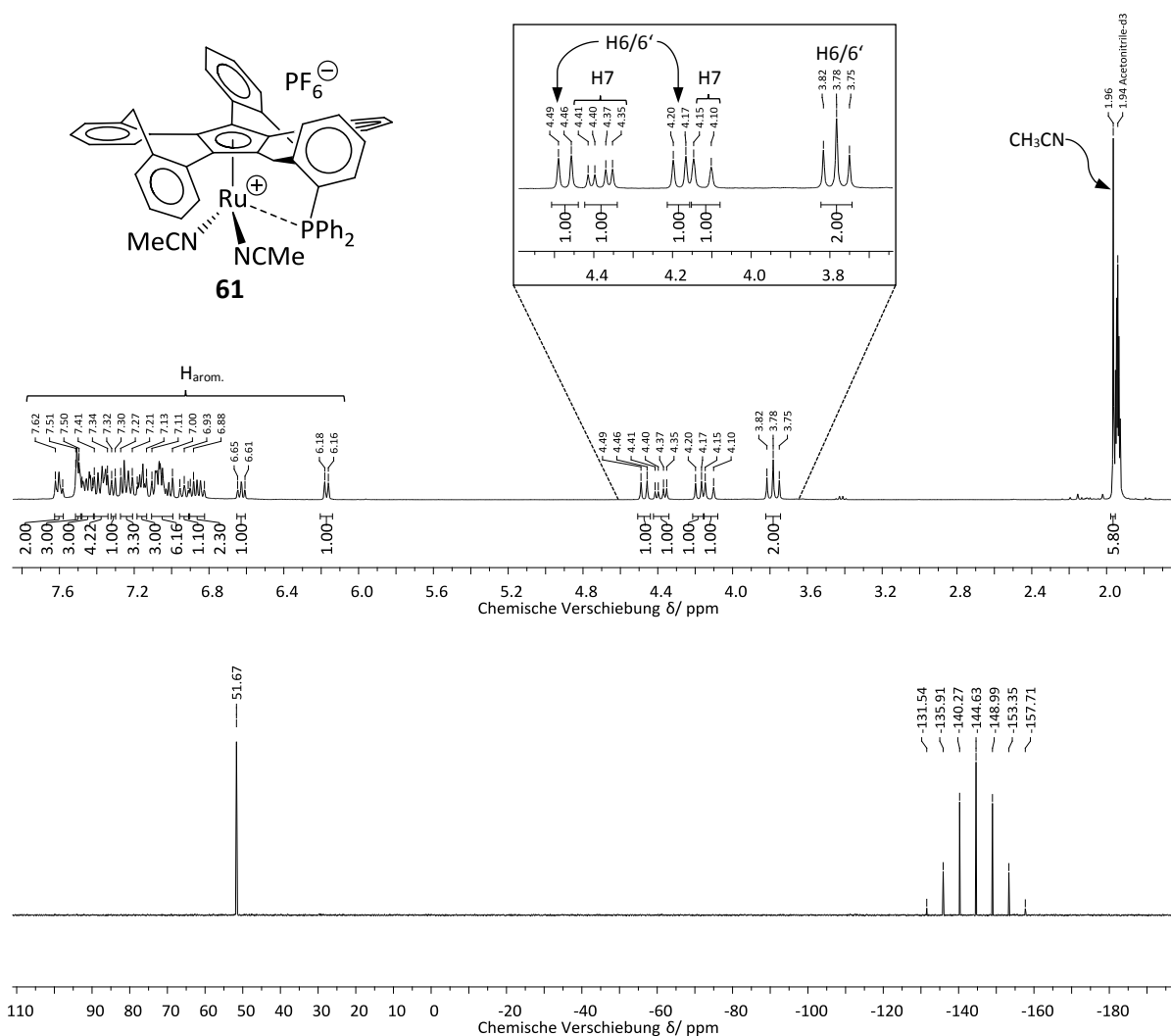


Abbildung 72: $^1\text{H-NMR}$ - (oben) und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (unten) von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{BzPPh}_2\text{Ru}(\text{NCMe})_2)]\text{PF}_6$ (**61**) in Acetonitril- d_3 .

Im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 72 ist bei 1.96 ppm zunächst das Singulett der beiden am Zentralatom koordinierenden Acetonitrilliganden zu identifizieren. Im Gegensatz zu den von Doppiu und Salzer sowie von Kataoka *et al.* synthetisierten fünf- und sechsgliedrigen Chelatkomplexen wird bei **61** keine J_{HP} -Kopplung der koordinierenden Acetonitrilliganden mit dem Phosphoratom beobachtet.^[24,166] Als nächstes folgen im Verschiebungsbereich zwischen 3.78 bis

4.47 ppm die Signale der insgesamt sechs aliphatischen, diastereotopen Protonen der drei Methyleinheiten. Die teils überlagernden Dubletts der Protonen an Position 6 und 6' können auf Grund der geminalen Kopplungen von ca. 13 Hz eindeutig den Signalen bei 3.78, 4.18 und 4.47 ppm zugeordnet werden. Im Vergleich dazu koppeln die Protonen der verbrückenden Methyleinheit an Position 7 bei 4.12 und 4.38 ppm über eine geminale Kopplung von ca. 18.0 Hz, wobei das Signal eines der beiden Protonen zu einem Dublett vom Dublett aufspaltet. Das Aufspaltungsmuster dieses Protons resultiert analog zu **43** aus der $^2J_{\text{HH}}$ -Kopplung zum geminalen Nachbaratom sowie einer $^4J_{\text{HP}}$ -Kopplung zum entfernten ^{31}P -Kern. Die ^1H - ^{31}P -Kopplungskonstante von 6.8 Hz ist in **61** etwas größer als im freien Liganden **43**, was auf die Koordination des ^{31}P -Kerns an das Zentralatom und der damit verbundenen Bildung des sechsgliedrigen Chelatringes erklärt werden kann. Im Vergleich zum freien Liganden **43** oder zum Thallium(I)salz **59** sind die Signale aller aliphatischen Protonen in **61** trotz der Koordination an das elektropositive Ruthenium(II)zentrum nicht unwesentlich in Richtung Tieffeld verschoben. Dies kann auf die starke π -Rückbindung der besetzten d-Orbitale des Ruthenium(II)atoms in die unbesetzten π^* -Akzeptor-Orbitale des koordinierenden Cyclopentadienidliganden zurückgeführt werden. Als letzte Signale folgen die Resonanzen aller nicht zuzuordnenden 30 aromatischen Protonen im Bereich zwischen 6.17 bis 7.63 ppm. Im aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum ist eindeutig die Koordination des Phosphoratoms an das Ruthenium(II)zentrum durch den Signalshift von -15.44 ppm (**43**) über -15.56 ppm (**59**) auf 51.67 ppm zu erkennen. Die feste Koordination des Phosphoratoms an das Metallzentrum bestätigt sich durch das Auffinden eines ^{31}P -Signales und stimmt mit den von Doppiu und Salzer sowie von Kataoka *et al.* gemachten Beobachtungen in vergleichbaren heterobidentaten Cyclopentadienidkomplexen überein. Im Vergleich zu den von Doppiu und Salzer synthetisierten Komplexen ist das ^{31}P -Signal in **61** etwas stärker in Richtung Hochfeld verschoben, was auf das elektronenreiche und damit abschirmende Ligandenrückgrat von **43** mit seiner Vielzahl an aromatischen Ringen zurückgeführt werden kann.^[24,94] Neben den diskutierten ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigte das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die durchgeführte Elementaranalyse die Reinheit von **61** (Kap. 5.4.17).

Die erfolgreiche Synthese von **61** wurde zusätzlich durch die Aufnahme von ESI-Massenspektren belegt. Ein Vergleich der gemessenen mit den simulierten m/z-Verhältnissen ist in Abbildung 73 dargestellt. Das Signal bei einem m/z-Verhältnis von 810 kann dem Komplex nach Abspaltung eines der beiden koordinierenden Acetonitrilliganden zugeordnet werden. Das Spektrum lässt jedoch einen Molekülpeak mit zwei, am Zentralatom koordinierenden, Acetonitrilmolekülen bei einem m/z-Verhältnis von 851 vermissen, was auf die labile Koordination dieser beiden Liganden zurückgeführt werden kann. Das zweite Hauptsignal mit einem m/z-Verhältnis von 769 lässt sich dagegen dem kationischen Fragment von **61** nach Abspaltung des verbliebenen Acetonitrilliganden zuordnen. Eine

fortsetzende Fragmentierung führt zum Zerfall des Moleküls, bei dem zunächst die beiden am Phosphoratom bindenden Phenylringe (m/z -Verhältnis: 692 und 615) und anschließend die gesamte Phosphaneinheit abgespalten wird (m/z -Verhältnis: 584).

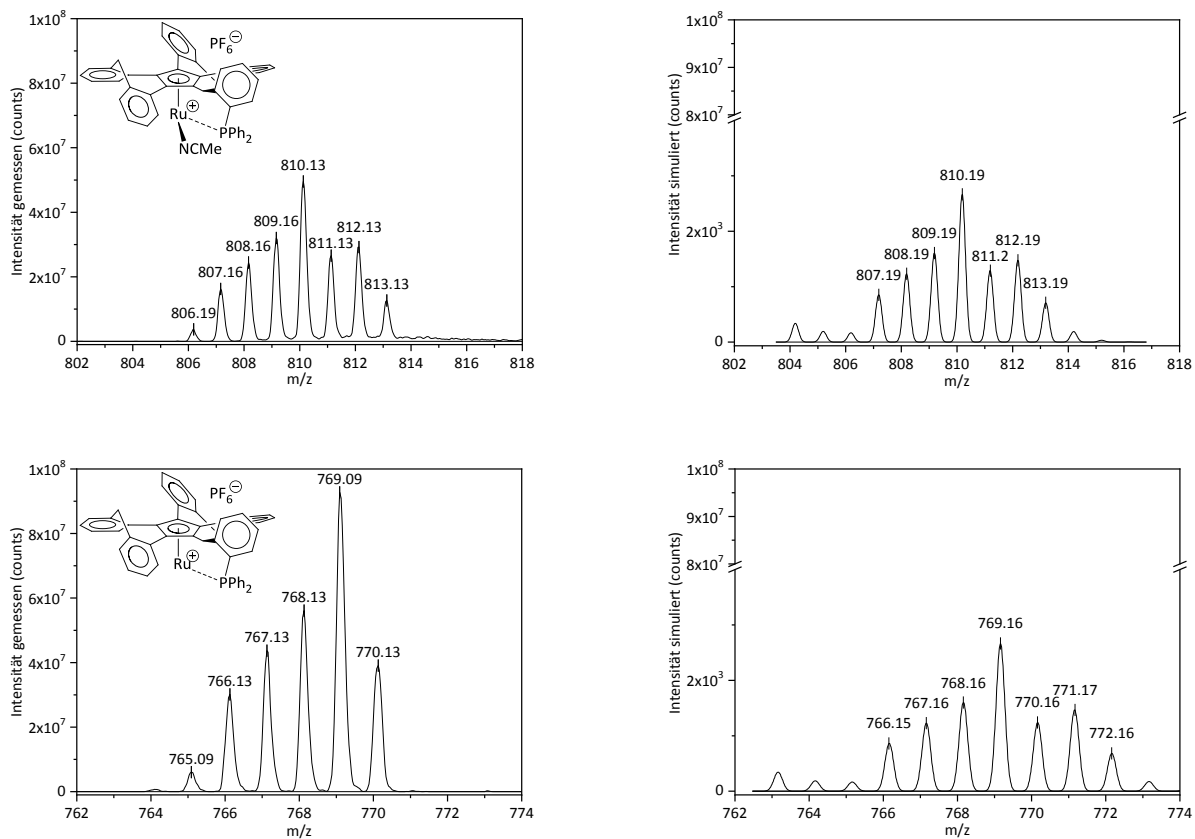


Abbildung 73: Ausschnitt des in Acetonitril gemessenen ESI-MS-Spektrums von **61**. Gemessene (links) und simulierte (rechts) Signale bei einem m/z -Verhältnis von 810 m/z (oben) und 769 m/z (unten).

3.6 Komplexierung von Cp^CO (21)

Ausgehend vom oxidierten und von J.-Y. Chung erstmals im Rahmen ihrer Dissertation erhaltenen Cp^C-Derivat **21** sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein zu „Shvo’s-Katalysator“ (**24**) strukturanaloger bimetallischer Rutheniumhydridkomplex **63** synthetisiert und anschließend auf seine katalytische Aktivität in der Oppenauer-Oxidation von Cholest-5-en-3 β -ol sowie in der Redoxisomerisierung von allylischen Alkoholen getestet werden.^[8] Die Darstellung erfolgte nach der bereits in Kapitel 1.4 gezeigten zweistufigen Syntheseroute, bei der zunächst die Herstellung und Isolierung des monomeren Tricarbonylkomplexes **62** und dessen anschließende Reaktion zum dimeren Komplex **63** durchgeführt wird (Abb. 74).^[50–52,54,55]

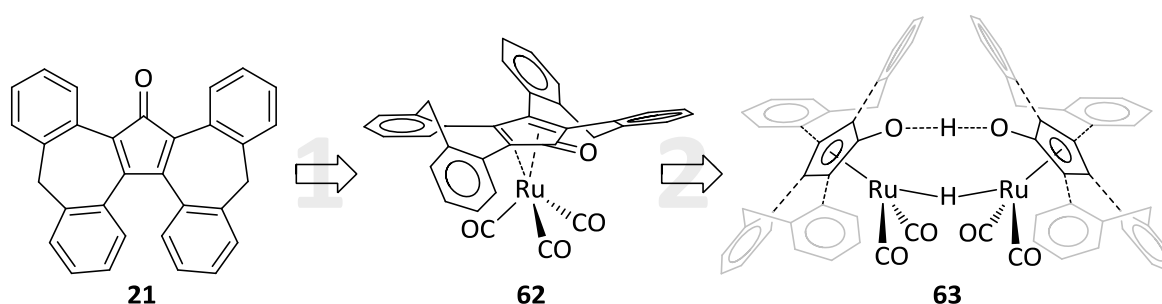


Abbildung 74: Zweistufiges Syntheschema der Darstellung von Komplex **63** ausgehend von **21**.

3.6.1 Darstellung von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (**62**)

Die Synthese von **62** erfolgte in Anlehnung an die 1967 von Bruce und Knight entwickelte Vorschrift, bei der das eingesetzte Keton mit Triruthenium(0)dodecacarbonyl $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ in siedendem Benzol umgesetzt wird. Auf diesem Weg gelang Bruce und Knight die gezielte Synthese des monomeren Tricarbonylruthenium(0)komplexes **23**, bei dem der eingesetzte Ligand **22** η^4 an das Metallzentrum koordinierte (Kap. 1.4). Im Gegensatz zu Bruce und Knight wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Toluol anstatt des stärker kanzerogen wirkenden Benzols als Lösungsmittel für die Reaktion von **21** mit $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ verwendet (Abb. 75).^[167] Das bei dieser Reaktion eingesetzte Keton **21** wurde zuvor ausgehend vom Thallium(I)salz **18** in Tetrahydrofuran und Luftsauerstoff nach der Vorschrift von J.-Y. Chung synthetisiert.^[8] Während der Reaktion von **21** mit $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ wurde neben dem Ausfallen eines hellgelben Feststoffes auch die Freisetzung von Kohlenstoffmonoxid beobachtet. Das Präzipitat wurde im Anschluss an die Reaktion filtriert und mehrmals mit *n*-Pentan gewaschen. Nach der Fällung einer gesättigten Dichlormethanolösung von **62** mit *n*-Pentan, wurde der Zielkomplex in sehr guten Ausbeuten von bis zu 93 % als nahezu farbloser Feststoff erhalten.

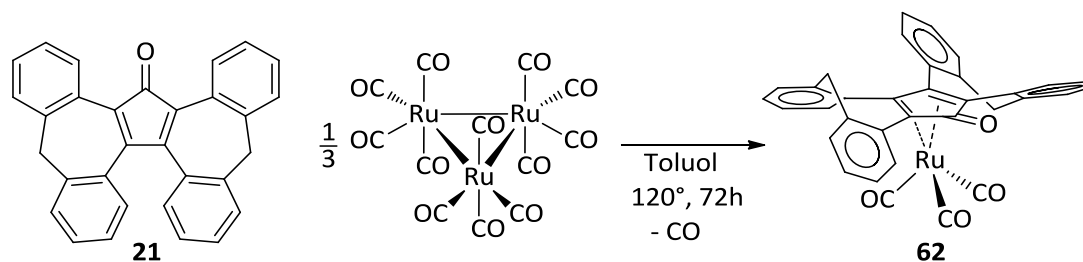


Abbildung 75: Reaktion von **21** mit einem Drittel Äquivalent an $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ zu $[(\eta^4\text{-Cp}^c\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (**62**).

Das im Anschluss an die Synthese aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **62** in Abbildung 76 zeigt neben den Signalen des Zielkomplexes auch den Signalsatz einer weiteren Cp^c -Spezies, der zunächst auf ein Nebenprodukt der Reaktion zurückgeführt wurde. Interessanterweise konnte die Verunreinigung weder durch die chromatographische Aufarbeitung oder die Umkristallisation des Rohproduktes entfernt oder überhaupt ihr Anteil im Produktgemisch verringert werden. Nur mit Hilfe der, in Zusammenarbeit mit K. Salih, erhaltenen und im Anschluss diskutierten Kristallstruktur von **62** in Abbildung 77 wurde dieses Rätsel gelöst. Die Kristallstruktur ergab, dass die Reaktion von **21** mit $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$ zur Bildung von zwei Konfigurationsisomeren des monomeren Tricarbonylkomplexes **62** führt. Neben dem erwarteten Hauptisomer **62a**, bei dem die beiden Flügel des Liganden die charakteristische helicale Anordnung einnehmen, kommt es zusätzlich zur Bildung eines zweiten Isomers **62b**, bei dem beide Flügel des koordinierenden Liganden in die gleiche und somit dem Ruthenium(0)zentrum entgegengesetzte Richtung zeigen. Auf Grund der C_s -Symmetrie von **62b** wird in den aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren im Gegensatz zu **62a** nur der halbe Signalsatz aller Wasserstoff- und Kohlenstoffatome beobachtet. Im aliphatischen Bereich zwischen 3.66 und 4.39 ppm sind zunächst die sechs sich teilweise überlagernden Dubletts der insgesamt acht Protonen beider Konfigurationsisomere zu erkennen. Während die Signale von **62a** auf ganze Zahlenwerte integrieren und somit den Signalen bei 3.80 sowie zwischen 4.20 und 4.39 ppm zugeordnet werden können, sind die beiden Dubletts von **62b** bei 3.66 und 4.12 ppm mit einem Integral von 0.70 für zwei Protonen erniedrigt. Im Vergleich zum Hauptisomer **62a** handelt es sich bei **62b** um das im Unterschuss gebildete Minderisomer. Im aromatischen Bereich sind die verbliebenen Signale der jeweils 16 aromatischen Protonen beider Isomere zu erkennen. Die Summe aller aromatischen Integrale beträgt 21.9 Protonen und stimmt sehr gut mit dem berechneten Wert von 21.6 Protonen für beide Isomere überein ($1 \cdot 16\text{H}_{\text{arom. 20a}} + 0.35 \cdot 16\text{H}_{\text{arom. 20b}} = 21.6 \text{H}_{\text{arom. 20a}} + 20\text{b}$).

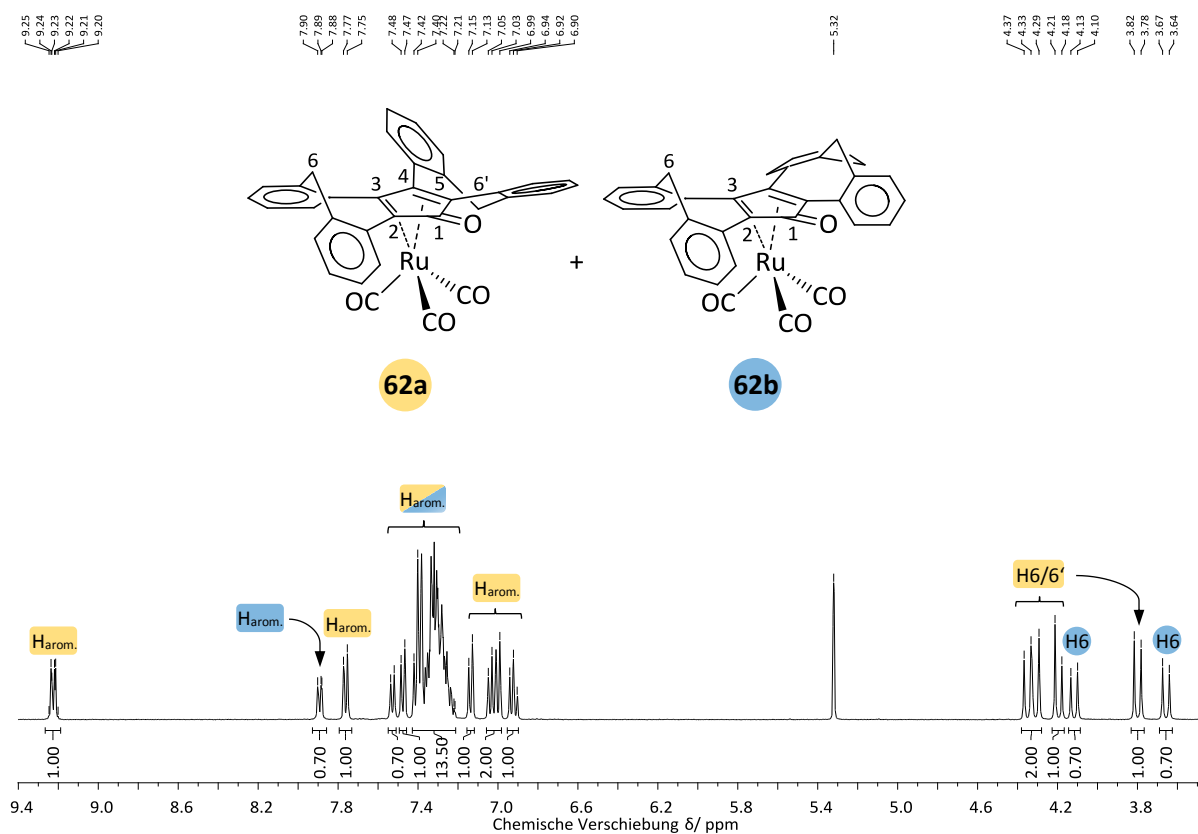


Abbildung 76: ^1H -NMR-Spektrum der Konfigurationsisomere **62a** und **62b** in Dichlormethan- d_2 .

Im aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum sind neben den 32 Signalen des Hauptisomers **22a** ebenfalls die insgesamt 17 Signale aller Kohlenstoffatome des im Unterschuss gebildeten Isomers **20b** zu identifizieren (Kap. 5.4.18). Insbesondere die ^{13}C -NMR-Signale der drei am Zentralatom koordinierenden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Liganden bei 195.4 (**62a**) und 194.7 ppm (**62b**) bestätigen die erfolgreiche Komplexierung von **21** mit $[\text{Ru}(\text{CO})_4]_3$. Im Vergleich zum Signal der Carbonylgruppe des freien Liganden **21** bei 199.4 ppm ist das Carbonylsignal bei beiden Isomeren mit 171.0 und 172.9 ppm in Richtung Hochfeld verschoben. Die Abschirmung kann auf die starke π -Rückbindung des Ruthenium(0)zentrums in die leeren π^* -Orbitale der η^4 -koordinierenden 1,3-Dieneinheit zurückgeführt werden, die sich auch auf die benachbarte Carbonylgruppe auswirkt.

Neben den aufgenommenen NMR-Spektren bestätigte die erhaltene Elementaranalyse zusätzlich die Reinheit des erhaltenen Isomerengemisches von **62a** und **62b** (Kap. 5.4.18). Durch Kristallisation einer gesättigten *n*-Hexan-/Ethylacetatlösung von **62** bei Raumtemperatur wurden in Zusammenarbeit mit K. Salih röntgenstrukturaugliche Einkristalle des Komplexes erhalten. Die Verbindung kristallisierte in farblosen prismatischen Einkristallen der monoklinen Raumgruppe Pc mit zwei Einheiten pro Elementarzelle.

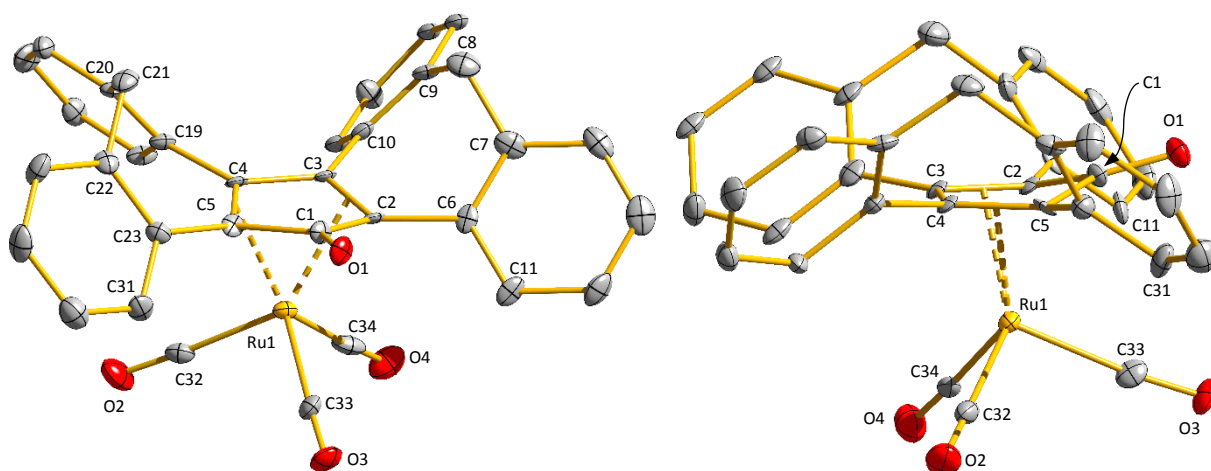


Abbildung 77: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltene Molekülstruktur von $[(\eta^4\text{-Cp}^{\text{c}}\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (**62b**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ru1-C34 1.920(14), Ru1-C33 1.944(8), Ru1-C32 1.963(12), Ru1-C4 2.202(11) Ru1-C5 2.211(12), Ru1-C2 2.221(13), Ru1-C3 2.234(11), Ru1-C1 2.491(6), O1-C1 1.221(9), C1-C2 1.483(12), C1-C5 1.498(11), C5-C4 1.446(18), C4-C3 1.469(9), C3-C2 1.454(17), C32-O2 1.118, C33-O3 1.127, C34-O4 1.150, Ru1-(C2=C3) 2.105, Ru1-(C4=C5) 2.085, C2-C1-C5 103.1(5), C4-C5-C1 108.6(9), C5-C4-C3 108.2(12), C2-C3-C4 106.5(12), C3-C2-C1 109.6(9), C3-C2-C6-C7 42.91, C4-C5-C23-C22 -45.54, C2-C3-C10-C9 -50.01, C5-C4-C19-C20 47.34, interplanarer Winkel: C2-C3-C4-C5; C1=O1 19.20.

Die erhaltene Kristallstruktur in Abbildung 77 zeigt das Minderisomer **62b** mit dem $\text{Cp}^{\text{c}}\text{O}$ -Liganden in der *meso*-Konfiguration. Die annähernd tetraedische Koordinationsumgebung des Ruthenium(0)-zentrums entspricht dem strukturanalogen und ausgehend von **22** synthetisierten Ruthenium(0)-komplex **23** mit drei entzündigen $\text{C}\equiv\text{O}$ - sowie einem η^4 -koordinierenden $\text{Cp}^{\text{c}}\text{O}$ -Liganden (Kap. 1.4).^[55] Die η^4 -Koordination von **21** bestätigt sich durch die kürzeren Ru1-C-Bindungslängen der Dienkohlenstoffatome (C2-C5) zwischen 2.202 und 2.234 Å im Vergleich zum Ru1-C1-Abstand von 2.491 Å. Auffallend bei der erhaltenen Kristallstruktur ist das Abknicken der Ketogruppe C1=O1 aus der Ebene des koordinierenden Butadiensystemes mit einem Winkel von 19.2°. Das gleiche Verhalten wurde bereits bei Eisen(0)- und Ruthenium(0)komplexen mit anderen Cyclopentadienonliganden beobachtet und konnte von Bailey und Mason sowie von Hoffmann und Weiss durch Anwendung des Hückel-Molekülorbital-Modells (HMO) annähernd erklärt werden. Die Rechnungen zeigten, dass das Wegknicken der Ketogruppe aus der Ebene der Butadieneinheit, die Überlappung der besetzten Ligandorbitale des koordinierenden Butadienfragmentes mit den unbesetzten Orbitalen des Metallatoms deutlich begünstigt. Zusätzlich fördert die abgewinkelte Carbonylgruppe die energetische

Absenkung eines der beiden nicht bindenden Molekülorbitale des planaren Diens womit die π -Rückbindung durch die besetzten d-Orbitale des Metallzentrums verstärkt wird.^[55,168,169] Das Abwinkeln der C1=O1-Ketogruppe aus der Ebene des Butadiensystems liefert jedoch auch eine Erklärung für den Erhalt des Minderisomers **62b**. Durch die Anordnung der beiden Flügel in die, dem Zentralatom entgegengesetzte Richtung, kommt es zu einer Minimierung der sterischen Abstoßung zwischen der Carbonylgruppe des zentralen Fünfringes und den beiden in *para*-Position stehenden Protonen der vorderen Phenyleinheiten des Ligandenrückgrates an den Positionen 11 und 31. Die von W. R. Thiel durchgeführten DFT-Rechnungen bestätigten, dass das Minderisomer **62a** im Vergleich zu anderen Verbindungen mit einem Cp^C-Liganden in der *meso*-Konfiguration energetisch etwas bevorzugt ist. Die beiden nach oben gebogenen Flügel in **62a** führen zu der bislang größten in einer Cp^C-Verbindung erhaltenen Verdrillung des Ligandenrückgrates mit einem Mittelwert von 46.45°. Die starke π -Rückbindung des elektronenreichen Ruthenium(0)zentrums in die unbesetzten π^* -Molekülorbitale des koordinierenden Cp^CO-Liganden bestätigt sich durch die geweiteten C=C-Bindungslängen innerhalb des zentralen Fünfringes von 1.454 (C2-C3) und 1.446 Å (C4-C5). Die Auswirkung der π -Rückbindung in **62** zeigt sich auch durch die im Vergleich zum freien Liganden **21** geweitete C1=O1-Bindungslänge von 1.217 zu 1.221 Å. Die π -Rückbindung führt innerhalb der C1=O1-Carbonylgruppe zu einer Elektronendichteverchiebung vom Kohlenstoffatom in Richtung des Sauerstoffatoms, womit das C1-Kohlenstoffatom eine leichte positive Polarisierung erfährt und die Bindungsordnung herabgesetzt wird. Die Ru1-C-Abstände der drei trigonal um das Zentralatom angeordneten C≡O-Liganden liegen zwischen 1.920 und 1.963 Å und sind gut vergleichbar mit den von Shvo *et al.* erhaltenen Bindungslängen des strukturanalogen und ausgehend von **22** synthetisierten Komplex **23** (Kap. 1.4).^[55] Im Einklang mit den von Sim *et al.* und Weiss *et al.* gemachten Beobachtungen ordnen sich in **62** zwei der insgesamt drei C≡O-Liganden so an, dass die Verlängerung der Ru-C≡O-Bindungen auf die Zentren mit der höchsten Elektronendichte und somit auf die beiden Doppelbindungen der Dieneinheit von **21** gerichtet sind.^[169,170] Die C-O-Bindungslängen der drei koordinierenden C≡O-Liganden liegen zwischen 1.150 und 1.127 Å sind im Gegensatz zu den Doppelbindungen des koordinierenden Cp^CO-Liganden nicht geweitet, was auf eine deutlich schwächere π -Rückbindung des Ruthenium(0)atoms zu diesen Liganden schließen lässt.

Neben den diskutierten ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren sowie der erhaltenen Kristallstruktur wurde zusätzlich ein IR-Spektrum von **62** im festen Zustand aufgenommen. Während die gemessenen Wellenzahlen der drei C≡O-Liganden mit 2011, 2032 und 2084 cm⁻¹ im charakteristischen Bereich für C≡O-Liganden in Übergangsmetallkomplexen liegen, ist die Bande der Carbonylgruppe an Position 1 im Vergleich zu **21** und in Übereinstimmung mit der geweiteten C1=O1-Bindungslänge von 1699 zu 1630 cm⁻¹ in den energieärmeren Bereich verschoben.^[171] Die im gemessenen IR-Spektrum

beobachteten Schultern sowie die etwas verbreiterten Signale einiger C=O-Banden können auf das Minderisomer **62b** zurückgeführt werden.^[172]

3.6.2 Darstellung von $[\{(\eta^5\text{-Cp}^{\text{CO}})_2\text{H}\}[\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (**63**)

Im zweiten Schritt der Synthese eines, zu Shvo's-Katalysator (**24**) strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes **63**, wurde **62** mit 2-Propanol bei Siedetemperatur umgesetzt (Abb. 78).^[50,57] Bei dieser Reaktion dient der eingesetzte Alkohol neben seiner Funktion als Lösungsmittel auch als „Wasserstofflieferant“ und wird während der Umsetzung zur entsprechenden Carbonylverbindung oxidiert. Eine alternative Syntheseroute besteht in der von Shvo *et al.* und Bäckvall *et al.* durchgeführten Reaktion von **23** mit einer alkalischen Lösung und anschließender Protonierung analog zu der von Hieber und Leutert entdeckten Synthese von Metallcarbonylhydriden (Kap. 1.4).^[56,61,62] Im Rahmen dieser Arbeit wurde während der 72 stündigen Umsetzung von Komplex **62** mit 2-Propanol bei Siedetemperatur, das vollständige Lösen der eingesetzten Verbindung unter der Freisetzung von Kohlenmonoxid beobachtet.

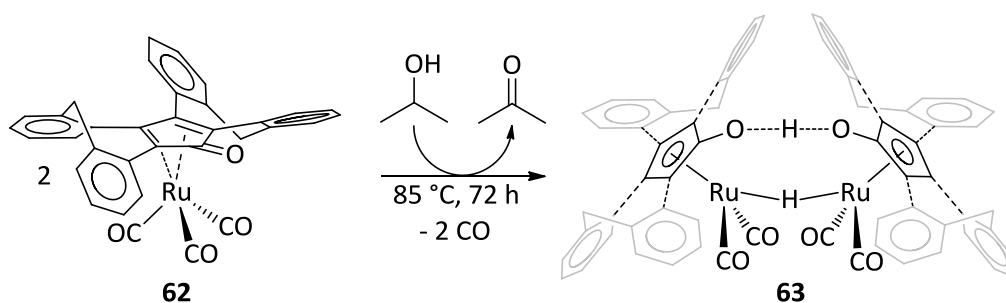


Abbildung 78: Reaktion von **62** mit einem Überschuss an 2-Propanol zu $[\{(\eta^5\text{-Cp}^{\text{CO}})_2\text{H}\}[\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (**63**).

Im Anschluss an die Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der hellgelbe Rückstand durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung gereinigt. Der Zielkomplex **63** konnte auf diesem Weg als roter kristalliner Feststoff mit einer maximalen Ausbeute von 39% isoliert werden. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum von **63** in Abbildung 79 zeigt ein deutlich in Richtung Hochfeld verschobenes Singulett bei -18.60 ppm. Das Signal integriert mit einem Verhältnis von 1:8 in Bezug zu den aliphatischen und mit 1:32 zu den aromatischen Signalen, womit es dem verbrückenden Hydrid zwischen den beiden Rutheniumzentren zugeordnet wird.^[57] Im aliphatischen Bereich folgen die aus der Symmetrie der Verbindung resultierenden vier und teilweise überlagerten Dubletts der insgesamt acht Protonen der Methyleneinheiten an Position 6 und 6' mit ihren charakteristischen geminalen Kopplungen zwischen 13.2 und 13.8 Hz. Im Vergleich zu **62** ist im

aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **63** kein zweites Konfigurationsisomer mit **21** in der *meso*-Konformation zu beobachten, was auf die η^5 -Koordination der beiden $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{O}}}$ -Liganden und der damit verbundenen Planarisierung im Cyclopentadienidfragment zurückgeführt werden kann. Als weitere Signale folgen die Resonanzen der insgesamt 32 nicht exakt zuzuordnenden aromatischen Protonen zwischen 6.58 und 8.47 ppm. Die etwas erhöhten Integrale dieser Protonen können auf die Verunreinigung von **63** durch geringe Anteile an Toluol erklärt werden. Die teilweise stark entschirmten Signale einiger aromatischer Protonen sind auf die Ringströme der zahlreichen Phenylenheiten innerhalb der beiden $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{O}}}$ -Liganden zurückzuführen. Als letztes Signal ist im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 14.01 ppm das breite Singulett des sauerstoffverbrückenden und damit stark entschirmten Wasserstoffatoms zwischen den $\text{Cp}^{\text{C}^{\text{O}}}$ -Liganden mit seinem „protischen“ Charakter zu identifizieren.

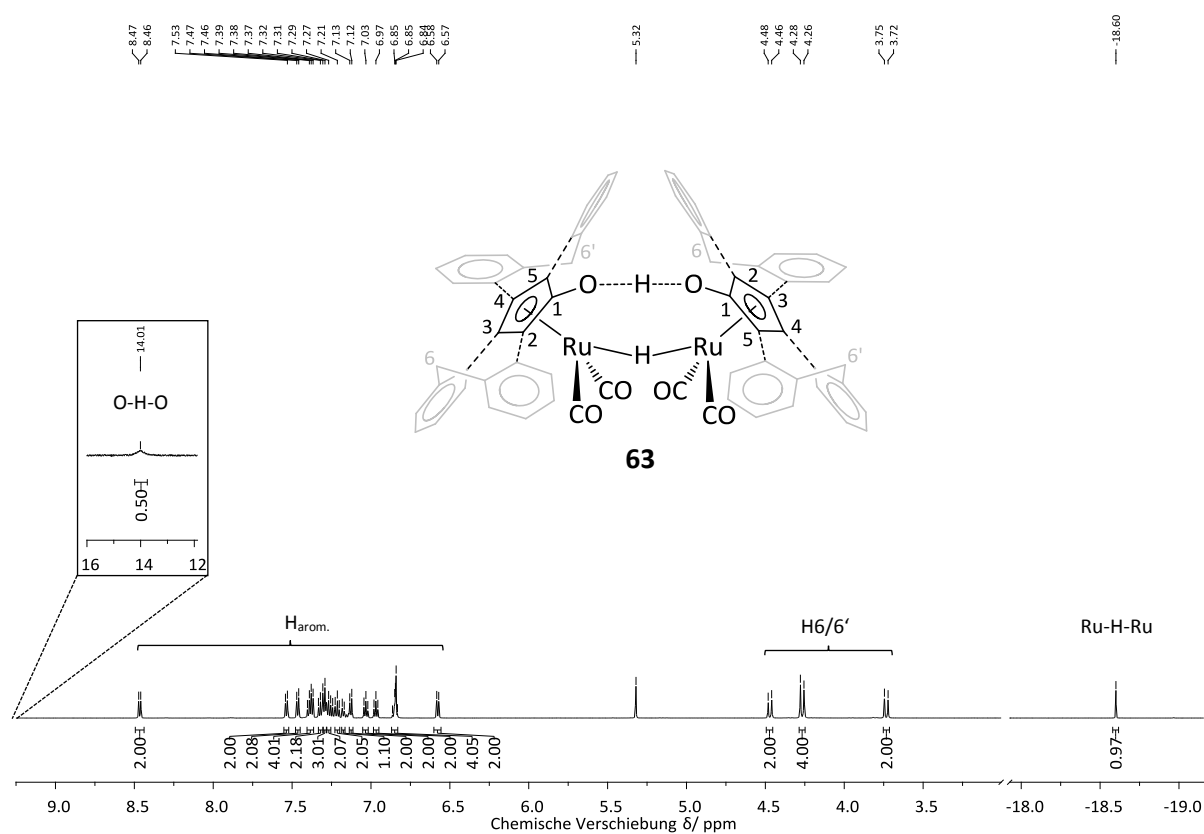


Abbildung 79: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[[\{\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}^{\text{O}}}\}_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (**63**) in Dichlormethan- d_2 .

Im aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **63** zeigt sich ebenfalls die Symmetrie der Verbindung an Hand der beiden Signale der Methyleinheiten an den Positionen 6 und 6' bei 41.6 und 43.7 ppm, den insgesamt 29 aromatischen Signalen zwischen 86.1 und 146.6 ppm sowie den zwei Signalen der, an den Metallzentren, koordinierenden $\text{C}\equiv\text{O}$ -Liganden bei 200.0 und 202.2 ppm (Kap. 5.4.19). Im Vergleich zum $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal der Carbonylgruppe in **62a** und **62b** bei 171.0 und 172.9 ppm ist das

Signal der Ketogruppen in **63** mit 146.6 ppm stärker abgeschirmt. Die Hochfeldverschiebung dieses Signales kann auf den Verlust an π -Charakter als Folge der Aromatisierung innerhalb des zentralen Fünfringes und der damit verbundenen η^5 -Koordination der beiden Cp^cO-Liganden an die Rutheniumzentren durch die Einführung der verbrückenden H⁺- und H-Wasserstoffatome zurückgeführt werden. Der Abzug von Elektronendichte aus dem Fünfring sowie die Koordination an das sauerstoffverbrückende Proton führen zu einer Erniedrigung der Bindungsordnung der Carbonylgruppe an Position 1. Im Gegensatz zu diesem Kohlenstoffatom erfahren die verbliebenen vier Kohlenstoffatome des zentralen Fünfringes durch die Koordination an das Rutheniumzentrum eine deutliche Entschirmung im Vergleich zum stark π -rückbindenden Ruthenium(0)komplex **62** mit seinem η^4 -koordinierenden Cp^cO-Liganden. Neben den diskutierten NMR-Spektren bestätigte die durchgeführte Elementaranalyse zusätzlich die Reinheit von **63** (Kap. 5.4.19). Die langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine verdünnte Toluollösung des Komplexes ergab röntgenstrukturtaugliche Kristalle. Die Verbindung kristallisierte in roten rechteckigen Einkristallen der monoklinen Raumgruppe C2/c mit sechs Einheiten pro Elementarzelle und einem fehlgeordneten Äquivalent an *n*-Pentan pro Molekül. Die Hydridverbrückung zwischen den beiden Rutheniumzentren Ru1-H1-Ru1 beziehungsweise Ru1-H1*-Ru1 ist ebenfalls fehlgeordnet.

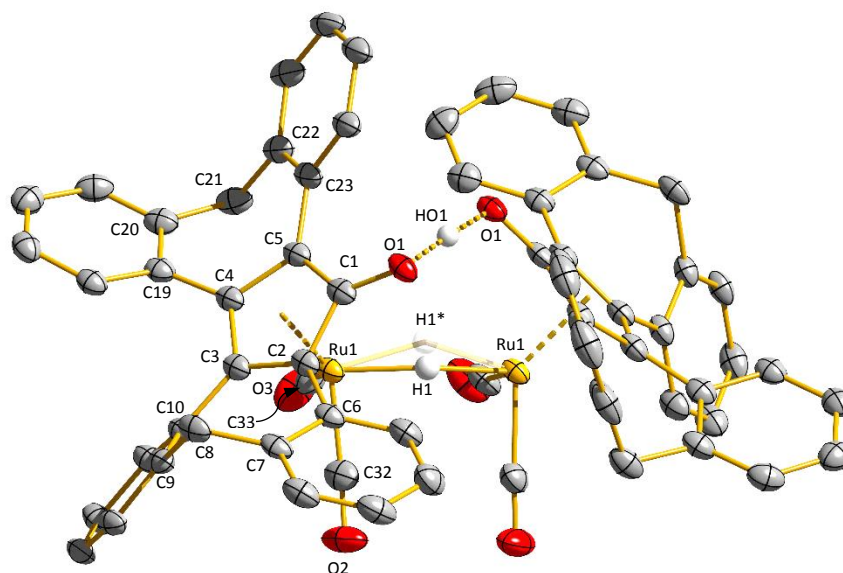


Abbildung 80: Erhaltene Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{O})_2\text{H}]\{\text{Ru}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-H})$ (**63**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ru-H1/H1* 1.726 bzw. 1.785, O1-HO1 1.232, Ru1-C32 1.875(3), Ru1-C33 1.890(3), Ru1-C3 2.192(2), Ru1-C2 2.248(2), Ru1-C4 2.285(2), Ru1-C5 2.306(2), Ru1-C1 2.355(2), O1-C1 1.295(3), C1-C2 1.451(3), C1-C5 1.459(4), C2-C3 1.449(4), C3-C4 1.445(3), C4-C5 1.443(4), C32-O2

1.149(3), C33-O3 1.143(3), Ru1-H1/H1*-Ru1 146.52, O1-HO1-O1 174.72, C3-C2-C6-C7 38.37, C4-C5-C23-C22 35.60, C2-C3-C10-C9 -41.78, C5-C4-C19-C20 -40.81.

Die in Abbildung 80 gezeigte Kristallstruktur von **63** bestätigt die dimere, H⁺- und H⁻-verbrückte, Struktur des erhaltenen Komplexes. Die Verbindung kann als Heterodimer aus einer, durch die Zweielektronenoxidation von 2-Propanol zu Aceton gebildeten, 18-Valenzelektronenspezies [(η^5 -Cp^COH)Ru(CO)₂(H)] mit einem Rutheniumzentrum in der Oxidationsstufe +II sowie einer ungesättigten 16-Valenzelektronenspezies [(η^4 -Cp^CO)Ru(CO)₂] mit einem Zentralatom in der Oxidationsstufe ± 0 betrachtet werden. Durch die beiden verbrückenden Wasserstoffatome von [(η^5 -Cp^COH)Ru(CO)₂(H)] ist das Dimer im Gesamten mit 34-Valenzelektronen elektronisch unterbesetzt, womit formal jedes der beiden Rutheniumzentren in der Oxidationsstufe +I vorliegt. Obgleich jedem Ruthenium(I)atom nur 17-Valenzelektronen zugeordnet werden, handelt es sich bei Komplex **63** nicht um eine paramagnetische Verbindung.^[50,57] Die kristallographischen Daten bestätigen die η^5 -Koordination des elektronisch delokalisierten Fünfringes der beiden Cp^CO-Liganden durch die nahezu identischen Ru-C-Abstände aller Cyclopentadienidkohlenstoffatome (C1-C5) von 2.192 bis 2.355 Å sowie den ähnlichen C-C-Abständen innerhalb der Cyclopentadienolfragmente zwischen 1.443 und 1.459 Å. Die C1-O1-Bindungslänge liegt mit 1.295 Å genau zwischen einer C-O-Einfach- und Doppelbindung und bestätigt den im ¹³C-NMR-Spektrum bereits beobachteten Verlust an Elektronendichte und der damit verbundenen Herabsetzung der C=O-Bindungsordnung durch die Aromatisierung im zentralen Fünfring sowie die H⁺-Verbrückung der beiden Carbonylgruppen. Im Gegensatz zum η^4 -koordinierenden Tricarbonylkomplex **62** liegt die Carbonylgruppe in **63** durch die η^5 -Koordination des Liganden planar in der Ebene des koordinierenden Fünfringes. Der Ru1-H1-Abstand von 1.726 Å (Ru1-H1*; 1.785 Å) sowie der O1-OH1-Abstand von 1.232 Å liegen im Vergleich zu den bis dato synthetisierten strukturanalogen Komplexen im gleichen Längenbereich, wobei der etwas längere Ru-H-Abstand in **63** auf die Abstoßung der sterisch anspruchsvollen und nahe beieinander liegenden Cp^CO-Liganden zurückgeführt werden kann.^[57] Die C-O-Bindungslängen der insgesamt vier koordinierenden C \equiv O-Liganden sind mit Werten zwischen 1.143 und 1.149 Å im Vergleich zu **62** etwas geweitet. Dieser Sachverhalt kann auf die schwächere π -Rückbindung in die Cp^CO-Liganden durch die η^5 -Koordination des elektronenreichen Cyclopentadienidfragmentes an das elektropositive Ruthenium(I)zentrum zurückgeführt werden, womit in Summe mehr Elektronendichte für die π -Rückbindung des Zentralatoms in die unbesetzten π^* -Akzeptororbitale der C \equiv O-Liganden zu Verfügung steht. Die Verdrillung innerhalb der beiden Cp^CO-Liganden liegt mit Diederwinkeln von 35.60 bzw. 38.37 ° der vorderen und mit 40.81 bzw. 41.78 ° der hinteren Phenylenheiten durch die zweifache Wasserstoffverbrückung und der damit verbundenen Abstandsgewinnung im normalen Bereich und ist im Vergleich zum erhaltenen *meso*-Isomer von **62** deutlich geringer.

Des Weiteren wurde im Rahmen dieser Arbeit ein IR-Spektrum von **63** im festen Zustand aufgenommen (Kap. 5.4.19). Neben den, im Vergleich zu Komplex **62** leicht in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschobenen, Valenzschwingungen der insgesamt vier C≡O-Liganden zwischen 1945 und 2029 cm⁻¹ sind analog zu **24** die in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschobenen Valenzschwingungen der beiden wasserstoffverbrückten Carbonylgruppen bei 1524 und 1485 cm⁻¹ zu identifizieren.^[57] Im Einklang mit dem aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum sowie der erhaltenen Kristallstruktur macht sich in **63** der Elektronenzug an den beiden Ketogruppen durch die Aromatisierung im zentralen Fünfring sowie der H⁺-Verbrückung untereinander durch die Herabsetzung der C=O-Bindungsordnung bemerkbar.

Des Weiteren sollte aus dem erhaltenen IR-Spektrum die exakte Lage der wasserstoffverbrückenden Ru-H-Ru- und O-H-O-Valenzschwingungen bestimmt werden, da bis zum jetzigen Zeitpunkt keine genaue Zuordnung dieser Banden in strukturanalogen Komplexen erfolgte. Zu diesem Zweck wurden von D. Gond theoretische Berechnungen mit Hilfe der quantenchemischen Programmpakete Gaussian und Turbomole sowie den auf der Dichtefunktionaltheorie basierenden Rechnungen mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz def2-TZVP inklusive Dispersionskorrektur (D3, Becke-Johnson-Damping) durchgeführt (Kap. 7.2.1).^[173–181] Während die berechneten Werte der unterschiedlichen CO-Banden mit dem experimentell erhaltenen Spektrum sehr gut übereinstimmen, zeigen die Rechnungen abweichend vom gemessenen IR-Spektrum eine ausgeprägte Bande der O-H-O Valenzschwingung bei 2500 cm⁻¹ sowie eine Bande für die Ru-H-Ru Schwingung bei 1680 cm⁻¹. Ein Grund für das Abweichen des berechneten vom gemessenen IR-Spektrum kann auf die starke Anharmonizität dieser beiden Schwingungen zurückgeführt werden, weshalb sie von der harmonischen Rechnung nicht richtig ermittelt werden. Eine Aussage über die tatsächliche Lage dieser Banden kann im Rahmen dieser Arbeit anhand der berechneten und experimentell bestimmten Spektren nicht getroffen werden. Beide Schwingungen sollten im Vergleich zur harmonischen Berechnung bei kleineren Energien und somit bei niedrigeren Wellenzahlen liegen.

3.6.3 Katalytischer Test von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\mu\text{-H})]$ (**63**) in der Oppenauer-Oxidation

Ein großer Vorteil von **24** ist, dass es sich um einen luft- und feuchtigkeitsstabilen Katalysator handelt, der sowohl in der Transferhydrierung von Ketonen als auch in Transferdehydrierung von Alkoholen keine Aktivierung durch eine externe Base erfordert. Aus diesem Grund verwundert es nicht, dass in den letzten Jahrzehnten neben der Veröffentlichung zahlreicher Transferhydrierungen von unterschiedlichen Carbonylverbindungen auch von der erfolgreichen Oxidation einiger Alkohole zu den entsprechenden Ketonen ausgehend von diesem Katalysator berichtet wurde.^[182,183,184] Für die Durchführung einer besonders effizienten und gleichzeitig umweltverträglichen Alkoholoxidation müssen neben der Wahl des Katalysators auch die Eigenschaften des Oxidationsmittels und des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Aus diesem Grund bieten Oppenauer-Oxidationen, bei denen Aceton sowohl als Oxidations- als auch als Lösungsmittel eingesetzt und Isopropanol als Nebenprodukt erzeugt wird, einen vielversprechenden Zugang zu zahlreichen Ketonen.^[185] Auf diesem Weg gelang Bäckvall *et al.* durch den Einsatz von **24** neben der Oxidation einfacher aliphatischer und aromatischer Alkohole auch die Oxidation sterisch anspruchsvoller β -Steroidalkohole zu den entsprechenden biologisch und medizinisch wichtigen umgelagerten Enonen.^[186,187] Aus diesem Grund sollte der im vorherigen Kapitel vorgestellte bimetallische und zu **24** strukturanaloge Rutheniumhydridkomplex **63** ebenfalls auf seine Aktivität in der Oxidation von β -Steroidalkoholen analog zu der von Bäckvall *et al.* veröffentlichten Vorschrift getestet werden (Abb. 81).

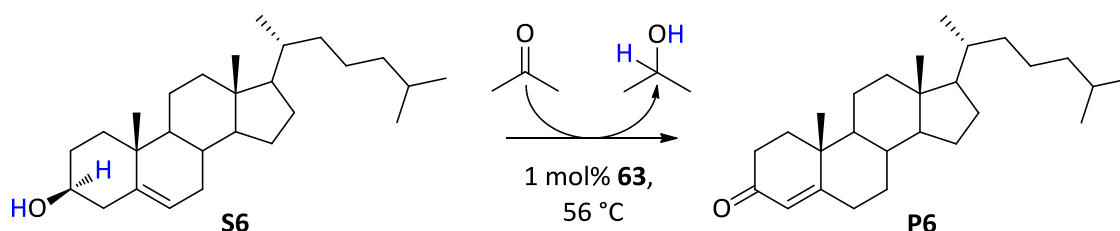


Abbildung 81: Oxidation von Cholest-5-en-3 β -ol (**S6**) zu Cholest-4-en-3-on (**P6**) mit **63** nach Bäckvall *et al.*^[186,187]

Wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit erläutert wurde, handelt es sich bei **63** nur um den Präkatalysator der Reaktion, der durch thermische Einwirkung asymmetrisch in eine isolobale Hydridspezies **A** mit 18 Valenzelektronen sowie einer koordinativ ungesättigten Carbonylspezies **B** mit 16 Valenzelektronen dissoziiert (Abb. 82). In Oxidationsreaktionen dehydriert die 16-Valenzelektronenspezies **B** den eingesetzten Alkohol und wird zur Hydridspezies **A** oxidiert. Die Reaktion von **A** mit einem geeigneten Wasserstoffakzeptor führt zur Regeneration der katalytisch aktiven Spezies **B**, womit der Katalysezyklus von Neuem gestartet wird.^[50,183,184]

In den letzten Jahren etablierten sich zwei unterschiedliche und besonders von Bäckvall *et al.* und Casey *et al.* ausführlich diskutierte Mechanismen der Transferhydrierung und -dehydrierung ausgehend von **24**. Während Bäckvall *et al.* von einem „inner-sphere“-Mechanismus (Abb. 82) unter Bildung einer intermediären Alkoxidspezies **C** ausging, postulierte Casey *et al.* den in Abbildung 83 dargestellten „outer-sphere“-Mechanismus. Mit Hilfe von Isotopenmarkierungen wurde der konzertierte Verlauf der Wasserstoffübertragung in beiden Mechanismen unabhängig voneinander bestätigt.^[50] Beide Mechanismen werden im Folgenden ausgehend von einer Alkoholoxidation diskutiert.

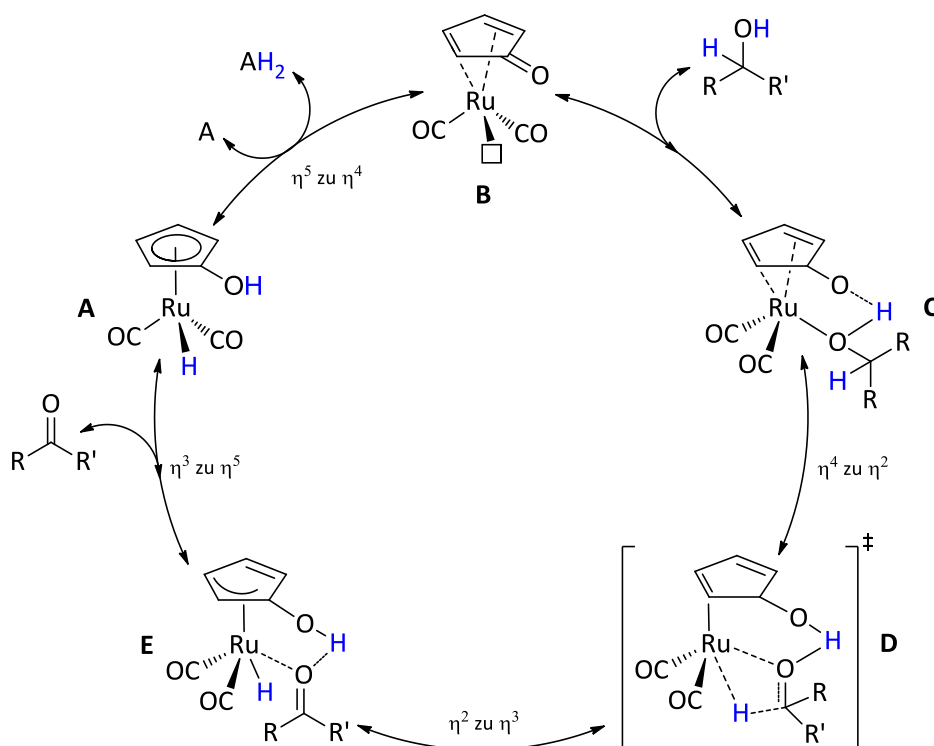


Abbildung 82: „Inner-sphere“-Mechanismus der Transferhydrierung und -dehydrierung eines, zu **24** strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes.^[50,183,184,188,189]

Im „inner-sphere“-Mechanismus koordiniert nach Bäckvall *et al.* zunächst der eingesetzte Alkohol an die ungesättigte 16-Valenzelektronenspezies **B**.^[188–190] Dabei kommt es in **C** zu einer agostischen β -C-H-Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem zu abstrahierenden Wasserstoffatom des koordinierenden Alkoholes. Im darauffolgenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die konzertierte Übertragung eines Protons sowie die β -Hydrideliminierung zum entsprechenden η^3 -bindenden Intermediat **E** über einen ungesättigten 16-Valenzelektronen-Übergangszustand **D**, bei dem der Cyclopentadienonligand η^2 an das Zentralatom gebunden ist. Die anschließende Dissoziation des gebildeten Ketons führt zur Bildung der η^5 -koordinierenden Cyclopentadienolhydridspezies **A**, welche

im letzten Schritt durch den Einsatz eines Wasserstoffakzeptors zur Ausgangsspezies **B** reduziert wird.^[50,183,184,188,189]

Im Gegensatz zu Bäckvall *et al.* formulierte Casey *et al.* für die Transferhydrierung und -dehydrierung einen sogenannten „outer-sphere“-Mechanismus, der die Koordination des Substratmoleküls an die katalytisch aktive Spezies **A** oder **B** und die damit verbundene Aktivierung ausschließt (Abb. 83). Stattdessen postulierte er einen konzertierten Wasserstofftransfer außerhalb der Koordinationssphäre des Rutheniumzentrums über einen Übergangszustand **C**.^[50,59,183,184,191]

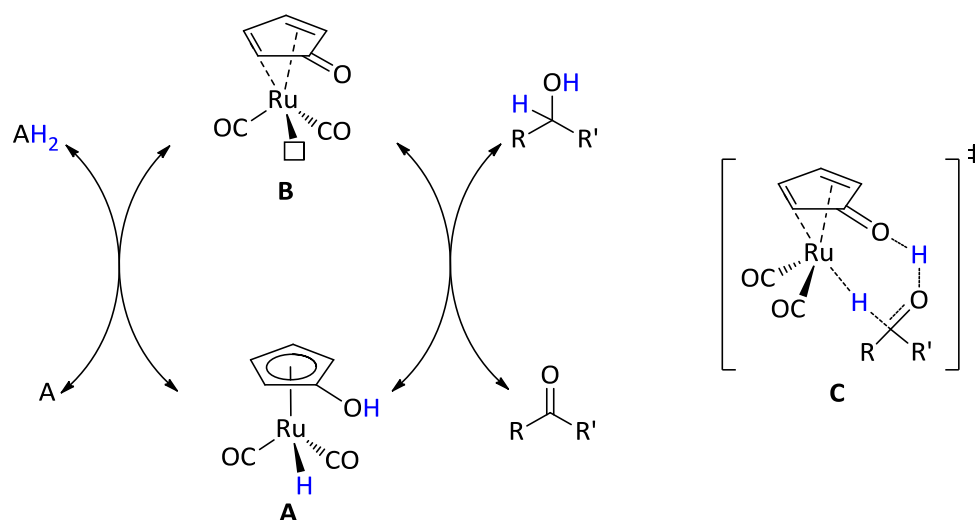


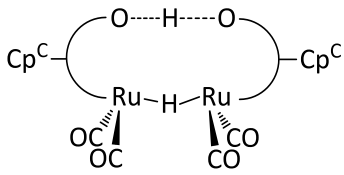
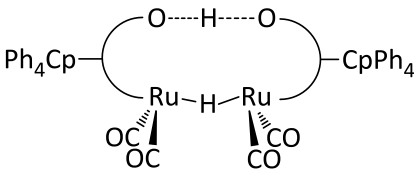
Abbildung 83: „Outer-sphere“-Mechanismus der Transferhydrierung und -dehydrierung eines, zu **24** strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes.^[50,59,183,184,191]

Während Casey *et al.* zu Beginn seiner Arbeiten eine Präkoordination der Substratmoleküle vollends ausschloss, zeigten spätere Untersuchungen, dass auch bei diesem Mechanismus zunächst eine Wechselwirkung der eingesetzten Substrate mit dem Carbonylsauerstoffatom des Cyclopentadienonliganden oder dem Zentralatom stattfindet. Die im Anschluss durchgeführten theoretischen Rechnungen unterstützten den von Casey *et al.* vorgeschlagenen „outer-sphere“-Mechanismus unter Berücksichtigung der initiierenden Substrataktivierung sowie auftretender „ring-slipping“-Ereignisse des koordinierenden Liganden. Die theoretischen Rechnungen zeigten, dass der von Bäckvall *et al.* vorgeschlagene „inner-sphere“-Mechanismus mit Formaldehyd als Substrat über einen energetisch höher liegenden Übergangszustand von 32.7 kcal/mol (Abb. 82 **D**) verläuft als der von Casey *et al.* postulierte „outer-sphere“-Mechanismus mit 7.7 kcal/mol (Abb. 83 **C**).^[50,192]

Das Ergebnis der ausgehend von Komplex **63** durchgeführten Oppenauer-Oxidation von **S6** zu **P6** und der direkte Vergleich mit der von Bäckvall *et al.* durchgeführten Katalyse mit **24** ist in Tabelle 2 dargestellt.^[186] Beide Katalysatoren zeigen eine Aktivität in der Oxidation des eingesetzten 3 β -

Steroidalkohols ohne die Zugabe einer externen Base. Im Gegensatz zu Bäckvall *et al.* ist die Reaktivität von **63** jedoch nur mit der doppelten Molanzahl mit **24** zu vergleichen, da der Einsatz von ebenfalls 0.5 mol% **63** zu Umsätzen von maximal 50 % führte. Die geringere Aktivität von **63** kann auf die helicale Anordnung der beiden Flügel innerhalb des Cp^C-Rückgrates zurückgeführt werden, durch die der in Richtung des Zentralatoms zeigende benzannelierte Cycloheptatrienring die Wechselwirkung mit dem sperrigen 3 β -Steroidalkohol erschwert. Die herabgesetzte Aktivität von **63** resultiert zusätzlich aus geringeren Stabilität des Komplexes in Lösung. Diese zeigte sich bereits in der Zersetzung von **63** während der Aufnahme von NMR-Spektren trotz der Durchführung unter Inertgasatmosphäre und der Verwendung von vorgetrockneten Lösungsmitteln.

Tabelle 2: Ausbeuten **Y** der katalytischen Oppenauer-Oxidation von **S6** zu **P6** nach Bäckvall *et al.*.^[186]

Katalysator		
	63^a	24^b
mol%	1	0.5
Y / %	70	74

a) 0.27 mmol Substrat, 2 mL Aceton, T = 56 °C, t = 18 h, b) 1.00 mmol Substrat, 5 mL Aceton, T = 56 °C, t = 22 h, die Ausbeuten **Y** von **63** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Um eine Limitierung der Oxidation durch die falsche Wahl der Reaktionsführung in Aceton auszuschließen, wurde in einem weiteren Versuch die Oxidation von **S6** zu **P6** ausgehend von **63** und Chloroform als Lösungs- und Oxidationsmittel getestet. Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an Park *et al.*, der 2002 von der erfolgreichen Oxidation einfacher aliphatischer und aromatischer Alkohole durch den Einsatz von **24** in Chloroform bei 70 °C unter Zugabe einer externen Base berichtete.^[193] Die eigentliche Oxidation des eingesetzten Alkohols **S6** zum entsprechenden Keton **P6** verläuft dabei analog zu den von Bäckvall *et al.* und Casey *et al.* vorgeschlagenen Mechanismen über die Reduktion der ungesättigten 16-Valenzelektronenspezies **B**.

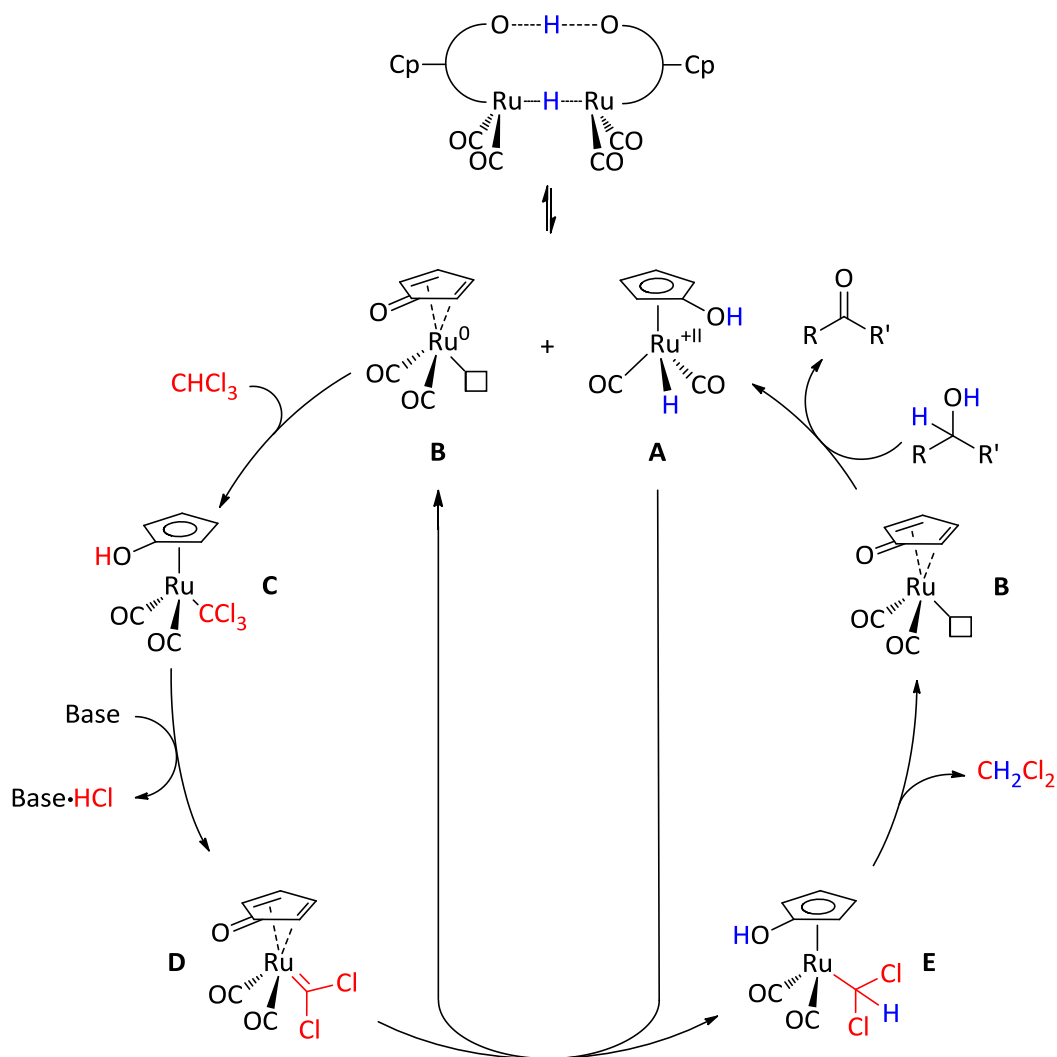


Abbildung 84: Mechanismus der Transferdehydrierung von Alkoholen durch den Einsatz eines, zu **24** strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumkomplexes in Chloroform sowie der Zugabe einer externen Base nach Park *et al.*^[193]

Mit Hilfe von Deuterierungsversuchen sowie der Detektion von Dichlormethan in den aufgenommenen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren aller Produkte formulierte Park *et al.* den in Abbildung 84 gezeigten Mechanismus, der die Rolle von Chloroform als Oxidationsmittels sowie der externen Base als Chlorwasserstoffakzeptor erklärt. Im ersten Schritt der Katalyse addiert Chloroform oxidativ unter der Bildung von **C** an die ungesättigte 16-Valenzelektronenspezies **B**. Der darauffolgende Schritt zeigt die Notwendigkeit der Zugabe einer externen Base durch die Dehydrochlorierung von stöchiometrischen Mengen an Chlorwasserstoff. Die Reduktion der Carbenzwischenstufe **D** führt im nächsten Schritt der Reaktion neben der Regenerierung der katalytisch aktiven Spezies **B** auch zur Bildung des Dichlormethylintermediates **E**, welches im Anschluss unter der Freisetzung von Dichlormethan zur eigentlich katalytisch aktiven Dicarboxylruthenium(0)spezies **B** zerfällt.^[193] Die

ausgehend von dieser Vorschrift durchgeführte Oxidation von **S6** zu **P6** mit 1 mol% **63** und einem Äquivalent an Kaliumcarbonat in trockenem Chloroform bei 70 °C lieferte nach 18 h das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von ca. 60 %. Im Vergleich zur Oppenauer-Oxidation von **S6** zu **P6** in Aceton ist die Umsetzung zum gewünschten Enon etwas geringer, was neben der Beteiligung der externen Base als zusätzlicher Reaktionspartner eventuell auch auf die Verunreinigung von Chloroform durch geringe Mengen an Chlorwasserstoff und der damit verbundenen Verringerung des Basenanteils während der Katalyse zurückgeführt werden kann.

3.6.4 Katalytischer Test von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})$ (**63**) in der Redoxisomerisierung

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, liegt ein großer Vorteil von **24** in seiner Eigenschaft Wasserstoff-Transferreaktionen ohne die Zugabe einer externen Base zu katalysieren. Bereits 1993 erzielte Bäckvall *et al.* durch den alleinigen Einsatz von **24** in der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole zu den entsprechenden Ketonen sehr gute Ausbeuten.^[121,187] Aus diesem Grund sollte der strukturanaloge Komplex **63** ebenfalls auf seine Aktivität in der Redoxisomerisierung von **S1** zu **P1** analog zu **46** getestet werden (Kap. 3.4.3).^[45] Mit Hilfe von Deuterierungs- und Cross-Over-Experimenten gelang Bäckvall *et al.* 2005 die Formulierung eines Reaktionsmechanismus, bei dem die Isomerisierung innerhalb der Koordinationssphäre des eingesetzten Rutheniumkatalysators über ein Enolatintermediat **D** verläuft. In Abbildung 85 ist der in Anlehnung an Bäckvall *et al.* formulierte „inner-sphere“-Mechanismus ausgehend vom ungesättigten Dicarboxylkomplex **A** dargestellt.^[194] Im ersten Schritt der Katalyse erfolgt die Koordination des eingesetzten Alkohols an die unbesetzte Koordinationsstelle der 16-Valenzelektronenspezies **A**, womit es zu einer Aktivierung der β -C-H Bindung durch die agostische Wechselwirkung mit dem Zentralatom kommt. Im zweiten Schritt erfolgen ausgehend von **B** die Übertragung eines Protons sowie die β -Hydrideliminierung zum entsprechenden η^3 -bindenden Intermediat **C**. Genau an diesem Punkt der Reaktion zeigt sich der Vorteil des eingesetzten Präkatalysators **24**, dessen ungesättigte 16-Valenzelektronenspezies **A** zwei Wasserstoffatome oxidativ abstrahiert und somit den Einsatz einer externen Base überflüssig macht. Die Koordination der gebildeten ungesättigten Carbonylverbindung an das Zentralatom in **C** bestätigte sich durch die, von Bäckvall *et al.* durchgeführte, Zugabe einer zweiten ungesättigten Carbonylverbindung, die im Gegensatz zum eingesetzten Substrat keinerlei Umsatz zeigte. Im Anschluss an die Eliminierung erfolgt die 1,4-Hydridinsertion in die, am Rutheniumatom koordinierende, ungesättigte Carbonylverbindung. Die Bildung des Enolatkomplexes **D** bestätigte sich durch die ebenfalls von Bäckvall *et al.* getestete Zugabe von Benzaldehyd als Elektrophil, die zur Bildung des entsprechenden Aldols führte.^[194]

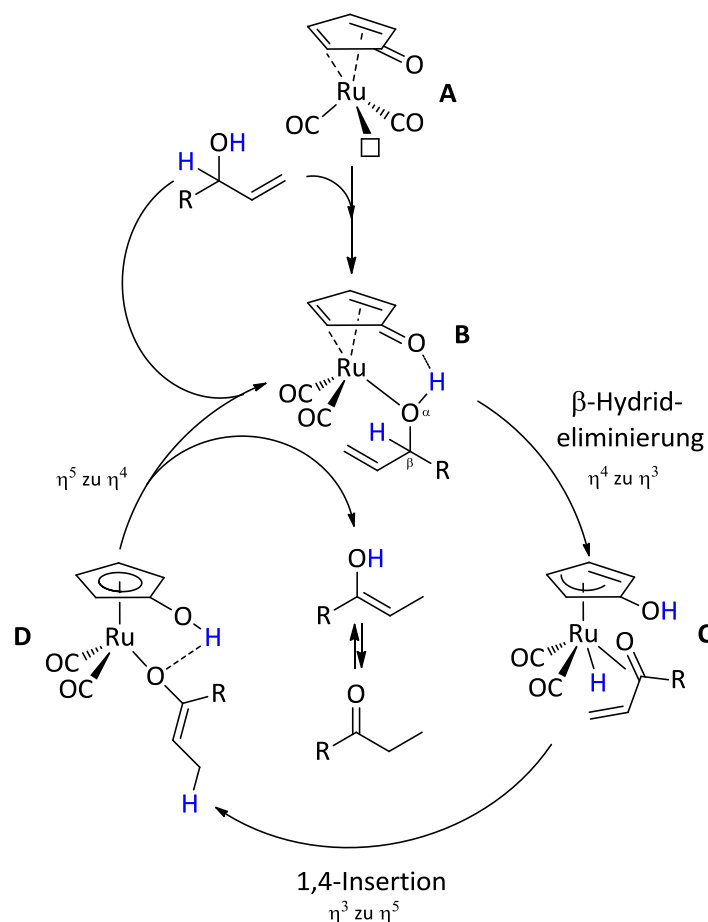
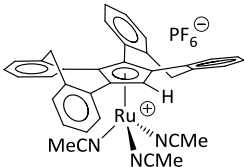
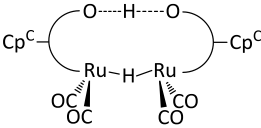
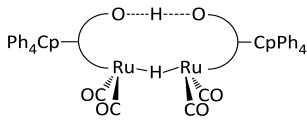

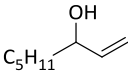

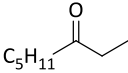


Abbildung 85: „Inner-sphere-Mechanismus“ der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole eines, zu **24** strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes in Anlehnung an Bäckvall *et al.*^[194]

Im letzten Schritt der Katalyse erfolgt der Ligandenaustausch des gebildeten Enol- gegen ein neues Substratmolekül sowie die abschließende Tautomerisierung zum entsprechenden ungesättigten Keton. Die ausgehend von Komplex **63** erzielten Ergebnisse der Redoxisomerisierung von **S1** zu **P1** sowie der Vergleich der Ausbeuten mit **24** und **46** sind in Tabelle 3 dargestellt. Die Durchführung der Katalyse erfolgte in Anlehnung an die von Bäckvall *et al.* veröffentlichte Vorschrift der Redoxisomerisierung von 1-Octen-3-ol ausgehend von **24** in Tetrahydrofuran bei Siedetemperatur.^[121] Im Vergleich zu **46** benötigt **63** auf den ersten Blick deutlich länger, um Umsätze höher als 90 % zu erzielen. Bei diesem Ergebnis sollte jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass Komplex **46** nur durch die Zugabe von 0.5 Äquivalenten einer externen Base sowie einer Reaktionsführung unter hohen Temperaturen gute Umsätze lieferte. Des Weiteren handelt es sich bei Komplex **63** um den Präkatalysator der Reaktion der unter thermischer Einwirkung asymmetrisch in zwei Monomere dissoziiert. Von beiden Monomeren katalysiert jedoch nur die ungesättigte 16-Valenzelektronenspezies **A** die Redoxisomerisierung allylischer Alkohole, womit sich der Anteil der katalytisch aktiven Spezies im Vergleich zu **46** halbiert. Im Vergleich zu der, ausgehend von **24**

durchgeführten, Redoxisomerisierung von 1-Octen-3-ol ist die Aktivität von Komplex **63** trotz des deutlich höheren Molanteils sowie des sterisch weniger anspruchsvollen Substrates **S1** geringer. Dieser Sachverhalt kann analog zu den im vorherigen Kapitel diskutierten Ergebnissen der Transferdehydrierung auf das, im Vergleich zu **22**, zweifach methylenverbrückte und somit sterisch anspruchsvollere Ligandenrückgrat von Cp^c zurückgeführt werden. Analog zur Transferdehydrierung in Kapitel 3.7.3 kann eine teilweise Zersetzung von **63** während der Reaktion trotz der Durchführung der Katalyse unter Inertgasatmosphäre sowie der Verwendung von wasserfreiem und entgastem Tetrahydrofuran durch die geringere Stabilität von **63** in Lösung nicht ausgeschlossen werden.

Tabelle 3: Ausbeuten **Y** der katalytischen Redoxisomerisierung von **S1** zu **P1**.

Katalysator/ Bedingungen			
	1.0 mol% 46 0.5 Äq. K ₂ CO ₃ ^a	1.0 mol% 63 ^b	0.4 mol% 24 ^c
Substrat		S1	
Produkt		P1	
Y (1 h)/ %	65	44	97
Y (3 h)/ %	99	63	-
Y (5 h)/ %	-	82	-
Y (18 h)/ %	-	96	-

a) 0.50 mmol Substrat, 2 mL Acetonitril T = 80 °, b) 0.44 mmol Substrat, 2 mL Tetrahydrofuran, T = 67 °C, c) 1.00 mmol Substrat, Tetrahydrofuran, T = 67 °C.^[121] Die Ausbeuten **Y** von **46** und **63** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

3.6.5 Darstellung von $C_{31}H_{22}O$ (**65**)

Im Gegensatz zu den 1994 von Takats *et al.* erstmals synthetisierten und katalytisch sehr trägen Shvo-analogen Osmiumkomplexen bieten katalytisch aktive Eisenkomplexe auf Grund ihrer geringen Kosten und Toxizität sowie der natürlichen Häufigkeit von Eisen einen deutlichen Vorteil gegenüber den etablierten Rutheniumkomplexen.^[50,195] Bereits vor der Entdeckung von **24** berichteten Reppe und Vetter 1953 von der erfolgreichen Synthese verschiedener Tricarbonylcyclopentadienoneisen(0)verbindungen, deren vollständige Strukturaufklärung jedoch erst sechs Jahre später von Schrauzer *et al.* veröffentlicht wurde.^[196,197] Im Gegensatz zu den strukturanalogen Rutheniumkomplexen gerieten die Eisenverbindungen auf Grund ihrer hohen Anfälligkeit zur Zersetzung für Jahrzehnte wieder in Vergessenheit. Erst die 1999 von Knölker *et al.* veröffentlichte Synthese eines monomeren Eisenhydridkomplexes durch die Umsetzung des entsprechenden Tricarbonylkomplexes in einer Hieber-Basenreaktion mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung durch Phosphorsäure wurde das Interesse an diesen Verbindungen von Neuem geweckt (Kap. 1.4).^[62,198] Zahlreiche durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass die Dimerbildung in Shvo-analogen Eisenkomplexen keine Rolle spielt, was auf den kleineren Atomradius von Eisen sowie der geringeren Oxidationsstabilität dieser Komplexe zurückgeführt werden kann.^[50,199] Trotz der Neigung zur Zersetzung und der im Vergleich zu Rutheniumkomplexen etwas geringeren katalytischen Aktivität wuchs das Interesse an strukturanalogen Eisenkomplexen durch den immer wichtiger werdenden Aspekt des Einsatzes von kostengünstigen und damit wirtschaftlich sinnvollen Nichtedelmetallen in der chemischen Industrie. Die zunehmende Relevanz der Substitution von Ruthenium durch Eisen innerhalb dieser Verbindungsklasse wird durch zahlreiche Veröffentlichungen und Reviews innerhalb der letzten Jahre unterstrichen.^[50,145,197,200]

Genau aus diesem Grund sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit und in Kooperation mit K. Salih ein zu **62** strukturanaloger Tricarbonyleisen(0)komplex **64** synthetisiert werden, der im Anschluss in einen entsprechenden Hydridkomplex überführt werden sollte. Zu diesem Zweck wurde in Anlehnung an Harrison *et al.* der Ligand **21** mit unterschiedlichen Mengen an Eisen(0)pentacarbonyl in Toluol bei 120 °C und Reaktionszeiten von über 24 h umgesetzt (Abb. 86).^[201]

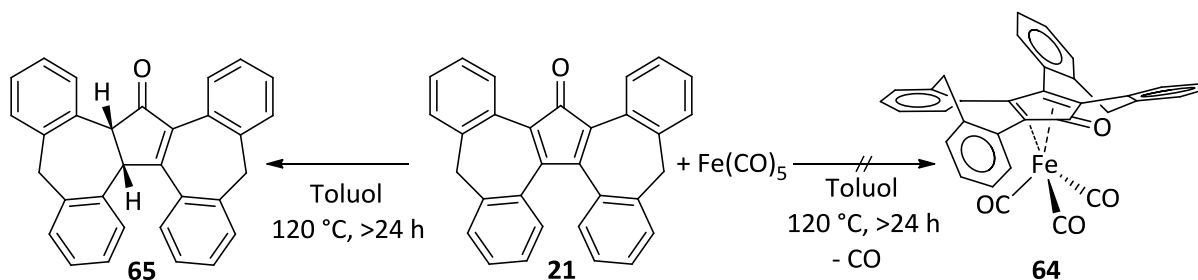


Abbildung 86: Reaktion von **21** mit Eisen(0)pentacarbonyl zu $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (**65**).^[201]

Bei allen ausgehend von **21** und Eisen(0)pentacarbonyl durchgeführten Reaktionen wurde nach relativ kurzer Zeit eine Heterogenisierung der Reaktionsgemische unter Ausfallen eines dunklen Feststoffes sowie eine Gasentwicklung beobachtet. Im Anschluss an die Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der verbliebene Rückstand säulenchromatographisch unter Inertgasatmosphäre gereinigt. Neben einer Hauptfraktion des eingesetzten Liganden **21** wurde zusätzlich eine kleine Fraktion einer bis dato unbekanntes Verbindung erhalten, die zunächst Hoffnung auf eine erfolgreiche Synthese von **64** gab. Die im Anschluss aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren sowie die zusätzlich von K. Salih erhaltene Kristallstruktur zeigten jedoch, dass es sich bei dieser Verbindung nicht um den gewünschten Zielkomplex sondern um ein Derivat (**65**) des eingesetzten Liganden **21** handelte, bei dem eine der beiden Doppelbindungen innerhalb des zentralen Fünfringes zur entsprechenden Einfachbindung reduziert wurde (Abb. 87 und 88). Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann auf die teilweise Zersetzung der eingesetzten Metallvorstufe zurückgeführt werden, die unter der Bildung von Eisen(0)nanopartikeln sowie der Freisetzung von Kohlenmonoxid verläuft. Die katalytische Aktivität von Eisen(0)nanopartikeln in der Hydrierung von aliphatischen Doppelbindungen ist in der Literatur ausführlich beschrieben.^[202] Eventuell kommt es während der Reaktion von **21** mit Eisen(0)pentacarbonyl auch zur Bildung von **64**, welches jedoch anschließend rasch zerfällt. Diese Vermutung ist im Einklang mit den 1986 von Shvo *et al.* während der Umsetzung von **22** mit Eisen(0)pentacarbonyl gemachten Beobachtungen, bei der ebenfalls eine rasche Zersetzung des Zielkomplexes unter der Bildung eines heterogenen Reaktionsgemisches festgestellt wurde.^[56] Neben der Variation der Reaktionszeit führte auch eine Erhöhung der eingesetzten Menge an Eisen(0)pentacarbonyl nicht zum Erhalt von **64**. Auch die im Anschluss von N. Nunheim im Rahmen ihrer Masterarbeit durchgeführten Arbeiten der Umsetzung von Ligand **21** mit Eisen(0)pentacarbonyl brachten neben der teilweisen Isolierung der reduzierten Spezies **65** keine Verbesserung.^[172]

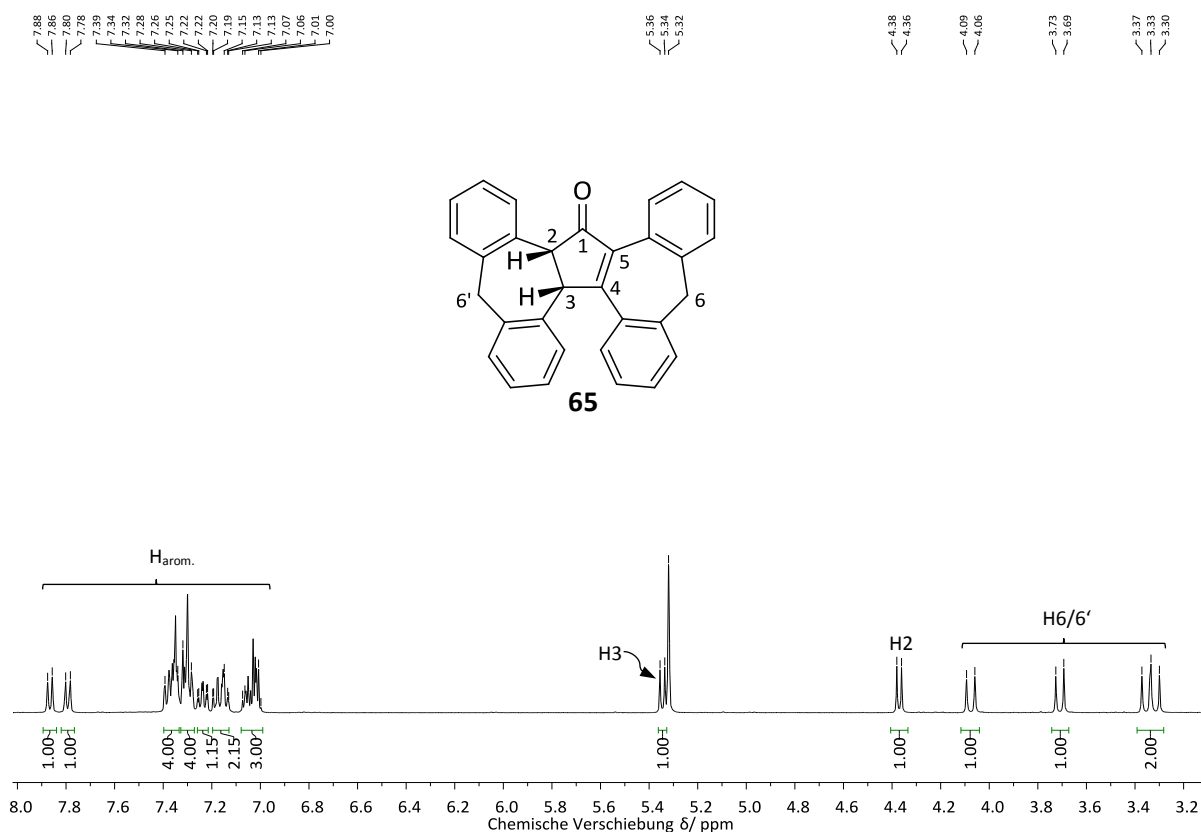


Abbildung 87: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltenes ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (**65**) in Dichlormethan- d_2 .

Bei Betrachtung des aufgenommenen Spektrums von **65** in Abbildung 87 sind im Bereich zwischen 3.28 und 4.08 ppm die teilweise überlagerten Dubletts der vier aliphatischen Protonen der beiden benzannelierten Flügel des Liganden an den Positionen 6 und 6' mit ihren charakteristischen geminalen Kopplungskonstanten von ca. 13.4 Hz zu identifizieren. Als nächste Signale folgen bei 4.37 und 5.35 ppm die beiden Dubletts der Protonen an Position 2 und 3 mit einer vicinalen Kopplung von $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz. Das im Vergleich zu Proton 2 deutlich in Richtung Tieffeld verschobene Signal des Wasserstoffatoms an Position 3 kann an Hand der Konjugation der planaren α,β -ungesättigten Carbonyleinheit innerhalb des zentralen Fünfringes analog zu 2-Cyclopenten-1-on erklärt werden.^[203] Der starke Elektronenzug des Carbonylsauerstoffatoms an Position 1 bewirkt in Verbindung **65** eine positive Polarisierung an Position 4, womit die Entschirmung des benachbarten Protons an Position 3 erklärt werden kann. Im Bereich zwischen 6.99 und 7.87 ppm folgen die verbliebenen Signale der nicht näher zuzuordnenden 16 aromatischen Protonen des benzannelierten Ligandenrückgrates. Das in Kooperation mit K. Salih aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum von **65** bestätigte zusätzlich den Erhalt einer reduzierten Spezies des eingesetzten Liganden **21**. Neben dem Signal des Kohlenstoffatoms an Position 1 bei 205.9 ppm zeigt sich auch in diesem Spektrum die Auswirkung der Konjugation innerhalb

der Enoneinheit durch die deutliche Entschirmung des positiv polarisierten Kohlenstoffatoms an Position 4 bei 167.9 ppm (Kap. 5.4.20).

Durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung von **65** gelang K. Salih der Erhalt von röntgenstrukturtauglichen Kristallen. Die Verbindung kristallisierte in braunen prismatischen Einkristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Einheiten pro Elementarzelle. Die erhaltene Kristallstruktur von **65** zeigt die Grundstruktur von **21**, bei der die C4-C5-Doppelbindung durch die Einführung der beiden Protonen H4 und H5 als Einfachbindung vorliegt. Neben den beiden Wasserstoffatomen bestätigt auch die C4-C5-Bindungslänge von 1.558 Å den Einfachbindungscharakter dieser Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Die Konjugation innerhalb der O1-C1-C2-C3-Enoneinheit zeigt sich in der erhaltenen Kristallstruktur von **65** durch den kürzeren C1-C2-Abstand sowie den etwas geweiteten C1-O1- und C2-C3-Bindungslängen. Die Reduktion der Doppelbindung und die damit verbundene Änderung der Hybridisierung der beiden Kohlenstoffatome C4 und C5 von sp^2 zu sp^3 führen in **65** durch die verzerrt tetraedische Anordnung zu deutlich größeren Diederwinkeln im Vergleich zum Cycloheptatrienring, dessen C2-C3-Doppelbindung nicht reduziert vorliegt.

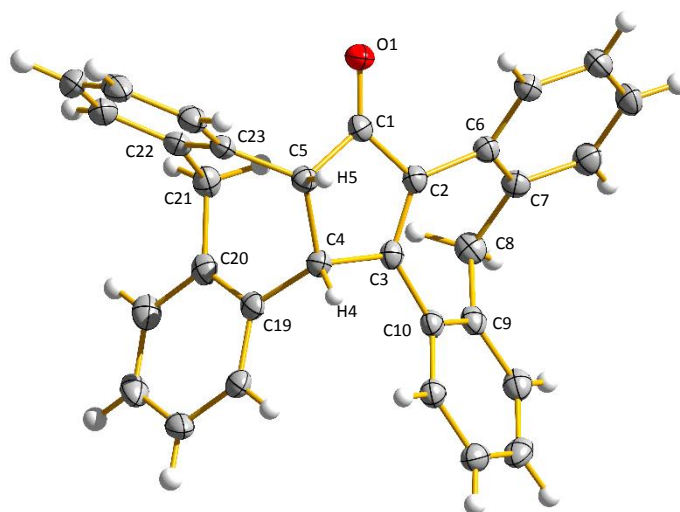


Abbildung 88: In Zusammenarbeit mit K. Salih erhaltene Molekülstruktur von $C_{31}H_{22}O$ (**65**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-O1 1.2185(15), C1-C2 1.4773(17), C1-C5 1.5277(17), C2-C3 1.3625(17), C3-C4 1.5330(16), C4-C5 1.5582(16), C2-C1-C5 108.64(10), C3-C2-C1 109.32(10), C2-C3-C4 112.64(10), C3-C4-C5 103.62(9), C1-C5-C4 104.60(9), C4-C5-C23-C22 -57.10, C3-C2-C6-C6 37.08, C5-C4-C19-C20 43.51, C2-C3-C10-C9 -33.95.

3.7 Photochemische Oxidation von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**6**) und $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ (**19**)

3.7.1 Darstellung von $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (**66**)

Im Rahmen dieser Arbeit sollte neben der Synthese neuer diastereomerer Derivate des intrinsisch chiralen Liganden **6** zusätzlich eine Diastereomerentrennung des, von J.-Y. Chung erstmals synthetisierten, seitenkettenfunktionalisierten Alkoholderivates **19** durch fraktionierende Kristallisation erhalten werden, um im Anschluss die absolute Konfiguration zu bestimmen.^[8,12] Auf Grund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in Toluol musste das Kristallisationsgemisch für mehrere Minuten bei Siedetemperatur erhitzt werden. Nach der Filtration und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die klare und hellgelbe Lösung für ca. drei bis vier Wochen bei 6 °C gelagert. Während dieser Zeit wurde die langsame Bildung farbloser Kristalle beobachtet, die anschließend mittels der Röntgenstrukturanalyse sowie der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnten. Im Gegensatz zur erwarteten Struktur eines Diastereomers von **19** wurde jedoch ein bis dato unbekanntes Derivat **66** erhalten, bei der die beiden internen Doppelbindungen der zentralen Cyclopentadieneinheit zweifach epoxidiert wurden (Abb. 89).

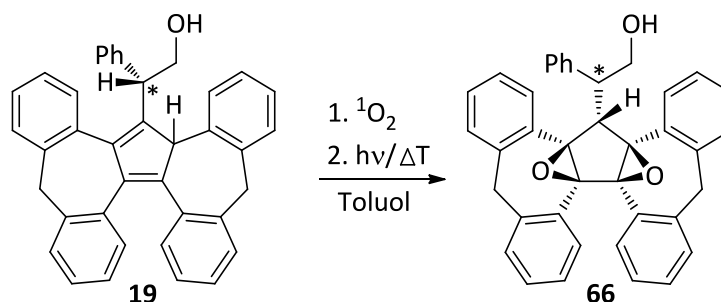


Abbildung 89: Autooxidation und anschließende thermisch oder photolytisch induzierte Umlagerung von **19** zum entsprechenden Diepoxidderivat **66**.

Als Ursache für die Entstehung von **66** kann die Autooxidation der 1,3-Butadieneinheit des zentralen Fünfringes mit, im Vergleich zu Triplett-Sauerstoff $^3\Sigma_g$, reaktivem und kurzlebigen Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g$ in einer [2+4]-Cycloaddition sowie die anschließende Umlagerung des Endoperoxidintermediates zum entsprechenden Diepoxid während der Umkristallisation unter Raumatmosphäre und Tageslicht angenommen werden. Im Gegensatz zu Singulett-Sauerstoff handelt es sich beim, in der Atmosphäre hauptsächlich vorhandenen, Triplett-Sauerstoff um den energetisch niedriger liegenden und damit langlebigeren Zustand, der organische wie anorganische Verbindungen nur sehr langsam oxidiert. In Gegenwart von Sonnenlicht kann jedoch der Übergang von Triplett-Sauerstoff $^3\Sigma_g$ in die beiden angeregten Singulett-Sauerstoffzustände $^1\Delta_g$ und $^1\Sigma_g$ mit deutlich geringeren Lebenszeiten von 10^{-4} bzw. 10^{-9} s stattfinden. Die direkte Anregung des Triplett-Zustandes erfolgt jedoch nur mit sehr

geringer Wahrscheinlichkeit, da der Übergang in beide Singulett-Zustände mit einer Umkehr des Elektronenspins verbunden und somit strengstens verboten ist.^[7] Bereits 1951 beobachteten Hock und Depke die Autooxidation von **1** und Cyclohexadien ausgehend von der Behandlung der beiden organischen Verbindungen mit trockenem Sauerstoff in Gegenwart von Licht, die zur Bildung monomerer und polymerer Endoperoxide führte.^[204] Nur wenige Jahre später gelang Dufraisse die gezielte Synthese einer Vielzahl an Endoperoxiden durch Bestrahlung verschiedener phenyl-substituierter Cyclopentadiene in Gegenwart von Sauerstoff. Die im Anschluss durchgeführte thermisch induzierte Umlagerung der auf diesem Weg synthetisierten Endoperoxide erlaubte in einem weiteren Schritt die Isolation der entsprechenden zweifach epoxidierten Derivate von **1**.^[205] Im Allgemeinen existieren zahlreiche und sich teils deutlich unterscheidende mechanistische Vorstellungen von der direkten Interaktion zwischen Singulett-Sauerstoff und 1,3-Dienen zu den entsprechenden sechsgliedrigen [4+2]-Cycloaddukten. Die vier geläufigsten und in den letzten Jahrzehnten teils kontrovers diskutierten und über unterschiedliche Intermediate **A-C** beziehungsweise Übergangszustände **D** verlaufenden Mechanismen sind in Abbildung 90 an Hand der Reaktion von **1** mit Singulett-Sauerstoff dargestellt.^[206–209]

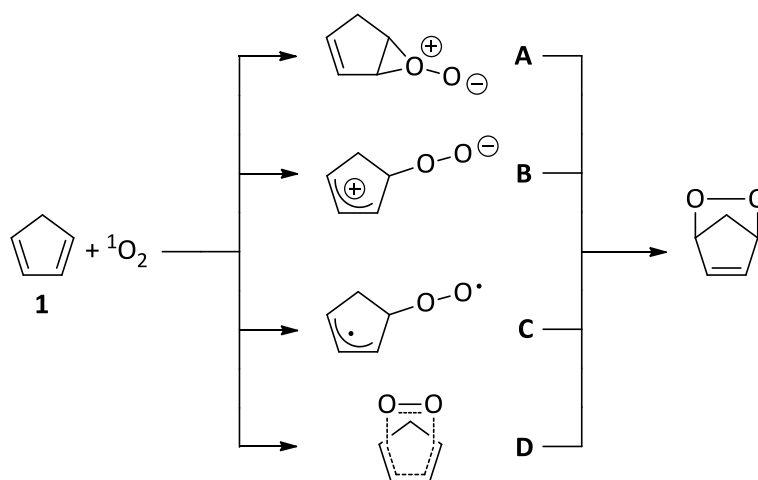


Abbildung 90: Schematische Darstellung der 1,4-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g$ und **1**.^[206–209]

Während zu Beginn der 1960iger Jahre die schrittweise, über die entsprechenden Intermediate **A** bis **C**, verlaufenden Mechanismen im Vergleich zum konzertierten Reaktionsmechanismus **D** auf Grund der Ähnlichkeit der Addition von Disauerstoff an 1,3-Diene zu Diels-Alder-Reaktionen und der beobachteten Stereospezifität ausgeschlossen wurden, postulierten 1983 Gollnick und Goldbeck auf Grund des nicht stereospezifischen Verlaufes der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit (*E,Z*)-2,4-Hexadien einen Mechanismus über die linearen biradikalischen oder auch zwitterionischen Intermediate **B** und **C**.^[208,210] Im Gegensatz zu Gollnick und Goldbeck gingen Dewar und Thiel auf

Grundlage der von Ihnen am Beispiel von 1,3-Butadien durchgeführten MINDO/3-CI-Rechnungen von einem, über ein intermediär gebildetes Peroxiran **A**, verlaufenden Reaktionsmechanismus aus.^[211] Dieser Reaktionspfad wurde jedoch durch die von Tonachini *et al.* und McKee *et al.* in den Jahren 2000 und 2001 durchgeführten theoretischen Studien mit Ethen, Methylvinylketon, 1,3-Butadien und 1,3-Cyclohexadien zugunsten eines biradikalen Intermediates **C** ausgeschlossen, da der Übergang des Peroxiranintermediates **A** zum entsprechenden Produkt im Vergleich zum Biradikal **C** über einen energetisch deutlich anspruchsvolleren Weg verläuft.^[209,212] Während die von Bobrowski *et al.* im Anschluss durchgeführten Rechnungen den von Tonachini *et al.* aufgestellten biradikalischen Verlauf **C** der 1,4-Addition von Singulett-Sauerstoff an 1,3-Butadien bestätigte, zeigten die von ihm durchgeführten Rechnungen der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit cyclischen 1,3-Dienen und Aromaten im Gegensatz zu McKee einen energetisch günstigeren Verlauf über einen einstufigen und damit konzertierten Weg **D**.^[207]

Eine Erklärung für das im Rahmen dieser Arbeit isolierte Diepoxidderivat **66** kann in der thermisch oder photolytisch induzierten Spaltung und anschließenden intramolekularen Umlagerung eines intermediär entstandenen und nicht isolierten ungesättigten Endoperoxidderivates von **19**, durch Lösen des Kristallisationsgemisches in Toluol bei Siedetemperatur und Umgebungslicht, gefunden werden. Das in Abbildung 91 skizzierte Reaktionsschema zeigt einen möglichen mechanistischen Verlauf der Umlagerung zum entsprechenden Diepoxid. Ausgehend von der homolytischen Spaltung der relativ schwachen Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung kommt es zur Bildung eines intermediären Diradikales, welches in den folgenden Schritten in einer zweifachen Ringschlussreaktion zum entsprechenden Diepoxid umlagert.^[206,213,214]

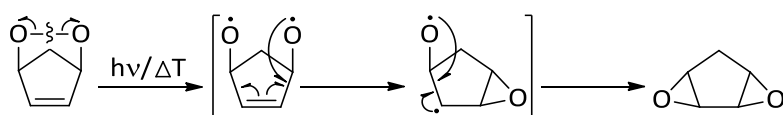


Abbildung 91: Schematische Darstellung der photolytisch oder thermisch induzierten Umlagerung von ungesättigten Endoperoxiden zu den entsprechenden Diepoxiden.^[206,213,214]

Neben den 1958 von Dufraisse *et al.* erstmalig veröffentlichten Photoisomerisierungsreaktionen unterschiedlicher und ausgehend von **22** hergestellter Endoperoxide, erschienen in den darauffolgenden Jahren zahlreiche weitere Veröffentlichungen über die thermisch und photolytisch induzierten Umlagerungsreaktionen einer Vielzahl an ungesättigter Endoperoxide zu den entsprechenden *syn*-Diepoxiden.^[206,214,215] In Abbildung 92 ist das, nach der Umkristallisation aus Toluol, aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum von **66** dargestellt. Beginnend im Bereich niedrigster chemischer Verschiebung ist zunächst das überlagerte Signal des verbrückenden Protons an Position

7 zwischen 3.31 und 3.25 ppm zu identifizieren. Das aufgenommene HHCOSY-NMR-Spektrum bestätigt die vicinale Kopplung dieses Protons mit dem verbliebenen Proton an Position 1 sowie den beiden Protonen der verbückenden Methyleinheit an Position 8. Die vier Dubletts bei 3.34, 3.40, 4.53 und 4.62 ppm können an Hand ihrer geminalen Kopplungen von ca. 13.5 Hz den Methyleinheiten der beiden benzannelierten Siebenringe des Cp^C-Grundgerüsts an Position 6 und 6' zugeordnet werden. Das im aliphatischen Bereich verbliebene Multipllett zwischen 3.78 und 3.89 ppm resultiert somit aus den, mit dem Proton an Position 7 vicinal koppelnden Signalen des, am zentralen Fünfring verbliebenen, Wasserstoffatoms an Position 1 sowie den Protonen der Methyleinheit an Position 8. Als letzte und am stärksten in Richtung Tieffeld verschobene Signale folgen die Resonanzen der insgesamt 21 nicht exakt zuzuordnenden aromatischen Wasserstoffatome der beiden benzannelierten Flügel von **6** sowie der Phenyleinheit des eingeführten Alkoholsubstituenten.

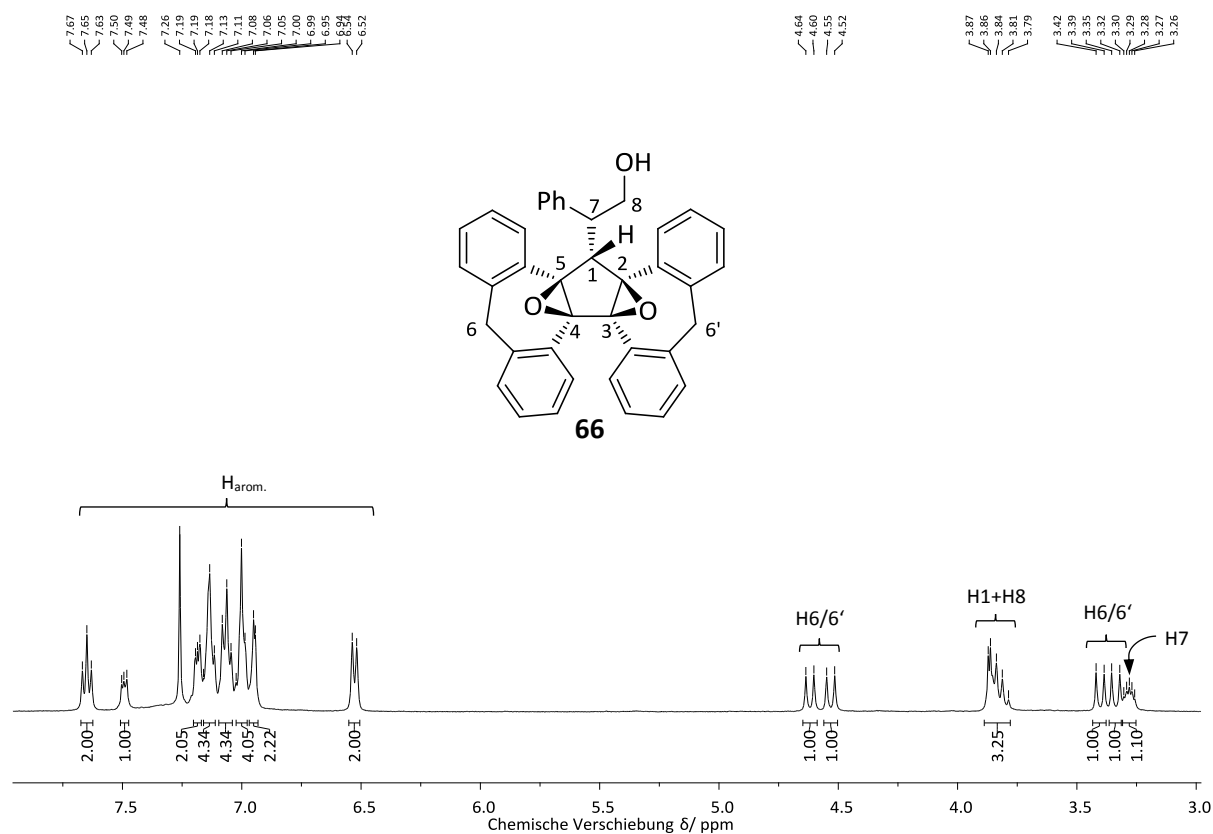


Abbildung 92: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **66** in Chloroform-d₁.

Ebenfalls das erhaltene ¹³C-NMR-Spektrum bestätigte die zweifache Epoxidierung von **66** während der Umkristallisation in Toluol (Kap. 5.4.21). Neben den Signalen des eingeführten Alkoholsubstituenten bei 47.2 (C7) und 62.8 (C8) ppm sowie dem Signal der beiden Methyleinheiten des Ligandenrückgrates an Position 6 und 6' bei 41.0 ppm, gelang es die Signale des zweifach epoxidierten Fünfringes zwischen 50.9 und 79.1 ppm zu identifizieren. Beginnend beim Signal des C1-Kohlenstoff-

atoms bei einer chemischen Verschiebung von 50.9 ppm folgen in Richtung zunehmender Entschirmung bei 70.2 und 70.0 ppm die Signale der Kohlenstoffatome an Position C2 und C5 sowie bei 78.3 und 79.1 ppm die verbliebenen Kohlenstoffatome an Position 3 und 4.

Die ausgehend von der Kristallisation einer gesättigten Toluollösung bei 6 °C erhaltene Kristallstruktur von Verbindung **66** ist in Abbildung 93 dargestellt. Die Verbindung kristallisierte in farblosen prismatischen Einkristallen der monoklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Äquivalent Toluol und zwei Einheiten pro Elementarzelle.

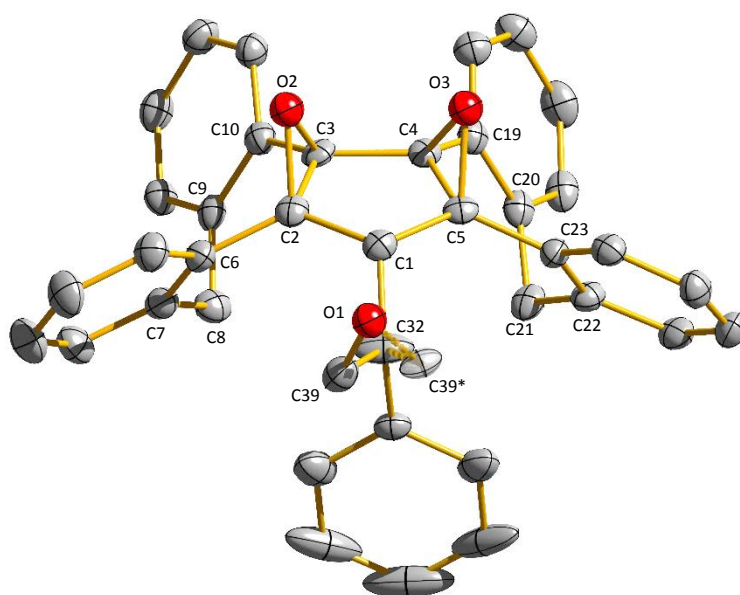


Abbildung 93: Erhaltene Molekülstruktur von $C_{39}H_{30}O_3$ (**66**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-C5 1.545(5), C1-C2 1.551(5), C1-C32 1.557(6), C2-O2 1.475(4), C2-C3 1.494(5), C3-O2 1.457(4), C3-C4 1.545(5), C4-O3 1.450(4), C4-C5 1.487(5), C5-O3 1.466(4), C32-C39 1.437(9), C32-C39* 1.441(9), C39-O1 1.469(9), C39*-O1 1.463(8), C5-C1-C2 04.1(3), C3-C2-C1 110.4(3), C2-C3-C4 107.0(3), C5-C4-C3 108.0(3), C4-C5-C1 110.3(3), C3-C2-C6-C7 43.07, C4-C5-C23-C22 -45.07, C2-C3-C10-C9 -41.55, C5-C4-C19-C20 43.10.

Die Kristallstruktur bestätigt die zweifache Epoxidierung der Cyclopentadienheit von **19** und die damit einhergehende Umlagerung des intermediär und nicht isolierten Endoperoxides zum entsprechenden Dipexoid **66** in der *syn*-Konfiguration. Die Epoxidierung der C2-C3- und C4-C5-Doppelbindung in **66** führt zu einer Änderung der Hybridisierung von sp^2 zu sp^3 , wodurch die entsprechenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Vergleich zur konjugierten 1,3-Dieneinheit im freien Liganden **6** etwas geweitet sind. Im Gegensatz zu den restlichen Einfachbindungen des Cyclopentanfragmentes in **66** sind

die C2-C3- und C4-C5-Abstände durch die Sauerstoffverbrückung etwas verkürzt. Als Folge der *syn*-Anordnung der beiden Epoxidgruppen kommt es in **66** zu einer Konfigurationsänderung des Ligandenrückgrates, bei der beide benzannelierte Siebenringe von Cp^C in die gleiche Richtung zeigen. Auffallend bei der erhaltenen Kristallstruktur ist die Anordnung des, am C1-Kohlenstoffatom eingeführten, Alkoholsubstituenten zwischen den beiden Flügeln des Liganden, bei der die fast orthogonal zum zentralen Fünfring stehende Phenylgruppe an Position 32 in Richtung der beiden Flügel ausgerichtet ist. Die Auswirkungen dieser sterisch sehr anspruchsvollen Anordnung zeigen sich in der starken Verdrillung der beiden Flügel des Liganden, durch die im Vergleich zu anderen Cp^C-Derivaten stark geweiteten Diederwinkel der beiden vorderen Phényleinheiten von 43.07° (C5-C4-C19-C20) und 45.07° (C4-C5-C23-C22).

3.7.2 Darstellung von C₃₁H₂₂O₂ (71)

Um die im vorherigen Kapitel zufällig entdeckte Bildung des zweifach epoxidierten Alkoholderivates **66** besser zu verstehen, sollte in einem weiteren Versuch die gezielte Reaktion von Singulett-Sauerstoff ¹Δ_g mit **6** und die anschließende Umlagerung des synthetisierten Endoperoxides zum entsprechenden Diepoxid durchgeführt werden. Eine einfache und gut zu kontrollierende Möglichkeit der Generierung von Singulett-Sauerstoff liegt in der Verwendung von sogenannten Photosensibilisatoren. Diese photochemischen Katalysatoren verwenden die, mittels Lichtabsorption, aufgenommene Energie für die Anregung von Triplett-Sauerstoff in den energetisch höher liegenden Singulett-Zustand.^[216,217] Der schematische Verlauf des photophysikalischen Prozess der Photosensibilisierung ist in Abbildung 94 dargestellt.^[217] Im ersten Schritt wird der Photosensibilisator PS durch Absorption von Licht einer bestimmten Wellenlänge vom Grundzustand S₀ in einen höheren Zustand S_n gleicher Multiplizität angeregt. Der elektronisch angeregte S_n-Zustand kann im Anschluss durch innere Umwandlung (IC) in einen energetisch tiefer liegenden angeregten Zustand gleicher Multiplizität wie zum Beispiel in S₁ übergehen und die aufgenommene Energie mittels Fluoreszenz wieder abgeben. Alternativ findet die strahlungslose Interkombination (ISC) des S₁-Zustandes und die damit verbundene Änderung der Multiplizität zum T₁-Zustand statt. Im Gegensatz zum kurzlebigen S₁-Zustand (ns) besitzt der angeregte T₁-Zustand eine höhere Lebenszeit (μs-ms), womit er neben der Energieabgabe durch Phosphoreszenz auf zwei weiteren Wegen in den Grundzustand zurückkehrt.

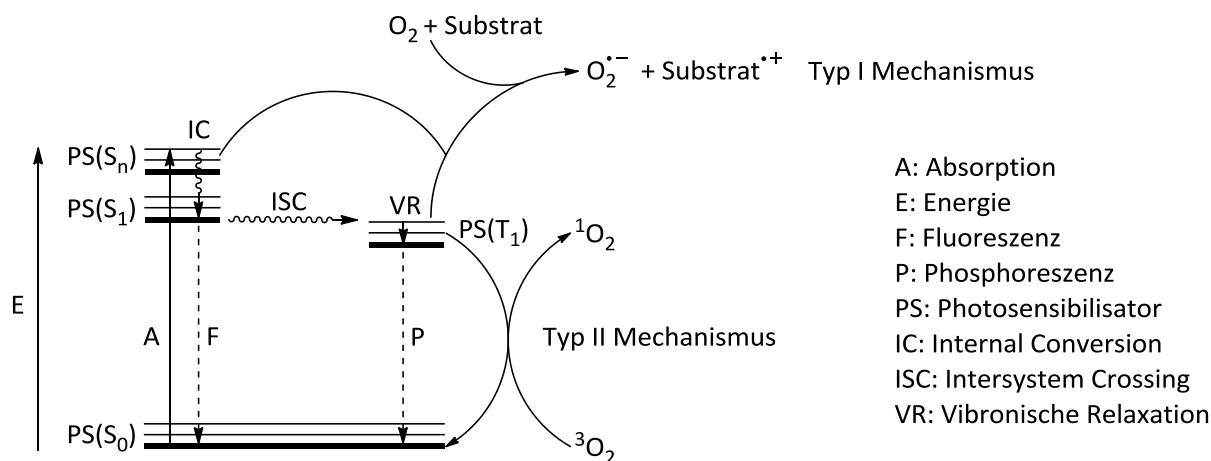


Abbildung 94: Schematische Darstellung der Photosensibilisierung.^[217]

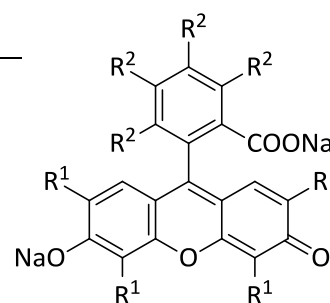
Im sogenannten Typ I Mechanismus reagiert der angeregte Photosensibilisator mit Substratmolekülen entweder unter Wasserstoffabstraktion oder einem oxidativ beziehungsweise reduktiv verlaufendem Elektronentransfer zu freien Substratradikalen, die anschließend mit Luftsauerstoff zu hoch reaktiven Superperoxidradikalanionen reagieren. Alternativ kehrt der angeregte Photosensibilisator in einem Typ II Mechanismus durch stoßübermittelte Energieübertragung mit Luftsauerstoff in den energetischen Grundzustand zurück. Bei diesem Vorgang kommt es zur Anregung zu Singulett-Sauerstoff. Der Anteil des erzeugten Singulett-Sauerstoffs wird in Quantenausbeuten $\Phi^1\Delta_g$ gemessen und resultiert aus einer Vielzahl von Eigenschaften des Photosensibilisators. Neben einer hohen Photostabilität und einem hohen Absorptionskoeffizienten im spektralen Bereich des eingestrahlt Lichtes, muss der eingesetzte Photosensibilisator zusätzlich einen Triplett-Zustand mit geeigneter Energie ($E_T \geq 95$ kJ/mol) besitzen um eine effiziente Energieübertragung auf den Grundzustand von Sauerstoff zu gewährleisten. Des Weiteren ist neben einer hohen Quantenausbeute ($\Phi_T > 0.4$) auch eine ausreichend lange Lebenszeit ($\tau_T < 1$ μ s) des Triplett-Zustandes unablässig, da die Effizienz des Photosensibilisators hauptsächlich aus den Eigenschaften des am tieflegendsten angeregten Triplettzustand T_1 resultiert.^[217,218]

Zu den effizientesten Photosensibilisatoren gehören die in polaren Lösungsmitteln löslichen Natriumfluoresceinsalze Uranin (**67**), Eosin (**68**), Erythrosin (**69**) und Bengalrosa (**70**) mit ihren farbgebenden und unterschiedlich halogensubstituierten Xanthenringen (Tab. 4).^[216,217,219–222] Die photo-physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden hauptsächlich durch die eingeführten Halogensubstituenten am Xanthenring bestimmt. Eine Erhöhung der Anzahl von Halogensubstituenten mit zunehmender Atommasse am Xanthengrundgerüst führt neben der Verringerung an Fluoreszenz Φ_F sowie der Rotverschiebung des Absorptionsmaxima λ_{max} , zu einer Verbesserung der Ausbeute an

Interkombination Φ_T (Schweratom-Effekt) in den Triplett-Zustand des Farbstoffes. Des Weiteren verringern die elektronenziehenden Halogenatome die Neigung der Fluoresceinfarbstoffe zur Protonierung an der, auf die maximale Absorption größten Einfluss wirkende, Phenolatgruppe durch Erhöhung des Säuregrades der Verbindung.

Tabelle 4: Photophysikalische Eigenschaften halogensubstituierter Fluoresceinderivate.^[216,219,220,222]

	R ¹	R ²	λ_{\max} (nm)	Φ_F	Φ_T	$\Phi^1\Delta_g$
Uranin (67)	H	H	491	0.93	0.03	0.03
Eosin (68)	Br	H	514	0.63	0.30	0.3
Erythrosin (69)	I	H	525	0.08	0.60	0.6
Bengalrosa (70)	I	Cl	548	0.08	0.76	0.76



Aus diesem Grund eignen sich die vierfach Iod-substituierten Fluoresceinfarbstoffe **69** und vor allem das im grünen Bereich zwischen 480-550 nm maximal absorbierende Bengalrosa (**70**) mit ihrer hohen Quantenausbeute $\Phi^1\Delta_g$ an generiertem Singulett-Sauerstoff für den prädestinierten Einsatz als Photosensibilisatoren.^[216,219,220,222] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an die von Adams und Trecker ausgehend von **1** durchgeführten Arbeiten, die Umsetzung des freien Liganden **6** mit Singulett-Sauerstoff und katalytischen Mengen an **70** durchgeführt (Abb. 95). Im Gegensatz zu dieser Vorschrift wurde auf die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit einer UV-Lampe sowie dem Durchströmen mit trockenem Sauerstoff verzichtet.^[223] Als Lösungsmittel der Wahl fiel die Entscheidung zu Gunsten des polaren und aprotischen Lösungsmittels Aceton, welches neben der guten Löslichkeit beider Reaktanden sowie des Photosensibilisators, auch eine relativ lange Lebenszeit von Singulett-Sauerstoff gewährleistet.^[224]

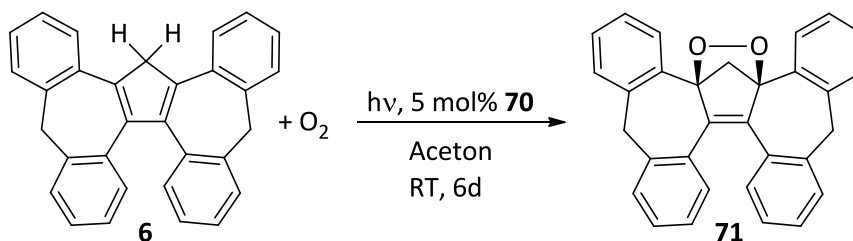


Abbildung 95: Reaktion von **6** mit atmosphärischen Sauerstoff in Gegenwart von **70** zu Verbindung **71**.

Durch die, im Vergleich zu Adams und Trecker, geänderte Reaktionsführung musste der Anteil von **70** auf 5 mol% sowie die Reaktionszeit auf sechs Tage erhöht werden, um eine quantitative Umsetzung

von **6** zum entsprechenden Endoperoxid **71** zu erreichen. Für die Abtrennung von **70** wurde das Reaktionsgemisch nach der Umsetzung solange über neutralem Aluminiumoxid und Magnesiumsulfatmonohydrat filtriert, bis das Filtrat nahezu farblos erschien. Nach dem wiederholten Waschen des Rohproduktes mit Diethylether und *n*-Pentan wurde Verbindung **71** mit einer Ausbeute von 73 % isoliert. Neben der im Anschluss durchgeführten Elementaranalyse bestätigten auch die aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren die erfolgreiche Umsetzung von **6** mit Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_g$ zum entsprechenden Endoperoxid **71** (Kap. 5.4.22).

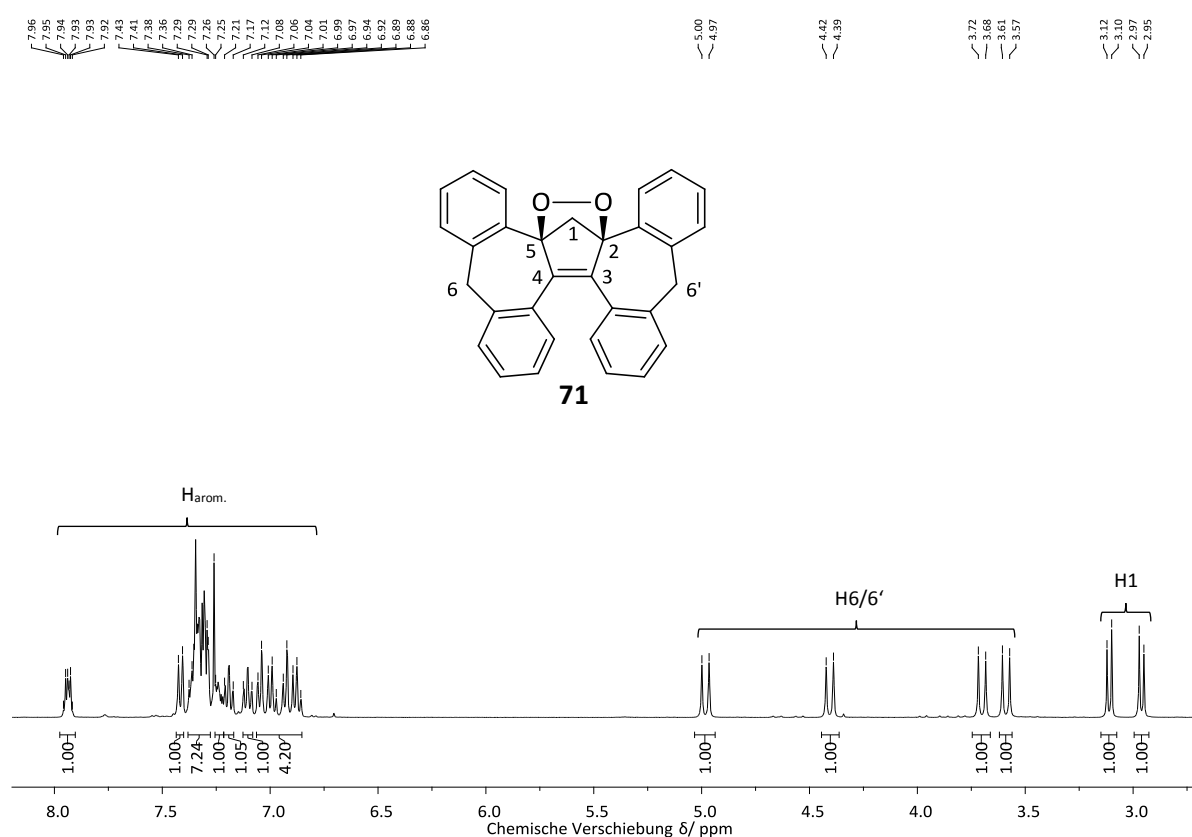


Abbildung 96: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **71** in CDCl_3 .

Bei Betrachtung des aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums in Abbildung 96 können die beiden Dubletts bei 2.96 und 3.11 ppm den diastereotopen Protonen an Position 1 auf Grund ihrer geminalen Kopplung von 8.7 Hz zugeordnet werden. Die im Vergleich zum eingesetzten Liganden **6** deutlich in Richtung Hochfeld verschobenen Signale dieser Protonen können auf die Aufhebung der entschirmenden 1,3-Dieneinheit, durch die Bildung des Endoperoxides mit seiner typischen bicyclischen [2:2:1]-Struktur zurückgeführt werden. Als nächste Signale folgen im Bereich zwischen 3.59 bis 4.98 ppm die vier charakteristischen Dubletts der Cycloheptatrieneinheiten an den Positionen 6 und 6' mit geminalen Kopplungen von 13.4 bis 13.6 Hz. Im aromatischen Bereich sind abschließend die Signale der 16 nicht exakt zuzuordnenden Protonen der vier Phyleneinheiten des Ligandenrückgrates zu identifizieren.

Ebenfalls das aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum von **71** bestätigt die erfolgreiche Peroxidation des eingesetzten Liganden **6** (Kap. 5.4.22). Im Spektrum sind neben den aromatischen Signalen der Phenyleneinheiten sowie der verbliebenen Doppelbindung im zentralen Fünfring, auch die beiden Signale der sauerstoffbindenden Kohlenstoffatome an Position 2 und 5 bei 93.7 und 95.7 ppm zu erkennen. Im aliphatischen Bereich folgen abschließend die drei Signale der Kohlenstoffatome an den Positionen 1, 6 und 6' bei einer chemischen Verschiebung von 60.8, 41.2 und 40.9 ppm.

Die im Anschluss an die Synthese von **71** durchgeführte gezielte Umsetzung von **19** mit Luftsauerstoff in Gegenwart von **70**, führte bei identischer Reaktionsführung zu deutlich geringeren Umsätzen. Dabei wurde neben einer Hauptfraktion des eingesetzten Alkoholderivates **19** auch eine zweite, sich aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen zusammensetzende, Fraktion erhalten. Weder die chromatographische Aufreinigung dieser Produktfraktion noch eine Variation der Reaktionsbedingungen führten im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu einer erfolgreichen Isolierung eines peroxidierten Derivates von **19**.

3.7.3 Darstellung von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (**73**)

Ausgehend von Verbindung **71** sollte im Rahmen dieser Arbeit die Umlagerung des synthetisierten Endoperoxides zum entsprechenden Diepoxid **72** untersucht werden. Neben den in der Literatur zahlreich beschriebenen thermisch und photolytisch^[213] induzierten Umlagerungsreaktionen, existieren auch einige durch Lewis-saure Übergangsmetalle wie Co(II) ^[214,225], Fe(II) ^[226] und Ru(II) ^[227] katalysierte Umlagerungsreaktionen von cyclischen Endoperoxiden zu den entsprechenden Diepoxiden.^[228] Im Gegensatz zu diesen, über oxidative Einelektronenübertragungen der eingesetzten Übergangsmetalle, homolytisch ablaufenden Umlagerungsreaktionen, sollte im Rahmen dieser Arbeit die Aktivität der Diepoxidbildung an Hand der Reaktion von **71** mit einer nicht weiter oxidierbaren Lewis-Säure untersucht werden, um eventuell eine zu weniger Nebenprodukten führende Darstellung von Diepoxiden zu erreichen. Zu diesem Zweck wurde das im vorherigen Kapitel synthetisierte Endoperoxid **71** mit katalytischen Mengen an wasserfreiem Aluminium(III)chlorid (AlCl_3) in Dichlormethan umgesetzt (Abb. 97).

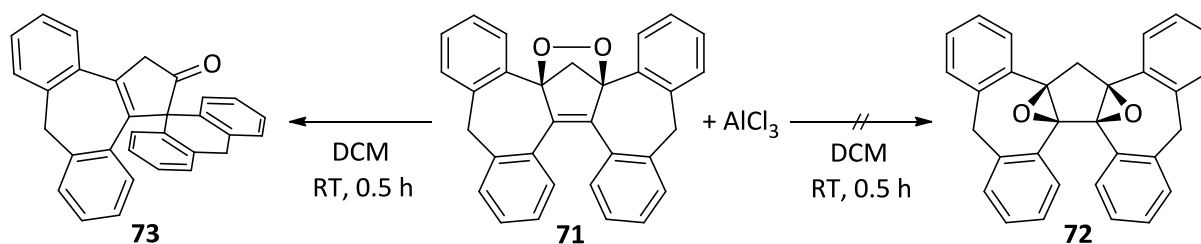


Abbildung 97: Reaktion von **71** mit katalytischen Mengen an AlCl_3 zu **73**.

Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch mit wässriger Kaliumhydrogencarbonatlösung aufgearbeitet und die organische Phase über neutralem Aluminiumoxid filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung des hellbraunen Rohproduktes gelang der Erhalt von farblosen nadelförmigen Einkristallen, die anschließend mittels der Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Die erhaltene Kristallstruktur in Abbildung 100 beweist, dass im Gegensatz zu **72** ein bis dato unbekanntes Cp^{C} -Derivat **73** erhalten wurde. Die Betrachtung der Molekülstruktur von **73** zeigt, dass neben der Einführung einer Ketogruppe am zentralen Fünfring, zusätzlich eine [1,2]-Alkylwanderung innerhalb einer der beiden Cycloheptatrienringe des Liganden stattgefunden hat. Der in Zusammenarbeit mit W. R. Thiel ausgehend von **71** und AlCl_3 postulierte Mechanismus der Bildung von **73** ist in Abbildung 98 dargestellt.

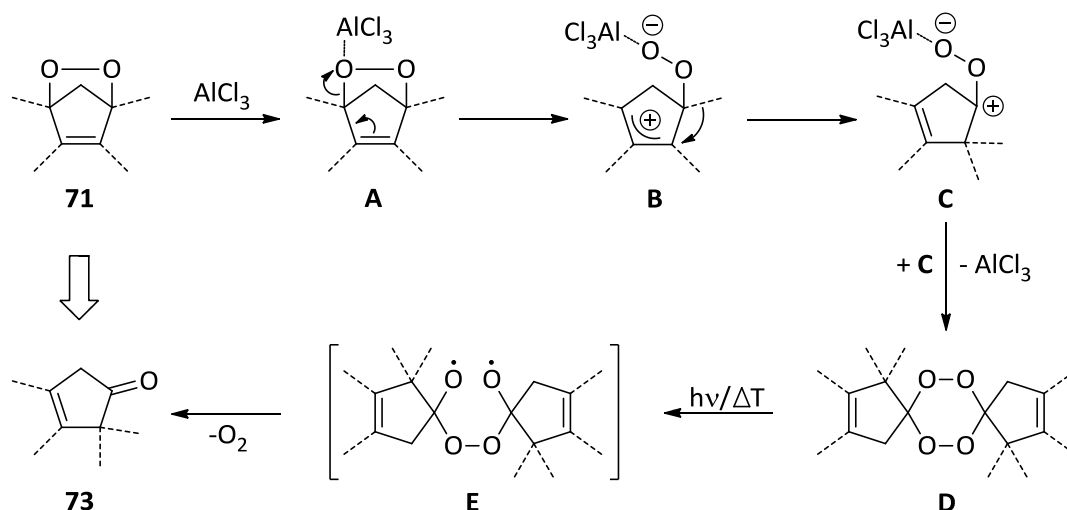


Abbildung 98: Postulierter Mechanismus der Bildung von **73** ausgehend von **71** und AlCl_3 .

Die elektrophile Wechselwirkung von AlCl_3 mit der verbrückenden Peroxoeinheit in **71** führt im ersten Schritt durch die Verringerung an Elektronendichte zu einer Schwächung der entsprechenden Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung. Als Folge kommt es in **A** unter Bindungsbruch zur Bildung eines

mesomeriestabilisierten internen Carbeniumions **B**. Die Triebkraft der im Anschluss stattfindenden und ein Spezialfall der Pinakolumlagerung darstellenden intramolekularen [1,2]-Alkylverschiebung des benzenellierten Cycloheptatrienring **B** zum entsprechenden -hexenring **C** resultiert aus der Kompensation des Elektronenmangels am umgelagerten Carbeniumkohlenstoffatom durch die Elektronendichte der benachbarten Peroxoeinheit. Die unmittelbar nach der [1,2]-Alkylverschiebung stattfindende Dimerisierung von zwei Intermediaten **C** führt im nächsten Schritt zur Bildung einer verbrückenden Diperoxidspezies **D**, welche im Anschluss unter Freisetzung von Disauerstoff zur isolierten Verbindung **73** zerfällt. Die, über ein intermediäres Biradikal **E** verlaufende, thermisch und photolytisch initiierte homolytische Spaltung von Diperoxiden wird in der Literatur an Hand zahlreicher Beispiele gegenüber einem konzertierten Mechanismus der Sauerstoffabspaltung präferiert.^[229]

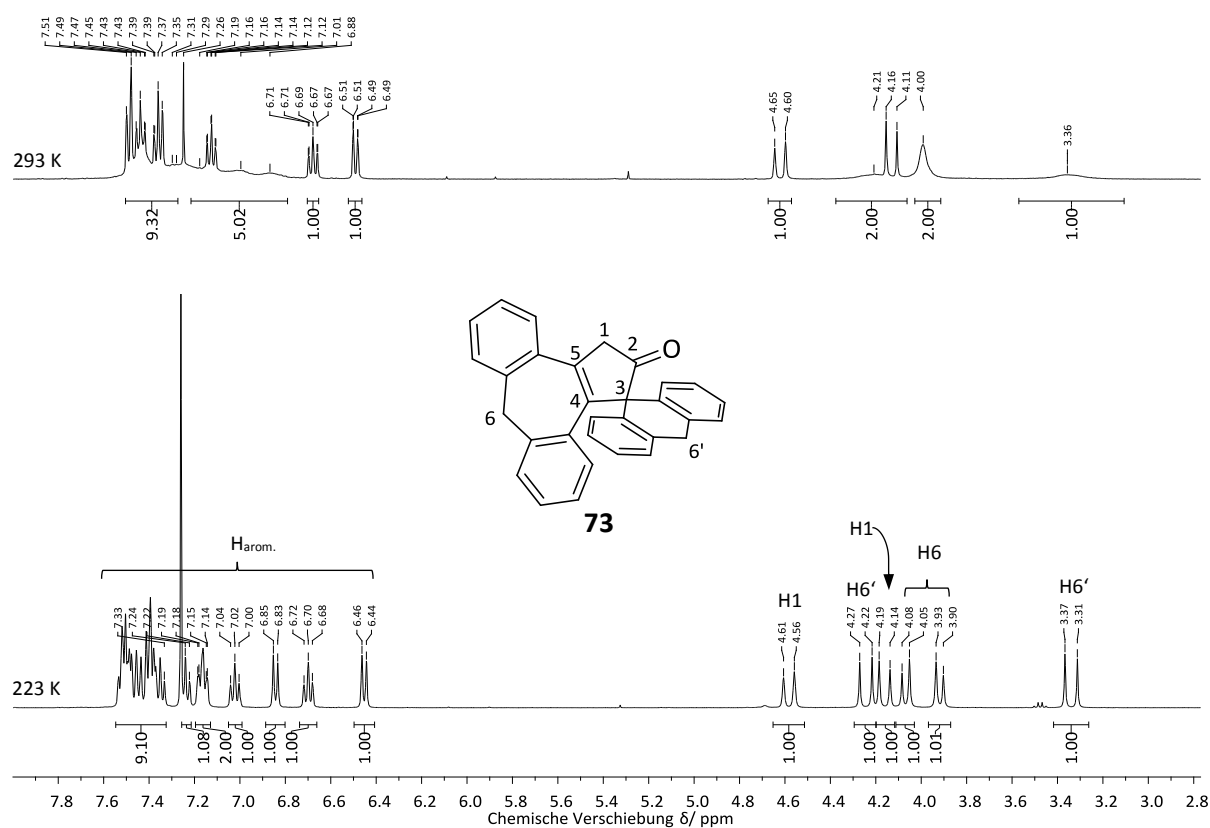


Abbildung 99: ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **73** in Chloroform-d₁ bei 223 K (unten) und 293 K (oben).

Das im Anschluss an die Reaktion aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum von **73** bei 293 K in Abbildung 99 (oben) zeigt im aliphatischen und aromatischen Bereich einige verbreiterte Signale, die auf gehinderte Rotationen innerhalb der Verbindung, bedingt durch die sterisch anspruchsvolle Konfiguration zurückgeführt werden können. Aus diesem Grund wurde zusätzlich ein Tieftemperaturspektrum der Verbindung bei 223 K (Abb. 99, unten) gemessen, in dem alle Protonen zu scharfen und

damit zuzuordnenden Signalen aufspalten. Beginnend im aliphatischen Bereich sind neben den beiden Dubletts der Methylenbrücke des benzannelierten Cyclohexadienringes an Position 6' bei 3.34 und 4.24 ppm, auch die Signale der beiden Protonen an Position 6 bei 3.92 und 4.07 ppm durch die geminalen Kopplungen von 21.8 (6') und 13.0 (6) Hz zu identifizieren. Das stärker in Richtung Tieffeld verschobene Signal eines der beiden Protonen an Position 6' bei 4.24 ppm resultiert aus der, an Hand der erhaltenen Kristallstruktur in Abbildung 100 erkennbaren, räumlichen Nähe dieses Protons zum elektronegativen Sauerstoffatom der Carbonylgruppe an Position 2. Des Weiteren sind im aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Dubletts der beiden diastereotopen Protonen des zentralen Fünfringes an Position 1 bei 4.16 und 4.58 ppm sowie die aromatischen Signale der vier Phenyl-einheiten zwischen 6.44 und 7.53 ppm zu erkennen. Neben der durchgeführten Elementaranalyse bestätigten ebenfalls die aufgenommenen $^{13}\text{C-NMR}$ - und ATR-IR-Spektren durch das charakteristische Signal (Bande) der Ketogruppe an Position 2 bei 209.5 ppm beziehungsweise $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1736 \text{ cm}^{-1}$ die Reaktion von **71** mit AlCl_3 zum entsprechenden Umlagerungsprodukt **73**.

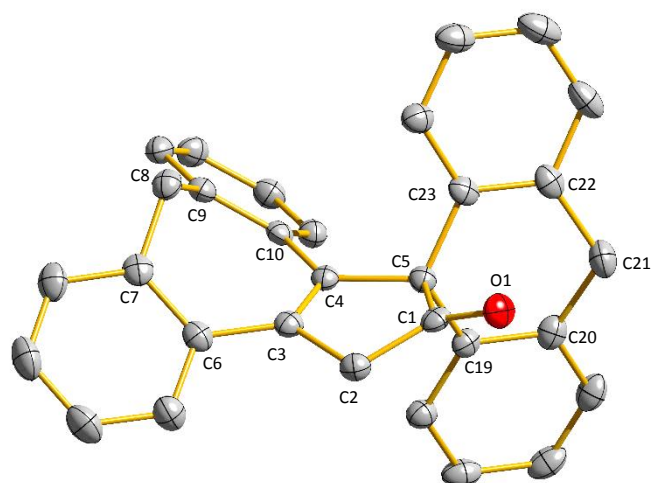


Abbildung 100: Erhaltene Molekülstruktur von $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (**73**) im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: C1-O1 1.209(4), C1-C2 1.504(4), C1-C5 1.557(4), C2-C3 1.509(4), C3-C4 1.349(4), C4-C5 1.529(4), C2-C1-C5 108.1(2), C1-C2-C3 102.5(2), C4-C3-C2 111.7(2), C3-C4-C5 111.9(2), C4-C5-C1 100.5(2), C23-C5-C4 113.9(2), C23-C5-C19 112.5(2), C4-C5-C19 114.3(2), C23-C5-C1 110.1(2), C4-C5-C1 100.5(2), C19-C5-C1 104.2(2), C4-C3-C6-C7 -35.64, C3-C4-C10-C9 39.36, C1-C5-C23-C22 88.11, C1-C5-C19-C20 -91.17.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung des hellbraunen Rohproduktes wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von **73** erhalten. Die Verbindung kristallisierte in farblosen nadelförmigen Kristallen der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit

acht Einheiten pro Elementarzelle. Bei Betrachtung der C-C-Bindungslängen innerhalb der zentralen Cyclopentenoneinheit bestätigt der kürzere C3-C4-Abstand von 1.349 Å die Lokalisierung der Doppelbindung des verbliebenen benzannelierten Siebenringes von Cp^C. Die intramolekulare [1,2]-Alkylverschiebung innerhalb des Cycloheptatrienringes führt zu einer tetraedischen Anordnung am sp³-hybridisierten Kohlenstoffatom an Position 5, womit die erweiterten C1-C5- und C4-C5-Abstände sowie die fast orthogonale Ausrichtung des neu gebildeten und zweifach phenylierten Sechsrings zum restlichen Teil der Verbindung erklärt werden kann. Der neu gebildete Cyclohexadienring nimmt eine wannenförmige Konformation ein, bei der eines der beiden Protonen an Position 21 deutlich in Richtung des Carbonylsauerstoffatoms O1 ausgerichtet ist und somit das im aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum in Richtung Tieffeld verschobene Dublett bei 4.24 ppm erklärt (Abb. 99). Generell führt die orthogonale Ausrichtung der beiden Flügel in **73** zu einer Zunahme der Verdrillung innerhalb des gesamten Ligandengerüsts, was sich neben den verbreiterten Signalen des bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrums in Abbildung 99 auch in der deutlichen Abweichung der Winkel innerhalb des zentralen Fünfringes mit Werten zwischen 100.5 und 111.9 ° vom idealen Fünfeckwinkel von 108 ° zeigt.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Derivatisierung von Cp^CH (6)

Die auf Vorarbeiten aus unserem Arbeitskreis basierenden Derivatisierungsreaktionen ausgehend vom intrinsisch chiralen Liganden **6** wurden im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich weitergeführt. Neben der Synthese von Derivaten mit donorfunktionalisierten Seitenketten lag ein Schwerpunkt unter anderem in der Überführung von **6** in Diastereomere (Abb. 101).

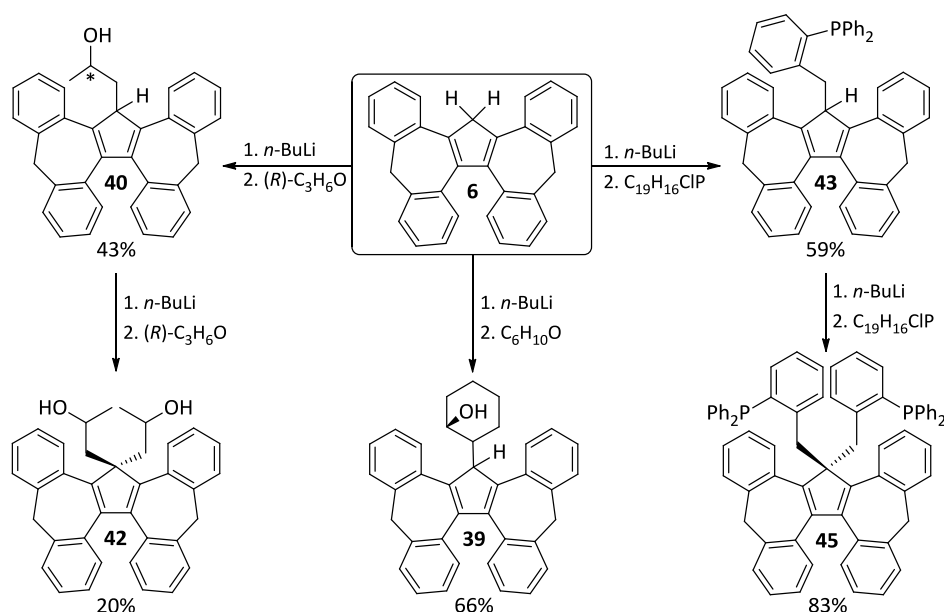


Abbildung 101: Übersicht der synthetisierten seitenkettenfunktionalisierten Derivate von **6**.

Ausgehend von der Deprotonierung von **6** im ersten Schritt sowie der Umsetzung mit geeigneten Epoxiden im zweiten gelang es, die seitenkettenfunktionalisierten Alkoholderivate **39**, **40** und **42** in guten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten. Die Umsetzung des Lithiumsalzes **38** mit enantiomerenreinem (*R*)-Propylenoxid führte zu den entsprechenden Diastereomeren **40a** und **40b** mit einem ermittelten Diastereomerenverhältnis von *dr* = 1.21:1 und einem Diastereomerenüberschuss von *de* = 10 %. Im Vergleich zum ausgehend von (*R*)-Styroloxid synthetisierten Alkoholderivat **19** verläuft die Synthese von **40** deutlich weniger stereoselektiv.^[8,12] Die im Anschluss durchgeführten Versuche einer Diastereomerentrennung von **19** und **40** durch fraktionierende Kristallisation gelangen in Einstimmung mit den in Kapitel 3.4.2 und 4.6 diskutierten Ergebnissen der angefertigten EXSY-NMR-Studien nicht. Zukünftig sollte die direkte Umsetzung der beiden Alkoholderivate **5** und **25** mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen wie zum Beispiel den basischen Dimethylamidovorstufen der Gruppe IV Übergangsmetalle fortgeführt werden, da die entsprechenden diastereomeren Chelatkomplexe bessere Kristallisationseigenschaften und eine erhöhte Konfigurationsstabilität aufweisen.

Zusätzlich gelang im Rahmen dieser Arbeit die Synthese der beiden phosphanfunktionalisierten Derivate **43** und **45** ausgehend von **38** und der entsprechenden Phosphanchloridvorstufe. In Zukunft sollte an diesem Punkt ebenfalls der Fokus auf der Synthese von diastereomeren phosphor-funktionalisierten Derivaten von **6** liegen. Die Umsetzung könnte in Anlehnung an die von Doppiu und Salzer *et al.* entwickelte Syntheseroute über die entsprechenden Spiroderivate **75** erfolgen, welche aus der Reaktion von (**6**)⁻ mit optisch aktiven 1,2-Diolen **74** hergestellt werden. Die Komplexierung der ausgehend von Lithiumdiphenylphosphid und **75** synthetisierten diastereomeren Phosphanderivate **76** mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen eröffnet analog zu **61** die Darstellung von phosphan-verbrückten Chelatkomplexen **77**.^[23–25]

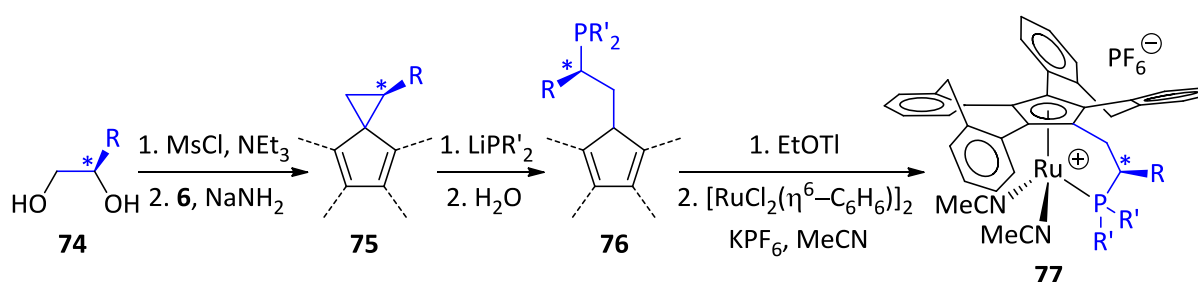


Abbildung 102: Darstellung von Ruthenium(II)chelatkomplexen **77** nach Doppiu und Salzer *et al.*^[23–25]

4.2 Komplexierung von Cp^CH (**6**)

Des Weiteren wurde während der praktischen Ausführung dieser Arbeit eine Reihe von (Cp^C)⁻-Komplexen sowohl mit den frühen Übergangsmetallen Titan, Zirkonium und Hafnium als auch mit den elektronenreicheren Metallen Ruthenium und Iridium hergestellt und charakterisiert (Abb. 103).

Im Vergleich zu den bis dato synthetisierten Komplexen von **6**, die alle über eine zweistufige Synthese ausgehend von der Deprotonierung des Liganden und anschließender Reaktion mit einer geeigneten Übergangsmetallvorstufe hergestellt wurden, gelang es durch die Reaktion der basischen Tetrakis(dimethylamido)vorstufen der Gruppe IV Übergangsmetalle die entsprechenden Komplexe **12**, **13** und **14** in sehr guten Ausbeuten zu erhalten.^[112] Die drei strukturidentischen Komplexe sollten in Zukunft analog zu den von Rhodes *et al.* verwendeten Dimethylamidokomplexen [(η⁵-**1**)Ti(NMe₂)₃], [(η⁵-Cp*)Ti(NMe₂)₃] und [(η⁵-**2**)Ti(NMe₂)₃] auf ihre Aktivität in der Polymerisation von Ethylen und Styrol durch die Zugabe eines Cokatalysators wie zum Beispiel von Methylaluminoxan (MAO) getestet werden.^[108–110] Für eine Anwendung in der stereospezifischen Katalyse sollten alle drei Komplexe mit enantiomerenreinen Amidaten oder Bisamidaten, wie den von Reznichenko und Hultsch

verwendeten Bisamidderivaten der Binaphtalendicarbonsäure, zu den entsprechenden diastereomeren Komplexen umgesetzt werden.^[230] Der Einsatz von strukturverwandten Titan(IV)- und Zirkonium(IV)amidatkomplexen in der Polymerisation von Ethylen wurde bereits erfolgreich erprobt.^[231]

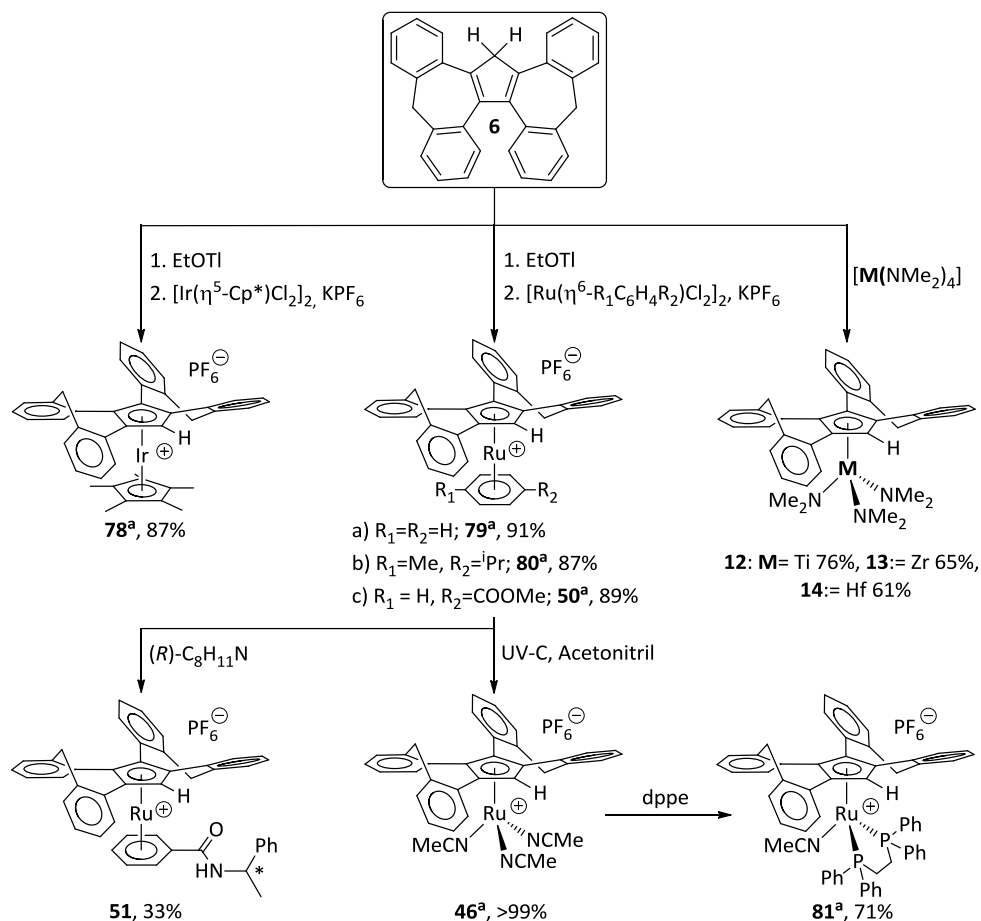


Abbildung 103: Übersicht der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe von **6** (^a: Kap. 3.4.2).^[45,112]

In einem weiteren Teil dieser Arbeit führte die Übertragung von **6** durch die Reaktion des bereits bekannten Thallium(I)salzes **18** mit unterschiedlichen Vorstufen der elektronenreicheren Übergangsmetalle Ruthenium und Iridium zu einer Reihe von kationischen Ruthenium(II)-arenkomplexen (**50**, **79**, **80**) sowie dem ekliptisch angeordneten Iridium(III)komplex **78**. Durch den photolytisch induzierten Ligandenaustausch der Rutheniumaren(II)komplexe in Acetonitril wurde der entsprechende acetonitrilsubstituierte Komplex **46** erhalten, welcher neben seinem Einsatz in der Redox-isomerisierung allylische Alkohole auch auf Ligandenaustauschreaktionen mit zweizähligen Phosphanen wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) untersucht wurde.^[45]

Um Informationen zu erhalten, welchen Einfluss die am Zentralatom koordinierenden Liganden auf die Inversion der beiden Flügel von (**6**)⁻ ausüben, wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. G. Gemmecker

vom Bayerischen NMR Zentrum (BNMRZ) der Technischen Universität München EXSY-NMR-Spektren zur Ermittlung der Racemisierungsbarriere aufgenommen. Die erhaltenen Daten zeigten, dass der sperrige dppe-Ligand in **81** im Vergleich zu **6** oder dem hergestellten Rutheniumaren(II)komplex **79** keinen Einfluss auf die Inversionsbarriere ausübt. Zusammen mit den bereits von J.-Y. Chung erhaltenen Daten wird deutlich, dass die Racemisierungsbarrieren von (Cp^C) -Übergangsmetallkomplexen mit Werten zwischen 80-90 kJ/mol zu niedrig sind, um eine Isolierung von (**6**) in enantiomerenreiner Form zu erreichen.^[45] An diesem Punkt sollte die Umsetzung mit chiralen Phosphanliganden (**82**) eventuell einen Weg zu energetisch unterschiedlichen und damit trennbaren Diastereomeren eröffnen (Abb. 104).^[232] Auf Grund der bereits im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktion von **46** mit (*R*)-BINAP, bei der keine Diastereomerenbildung beobachtet wurde, sollte **46** zukünftig mit sterisch weniger anspruchsvollen zweizähligen Phosphanliganden wie (*R*)-Pro- und (*R,R*)-Chiraphos umgesetzt werden.

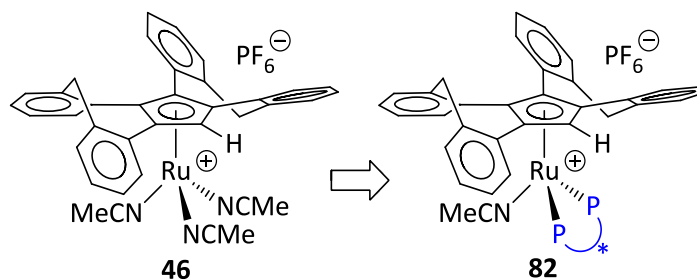


Abbildung 104: Überführung von **46** in diastereomere Übergangsmetallkomplexe von (**6**).

Des Weiteren führte die direkte Aminolyse von **50** mit (*R*)-Methylbenzylamin zum entsprechenden Amidkomplex **51**. Bei dieser Reaktion wurde ebenfalls die Entstehung von Diastereomeren in den aufgenommenen 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren beobachtet, eine anschließende Trennung durch fraktionierende Kristallisation gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht. In Zukunft könnte ausgehend von der leicht zu funktionalisierenden Carbonsäureestergruppe von **50**, die Umsetzung mit weiteren enantiomerenreinen Verbindungen wie zum Beispiel mit Alkoholen getestet werden.

4.3 Komplexierung von Cp^C BzPPh₂ (**43**) und Cp^C (BzPPh₂)₂ (**45**)

Ausgehend von den im Zuge dieser Arbeit erhaltenen phosphanmodifizierten Cp^C -Derivaten **43** und **45** gelang die Umsetzung dieser Liganden mit einigen Vorstufen der späten Übergangsmetalle wie Ruthenium, Rhodium, Palladium und Gold (Abb. 105).

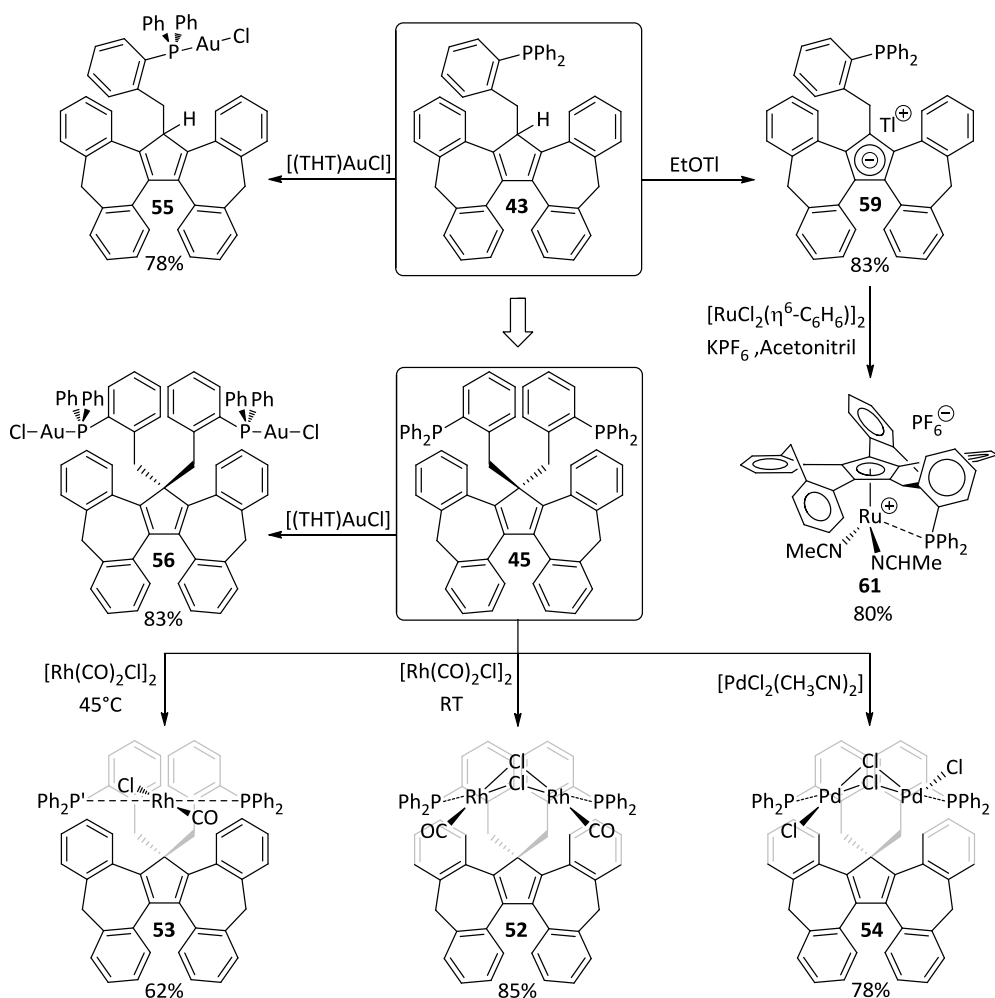


Abbildung 105: Übersicht der synthetisierten Übergangsmetallkomplexe von **43** und **45**.

In Anlehnung an die von Gelman *et al.* durchgeführten Komplexierungsreaktionen von 1,8-Bis(diisopropylphosphino)tritycenen wurde der zweifach phosphanfunktionalisierte Ligand **45** mit Rhodium(I)carbonylchlorid und Bis(acetonitril)palladium(II)dichlorid bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu den beiden „Edge-Sharing“-Dimeren **52** und **54** sowie dem sterisch stark beanspruchten Chelatekomplex **53** umgesetzt und vollständig charakterisiert.^[137,142] Der im Vergleich zum chloridverbrückten Rhodium(I)komplex größere interplanare Winkel zwischen den beiden gekrümmten $[PdCl_2P]$ -Einheiten in **54** konnte neben der *anti*-Koordination von **45** auch auf die schwächere Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden Palladium(II)zentren zurückgeführt werden.^[140,141] In Zukunft sollten alle drei Phosphankomplexe auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden. Insbesondere die beiden Rhodium(I)komplexe **52** und **53** bieten sich analog zum Präkatalysator $[Rh(BINAP)(CO)Cl]$ neben ihrem Einsatz in der Hydroformylierung auch in der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure an.^[129]

Die Reaktion von **43** und **45** mit Tetrahydrothiophengold(I)chlorid eröffnete den Zugang zu den entsprechenden Gold(I)komplexen **55** und **56**, die auf ihre Aktivität in der Zykloisomerisierung von **S5** zu **P5** getestet wurden. Während **56** auf Grund der geringen Löslichkeit nahezu keine katalytische Aktivität aufwies, erreichte **55** Umsätze von maximal 80 %. Des Weiteren wurde während der katalytischen Durchführung die aus der Literatur bereits bekannte Aktivität von Silber(I)-hexafluorophosphat in der Zykloisomerisierung von **S5** festgestellt.^[159,160] In zukünftigen Arbeiten sollte anstelle der *in situ* Generierung der katalytisch aktiven Spezies durch den Einsatz eines Silber(I)salzes zunächst die ausgehend von **55** leicht zu synthetisierenden, stabilen und damit isolierbaren Gold(I)komplexe $[(\mathbf{55})\text{Au}(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$ oder $[(\mathbf{55})\text{Au}(\text{NTf}_2)]$ mit ihren schwach koordinierenden Acetonitril und Bis(trifluoromethansulfonyl)imidatliganden hergestellt und anschließend auf ihre katalytische Aktivität getestet werden.^[233] Neben der Synthese von **55** gelang ausgehend von **43** der Erhalt des kationischen und phosphanverbrückten Ruthenium(II)komplexes **61** durch die Übertragung von **43** mit Hilfe des zuvor synthetisierten Thallium(I)salzes **59** auf $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ in Gegenwart von KPF_6 und Acetonitril. Der Komplex sollte in Zukunft analog zu **46** auf eine Aktivität in der Redoxisomerisierung allylischer Alkohole sowie auf Ligandenaustauschreaktionen mit enantiomerenreinen Phosphanen getestet werden.

4.4 Komplexierung von Cp^{cO} (**21**)

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde das erstmals von J.-Y. Chung ausgehend von **18** und Luftsauerstoff erhaltene Keton **21** mit Ruthenium(0)dodecacarbonyl zum entsprechenden η^4 -koordinierenden Tricarbonylruthenium(0)komplex **62** umgesetzt.^[8,45] Die im Anschluss durchgeführte Analytik bestätigte die Bildung von zwei Konfigurationsisomeren, die auf die Wechselwirkung der abknickend zum zentralen Fünfring stehenden Ketogruppe mit den *ortho*-ständigen Protonen der benachbarten Phenyleneinheiten zurückgeführt werden konnte. Die Reaktion dieses Isomerenmisches mit Isopropanol bei Siedetemperatur führte zum Erhalt eines, zu **24** strukturanalogen, bimetallichen Rutheniumhydridkomplexes **63**. Die ausgehend von diesem Komplex durchgeführten Oppenauer-Oxidationen von Cholest-5-en-3 β -ol (**S6**) sowie die Redoxisomerisierung des allylischen Alkohols **S1** zeigten, dass der Komplex eine geringere Aktivität im Vergleich zu **24** aufweist. Dieser Sachverhalt wurde auf die sterische Hinderung des sperrigen Substratmoleküls **S6** mit dem Katalysator und der geringere Stabilität von **63** in Lösung zurückgeführt. An diesem Punkt könnten in Zukunft weitere Katalysen mit einfacheren Alkoholen sowie die bereits von N. Nunheim im Rahmen ihrer Masterarbeit ausgehend von **62** erfolgreich durchgeführten Oxidationsreaktionen fortgesetzt werden.^[172]

Ebenfalls sollte an der von N. Nunheim begonnenen Synthese von monomeren Borhydridkomplexen **84** weiter gearbeitet werden. Im Gegensatz zu den bis dato ausgehend von **62** versuchten Umsetzungen mit 9-BBN, sollte die Darstellung eines enantiomerenreinen und für die stereoselektive Hydroborierung interessanten Borkomplexes **84** nach der von Clark *et al.* entwickelten Syntheseroute durch die Umsetzung eines zuvor isolierten Rutheniumcarbonyldimers **83** mit einem chiralen Boran wie Diisopinocampylboran gelingen (Abb. 106).^[172,234,235]

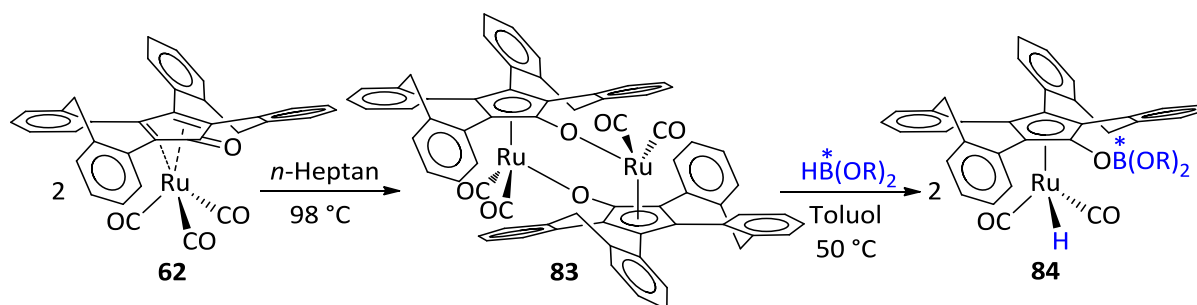


Abbildung 106: Darstellung eines monomeren Borhydridderivates **84** nach Clark *et al.*^[234,235]

Im Vergleich zur Umsetzung mit Ruthenium(0)dodekacarbonyl führte die Reaktion von **21** mit unterschiedlichen Mengen an Eisen(0)pentacarbonyl immer zu einer Heterogenisierung des Reaktionsgemisches, bei der neben einer Hauptfraktion des eingesetzten Liganden auch geringe Mengen der reduzierten Spezies **65** isoliert wurden. In zukünftigen Arbeiten sollte auf die bereits von N. Nunheim im Rahmen ihrer Masterarbeit erfolgreich verwendete Metallvorstufe Trieisen(0)dodekacarbonyl zur Darstellung von Eisen(0)carbonylkomplexen des Liganden **21** zurückgegriffen werden.^[172]

4.5 Photochemische Oxidation von $\text{Cp}^{\text{C}}\text{H}$ (**6**) und $\text{Cp}^{\text{C}}\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ (**19**)

Für die Bestimmung der absoluten Konfiguration des diastereomeren Alkoholderivates **19** wurden Kristallisationsversuche mit dem Ziel des Erhaltens von röntgenstrukturtauglichen Einkristallen der Verbindung durchgeführt. Anstelle der gewünschten Struktur wurde ein bis dato unbekanntes Cp^{C} -Derivat **66** isoliert, bei dem beide interne Doppelbindungen der zentralen Cyclopentadieneinheit zweifach epoxidiert vorlagen. Die Entstehung von **66** wurde auf die Autooxidation der 1,3-Butadieneinheit des zentralen Fünfringes durch die [2+4]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_{\text{g}}$ sowie der anschließenden Umlagerung des Endoperoxidintermediates zum entsprechenden *syn*-Diepoxid während der Umkristallisation unter Raumtemperatur und Tageslicht angenommen. Um die Wechselwirkung von Singulett-Sauerstoff $^1\Delta_{\text{g}}$ mit der Cyclopentadieneinheit des Liganden besser zu

verstehen, wurde im Anschluss der freie Ligand **6** mit Luftsauerstoff und in Gegenwart von katalytischen Mengen an **70** bei Tageslicht zum entsprechenden Endoperoxid **71** umgesetzt. Im Gegensatz zu den bekannten thermisch, photolytisch oder auch über oxidative Einelektronenübertragungen verschiedener Übergangsmetalle induzierten Umlagerungsreaktionen cyclischer Peroxide führte die Reaktion von **71** mit der nicht weiter oxidierbaren Lewis-Säure Aluminium(III)chlorid zum Umlagerungsprodukt **73**. Die im Anschluss durchgeführte Reaktion des diastomeren Alkoholderivates **19** mit Luftsauerstoff und **70** führte unter denselben Reaktionsbedingungen zu deutlich geringeren Umsätzen, bei der neben einer Hauptfraktion des eingesetzten Liganden **19** auch eine, sich aus einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen zusammensetzende, Produktfraktion erhalten wurden. Um die Bildung von Nebenprodukten zu unterbinden, sollte in zukünftigen Arbeiten die Umsetzung von **19** mit trockenem Sauerstoff sowie in vorgetrockneten und entgasten Lösungsmitteln versucht werden.

4.6 Darstellung von konfigurationsstabilen Derivaten von Cp^CH (**6**)

Die ausgehend von **79** und **81** angefertigten EXSY-NMR-Studien von Herrn Dr. G. Gemmecker ergaben, dass die Inversionsbarriere von (**6**)⁻ selbst durch die Koordination an ein Metallzentrum mit einem sterisch anspruchsvollen Liganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) immer im Bereich zwischen 80-90 kJ/mol liegt, womit sie zu niedrig ist um enantiomerenreine Derivate und Komplexe von **6** zu erhalten.^[43,45] Eventuell liefert diese Erkenntnis auch eine Erklärung für das bisherige Fehlschlagen der Isolierung von Diastereomeren aus der Umsetzung von (Cp^C)⁻Übergangsmetallkomplexen mit enantiomerenreinen Verbindungen, da bei allen synthetisierten Diastereomeren weiterhin eine, wenn auch sehr langsame, Inversion des Ligandenrückgrates bei Raumtemperatur stattgefunden hat.^[12]

Um in Zukunft enantiomerenreine Derivate von **6** zu erhalten, sollten direkte Veränderungen am Grundgerüst des Liganden vorgenommen werden. Beispielsweise führt die Substitution eines enantiomerenreinen Restes an der Cyclopentadieneinheit zu Diastereomeren unterschiedlicher Energie, bei denen das energetisch bevorzugte Hauptdiastereomer im Anschluss chromatographisch oder durch fraktionierende Kristallisation isoliert wird. Dieser Ansatz wurde, wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt, ausgehend vom Lithiumsalz **38** und (*R*)-Propylenoxid sowie (*R*)-Styroloxid untersucht, der bei beiden Epoxiden zu einem Gemisch aus bisher nicht trennbaren Diastereomeren in einem unterschiedlichen Verhältnis führte.^[8,12] Aus diesem Grund sollte neben der Synthese von Diastereomeren auch die sterische Hinderung zwischen den beiden invertierenden Flügeln von **6** erhöht werden, um die Racemisierung des Ligandenrückgrates zu unterbinden. Zu diesem Zweck

wurde in vorherigen Arbeiten das Lithiumsalz **38** mit Methyljodid zum entsprechenden methylsubstituierten Derivat umgesetzt, bei dem die Racemisierungsbarriere nach den von W. R. Thiel durchgeführten DFT-Rechnungen im Vergleich zu **6** um 12 kJ/mol auf 96 kJ/mol angehoben ist.^[45] An diesem Punkt sollte die Umsetzung mit noch sperrigeren Halogenalkanen wie 2-Iod-2-methylpropan zu konfigurationsstabileren Derivaten von **6** mit einer Inversionsbarriere von mehr als 100 kJ/mol führen.^[45]

Des Weiteren könnte in Zukunft auch eine Veränderung an den nach innen gerichteten Positionen der hinteren Phenyleneinheiten am Ligandenrückgrat von **6** erfolgen. Bereits F. Pammer aus unserem Arbeitskreis untersuchte den Einfluss von Substituenten an den Positionen 8 und 8' des 1,1'-Binaphthylsystems am Dibenzofluorenidanion (**4**)⁻ (Abb. 107). Die quantenmechanischen Rechnungen ergaben, dass die Substitution von zwei Fluoratomen an diesen Positionen die Racemisierungsbarriere von 18.8 kJ/mol auf 104.3 kJ/mol hinreichend erhöht, um konfigurationsstabile und damit enantiomerenreine Verbindungen von (**4**)⁻ zu erhalten.^[10,40] Diese Strategie könnte in Zukunft auch bei **6** zum Erhalt von enantiomerenreinen Derivaten führen, vorausgesetzt ein an diesen Positionen funktionalisiertes Dibenzosuberenonderivat steht zu Verfügung.

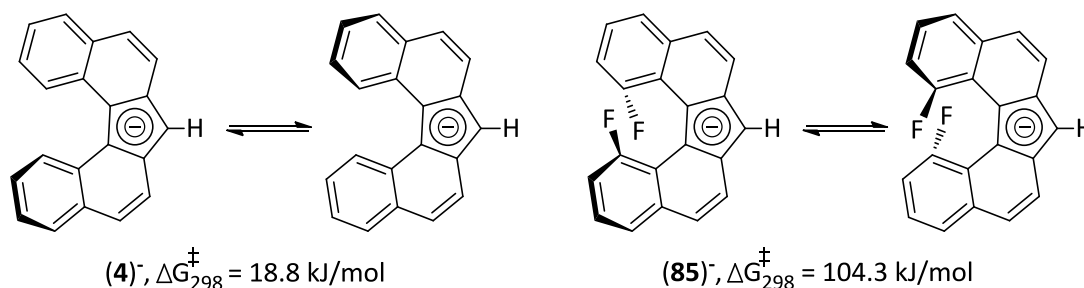


Abbildung 107: Racemisierungsbarrieren von (**4**)⁻ (links) und (**85**)⁻ (rechts).^[10,40]

Seit der 1951 erstmals von Treibs *et al.* und kurze Zeit später von Cope *et al.* veröffentlichten Synthese von Dibenzosuberon erschienen in den folgenden Jahren zahlreiche Derivate wie beispielsweise das Dibenzosuberenon **5**.^[236] Im Jahr 1984 gelang Glover *et al.* die gezielte Darstellung von **5** durch die Zyklisierung von 2-(2-Phenylethyl)benzoesäure gefolgt von der Einführung der internen Doppelbindung durch radikalische Bromierung und anschließender Eliminierung von Bromwasserstoff.^[237] In Anlehnung an diese Vorschrift veröffentlichten R. T. Hendricks *et al.* in einem amerikanischen Patent eine Syntheseroute zur Darstellung des entsprechend fluormodifizierten Zwischenproduktes **89**, welches im Anschluss zum entsprechenden zweifach fluorsubstituierten Dibenzosuberenon **91** umgesetzt werden kann (Abb. 108).^[238,239] Auf diesem Weg sollte die Deprotonierung von 3-Fluor-2-methylbenzoesäure (**86**) durch eine schwach nukleophile Base wie *s*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA) und anschließende Reaktion mit 2-Fluorbenzylchlorid (**87**) zum Kupplungs-

produkt **88** führen, welches in einer Friedels-Crafts-Acylierung zum Zwischenprodukt **89** umgesetzt wird. Die Bildung des, für den Ringschluss notwendigen, Carbonsäurehalogenides erfolgt durch die Reaktion mit Thionylchlorid. Die Einführung der internen Doppelbindung im nächsten Schritt sollte mittels der lichtinduzierten Einfachbromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) und anschließender Dehydrohalogenierung durch den Einsatz einer Base wie von Trimethylamin gelingen. Das bei dieser Reaktion gebildete zweifach fluoridierte Dibenzosubereron **91** sollte im Anschluss analog zu der in unserem Arbeitskreis entwickelten Syntheseroute von **6** zum entsprechenden vierfach fluorsubstituierten und damit konfigurationsstabilen Cp^C-Derivat **92** umgesetzt werden.^[43,238,239]

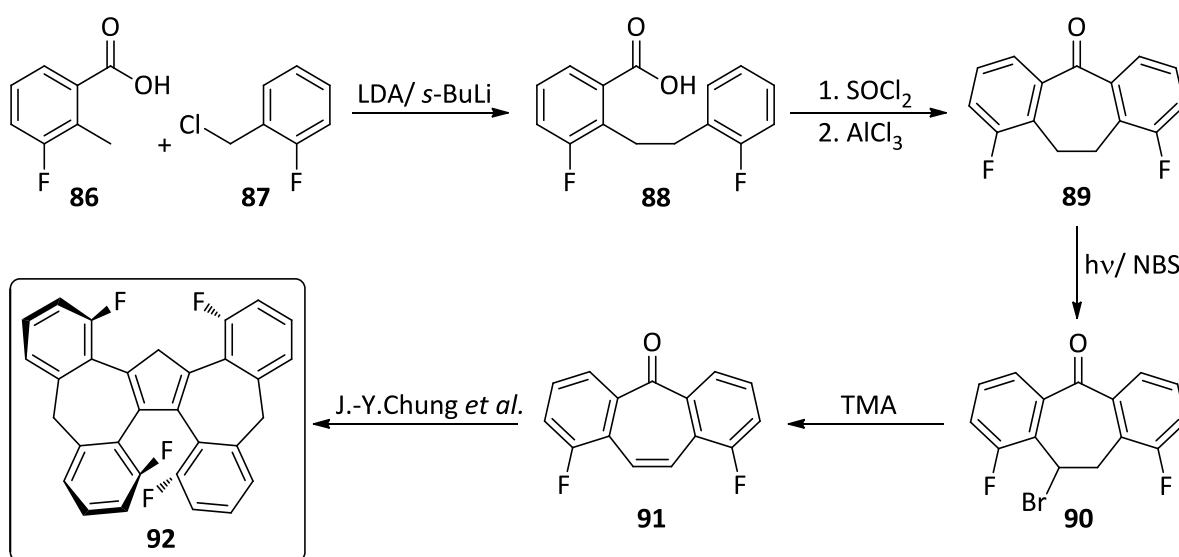


Abbildung 108: Darstellung des konfigurationsstabilen Cp^C-Derivates **92**.^[43,238,239]

Eine alternative Darstellung von **91** verläuft über die in Abbildung 109 gezeigte und von Kindon *et al.* entwickelte Syntheseroute, bei der die Reaktion mit NBS und anschließende Dehydrohalogenierung zur Bildung der internen Doppelbindung durch die Reaktion eines Wittigsalzes mit 2-Fluorbenzaldehyd (**94**) umgangen wird.^[240]

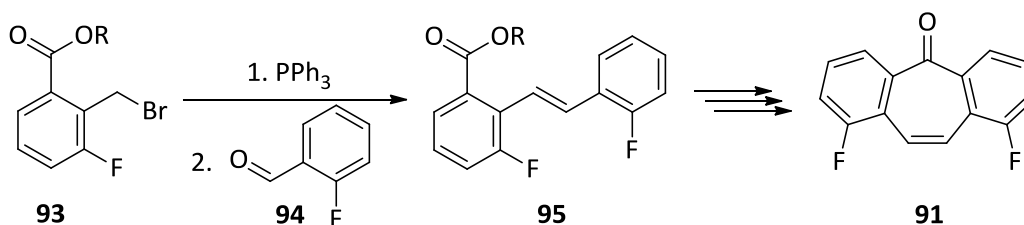


Abbildung 109: Alternative Darstellung von **91**.^[240]

Neben der Darstellung von fluorfunktionalisierten Derivaten des intrinsisch chiralen Liganden **6** könnte die sterische Hinderung zwischen den beiden Flügeln auch durch die Einführung von Methylgruppen an diesen Positionen erhöht werden. Die dafür notwendigen Ausgangsmaterialien sind deutlich

preiswerter als die entsprechenden Fluorverbindungen, jedoch muss in Anlehnung an Burbiel *et al.* mit einem höheren Anteil an Nebenprodukten gerechnet werden.^[241]

5 Experimenteller Teil

5.1 Eingesetzte Chemikalien und allgemeine Arbeitstechniken

Alle kommerziell erhältlichen und nicht eigens hergestellten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung zur Synthese der unterschiedlichen Liganden und Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Der Einkauf erfolgte bei den Anbietern: *abcr GmbH*, *Fisher Scientific GmbH*, *Merck KGaA* und *Strem Chemicals GmbH*. Erworbene luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden anschließend von Mitarbeitern des Arbeitskreis Sitzmann in zwei Handschuhkästen der Firmen *MBraun, Garching* (Inertgas Argon 5.0) und *GS GLOVEBOX, Systemtechnik GmbH* (Inertgas Argon 5.0) unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in geeignete Schlenkglaskörper gefüllt. Die verwendeten wasserfreien Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol wurden mit Hilfe der Lösungsmittelrocknungsanlage der Firma Braun vom Typ *MBraun MB-SPS* getrocknet und anschließend durch Einleiten von Stickstoff entgast. Die Lösungsmittel Acetonitril und Tetrahydrofuran wurden nach Standardmethoden getrocknet.^[242] Wasserfreies Benzol wurde hingegen von der Firma *Merck KGaA* erworben und anschließend durch Einleiten von Stickstoff entgast. Sämtliche Reaktionen wurden, sofern nicht anders beschrieben, durch den Einsatz der Schlenktechnik unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen und Glasgeräte wurden zu diesem Zweck dreimal im Vakuum ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff geflutet.

5.1.1 Säulenchromatographische Reinigung

Die Reinigung der Verbindungen **39**, **40**, **42**, **43**, **45** und **62** erfolgte mit Hilfe der Säulenchromatographie am Gerät *CombiFlash Rf200* der Firma *Teledyne Isco* mit vorgepackten *RediSept®* Säulen. Zur Vorbereitung wurden die zu reinigenden Proben in Dichlormethan gelöst und anschließend auf Kieselgel aufgebracht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Proben anschließend auf eine Vorsäule gegeben. Die Reinigung aller Verbindungen erfolgte mit dem Elutionsgemisch *n*-Hexan und Ethylacetat in angepassten Verhältnissen, wobei der Lösungsmittelgradient während der Trennung variiert wurde.

5.2 Instrumentelle Analytik

5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Die Aufnahme aller NMR-Spektren erfolgte durch die Verwendung der Geräte *Avance 400* und *600* der Firma *Bruker Corporation* bei einer Temperatur von 293 K (20°C). Die Aufnahme von NMR-Spektren am Gerät *Avance 600* sowie die Messung von temperaturabhängigen ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden ausschließlich von Frau Christiane Müller durchgeführt. Luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden durch die Verwendung eines NMR-Röhrchens mit Teflonverschlusskappe der Firma *VWR International GmbH* unter Inertgasatmosphäre vermessen. Die verwendeten wasserfreien deuterierten Lösungsmittel CD_3CN , C_6D_6 , CDCl_3 und CD_2Cl_2 wurden nach Standard

methoden getrocknet, umkondensiert und anschließend unter Inertgasatmosphäre in geeigneten Schlenkrohren gelagert.^[242] Als interner Standard der aufgenommenen ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Resonanzsignale der Restprotonen der jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittel. Die chemische Verschiebung δ der einzelnen Signale wurde in ppm mit zwei Nachkommastellen angegeben. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *MestReNova 6.0.2-5475*, © der Firma *Mestrelab Research*.

5.2.2 FT-Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte am Spektrometer *FT-ATR-IR 100* der Firma *Perkin-Elmer* sowie am Spektrometer des Types *FT/IR-4100* der Firma *JASCO Deutschland GmbH* mit diamantbeschichteten Zinkselenid-Fenstern. Die Proben wurden für die Messung auf eine ATR-Messzelle (*Attenuated Total Reflection*) aufgebracht. Die aufgenommenen IR-Spektren wurden anschließend mit Hilfe der Software *Spectrum 6.3.5* der Firma *Perkin-Elmer* sowie der Software *OriginPro 8G* der Firma *OriginLab Corporation* bearbeitet.

5.2.3 CHNS-Elementaranalyse

Die Messungen zur Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden im analytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Zu vermessende luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen wurden zu diesem Zweck von Mitarbeitern des Arbeitskreis Sitzmann in zwei Handschuhkästen der Firmen *MBraun, Garching* (Inertgas Argon 5.0) und *GS GLOVEBOX, Systemtechnik GmbH* (Inertgas Argon 5.0) unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser in Zinnkapseln

abgefüllt und versiegelt. Die Messung der Proben erfolgte anschließend am Gerät des Typs *Vario Micro Cube* der Firma *Elementar-Analysetechnik/Hanau*.

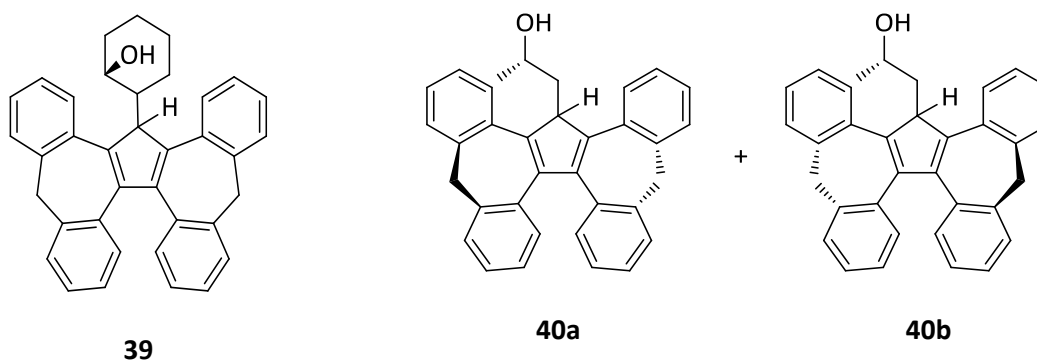
5.2.4 Elektrosprayionisation (ESI)-Massenspektrometrie

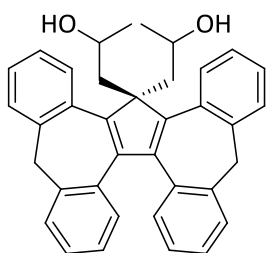
Die Aufnahme der ESI-Massenspektren erfolgte am Gerät des Typs *Esquire 3000 plus* Massenspektrometer der Firma *Bruker* durch Mitarbeiter des Arbeitskreis Prof. Dr. Dr. G. Niedner-Schatteburg im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern. Für die Messungen wurden die zu untersuchenden Verbindungen zunächst in Acetonitril gelöst und anschließend auf Konzentrationen von ca. 10^{-5} M verdünnt. Die Auswertung der Spektren erfolgte durch Verwendung der Software *Data Analysis 4.0* der Firma *Bruker Corporation* sowie der Software *OriginPro 8G* der Firma *OriginLab Corporation*.

5.2.5 Röntgenstrukturanalyse

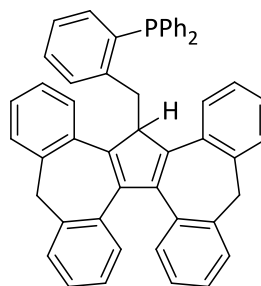
Die Vermessung der Einkristalle erfolgte durch die genannten Kristallographen am Röntgen-Diffraktometer des Typs *Gemini S Ultra* der Firma *Oxford Diffraction* (Dr. Y. Sun, TUK) sowie am Röntgen-Diffraktometer *D8 Venture* der Firma *Bruker* (Dr. J. Becker, JLU-Gießen und Jun.-Prof. Dr. S. Becker, TUK). Zur Lösung und Verfeinerung der erhaltenen Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 eingesetzt.

5.3 Verbindungsübersicht

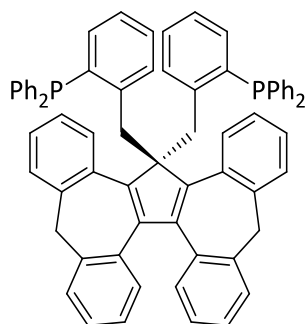




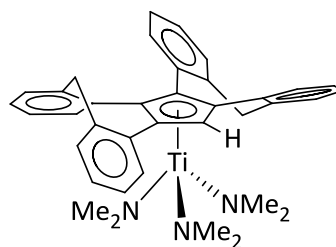
42



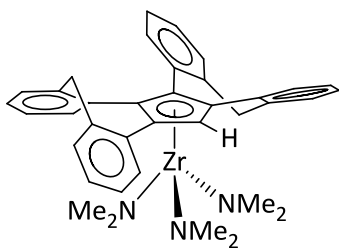
43



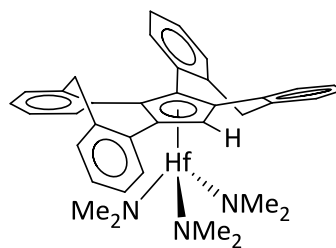
45



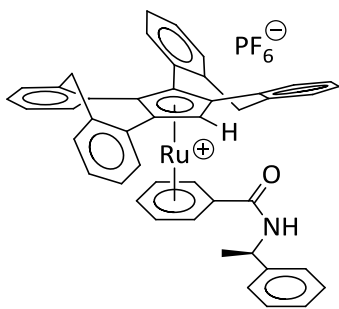
12



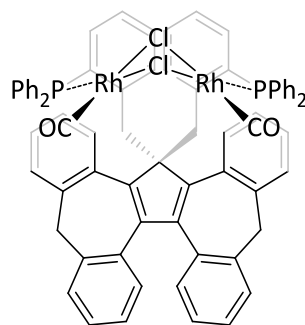
13



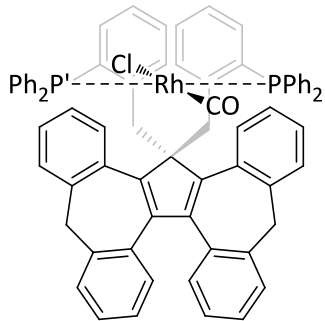
14



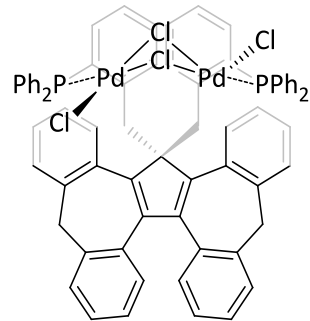
51



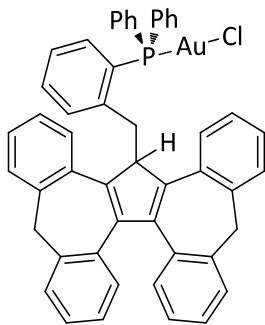
52



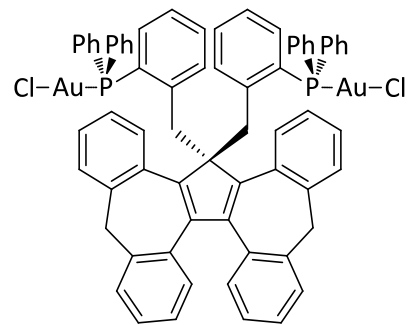
53



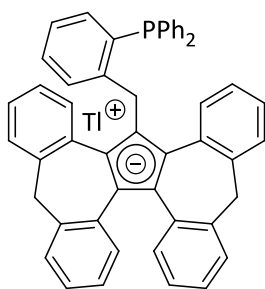
54



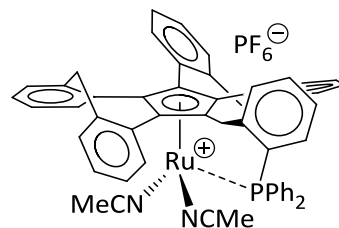
55



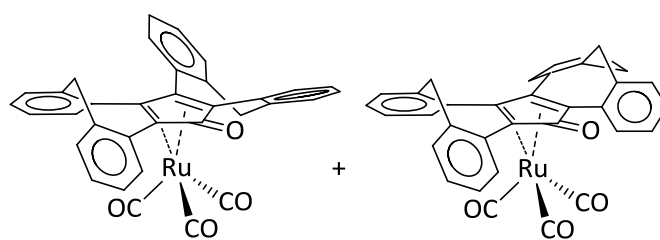
56



59

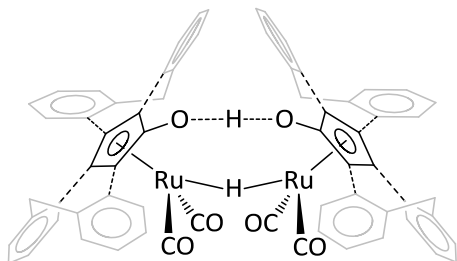


61



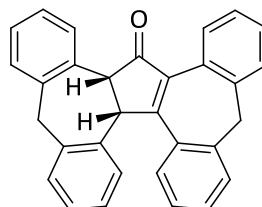
150

62a

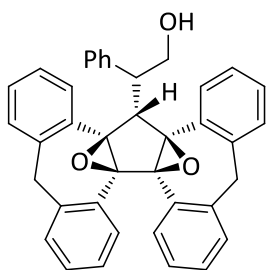


63

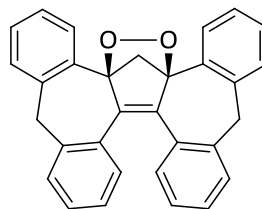
62b



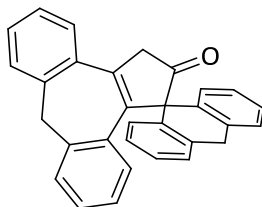
65



66



71



73

5.4 Synthesevorschriften

Für das Cp^C-Grundgerüst wurde im Folgenden die hier gezeigte Atomkennzeichnung bei allen synthetisierten Verbindungen verwendet. Auf Grund der fehlenden Zuordnung wurden die in Abbildung 110 grau hinterlegten aromatischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatome in den folgenden ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren mit H_{arom.} und C_{arom.} gekennzeichnet.

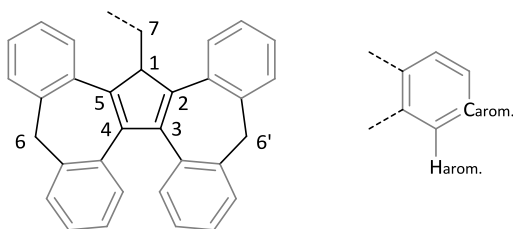


Abbildung 110: Atomkennzeichnung des Cp^C- Grundgerüsts.

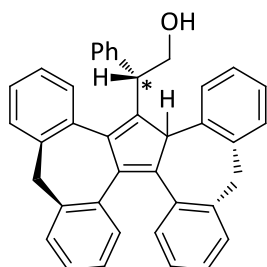
5.4.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

Die in Tabelle 5 aufgeführten Verbindungen wurden nach den angegebenen literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und charakterisiert.

Tabelle 5: Synthese literaturbekannter Verbindungen.

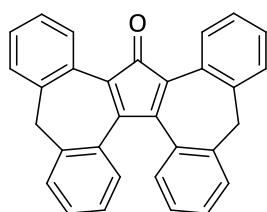
Verbindung:	Synthesevorschrift nach:
<p style="text-align: center;">6</p>	Chung, Schulz <i>et al.</i> 2015 ^[43]
	Nährig <i>et al.</i> 2020 ^[45]

18



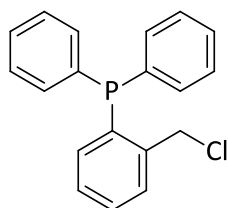
Chung 2017 ^[8]

19



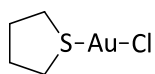
Chung 2017 ^[8]

21



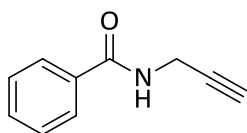
Wang, Zhong *et al.* 2004 ^[243]

[2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan



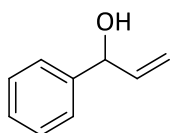
Uson, Laguna *et al.* 1989 ^[244]

Chloro(tetrahydrothiophen)gold(I)



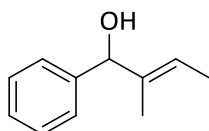
Hashmi, Weyrauch *et al.* 2004 ^[156]

N-(prop-2-yn-1-yl)benzamid



1-Phenylprop-2-en-1-ol

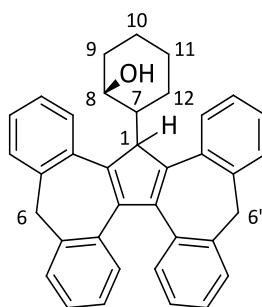
Marion, Gealageas *et al.* **2007** ^[245]



trans-2-Methyl-1-phenylbut-2-en-1-ol

Marion, Gealageas *et al.* **2007** ^[245]

5.4.2 Synthese von Cp^c(Cy)OH (39)



39

C₃₇H₃₂O (M= 492.65 g/mol)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.^{[79,81],[72]} Zu einer Lösung von **6** (1.00 g, 2.54 mmol) in Toluol (15 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1.75 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 2.79 mmol) langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde durch die Zugabe von Tetrahydrofuran (1 mL) in Lösung gebracht. Im Anschluss wurde Cyclohexenoxid (0.26 mL, 2.54 mmol) bei 0 °C vorsichtig hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch 18 h bei 90 °C gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Farbänderung von hellgelb zu orange beobachtet werden. Es wurde Wasser (30 mL) hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (3x10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das orangefarbene Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es

erfolgte eine Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde *n*-Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 4:1 verwendet.

Ausbeute: 820 mg (1.66 mmol, 66 %) eines beigen Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 – 8.08 (m, 1H, H_{arom.}), 7.72 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.47 – 7.27 (m, 8H, H_{arom.}), 7.26 – 7.18 (m, 2H, H_{arom.}), 6.96 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.91 – 6.81 (m, 2H, H_{arom.}), 6.78 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{arom.}), 5.33 (s, 1H, H1), 3.99 – 3.93 (m, 2H, H6 bzw. H6'), 3.82 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.77 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.32 – 3.13 (m, 1H, H8), 2.90 – 2.72 (m, 1H, H7), 1.90 (d, ²J_{HH} = 12.3 Hz, 1H, H9-H12), 1.67 (s, 1H, -OH), 1.63 – 1.46 (m, 3H, H9-H12), 1.41 – 1.30 (m, 1H, H9-H12), 1.07 – 0.91 (m, 3H, H9-H12) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.2, 145.6, 144.1, 142.9, 139.5, 139.3, 138.5, 138.3, 134.5, 1344, 133.6, 132.1, 129.3, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 127.9, 127.8, 127.7, 127.7, 127.0, 126.7, 126.4, 126.03, 125.3, 125.2, 125.0, 70.8 (C9), 55.5 (C1), 49.6 (C7), 43.0 (C6 bzw. C6'), 42.1 (C6 bzw. C6'), 37.3 (C9), 26.0 (C12), 25.5 (C10), 25.0 (C11) ppm.

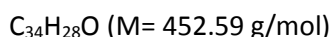
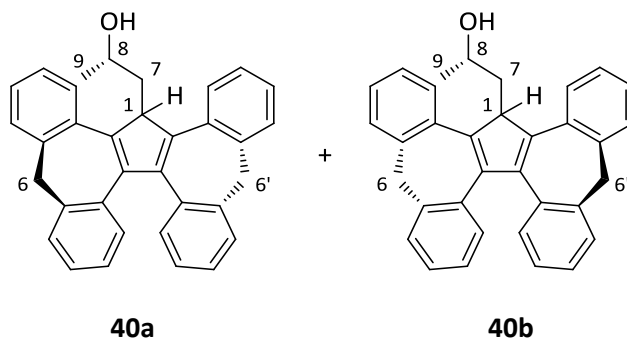
IR: $\tilde{\nu}$ = 3578 (m), 3054 (w), 3021 (w), 2929 (m), 2907 (m), 2852 (m), 1594 (w), 1488 (m), 1443 (m), 1424 (m), 1352 (m), 1299 (m), 1261 (m), 1215 (m), 1153 (m), 1146 (m), 1059 (s), 1039 (m), 990 (m), 948 (w), 928 (w), 851 (w), 937 (w), 793 (m), 769 (vs), 760 (s), 743 (s), 728 (s), 719 (s), 662 (m) cm⁻¹.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe I4₁/a durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung.

Elementaranalyse (CHNS): C₃₇H₃₂O (M= 492.65 g/mol)

berechnet: C: 90.21 % H: 6.55 %

gefunden: C: 89.98 % H: 6.51 %

5.4.3 Synthese von Cp^cCH₂CH(CH₃)OH (**40**)

Die Synthese wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.^[81] Zu einer Lösung von **6** (1.00 g, 2.54 mmol) in Toluol (15 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (1.75 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 2.79 mmol) langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde durch die Zugabe von Tetrahydrofuran (1 mL) in Lösung gebracht. Im Anschluss wurde (*R*)-(+)-Propylenoxid (0.182 mL, 2.54 mmol) bei 0 °C vorsichtig hinzutropft und das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit wurde eine Farbänderung von hellgelb zu orange beobachtet. Es wurde gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung (15 mL) hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3x10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3x10 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das beige Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es erfolgte eine Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde *n*-Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 4:1 verwendet.

Ausbeute: 495 mg (1.09 mmol, 43 %) eines beigen Feststoffes.

Anmerkung: Verbindung **40** wurde als Diastereomergemisch aus **40a** und **40b** erhalten. Eine Trennung der beiden Diastereomere gelang im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht. Das auf Grundlage des gemessenen ¹H-NMR-Spektrums ermittelte Diastereomerenverhältnis von **40a** zu **40b** beträgt *dr* = 1.21:1 mit einem Diastereomerenüberschuss von *de* = 10%. Auf Grund des Zusammenfallens einiger Signale von **40a** und **40b** im aliphatischen und aromatischen Bereich ist es nicht möglich alle Signale exakt den beiden Diastereomeren zuzuordnen.

Diastereomer **40a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.12 – 8.05 (m, 1H, H_{arom.}), 7.39 – 7.27 + 7.25 – 7.09 (m, ~11H, H_{arom.}), 6.87 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.78 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.58 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{arom.}), 4.53 – 4.45 (m, 1H, H1), 3.89 – 3.64 (m, 5H, H6+H6'+H8), 3.03 – 2.93 (m, 1H, H7), 2.18 (dt, ³J_{HH} = 14.9, 3.7 Hz, 1H, H7'), 1.43 (s, 1H, OH), 0.95 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3H, H9) ppm.

Diastereomer **40b**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.71 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.39 – 7.27 + 7.25 – 7.09 (m, ~11H, H_{arom.}), 6.87 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.78 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.58 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H_{arom.}), 4.53 – 4.45 (m, 1H, H1), 3.89 – 3.64 (m, 5H, H6+H6'+H8), 2.70 (ddd, ³J_{HH} = 14.9, 6.7, 2.7 Hz, 1H, H7), 2.38 (ddd, ³J_{HH} = 15.0, 9.0, 2.5 Hz, 1H, H7'), 1.43 (s, 1H, OH), 1.01 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 3H, H9) ppm.

Anmerkung: Das aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum zeigt im aromatischen und aliphatischen Bereich vereinzelt breite (b) Signale. Zusätzlich treten durch die hohe Scanzahl im aliphatischen Bereich trotz ¹H-Breitbandentkopplung ¹³C-¹H-Spinnkopplungen über mehrere Bindungen auf. Aus diesem Grund kann die exakte Zuordnung aller Signale zu den entsprechenden Kohlenstoffatomen von **40a** und **40b** nur teilweise auf Grundlage aufgenommener HHCOSY, HMQC sowie HMBC-Spektren erfolgen.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 149.1, 147.3, 144.9, 144.7, 144.7, 144.3, 141.6, 141.4, 140.9, 140.9, 140.1, 139.9, 139.9, 139.5, 139.2, 139.1, 134.7, 134.5, 132.9, 132.6, 132.6, 132.3, 132.0, 131.9, 129.1 (b), 128.9 (b), 128.9 (b), 128.8 (b), 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0 (b), 128.0 (b), 127.2, 127.2 (b), 126.7, 126.6, 126.6, 126.5, 126.5, 125.8, 125.3 (b), 125.0 (b), 66.7 (d, J_{CH} = 10.8 Hz, C8, **40a**), 66.3 (d, J_{CH} = 10.1 Hz, C8, **40b**), 54.3 (C1, **40a**), 54.16 (C1, **40b**), 42.5 – 41.9 (mehrere Signale, 4C, C6+C6', **40a** + **40b**), 41.1 (b, C7, **40b**), 39.9 (b, C7, **40a**), 24.1 (C9, **40a**), 24.1 (C9, **40b**) ppm.

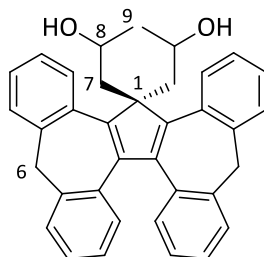
IR: $\tilde{\nu}$ = 3464 (w), 3061 (w), 3030 (w), 2957 (w), 2930 (w), 2876 (w), 2826 (w), 1482 (m), 1435 (m), 1424 (m), 1259 (w), 1120 (m), 1069 (m), 1028 (m), 932 (m), 864 (m), 776 (s), 761 (vs), 741 (vs), 722 (s), 711 (s), 672 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (CHNS): C₃₄H₂₈O (M= 452.59 g/mol)

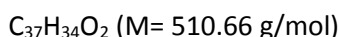
berechnet: C: 90.23 % H: 6.24 %

gefunden: C: 89.70 % H: 6.28 %

5.4.4 Synthese von $\text{Cp}^{\text{C}}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$ (**42**)



42



Verbindung **42** entsteht als Nebenprodukt aus der Synthese von **40** (Kap. 5.4.3). Die Isolierung von **42** erfolgte mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde *n*-Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 3:2 verwendet.

Ausbeute: 255 mg (0,51 mmol, 20 %) eines beigen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.09 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4, 1.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.35 – 7.27 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.22 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.5, 1.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.89 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6, 1.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.66 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7, 0.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 3.92 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, 2H, H6), 3.76 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 2H, H6), 3.68 – 3.59 (m, 2H, H8), 2.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.7, 9.1$ Hz, 2H, H7), 2.18 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.8, 1.9$ Hz, 2H, H7), 0.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, H9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ = 147.9, 144.6, 142.0, 140.5, 132.4, 132.2, 129.3, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 126.6, 126.5, 125.2, 65.5 (C8), 64.1 (C1), 47.4 (C7 + C7'), 42.4 (C6), 24.0 (C9) ppm.

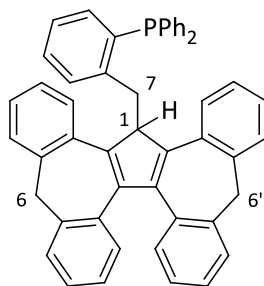
IR: $\tilde{\nu}$ = 3324 (m), 3059 (w), 3023 (w), 2979 (m), 2925 (w), 2866 (w), 1598 (w), 1478 (m), 1452 (m), 1437 (m), 1424 (m), 1377 (m), 1341 (m), 1302 (m), 1257 (m), 1149 (m), 1123 (m), 1087 (s), 1070 (s), 1053 (s), 950 (s), 922 (s), 892 (m), 863 (m), 764 (s), 745 (s), 730 (s), 707 (w) cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P2_12_12$ durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{O}_2$ (M= 510.66 g/mol)

berechnet: C: 87.02 % H: 6.71 %

gefunden: C: 86.94 % H: 6.94 %

5.4.5 Synthese von Cp^cBzPPh₂ (**43**)**43**C₅₀H₃₇P (M= 668.82 g/mol)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Lösung von **6** (1.24 g, 3.14 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (2.17 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 3.47 mmol) langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde durch die Zugabe Tetrahydrofuran (1 mL) in Lösung gebracht. Im Anschluss wurde [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan (976 mg, 3.14 mmol) gelöst in Toluol (10 mL) bei 0 °C langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Farbänderung von orange zu dunkelrot beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde Wasser (15 mL) hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser (3x5 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das rotbraune Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es erfolgte eine Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde *n*-Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 99:1 verwendet. **43** wurde leicht verunreinigt als hellrosa Feststoff in der ersten Fraktion erhalten. Dieser wurde im letzten Schritt durch Fällung aus einer gesättigten Dichlormethanolösung mit *n*-Pentan gereinigt.

Ausbeute: 1.23 g (1.84 mmol, 59 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.34 – 7.28 (m, 2H, H_{arom.}), 7.25 – 7.05 (m, 15H, H_{arom.}), 6.98 (dt, ³J_{HH} = 15.5, 7.2 Hz, 5H, H_{arom.}), 6.89 – 6.84 (m, 1H, H_{arom.}), 6.84 – 6.79 (m, 2H, H_{arom.}), 6.76 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.60 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H_{arom.}), 4.69 (t, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 1H, H1), 4.07 (dt, ²J_{HH} = 16.7, ⁴J_{HP} = 3.3 Hz, 1H, H7), 3.80 (d, ²J_{HH} = 12.7 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.75 – 3.63 (m, 3H, H6 bzw. H6' + H7), 3.33 (d, ²J_{HH} = 12.6 Hz, 1H, H6 bzw. H6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.9, 144.9, 143.9, 143.1, 142.9, 141.6, 141.0, 139.8, 139.6, 136.8$ (d, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 7.8$ Hz), $136.2, 136.0, 134.2, 134.2, 134.1, 134.0, 133.9, 133.1, 132.9, 132.66, 132.1, 129.2, 128.9, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.0, 128.0, 127.9, 127.4, 127.0, 126.6, 126.5, 126.3, 125.1, 124.8, 55.1$ (C1), 42.2 (C6 bzw. C6'), 41.8 (C6 bzw. C6'), 34.6 (d, $J_{\text{CP}} = 24.1$ Hz, C7) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.44$ (s) ppm.

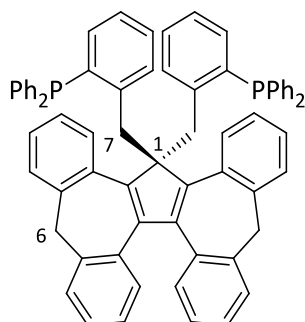
IR: $\tilde{\nu} = 3059$ (m), 2962 (m), 2921 (m), 2872 (w), 1584 (m), 1485 (m), 1464 (m), 1432 (s), 1333 (m), 1304 (m), 1277 (m), 1213 (m), 1193 (m), 1144 (m), 1124 (m), 1090 (m), 1027 (m), 940 (m), 779 (m), 765 (s), 746 (vs), 717 (s), 697 (vs), 674 (s) cm^{-1} .

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{P}$ (M= 668.82 g/mol)

berechnet: C: 89.79 % H: 5.58 %

gefunden: C: 89.87 % H: 5.70 %

5.4.6 Synthese von $\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)_2$ (**45**)



45

$\text{C}_{69}\text{H}_{52}\text{P}_2$ (M= 943.12 g/mol)

Verbindung **45** entsteht als Nebenprodukt aus der Synthese von **43** (Kap. 5.4.5). Die Isolierung von **45** erfolgte mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde *n*-Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 99:1 verwendet. **45** wurde leicht verunreinigt als hellbeiger Feststoff in der zweiten Fraktion erhalten. Dieser wurde im letzten Schritt durch Fällung aus einer gesättigten Dichlormethanolösung mit *n*-Pentan gereinigt.

Ausbeute: 470 mg (0.50 mmol, 16 %) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: Die gezielte Synthese von **45** erfolgte durch die Umsetzung von **43** mit stöchiometrischen Menge an [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)phosphan und *n*-Butyllithium.

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Lösung von **43** (716 mg, 1.07 mmol) in Toluol (10 mL) wurde bei 0 °C *n*-Butyllithium (0.74 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan, 1.18 mmol) langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde durch die Zugabe von Tetrahydrofuran (1 mL) in Lösung gebracht. Im Anschluss wurde [2-(Chloromethyl)phenyl](diphenyl)-phosphan (333 mg, 1.07 mmol) gelöst in Toluol (5 mL) bei 0 °C langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Farbänderung von rosa zu dunkelrot beobachtet werden. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Es wurde Wasser (5 mL) hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde anschließend mit Wasser (3x5 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das hellrosa Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Im letzten Schritt wurde das Rohprodukt durch Fällung aus einer gesättigten Dichlormethanolösung mit *n*-Pentan gereinigt.

Ausbeute: 840 mg (0.89 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.42 – 7.30 (m, 18H), 7.25 (dd, ³J_{HH} = 10.3, 5.5 Hz, 4H, H_{arom.}), 7.17 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.09 (dd, ³J_{HH} = 10.6, 4.4 Hz, 4H, H_{arom.}), 7.02 – 6.94 (m, 6H, H_{arom.}), 6.90 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.85 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.71 (dd, ³J_{HH} = 7.3, 3.8 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.50 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_{arom.}), 4.33 (dd, ²J_{HH} = 16.1, ⁴J_{PH} = 8.0 Hz, 2H, H7), 3.84 (d, ²J_{HH} = 16.1 Hz, 2H, H7 bzw. H7'), 3.39 (d, ²J_{HH} = 12.5 Hz, 2H, H6), 2.48 (d, ²J_{HH} = 12.4 Hz, 2H, H6) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 147.6, 145.0, 142.4, 141.7, 141.5, 141.1, 137.8, 137.7, 137.3, 137.2, 137.0, 134.4 (d, J_{CP} = 20.2 Hz), 133.9 (d, J_{CP} = 20.1 Hz), 133.3, 133.0, 132.3, 128.9, 128.7, 128.5 (d, J_{CP} = 19.4 Hz), 128.3, 128.1, 127.8, 127.5 (d, J_{CP} = 2.1 Hz), 126.8, 126.6, 126.5, 126.1, 124.7, 65.6 (t, J_{CP} = 2.8 Hz, C1), 40.9 (d, ³J_{CH} = 4.3 Hz, C6), 40.1 (dt, J_{CP} = 10.7, 5.7 Hz, C7) ppm.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = -16.22 (s) ppm.

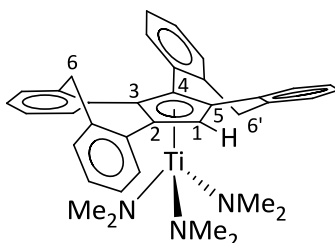
IR: $\tilde{\nu}$ = 3053 (m), 3023 (w), 2999 (w), 2927 (w), 2905 (w), 2867 (w), 2843 (w), 1586 (m), 1480 (m), 1461 (m), 1434 (s), 1264 (w), 1157 (w), 1120 (w), 1092 (m), 1065 (m), 1026 (m), 947 (w), 904 (m), 754 (s), 738 (vs), 694 (vs), 680 (m), 656 (m) cm⁻¹.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

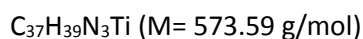
Elementaranalyse (CHNS): C₆₉H₅₂P₂ (M= 943.12 g/mol)

berechnet:	C: 87.87 %	H: 5.56 %
gefunden:	C: 87.86 %	H: 5.97 %

5.4.7 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (**12**)



12



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Eine Lösung von **6** (647 mg, 1.64 mmol) in Benzol (10 mL) wurde bei 0 °C langsam zu Tetrakis(dimethylamin)titan(IV) (371 mg, 1.64 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und bei dieser Temperatur weitere 18 h gerührt. Während dieser Zeit konnte eine Farbänderung von gelb zu dunkelorange beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der orangefarbene Rückstand mit *n*-Pentan (3x10 mL) gewaschen. Das Rohprodukt wurde durch mehrtägige Kristallisation einer gesättigten Toluollösung an Raumtemperatur gereinigt.

Ausbeute: 715 mg (1.25 mmol, 76 %) an gelben Kristallen.^[12,112]

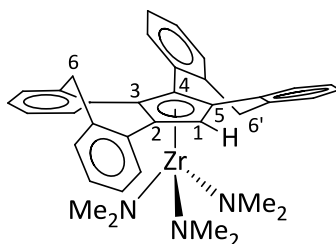
¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.74 – 7.66 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.63 – 7.55 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.20 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 14.7, 6.1 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.15 – 6.93 (m, 8H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.74 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.62 (s, 1H, H1), 4.23 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.0 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.96 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.1 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.78 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.0 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.48 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13.2 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 2.84 (s_{breit} , 18H, N-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 141.0, 140.8, 138.8, 138.8, 135.7, 134.8, 133.9, 133.6, 130.9, 130.7, 130.6, 129.5, 128.9, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 126.4, 126.4, 126.2, 126.0, 121.7, 119.4, 108.3 (d, J_{CH} = 2.7 Hz, C1), 49.0 (breit, N-CH₃), 42.5 (C6 bzw. C6'), 42.0 (C6 bzw. C6') ppm.

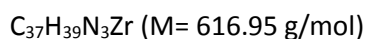
Kristallstrukturanalyse: Erhalt gelber prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $\bar{P}1$ durch mehrtägige Kristallisation einer gesättigten Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS):	$C_{37}H_{39}N_3Ti$ (M= 573.59 g/mol)		
berechnet:	C: 77.48 %	H: 6.85 %	N: 7.33 %
gefunden:	C: 77.18 %	H: 6.84 %	N: 7.08 %

5.4.8 Synthese von $[(\eta^5-Cp^c)Zr(NMe_2)_3]$ (**13**)



13



Die Synthese von **13** wurde analog zu **12** durchgeführt. Bei dieser Reaktion wurde **6** (402 mg, 1.02 mmol) mit Tetrakis(dimethylamin)zirkonium(IV) (273, 1.02 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch eintägige Kristallisation einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei 6 °C gereinigt.

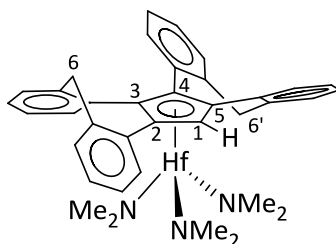
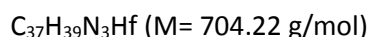
Ausbeute: 410 mg (0.67 mmol, 65 %) an pinkfarbenen Kristallen.^[12,112]

¹H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.68 – 7.63 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7.47 (dd, $^3J_{HH} = 7.6, 1.0$ Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7.37 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7.20 (td, $^3J_{HH} = 7.7, 4.2$ Hz, 3H, $H_{arom.}$), 7.16 – 6.92 (m, 8H, $H_{arom.}$), 6.84 (s, 1H, H1), 6.77 – 6.70 (m, 1H, $H_{arom.}$), 4.32 (d, $^2J_{HH} = 13.3$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.94 (d, $^2J_{HH} = 13.1$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.85 (d, $^2J_{HH} = 13.4$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.49 (d, $^2J_{HH} = 13.1$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 2.54 (s, 18H, N-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ = 140.9, 140.8, 138.6, 138.5, 135.0, 134.0, 133.5, 133.2, 131.0, 130.8, 129.6, 129.1, 128.8, 128.7, 128.7, 128.2, 128.0, 127.7, 127.6, 127.4, 126.7, 126.5, 126.2, 126.1, 122.4, 120.3, 108.0 (C1), 44.3 (N-CH₃), 43.0 (C6 bzw. C6'), 42.0 (C6 bzw. C6') ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt pinker nadelförmiger Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch eintägige Kristallisation einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei 6 °C.

Elementaranalyse (CHNS):	$C_{37}H_{39}N_3Zr$ (M= 916.96 g/mol)		
berechnet:	C: 72.03 %	H: 6.37 %	N: 6.81 %
gefunden:	C: 71.56 %	H: 6.12 %	N: 6.67 %

5.4.9 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ (**14**)

14


Die Synthese von **14** wurde analog zu **12** durchgeführt. Bei dieser Reaktion wurde **6** (529 mg, 1.34 mmol) mit Tetrakis(dimethylamin)hafnium(IV) (475 mg, 1.34 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde durch eintägige Kristallisation einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei 6 °C gereinigt.

Ausbeute: 577 mg (0.82 mmol, 61 %) an farblosen Kristallen.^[12,112]

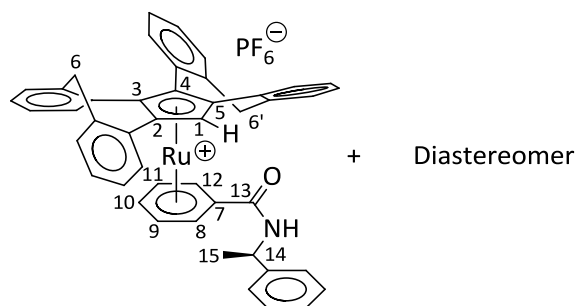
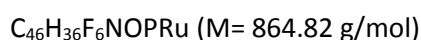
¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = \delta$ 7.78 – 7.70 (m, 2H, H_{arom.}), 7.49 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.40 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.30 – 7.18 (m, 6H, H_{arom.}), 7.13 (td, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1.2 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.09 – 6.98 (m, 4H, H_{arom.}), 6.83 (s, 1H, H1), 6.80 – 6.74 (m, 1H, H_{arom.}), 4.45 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.97 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.89 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.52 (d, ²J_{HH} = 13.2 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 2.64 (s, 18H, N-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆): $\delta =$ 141.2, 141.1, 138.8, 138.6, 134.8, 133.7, 133.2, 133.0, 131.0, 130.7, 130.0, 129.3, 128.8, 128.8, 128.7, 128.6, 128.2, 127.9, 127.7, 127.5, 126.7, 126.6, 126.3, 126.2, 122.2, 120.0, 107.8 (C1), 44.0 (N-CH₃), 42.5 (C6 bzw. C6'), 41.9 (C6 bzw. C6') ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser plättchenförmiger Einkristalle der Raumgruppe P2₁/c durch eintägige Kristallisation einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei 6 °C.

Elementaranalyse (CHNS): C₃₇H₃₉N₃Hf (M= 704.22 g/mol)

berechnet:	C: 63.11 %	H: 5.58 %	N: 5.97 %
gefunden:	C: 63.09 %	H: 5.62 %	N: 5.94 %

5.4.10 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}\{\text{C}_6\text{H}_5\text{-(C=O)-NH-C}_8\text{H}_9\}]\text{PF}_6$ (51**)**

51


$[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8\text{O}_2)]\text{PF}_6$ (**50**)^[45] (123 mg, 0.16 mmol) wurde mit einem Überschuss an (*R*)-(+)- α -Methylbenzylamin (5.00 mL, 39.2 mmol) für 1 h bei 130 °C umgesetzt. Während dieser Zeit konnte die vollständige Lösung von **50** beobachtet werden. Anschließend wurde das überschüssige Amin bei vermindertem Druck mit Hilfe einer Vakuumdestillation entfernt und der viskose braune Rückstand mit Diethylether (10 mL) versetzt. Nach wenigen Minuten im Ultraschallbad konnte das Ausfallen eines graubraunen Feststoffes beobachtet werden. Im letzten Schritt wurde das Rohprodukt durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung gereinigt.

Ausbeute: 45.0 mg (0.05 mmol, 33 %) eines grauen Feststoffes.

Anmerkung: Während die Signale des aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums im aliphatischen Bereich auf ganze Zahlenwerte integrieren, ist die Summe aller aromatischen Signale erhöht. Sie beträgt ca. 34 statt der zu erwartenden 27 Protonen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum spalten einzelne aromatische Signale zu einem zweiten Signalsatz auf. Die erhöhte Summe der aromatischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie der doppelte Signalsatz einiger aromatischer Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde auf das Vorliegen eines zweiten Diastereomers von **51** zurückgeführt. Es konnten jedoch nur einige ausgewählte Signale den zugehörigen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen beider Diastereomere zugeordnet werden. Die zuzuordnenden Signale des ersten Diastereomers wurden im $^{13}\text{C-NMR}$ mit **51a** und die Signale des zweiten Diastereomers mit **51b** gekennzeichnet.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.93 - 7.91$ (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.62 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.5, 7.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.54 – 7.36 (m, 15H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.35 – 7.30 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.28 – 7.22 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.08 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 10.5, 7.6$ Hz, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.88 – 6.84 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.84 – 6.82 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.47 – 6.44 (m, 1H, H8–H12), 6.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, H8–H12), 6.00 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 9.5, 5.6$ Hz, 1H, H8–H12), 5.89 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 31.6, 5.8$ Hz, 1H, H8–H12), 5.66 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 19.3, 5.9$ Hz, 1H, H8–H12), 4.52 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 4.29 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, H14), 4.19 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.7, 6.6$ Hz, 1H, H6 bzw.

H6'), 4.13 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.9, 4.5$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.81 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 14.0, 4.7$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 1.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, H15) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_3CN): $\delta = 167.0$ (C13, **51a**), 167.0 (C13, **51b**), 142.7, 142.6 (**51a**) 142.6 (**51b**), 142.2, 141.68, 140.4, 134.4 (**51a**), 134.4 (**51b**), 132.3, 131.1, 131.0, 130.9 (**51a**), 130.9 (**51b**), 130.8, 130.7, 130.7, 130.1, 130.0, 130.0, 129.9, 129.5, 129.5, 129.4, 128.5, 128.2 (**51a**), 128.2 (**51b**), 127.9, 127.4, 126.5, 102.5 (C2-C5, **51a**), 102.5 (C2-C5, **51b**), 100.3 (C2-C5, **51a**), 100.3 (C2-C5, **51b**), 98.6 (C2-C5, **51a**), 98.6 (C2-C5, **51b**), 97.3 (**51a**), 97.3 (C2-C5, **51b**), 92.1 (C7-C12), 91.7 (C7-C12), 91.5 (C7-C12), 91.4 (C7-C12), 91.3 (C7-C12, **51a**), 91.2 (C7-C12, **51b**), 90.8 (C7-C12), 90.7 (C7-C12), 90.2 (C7-C12, **51a**), 90.2 (C7-C12, **51b**), 79.9 (C1, **51a**), 79.8 (C1, **51b**), 52.1 (C14), 42.8 (C6 bzw. C6'), 40.7 (C6 bzw. C6'), 21.4 (C15) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, CD_3CN): $\delta = -144.62$ (hept., $^1J_{\text{PF}} = 706$ Hz, PF_6^-) ppm.

ESI-MS (CD_3CN): gemessen: $m/z = 720.17$

berechnet ($\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{NORu}^+$): $m/z = 720.18$

gemessen: $m/z = 718.18$

berechnet ($\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{NORu}^+$): $m/z = 718.17$

IR: $\tilde{\nu} = 3277$ (w), 3068 (w), 3031 (w), 2930 (w), 2870 (w), 1621 (m), 1600 (m), 1499 (m), 1440 (m), 1399 (m), 1355 (m), 1239 (m), 1207 (m), 1157 (m), 1125 (w), 1041 (w), 1029 (w), 920 (w), 833 (vs), 765 (s), 738 (s), 716 (s), 700 (s), 678 (m) cm^{-1} .

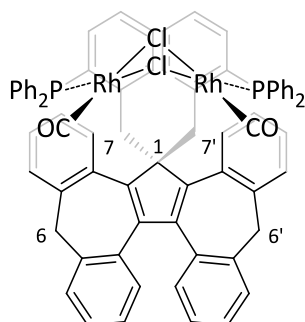
Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{NOPRu}$ (M= 864.82 g/mol)

berechnet: C: 63.89 % H: 4.20 % N: 1.62 %

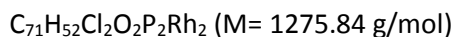
gefunden: C: 62.31 % H: 4.33 % N: 1.52 %

+ 1.25 Äq. H_2O : C: 62.26 % H: 4.37 % N: 1.58 %

5.4.11 Synthese von $[\text{Cp}^c(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{RhCl}(\text{CO})\}_2]$ (**52**)



52



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **45** (107 mg, 0.11 mmol) und Rhodium(I)carbonylchlorid (45.3 mg, 0.11 mmol) wurden in Dichlormethan (6 mL) für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde *n*-Pentan (10 mL) hinzugegeben. Dabei konnte das Ausfallen eines hellgelben Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde filtriert, mit *n*-Pentan (3x5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 122 mg (0.10 mmol, 85 %) eines hellgelben Feststoffes.

Anmerkung: Bei **52** handelt es sich um eine temperaturempfindliche Verbindung. Aus diesem Grund erfolgte die Lagerung bei Temperaturen $T < 10 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Inertgasatmosphäre.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.47$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.80 – 7.70 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.65 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$, 5.6 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.55 – 7.51 (m, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$, 4.1 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.47 – 7.34 (m, 12H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.31 – 7.25 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.24 – 7.21 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.12 – 7.04 (m, 5H, $3x\text{H}_{\text{arom.}} + 2x\text{H}7$ bzw. $\text{H}7'$), 7.02 – 6.95 (m, 5H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.89 – 6.82 (m, $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.71 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 11.8$, 7.7 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.69 – 6.61 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.03 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}6$ bzw. $\text{H}6'$), 3.87 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}6$ bzw. $\text{H}6'$), 3.77 – 3.69 (m, 2H, $\text{H}6$ bzw. $\text{H}6' + \text{H}7$ bzw. $\text{H}7'$), 3.64 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.7 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}6$ bzw. $\text{H}6'$), 3.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 18.9 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}7 + \text{H}7'$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 183.2$ (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 78.0$, $^2J_{\text{RhPC}} = 20.6 \text{ Hz}$, CO), 182.3 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 78.8$, $^2J_{\text{RhPC}} = 21.1 \text{ Hz}$, CO), 148.0 (d, $J_{\text{PC}} = 38.4 \text{ Hz}$), 144.6 (d, $J_{\text{PC}} = 32.7 \text{ Hz}$), 142.7 (d, $J_{\text{PC}} = 10.0 \text{ Hz}$), 142.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.6 \text{ Hz}$), 141.9, 141.1, 141.0, 140.7, 136.5 (b), 135.6 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6 \text{ Hz}$), 133.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10.3 \text{ Hz}$), 132.8, 132.6, 132.5, 132.5, 132.2, 132.1, 132.0, 132.0, 131.8, 131.5, 131.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1.5 \text{ Hz}$), 131.0, 130.9, 130.8 (d, $J_{\text{PC}} = 1.8 \text{ Hz}$), 130.2, 130.0, 129.9, 129.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.88, 128.8, 128.8, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.8 (d, $J_{\text{PC}} = 4.3 \text{ Hz}$), 127.7 (d, $J_{\text{PC}} = 4.2 \text{ Hz}$), 127.5, 127.5, 127.4, 126.9, 126.7, 126.7, 126.1, 126.0, 126.0, 125.7, 125.6, 125.3, 124.9, 63.5 (C1), 46.5 (d, $J_{\text{PC}} = 15.5 \text{ Hz}$, C7 bzw. C7'), 44.9 (d, $J_{\text{PC}} = 13.8 \text{ Hz}$, C7 bzw. C7'), 42.1 (C6 bzw. C6'), 41.7 (C6 bzw. C6') ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 39.82$ (d, $^1J_{\text{RhP}} = 171.5 \text{ Hz}$), 35.91 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 175.0 \text{ Hz}$) ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 3055$ (w), 3017 (w), 2948 (w), 2895 (w), 2863 (w), 2839 (w), 1991 (vs), 1975 (vs), 1590 (w), 1482 (m), 1462 (w), 1435 (s), 1327 (w), 1310 (w), 1187 (m), 1160 (m), 1119 (m), 1093 (s), 999 (m), 902 (m), 855 (w), 764 (m), 753 (s), 737 (vs), 720 (m), 690 (vs), 677 (s), 662 (m) cm^{-1} .

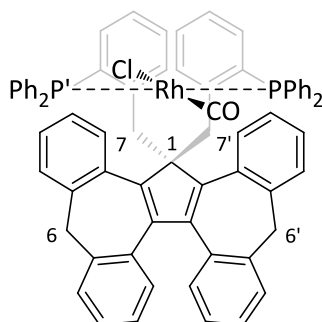
Kristallstrukturanalyse: Erhalt gelber prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $C_{71}H_{52}Cl_2O_2P_2Rh_2$ (M= 1275.84 g/mol)

berechnet: C: 66.84 % H: 4.11 %

gefunden: C: 67.10 % H: 4.42 %

5.4.12 Synthese von von $[Cp^C(BzPPh_2)_2\{RhCl(CO)\}]$ (53)



53

$C_{70}H_{52}ClOP_2Rh$ (M= 1109.49 g/mol)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **45** (217 mg, 0.23 mmol) und Rhodium(I)carbonylchlorid (46.1 mg, 0.12 mmol) wurden in Dichlormethan (10 mL) für 18 h bei 45 °C gerührt. Im Anschluss wurde *n*-Pentan (10 mL) hinzugegeben. Dabei konnte das Ausfallen eines leuchtendgelben Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde filtriert, mit Diethylether (3x5 mL) und *n*-Pentan (3x5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 157 mg (0.10 mmol, 62 %) eines leuchtend gelben Feststoffes.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.11 – 8.05 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7.87 (s, 1H, $H_{arom.}$), 7.58 – 7.52 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7.48 – 7.44 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7.41 – 7.28 (m, 9H, $H_{arom.}$), 7.24 – 7.18 (m, 3H, $H_{arom.}$), 7.17 – 7.05 (m, 5H, $H_{arom.}$), 7.04 – 6.86 (m, 7H, $H_{arom.}$), 6.85 – 6.71 (m, 5H, $H_{arom.}$), 6.65 – 6.59 (m, 2H, $H_{arom.}$), 6.57 – 6.48 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6.23 (d, $^2J_{HH}$ = 16.8 Hz, 1H, H7 bzw. H7'), 5.56 (d, $^2J_{HH}$ = 16.7 Hz, 1H, H7 bzw. H7'), 4.94 (d, $^2J_{HH}$ = 13.5 Hz, 1H, H7 bzw. H7'), 4.09 (q, $^2J_{HH}$ = 12.3 Hz, 2H, H6 bzw. H6'), 3.55 (d, $^2J_{HH}$ = 12.4 Hz, 1H, H7 bzw. H7'), 3.37 (d, $^2J_{HH}$ = 12.4 Hz, 2H, 1xH6 bzw. H6' + 1xH7 bzw. H7') ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 189.96 (d, $^1J_{Rhc}$ = 78.5 Hz), 149.3, 147.7, 143.7 (d, J_{PC} = 15.8 Hz), 143.6 (d, J_{PC} = 3.5 Hz), 142.3, 141.2, 140.8, 139.8, 138.0, 137.9, 137.6, 137.2, 136.8, 136.0 (d, J_{PC} = 11.9 Hz),

135.4, 135.1, 135.0 (d, $J_{PC} = 1.8$ Hz), 134.5, 133.9 (d, $J_{PC} = 3.7$ Hz), 133.7 (d, $J_{PC} = 2.6$ Hz), 133.3, 133.2, 132.9, 132.8 (d, $J_{PC} = 2.0$ Hz), 132.4 (d, $J_{PC} = 1.6$ Hz), 132.2, 132.1, 132.0, 131.9, 131.4 (d, $J_{PC} = 3.8$ Hz), 131.0, 130.9, 130.5, 130.2 (d, $J_{PC} = 4.0$ Hz), 129.8 (d, $J_{PC} = 1.9$ Hz), 129.2, 128.7, 128.6, 128.5 (d, $J_{PC} = 2.5$ Hz), 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.8, 127.6, 127.6, 127.2, 127.1, 126.9 (d, $J_{PC} = 2.2$ Hz), 126.5, 126.3, 126.2, 126.1, 125.7, 125.0, 124.8, 66.9 (C1), 49.3 (C7 bzw. C7'), 46.8 (d, $J_{PC} = 8.7$ Hz, C7 bzw. C7'), 42.9 (C6 bzw. C6'), 41.8 (C6 bzw. C6') ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.64$ (dd, $^2J_{PP} = 340.2$, $^1J_{RhP} = 127.5$ Hz), 26.16 (dd, $^2J_{PP} = 339.7$, $^1J_{RhP} = 123.2$ Hz) ppm.

ESI-MS (CD_2Cl_2): gemessen: $m/z = 1073.39$

berechnet ($\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{OP}_2\text{Rh}^+$): $m/z = 1073.25$

IR: $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3010 (w), 2947 (w), 2837 (w), 1961 (vs), 1587 (w), 1573 (w), 1480 (m), 1466 (m), 1449 (m), 1434 (s), 1339 (w), 1312 (w), 1279 (w), 1187 (m), 1157 (w), 1120 (w), 1090 (s), 1044 (w), 1028 (w), 999 (m), 947 (w), 908 (w), 872 (w), 841 (w), 781 (m), 748 (vs), 690 (vs), 673 (m) cm^{-1} .

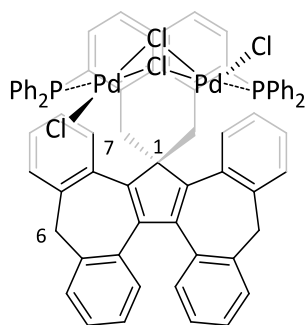
Kristallstrukturanalyse: Erhalt gelber prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{70}\text{H}_{52}\text{ClOP}_2\text{Rh}$ ($M = 1109.49$ g/mol)

berechnet: C: 75.78 % H: 4.72 %

gefunden: C: 75.48 % H: 4.68 %

5.4.13 Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}(\text{BzPPh}_2)_2\{\text{PdCl}_2\}_2]$ (**54**)



54

$\text{C}_{69}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$ ($M = 1297.77$ g/mol)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **45** (183 mg, 0.19 mmol) und Bis(acetonitril)palladium(II)dichlorid (101 mg, 0.39 mmol)

wurden in Dichlormethan (6 mL) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde *n*-Pentan (10 mL) hinzugegeben. Dabei konnte das Ausfallen eines orangefarbenen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde abfiltriert, mit Diethylether (3x5 mL) und *n*-Pentan (3x5 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 197 mg (0.15 mmol, 78 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Anmerkung: Bei **45** handelt es sich um eine temperaturempfindliche Verbindung. Aus diesem Grund erfolgte die Lagerung bei Temperaturen $T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Inertgasatmosphäre.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.87$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12.5, 7.6$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.83 - 7.73$ (m, 4H, $2x\text{H}_{\text{arom.}} + 2x\text{H7}$ bzw. $\text{H7}'$), 7.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.55 - 7.50$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.45 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.42 - 7.37$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.33 - 7.29$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.25 - 7.21$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.16 - 7.07$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.05 - 7.00$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.98 - 6.88$ (m, 9H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.1, 0.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.83 - 6.78$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.62 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12.5, 7.9$ Hz, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.80 (d, $^2J_{\text{HH}} = 17.7$ Hz, 2H, H7 bzw. $\text{H7}'$), 3.89 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, 2H, H6 bzw. $\text{H6}'$), 3.82 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5$ Hz, 2H, H6 bzw. $\text{H6}'$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.9, 144.3, 141.6$ (d, $J_{\text{PC}} = 10.2$ Hz), $141.0, 140.6, 137.8$ (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz), 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 9.6$ Hz), $132.3, 131.8, 130.4, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 126.9$ (d, $J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz), $126.7, 126.6, 126.4, 126.3$ (d, $J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz), $125.1, 63.8$ (C1), 48.2 (d, $J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, C7 bzw. $\text{C7}'$), 41.88 (C6 bzw. $\text{C6}'$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 25.35$ (s) ppm.

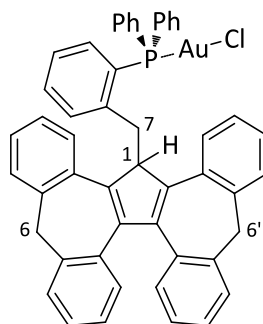
IR: $\tilde{\nu} = 3056$ (m), 2945 (w), 2892 (w), 2836 (w), 1589 (w), 1480 (m), 1461 (w), 1435 (s), 1327 (w), 1188 (w), 1161 (w), 1092 (s), 999 (w), 902 (w), 850 (w), 757 (s), 741 (s), 706 (s), 690 (s) cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse: Erhalt orangefarbener prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P2/n$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{69}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$ ($M = 1297.77$ g/mol)

berechnet: C: 63.86 % H: 4.04 %

gefunden: C: 63.56 % H: 3.93 %

5.4.14 Synthese von $[\text{Cp}^{\text{C}}\text{BzPPH}_2\{\text{AuCl}\}]$ (**55**)**55**
 $\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{AuClP}$ ($M = 901.22 \text{ g/mol}$)

Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss und unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **43** (222 mg, 0.33 mmol) und (Tetrahydrothiophen)-gold(I)chlorid (136 mg, 0.42 mmol) wurden in Dichlormethan (15 mL) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde *n*-Pentan (30 mL) hinzugegeben. Dabei konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde filtriert, mit Diethylether (3x15 mL) und *n*-Pentan (3x15 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 298 mg (0.33 mmol, 78 %) eines farblosen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.66 - 7.57$ (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.55 - 7.48$ (m, $^3J_{\text{HH}} = 8.8, 7.6, 1.9 \text{ Hz}$, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.42 - 7.27$ (m, 9H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.25 - 7.14$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.11 - 6.92$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.91 - 6.85$ (m, $^3J_{\text{HH}} = 11.2, 3.8 \text{ Hz}$, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.75 - 6.67$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.6 \text{ Hz}$, 1H, H1), 4.51 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 18.3, 4.7 \text{ Hz}$, 1H, H7), 4.05 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 18.7, 3.5 \text{ Hz}$, 1H, H7), 3.86 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.7 \text{ Hz}$, 1H, H6 bzw. H6'), 3.79 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.6, 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H6 bzw. H6'), 3.60 (d, $^2J_{\text{HH}} = 12.5 \text{ Hz}$, 1H, H6 bzw. H6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.1, 144.2, 143.5, 143.3, 143.2, 142.0, 141.6, 140.7, 139.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 5.1 \text{ Hz}$), 135.2 (d, $J_{\text{PC}} = 14.0 \text{ Hz}$), 134.2 (d, $J_{\text{PC}} = 13.8 \text{ Hz}$), $133.4, 132.4$ (d, $J_{\text{PC}} = 2.5 \text{ Hz}$), $132.3, 132.2, 132.1$ (d, $J_{\text{PC}} = 1.9 \text{ Hz}$), $132.1, 131.8, 129.6$ (d, $J_{\text{PC}} = 12.0 \text{ Hz}$), $129.3, 129.2, 129.0, 129.0, 128.9, 128.4, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.7, 127.7, 127.5, 127.4, 127.0, 126.9, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6$ (d, $J_{\text{PC}} = 9.8 \text{ Hz}$), $126.2, 125.0$ (d, $J_{\text{PC}} = 10.0 \text{ Hz}$), 53.8 (C1), 41.9 (C6 bzw. C6'), 41.8 (C6 bzw. C6'), 32.4 (d, $J_{\text{PC}} = 15.8 \text{ Hz}$, C7) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.42$ (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 3054$ (w), 3014 (w), 2980 (m), 2886 (w), 2831 (w), 1589 (w), 1480 (m), 1436 (s), 1351 (w), 1250 (w), 1185 (w), 1158 (w), 1121 (w), 1099 (m), 1039 (w), 998 (w), 945 (w), 908 (w), 771 (s), 744 (vs), 711 (s), 691 (vs) cm^{-1} .

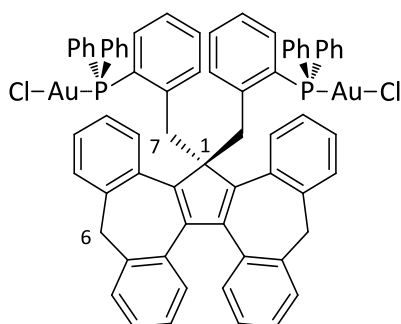
Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Äquivalent Toluol durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $C_{50}H_{37}AuClP$ (M= 901.22 g/mol)

berechnet: C: 66.64 % H: 4.14 %

gefunden: C: 66.53 % H: 4.10 %

5.4.15 Synthese von $[Cp^c(BzPPh_2)_2\{AuCl\}_2]$ (**56**)



56

$C_{69}H_{52}Au_2Cl_2P_2$ (M= 1407.94 g/mol)

Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss und unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **45** (239 mg, 0.25 mmol) und (Tetrahydrothiophen)-gold(I)chlorid (171 mg, 0.53 mmol) wurden in Dichlormethan (15 mL) für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der in dieser Zeit ausfallende farblose Feststoff wurde filtriert, mit Diethylether (4x15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 313 mg (0.22 mmol, 83 %) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **56** in allen gängigen Lösungsmitteln konnte kein geeignetes ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen werden.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.61 – 7.56 (m, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7.52 – 7.45 (m, 8H, $H_{arom.}$), 7.40 – 7.27 (m, 20H, $H_{arom.}$), 7.22 – 7.17 (m, $^3J_{HH}$ = 9.6, 3.9 Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7.08 – 7.04 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6.91 – 6.83 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6.60 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 4.01 (d, $^2J_{HH}$ = 18.2 Hz, 2H, H7 bzw. H7'), 3.65 (d, $^2J_{HH}$ = 17.1 Hz, 2H, H7 bzw. H7'), 3.51 (d, $^2J_{HH}$ = 12.6 Hz, 2H, H6 bzw. H6'), 2.89 (d, $^2J_{HH}$ = 12.5 Hz, 2H, H6 bzw. H6') ppm.

^{31}P -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.94 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3015 (w), 2948 (w), 2925 (w), 2842 (w), 1588 (w), 1480 (m), 1438 (s), 1310 (w), 1261 (m), 1179 (w), 1101 (s), 1068 (m), 1029 (m), 999 (m), 903 (w), 847 (w), 793 (m), 757 (vs), 743 (vs), 689 (vs) cm^{-1} .

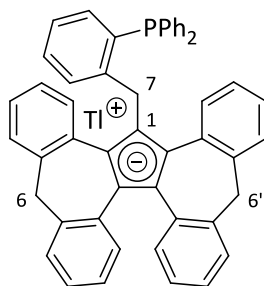
Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{69}\text{H}_{52}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{P}_2$ (M= 1407.94 g/mol)

berechnet: C: 58.86 % H: 3.72 %

gefunden: C: 58.62 % H: 3.83 %

5.4.16 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPH}_2)\text{Tl}]$ (**59**)



59

$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{PTl}$ (M= 872.18 g/mol)

Die Reaktion wurde unter Lichtausschluss und unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **43** (1.33 g, 1.99 mmol) wurde in Benzol (30 mL) gelöst und zu Thallium(I)ethanolat (874 mg, 3.50 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der in dieser Zeit ausfallende hellgelbe Feststoff wurde filtriert, mit Benzol (3x40 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.44 g (1.65 mmol, 83 %) eines hellgelben Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.58 – 7.53 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.46 – 7.38 (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.26 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.15 – 7.12 (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.10 – 7.05 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.98 – 6.83 (m, 9H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.78 – 6.74 (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.61 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9, 4.8 Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 5.05 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 18.4 Hz, 1H, H7), 4.39 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 18.4 Hz, 1H, H7), 4.14 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 11.6 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.83 (s(b), 2H, H6 bzw. H6'), 3.74 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 10.8 Hz, 1H, H6 bzw. H6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6): δ = 148.0, 147.8, 139.8, 139.36, 138.6, 136.4, 136.3, 136.2, 135.6, 134.4, 134.3, 133.6 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 133.4 (d, J_{PC} = 19.5 Hz), 131.8, 130.9, 130.2, 128.9, 128.8, 128.8, 128.8,

128.7, 128.5, 128.2 (d, $J_{PC} = 3.9$ Hz), 128.0, 127.6, 127.1, 126.9, 126.3, 125.4, 125.1, 124.8, 124.5, 124.4, 124.4, 123.8, 123.8, 123.7, 123.5, 123.0, 122.8, 121.1, 118.7, 115.5 (d, $J_{PC} = 3.7$ Hz, C1), 43.1 (C6 bzw. C6'), 41.3 (C6 bzw. C6'), 30.1 (d, $J_{PC} = 24.3$ Hz, C7) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (243 MHz, DMSO- d_6): $\delta = -15.56$ (s) ppm.

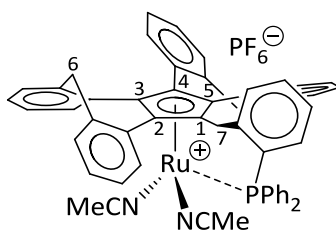
Kristallstrukturanalyse: Erhalt gelber nadelförmiger Einkristalle der Raumgruppe $P2_1/n$ durch Kristallisation einer gesättigten Tetrahydrofuranlösung bei Raumtemperatur.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{PTI}$ (M= 872.18 g/mol)

berechnet: C: 68.85 % H: 4.16 %

gefunden: C: 68.82 % H: 4.26 %

5.4.17 Synthese von $[(\eta^5\text{-Cp}^{\text{C}}\text{BzPPh}_2)\{\text{Ru}(\text{NCMe})_2\}]\text{PF}_6$ (**61**)



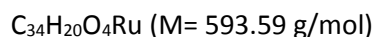
61

$\text{C}_{56}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}_2\text{Ru}$ (M= 1036.98 g/mol)

59 (579 mg, 0.66 mmol) und $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ (150 mg, 0.30 mmol) wurden mit Kaliumhexafluorophosphat (140 mg, 0.76 mmol) in Acetonitril (20 mL) gelöst und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines farblosen Feststoffes (TfCl) sowie eine Farbänderung des Reaktionsgemisches von gelb zu orange beobachtet werden. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und das Reaktionsgemisch auf ca. 5 mL Lösungsmittel eingeeengt. Es wurde Diethylether (30 mL) hinzugegeben. Dabei konnte das Ausfallen eines orangefarbenen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde filtriert, mit Diethylether (3x15 mL) und *n*-Pentan (3x15 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 530 mg (0.53 mmol, 80 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 7.63 - 7.58$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.52 - 7.49$ (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.48 - 7.42$ (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.42 - 7.34$ (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.27 - 7.21$ (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.19 - 7.13$ (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $7.11 - 6.99$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.96 - 6.91$ (m, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), $6.90 - 6.82$ (m, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.63 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.7, 0.8$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.47 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.1$ Hz, 1H, H6



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **21** (818 mg, 2.00 mmol) und Triruthenium(0)dodekacarbonyl (450 mg, 0.70 mmol) wurden in Toluol (15 mL) für 72 h bei 120 °C gerührt. Während dieser Zeit konnte das Ausfallen eines beigen Feststoffes beobachtet werden. Dieser wurde filtriert und anschließend mit *n*-Pentan (3x15 mL) gewaschen. Das hellbeige Rohprodukt wurde durch Fällung einer gesättigten Dichlormethanlösung mit *n*-Pentan gereinigt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.10 g (1.90 mmol, 93 %) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: **62** wurde als Gemisch aus den beiden Konfigurationsisomeren **62a** und **62b** erhalten.

Konfigurationsisomer **62a**:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.26 – 9.18 (m, 1H, H_{arom.}), 7.76 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.48 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.43 – 7.21 (m, 9H, H_{arom.}), 7.14 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.02 (dd, ³J_{HH} = 15.6, 7.5 Hz, 2H, H_{arom.}), 6.92 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{arom.}), 4.39 – 4.27 (m, 2H, H₆ bzw. H_{6'}), 4.20 (d, ²J_{HH} = 13.7 Hz, 1H, H₆ bzw. H_{6'}), 3.80 (d, ²J_{HH} = 13.7 Hz, 1H, H₆ bzw. H_{6'}) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 195.4 (3xCO), 171.0 (C1), 142.9, 142.6, 142.1, 140.4, 135.4, 134.9, 134.6, 131.0, 130.7, 130.0, 129.9, 129.9, 129.9, 129.8, 129.6, 129.0, 128.9, 128.9, 128.8, 128.3, 127.4, 127.4, 127.3, 127.1, 110.1 (C2 bzw. C5), 95.2 (C2 bzw. C5), 85.4 (C3 bzw. C4), 81.0 (C3 bzw. C4), 44.4 (C6 bzw. C6'), 41.6 (C6 bzw. C6') ppm.

Konfigurationsisomer **62b**:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.92 – 7.86 (m, 2H, H_{arom.}), 7.53 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.43 – 7.21 (m, 12H, H_{arom.}), 4.12 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 2H, H₆), 3.66 (d, ²J_{HH} = 13.5 Hz, 2H, H₆) ppm.

¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ = 194.7 (3xCO), 172.9 (C1), 144.7, 143.3, 134.7, 132.1, 130.5, 129.2, 128.4, 127.9, 127.7, 126.8, 126.4, 126.1, 106.8 (C2), 83.1 (C3), 41.6 (C6) ppm.

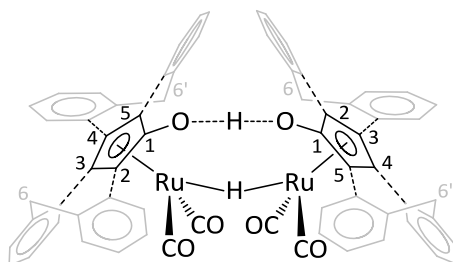
IR: $\tilde{\nu}$ = 3114 (w), 3071 (w), 3023 (w), 3019 (w), 2944 (w), 2919 (w), 2903 (w), 2848 (w), 2084 (vs), 2032 (vs), 2011 (vs), 1630 (vs), 1605 (m), 1491 (m), 1254 (m), 1441 (m), 1385 (w), 1324 (w), 1287 (w), 1200 (w), 1164 (w), 1138 (w), 1076 (w), 1041 (w), 1000 (w), 865 (w), 845 (w), 804 (w), 755 (s), 733 (s), 718 (s) cm⁻¹.

Kristallstrukturanalyse (62b): Erhalt farbloser plättchenförmiger Einkristalle der Raumgruppe *Pc* durch Kristallisation einer *n*-Hexan-/Ethylacetat-Lösung bei Raumtemperatur.

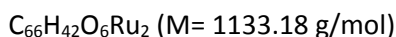
Elementaranalyse (CHNS): C₃₄H₂₀O₄Ru (M= 593.59 g/mol)

berechnet:	C: 68.80 %	H: 3.40 %
gefunden:	C: 68.45 %	H: 3.47 %

5.4.19 Synthese von $[\{(\eta^5\text{-Cp}^c\text{O})_2\text{H}\}[\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})]$ (**63**)



63



Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. **62** (400 mg, 0.67 mmol) wurde in entgastem 2-Propanol (25 mL) für 72 h bei 85°C gerührt. Während dieser Zeit konnte die nahezu vollständige Lösung von **62** beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung gereinigt.

Ausbeute: 164 mg (0.15 mmol, 39 %) an roten Kristallen.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.01 (s, ca. 1H, O-H-O), 8.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.54 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.41 – 7.36 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.31 – 7.28 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.27 – 7.20 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.19 – 7.12 (m, 3H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.87 – 6.82 (m, 4H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 6.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{arom.}}$), 4.47 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 2H, H6 bzw. H6'), 4.27 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.6$ Hz, 4H, H6 bzw. H6'), 3.73 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, 2H, H6 bzw. H6'), -18.60 (s, 1H, Ru-H-Ru) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CD_2Cl_2): δ = 202.2 (CO), 200.0 (CO), 146.6 (C1), 143.2, 142.7, 142.0, 140.6, 134.6, 133.3, 131.9, 130.6, 130.6, 130.4, 129.7, 129.5, 129.3, 129.3, 129.1, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.91, 127.3, 126.9, 126.9, 125.8, 103.5 (C2 bzw. C5), 95.6 (C2 bzw. C5), 92.5 (C3 bzw. C4), 86.1 (C3 bzw. C4), 43.7 (C6 bzw. C6'), 41.6 (C6 bzw. C6') ppm.

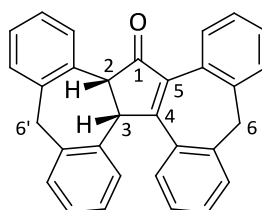
IR: $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3029 (w), 1956 (w), 2920 (w), 2846 (w), 2029 (s), 2001 (s), 1979 (s), 1964 (s), 1945 (s), 1672 (b, w), 1603 (w), 1573 (w), 1524 (m), 1485 (m), 1453 (m), 1437 (m), 1398 (m), 1327 (w), 1272 (w), 1217 (w), 1196 (w), 1158 (w), 1142 (w), 1041 (w), 954 (w), 876 (w), 839 (w), 766 (s), 750 (s), 732 (s), 718 (s), 686 (m) cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse: Erhalt roter rechteckiger Einkristalle der Raumgruppe $C2/c$ mit einem Äquivalent n -Pentan durch langsame Diffusion von n -Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

Elementaranalyse (CHNS): $C_{66}H_{42}O_6Ru_2$ ($M = 1133.18$ g/mol)

berechnet:	C: 69.95 %	H: 3.74 %
gefunden:	C: 70.24 %	H: 3.47 %

5.4.20 Synthese von $C_{31}H_{22}O$ (65)



65

$C_{31}H_{22}O$ ($M = 410.51$ g/mol)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. **21** (41.0 mg, 0.1 mmol) und Eisen(0)pentacarbonyl (206 mg, 1.00 mmol) wurden in Toluol (5 mL) für 72 h bei 140 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das dunkelbraune Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es erfolgte eine Reinigung mit Hilfe der Säulenchromatographie (MPLC). Als Elutionsgemisch wurde n -Hexan und Ethylacetat in einem Verhältnis von 19:1 verwendet.

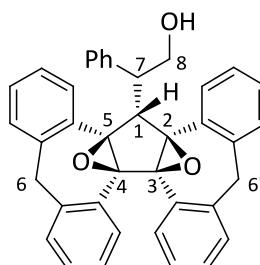
Ausbeute: Erhalt sehr geringe Mengen eines hellbraunen Feststoffes.

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.87$ (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7.79 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7.37 (ddd, $^3J_{HH} = 9.0, 6.4, 2.1$ Hz, 4H, $H_{arom.}$), 7.33 – 7.27 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7.24 (td, $^3J_{HH} = 7.3, 1.8$ Hz, 1H, $H_{arom.}$), 7.20 – 7.13 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7.08 – 6.99 (m, 3H, $H_{arom.}$), 5.35 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H, H3), 4.37 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 1H, H2), 4.08 (d, $^2J_{HH} = 13.7$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.71 (d, $^2J_{HH} = 13.1$ Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.40 – 3.28 (m, 2H, H6 bzw. H6').ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 205.9$ (C1), 167.9 (C4), 141.9, 141.8, 141.6, 140.5, 139.7, 135.9, 135.3, 133.5, 133.4, 132.6, 131.5, 129.9, 129.5, 129.5, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 126.7, 126.5, 56.5 (d, $^4J_{CH} = 5.7$ Hz, C2), 50.5 (d, $J_{CH} = 7.4$ Hz, C3), 41.4 (dd, $J_{CH} = 6.5, 4.1$ Hz, C6 bzw. C6'), 39.8 (d, $J_{CH} = 8.2$ Hz, C6 bzw. C6') ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt brauner prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P2_1/c$ durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Toluollösung.

5.4.21 Synthese von $C_{39}H_{30}O_3$ (**66**)



66

$C_{39}H_{30}O_3$ (M= 546.65 g/mol)

Anmerkung: Verbindung **66** wurde aus dem Kristallisationsansatz von als $Cp^cCH(Ph)CH_2OH$ (**19**) als Nebenprodukt erhalten.^[8] Eine Suspension von **19** in Toluol wurde kurz auf Siedetemperatur erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Anschluss wurde die gesättigte gelbe Lösung filtriert und für ca. drei bis vier Wochen bei 6 °C gelagert.

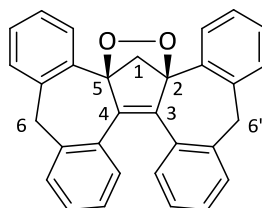
Ausbeute: Erhalt sehr geringer Mengen an farblosen Kristallen.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.65 (t, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 7.51 – 7.47 (m, 1H, $H_{arom.}$), 7.20 – 7.17 (m, 2H, $H_{arom.}$), 7.16 – 7.11 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7.10 – 7.04 (m, 4H, $H_{arom.}$), 7.03 – 6.98 (m, 4H, $H_{arom.}$), 6.97 – 6.93 (m, 2H, $H_{arom.}$), 6.53 (d, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 2H, $H_{arom.}$), 4.62 (d, $^2J_{HH}$ = 13.5 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 4.53 (d, $^2J_{HH}$ = 13.4 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.89 – 3.78 (m, 3H, H1+H8), 3.40 (d, $^2J_{HH}$ = 13.5 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.34 (d, $^2J_{HH}$ = 13.6 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.31 – 3.25 (m, 1H, H7) ppm.

^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 140.8, 140.4, 140.0, 140.0, 139.3, 133.3, 133.2, 133.0, 132.2, 131.5, 131.4, 131.3, 129.4, 129.2, 128.9, 128.9, 128.5, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 126.8, 79.1 (C3 bzw. C4), 78.3 (C3 bzw. C4), 70.2 (C2 bzw. C5), 70.0 (C2 bzw. C5), 62.4 (C8), 50.9 (C1), 47.2 (C7), 41.0 (C6 bzw. C6') ppm.

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser prismatischer Einkristalle der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Äquivalent Toluol durch Kristallisation einer gesättigten Toluollösung bei 6 °C.

5.4.22 Synthese von C₃₁H₂₂O₂ (**71**)



71

C₃₁H₂₂O₂ (M= 426.51 g/mol)

Zu einer Lösung von **6** (300 mg, 0.76 mmol) in Aceton (50 mL) wurde Bengalrosa (**70**, 5 mol%, 40.0 mg, 0.04 mmol) hinzugegeben. Das rosafarbene Reaktionsgemisch wurde anschließend sechs d ohne Verschluss bei Raumtemperatur und Umgebungslicht gerührt. Für die Abtrennung von **70** wurde das Reaktionsgemisch solange über neutralem Aluminiumoxid und Magnesium-sulfatmonohydrat filtriert bis das Filtrat nahezu farblos erschien. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether (3x5 mL) und *n*-Pentan (3x5 mL) gewaschen. Im letzten Schritt erfolgte die Trocknung von **71** im Vakuum.

Ausbeute: 235 mg (0.55 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffes.

Anmerkung: Bei **71** handelt es sich um eine temperaturempfindliche Verbindung. Aus diesem Grund erfolgte die Lagerung bei Temperaturen $T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Inertgasatmosphäre.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.97 - 7.91$ (m, 1H, H_{arom.}), 7.42 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.40 – 7.28 (m, 7H, H_{arom.}), 7.25 – 7.22 (m, 1H, H_{arom.}), 7.19 (td, ³J_{HH} = 7.4, 1.3 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.10 (td, ³J_{HH} = 7.1, 1.3 Hz, 1H, H_{arom.}), 7.06 – 6.85 (m, 4H, H_{arom.}), 4.98 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 4.41 (d, ²J_{HH} = 13.5 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.70 (d, ²J_{HH} = 13.6 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.59 (d, ²J_{HH} = 13.4 Hz, 1H, H6 bzw. H6'), 3.11 (d, ²J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, H1), 2.96 (d, ²J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, H1) ppm.

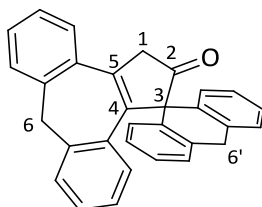
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.8, 143.1, 141.9, 141.7, 139.8, 138.8, 132.1, 131.8, 130.9, 130.5, 130.5, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.4, 128.3, 127.5, 127.4, 127.3, 127.0, 126.9, 126.1, 95.7$ (C2 bzw. C5), 93.7 (C2 bzw. C5), 60.8 (C1), 41.2 (C6 bzw. C6'), 40.9 (C6 bzw. C6') ppm.

IR: $\tilde{\nu} = 3067$ (w), 3056 (w), 3027 (w), 3016 (w), 2967 (w), 2953 (w), 2928 (w), 2863 (w), 1597 (w), 1487 (m), 1471 (m), 1444 (s), 1317 (s), 1274 (w), 1263 (w), 1164 (w), 1156 (w), 1116 (m), 1075 (m), 1034 (w), 1020 (w), 956 (w), 842 (s), 823 (m), 786 (m), 769 (m), 751 (vs), 742 (vs), 729 (vs), 706 (m), 687 (m), 658 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (CHNS): C₃₁H₂₂O₂ (M= 426.51 g/mol)

berechnet: C: 87.30 % H: 5.20 %

gefunden: C: 86.91 % H: 5.17 %

5.4.23 Synthese von C₃₁H₂₂O (73)**73**C₃₁H₂₂O (M= 410.51 g/mol)

Die Reaktion wurde unter Inertgasatmosphäre mit wasserfreien und entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zu einer Lösung von **71** (200 mg, 0.47 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde eine Spatelspitze wasserfreies Aluminium(III)chlorid hinzugegeben. Es konnte eine direkte Farbänderung des Reaktionsgemisches von farblos zu dunkelbraun/schwarz beobachtet werden. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonatlösung (10 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser (3x10 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die klare braune Lösung über neutralem Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das hellbraune Rohprodukt wurde anschließend durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung gereinigt.

Ausbeute: 112 mg (0.26 mmol, 56 %) an farblosen Kristallen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, **293 K**): δ = 7.53 – 7.27 (m, 9H, H_{arom.}), 7.23 – 6.81 (m, 5H, H_{arom.}), 6.71 – 6.66 (m, 1H, H_{arom.}), 6.50 (dd, ³J_{HH} = 7.9, 0.7 Hz, 1H, H_{arom.}), 4.63 (d, ²J_{HH} = 19.1 Hz, 1H, H1), 4.21 (s_{breit}, 1H, H6'), 4.14 (d, ²J_{HH} = 19.1 Hz, 1H, H1), 4.00 (s_{breit}, 2H, H6), 3.36 (s_{breit}, 1H, H6') ppm.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, **223 K**): δ = 7.55 – 7.33 (m, 9H, H_{arom.}), 7.25 – 7.21 (m, 1H, H_{arom.}), 7.16 (td, ³J_{HH} = 7.6, 1.9 Hz, 2H, H_{arom.}), 7.02 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.84 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.70 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H_{arom.}), 6.45 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H_{arom.}), 4.58 (d, ²J_{HH} = 19.0 Hz, 1H, H1), 4.24 (d, ²J_{HH} = 21.8 Hz, 1H, H6'), 4.16 (d, ²J_{HH} = 19.3 Hz, 1H, H1), 4.07 (d, ²J_{HH} = 13.1 Hz, 1H, H6), 3.92 (d, ²J_{HH} = 12.9 Hz, 1H, H6), 3.34 (d, ²J_{HH} = 21.8 Hz, 1H, H6') ppm.

Anmerkung: Das bei 293 K aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum von **26** zeigt einige sehr breite Signale im aromatischen Bereich. Im Gegensatz zu den aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren bei niedrigeren

Temperaturen konnten jedoch keine äquivalenten ^{13}C -NMR-Spektren bedingt durch die geringe Löslichkeit von **26** aufgenommen werden.

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 209.5 (C2), 139.7, 139.6, 139.3, 135.8 (sehr breit), 134.5, 133.5, 132.4, 129.7, 129.3 (sehr breit), 128.6, 128.0, 127.9, 127.9, 127.7 (sehr breit), 127.5 (sehr breit), 126.6, 126.2 (sehr breit), 125.9, 69.2 (C3), 43.8 (C6'), 42.4 (C6), 35.9 (dd, $J_{\text{CH}} = 6.4, 3.2$ Hz, C1) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 3020 (w), 2962 (w), 2909 (w), 2865 (w), 2819 (w), 1736 (s), 1603 (w), 1479 (m), 1451 (m), 1442 (m), 1422 (m), 1402 (m), 1350 (w), 1260 (m), 1180 (w), 1159 (m), 1112 (m), 1046 (m), 1014 (m), 950 (m), 896 (m), 820 (w), 804 (w), 763 (m), 754 (s), 744 (vs), 728 (vs), 713 (s), 686 (m), 675 (m), 657 (m) cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse: Erhalt farbloser nadelförmiger Einkristalle der Raumgruppe $P2_12_12_1$ durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanolösung.

Elementaranalyse (CHNS): $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{O}$ (M= 410.51 g/mol)

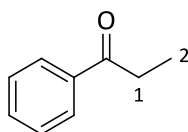
berechnet: C: 90.70 % H: 5.40 %

gefunden: C: 90.41 % H: 5.50 %

5.5 Durchführung der Katalysen

Alle Reaktionen wurden in verschlossenen Rollrandgläsern mit einem Fassungsvermögen von 20 mL und einem Magnetrührstäbchen mit einem Durchmesser von 10 mm der Firma *VWR International* unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Der Verschluss der Rollrandgläser erfolgte mit passenden Bördelkappen der Firma *VWR International*. Nach dem Abwiegen aller für die Reaktionen benötigten Verbindungen wurden die Reaktionsgefäße dreimal abwechselnd für jeweils 5 Minuten im Vakuum entgast und anschließend mit Stickstoff geflutet. Im Anschluss erfolgte die Zugabe des jeweiligen wasserfreien und entgasten Lösungsmittels. Um den Fortschritt der jeweiligen Reaktion zu überprüfen wurden nach definierten Zeitintervallen Proben mit einem Volumen von 0.2 mL den Reaktionsgemischen entnommen. Der Abbruch der Reaktionen und der damit verbundenen Abtrennung des Katalysators erfolgte durch die Filtration über neutralem Aluminiumoxid und Magnesiumsulfatmonohydrat. Die entnommenen Proben wurden anschließend mit 0.7 mL deuteriertem Chloroform über die Filtermaterialien in dafür geeignete NMR-Röhrchen gespült. Der Umsatz aller Reaktionen wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie quantifiziert. Zu diesem Zweck wurden die Integrale geeigneter Signale des jeweiligen Substrates mit Integralen geeigneter Signale des zugehörigen Produktes ins Verhältnis gesetzt.

5.5.1 Isomerisierung von 1-Phenylprop-2-en-1-ol (S1) zu 1-Phenylpropan-1-on (P1)



P1

$C_9H_{10}O$ (M= 134.18 g/mol)

Durchführung **A** (Kat. = **46**):

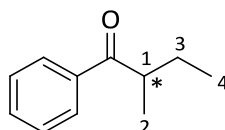
S1 (67.1 mg, 0.50 mmol), **46** (1 mol%, 3.81 mg, 5.00 μ mol bzw. 2 mol%, 7.63 mg, 10.0 μ mol) und Kaliumcarbonat (0.50 Äq., 34.6 mg, 0.25 mmol) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und bei 80 °C gerührt. Eine Isolation von **P1** erfolgte nicht.

Durchführung **B** (Kat. = **63**):

S1 (59 mg, 0.44 mmol) und **63** (1mol%, 4.99 mg, 4.40 μ mol) wurden in Tetrahydrofuran (2 mL) gelöst und bei 66 °C gerührt. Eine Isolation von **P1** erfolgte nicht.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.75 (d, $^3J_{HH}$ = 7.5 Hz, 2H, C_6H_5), 7.37 (t, $^3J_{HH}$ = 7.3 Hz, 1H, C_6H_5), 7.28 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, C_6H_5), 2.82 (q, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 2H, H1), 0.98 (t, $^3J_{HH}$ = 7.2 Hz, 3H, H2) ppm.

5.5.2 Isomerisierung von *trans*-2-Methyl-1-phenylbut-2-en-1-ol (S2) zu 2-Methyl-1-phenylbutan-1-on (P2)

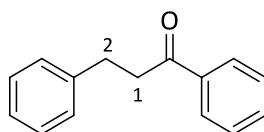


P2

$C_{11}H_{14}O$ (M= 162.23 g/mol)

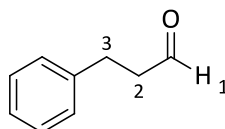
S2 (51.0 mg, 0.31 mmol), **46** (2 mol%, 4.79 mg, 6.28 μ mol) und Kaliumcarbonat (0.50 Äq., 21.7 mg, 0.16 mmol) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und bei 80 °C gerührt. Eine Isolation von **P2** erfolgte nicht.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.82 – 7.74 (m, 2H, C_6H_5), 7.44 – 7.38 (m, 1H, C_6H_5), 7.32 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2H, C_6H_5), 3.27 (sext., $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 1H, H1), 1.37 – 1.25 (m, 2H, H3), 1.00 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 3H, H2), 0.74 (t, $^3J_{HH}$ = 7.4 Hz, 3H, H4) ppm.

5.5.3 Isomerisierung von *trans*-1,3-Diphenylprop-2-en-1-ol (S3) zu 1,3-Diphenylpropan-1-on (P3)**P3** $C_{15}H_{14}O$ (M= 210.27 g/mol)

S3 (100.0 mg, 0.48 mmol), **46** (2 mol%, 7.26 mg, 9.52 μ mol) und Kaliumcarbonat (0.50 Äq., 32.9 mg, 0.24 mmol) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und bei 80 °C gerührt. Eine Isolation von **P3** erfolgte nicht.

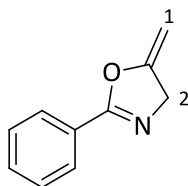
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.83 – 7.78 (m, 2H, C₆H₅), 7.45 – 7.40 (m, 1H, C₆H₅), 7.35 – 7.30 (m, 2H, C₆H₅), 7.16 – 7.09 (m, 4H, C₆H₅), 7.07 – 7.01 (m, 1H, C₆H₅), 3.17 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H1), 2.89 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H2) ppm.

5.5.4 Isomerisierung von *trans*-3-Phenylprop-2-en-1-ol (S4) zu 3-Phenylpropanal (P4)**P4** $C_9H_{10}O$ (M= 134.18 g/mol)

S4 (71.1 mg, 0.53 mmol), **46** (2 mol%, 8.39 mg, 11.0 μ mol) und Kaliumcarbonat (0.50 Äq., 36.6 mg, 0.27 mmol) wurden in Acetonitril (2 mL) gelöst und bei 80 °C gerührt. Eine Isolation von **P4** erfolgte nicht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.59 (s, 1H, H1), 7.09 – 7.06 (m, 2H, C₆H₅), 7.03 – 6.99 (m, 3H, C₆H₅), 2.74 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H2), 2.58 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H3) ppm.

5.5.5 Zyklisierung von *N*-(Prop-2-yn-1-yl)benzamid (S5) zu 4,5-Dihydro-5-methylen-2-phenyl-oxazol (P5)



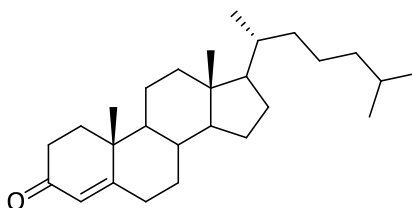
P5

$C_{10}H_9NO$ (M= 159.18 g/mol)

S5 (132 mg, 0.83 mmol), **S5** (2 mol%, 15.0 mg, 16.6 μ mol) und Silber(I)hexafluorophosphat (5 mol%, 10.5 mg, 41.5 μ mol) wurden in Dichlormethan (3 mL) gelöst und bei 40 °C gerührt. Eine Isolation von **P5** erfolgte nicht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, C₆H₅), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, C₆H₅), 7.29 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, C₆H₅), 4.80 (dt, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 1H, H1), 4.63 (dd, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 2H, H2), 4.35 (dt, ⁴J_{HH} = 3.2 Hz, 1 H, H1) ppm.^[156]

5.5.6 Oxidation von Cholest-5-en-3 β -ol (S6) zu Cholest-4-en-3-on (P6)



P6

$C_{27}H_{44}O$ (M= 384.64 g/mol)

Durchführung **A**:

S6 (108 mg, 0.27 mmol) und **63** (1 mol%, 3.00 mg, 2.65 μ mol) wurden in Aceton (2 mL) gelöst und bei 56 °C gerührt. Eine Isolation von **P6** erfolgte nicht.

Durchführung **B**:

S6 (108 mg, 0.27 mmol), **21** (1 mol%, 3.00 mg, 2.65 μ mol) und Kaliumcarbonat (1.00 Äq., 36.6 mg, 0.27 mmol) wurden in Chloroform (2 mL) gelöst und bei 70 °C gerührt. Eine Isolation von **P6** erfolgte nicht.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.753 (s, 1H), 2.22 – 2.48 (mehrere m, 4H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.876 – 1.745 (m, 2H), 1.75 – 1.22 (mehrere m, 12H), 1.20 (s, 3H), 0.92 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 3H), 0.86 (dd, ³J_{HH} = 9.0, 3.0 Hz 6H), 1.19 – 0.94 (mehrere m, 8H), 0.71 (s, 3H) ppm.^[186]

6 Literaturverzeichnis

- [1] J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68–71.
- [2] P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 127–128.
- [3] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632; c) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6146–6147; d) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379;
- [4] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [5] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. überarbeitete Aufl., Teubner, **2008**.
- [6] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. neubearbeitete Auflage, Übers. und erweitert von Ralf Steudel, de Gruyter, **1995**.
- [7] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. überarbeitete Aufl., Walter de Gruyter, **2007**.
- [8] J.-Y. Chung, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [9] F. Pammer, W. R. Thiel, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 14–30.
- [10] F. Pammer, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [11] <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-09-02064>.
- [12] F. Nährig, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [13] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123.
- [14] a) H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5239–5244; b) H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655–3669;
- [15] R. L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965–994.
- [16] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143–1170; b) F. R. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247;
- [17] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg&Teubner Verlag/ GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden, **2010**.
- [18] a) J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *1*, 26–27; b) D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704;
- [19] a) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393; b) A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066;
- [20] C. Ganter, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130–138.
- [21] E. B. Bauer, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153–3167.

- [22] a) H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 382–383; b) H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C7-C10;
- [23] S. Ciruelos, A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 183–191.
- [24] A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 435–441.
- [25] A. Doppiu, A. Salzer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2244–2252.
- [26] M. J. Burk, S. L. Colletti, R. L. Halterman, *Organometallics* **1991**, *10*, 2998–3000.
- [27] R. L. Halterman, T. M. Ramsey, *Organometallics* **1993**, *12*, 2879–2880.
- [28] J. Mas-Roselló, A. G. Herraiz, B. Audic, A. Laverny, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2020**, *angenommen*.
- [29] A. W. Burgstahler, D. L. Boger, N. C. Naik, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 309–315.
- [30] R. L. Halterman, K. C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1461–1464.
- [31] S. L. Colletti, R. L. Halterman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3513–3516.
- [32] a) B. Ye, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636–639; b) C. G. Newton, D. Kossler, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3935–3941; c) D. Kossler, N. Cramer, *J. Chem. Soc. A* **2015**, *137*, 12478–12481; d) M. Dieckmann, Y.-S. Jang, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 12149–12152;
- [33] M. Akiyama, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 2040–2044.
- [34] M. Akiyama, Y. Tsuchiya, A. Ishii, M. Hasegawa, Y. Kurashige, K. Nozaki, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1902–1905.
- [35] H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3654–3657.
- [36] Claudia May, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [37] R. H. Martin, *J. Chem. Soc. A* **1941**, 679–685.
- [38] M. Seki, S.-I. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis* **2000**, *2000*, 1677–1680.
- [39] a) F. Pammer, Y. Sun, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1265–1270; b) F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3271–3274; c) F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Organometallics* **2008**, *27*, 1015–1018; d) F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 205–210;
- [40] F. Pammer, Y. Sun, C. May, G. Wolmershäuser, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 1270–1273.
- [41] F. Pammer, Y. Sun, M. Sieger, J. Fiedler, B. Sarkar, W. R. Thiel, *Organometallics* **2010**, *29*, 6165–6168.
- [42] R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031–6035.

- [43] J.-Y. Chung, C. Schulz, H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, H. Auerbach, A. J. Pierik, V. Schünemann, A. Neuba, W. R. Thiel, *Organometallics* **2015**, *34*, 5374–5382.
- [44] Christian Schulz, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [45] F. Nährig, G. Gemmecker, J.-Y. Chung, P. Hütchen, S. Lauk, M. P. Klein, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Organometallics* **2020**.
- [46] J.-Y. Chung, Y. Sun, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 31–36.
- [47] H. Sitzmann, H. Bock, R. Boese, T. Dezember, Z. Havlas, W. Kaim, M. Moscherosch, L. Zanathy, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12003–12009.
- [48] J. K. Dutton, J. H. Knox, X. Radisson, H. J. Ritchie, R. Ramage, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 2581.
- [49] a) T. J. G. Skalski, B. Britton, T. J. Peckham, S. Holdcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12223–12226; b) M. A. Ogliaruso, L. A. Shadoff, E. I. Becker, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2725–2728;
- [50] B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312.
- [51] R. Karvembu, R. Prabhakaran, K. Natarajan, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 911–918.
- [52] Y. Blum, D. Czarkie, Y. Rahamim, Y. Shvo, *Organometallics* **1985**, *4*, 1459–1461.
- [53] a) Y. Blum, D. Reshef, Y. Shvo, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1541–1544; b) M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Shmueli, *Organometallics* **1984**, *3*, 1758–1759;
- [54] Y. Blum, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, C7-C10.
- [55] Y. Blum, Y. Shvo, D. F. Chodosh, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *97*, L25-L26.
- [56] Y. Shvo, D. Czarkie, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C25-C28.
- [57] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402.
- [58] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248.
- [59] C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090–1100.
- [60] a) B. Martín-Matute, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9191–9195; b) O. Verho, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3996–4009;
- [61] B. A. Persson, A. L. E. Larsson, M. Le Ray, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1645–1650.
- [62] W. Hieber, F. Leutert, *Naturwiss.* **1931**, *19*, 360–361.
- [63] a) Y. Yamamoto, K. Yamashita, T. Hotta, T. Hashimoto, M. Kikuchi, H. Nishiyama, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1388–1399; b) Y. Yamamoto, K. Yamashita, M. Nakamura, *Organometallics* **2010**, *29*, 1472–1478;
- [64] J. P. Hopewell, J. E. D. Martins, T. C. Johnson, J. Godfrey, M. Wills, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 134–145.

- [65] C. A. M. R. van Slagmaat, K. C. Chou, L. Morick, D. Hadavi, B. Blom, S. M. A. de Wildeman, *Catalysts* **2019**, *9*, 790.
- [66] X. Dou, T. Hayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 1054–1058.
- [67] a) P. Gajewski, M. Renom-Carrasco, S. V. Facchini, L. Pignataro, L. Lefort, J. G. de Vries, R. Ferraccioli, U. Piarulli, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 5526–5536; b) P. Gajewski, M. Renom-Carrasco, S. V. Facchini, L. Pignataro, L. Lefort, J. G. de Vries, R. Ferraccioli, A. Forni, U. Piarulli, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 1887–1893;
- [68] a) A. Del Grosso, A. E. Chamberlain, G. J. Clarkson, M. Wills, *Dalton Tran.* **2018**, *47*, 1451–1470; b) A. Del Grosso, G. J. Clarkson, M. Wills, *Inorg. Chim. Acta* **2019**, *496*, 119043; c) R. Hodgkinson, A. Del Grosso, G. Clarkson, M. Wills, *Dalton Tran.* **2016**, *45*, 3992–4005;
- [69] J. H. Rupard, T. de Paulis, A. Janowsky, H. E. Smith, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2261–2268.
- [70] K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics* **2006**, *25*, 3824–3836.
- [71] P. Jutzi, J. Kleimeier, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 287–289.
- [72] A. Trifonov, F. Ferri, J. Collin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *582*, 211–217.
- [73] M. A. Esteruelas, A. M. López, A. C. Mateo, E. Oñate, *Organometallics* **2006**, *25*, 1448–1460.
- [74] P. van de Weghe, C. Bied, J. Collin, J. Marçalo, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 121–126.
- [75] A. A. van der Zeijden, C. Mattheis, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *555*, 5–15.
- [76] A. A. H. van der Zeijden, C. Mattheis, R. Fröhlich, *Organometallics* **1997**, *16*, 2651–2658.
- [77] Q. Huang, Y. Qian, Y. Tang, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 277–286.
- [78] A. A. van der Zeijden, *Tetrahedron Asym.* **1995**, *6*, 913–918.
- [79] B. Rieger, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, C17–C20.
- [80] W. S. Rees, K. A. Dippel, *Org. Prep. Proced.* **1992**, *24*, 527–532.
- [81] B. Rieger, M. Steimann, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2373–2377.
- [82] S. Bordoni, S. Cerini, R. Tarroni, S. Zacchini, L. Busetto, *Organometallics* **2009**, *28*, 5382–5394.
- [83] H. Ohta, T. Kobori, T. Fujisawa, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1231–1235.
- [84] A. A. Trifonov, P. van de Weghe, J. Collin, A. Domingos, I. Santos, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *527*, 225–237.
- [85] E. Ghera, Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4945–4952.
- [86] B. Wesslén, E. J. Vellan, B. Werdinius, H. Corrodi, G. Eriksson, R. Blinc, S. Paušak, L. Ehrenberg, J. Dumanović, *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 718–720.
- [87] J. M. Chong, G. Lajoie, M. W. Tjepkema, *Synthesis* **1992**, *1992*, 819–820.

- [88] a) H. H. Karsch, V. Graf, M. Reisky, E. Witt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1404–1406; b) H. H. Karsch, V. W. Graf, W. Scherer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 72–82;
- [89] R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1657–1669.
- [90] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527–1564.
- [91] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 2407–2410.
- [92] J. Szymoniak, J. Besancon, A. Dormond, C. Moise, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1429–1432.
- [93] a) D. M. Bensley, E. A. Mintz, S. J. Sussangkarn, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 4417–4419; b) D. M. Bensley, E. Mintz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 353, 93–102;
- [94] Y. Kataoka, Y. Saito, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 621–622.
- [95] a) J. Herrmann, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Albinati, *Organometallics* **1995**, 14, 3311–3318; b) T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 652–656;
- [96] J. Li, J. Yin, G.-X. Wang, Z.-B. Yin, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9641–9644.
- [97] Jens Trampert, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [98] a) P. T. Keough, M. Grayson, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 631–635; b) Xie Lunjia, Zhao Siyuan, Zhang Mingsen, Wu Changjiang, Li Tianyi, Gao Mingzhi, *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* **2004**, CN 1480453 A 20040310; c) Liu Haitao, Xie Lunjia, Ma Jing, *Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu* **2004**, CN 1508159 A 20040630; d) Y. Matsusaka, S. Shitaya, K. Nomura, A. Inagaki, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1027–1030;
- [99] A. M. Irigoyen, A. Martín, M. Mena, F. Palacios, C. Yélamos, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 494, 255–259.
- [100] A. Martín, M. Mena, C. Yélamos, R. Serrano, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. A* **1994**, 467, 79–84.
- [101] a) D. C. Bradley, M. H. Gitlitz, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 0, 980–984; b) D. C. Bradley, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1960**, 0, 3857–3861;
- [102] U. Dämmgen, H. Bürger, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 307–320.
- [103] H. Bürger, U. Dämmgen, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, 295–306.
- [104] a) G. Chandra, M. F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1965**, 1, 83–84; b) G. Chandra, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1940;
- [105] A. Haaland, H. V. Volden, K.-A. Østby, M. Mena, C. Yélamos, F. Palacios, *J. Mol. Struct.* **2001**, 567-568, 295–301.
- [106] a) A. L. Gott, S. R. Coles, A. J. Clarke, G. J. Clarkson, P. Scott, *Organometallics* **2007**, 26, 136–142; b) J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, M. J. Correia, A. R. Dias, M. Duarte, J. L. Ferreira da Silva, P. T. Gomes, F. Lourenço, A. M. Martins, S. S. Rodrigues, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 58–66;

- [107] A. M. Martins, J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, M. J. Calhorda, A. R. Dias, S. S. Rodrigues, L. Toupet, P. de Leonardis, L. F. Veiros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4332–4338.
- [108] R. E. Campbell, T. H. Newman, M. T. Malanga, *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 151–160.
- [109] B. Rhodes, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, 313–319.
- [110] A. Morillo, J. Chirinos, T. Rajmankina, D. Ibarra, J. Arevalo, A. Parada, *J. Chem. Res.* **2003**, *2003*, 238–239.
- [111] J. An, L. Urrieta, R. Williams, W. Tikkanen, R. Bau, M. Yousufuddin, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4376–4380.
- [112] Florian Nährig, Sergej Lauk, Helmut Sitzmann, Yu Sun, Werner R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *angenommen*.
- [113] A. Bouziane, B. Carboni, C. Bruneau, F. Carreaux, J.-L. Renaud, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11745–11750.
- [114] R. C. van der Drift, M. Gagliardo, H. Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, E. Drent, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1044–1055.
- [115] R. C. van der Drift, M. Vailati, E. Bouwman, E. Drent, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *159*, 163–177.
- [116] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3039–3042.
- [117] V. Cadierno, P. Crochet, J. Gimeno, *Synlett* **2008**, *2008*, 1105–1124.
- [118] B. M. Trost, G. Dyker, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7809–7811.
- [119] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027–2036.
- [120] a) C. Slugovc, E. Rüba, R. Schmid, K. Kirchner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4230–4233; b) K. Kirchner, W. Weissensteiner (Eds.) *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Springer Vienna, Vienna, **2001**;
- [121] J.-E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459–5462.
- [122] a) I. E. Markó, A. Gautier, M. Tsukazaki, A. Llobet, E. Plantalech-Mir, C. J. Urch, S. M. Brown, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2126–2128; b) K. Yamaguchi, T. Koike, M. Kotani, M. Matsushita, S. Shinachi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6574–6582;
- [123] B. T. Loughrey, M. L. Williams, P. G. Parsons, P. C. Healy, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *819*, 1–10.
- [124] K. Matsumoto, S. Hashimoto, S. Otani, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 569–570.
- [125] A. Khalafi-Nezhad, H. o. Foroughi, M. M. Doroodmand, F. Panahi, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12842.
- [126] J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, T. Pandurangam, Y. Jayasudan Reddy, M. K. Gupta, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1297–1301.
- [127] M. F. Haddow, A. J. Middleton, A. G. Orpen, P. G. Pringle, R. Papp, *Dalton Trans.* **2009**, 202–209.

- [128] a) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485–2506; b) N. Sakai, K. Nozaki, K. Mashima, H. Takaya, *Tetrahedron Asym.* **1992**, *3*, 583–586; c) C. Hegedüs, J. Madarász, I. Gergely, Á. Szöllo^osy, A. Monsees, T. Riermeier, J. Bakos, *Tetrahedron Asym.* **2004**, *15*, 2507–2513; d) Y. Pottier, A. Mortreux, F. Petit, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 333–342; e) Y. Becker, A. Eisenstadt, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2145–2151;
- [129] G. Lamb, M. Clarke, A. M. Z. Slawin, B. Williams, L. Key, *Dalton Trans.* **2007**, 5582–5589.
- [130] K. A. Bunten, D. H. Farrar, A. J. Poë, A. Lough, *Organometallics* **2002**, *21*, 3344–3350.
- [131] a) J. U. Mondal, K. G. Young, D. M. Blake, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 447–451; b) G. Dyer, R. M. Wharf, W. E. Hill, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 137–140; c) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1104; d) L. Vallarino, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2287;
- [132] W. Marty, P. N. Kapoor, H.-B. Bürgi, E. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 158–170.
- [133] M. R. Eberhard, K. M. Heslop, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Organometallics* **2005**, *24*, 335–337.
- [134] F. J. S. Reed, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 2804–2814.
- [135] A. R. Sanger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 120–129.
- [136] a) L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1761–1762; b) R. C. Schnabel, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1513–1518; c) E. O. Fischer, H. P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 639–640;
- [137] C. Azerraf, S. Cohen, D. Gelman, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7010–7017.
- [138] J. M. López-Valbuena, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8560–8574.
- [139] J.-C. Hierso, F. Lacassin, R. Broussier, R. Amardeil, P. Meunier, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 766–769.
- [140] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804–813.
- [141] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391–1410.
- [142] C. Azerraf, O. Grossman, D. Gelman, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 761–767.
- [143] J. Meeuwissen, A. J. Sandee, B. de Bruin, M. A. Siegler, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Organometallics* **2010**, *29*, 2413–2421.
- [144] a) P. Hofmann, C. Meier, W. Hiller, M. Heckel, J. Riede, M. U. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *490*, 51–70; b) D. C. Smith, E. C. Cagle, G. M. Gray, *J. Organomet. Chem.* **2018**, *876*, 78–82;
- [145] J. Arcau, M. Ferrer, E. Aguiló, L. Rodríguez, *Trans. Met. Chem.* **2017**, *42*, 57–67.
- [146] L. Rodríguez, M. Ferrer, O. Rossell, S. Coco, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3951–3957.
- [147] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028–9072.

- [148] S. A. Shahzad, M. A. Sajid, Z. A. Khan, D. Canseco-Gonzalez, *Synth. Commun.* **2017**, *47*, 735–755.
- [149] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180–3211.
- [150] a) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395–403; b) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593–3607; c) X.-G. Xiong, Y.-L. Wang, C.-Q. Xu, Y.-H. Qiu, L.-S. Wang, J. Li, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5535–5546;
- [151] W. Zi, F. Dean Toste, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 4567–4589.
- [152] T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *810*, 51–56.
- [153] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler (Ed.) *Inorg. Synth.*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., **1989**.
- [154] A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11519–11522.
- [155] a) B. F. G. Johnson, *Gold Bull.* **1971**, *4*, 9–11; b) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544–1546;
- [156] A. S. K. Hashmi, J. P. Weyrauch, W. Frey, J. W. Bats, *Organic Lett.* **2004**, *6*, 4391–4394.
- [157] J. P. Weyrauch et al., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 956–963.
- [158] S. Doherty, J. G. Knight, A. S. K. Hashmi, C. H. Smyth, N. A. B. Ward, K. J. Robson, S. Tweedley, R. W. Harrington, W. Clegg, *Organometallics* **2010**, *29*, 4139–4147.
- [159] M. Harmata, C. Huang, *Synlett* **2008**, *2008*, 1399–1401.
- [160] Y. Hu, R. Yi, F. Wu, B. Wan, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 7714–7726.
- [161] a) T. P. Gill, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3007–3010; b) T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 65–71; c) T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485–488; d) B. M. Trost, C. M. Older, *Organometallics* **2002**, *21*, 2544–2546; e) M. O. Albers, D. J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, *Organometallics* **1986**, *5*, 2199–2205;
- [162] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4411–4423.
- [163] a) H. Schumann, C. Janiak, H. Khani, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 347–355; b) H. Schumann, C. Janiak, M. A. Khan, J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 7–13; c) C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 107–216; d) E. Frasson, F. Menegus, C. Panattoni, *Nature* **1963**, *199*, 1087–1089; e) H. Werner, H. Otto, H. J. Kraus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, C57–C60;
- [164] a) H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 402–403; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904;
- [165] a) D. N. Cox, R. Roulet, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1360–1365; b) A. Bauer, U. Englert, S. Geysler, F. Podewils, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5471–5476;

- [166] N. Dodo, Y. Matsushima, M. Uno, K. Onitsuka, S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 35–41.
- [167] M. I. Bruce, J. R. Knight, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 411–413.
- [168] N. A. Bailey, R. Mason, *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 652–662.
- [169] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 237–246.
- [170] O. L. Carter, A. T. McPhail, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1968**, *0*, 1866–1870.
- [171] J. Coates in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Ed.: R. A. Meyers), John Wiley & Sons, Ltd, **2006**.
- [172] Nelly Nunheim, Masterarbeit, Technische Universität Kaiserslautern, **2020**.
- [173] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [174] *TURBOMOLE* a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, , TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, **1989-2007**.
- [175] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [176] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [177] Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785–789.
- [178] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [179] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [180] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [181] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [182] a) M. K. Thorson, K. L. Klinkel, J. Wang, T. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 295–302;
b) U. Karlsson, G. Z. Wang, J. E. Baeckvall, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1196–1198;
- [183] R. Yamaguchi, K.-i. Fujita, *Ligand platforms in homogenous catalytic reactions with metals*, Wiley, **2015**.

- [184] T. Ikariya, M. Shibasaki (Eds.) *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 37*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2011**, Vol. 37.
- [185] a) S. A. Moyer, T. W. Funk, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5430–5433; b) M. G. Coleman, A. N. Brown, B. A. Bolton, H. Guan, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 967–970;
- [186] M. L. S. Almeida, P. Kocovský, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6587–6590.
- [187] M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1533–1536.
- [188] G. Csjernyk, A. H. Ell, L. Fadini, B. Pugin, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657–1662.
- [189] J. B. Johnson, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7681–7684.
- [190] N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885–3891.
- [191] C. P. Casey, G. A. Bikzhanova, Q. Cui, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14062–14071.
- [192] a) A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2007**, *26*, 4135–4144; b) A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2009**, *903*, 123–132;
- [193] H. M. Jung, J. H. Choi, S. O. Lee, Y. H. Kim, J. H. Park, J. Park, *Organometallics* **2002**, *21*, 5674–5677.
- [194] B. Martín-Matute, K. Bogár, M. Edin, F. B. Kaynak, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5832–5842.
- [195] a) M. R. Burke, T. Funk, J. Takats, V. W. Day, *Organometallics* **1994**, *13*, 2109–2112; b) J. Washington, R. McDonald, J. Takats, N. Menashe, D. Reshef, Y. Shvo, *Organometallics* **1995**, *14*, 3996–4003;
- [196] a) W. Reppe, H. Vetter, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 133–161; b) G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5307–5310;
- [197] A. Quintard, J. Rodriguez, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4124–4136.
- [198] a) H.-J. Knölker, E. Baum, H. Goesmann, R. Klauss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2064–2066; b) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5816–5817; c) C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2499–2507;
- [199] T. C. Johnson, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2011**, *30*, 1859–1868.
- [200] L. Pignataro, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 3192–3205.
- [201] T. W. Funk, A. R. Mahoney, R. A. Sponenburg, K. P. Zimmerman, D. K. Kim, E. E. Harrison, *Organometallics* **2018**, *37*, 1133–1140.
- [202] a) D. L. Huber, *Small* **2005**, *1*, 482–501; b) R. Hudson, G. Hamasaka, T. Osako, Y. M. A. Yamada, C.-J. Li, Y. Uozumi, A. Moores, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2141; c) V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, B. Chaudret, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3416–3418;
- [203] a) H. E. Gottlieb in *Enones: Vol. 1 (1989)* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), John Wiley & Sons, Inc, **1989**; b) C. H. DePuy, C. E. Lyons, L. B. Rodewald, *J. Chem. Eng. Data* **1966**, *11*, 102–104;

- [204] H. Hock, F. Depke, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 349–356.
- [205] K. Gollnick, G. O. Schenck in *Org. Chem.* **1967**, *8*, 255–344.
- [206] A. Griesbeck, ed. by Axel Griesbeck, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology* **2012**, CRC Press.
- [207] M. Bobrowski, A. Liwo, S. Ołdziej, D. Jeziorek, T. Ossowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8112–8119.
- [208] E. L. Clennan, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 1343–1382.
- [209] F. Sevin, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4591–4600.
- [210] K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3303–3306.
- [211] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2338–2339.
- [212] A. Maranzana, G. Ghigo, G. Tonachini, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1414–1423.
- [213] H. A. Carless, R. Atkins, G. K. Fekarurhobo, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 803–806.
- [214] M. Balci, Y. Sütbeyaz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 311–314.
- [215] a) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2057–2068; b) C. Dufraisse, G. Rio, J.-J. Basselier, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1958**, 1640;
- [216] J. Lamberts, D. C. Neckers, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2183–2190.
- [217] M. DeRosa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 351–371.
- [218] S. Sharma, A. Sharma, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 4384–4405.
- [219] J. Paczkowski, J. Lamberts, B. Paczkowska, D. C. Neckers, *Free Radic. Biol. Med.* **1985**, *1*, 341–351.
- [220] J. J. M. Lamberts, D. C. Neckers, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 474–484.
- [221] S. M. Linden, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1257–1260.
- [222] D. C. Neckers, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *47*, 1–29.
- [223] W. R. Adams, D. J. Trecker, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 2631–2637.
- [224] a) P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3423–3430; b) M. Bregnhøj, M. Westberg, F. Jensen, P. R. Ogilby, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22946–22961; c) J. R. Hurst, J. D. McDonald, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2065–2067; d) K. I. Salokhiddinov, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich, *J. Appl. Spectr.* **1981**, *34*, 561–564; e) T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 19331–19337;
- [225] a) J. D. Boyd, C. S. Foote, D. K. Imagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3641–3642; b) N. Akbulut, A. Menzek, M. Balci, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1689–1692; c) M. Balci, Y. Sütbeyaz, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4135–4138;
- [226] a) W. Herz, R. C. Ligon, J. A. Turner, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1885–1895; b) M. Kamata, C. Satoh, H.-S. Kim, Y. Wataya, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8313–8317;

- [227] M. Suzuki, H. Ohtake, Y. Kameya, N. Hamanaka, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5292–5302.
- [228] B. W. Greatrex, D. K. Taylor, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 470–476.
- [229] a) L. C. Leiva, N. L. Jorge, J. M. Romero, L. F. R. Cafferata, M. E. G. Vara, *Int. J. Chem. Kin.* **2004**, *36*, 302–307; b) J. R. Sanderson, P. R. Story, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3183–3185; c) L. F. R. Cafferata, G. N. Eyler, M. V. Mirifico, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2107–2111; d) M. Miura, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 1950–1954;
- [230] a) A. L. Reznichenko, K. C. Hultzsich, *Organometallics* **2010**, *29*, 24–27; b) M. C. Wood, D. C. Leitch, C. S. Yeung, J. A. Kozak, L. L. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 354–358;
- [231] P. Horrillo-Martinez, D. C. Leitch, S. A. Ryken, R. K. Thomson, J. D. Beard, B. O. Patrick, L. L. Schafer, G. R. Giesbrecht, *Can. J. Chem.* **2015**, *93*, 775–783.
- [232] R. J. Phipps, G. L. Hamilton, F. D. Toste, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 603–614.
- [233] a) B. Ranieri, I. Escofet, A. M. Echavarren, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 7103–7118; b) E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 5455–5459; c) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677–1693; d) N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133–4136;
- [234] L. Koren-Selfridge, H. N. Londino, J. K. Vellucci, B. J. Simmons, C. P. Casey, T. B. Clark, *Organometallics* **2009**, *28*, 2085–2090.
- [235] L. Koren-Selfridge, I. P. Query, J. A. Hanson, N. A. Isley, I. A. Guzej, T. B. Clark, *Organometallics* **2010**, *29*, 3896–3900.
- [236] a) W. Treibs, H.-J. Klinkhammer, *Chem. Ber.* **1950**, *83*, 367–371; b) W. Treibs, H.-J. Klinkhammer, *Chem. Ber.* **1951**, *84*, 671–679; c) A. C. Cope, S. W. Fenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1673–1678;
- [237] F. Ruric Glover, *S. Afr. J. Chem.* **1984**, 164–170.
- [238] Hendricks, Robert, Than, L. Beigelman, Smith, David, Bernard, Stoycheva, Antitsa, Dimoitrova, WO/2016/145103, **2016**.
- [239] M. Moger, H. N. Pati, *Org. Med. Chem. Int. J.* **2018**, *7*, 555704.
- [240] Kindon N., Meghani P., Thom S., PCT Int Appl 9854180, **1998**.
- [241] Joachim C. Burbiel, *ARKIVOC* **2006**, 16–21.
- [242] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, C. Li Lin Cha, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Ed., Butterworth-Heinemann, **2009**.
- [243] A.-E. Wang, J. Zhong, J.-H. Xie, K. Li, Q.-L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 595–598.
- [244] A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315–1337.
- [245] N. Marion, R. Gealageas, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2653–2656.

7 Anhang

7.1 Röntgenstrukturanalyse

Definitionen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o| - |F_c\|}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

7.1.1 Kristallstrukturdaten von Cp^c(Cy)OH (39)

Identification code	17228o	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₂ O	
Formula weight	492.62	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4 ₁ /a	
Unit cell dimensions	a = 27.8770(2) Å	α = 90°.
	b = 27.8770(2) Å	β = 90°.
	c = 13.7076(3) Å	γ = 90°.
Volume	10652.5(3) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.229 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.548 mm ⁻¹	
F(000)	4192	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.311 x 0.158 x 0.125 mm ³	
Theta range for data collection	3.593 to 62.788°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 31, -32 ≤ k ≤ 31, -14 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	9394	
Independent reflections	4213 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 62.788°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.92674	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4213 / 1 / 348	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1146	
R indices (all data)	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1233	
Extinction coefficient	0.00012(2)	
Largest diff. peak and hole	0.159 and -0.173 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17228o.

The crystal measured was slightly twinned. The hydrogen atom H10, which is bound to O1, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its *U*-value to 1.5 times the *U*(*eq*) value of the corresponding oxygen atom O1. And the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von Cp^c(CH₂CH(CH₃)OH)₂ (42)

Identification code	1815o	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ O ₂	
Formula weight	510.64	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2	
Unit cell dimensions	a = 14.4596(1) Å	α = 90°
	b = 19.3499(2) Å	β = 90°
	c = 9.7023(1) Å	γ = 90°
Volume	2714.62(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.249 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.313 x 0.187 x 0.146 mm ³	
Theta range for data collection	3.816 to 62.696°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 22, -7 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	19733	
Independent reflections	4330 [R(int) = 0.0226]	
Completeness to theta = 62.696°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.95496	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4330 / 4 / 366	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0734	
R indices (all data)	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0741	
Absolute structure parameter	-0.05(7)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.161 and -0.158 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1815o.

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O1 and O2, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(*eq*) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von Cp^c(BzPPh)₂ (45)

Identification code	17188o	
Empirical formula	C ₈₃ H ₆₈ P ₂	
Formula weight	1127.31	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.1471(5) Å	α = 107.920(3)°
	b = 14.5119(4) Å	β = 109.661(3)°
	c = 17.7514(6) Å	γ = 93.028(3)°
Volume	3215.3(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.164 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.950 mm ⁻¹	
F(000)	1192	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.408 x 0.307 x 0.239 mm ³	
Theta range for data collection	3.251 to 62.736°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	24391	
Independent reflections	10246 [R(int) = 0.0229]	
Completeness to theta = 62.736°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.82438	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10246 / 0 / 768	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1455	
R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1524	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.687 and -0.283 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 17188o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3]$ (12)

Identification code	1869o	
Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Ti}$	
Formula weight	573.61	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.6625(3) Å	$\alpha = 104.752(3)^\circ$
	b = 11.6363(5) Å	$\beta = 95.364(3)^\circ$
	c = 14.0548(4) Å	$\gamma = 113.858(3)^\circ$
Volume	1503.69(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.267 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.630 mm ⁻¹	
F(000)	608	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.418 x 0.174 x 0.072 mm ³	
Theta range for data collection	3.335 to 62.659°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	10024	
Independent reflections	4780 [R(int) = 0.0251]	
Completeness to theta = 62.659°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmissio	0.988 and 0.939	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4780 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0840	
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0854	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.323 and -0.304 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1869o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.^[12,112]

7.1.5 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Zr}(\text{NMe}_2)_3]$ (13)

Identification code	1740o	
Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{Zr}$	
Formula weight	616.93	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.9964(4)$ Å	$\alpha = 81.676(4)^\circ$
	$b = 11.8114(5)$ Å	$\beta = 87.845(4)^\circ$
	$c = 13.7622(6)$ Å	$\gamma = 69.806(4)^\circ$
Volume	$1508.84(12)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.358 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.204 mm ⁻¹	
F(000)	644	
Crystal colour and habit	Pink needle	
Crystal size	$0.248 \times 0.077 \times 0.053$ mm ³	
Theta range for data collection	3.246 to 62.673° .	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 11$, $-10 \leq k \leq 13$, $-15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	9896	
Independent reflections	4812 [R(int) = 0.0299]	
Completeness to theta = 62.673°	99.1 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.855 and 0.658	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4812 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0624	
R indices (all data)	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0644	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.371 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1740o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.^[12,112]

7.1.6 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^c)\text{Hf}(\text{NMe}_2)_3]$ (14)

Identification code	1748o	
Empirical formula	$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{HfN}_3$	
Formula weight	704.20	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 10.1961(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.6039(3)$ Å	$\beta = 92.953(1)^\circ$
	$c = 14.6482(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$3073.20(7)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.522 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.491 mm ⁻¹	
F(000)	1416	
Crystal colour and habit	Colorless plate	
Crystal size	$0.369 \times 0.118 \times 0.063$ mm ³	
Theta range for data collection	3.706 to 62.701° .	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-23 \leq k \leq 23$, $-16 \leq l \leq 16$	
Reflections collected	23270	
Independent reflections	4920 [R(int) = 0.0336]	
Completeness to theta = 62.701°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.740 and 0.328	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4920 / 0 / 376	
Goodness-of-fit on F^2	1.035	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0189$, $wR2 = 0.0422$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0217$, $wR2 = 0.0437$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.445 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1748o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.^[12,112]

7.1.7 Kristallstrukturdaten von $[(Cp^c(BzPPh_2)_2\{RhCl(CO)\}_2)]$ (52)

Identification code	1830o	
Empirical formula	$C_{71}H_{52}Cl_2O_2P_2Rh_2$	
Formula weight	1275.78	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.2483(3) Å	$\alpha = 89.220(2)^\circ$
	b = 14.1374(3) Å	$\beta = 73.556(2)^\circ$
	c = 20.4213(4) Å	$\gamma = 75.287(2)^\circ$
Volume	3541.10(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.197 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.189 mm ⁻¹	
F(000)	1296	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.272 x 0.151 x 0.137 mm ³	
Theta range for data collection	3.238 to 62.724°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	49439	
Independent reflections	11257 [R(int) = 0.0564]	
Completeness to theta = 62.724°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.981 and 0.965	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11257 / 0 / 713	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0310, wR2 = 0.0790	
R indices (all data)	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0807	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.734 and -0.840 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1830o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Each target Rh-complex co-crystallized with 2 parts of toluene, which were severely disordered and partially occupied. To get a better understanding of the main structure, especially the hydride which is notoriously difficult to be located in the difference Fourier map, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

7.1.8 Kristallstrukturdaten von $[(Cp^c(BzPPh_2)_2\{RhCl(CO)\})] (53)$

Identification code	18151o	
Empirical formula	$C_{70}H_{52}ClOP_2Rh$	
Formula weight	1109.41	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 13.3016(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.0013(4) \text{ \AA}$	$\beta = 109.243(2)^\circ$
	$c = 20.0864(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$5297.7(2) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.391 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.997 mm^{-1}	
F(000)	2288	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	$0.233 \times 0.121 \times 0.059 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	3.140 to 62.754° .	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 12$, $-24 \leq k \leq 15$, $-23 \leq l \leq 21$	
Reflections collected	21589	
Independent reflections	8461 [R(int) = 0.0294]	
Completeness to theta = 62.754°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.814 and 0.585	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8461 / 0 / 676	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0321$, $wR2 = 0.0852$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0362$, $wR2 = 0.0886$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.713 and $-0.518 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Notes on the refinement of 18151o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 Kristallstrukturdaten von $[(Cp^c(BzPPh_2)_2\{PdCl_2\}_2)]$ (54)

Identification code	18205o	
Empirical formula	$C_{69}H_{52}Cl_4P_2Pd_2$	
Formula weight	1297.64	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n	
Unit cell dimensions	a = 21.0446(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.2823(4) Å	$\beta = 107.894(4)^\circ$
	c = 23.4004(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6224.5(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.385 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.028 mm ⁻¹	
F(000)	2624	
Crystal colour and habit	Orange prism	
Crystal size	0.323 x 0.143 x 0.110 mm ³	
Theta range for data collection	3.327 to 62.748°.	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	24022	
Independent reflections	9919 [R(int) = 0.0550]	
Completeness to theta = 62.748°	99.2 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.735 and 0.516	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9919 / 0 / 695	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1389	
R indices (all data)	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1466	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.253 and -0.718 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18205o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. Because of the existence of severely disordered / partially occupied solvents, e.g. toluene / n-pentane / CH₂Cl₂, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

7.1.10 Kristallstrukturdaten von [(Cp^c(BzPPh₂){AuCl}] (55)

Identification code	18260o	
Empirical formula	C ₅₇ H ₄₅ AuClP	
Formula weight	993.31	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.3433(3) Å	α = 106.743(4)°
	b = 15.2162(6) Å	β = 107.515(3)°
	c = 15.5558(7) Å	γ = 96.040(3)°
Volume	2185.84(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.509 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.519 mm ⁻¹	
F(000)	996	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.244 x 0.106 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	3.608 to 62.729°.	
Index ranges	-11<=h<=9, -17<=k<=17, -17<=l<=17	
Reflections collected	15048	
Independent reflections	6947 [R(int) = 0.0481]	
Completeness to theta = 62.729°	99.1 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.710 and 0.396	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6947 / 0 / 542	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0946	
R indices (all data)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0961	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.444 and -1.808 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18260o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.11 Kristallstrukturdaten von $[(Cp^c(BzPPh_2)_2\{AuCl\}_2)]$ (56)

Identification code	18240o	
Empirical formula	$C_{69}H_{52}Au_2Cl_2P_2$	
Formula weight	1407.88	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.1508(3) Å	$\alpha = 76.934(2)^\circ$
	b = 13.5694(4) Å	$\beta = 87.525(2)^\circ$
	c = 22.2637(5) Å	$\gamma = 64.608(3)^\circ$
Volume	3489.67(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.340 Mg/m ³	
Absorption coefficient	9.186 mm ⁻¹	
F(000)	1376	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.216 x 0.095 x 0.079 mm ³	
Theta range for data collection	3.705 to 62.698°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	27287	
Independent reflections	11102 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 62.698°	99.1 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.620 and 0.308	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11102 / 0 / 676	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0721	
R indices (all data)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0739	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.310 and -1.262 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18240o.

Because of the existence of severely disordered / partially occupied solvents, e.g. toluene / n-pentane, SQUEEZE process integrated in PLATON was applied. The detailed information has also been posted in the final CIF file. All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.12 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^c(\text{BzPPh}_2))\text{Ti}]$ (59)

Identification code	1923o	
Empirical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{36}\text{PTi}$	
Formula weight	872.13	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 18.7154(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2606(1)$ Å	$\beta = 97.058(1)^\circ$
	$c = 20.4489(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4656.69(8)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.244 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.198 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Crystal colour and habit	Yellow needle	
Crystal size	$0.313 \times 0.093 \times 0.063$ mm ³	
Theta range for data collection	3.417 to 62.775° .	
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$, $-11 \leq k \leq 13$, $-23 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	35775	
Independent reflections	7447 [R(int) = 0.0257]	
Completeness to theta = 62.775°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.681 and 0.317	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	7447 / 0 / 469	
Goodness-of-fit on F^2	1.029	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0171$, $wR2 = 0.0402$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0179$, $wR2 = 0.0407$	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.266 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1923o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. In the original structure one H₂O molecule and two THF sites were also found with one Ti complex, all of which were severely disordered/partially occupied. To get a better understanding of the main structure SQUEEZE process integrated in PLATON was applied. The detailed information has been posted in the final CIF file.

7.1.13 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^4\text{-Cp}^c\text{O})\text{Ru}(\text{CO})_3]$ (62b)

Identification code	D19261_5	
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ru}$	
Formula weight	593.57	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Pc	
Unit cell dimensions	a = 11.0524(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.1172(3) Å	$\beta = 109.496(2)^\circ$
	c = 14.6458(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1238.61(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.592 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.674 mm ⁻¹	
F(000)	600	
Crystal size	0.882 x 0.303 x 0.018 mm ³	
Theta range for data collection	1.955 to 27.103°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	2809	
Independent reflections	2809 [R(int) = ?]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.745685 and 0.459184	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2809 / 383 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1037	
R indices (all data)	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1121	
Absolute structure parameter	0.06(5)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.903 and -1.116 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of D19261_5:

7.1.14 Kristallstrukturdaten von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})$ (63)

Identification code	D19210_a	
Empirical formula	$\text{C}_{71}\text{H}_{54}\text{O}_6\text{Ru}_2$	
Formula weight	1205.28	
Temperature	102(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.6139(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.5771(5) Å	$\beta = 126.7830(10)^\circ$
	c = 19.7794(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5294.0(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.512 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.629 mm ⁻¹	
F(000)	2464	
Crystal size	0.304 x 0.245 x 0.105 mm ³	
Theta range for data collection	2.562 to 26.729°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -17 ≤ k ≤ 17, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	48790	
Independent reflections	5624 [R(int) = 0.0470]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5624 / 84 / 386	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0785	
R indices (all data)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0846	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.049 and -0.663 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of D19210_a:

7.1.15 Kristallstrukturdaten von C₃₁H₂₂O (65)

Identification code	18202o	
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₂ O	
Formula weight	410.48	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 8.1280(1) Å	α = 90°
	b = 18.0905(3) Å	β = 90°
	c = 27.9307(4) Å	γ = 90°
Volume	4106.92(10) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.605 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.409 x 0.111 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	3.999 to 62.712°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 20, -32 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	31000	
Independent reflections	6566 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 62.712°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72983	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6566 / 0 / 578	
Goodness-of-fit on F ²	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0795	
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0815	
Absolute structure parameter	0.3(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.123 and -0.158 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18202o.

The crystal was refined as an inversion twin. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.16 Kristallstrukturdaten von C₃₉H₃₀O₃ (66)

Identification code	18129o	
Empirical formula	C ₄₆ H ₃₇ O ₃	
Formula weight	637.75	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.3888(5) Å	α = 61.926(5)°
	b = 13.0855(6) Å	β = 67.704(4)°
	c = 13.6775(6) Å	γ = 79.839(4)°
Volume	1664.04(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.273 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.610 mm ⁻¹	
F(000)	674	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.153 x 0.111 x 0.070 mm ³	
Theta range for data collection	3.829 to 62.738°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	10964	
Independent reflections	5284 [R(int) = 0.0210]	
Completeness to theta = 62.738°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.69445	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5284 / 0 / 453	
Goodness-of-fit on F ²	1.250	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0820, wR2 = 0.1786	
R indices (all data)	R1 = 0.0847, wR2 = 0.1797	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.300 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18129o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.17 Kristallstrukturdaten von C₃₁H₂₂O (73)

Identification code	18202o	
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₂ O	
Formula weight	410.48	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 8.1280(1) Å	α = 90°
	b = 18.0905(3) Å	β = 90°
	c = 27.9307(4) Å	γ = 90°
Volume	4106.92(10) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.328 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.605 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.409 x 0.111 x 0.069 mm ³	
Theta range for data collection	3.999 to 62.712°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 20, -32 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	31000	
Independent reflections	6566 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 62.712°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72983	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6566 / 0 / 578	
Goodness-of-fit on F ²	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0795	
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0815	
Absolute structure parameter	0.3(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.123 and -0.158 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18202o.

The crystal was refined as an inversion twin. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Berechnete Infrarotspektren

7.2.1 Berechnetes Infrarotspektrum von $[(\eta^5\text{-Cp}^c\text{O})_2\text{H}][\text{Ru}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-H})$ (**63**)

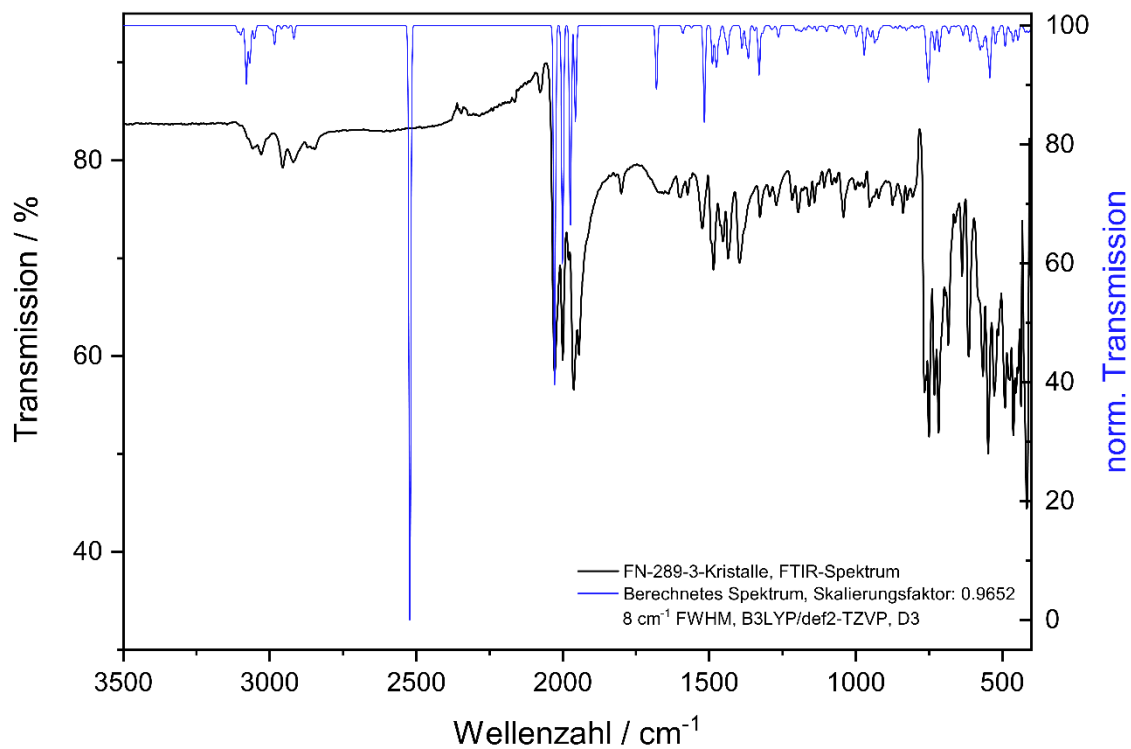


Abbildung 111: Vergleich des experimentell gemessenen ATR-Infrarotspektrums (schwarz) mit dem von D. Gond berechneten Infrarotspektrum (blau) von Komplex **63**.^[173–181]

8 Lebenslauf

Name: Florian Nährig
Nationalität: deutsch

Promotion:

Technische Universität Kaiserslautern

08/2017 – 09/2020

Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel mit dem Titel: „Derivate und Übergangsmetallkomplexe des chiralen Liganden (Cp^C)“

08/2017 – 08/2020

Promotionsstipendiat der Carl-Zeiss-Stiftung

Studium:

Technische Universität Kaiserslautern

2016 – 2017

Durchführung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel mit dem Titel: „Synthese und Komplexierung von Cp^CH und seinen Derivaten“

2015

Viermonatiges Forschungspraktikum an der Syddansk-Universität Odense in Dänemark im Arbeitskreis von Frau Prof. Christine J. McKenzie, Ph.D.

2014

Beginn des Vertiefungsstudiums in der Fachrichtung Katalyse

2014

Abschluss des Grundstudiums des Studienganges „Diplom-Chemie“ mit Erlangen des Vordiploms

2011

Wechsel des Studienganges zu „Diplom-Chemie“

2010 – 2011

Beginn des Studienganges „Wirtschaftsingenieurwesen mit der Fachrichtung Chemie“

Schule:

2001 – 2010

Carl-Benz Gymnasium in Ladenburg

1997 – 2001

Dalberg Grundschule in Ladenburg