

# **Komplexe chiraler, enantiomerenreiner Phosphanliganden und deren Eigenschaften in der homogenen Katalyse**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Steffen Sandhöfner

aus Heidelberg

-2003-



# Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Steffen Sandhöfner

aus Heidelberg

-2003-

Tag der mündlichen Prüfung: 11. April 2003

# **Komplexe chiraler, enantiomerenreiner Phosphanliganden und deren Eigenschaften in der homogenen Katalyse**

Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Huttner  
Prof. Dr. Peter Comba

Hiermit versichere ich an Eides statt, diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1999 bis September 2002 unter Anleitung von Prof. Dr. Gottfried Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Gottfried Huttner danke ich für die großzügige Unterstützung, die persönliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.

[...]

„An die tausend Jahre sind wir nun mühselig hinter Fischabfällen hergewesen, jetzt aber hat unser Leben einen neuen Inhalt bekommen - zu lernen, zu forschen, frei zu sein!“

Die Möwe Jonathan<sup>[1]</sup>

[...]

„Ich habe bis zu 20kg Substanz auf einmal verarbeitet. Wir mußten in unserem Schuppen riesige Behälter aufstellen, die Flüssigkeiten und Bodensatz enthielten. Diese Behälter von einer Stelle zur anderen zu tragen und deren Inhalt umzugießen, war eine kräftezehrende Arbeit. Auch das stundenlange Kochen dieser Massen und das unaufhörliche Rühren mit einem Eisenstab ermüdeten mich.“

Marie Curie<sup>[2]</sup>

<b>1</b>	<b>Einleitung/Aufgabenstellung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Metallorganische Komplexchemie und Katalyse</b> .....	<b>4</b>
2.1.1	Entwicklung der homogenen Katalyse .....	4
2.1.2	Liganden in der homogenen Katalyse .....	5
2.1.2.1	Chirale, tripodale Phosphane mit C <sub>3</sub> -Symmetrie .....	6
2.1.2.2	Chirale Liganden mit C <sub>2</sub> -Symmetrie .....	10
2.1.2.3	Chirale Phosphanliganden mit C <sub>1</sub> -Symmetrie .....	10
<b>2.2</b>	<b>Cyclopentadienyl- und Indenyl-Übergangsmetallkomplexe</b> .....	<b>15</b>
2.2.1	Allgemeines .....	15
2.2.2	Chirale pseudotetraedrische Halbsandwichkomplexe .....	16
2.2.3	Chirale Cyclopentadienyl- und Indenyl-Phosphan Chelatliganden .....	17
2.2.4	Diastereodifferenzierung bei Komplexierungsreaktionen mit chiralen Liganden .....	19
<b>2.3</b>	<b>Katalysereaktionen</b> .....	<b>22</b>
2.3.1	Transferhydrierung .....	22
2.3.1.1	Mechanismus .....	22
2.3.1.2	Asymmetrische Transferhydrierung .....	25
2.3.1.3	Kinetische Racematspaltung .....	27
2.3.2	Redoxisomerisierung von Allylalkoholen .....	28
2.3.2.1	Asymmetrische Redoxisomerisierung .....	31
2.3.3	Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion .....	34
2.3.3.1	Beispiel: Acrolein mit Cyclopentadien katalysiert durch AlCl <sub>3</sub> .....	34
2.3.3.2	Hauptgruppenverbindungen als Lewis-Säuren in der Diels-Alder- Reaktion .....	36
2.3.3.3	Übergangsmetall-Lewis-Säuren in der Diels-Alder-Reaktion .....	37
<b>3</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Vorbemerkungen</b> .....	<b>42</b>
3.1.1	Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe .....	42
<b>3.2</b>	<b>Synthese chiraler, bi- und tridentater Indenylphosphanliganden</b> .....	<b>45</b>
3.2.1	Synthese der Hydroxy-Ligandvorläuferverbindungen .....	45
3.2.1.1	Indenyl-dialkylphosphanyl-Ligandvorläufer ( <b>01</b> ) .....	45
3.2.1.2	Indenyl-diarylphosphanyl-Ligandvorläufer .....	47
3.2.2	Funktionalisierung der OH-Ligandvorläufer .....	51



3.2.2.1 Darstellung der silylethergeschützten Indenyl-dialkylphosphan-Ligand- verbindung <b>(07)</b> .....	51
3.2.2.2 Darstellung der bidentaten, silylethergeschützten Indenyl-diarylphos- phanliganden aus den Vorläuferverbindungen <b>(02)</b> - <b>(06)</b> .....	52
3.2.2.3 Darstellung der tridentaten Indenylphosphanliganden aus den OH-Vor- stufen <b>(02)</b> - <b>(06)</b> .....	55
<b>3.3 Eintopfsynthese chiraler Trisphosphantripodliganden aus Epichlor- hydrin</b> .....	<b>58</b>
3.3.1 Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe .....	58
3.3.2 Verbesserter Zugang zum Ligandtyp <b>(III*)</b> .....	59
<b>3.4 Komplexchemie</b> .....	<b>63</b>
3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen .....	63
3.4.2 Rutheniumkomplexe aus den bidentaten Indenylphosphanliganden <b>(08)</b> - <b>(12)</b> .....	63
3.4.2.1 Vorarbeiten .....	63
3.4.2.2 Komplexe der zweizähnigen, silylethergeschützten Indenyl-phosphan- liganden .....	65
3.4.3 Komplexe der tripodalen Indenyl-bisphosphanliganden <b>(14)</b> - <b>(17)</b> .....	85
3.4.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen .....	85
3.4.3.2 Syntheseversuche zur Komplexierung der chiralen, tripodalen Indenyl- phosphanliganden <b>(14)</b> - <b>(17)</b> .....	86
3.4.4 Koordinationschemie der chiralen, tripodalen Trisphosphanliganden <b>(19)</b> - <b>(21)</b> .....	88
3.4.4.1 Vorbemerkungen .....	88
3.4.4.2 Synthese von Komplexen aus den chiralen Trisphosphan-Tripod- liganden <b>(19)</b> - <b>(21)</b> und dem Trisacetonitril-eisen(II)-Templat .....	88
3.4.5 Darstellung von chiral-racemischen [2-Cyclopentadienylmethyl-2- diphenylphosphanylmethyl-propanoyl]-triphenylphosphan-Ruthenium(II) <b>(33)</b> .....	100
3.4.5.1 Vorbemerkungen .....	100
3.4.5.2 Synthese und spektroskopische Daten von <b>(33)</b> .....	101
<b>3.5 Katalysen</b> .....	<b>106</b>
3.5.1 Diels-Alder-Reaktionen .....	106

# INHALTSVERZEICHNIS

---

3.5.1.1	Komplexverbindung ( <b>23</b> ) in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion .	109
3.5.1.2	Komplexverbindungen ( <b>24</b> )-(26) als Katalysatoren in der Diels-Alder-Reaktion.....	110
3.5.1.3	Komplexverbindung ( <b>27</b> ) als chirale Lewis-Säure in der Diels-Alder-Reaktion.....	112
3.5.2	Katalytische Redoxisomerisierung von Allylalkoholen .....	114
3.5.2.1	Vorbemerkungen .....	114
3.5.2.2	Redoxisomerisierungen von einfachen Allylalkoholen .....	116
3.5.2.3	Redoxisomerisierung hochsubstituierter und prochiraler Allylalkohole ..	118
3.5.3	Asymmetrische Transfer-Hydrierung von aromatischen Ketonen.....	124
3.5.3.1	Allgemeine Vorbemerkungen.....	124
3.5.3.2	Komplexverbindung ( <b>23</b> ) in der Transfer-Hydrierung .....	125
3.5.3.3	Komplexe ( <b>24</b> )-(27) in der Transfer-Hydrierung .....	127
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>129</b>
<b>5</b>	<b>Präparativer Teil .....</b>	<b>138</b>
<b>5.1</b>	<b>Apparaturen, Geräte und Arbeitstechniken.....</b>	<b>138</b>
5.1.1	Synthese der Ausgangsverbindungen und verwendete Chemikalien ....	142
<b>5.2</b>	<b>Darstellung der Liganden.....</b>	<b>144</b>
5.2.1	Darstellung der OH-Ligandvorstufen .....	144
5.2.2	Darstellung der silylethergeschützten Liganden .....	154
5.2.3	Darstellung der tripodalen Liganden .....	161
5.2.4	Eintopfsynthese der tripodalen Trisphosphanliganden aus Epichlorhydrin.	168
<b>5.3</b>	<b>Komplexsynthesen .....</b>	<b>178</b>
5.3.1	Komplexe der zweizähligen Indenylphosphanliganden .....	178
5.3.1.1	Allgemeine Vorschriften zur Durchführung der Katalysereaktionen ..	185
5.3.2	Komplexe der tripodalen Trisphosphanliganden.....	187
<b>5.4</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>194</b>
5.4.1	Kristallstrukturdaten .....	194
5.4.2	Eichkurve Drehwertmeßgerät DIP-370 der Firma Jasco .....	196
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>197</b>
<b>7</b>	<b>Formelverzeichnis.....</b>	<b>208</b>

**8 Dank .....210**

## 1 Einleitung/Aufgabenstellung

Für lange Zeit blieb die stereoselektive Darstellung chemischer Verbindungen den belebten Systemen vorbehalten. Von vielen chiralen Naturstoffen kommt in der Natur nur eines der beiden Enantiomeren vor, von einigen wenigen, wie beispielsweise 2-Hydroxypropansäure (Milchsäure) auch beide. Beispielsweise tritt in Blut sowie in der Zellflüssigkeit von Organismen ausschließlich die S-(+)-Milchsäure auf, während in saurer Milch das Racemat enthalten ist<sup>[3,4]</sup>. In den häufigeren Fällen ist aber, wie bereits erwähnt, selektiv nur ein Enantiomer vorhanden. Ein Beispiel dafür aus dem Alltag ist das ätherische Öl der Früchte der Bergamotte. Es ist der Hauptbestandteil des „Kölnisch Wasser“, einem der ältesten und bekanntesten Duftwässer und gibt ebenfalls der berühmten Teesorte „Earl Grey“ ihre besondere Note. In natürlichem Bergamotteöl ist als Duftkomponente ausschließlich das S-Linalool enthalten<sup>[4,5]</sup>.

Solche Selektivitäten auf molekularer Ebene sind oftmals auch für das bloße Auge erkennbar, äußern sich also ebenfalls im makroskopischen Bereich. Hopfen beispielsweise windet sich innerhalb eines Jahres vier bis fünf Meter an Eisendrähten empor, wobei er immer eine Linksspirale beschreibt. Die alternative rechtsgängige Wuchsrichtung wurde dagegen noch nie beobachtet<sup>[6]</sup>.



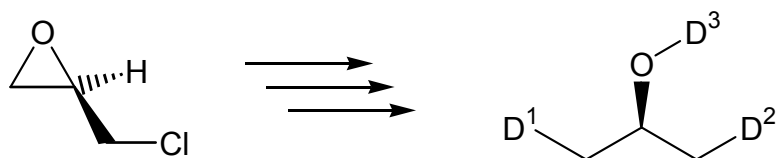
**Abb. 1.1:** *Spiralwindungen des Hopfens*

Nachdem stereoselektive Synthesen in der Chemie zunächst nur eine untergeordnete Bedeutung hatten, ist durch das wachsende Verständnis biochemischer Prozesse die Notwendigkeit enantiomerenreiner Pharmaka erkannt worden. Damit stieg das Interesse an stereoselektiven Verfahren sprunghaft an und hat sich heute zu einem breiten Forschungsgebiet entwickelt. Es erweisen sich in diesem Zusammenhang die katalytisch durchgeführten Verfahren als am effektivsten, da hier die chirale Information durch den Katalysator eingeführt und während der Reaktion vervielfältigt wird. Jedoch gelang es bisher nicht, die in biologischen Systemen oder in der Enzymkatalyse erreichten Selektivitäten in der Übergangsmetall-Katalyse zu realisieren.

Das Verhalten des Katalysators während der Reaktion wird von vielen Faktoren beeinflusst. Eine hohe Selektivität kann nur erreicht werden, wenn das Substrat in einer definierten Weise an den Katalysator gebunden wird. Dies fordert eine sterische und elektronische Differenzierung der Koordinationsstellen der katalytisch aktiven Spezies<sup>[7]</sup>. Eine effektive Chiralitätsübertragung vom Ligand über das Metall auf das Substrat setzt eine konfiguratив und konformativ feste Bindung des Liganden an das Metall voraus. Wenn es gelingt, grundsätzliche Zusammenhänge von Struktur und Wirkung zu erkennen, wird es in der Zukunft leichter möglich sein, einen gewünschten Katalysator auf eine bestimmte Reaktion maßzuschneidern.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, ein variables Katalysator-Modellsystem in verschiedenen Reaktionen zu testen und systematische Änderungen in der Ligandenumgebung hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf zu studieren.

In der eigenen Arbeitsgruppe ist ein einfacher Zugang zu chiralen Ligandsystemen erarbeitet worden, welche nach dem Baukastenprinzip in ihrem sterischen Anspruch bzw. in ihrem Donorverhalten breit variiert werden können<sup>[8-15]</sup>. Ein für diesen Zweck gut geeigneter chiraler Eduktbaustein ist Epichlorhydrin und dessen Derivate, welche sowohl durch ex-chiral-pool-Synthese<sup>[16]</sup> als auch durch Sharpless-Epoxidierung enantiomerenrein erhalten werden können. Solches enantiomerenreines Epichlorhydrin kann dann in wenigen Stufen mit oftmals sehr guten Ausbeuten zu den gewünschten Liganden umgesetzt werden.



$D^1, D^2, D^3 = \text{Variable Donorgruppen}$

**Schema 1.1:** *Chirale Liganden ausgehend von Epichlorhydrin*

Dieses Synthesekonzept wurde für die Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Liganden herangezogen. Damit sind genau die geforderten feinen strukturellen und elektronischen Veränderungen am Liganden durchführbar.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Auswirkungen solcher strukturellen Veränderungen im Bezug auf das Koordinationsverhalten dieser Liganden und deren Einflußnahme auf die Produktbildung in den gewählten Katalysereaktionen zu untersuchen.

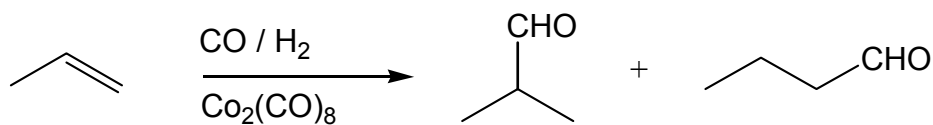
## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Metallorganische Komplexchemie und Katalyse

#### 2.1.1 Entwicklung der homogenen Katalyse

Im weiten Feld der metallorganischen Komplexchemie hat die homogene Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Kaum ein neues Syntheseverfahren der Molekülchemie verläuft nicht über mindestens einen Reaktionsschritt, an dem ein Metallzentrum als Katalysator beteiligt ist. Die homogene Katalyse ist somit ein lohnendes Ziel universitärer und industrieller Forschung, da nur mit katalytischer Reaktionsführung die hohen Anforderungen, wie sie an solche modernen Synthesen gestellt werden (Effizienz, Selektivität und nicht zuletzt Vermeidung bzw. Minimierung von Abfallprodukten), befriedigt werden können<sup>[17]</sup>.

Der Startschuß zu dieser Entwicklung war schon im Jahre 1938 mit der bahnbrechenden Entdeckung der Hydroformylierung durch Otto Roelen, die in der Folge nicht nur riesige Produktionsvolumina von heute mehr als  $5 \cdot 10^6$  t/a an Oxoverbindungen mit sich brachte, sondern auch die systematische Erforschung der katalytischen Eigenschaften einer wachsenden Anzahl von Organometallverbindungen auslöste<sup>[18]</sup>.



**Schema 2.1:** Hydroformylierung nach Otto Roelen

Grundsätzlich bestimmt in der Katalysechemie der Reaktionstyp der zu katalysierenden Reaktion zunächst die Wahl des Übergangsmetalls (z. B. Hydrierung (Rh), Grignard Kreuzkupplung (Ni), allylische Alkylierung (Pd), Cyclopropanierung (Cu) und Epoxidierung (Ti, Mn)<sup>[19]</sup>). Das Feintuning der Reaktivität wird dann über die Ligandeigenschaften gesteuert<sup>[20]</sup>. Dabei erweist sich die überwältigende Vielfalt an Strukturen und möglicher Zusammensetzungen metallorganischer Verbindungen als idealer Ausgangspunkt für die Herstellung maßgeschneiderter Katalysatoren, die den

jeweiligen Syntheseanforderungen optimal angepaßt werden können. Trotzdem ist gerade wegen dieser großen Vielfalt eine schrittweise, beharrliche Entwicklungsarbeit nötig, was sich letztlich in der Tatsache äußert, daß die Kosten für das Metall, selbst wenn es sich um Edelmetalle wie Palladium oder Platin handelt, gegenüber den Kosten für den ausgefeilten Liganden kaum ins Gewicht fallen<sup>[21]</sup>.

### 2.1.2 Liganden in der homogenen Katalyse

Die Selektivität einer Katalysereaktion wird durch die Liganden gesteuert (s. o. Ligand-Tuning<sup>[20]</sup>). Daraus ergeben sich verschiedene Anforderungen an einen potentiellen Liganden. Zunächst sollte er leicht zugänglich, und vor allem sowohl sterisch als auch elektronisch breit variierbar sein, um eine optimale Anpassung an den jeweiligen Reaktionstyp zu ermöglichen. Als besonders gut geeignet haben sich solche Liganden erwiesen, die tertiäre Phosphandonorgruppen enthalten<sup>[22-24]</sup>. Ihr sterischer Einfluß ist durch die Variation der Substituenten in weiten Grenzen veränderbar. Zudem sind sie hydrolysestabil, zeigen in komplexiertem Zustand kaum noch Neigung zur Oxidation, können Metalle in verschiedenen Oxidationsstufen stabilisieren und werden während der meisten katalytischen Prozesse nicht angegriffen. Bei enantioselektiven Katalysereaktionen steht zudem noch die effektive Übertragung der chiralen Information vom Liganden auf das Metallatom im Vordergrund. Das ist ebenfalls mit tertiären Phosphanliganden möglich und beruht auf drei Grundprinzipien:

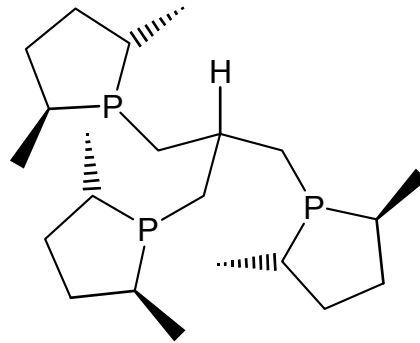
- (a) Chiralität am Phosphor
- (b) Chiralität im Ligandrückgrat
- (c) Chiralität bedingt durch Atropisomerie

Aus der Vielzahl der bekannten Liganden für enantioselektive Katalysereaktionen lassen sich folgende Zusammenhänge empirisch belegen: Direkt am Phosphor lokalisierte Chiralität ist nicht zwingend erforderlich<sup>[25-27]</sup>; Bisphosphine liefern z. B. in der Hydrierung effizientere Katalysatoren als Monophosphine wobei hochselektive Systeme Chelat- Fünf- bzw. Siebenringe enthalten<sup>[19,28,29]</sup>. Eine der Ausnahmen ist bei den Chelatsechsringen der Ligand „SKEWPHOS“ (**A**), das höhere Homologe des „CHIRAPHOS“ (**B**), welches ebenfalls eine hohe Selektivität ergibt<sup>[30,31]</sup>.





Nach Umsetzung von enantiomerenreinem 2,5-Dimethylphospholan mit Lithium-Metall zum entsprechenden Phosphid gelang es M. J. Burk und R. L. Harlow durch anschließende Reaktion mit 1,3-Dichlor-2-(chlormethyl)-propan den Liganden **(C)** darzustellen.

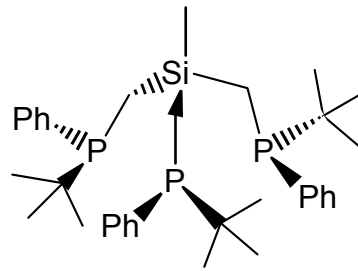


**(C)**

**Abb. 2.2:** *C*<sub>3</sub>-symmetrischer Tripodligand mit 2,5-Dimethylphospholandonoren

Nach erfolgreicher Komplexierung dieses Liganden an ein Rhodiumzentrum zeigte die Verbindung katalytische Aktivität in der asymmetrischen Hydrierung. Bei den Standardsubstraten (Z)- $\alpha$ -Acetamidozimtsäuremethylester und Itaconsäure-dimethylester wurden damit gute Enantioselektivitäten bis zu 95% ee erreicht<sup>[34]</sup>.

Ebenfalls in diese Ligandklasse gehört der unter dem Namen „Siliphos“ literaturbekannte Tripodligand **(D)**. Er wurde 1991 durch T. R. Ward et. al. erstmals dargestellt<sup>[35]</sup>. **(D)** kann durch chemische Standardtransformationen in drei Stufen erhalten werden.

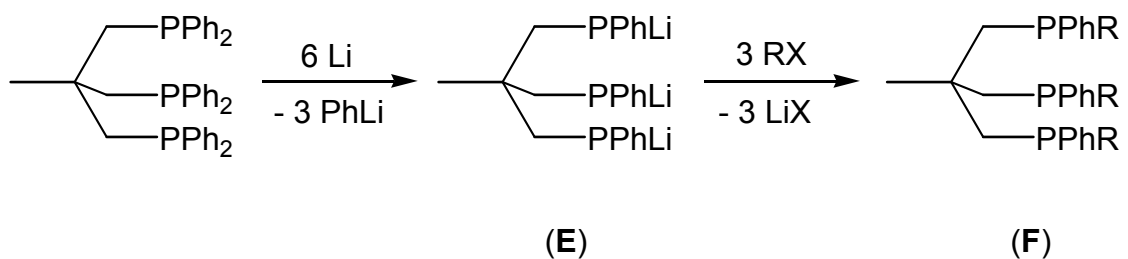


(D)

Abb. 2.3: „Siliphos“

Das racemische Boran-Addukt des Phosphans wurde über eine präparative MPLC (CTA) in die Enantiomeren getrennt, welche dann direkt in der weiteren Synthese eingesetzt werden konnten. Es konnten mit diesem Liganden auch Rhodiumkomplexe erhalten werden, jedoch sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Versuche bezüglich katalytischer Reaktionen von den Autoren durchgeführt bzw. publiziert worden.

Forschungen in der eigenen Arbeitsgruppe führten 1993 ebenfalls zur Darstellung von  $C_3$ -symmetrischen Tripodliganden, die ihre chirale Information am Phosphor-Donoratom tragen<sup>[36]</sup>. Durch Umsetzung der Stammverbindung aller tripodaler Ligandsysteme -  $H_3CC(CH_2PPh_2)_3$  „**Triphos**“ - mit Lithium-Metall konnte das entsprechende Triphosphid (E) erhalten werden.

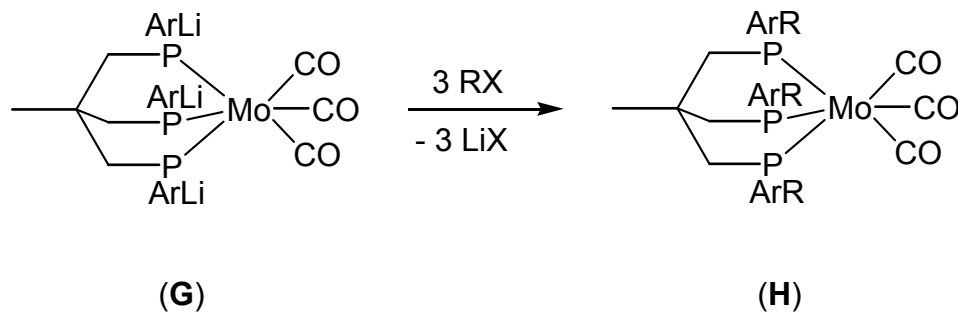


R = Benzyl, 2-Naphthyl

Schema 2.2: Allgemeine Synthese chiraler,  $C_3$ -symmetrischer Tripodliganden ausgehend von „**Triphos**“

Dieses Phosphid kann jetzt mit den verschiedensten Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Man erhält Produkte vom Typ (**F**). Für die Produktverteilung erwartet man eine statistische Gewichtung der zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare von RRR/SSS : RRS/SSR = 1 : 3, was durch einfaches Abzählen nachvollzogen werden kann. Dabei besitzen die Produkte mit absoluter RRR- bzw. SSS-Konfiguration jeweils  $C_3$ -Symmetrie. Bei der Verwendung von Benzylchlorid als Elektrophil konnte überraschenderweise nur selektiv das RRS/SSR Enantiomerenpaar beobachtet werden<sup>[36]</sup>. Diese Beobachtungen konnten durch Derivatisierung zum entsprechenden  $Mo(CO)_3$ -Komplex und anschließender NMR-spektroskopischer Analyse bestätigt werden<sup>[36]</sup>.

Dieses Konzept konnte schließlich noch verfeinert werden. Nach Hydrolyse des Triphosphids (**E**) wurde der Tris-(arylphosphinomethyl)-ethan-Ligand zum entsprechenden  $Mo(CO)_3$ -Komplex umgesetzt.



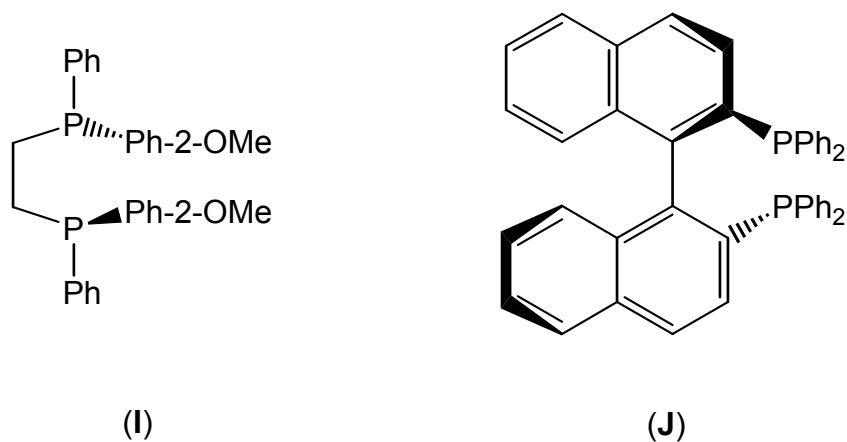
R = Benzyl, 2-Naphthyl

**Schema 2.3:** *Analoge Transformationen im Komplex*

Erst in komplexierter Form fand dann eine Deprotonierung mit MeLi statt. Die nun dreifach lithiierte Verbindung (**G**) wurde ebenfalls mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt. Hierbei konnte bei den daraus resultierenden Produkten (**H**) in allen Fällen eine Diastereodiskriminierung festgestellt werden. Für den Fall R = 2-Naphthyl konnte sogar eine Umkehrung der Diastereoselektivität gegenüber dem unkomplexierten Fall festgestellt werden. Die Selektivität der Reaktion am koordinierten Liganden ist dabei in allen Fällen größer als bei der identischen Transformation am freien Liganden<sup>[37]</sup>.

### 2.1.2.2 Chirale Liganden mit C<sub>2</sub>-Symmetrie

Eine der Verbindungen, die im Zusammenhang mit chiralen, C<sub>2</sub>-symmetrischen Liganden genannt werden muß, ist sicher „DIPAMP“ (**I**)<sup>[38,39]</sup>. Die erreichbaren Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Hydrierung von 80-88% ee machten diese Verbindung zum bis dato effektivsten Liganden mit chiralem Phosphandonor. Dies führte dazu, daß das System in der industriellen Produktion zur Synthese des Wirkstoffs L-DOPA, der Anwendung in der Behandlung der Parkinsonschen Krankheit findet, eingesetzt wurde<sup>[40]</sup>.



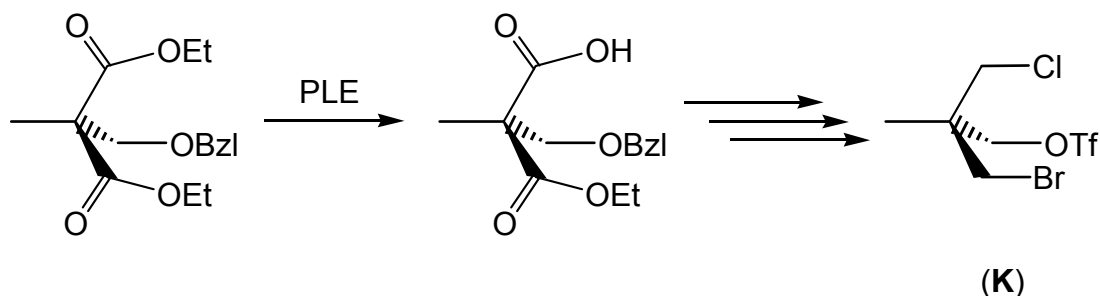
**Abb. 2.4:** Die Liganden DIPAMP und BINAP

Der von R. Noyori et al. über mehrere Jahre hinweg entwickelte Ligand BINAP (**J**) wurde sowohl in der Rhodium- als auch in der Ruthenium-katalysierten Hydrierung, insbesondere für die Reduktion von  $\beta$ -Ketoestern zu den entsprechenden Diolen, mit Enantiomerenüberschüssen von über 99% ee erfolgreich eingesetzt<sup>[41-43]</sup>. Die Chiralität dieses Binaphthylsystems, wie auch anderer, strukturell vergleichbarer Biphenylderivate, beruht auf der sogenannten Atropisomerie, also der gehinderten Rotation um die verknüpfende Einfachbindung der Biarylreste.

### 2.1.2.3 Chirale Phosphanliganden mit C<sub>1</sub>-Symmetrie

Die Koordinations- und Katalysechemie der Ursprungsverbindung tripodaler Liganden auf Basis eines Neopentandrückgrats „**Triphos**“ ist gut untersucht. Findet man also einen Zugang zu einem analog aufgebauten, chiralen und enantiomerenrein darstellbaren Liganden, kann dieser direkt in die bereits für

„Triphos“ ausgearbeiteten Katalysereaktionen eingesetzt werden, und so der Einfluß der dann vorhandenen chiralen Information auf die Produktverteilung beobachtet werden. Trotz der bekannten großen Schwierigkeiten bei chemischen Transformationen am Neopentangerüst ist es in der eigenen Arbeitsgruppe im Jahre 1994 gelungen, einen chiralen Precursor (**K**) mit drei ausreichend stark differenzierten Abgangsgruppen zu synthetisieren, aus dem dann durch sukzessive Substitution der Fluchtgruppen ohne Racemisierung der enantiomerenreine Tripodligand darstellbar ist<sup>[44]</sup>. Der Schlüsselschritt hierbei ist die enzymatische Hydrolyse eines prochiralen Malonesters mittels Schweineleberesterase (PLE). Dieser Schritt führte jedoch nur zu einem Enantiomerenüberschuß von 81% ee, weshalb nachfolgend noch eine zweimalige Kristallisation mit S-(-)-1-Phenylethylamin erforderlich war, um schließlich enantiomerenreines Produkt zu erhalten (die direkte Trennung der racemischen Verbindung mittels Kristallisation ohne vorherige enzymatische Hydrolyse war nicht möglich). In der folgenden sechsstufigen Synthese konnte das Chiralitätszentrum ohne Racemisierung beibehalten werden.

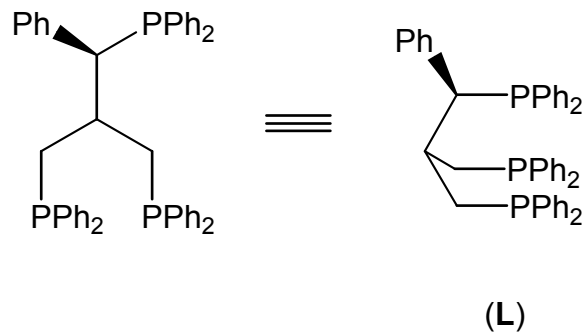


**Schema 2.4:** Zugang zum enantiomerenreinen Precursor (**K**)

Im Anschluß daran konnte dieser chirale Precursor (**K**) erfolgreich zu einem Tripodliganden umgesetzt werden<sup>[45]</sup>. Die Gesamtausbeute ist dabei mit 13% für diese aufwendige Synthese beachtlich groß.

Neben der Chiralität des Gerüsts gibt es bei tripodalen Liganden eine weitere Quelle von chiraler Information: Die durch Torsion des Rückgrats generierte Atropisomerie, welche jedoch in Lösung rasch equilibriert und daher nicht faßbar ist. Die Konformation des Ligandgerüsts ist aber für die asymmetrische Induktion bei vielen enantioselektiven Katalysereaktionen eine essentielle Größe. Um deshalb die

konformative Flexibilität weiter einzuschränken, hat die Arbeitsgruppe um S. H. Bergens den Liganden „Heliphos“ (**L**) synthetisiert (nicht zu verwechseln mit dem gleichnamigen, zweizähligen Liganden basierend auf Pentahelicen von H. Brunner et al.<sup>[46]</sup>). Diese Verbindung (**L**) trägt das Chiralitätszentrum nicht am zentralen Kohlenstoff des Ligandrückgrats, sondern in einem der Henkel<sup>[47]</sup>.

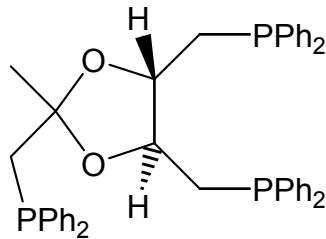


**Abb. 2.5:** „Heliphos“

Dazu wurde ein Phenylrest in den Methylenhenkel eingeführt, was einerseits das Stereozentrum generiert und andererseits im koordinierten Liganden das  $\Delta$ -Konformer durch sterische Interaktion dieses Phenylrings mit den Arylresten am Phosphandonor benachteiligt. Das dynamische Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen liegt in Lösung deshalb ganz auf der Seite des  $\Lambda$ -Twists. Eine schnelle Umwandlung mit einem nur sehr geringen Anteil an  $\Delta$ -Konformer konnte von den Autoren trotzdem nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Damit ist dieser Ligand, von dem bis jetzt allerdings nur ein literaturbekannter Rhodiumkomplex existiert<sup>[47]</sup>, in seinem Koordinationsverhalten noch rigider als bisherige Tripodliganden auf Basis des reinen Neopentandrückgrats. Seine Eigenschaften in der homogenen Katalyse werden von den Autoren gerade untersucht, wurden aber bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht publiziert.

Weinsäure ist eine käufliche und vor allem billige Verbindung aus dem „chiral Pool“ und wird deshalb oft als Edukt in Synthesen der verschiedensten Ligandverbindungen eingesetzt. A. Börner et al. verwendete es ebenfalls als Ausgangsprodukt für die enantiomerenreine Darstellung des  $C_1$ -symmetrischen, dreizähligen Phosphanliganden (**M**)<sup>[48]</sup>. Diese Verbindung kann als tripodale Variante des schon länger bekannten Liganden „DIOP“ angesehen werden<sup>[25,26]</sup>. Die

Synthesesequenz startet bei der Weinsäure und verläuft dann über sechs Stufen zur enantiomerenreinen Verbindung (**M**) mit einer Gesamtausbeute über alle Schritte von 20%.



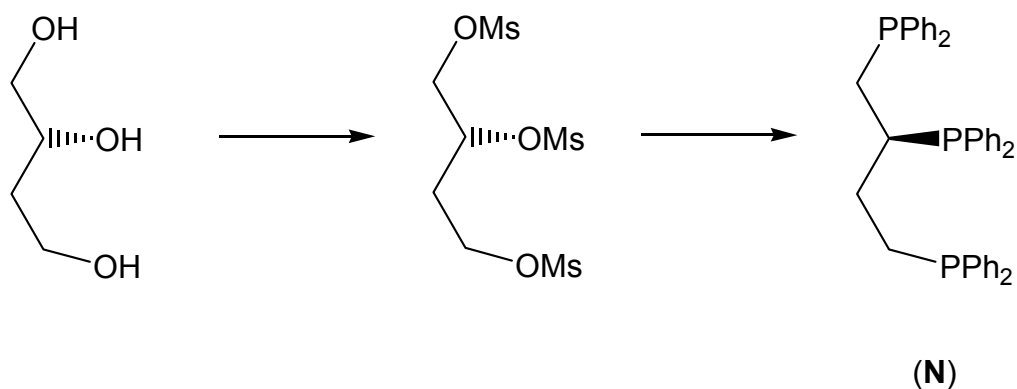
(**M**)

**Abb. 2.6:** Tripodale Erweiterung des bekannten Liganden „DIOP“

Die Koordinationsfähigkeit der Verbindung wurde durch Komplexbildung an  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  bestätigt<sup>[49]</sup>. Leider konnte von den Autoren kein definierter Komplex isoliert werden; es lagen vielmehr in Lösung mehrere Spezies nebeneinander vor, die auf uneinheitliche Koordinationsmodi von (**M**) schließen lassen. Einfacher gestaltete sich der gleiche Versuch mit der entsprechenden meso-Form dieses Liganden, der durch seine höhere Symmetrie die Zahl der nebeneinander vorliegenden Spezies reduzierte. Dabei zeigte sich, daß der Ligand außer der dreizähligen auch eine bidentate Koordination zeigt. Das Verhältnis von 1 : 9 fällt dabei allerdings deutlich zugunsten der dreifach koordinierten Spezies aus.

Die Arbeitsgruppe von C. Bianchini benutzte ein bereits enantiomerenrein käufliches Edukt, den chiralen Trialkohol S-(-)-1,2,4-Butantriol und setzte diesen in zwei Stufen zum dann ebenfalls chiralen Tripodliganden (**N**) um, der über drei verschieden lange Alkylbrücken zu den Diphenylphosphandonoren verfügt<sup>[50,51]</sup>.





**Schema 2.5:** Tripodligand mit drei verschieden langen Alkylbrücken

Dieser Ligand besticht durch eine einfache Synthese mit guten Ausbeuten, bei der keine Racemisierung beobachtet wurde. In der gleichen Arbeit wurde die Reaktivität dieses Liganden dann zusammen mit drei weiteren, bereits literaturbekannten Liganden verglichen<sup>[52,53]</sup>. Als Testreaktion wurde die Ruthenium-katalysierte Cyclopropanierung von Styrol durch Diazoessigester neben der unvermeidbar immer gleichzeitig stattfindenden Dimerisierung der Diazoverbindung untersucht. Grundsätzlich war aber leider bei allen getesteten Ligandsystemen die überwiegende Reaktion genau diese Dimerisierung des Diazoessigesters zum Malein- bzw. Fumarsäurediethylester. Dabei zeigte sich mit (N) die stärkste Bevorzugung des Z-Dimerisierungsprodukts (83%, Z/E = 10 : 0.8) aller untersuchten Liganden, während die Cyclopropanierung nur in geringem Umfang zu beobachten war.

Alle Liganden, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellt wurden, gehören ausschließlich in die Klasse dieser C<sub>1</sub>-symmetrischen Verbindungen. Während aber die hier im Kenntnisstand vorgestellten chiralen Ligandverbindungen anderer Arbeitsgruppen *ausschließlich* über Phosphandonoren verfügen, können die Liganden, welche in dieser Arbeit auf ihre Reaktivität hin untersucht wurden, leicht mit gemischten Phosphan-Cyclopentadien Donorgruppen ausgestattet werden, und so die Vorteile beider Donoreigenschaften in einem einzigen chiralen Ligandgerüst vereint werden.

## 2.2 Cyclopentadienyl- und Indenyl-Übergangsmetallkomplexe

### 2.2.1 Allgemeines

Übergangsmetallkomplexe, die Cyclopentadienylliganden bzw. substituierte Cyclopentadienylliganden tragen, zählen mit zu den am häufigsten verwendeten und deshalb ebenfalls bestuntersuchten Systemen in der metallorganischen Komplexchemie. Als die Geburtsstunde der modernen metallorganischen Komplexchemie wird die Synthese des Ferrocens durch T. J. Kealy und P. L. Pauson<sup>[54]</sup> bzw. S. A. Miller et al.<sup>[55]</sup> im Jahre 1951 und kurz darauf dessen Strukturaufklärung durch E. O. Fischer<sup>[56]</sup>, G. Wilkinson und R. B. Woodward<sup>[57]</sup> angesehen.

Das folgende große Interesse an Cyclopentadien (Cp) und dessen Derivaten als Liganden liegt in der Fähigkeit dieser Verbindungen, Metalle sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen, in Form von Sandwich- und Halbsandwichkomplexen zu stabilisieren. Das ausgesprochen hohe Derivatisierungspotential trägt ebenfalls zu einer sehr weiten Verbreitung dieses Ligandtyps bei.

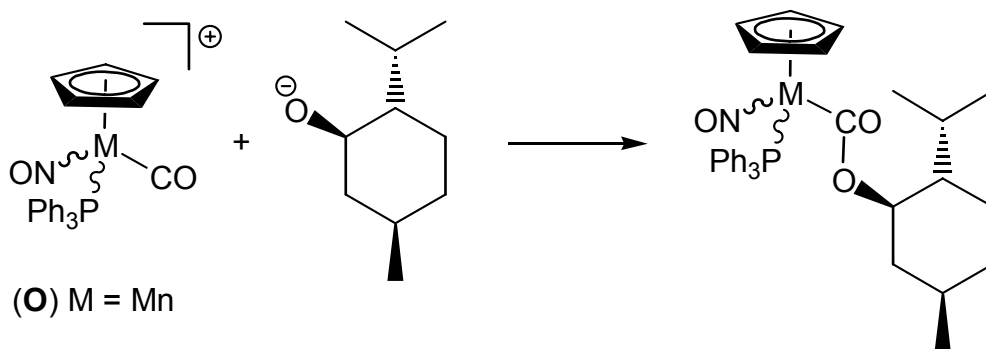
Im Falle des Indenylliganden (Ind) tritt noch eine weitere wichtige Eigenschaft auf, die in der Literatur als „Indenyleffekt“ bekannt ist<sup>[58-60]</sup>. Während einer Reaktion ist es diesem Liganden leicht möglich, die Haptizität von  $\eta^5$  nach  $\eta^3$  zu ändern. Dadurch kann eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden, falls dies z. B. im Katalysezyklus für ein eintretendes Substrat notwendig wird<sup>[61-65]</sup>. Deshalb sind die entsprechenden Indenylkomplexe reaktiver und damit auch instabiler als ihre Cyclopentadienylanaloga. Die traditionelle Interpretation dieses Phänomens, nach welcher der Zugewinn an Aromatizität im Indenylsechsring Triebkraft dieser Haptizitätsänderung ist, wurde durch DFT-Rechnungen von M. J. Calhorda et al. erweitert<sup>[66]</sup>.

Danach erfordert die Faltung beider Ringe (Cyclopentadienyl- bzw. Indenylring) im freien Liganden nahezu identische Energiebeträge (Unterschied  $\leq 1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Der dominierende Effekt liegt in den Bindungsstärken der Cp-Metall und der Ind-M-Bindungen begründet. So ist die  $(\eta^5\text{-Cp})\text{-M}$ -Bindung stärker als die  $(\eta^5\text{-Ind})\text{-M}$ -Bindung, während gleichzeitig die  $(\eta^3\text{-Cp})\text{-M}$ -Bindung schwächer als die  $(\eta^3\text{-Ind})\text{-M}$ -Bindung ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß ist somit im Falle des Indenylsubstituenten kleiner und man erhält eine höhere

Reaktionsgeschwindigkeit, wenn der Haptizitätswechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion stattfindet<sup>[66]</sup>.

### 2.2.2 Chirale pseudotetraedrische Halbsandwichkomplexe

Komplexverbindungen, die neben dem Cyclopentadienylliganden noch drei weitere Liganden tragen, besitzen pseudotetraedrische Struktur. Sind alle Liganden voneinander verschieden, so besitzen diese Verbindungen metallzentrierte Chiralität<sup>[67]</sup> und sollten sich, analog der Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, nach Derivatisierung mit einem chiralen, enantiomerenreinen Auxiliär durch physikalische Methoden in die entsprechenden Diastereomerenpaare auftrennen lassen. Dies gelang erstmals H. Brunner et al. 1969 mit dem Mangankomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$  (**O**) durch Einführung der optisch aktiven Mentholatgruppe<sup>[68]</sup>. Gleiches gelang kurze Zeit später mit dem isoelektronischen Eisenkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})$ , der durch Umsetzung des achiralen Dicarboxylkomplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$  mit Natriummentholat dargestellt wurde.



**Schema: 2.6** Diastereomerenbildung beim chiral racemischen Mangankomplex (**O**)

Weitere Untersuchungen bewiesen die konfigurative Stabilität entsprechender Eisen- und Rheniumkomplexe sowohl in Lösung als auch im Festkörper<sup>[69,70]</sup>. Im Gegensatz dazu sind analoge Mangankomplexe nur im Festkörper dauerhaft konfiguratив stabil, zeigen jedoch in Lösung nach einiger Zeit Racemisierung<sup>[71-73]</sup>. Werden allerdings die konfiguratив stabilen Verbindungen in katalytische Prozesse eingesetzt, kann grundsätzlich Inversion am Metallzentrum stattfinden und damit die Stereoselektivität verschwinden oder zumindest stark eingeschränkt werden. Eine mögliche Lösung

dieses Problems ist die Verknüpfung der Liganddonorfunktionen durch ein rigides Rückgrat, wie dies zum Beispiel in Tripodliganden realisiert werden kann.

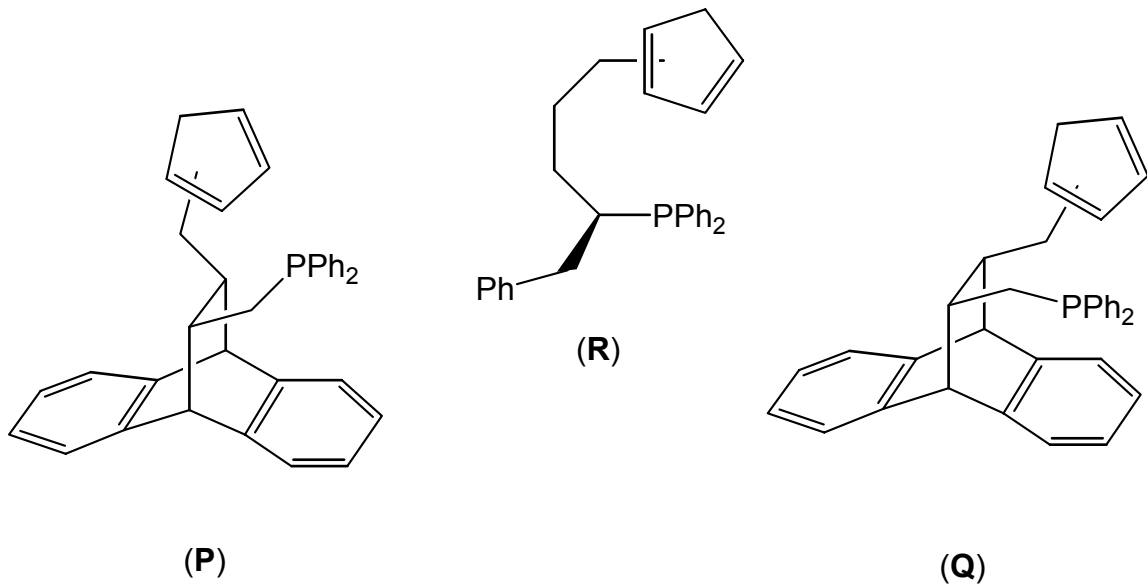
### 2.2.3 Chirale Cyclopentadienyl- und Indenyl-Phosphan Chelatliganden

Eine gute Möglichkeit zur Steuerung der elektronischen Umgebung eines Übergangsmetalls stellt die Kombination von Cyclopentadienylresten mit Phosphandonororen in einem Chelatliganden dar. Dabei kann die Phosphanfunktion auch als intramolekulare Schutzgruppe für eine vakante Koordinationsstelle dienen, da die Reassoziierung eines Donors in verbrückten Systemen durch den Chelateffekt gegenüber monodentaten Liganden wesentlich bevorzugt ist<sup>[74]</sup>.

Trotz der guten Donoreigenschaften der Cyclopentadienyl- und Phosphanfunktionen und der zusätzlichen Unterstützung durch den Chelateffekt gestalten sich Synthesen von Komplexen mit diesen Liganden als schwierig, wenn alle Donorfunktionen an ein und dasselbe Metallzentrum koordiniert sein sollen. Eine mögliche Erklärung ist die Metallocen-Bildung, welche als Nebenreaktion auftritt. Als Folge dieser Reaktion können die im Metallocen nicht koordinierten Phosphanhenkel an weitere Metallzentren koordinieren und so zur Bildung von Polymeren führen, was die Synthese deutlich erschwert.

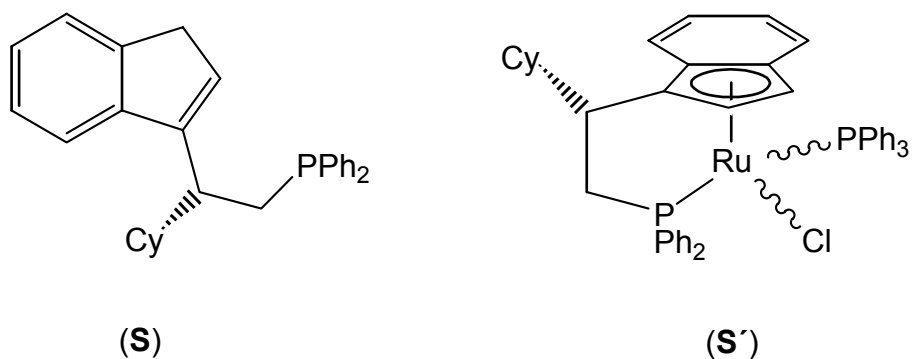
Bei bisher in der Literatur beschriebenen Systemen handelt es sich hauptsächlich um bidentate Liganden, die sich in Art und Länge der Brücke unterscheiden, welche die Donorgruppen verbindet. Von chiralen Chelatliganden, die gleichzeitig Cyclopentadienyl- und Phosphandonororen tragen, wurde allerdings im Rahmen dieser Publikationen bisher nur wenig berichtet. Einige ausgewählte Vertreter dieser Verbindungsklasse werden jetzt hier exemplarisch herausgestellt.

G. Helmchen et al. gelang die Synthese von **(P)** ausgehend von der (11R,12R)-9,10-Dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-dicarbonsäure<sup>[75]</sup>. Dieser Ligandtyp wurde dann von B. M. Trost mit der Darstellung der entsprechenden *cis*-konfigurierten Verbindung **(Q)** erweitert. Gleichzeitig stellte er in der selben Veröffentlichung die Synthese des ebenfalls chiralen Liganden **(R)** vor, der jedoch erst nach einer zehnstufigen Synthesesequenz zugänglich war<sup>[76]</sup>.



**Abb. 2.7:** Chirale Cp-Phosphan-Chelatliganden

Ein chiraler Ligand, der strukturell ähnlich aufgebaut ist wie Ligand **(R)** und die, welche in dieser Arbeit dargestellt und untersucht wurden, ist von der Arbeitsgruppe um R. J. Whitby vor kurzer Zeit publiziert worden<sup>[77]</sup>. Diese Verbindung **(S)** trägt das Chiralitätszentrum ebenfalls im Henkel des Ligandrückgrats und besitzt sowohl einen Phosphan- als auch einen Indenylrest als Donorfunktionen. Die Synthese ist jedoch aufwendiger und die Variationsbreite der Donorgruppierungen bisher sehr eingeschränkt. Nach einer asymmetrischen Sharpless-Dihydroxylierung des Vinylcyclohexans wird das entstandene chirale Diol in zwei Stufen zum Liganden **(S)** umgesetzt.

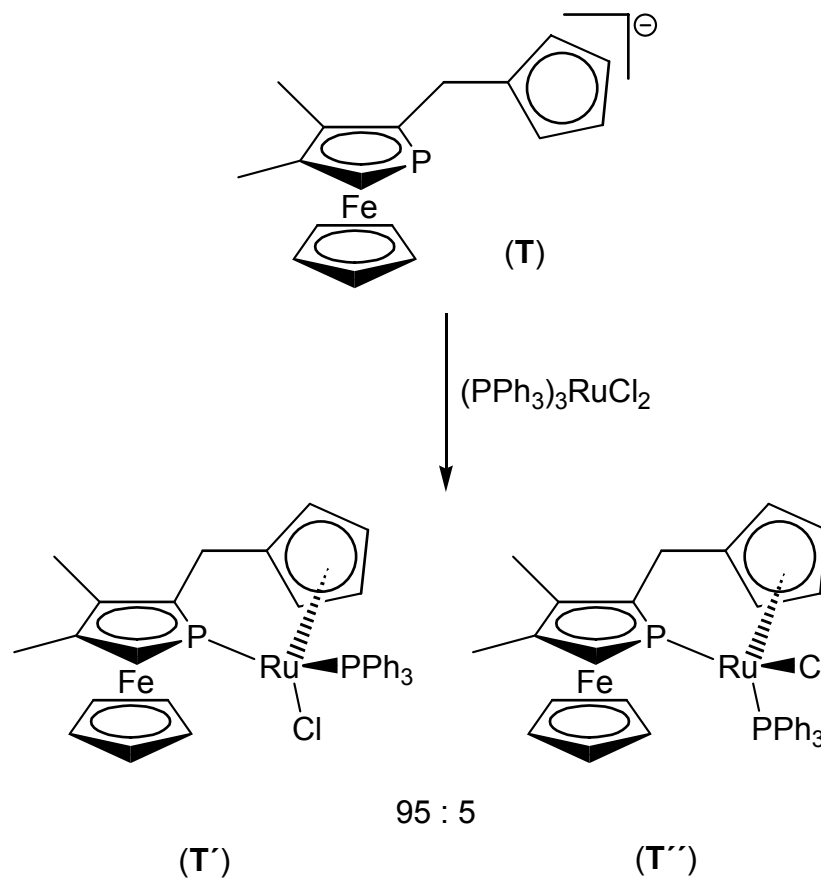


**Abb. 2.8:** Chiraler Chelatligand von R. J. Whitby et al.

Nach Komplexierung an Ruthenium besitzt der entstandene Komplex (**S'**) analog jener Komplexe, welche Teil dieser Arbeit sind, gleichzeitig ligand- und metallzentrierte Chiralität. Es wurde ein Gemisch aller, in solchen pseudotetraedrischen Komplexen denkbaren, Diastereomeren erhalten. Diese Komplexverbindung wird von R. J. Whitby et al. in der asymmetrischen Katalyse getestet, jedoch sind bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Ergebnisse literaturbekannt.

### 2.2.4 Diastereodifferenzierung bei Komplexierungsreaktionen mit chiralen Liganden

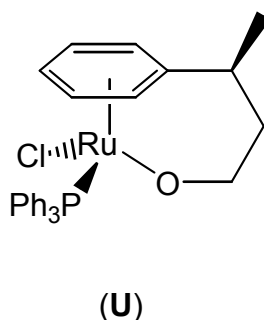
Eine spontane Diastereoselektivität nach der Komplexierung ihres Liganden (**T**) an das Rutheniumedukt  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  konnte von der Arbeitsgruppe um C. Ganter beobachtet werden<sup>[78]</sup>. Sie erhielten ein Diastereomergemisch von 95 : 5, was einem Diastereomerenüberschuß von 90% de entspricht.



**Schema 2.7:** Spontane Diastereodiskriminierung während der Komplexierung

Der Grund für diesen zunächst unverständlich hohen Wert der Diastereodiskriminierung ist in der bevorzugten Bildung jenes Diastereomers zu suchen, welches über die geringere sterische Abstoßung zwischen dem großen Triphenylphosphanrest und dem ebenfalls sterisch anspruchsvollen Phosphaferrocenyldonor verfügt<sup>[78]</sup>.

Das überraschende Auftreten von selektiv nur einem einzigen Diastereomer bei der Komplexierung eines chiralen Henkelliganden an ein Rutheniumzentrum wird von U. Zenneck et al. berichtet<sup>[79]</sup>. Hierbei handelt es sich um einen verhenkelten Arenliganden mit OH-Funktion als Donorgruppierung. Damit paßt dieser (wie auch das folgende Beispiel der chiralen Oxazolinligandverbindung) nicht in das Schema der Cp-Phosphan-Chelatliganden. Da das Phänomen der Diastereodiskriminierung bei Rutheniumkomplexen aber eine wichtige Grundlage der vorliegenden Arbeit ist, werden Verbindungen (**U**) und (**V**) an dieser Stelle beschrieben.

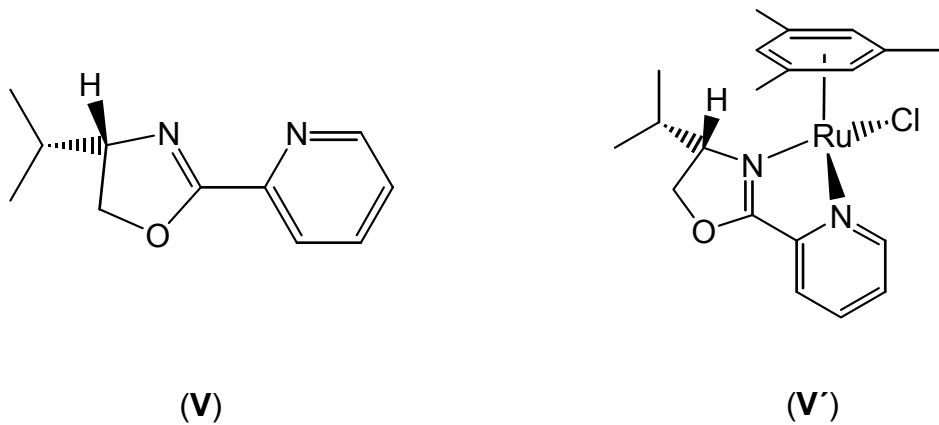


**Abb. 2.9:** *Selektives Auftreten nur eines der beiden möglichen Diastereomere*

Dieser Komplex zeigt Aktivität in der asymmetrischen Transferhydrierung, jedoch bleiben die erzielten Enantiomerenüberschüsse trotz eines isomerenreinen Katalysatorkomplexes gering<sup>[79]</sup>.

Bei der Komplexierung des chiralen Oxazolinliganden (**V**) an  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-mesitylen})]_2$  konnte D. L. Davies ebenfalls eine hohe Diastereoselektivität beobachten<sup>[80]</sup>. Von den zwei möglichen Diastereomeren im resultierenden Komplex (**V'**)  $[\text{RuCl}(\text{L})(\eta^6\text{-mesitylen})]^+$  [mit  $\text{L} = (\text{V})$ ] wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur eines detektiert. Die Konfiguration des Rutheniumzentrums ist in Lösung stabil. Die

Erklärung der Diastereoselektivität liegt laut D. L. Davies in der Minimierung sterischer Wechselwirkungen.



**Abb. 2.10:** Chiraler Oxazolinligand (V)

Auch in der eigenen Arbeitsgruppe konnte bereits einmal solch eine selektive Bildung nur eines Diastereomeren bei der Komplexbildung des chiralen und enantiomerenreinen Inden-Phosphan-Chelatliganden (**12**) an ein Rutheniumzentrum beobachtet werden<sup>[13]</sup>. Dieser Komplex ist eine Grundlage dieser Arbeit und wird im Allgemeinen Teil ausführlich behandelt. Deshalb sei bereits an dieser Stelle auf die Ausführungen dort verwiesen.

Faßt man die Beobachtungen zu den gezeigten spontanen Diastereodiskriminierungen bei Komplexbildungsreaktionen mit chiralen Liganden zusammen, so kann man erkennen, daß in allen Fällen die Minimierung sterischer Abstoßung eine wichtige Grundlage dieses Phänomens darstellt. Möchte man also ein solches Verhalten erzwingen, so gilt dem Feintuning im sterischen Anspruch des gewählten Liganden das Hauptaugenmerk.



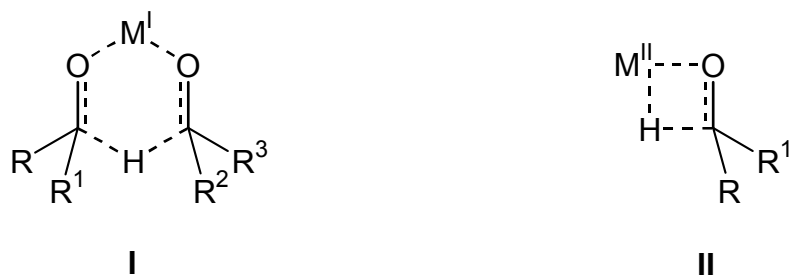
## 2.3 Katalysereaktionen

### 2.3.1 Transferhydrierung

#### 2.3.1.1 Mechanismus

Die Transferhydrierung ist definiert als „Reduktion von Mehrfachbindungen mit der Hilfe eines Wasserstoffspenders in Gegenwart eines Katalysators“<sup>[81]</sup>. Die gängigsten Substrate sind Ketone, es können aber auch andere Mehrfachbindungen reduziert werden. Diese Reaktion ist vergleichbar mit der Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) Reaktion, welche schon lange bekannt ist<sup>[82-84]</sup>. Der Unterschied dieser Transferhydrierung gegenüber der klassischen Hydrierungsreaktion besteht darin, einen Wasserstoffspender (meistens Isopropanol oder Ameisensäure) anstelle des molekularen Wasserstoffs zu verwenden. Die Vorteile neben der leichteren Handhabbarkeit eines solchen Wasserstoffspenders sind die relativ milden Reaktionsbedingungen, unter denen diese Reaktion stattfindet, die guten Ausbeuten und bei asymmetrischer Reaktionsführung auch die oftmals guten Enantioselektivitäten. Darüber hinaus machen die vergleichsweise harmlosen und außerdem sehr billigen Reagenzien diese Reaktion zusätzlich interessant.

Für diese Reaktion werden zwei alternative Mechanismen diskutiert: Der direkte Wasserstofftransfer **I** und die hydridische Route **II**<sup>[85,86]</sup>. Der direkte Transfer **I** ist der Mechanismus, wie er auch für die MPV-Reduktion beobachtet wird. Es ist ein konzertierter Prozeß, der über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft, in dem sowohl der Wasserstoffspender als auch der Empfänger beide an das Katalysatormetall gebunden sind. Dieser Mechanismus wird übereinstimmend für Hauptgruppenmetalle wie  $\text{Al}^{3+}$  diskutiert. Bei Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren ist die hydridische Route **II** der bevorzugte Reaktionsverlauf.

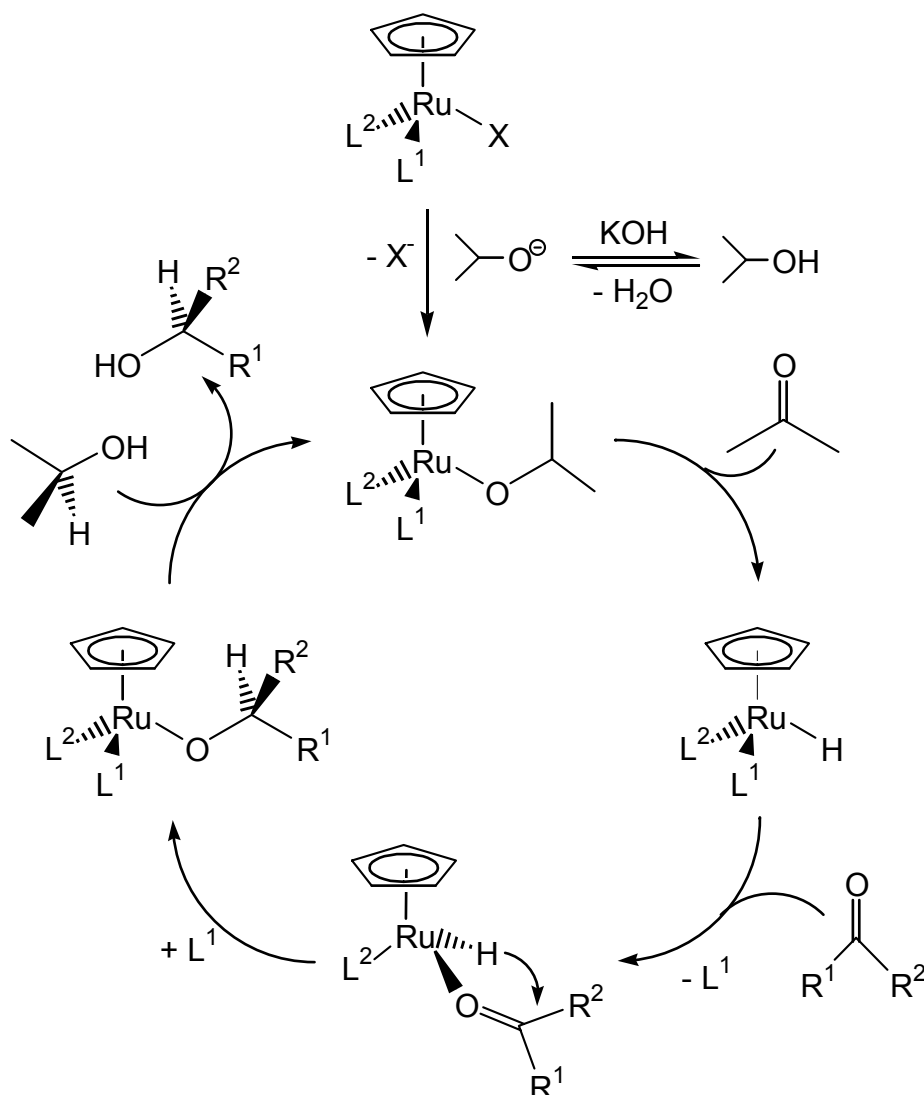


$M^I$  = Hauptgruppenmetalle

$M^{II}$  = Übergangsmetalle

**Abb. 2.11:** Übergangszustände der beiden möglichen Mechanismen

Hierbei tritt während der Reaktion eine Metallhydridspezies auf. Kleine Mengen an Basenzusatz (NaOH oder KOH) beschleunigen die Reaktion mit Isopropanol als  $H_2$ -Spender dramatisch. Der Basenzusatz wird zur Alkoholatbildung benötigt<sup>[87]</sup>. Für die Ruthenium-katalysierte Reaktion über die hydridische Route II wird folgender Katalysezyklus angenommen<sup>[88]</sup>.

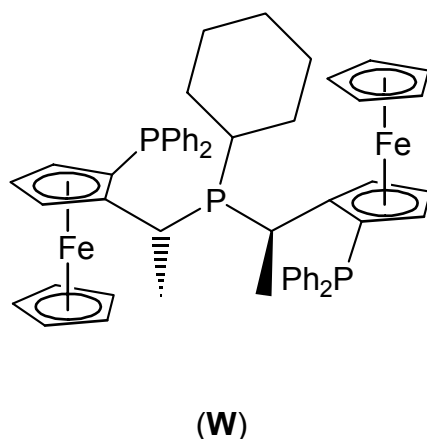


**Schema 2.8:** *Katalysezyklus der Transferhydrierung*

Nach Substitution des Halogenid-Liganden ( $X^-$ , meist  $Cl^-$  oder  $Br^-$ ) gegen das Isopropanolat-Anion folgt  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Ausbildung der hydridischen Komplexspezies. Zum Eintritt des Substrates muß jetzt eine Koordinationsstelle am Metallzentrum geöffnet werden. Dies geschieht unter Verlust eines Platzhalterliganden L wie allgemein in Schema 2.8 gezeigt, oder alternativ durch  $\eta^5$ - $\eta^3$ -„ring-slippage“ eines eventuell vorhandenen Cyclopentadienylliganden. Auf das nun gebundene Substrat kann im folgenden Schritt das Hydridion übertragen werden. Gleichzeitig erfolgt die Rekoordination von L oder des Cp-Liganden. Freisetzung der reduzierten Spezies und Anbindung eines weiteren Isopropanolat-Anions vervollständigen den Katalysezyklus.

### 2.3.1.2 Asymmetrische Transferhydrierung

Mit einem chiralen Katalysatorkomplex kann die Transferhydrierung auch asymmetrisch durchgeführt werden. Am Anfang der Arbeiten über diese „asymmetrische Transferhydrierung“ wurden Ruthenium(II)-, Rhodium(I)- und Iridium(I)-komplexe von chiralen zweizähligen Bisphosphanliganden wie DIOP<sup>[89,91]</sup> oder PROPHOS<sup>[90,91]</sup> untersucht. Die erste Literaturstelle dazu stammt aus dem Jahr 1980, als M. Bianchi et al. den chiralen Clusterkomplex  $[H_4Ru_4(CO)_8(DIOP)_2]$  als Katalysator in dieser Reaktion untersuchte<sup>[89]</sup>. Als Substrat wurde Acetophenon gewählt. Diese Verbindung ist auch heute noch eines der häufigsten Substrate für diesen Reaktionstyp. Grundsätzlich waren sowohl die Ausbeuten als auch die Enantioselektivitäten nur gering. Auch in den folgenden Jahren bewegten sich die von anderen Arbeitsgruppen erzielten Enantiomerenüberschüsse mit Katalysatoren, die Phosphanliganden tragen, trotz gesteigerter Ausbeuten im Bereich von 7-62% ee<sup>[81,92]</sup>. Gute Ergebnisse konnten schließlich 1997 mit Ruthenium(II) in Verbindung mit dem auf Ferrocen basierenden Liganden Pigiphos (**W**) erzielt werden<sup>[93]</sup>. Hier legten 99% Ausbeute und 72% ee die Meßlatte für folgende Arbeiten. Dabei darf jedoch die lange Reaktionsdauer von insgesamt 120h nicht außer acht gelassen werden.



**Abb. 2.12:** „Pigiphos“

Interessanterweise ist der für die asymmetrische Hydrierung von C=C-Bindungen unter H<sub>2</sub>-Atmosphäre in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten oder  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Substraten sehr effiziente Ligand BINAP (**J**) im Falle der Transferhydrierung aromatischer Ketone wenig geeignet. Es werden nur geringe Enantiomerenüberschüsse und kleine

Ausbeuten beobachtet<sup>[92]</sup>. Neueste Arbeiten von P. Chen beschäftigen sich mit dem Verhalten der Komplexverbindung  $\text{trans-[RuCl}_2\{(\text{S})\text{-binap}\}\{(\text{S,S})\text{-dpen}\}}$  (dpen = 1,2-Diphenylethylen-1,2-diamin) gegenüber einfachen Ketonen in 2-Propanol bei Gegenwart einer Base und 10bar  $\text{H}_2$ -Druck. Unter diesen Bedingungen konkurrieren direkte Hydrierung und  $\text{H}_2$ -Transfer miteinander. Diese Reaktionsführung ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: Der Umsatz ist binnen weniger Stunden quantitativ und es werden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99% ee erreicht<sup>[94]</sup>. Die Studie kommt zu dem Ergebnis, daß bei Komplexen dieses Typs  $\text{H}_2$  als Hydridquelle gegenüber 2-Propanol extrem bevorzugt ist und daß gleichzeitig ein Lewis-saurer Cokatalysator (in diesem Fall ein Alkalimetallion) die Reaktionsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen ansteigen läßt.

Die bisherigen Ergebnisse der asymmetrischen Transferhydrierung unter Verwendung von Ligandsystemen mit Phosphandonoren zeigen einen Bedarf an weiteren Forschungsarbeiten, um die Ausbeuten und die asymmetrische Induktion unter milden Reaktionsbedingungen weiter zu steigern. Besonders beim folgenden Vergleich mit dem Verhalten von N-haltigen Ligandsystemen in dieser Reaktion wird dies deutlich.

### 2.3.1.2.1 Exkurs: Transferhydrierung mit chiralen Aminliganden

Die Kombination aus  $[\text{RuCl}_2(\text{mesitylen})]_2$  und dem Diaminliganden (**X**) ergibt bei der Transferhydrierung von Acetophenon eine Ausbeute von 95% bei einem Enantiomerenüberschuß von 97% ee<sup>[95]</sup>.

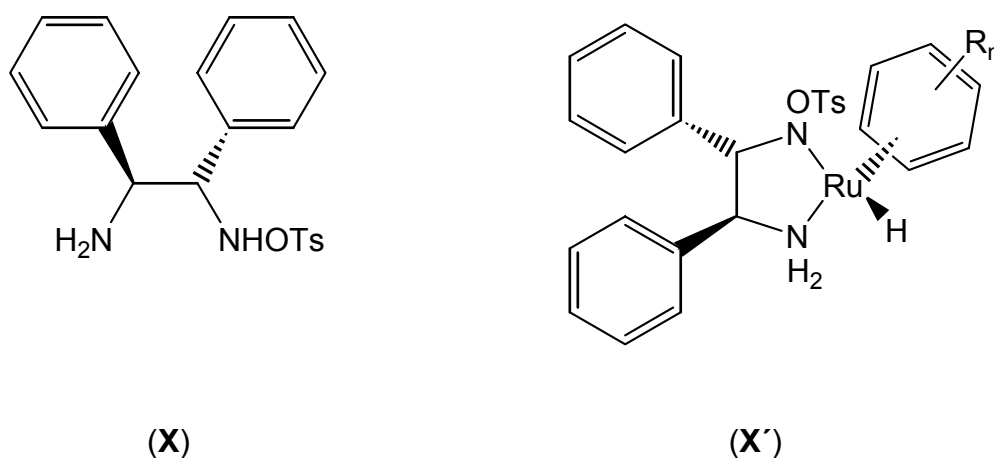
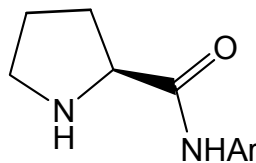


Abb. 2.13: Ligand und reaktive Spezies

Ferner konnte das reaktive Intermediat dieser Reaktion, der Hydridkomplex (**X'**), isoliert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden<sup>[96]</sup>. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen kann mit dieser Metall-Ligand-Kombination zusätzlich eine kinetische Racematspaltung (siehe Abschnitt 2.3.1.3) von racemischen, sekundären Alkoholen mit hohen Enantioselektivitäten von 93% ee für *rac.*-1-Phenylethanol durchgeführt werden<sup>[97]</sup>.

Ebenfalls von sehr hohen Enantioselektivitäten berichtet die Arbeitsgruppe um Y. K. Chung. Als Hydridquelle diente ihnen die Mischung aus Ameisensäure und Triethylamin, welche nicht ganz so verbreitet ist wie Isopropanol. Als Liganden benutzten sie leicht zugängliche Prolinderivate (**Y**).



(**Y**)

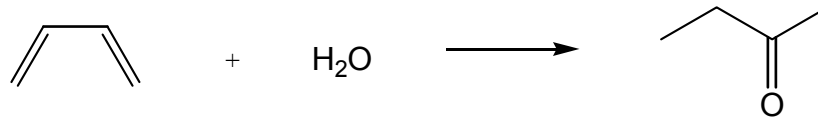
**Abb. 2.14:** Prolinderivate als Liganden in der Transferhydrierung

Die Transferhydrierung von Acetophenon endete bei einer Selektivität von 78% ee, durch Variation des Substrates konnten diese aber noch gesteigert werden (99% ee bei Verwendung von 2-Bromacetophenon)<sup>[98]</sup>. In der Literatur sind noch eine ganze Reihe weiterer Beispiele für diese Reaktion mit Katalysatorkomplexen, die Aminliganden tragen, beschrieben. Wie bereits erwähnt, sind sie allein zahlenmäßig eine größere Gruppe als die der Phosphankomplexe.

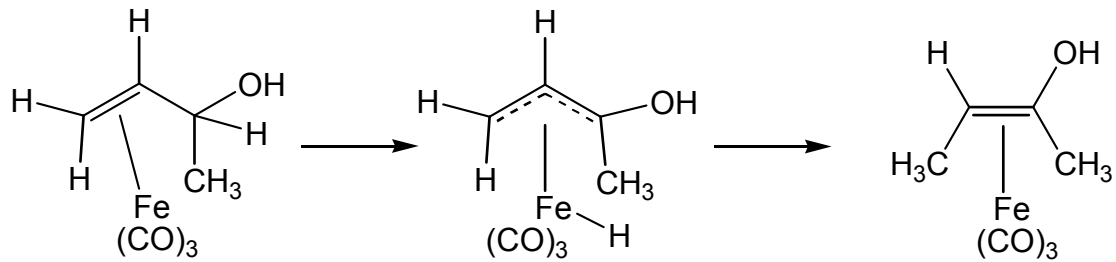
### 2.3.1.3 Kinetische Racematspaltung

Aufgrund der generellen Umkehrbarkeit der Transferhydrierung eröffnet sich für die in dieser Reaktion aktiven Systeme die Möglichkeit, racemische, sekundäre Alkohole einer kinetischen Racematspaltung zu unterziehen. Der allgemeine Reaktionsverlauf dafür ist in Schema 2.9 dargestellt.





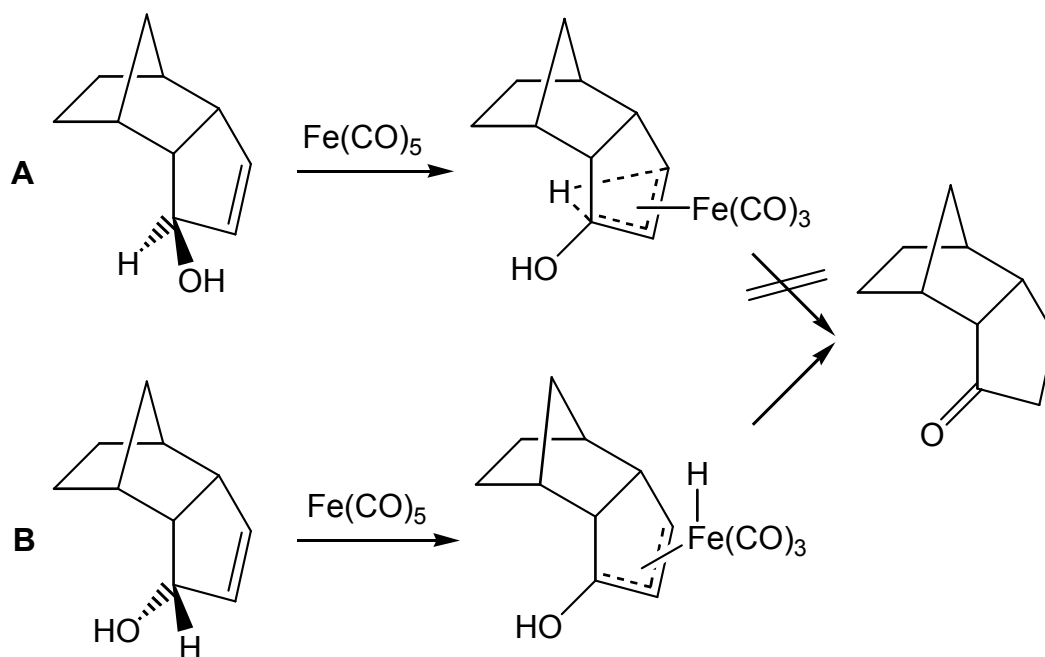
Postulierte Intermediate:



**Schema 2.10:** Erste beobachtete Redoxisomerisierung mit den postulierten Reaktionsintermediaten

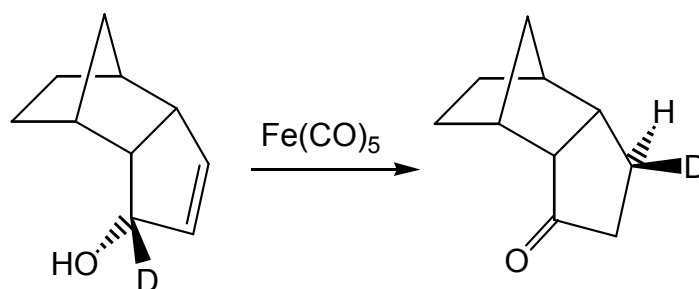
Als Produkt wurde 2-Butanon erhalten. Sie erklärten diese Ergebnisse mit einem Angriff eines Wasser-Moleküls an den Butadienliganden unter Ausbildung eines substituierten Allylalkoholkomplexes. Dieser isomerisiert über eine Eisenhydrid-Zwischenstufe zum koordinierten Enol, welches dann zum 2-Butanon tautomerisiert. Zur Unterstützung dieses Mechanismus erhitzen sie außerdem Allylalkohol mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und erhielten wie erwartet Propionaldehyd als Produkt<sup>[99]</sup>. In den folgenden Jahren konnten Deuterierungsexperimente diesen vorgeschlagenen stufenweisen Reaktionsverlauf gegenüber einem ebenfalls möglichen konzertiertem Mechanismus bestätigen<sup>[100]</sup>. Hierzu haben entscheidend die Arbeiten von F. G. Cowherd und J. L. Rosenberg beigetragen.





**Schema 2.11:** *Stufenweiser Mechanismus vs. konzertierte Hydrid-Übertragung*

Durch geschickte Wahl der Allylalkoholspezies konnte eine konzertierte 1,3-H-Wanderung (Weg **A**) ausgeschlossen werden<sup>[101]</sup>. Route **A** ist nur über eben diesen 1,3-H-Shift gangbar, da der Angriff der Eisencarbonylspezies nur über die sterisch weniger gehinderte Seite des Substrats erfolgen kann. Bei diesem Substrat **A** ist jedoch auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion beobachtet worden. Bei Route **B** steht das H-Atom auf der sterisch weniger gehinderten Seite und wie erwartet kann die Isomerisierung zum tricyclischen Keton über die Hydridzwischenstufe stattfinden. Diese mechanistische Untersuchung wurde sechs Jahre später von J. U. Strauss und P. W. Ford nochmals ausgeweitet und zeigte den definierten stereo- und regiochemischen Verlauf dieser Reaktion auf<sup>[102]</sup>. Der tricyclische Allylalkohol **B** aus der vorangegangenen Studie wurde am allylischen C-Atom deuteriert. Im Produkt befand sich das Deuteriumatom ausschließlich in exo-Stellung, was eine nochmalige Bestätigung der Ergebnisse von F. G. Cowherd und J. L. Rosenberg darstellt. Gleichzeitig konnte dieses Deuterium-Atom ausschließlich in der  $\beta$ -Position des entstandenen Ketons wiedergefunden werden.

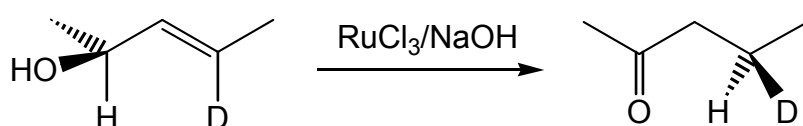


**Schema 2.12:** *Selektive 1,3-Deuterium-Wanderung*

Durch ein Kreuzexperiment mit dieser deuterierten Spezies in Gegenwart von unmarkiertem Cyclohex-2-en-1-ol konnte der intramolekulare Reaktionsverlauf bewiesen werden, da ausschließlich deuteriertes tricyclisches Keton und ebenfalls ausschließlich unmarkiertes Cyclohexanon erhalten wurde.

### 2.3.2.1 Asymmetrische Redoxisomerisierung

Das erste Beispiel einer asymmetrischen Reaktionsführung geht von einem chiralen Allylalkohol mit zusätzlichem prochiralem  $\beta$ -C-Atom aus. In der Reaktion mit einem achiralen Katalysator ( $\text{RuCl}_3/\text{NaOH}$ ) findet ein 1,3-Chiralitätstransfer statt. Das chirale Keton wurde ausgehend vom enantiomerenreinem Edukt mit einem Enantiomerenüberschuß von 22% ee erhalten<sup>[103]</sup>.

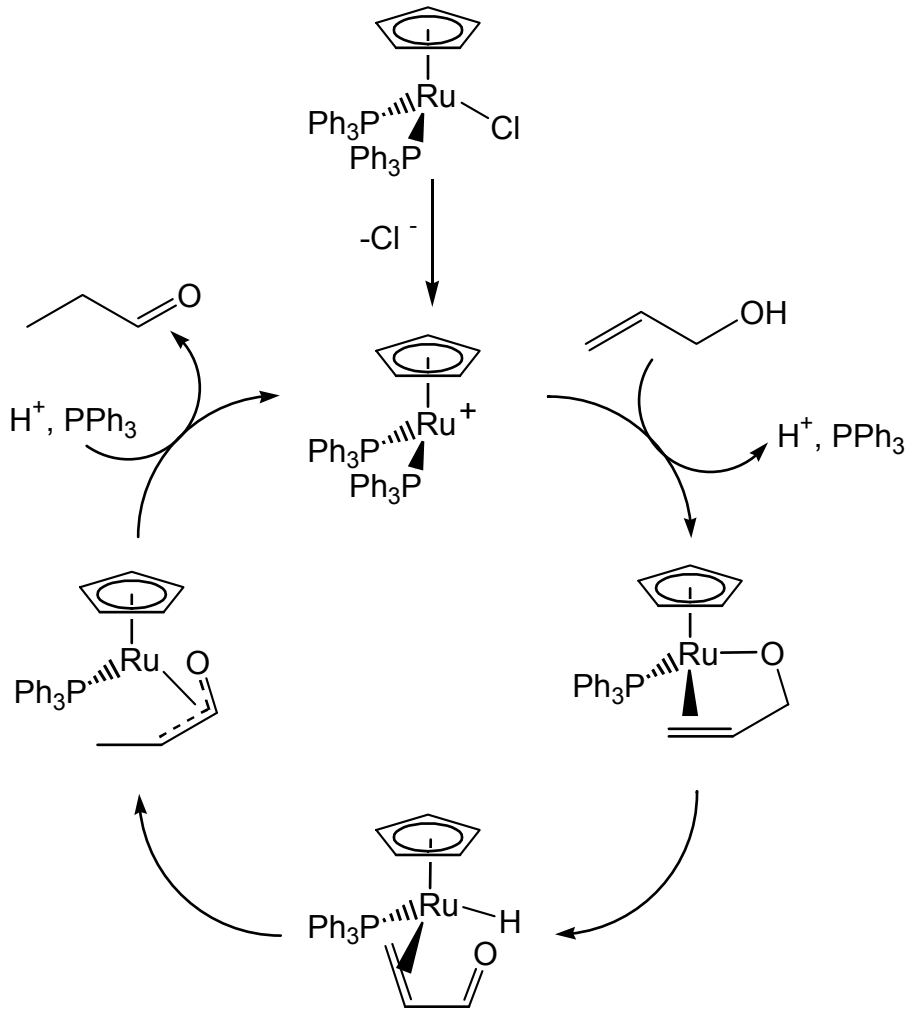


**Schema 2.13:** *Erste asymmetrische Redoxisomerisierung*

Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich dann auf die Isomerisierung prochiraler Substrate, die selbst keine chirale Information tragen und durch einen chiralen Katalysator isomerisiert werden. Da die Gesamtzahl der literaturbekannten Beispiele noch sehr klein ist (verglichen z. B. mit Arbeiten zur Transferhydrierung), werden an dieser Stelle noch verwandte Substrate mit hinzugezogen. Die Redoxisomerisierung kann nämlich ebenfalls mit Allylaminen durchgeführt werden; man erhält dabei die entsprechenden Imine bzw. Enamine. Für eine asymmetrische

Redoxisomerisierung von Allylalkoholen als auch für Allylamine ist z. B. das System  $[\text{Rh}(\text{binap})\text{L}_n]^+$  gleichermaßen gut geeignet. Hiermit wurden hohe Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse von 95-99% ee erreicht<sup>[104]</sup>. Die Reaktion wurde jedoch bisher nur mit wenigen Substraten durchgeführt.

Das ist verwunderlich, wenn man bedenkt, daß katalytische Reaktionen dieser Art aufgrund ihrer maximalen Atomökonomie z. B. bei der Isomerisierung von Terpenalkoholen wie Geraniol und verwandten Verbindungen von industriellem Interesse sein könnten<sup>[105-107]</sup>. Eines der Probleme ist wohl, daß die bisher verwendeten Katalysatoren weitere funktionelle Gruppen im Substratmolekül nur schlecht tolerierten und nicht zwischen allylischen- und isolierten olefinischen C=C-Doppelbindungen differenzieren konnten. Um dieses Phänomen weiter zu ergründen, untersuchte B. M. Trost den Komplex  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$  bezüglich katalytischer Aktivität in dieser Reaktion. Er konnte moderate bis gute Ausbeuten mit einer breiten Palette an Substraten erhalten. Isolierte Doppelbindungen oder gesättigte Alkohole reagierten nicht. Desweiteren zeigte sich, daß die Substrate aber sterisch nicht zu stark gehindert sein durften, da sonst nur mäßige Ausbeuten erhalten wurden<sup>[108,109]</sup>.



**Schema 2.14:** *Katalysezyklus der Redoxisomerisierung*

Der von B. M. Trost vorgeschlagene Katalysezyklus wird in der Fachliteratur übereinstimmend akzeptiert<sup>[108]</sup>. Im ersten Schritt verliert der Vorläuferkomplex  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}$  seinen Halogenidliganden und öffnet damit eine freie Koordinationsstelle, an die das Allylalkoxid koordinieren kann. Es wirkt als Chelatligand, denn unter Austritt eines Triphenylphosphanliganden koordiniert die allylische Doppelbindung ebenfalls an das Zentralmetall. Es folgt eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Ausbildung einer Rutheniumhydridspezies. Das Substrat bleibt dabei über die Doppelbindung am Metallzentrum gebunden. Anschließend wird das Hydridion zurück auf das Substrat übertragen und nach erfolgter Protonierung wird die gesättigte Carbonylverbindung freigesetzt.

Der Katalysezyklus macht deutlich, warum Alkene und konjugierte Diene in vielen Fällen als Katalysatorgifte wirken können. Während der Reaktion werden Zwischenstufen mit side-on gebundenen Alkenspezies postuliert. Weitere im 33

Substratmolekül vorhandene Doppelbindungen können hier natürlich ebenfalls anbinden und den aktiven Komplex hemmen<sup>[110]</sup>. Dies ist ein Grund, warum z. B. Geraniol nur sehr schlecht isomerisiert wird. Ferner tritt als Nebenreaktion in den Fällen, in denen Aldehyde als Produkte entstehen, oftmals Decarbonylierung derselben ein. Der entstandene Carbonylkomplex ist inaktiv und steht für die weitere Reaktion nicht mehr zur Verfügung<sup>[111,112]</sup>. Damit besteht vor einer breiteren Anwendung dieser Reaktion noch Forschungsbedarf.

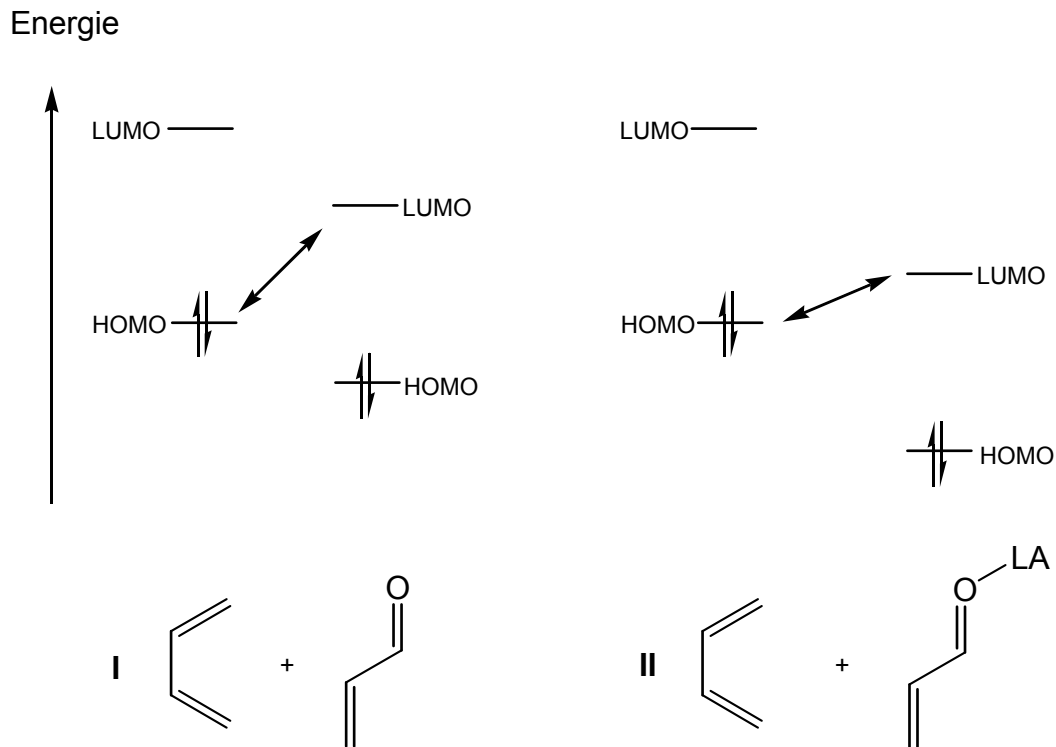
### 2.3.3 Lewis-Säure katalysierte Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion ist aus dem Synthesenspektrum der präparativen Chemie nicht mehr wegzudenken. Dies ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß während der Reaktion bis zu vier Stereozentren gleichzeitig aufgebaut werden können. In Verbindung mit der Vielfalt an möglichen Reaktanden und der Tatsache, daß diese Reaktion in den meisten Fällen mit vorhersagbarer Regio- und Stereoselektivität abläuft, macht dieses die Diels-Alder-Reaktion zu einem mächtigen Werkzeug für den präparativ arbeitenden Chemiker<sup>[113]</sup>.

Während der Wechsel eines unpolaren gegen ein polares Lösungsmittel die Reaktion kaum beeinflußt, üben Lewis-Säuren einen starken katalytischen Einfluß aus. Dabei wird nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, sondern in vielen Fällen die Regio- und Stereoselektivität ebenfalls verbessert<sup>[113]</sup>. Dieses Phänomen soll anhand der  $\text{AlCl}_3$ -katalysierten Reaktion zwischen Cyclopentadien und Acrolein im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

#### 2.3.3.1 Beispiel: Acrolein mit Cyclopentadien katalysiert durch $\text{AlCl}_3$

In der unkatalysierten Cycloaddition erfolgt eine Orbitalwechselwirkung zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils. Je kleiner die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen ist, desto größer sollte die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Koordiniert eine Lewis-Säure (LA) an den Carbonylsauerstoff des Dienophils Acrolein, wird die Energie seines LUMO abgesenkt. Damit wird die Energielücke zum HOMO des Butadiens verkleinert und die Reaktionsgeschwindigkeit deshalb erhöht. Schema 2.15 verdeutlicht diesen Zusammenhang.



**Schema 2.15:** *Katalysierte (II) und unkatalysierte (I) Diels-Alder-Reaktion von Acrolein mit Cyclopentadien*

Gleichzeitig führt eine erhöhte Polarisierung im LUMO der C=C-Doppelbindung des Dienophils zur Vergrößerung der Regioselektivität bei gleichzeitig vergrößertem LUMO-Koeffizienten des Carbonylkohlenstoffatoms, welcher eine stärkere sekundäre Orbitalwechselwirkung als im unkatalysierten Fall zuläßt<sup>[113]</sup>.

Die Verwendung einer Lewis-Säure als Katalysator für diese Reaktion eröffnet weitere Möglichkeiten, um Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu nehmen. Eine vorhandene chirale Information kann während der Reaktion vom Katalysator auf die Substrate übertragen werden. Diese asymmetrische Reaktionsführung ist Gegenstand vielfältiger Untersuchungen. Der alternative Weg, bereits chirale Diene oder Dienophile in die Diels-Alder-Reaktion einzusetzen und so zu einer asymmetrischen Synthese zu gelangen, wurde bereits vor längerer Zeit intensiv untersucht und soll deshalb hier nicht weiter behandelt werden. Für weiterführende Literatur dazu sei auf einige Reviewartikel verwiesen<sup>[114-117]</sup>.



Erklärung liegt in einer weitreichenden Assoziation der katalytisch aktiven Spezies beim Fehlen eines polaren Lösungsmittels wie THF oder Acetonitril und der damit verbundenen Abschirmung der für die Selektivität wichtigen Seite des Katalysators<sup>[119]</sup>.

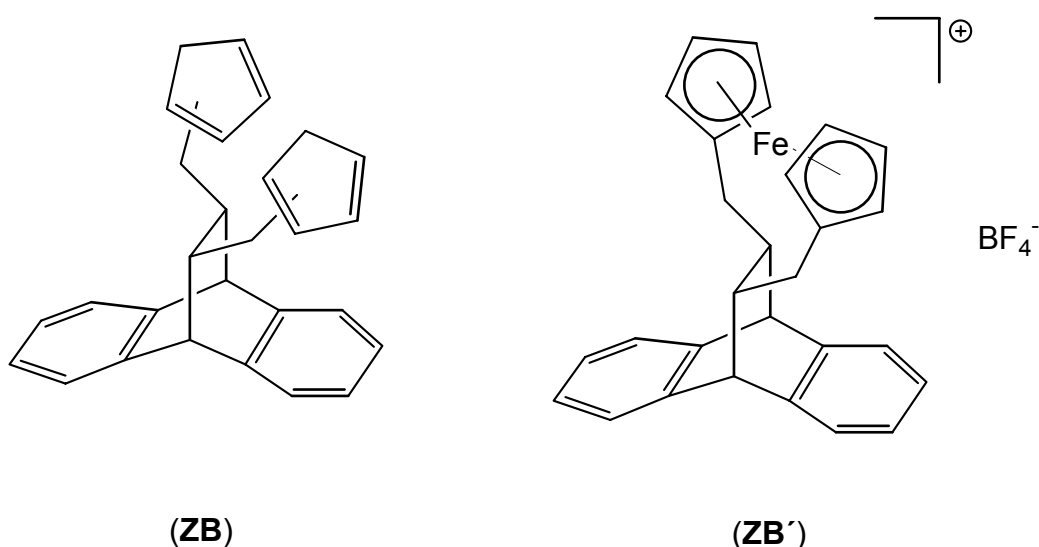
### 2.3.3.3 Übergangsmetall-Lewis-Säuren in der Diels-Alder-Reaktion

Bei Diels-Alder-Reaktionen, welche von Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren katalysiert werden, treten häufig Nebenreaktionen wie Isomerisierungen und Oligo- bzw. Polymerisationen auf. Gleichzeitig sind die Katalysatorbeladungen, wie in Abschnitt 2.3.3.2 beschrieben, nicht selten bis zu 20mol % hoch<sup>[120,121]</sup>. Durch den Einsatz von milden Übergangsmetall-Lewis-Säuren können diese Nebenreaktionen sehr effizient unterdrückt werden, während der Katalysatoranteil oftmals bis auf 1mol % oder weniger reduziert werden kann<sup>[122]</sup>. In der Reaktionslösung sind dabei aufgrund von Assoziationsphänomenen oftmals nur geringe Prozentsätze des eingesetzten Komplexes direkt an der Katalysereaktion beteiligt<sup>[123]</sup>. Die Reaktionsdurchführung in polaren Lösungsmitteln verbessert deshalb generell das Ergebnis und die Verwendung von schlecht koordinierenden Gegenionen wie  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{SbF}_6^-$  verhindert eine Blockade der Koordinationsstelle am Metallzentrum durch ein eventuell gebundenes Gegenion und führt ebenfalls zu einer Steigerung der Aktivität<sup>[124]</sup>. Den Reaktionsverlauf stellt man sich hier, wie auch bei den Hauptgruppenelement-Lewis-Säuren, so vor, daß zunächst eine Koordination des Heterodiens (wie z. B. Acrolein, Methacrolein, o. ä.) über den Carbonylsauerstoff in einer s-trans Anordnung an die freie Koordinationsstelle des Lewis-sauren Metallzentrums stattfindet. Zwei Arbeitsgruppen ist es kürzlich gelungen, ein so am Rutheniumzentrum koordiniertes Methacrolein röntgenstrukturanalytisch zu charakterisieren<sup>[125,126]</sup>. Das koordinierte Dienophil wird anschließend von der Dienkomponente angegriffen. In diesem Schritt findet auch die Stereodifferenzierung statt, da aus der Ligandgeometrie Einschränkungen für den Angriff des Diens folgen. Nach Freisetzung des Produktes steht die Lewis-Säure für das nächste Substratmolekül zur Verfügung.

Abgesehen von den Beispielen für Titan-<sup>[127]</sup> und Kupferkomplexe<sup>[128,129]</sup> ist bis zum Jahre 1994 nur über vier chirale Übergangsmetallkatalysatoren für die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion berichtet worden<sup>[130]</sup>. In Analogie zum



gemischten Cp-Phosphanliganden (**P**) (siehe Abschnitt 2.2.2) stellte 1993 G. Helmchen den entsprechenden chiralen Bis-cyclopentadienyl-liganden (**ZB**) vor<sup>[131]</sup>. Der Eisen(III)-Komplex (**ZB'**) dieses Liganden ist aus dem entsprechenden Eisen(II)-Derivat durch Oxidation mit NOBF<sub>4</sub> zugänglich. Er katalysierte die Reaktion zwischen Methacrolein und Cyclopentadien mit hoher Diastereoselektivität. Es konnte ein *exo/endo*-Verhältnis von 99 : 1 detektiert werden. Die Enantioselektivität blieb mit 10% ee jedoch moderat.

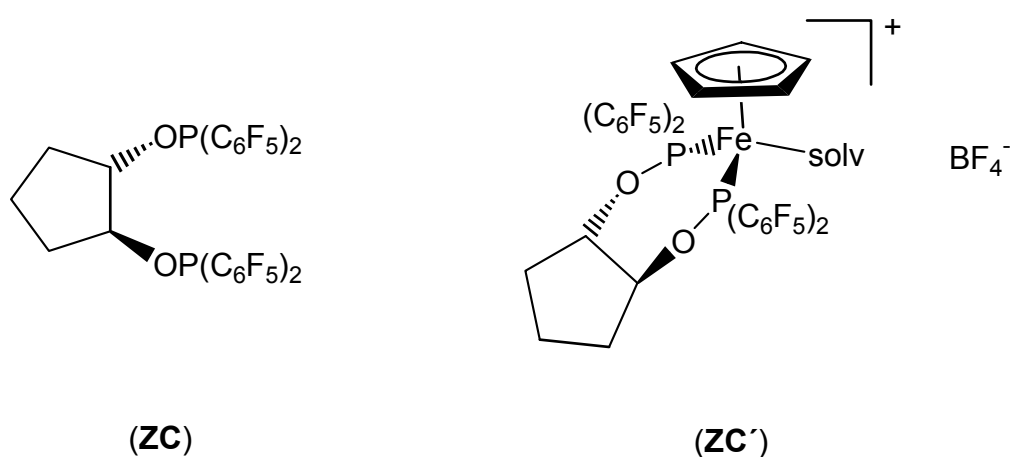


**Abb. 2.16:** Ligand (**ZB**) und der entsprechende katalytisch aktive Eisen(III)komplex

Das erste Beispiel für eine chirale Eisen(II)-Lewis-Säure, welche die Diels-Alder-Reaktion von Acrolein, Methacrolein und einigen weiteren verwandten Heterodienen mit Cyclopentadien in sehr hohen Enantioselektivitäten katalysiert, ist von E. P. Kündig et al. beschrieben worden<sup>[130]</sup>. Grundlage dieser Arbeiten waren die Untersuchungen von W. H. Hersh et al. am System [CpFe(CO)<sub>2</sub>(thf)]BF<sub>4</sub>. Sie konnten zeigen, daß die Reaktion zwischen Acrolein und Cyclopentadien durch Anwesenheit dieses Fe(II)-Komplexes beschleunigt wurde<sup>[120,132]</sup>. Die Lewis-Acidität des d<sup>6</sup>-Eisenzentrums kommt durch die positive Gesamtladung und die Gegenwart zweier CO-Akzeptorliganden zustande. Durch den Donorliganden Cp ist sie aber wieder vermindert, so daß im Resultat dieser Komplex eine nur schwache Lewis-Säure darstellt.

Der direkte Weg für die Arbeitsgruppe um E. P. Kündig, diesen Komplex chiral zu gestalten, bestand darin, einen oder beide Carbonylliganden durch einen chiralen

Liganden zu ersetzen. Dieser Ligand mußte gleichzeitig in seinen elektronischen Eigenschaften dem CO gleichen, um eine ähnliche Lewis-Acidität des Fe(II)-Zentrums zu erhalten. Die Arbeitsgruppe von M. M. Hossain konnte nämlich zeigen, daß durch den Ersatz der beiden CO-Liganden gegen PPh<sub>3</sub> die Lewis-Acidität und damit die katalytische Aktivität des Komplexes fast vollständig aufgehoben wird<sup>[133,134]</sup>. Da der von E. P. Kündig kurz zuvor vorgestellte Ligand „Cyclop-F“ (**ZC**) durch die elektronenarmen Arylsubstituenten ähnliche elektronische Eigenschaften wie das Kohlenmonoxid besitzt<sup>[135]</sup>, wurde die katalytische Aktivität des entsprechenden Eisen(II)-Komplexes (**ZC'**) mit diesem Liganden geprüft.

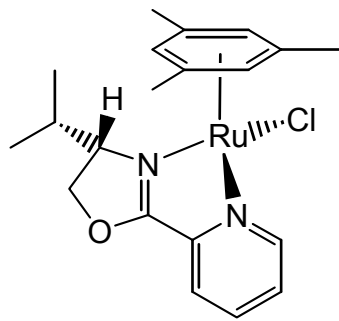


**Abb. 2.17:** „Cyclop-F“ („Cyclop-F“ = 1,2-Bis-(pentafluorophenyl)phosphanoyloxy-cyclopentan)

In der Reaktion zwischen Methacrolein und Cyclopentadien wurden Enantiomerenüberschüsse von 90% ee erreicht. Crotonaldehyd konnte nicht zur Reaktion gebracht werden. Ein weiteres Problem besteht in der mangelnden Temperaturstabilität der Komplexverbindung: Erwärmen auf Temperaturen über -20°C führt zu dessen Zersetzung.

Der diastereomerenreine Oxazolin-Ruthenium-Arenkomplex (**V'**) von D. L. Davies, welcher bereits weiter oben im Abschnitt 2.2.4 vorgestellt wurde, ist nach Dehalogenierung mit Ag(I) ebenfalls eine chirale Lewis-Säure und katalysiert die Reaktion von Methacrolein mit Cyclopentadien<sup>[80]</sup>. Es wurde mit einer Katalysatorkonzentration von nur 0.5mol % gearbeitet. Unter diesen Bedingungen

konnten gute Enantiomerenüberschüsse von 70% ee im exo-Produkt erhalten werden.

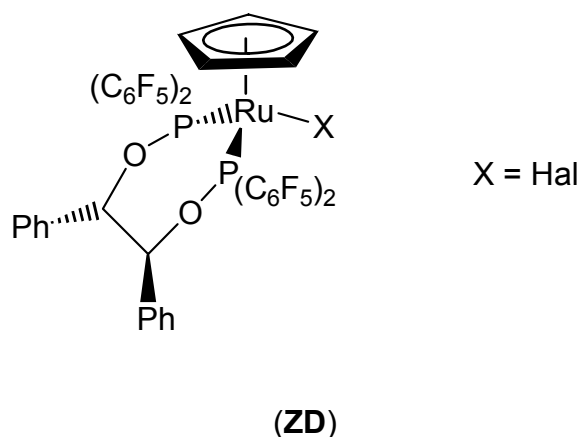


(V)

**Abb. 2.18:** Chiraler Aren-Ruthenium-Komplex mit Oxazolinligand

Die Steigerung der Katalysatorkonzentration auf 5mol % wie auch ein Absenken der Reaktionstemperatur von Raumtemperatur auf 0°C hatten weder einen Einfluß auf das exo/endo-Verhältnis, noch auf die Enantioselektivität der Katalysereaktion<sup>[80]</sup>.

Seine Strategie der Benutzung von perfluorierten Arylresten am Ligand-Phosphandonor zur Steuerung der Lewis-Acidität von Eisen(II) als Zentralmetall<sup>[130,136]</sup> konnte E. P. Kündig et al. auch auf das höhere Homologe Ruthenium ausweiten<sup>[126]</sup>. Mit Komplex (**ZD**) erzielte er nach Dehalogenierung durch AgSbF<sub>6</sub> in der Standardtestreaktion Methacrolein/Cp Enantiomerenüberschüsse von 92% ee. Der Vorteil der Rutheniumverbindung gegenüber den Eisenspezies ist ihre Stabilität bei Raumtemperatur.



**Abb. 2.19:** Zu (ZC) analoger Rutheniumkomplex (ZD) von E. P. Küding

Eine Würdigung aller Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Diels-Alder-Katalyse würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für eine umfangreiche Auflistung weiterer Arbeiten zu diesem Thema sei deshalb an dieser Stelle auf einige Übersichtsartikel verwiesen<sup>[137-141]</sup>.

## 3 Allgemeiner Teil

### 3.1 Vorbemerkungen

Um eine mögliche Anwendung eines Katalysatorsystems über den Labormaßstab hinaus attraktiv zu gestalten, ist bereits eine effiziente Ligandsynthese unabdingbar. Gerade in der asymmetrischen Katalyse ergeben sich gegenüber nicht-chiraler Reaktionsführung noch zusätzliche limitierende Faktoren, welche sich unter anderem negativ auf die Ausbeute an Ligandmaterial auswirken können. Notwendige Racemattrennungen neben vielstufigen Syntheserouten bei gleichzeitigem Auftreten von unerwünschten Nebenprodukten lassen so manche hoffnungsvolle Ligandklasse für große Ansatzmengen unwirtschaftlich werden.

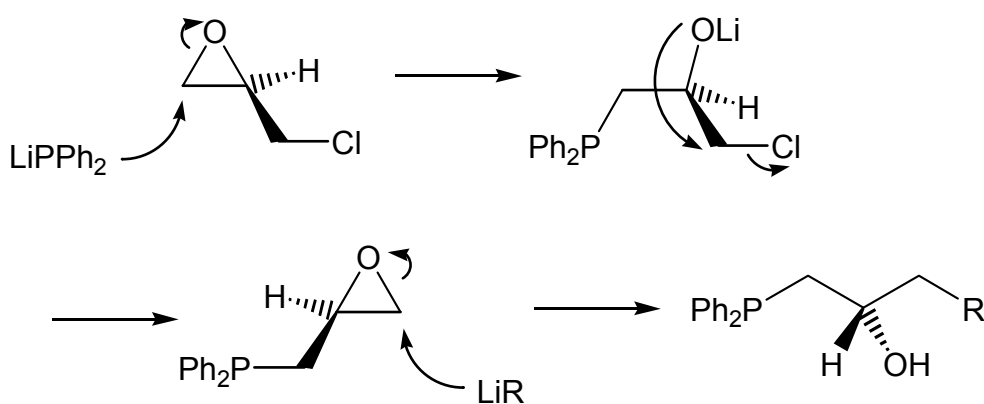
Wie bereits in Abschnitt 2.1.2.3 erwähnt, ist eine mögliche Abhilfe dieser Problematik die Synthese nach dem „ex-chiral-pool“-Konzept, also die Nutzung chiraler, enantiomerenreiner Naturstoffe zum Aufbau chiraler Liganden. Ein weiterer Vorteil ist die oftmals relativ preiswerte Verfügbarkeit dieser Substanzen. Viele Liganden leiten sich deshalb nicht umsonst von der Weinsäure ab, daher sei als Beispiel nochmals auf den bereits im Kenntnisstand erwähnten Liganden DIOP verwiesen<sup>[25,26]</sup>.

Kleine chirale Fragmente bieten den Vorteil, daß durch das Edukt nur die notwendige chirale Information bereitgestellt wird und weitere Strukturmerkmale in den folgenden Syntheseschritten gezielt eingeführt werden können. Epoxide sind als reaktive Moleküle häufig verwendete Synthesebausteine in der organischen Chemie. Da die Öffnung von Epoxiden stereoselektiv durchführbar ist, wurde erstmals 1988 von H. Brunner berichtet<sup>[220]</sup>. Für die Synthese von Phosphanliganden wurden sie in der Vergangenheit allerdings nur in seltenen Fällen eingesetzt, bis vor einigen Jahren in der eigenen Arbeitsgruppe die Synthese von chiralen, mehrzähligen Phosphanliganden ausgehend von Epichlorhydrin begann.

#### 3.1.1 Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe

Setzt man Epichlorhydrin bei  $-70^{\circ}\text{C}$  mit einem Äquivalent Lithiumphosphid um, so erfolgt der nukleophile Angriff auf den Epoxidring selektiv am niedriger substituierten Ringkohlenstoffatom. Das dabei entstehende Lithiumalkoholat konnte nach Hydrolyse zum entsprechenden Alkohol isoliert und charakterisiert werden<sup>[8-10]</sup>. Läßt

man die Lithiumalkoxid-Lösung allerdings auf Raumtemperatur auftauen, so erfolgt erneuter Ringschluß zum entsprechenden Epoxid durch intramolekularen nukleophilen Angriff der Alkoholat-Funktion unter Freisetzung von Lithiumchlorid. Die Existenz dieses Epoxids konnte durch spektroskopische Untersuchungen belegt werden. Diese Verbindung ist aber sehr instabil und zersetzt sich bei dem Versuch sie zu isolieren unter Bildung von Oligo- und Polymeren<sup>[8-10]</sup>. Setzt man das erhaltene phosphansubstituierte Epoxid aber in situ mit einem weiteren Nukleophil um, so erfolgt wiederum ein Angriff am niedriger substituierten Ringkohlenstoffatom. Nach Hydrolyse erhält man die entsprechenden 1,3-disubstituierten 2-Propanole.



$\text{R} = \text{P}(\text{Alkyl})_2, \text{P}(\text{Aryl})_2, \text{Cp}, \text{Inden}, \text{Fluoren}$

**Schema 3.1:** *Chirale 1,3-disubstituierte 2-Propanole ausgehend von Epichlorhydrin*

Wird das Epichlorhydrin enantiomerenrein eingesetzt, ist während dieser Reaktionssequenz keine Racemisierung zu beobachten. Einzig auf die Reihenfolge der Nukleophile ist zu achten. Falls ein Cyclopentadienylrest oder ein dem Cyclopentadien verwandter Substituent eingeführt werden soll, muß dieser zwingend an zweiter Stelle plaziert werden. Sonst würde im ersten Schritt eine funktionelle Gruppe mit aciden Proton entstehen, welche im weiteren Schritt unter den basischen Reaktionsbedingungen zu intramolekularen Ringschlüssen führen würde. Die so entstehenden Spiroverbindungen konnten von J. Vogelgesang isoliert und charakterisiert werden<sup>[13-15]</sup>. Somit ist es also nicht möglich, ausgehend von einem Enantiomer des Epichlorhydrins beide Konfigurationen im Produkt durch sinnrichtige Reihenfolge der Nukleophile darzustellen. Hier wird die absolute Konfiguration des Produkts ausschließlich durch die Wahl des Edukt-Enantiomers festgelegt.

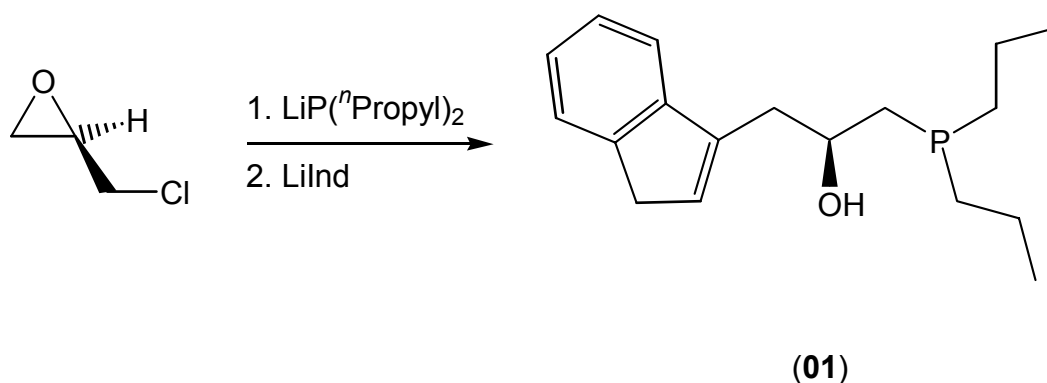
Die nach dieser Synthesesequenz im Molekül vorhandene OH-Gruppe bietet viele Möglichkeiten zur weiteren Funktionalisierung. Sie kann unverändert beibehalten werden, oder besser, zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen bei folgenden Komplexierungen zum Beispiel als Silylether geschützt werden oder zur Generierung von Tripodliganden mit  $R_2PCl$  weiter funktionalisiert werden.

## 3.2 Synthese chiraler, bi- und tridentater Indenylphosphanliganden

### 3.2.1 Synthese der Hydroxy-Ligandvorläuferverbindungen

#### 3.2.1.1 Indenyl-dialkylphosphanyl-Ligandvorläufer (01)

Ausgehend von enantiomerenreinem Epichlorhydrin wird nach der allgemeinen Synthesesequenz in der ersten Stufe das Lithium-di-<sup>n</sup>propylphosphan bei -70°C zugesetzt. Der Reaktionsverlauf kann am sofortigen Verschwinden der roten Farbe der Phosphidlösung visuell gut verfolgt werden. Nach beendeter Zugabe verbleibt oftmals noch eine schwache, gelbrote Färbung zurück, welche aber nach 30min Rühren bei -70°C ebenfalls verschwindet. Danach kann auf Raumtemperatur erwärmt und das Lithiumindenid zur Einführung des Indenylrestes zugesetzt werden. Nach weiteren 12h Rühren bei Raumtemperatur und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man die Verbindung **(01)** als farbloses, zähes Öl.



**Schema 3.2:** Darstellung von **(01)**

Die Konstitution von Verbindung **(01)** wird durch die korrekten NMR-Spektren, Elementaranalysen und Massenspektren bewiesen.

Das Signal des Phosphoratoms an der Di-<sup>n</sup>propylphosphangruppe erscheint als Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta = -38.0$  gegenüber Phosphorsäure als externem Standard.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Resonanzen der <sup>n</sup>Propylreste als drei breite Signalhaufen in einem Bereich von  $\delta = 1.10$  bis 1.81 zu erkennen, welche nicht



weiter aufgelöst werden können. Das Proton an der OH-Gruppe erscheint als breites Singulett bei  $\delta = 2.25$  während die Methylengruppe am Di- $n$ propylphosphanylrest, die Methylenprotonen in Nachbarstellung zum Indenylrest, und die Methingruppierung jeweils ein bei einer Meßfrequenz von 200MHz noch nicht vollständig aufgelöstes Multiplett ergeben ( $\delta = 2.93, 3.06$  und  $4.21$  in obiger Reihenfolge). Sowohl für die Methylengruppe im Fünfring des Indenylrestes bei  $\delta = 3.49$  als auch für das benachbarte olefinische Proton bei  $\delta = 6.45$  erhält man je ein Singulett im Spektrum. Der Bereich der aromatischen Protonen von  $\delta = 6.97$  bis  $\delta = 7.58$  vervollständigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung (**01**).

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erhält man bei  $\delta = 16.5$  das Signal der Methylgruppe der beiden  $n$ Propylreste durch die Kopplung zum Phosphoratom mit  $^3J_{\text{CP}} = 11.0\text{Hz}$  zum Dublett aufgespalten. Ebenfalls zum Dublett aufgespalten erscheinen die Resonanzen der beiden diastereotopen Methylengruppen des  $n$ Propylrestes als doppelter Signalsatz ( $\delta = 19.8/19.9$  und  $^2J_{\text{CP}} = 12.9\text{Hz}$ ,  $\delta = 30.7/30.8$  und  $^1J_{\text{CP}} = 14.7\text{Hz}$ ). Eine weitere Dublett-Resonanz wird vom Methylenkohlenstoff in Nachbarschaft zum Phosphanrest erzeugt. Dabei beträgt die Verschiebung  $\delta = 36.9$  bei einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{CP}} = 12.9\text{Hz}$ . Nur wenig weiter zu tieferem Feld verschoben ( $\delta = 37.7$ ) erscheint im Spektrum das Signal der zweiten Methylengruppe, welche dem Indenylrest benachbart ist. Auch diese besitzt eine Kopplung zum Phosphor von  $^3J_{\text{CP}} = 9.2\text{Hz}$  und ist deshalb zum Dublett aufgespalten. Die letzte Methyleneinheit des Moleküls befindet sich im Fünfring des Indenylrestes. Sie ist im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (**01**) bei einer Verschiebung von  $39.5\text{ppm}$  zu erkennen. Isoliert im Spektrum tritt das Signal für den Methinkohlenstoff auf. Daran, und an seiner charakteristischen Kopplung zum Phosphoratom ist dieser leicht zu identifizieren ( $\delta = 69.1$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 14.7\text{Hz}$ ). Die aromatischen Kohlenstoffatome von Verbindung (**01**) erscheinen in einem Verschiebungsbereich von  $\delta = 119.7-147.6$ .

Im EI-Massenspektrum dieser Verbindung ist der Molpeak mit der korrekten Isotopenverteilung zugleich der Basispeak. Zudem sind noch Fragmente zu erkennen, welche einer Abspaltung der OH-Gruppe bzw. der Abspaltung einer oder beider  $n$ Propylgruppen aus dem Molekülion zugeordnet werden können.

Verbindung (**01**) ist optisch aktiv und besitzt einen relativ kleinen Drehwert von  $[\alpha]_{\text{D}} = 0.32^\circ$  in Methylenchlorid.

### 3.2.1.2 Indenyl-diarylphosphanyl-Ligandvorläufer

Aufbauend auf dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Synthesekonzept wird in dieser Arbeit eine systematische Reihe von Indenyl-diarylphosphanliganden aufgebaut, die vor allem im sterischen, aber auch im elektronischen Anspruch des Phosphandonors differieren. Die Auswirkungen dieser systematischen Änderungen sollen später im Komplexierungsverhalten und in Katalysereaktionen näher untersucht werden. Die folgende Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über diese Unterschiede anhand des Tolmanschen Kegelwinkels<sup>[142]</sup> für den sterischen Anspruch und der <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebung als Maß für die elektronischen Eigenschaften der verwendeten freien Diarylphosphane<sup>[11]</sup>.

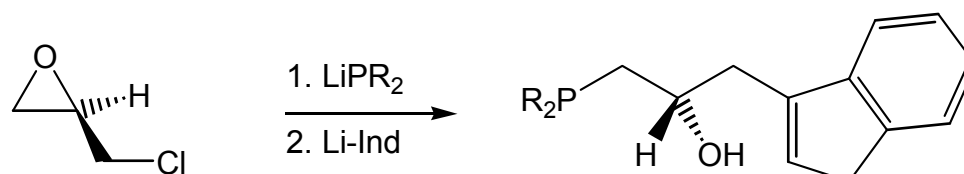
Diarylphosphan R <sub>2</sub> PH:	Kegelwinkel $\theta$	$\delta$ ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H})
Diphenylphosphan	128°	-41.8
Di-(m-tolyl)-phosphan	~145° <sup>[a]</sup>	-38.7
Di-(m-xylyl)-phosphan	~145° <sup>[a]</sup>	-41.6
Di-(o-tolyl)-phosphan	158°	-59.3
Dimesitylphosphan	170°	-94.7

[a] Abgeschätzt aus Tabellenwerten in Lit. [142]

**Tabelle 3.1:** Kegelwinkel und <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungswerte der verwendeten Diarylphosphane R<sub>2</sub>PH

Die Ligandvorläufer (**02**)-(**06**) werden in einer stufenweisen Eintopfsynthese durch Umsetzung von S- oder R-Epichlorhydrin mit dem entsprechenden Lithiumphosphid-nukleophil in der ersten Stufe bei -70°C und anschließender Umsetzung mit Lithiumindenid bei Raumtemperatur erhalten. Die Reaktionszeiten im ersten Umsetzungsschritt werden durch die unterschiedliche Nukleophilie der verwendeten Phosphide bestimmt und betragen im Allgemeinen zwischen 30min und 3h. Es hat sich gezeigt, daß für die Einführung des Indenid-Nukleophils grundsätzlich eine Reaktionszeit von mindestens 12h einzuhalten ist. Nach chromatographischer Aufarbeitung fallen die Verbindungen (**02**)-(**05**) als oxidationsempfindliche, farblose Öle von hoher Viskosität an, die nur sehr schwer vom enthaltenen Restlösungsmittel befreit werden können. Die Darstellung der Verbindung mit dem Diphenylphosphanylrest (**06**) ist bereits in der Literatur beschrieben und wird nur, da

es aus Gründen der Vollständigkeit oder der Übersichtlichkeit notwendig ist, im Ligandsyntheseteil dieser Arbeit mit erwähnt<sup>[13,15]</sup>.



R = Mesityl (**02**), m-Xylyl (**03**), m-Tolyl (**04**), o-Tolyl (**05**), Phenyl (**06**)

**Schema 3.3:** Darstellung der Verbindungen (**02**)-(06)

Die Identität der dargestellten Ligandvorläuferverbindungen wird anhand ihrer NMR-Spektren, Massenspektren (teilweise Hochauflösungs-EI) und Elementaranalysen belegt. Zudem wird, da es sich ausnahmslos um die enantiomerenrein dargestellten Verbindungen handelt, der optische Drehwert bestimmt.

Die Verbindungen (**02**)-(06) zeigen in ihren <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen (siehe Tabelle 3.2) eine geringere Verschiebungsdifferenz untereinander als dies anhand der Daten für die freien Diarylphosphane anhand Tabelle 3.1 zu erwarten wäre.

R	Mesityl <b>(02)</b>	m-Xylyl <b>(03)</b>	m-Tolyl <b>(04)</b>	o-Tolyl <b>(05)</b>	Phenyl <b>(06)</b>
$\delta$ ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}) [ppm]	-29.8	-22.8	-22.2	-43.8	-24.5 <sup>[13]</sup>

**Tabelle 3.2:** <sup>31</sup>P-NMR-Verschiebungen der Verbindungen (**02**)-(06)

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Verbindungen sind durch das Vorhandensein jeweils zweier Paare diastereotoper Methylenprotonen neben der Diastereotopie der Arylreste an der Phosphangruppierung recht komplex. Bei einer Meßfrequenz von 200MHz zeigen sich die Multiplettsignale der Methylenprotonen dadurch nicht vollständig aufgelöst. Mittels Analyse des zweidimensionalen HP-HMBC-Spektrums<sup>[143-145]</sup> sind trotzdem die Multiplett-Resonanzen eindeutig den ~CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>- bzw. ~CH<sub>2</sub>Indenyl-Gruppierungen zuzuordnen. Die Methyleinheit im Fünfring des Indenylrestes tritt hingegen bei allen Verbindungen (**02**)-(05) nicht aufgespalten als

breites Singulett bei Verschiebungswerten von 3.4ppm auf. Das Signal für das Methinproton ist ebenfalls komplex und bei der oben genannten Meßfrequenz nicht weiter aufgelöst. Durch seine isolierte Lage im Spektrum bei  $\delta = 4.1$  ist es für alle fünf Verbindungen trotzdem leicht zu erkennen und für diese Produkte charakteristisch. Die Diastereotopie der Arylreste spiegelt sich in den  $^1\text{H}$ -Signalen für die daran gebundenen Methylsubstituenden wider. Man erhält für **(03)** und **(04)** jeweils zwei Singulett-Resonanzen für diese  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Die Methylgruppen in **(05)** erzeugen dagegen nur ein isochrones Signal. Im Falle der Bismesitylphosphanverbindung **(02)** erhält man drei Resonanzen: zwei für die zum Phosphoratom ortho-ständigen Methylgruppen, während die para-ständigen Methylgruppen wiederum ein isochrones Signal ergeben. Diese Zuordnung in **(02)** wird durch die Analyse der Kreuzpeaks im entsprechenden zweidimensionalen HP-HMBC-Spektrum dieser Verbindung eindeutig belegt.

	$\underline{\text{H}}\text{COH}$ [1H]	$\text{CH}_2\text{P}$ [2H]	$\text{CH}_2\text{Ind}$ [2H]	$\text{Ind}(\text{CH}_2)$ [2H]	$\text{Ind}(\text{CH})$ [1H]	aromat. H	$\text{CH}_3$
<b>(02)</b>	3.96 (m)	2.68 (2dd) $^2J_{\text{HH}} = 13.3$ $^3J_{\text{HH}} = 3.8$	2.92 (m)	3.37 (s)	6.23 (s)	7.23, 7.51 (2s) [8H]	2.25, 2.29, 2.34 (3s) [18H]
<b>(03)</b>	4.09 (m)	2.44 (2dd) $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	2.95 (m)	3.75 (s)	6.36 (s)	7.02-7.53 (sh) [10H]	2.32, 2.34 (2s) [12H]
<b>(04)</b>	4.12 (m)	2.45 (2dd) $^2J_{\text{HH}} = 14.3$ $^3J_{\text{HH}} = 7.8$	2.93 (m)	3.46 (s)	6.37 (s)	7.20-7.54 (sh) [12H]	2.36, 2.39 (2s) [6H]
<b>(05)</b>	4.15 (m)	2.40 (pt) $^3J_{\text{HH}} = 4.5$	2.93 (2dd) $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ $^3J_{\text{HH}} = 7.5$	3.49 (s)	6.36 (s)	7.25-7.54 (sh) [12H]	2.50 (s) [6H]

**Tabelle 3.3:**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **(02)**-**(05)**

Beim Blick auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **(02)**-**(05)** fällt sofort das dort ebenfalls isoliert bei  $\delta = 68.5$  auftretende Signal für das jeweilige Methinkohlenstoffatom auf, welches durch die Kopplung zum Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten ist. Aus dem gleichen Grund treten die Methylengruppierungen aufgespalten in jeweils eine Dublett-Resonanz im  $^{13}\text{C}$ -NMR-

Spektrum auf. Durch HC-HSQC<sup>[146-149]</sup> Experimente ist mit den Informationen aus der Analyse der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren auch hier eine eindeutige Zuordnung der Methylenkohlenstoffatome möglich. Das Signal der im Ring der Indenyleinheit befindlichen Methyleninheit tritt auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei allen vier Verbindungen als starke Singulettresonanz bei Verschiebungswerten von ca. 39ppm auf. Wie auch schon bei der Betrachtung der Protonenspektren deutlich wurde, unterscheiden sich die spektroskopischen Daten der einzelnen Verbindungen in dem Molekülteil, welcher weit von der variierten Phosphangruppe entfernt ist, nur noch geringfügig voneinander. Dagegen unterscheiden sich die <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Methylgruppen an den Arylresten durchaus deutlich voneinander. Für die Verbindungen **(03)** und **(04)** erhält man nur eine Singulett-Resonanz, während man für **(05)** ein Signal erhält, welches durch Kopplung zum Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten ist. Im Falle der Verbindung **(02)** erhält man hingegen zwei Signale für die ortho-ständigen Methylgruppen, welche jeweils in ein Dublett aufgespalten sind. Dagegen tritt für die para-ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe wiederum nur ein isochrones Signal im Spektrum auf.

	HCOH	CH <sub>2</sub> P	CH <sub>2</sub> Ind	Ind(CH <sub>2</sub> )	aromat. C	CH <sub>3</sub>
<b>(02)</b>	69.2 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.2	36.8 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9	37.6 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 7.4	38.3	119.6-145.6	20.8 (s); 23.0, 23.5 (2d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 14.1
<b>(03)</b>	68.5 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6	37.1 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 11.0	37.6 <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.1	38.4	119.6-145.5	21.4 (s)
<b>(04)</b>	68.6 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6	37.2 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 13.0	37.7 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5.5	38.4	119.6-145.3	21.5 (s)
<b>(05)</b>	68.5 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6	36.1 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9	37.7 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.1	38.4	119.6-145.5	21.4 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 21.6

**Tabelle 3.4:** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **(02)**-**(05)**

In den EI-Massenspektren der Verbindungen **(02)**-**(05)** sind neben dem jeweiligen Molpeak [M<sup>+</sup>] noch weitere Fragmente zu sehen. Dabei tritt stets der Peak für das [CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub><sup>+</sup>]-Fragment mit hoher Intensität auf.

In der folgenden Tabelle 3.5 sind die optischen Rotationen der Verbindungen **(02)**-**(06)** zusammengefaßt. Es handelt sich um die gemessenen Werte für das jeweilige Produkt in der S-Konfiguration, welches zwingend durch die Synthese ausgehend von R-Epichlorhydrin entsteht. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit auch

die dazu enantiomeren Verbindungen dargestellt. Deren optische Rotationen sind, wie es zu erwarten ist, innerhalb des Meßfehlers vom Betrag her gleich mit jeweils entgegengesetztem Vorzeichen.

	(02)	(03)	(04)	(05)	(06)
$[\alpha]_D$ [°]	$7.5 \pm 0.2$	$8.6 \pm 0.4$	$-9.3 \pm 0.4$	$14.4 \pm 0.6$	$-18.7 \pm 0.8^{[13]}$

**Tabelle 3.5:** *Optische Rotationen der S-konfigurierten Verbindungen (02)-(06)*

Die verschiedenen Phosphanreste besitzen offensichtlich keinen systematischen Einfluß auf die optischen Drehwerte. Deshalb kann anhand der optischer Rotation nicht auf eine Ligandstruktur geschlossen werden.

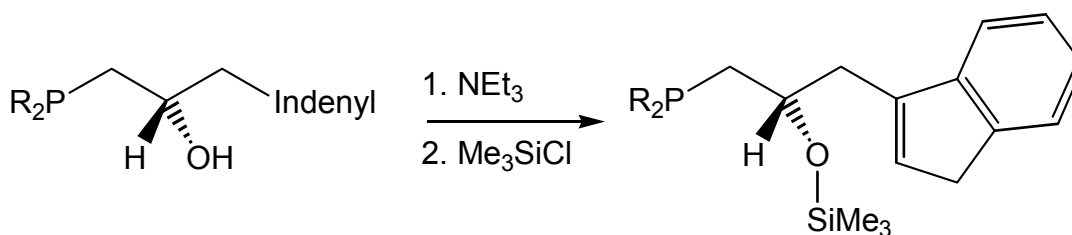
### 3.2.2 Funktionalisierung der OH-Ligandvorläufer

Die Hydroxyfunktion der Verbindungen (01)-(06) ist ein idealer Ankerpunkt für weitere Funktionalisierungen. Durch Einführen bestimmter Donorfunktionen lassen sich die Eigenschaften der Liganden in weiten Bereichen steuern. Sind Anpassungen der Löslichkeit oder Fixierung an Trägermaterialien gefordert, stehen ebenso breite Variationsmöglichkeiten offen.

Bei der Verwendung als bidentater Ligand ist die Hydroxyfunktion jedoch störend. Da der Indenylrest im Laufe der Komplexbildung deprotoniert werden muß, besteht unter den notwendigerweise basischen Reaktionsbedingungen die Möglichkeit zu verschiedensten Nebenreaktionen an der OH-Gruppierung. Um dies von vornherein zu unterbinden, wurde die Hydroxyfunktion in eine nicht-protische Silylethergruppe umgewandelt.

#### 3.2.2.1 Darstellung der silylethergeschützten Indenyl-dialkylphosphan-Ligandverbindung (07)

Nach Versetzen einer Lösung von (01) in Methylenchlorid mit 1.5 Äquivalenten Triethylamin werden 1.3 Äquivalente Trimethylchlorsilan bei 0°C zugegeben. Nach 1h Rühren und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man (07) als farbloses, hochviskoses Öl.



R = <sup>n</sup>propyl (**07**)

#### Schema 3.4: Darstellung von Verbindung (**07**)

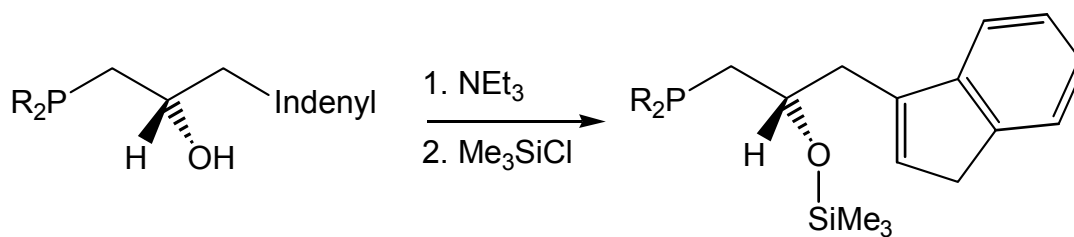
Die Identität dieser Verbindung wurde durch NMR-Spektren, EI-Massenspektren und die richtige Elementaranalyse belegt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint bei  $\delta = 0.09$  das Singulett der Trimethylsiloxygruppe. Diese ist ebenfalls im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei  $\delta = 0.7$  zu erkennen. Weiterhin werden die Signale bezüglich ihrer chemischen Verschiebung und ihrer Signalmultiplizität gegenüber der OH-Vorläuferverbindung (**01**) nicht, oder nur marginal verändert. Auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ist die Singulett-Resonanz für die Di-<sup>n</sup>propylphosphanylgruppe mit  $\delta = -36.9$  durch das Vorhandensein der Trimethylsiloxygruppe im Molekül nur wenig beeinflusst.

Im EI-Massenspektrum erhält man sowohl den Molpeak [M<sup>+</sup>], als auch ein sinnrichtiges Fragmentierungsmuster.

Verbindung (**07**) besitzt eine optische Rotation von  $[\alpha]_{\text{D}} = -9.0^\circ$  in Methylenchlorid und zeigt damit die deutlichste Veränderung gegenüber Verbindung (**01**).

#### 3.2.2.2 Darstellung der bidentaten, silylethergeschützten Indenyl-diarylphosphanliganden aus den Vorläuferverbindungen (**02**)-(06)

Die Reaktion zu den entsprechenden Silylethern erfolgte unter den gleichen milden Reaktionsbedingungen, wie sie schon für Verbindung (**07**) beschrieben worden sind nahezu quantitativ. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man die Produkte (**08**)-(11) als farblose bis leicht weißliche, sehr viskose Öle. Die Darstellung des Silylethers (**12**) aus der Vorläuferverbindung (**06**) wurde bereits in der Literatur beschrieben, ist aber für die spätere Synthese der Rutheniumkomplexe wichtig und wird deshalb hier als Glied in der systematischen Ligandreihe mitbehandelt<sup>[13,15]</sup>.



R = Mesityl (**08**), m-Xylyl (**09**), m-Tolyl (**10**), o-Tolyl (**11**), Phenyl (**12**)

**Schema 3.5:** Darstellung der Verbindungen (**08**)-(**12**)

Die analysenreinen Verbindungen werden durch ihre NMR-Spektren, Massenspektren (davon zum Teil hochaufgelöste EI-Massenspektren) und Elementaranalysen charakterisiert.

	<u>HCOSi</u> [1H]	CH <sub>2</sub> P [2H]	CH <sub>2</sub> Ind [2H]	Ind(CH <sub>2</sub> ) [2H]	Ind(CH) [1H]	aromat. H	CH <sub>3</sub>
<b>(08)</b>	4.38 (m)	2.71 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.7 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5	3.07 (m)	3.37 (s)	6.32 (s)	6.82, 6.89 (2s) 7.18-7.51 (sh) [8H]	2.11 (bs) 2.45 (s) [18H]
<b>(09)</b>	4.08 (m)	2.41 (m)	2.96 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.7 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.1	3.37 (s)	6.31 (s)	6.99-7.51 (sh) [10H]	2.31, 2.34 (2s) [12H]
<b>(10)</b>	4.14 (m)	2.44 (m)	2.95 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.9 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.6	3.47 (s)	6.23 (s)	6.32-7.52 (sh) [12H]	2.35, 2.38 (2s) [6H]
<b>(11)</b>	4.20 (m)	2.36 (pt) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0	3.15 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.0 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.8	3.38 (s)	6.34 (s)	7.12-7.52 (sh) [12H]	2.47, 2.54 (2s) [6H]

**Tabelle 3.6:** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten von (**08**)-(**11**)

Gegenüber den charakteristischen NMR-Daten der Hydroxyverbindungen (**02**)-(**06**) ergeben sich erwartungsgemäß bei den entsprechenden Silyl etherverbindungen (**08**)-(**12**) nur marginale Veränderungen. Sowohl im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum findet man zusätzlich das Signal der Trimethylsilylgruppe nahe 0ppm, während alle weiteren Signale von der Verschiebung her nahezu gleich



bleiben. Auch an den Signalmultiplizitäten sind keine Veränderungen zu beobachten. Natürlich fehlt in allen Spektren jetzt die Protonenresonanz der OH-Gruppe.

	HCOSi	CH <sub>2</sub> P	CH <sub>2</sub> Ind	Ind(CH <sub>2</sub> )	aromat. C	CH <sub>3</sub>
<b>(08)</b>	71.9 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 26.1	37.4 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 16.9	37.1 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 7.7	38.3	120.2-144.7	21.0 (s); 22.8, 23.1 (2d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 10.6
<b>(09)</b>	70.1 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 17.6	37.9 <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14.6	37.5 <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 7.8	38.2	119.8-146.0	21.4
<b>(10)</b>	70.2 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.4	38.0 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14.6	37.5 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.1	38.2	119.8-148.0	21.5
<b>(11)</b>	70.5 (d) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.4	37.6 (d) <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14.7	36.8 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.2	38.2	119.9-146.1	21.2 (d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 19.6

**Tabelle 3.7:** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von **(08)**-**(11)**

Wie im Vergleich der NMR-Daten aus Tabelle 3.8 gegenüber denen der Vorläuferverbindungen (Tabelle 3.2) zu entnehmen ist, wird die Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ebenfalls kaum beeinflusst.

R	Mesityl <b>(08)</b>	m-Xylyl <b>(09)</b>	m-Tolyl <b>(10)</b>	o-Tolyl <b>(11)</b>	Phenyl <b>(12)</b>
δ ( <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H})	-28.3	-21.7	-21.5	-43.2	-23.5 <sup>[13]</sup>
Δδ [ppm]	1.5	1.1	0.7	0.6	1.0
δ <sub>OH</sub> - δ <sub>OSi</sub>					
[α] <sub>D</sub> [°]	-3.5 ± 0.4	-4.5 ± 0.4	-9.7 ± 0.6	-6.9 ± 0.6	-0.9 ± 0.2 <sup>[13]</sup>
Δ[α] <sub>D</sub> [°]	9.0	13.1	0.4	21.3	17.8
α <sub>OH</sub> - α <sub>OSi</sub>					

**Tabelle 3.8:** <sup>31</sup>P-NMR-Shift und Drehwerte von Verbindung **(08)**-**(12)** und deren Differenz gegenüber den OH-Verbindungen **(02)**-**(06)**; (|δ<sub>OH</sub> - δ<sub>OSi</sub>|, |α<sub>OH</sub> - α<sub>OSi</sub>|)

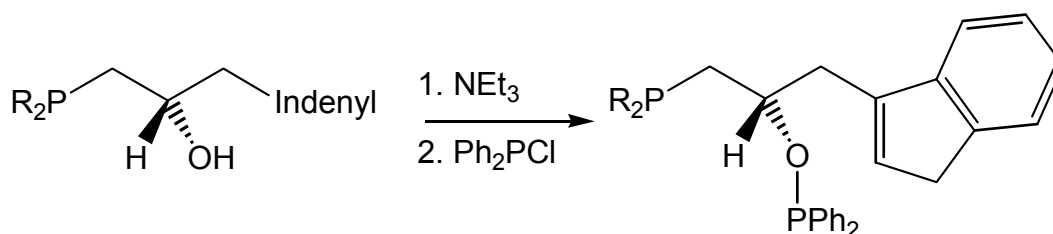
Die tabellierten Werte gelten aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den OH-Vorläuferverbindungen **(02)**-**(06)** ebenfalls für die S-konfigurierten Silylether, welche zwingend aus den S-konfigurierten Vorläuferverbindungen entstehen. Nicht tabelliert, aber ebenfalls synthetisiert wurden auch die Verbindungen mit

entgegengesetzter absoluter Konfiguration. Deren Drehwerte sind wiederum innerhalb des Meßfehlers vom Betrag her gleich mit dem jeweils entgegengesetzten Vorzeichen. Auffällig ist die teilweise starke, nicht vorhersagbare Veränderung der optischen Drehwerte nach erfolgter Substitution der OH-Gruppe durch die Trimethylsilyloxyfunktion. Hier wird nochmals deutlich, daß kein systematischer Zusammenhang zur Ableitung der Ligandstruktur aus der optischer Rotation besteht.

### 3.2.2.3 Darstellung der tridentaten Indenylphosphanliganden aus den OH-Vorstufen (02)-(06)

Eine weitere interessante Möglichkeit der Funktionalisierung der OH-Gruppierung stellt deren Umwandlung in einen Phosphinitrest dar, welcher als dritte Donorfunktion bei Komplexierungsreaktionen dienen kann. Damit erhält man eine Reihe von Tripodliganden mit drei verschiedenen Donorgruppen. Im Ligandrückgrat befindet sich das asymmetrische Kohlenstoffatom, dessen chirale Information in entsprechenden Komplexen durch die drei unterschiedlichen Donorgruppen effektiv auf das gewählte Zentralmetall übertragen werden sollte.

Dazu wurden die Hydroxyvorläuferverbindungen (02)-(06) zunächst mit 1.4 Äquivalenten Triethylamin versetzt und anschließend bei 0°C mit 1.2 Äquivalenten Chlordiphenylphosphan umgesetzt. Es steht auch die Verwendung weiterer Chlordiarylphosphane nach dieser allgemeinen Versuchsvorschrift offen, wodurch die Palette der möglichen Tripodliganden nahezu beliebig erweitert werden kann (Beispiele weiterer Chlordiarylphosphane siehe Literatur [8-10]). Es ist wiederum die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie notwendig, um die analysenreinen Tripodverbindungen (13)-(17) als farblose, zähe Öle zu erhalten.



R = Mesityl (13), m-Xylyl (14), m-Tolyl (15), o-Tolyl (16), Phenyl (17)

**Schema 3.6:** Darstellung der Verbindungen (13)-(17)

Die Darstellung der racemischen Variante von **(17)** ist aus vorangegangenen Arbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe bekannt<sup>[13,15]</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde **(17)** ausschließlich als enantiomerenreine Verbindung dargestellt und auch nur als solche in den späteren Komplexierungsversuchen eingesetzt. Die Identität der Verbindungen **(13)**-**(16)** wird durch die korrekten Massenspektren (teilweise hochaufgelöste EI-Massenspektren), NMR-Spektren und Elementaranalysen erbracht.

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen sind bei **(14)** und **(15)** die zu erwartenden zwei Dublett-Resonanzen für die beiden verschiedenen Phosphoratome zu erkennen. Die Kopplungskonstanten der <sup>4</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplungen betragen dabei 5.7Hz für **(14)** und 5.9Hz für **(15)**. Bei den Produkten **(13)** und **(16)** dagegen werden eventuell vorhandene Kopplungen bei einer Meßfrequenz von 81MHz noch nicht aufgelöst und man erhält für jedes Phosphoratom nur eine leicht verbreiterte Singulettresonanz. Durch die ortho-ständigen Methylgruppen ist in diesen beiden Fällen die Rotation um die P-C<sub>ipso</sub>-Bindung des Phosphandonors gehindert. Das beeinträchtigt bei Raumtemperatur eine Mittelung aller möglichen Spezies auf der NMR-Zeitskala und führt so zu einer Verbreiterung des Signals.

	<u>H</u> COP` [1H]	CH <sub>2</sub> P [2H]	CH <sub>2</sub> Ind [2H]	Ind(CH <sub>2</sub> ) [2H]	Ind(CH) [1H]	aromat. H [8H]	CH <sub>3</sub> [18H]
<b>(13)</b>	4.25 (m)	2.73 - 3.02 (m)	3.35 (s)	6.02 (s)	6.73, 7.51 (sh)	2.20 (s)	2.27 (bs)
<b>(14)</b>	4.41 (m)	2.56 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 12.4 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6	3.12 (bd)	3.25 (s)	6.20 (s)	6.98-7.48 (sh) [10H]	2.25, 2.32 (2s) [12H]
<b>(15)</b>	4.47 (m)	2.68 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.6 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8	3.15 (bd)	3.43 (s)	6.23 (s)	7.23-7.55 (sh) [12H]	2.31, 2.52 (2s) [6H]
<b>(16)</b>	4.48 (m)	2.60 (2dd) <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.0 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2	3.13 (bd)	3.33 (s)	6.20 (s)	7.04-7.65 (sh) [12H]	2.43, 2.46 (2s) [6H]

**Tabelle 3.9:** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **(13)**-**(16)**

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum entsprechen auch bei den Verbindungen **(13)**-**(16)** die charakteristischen Signalgruppen denjenigen der

## ALLGEMEINER TEIL

Vorläuferverbindungen **(02)**-**(05)**. Durch das Auftreten der  $\sim\text{OPPh}_2$ -Gruppe wird lediglich der Aromatenbereich mit zusätzlichen Signalen überfrachtet.

	HCOP'	CH <sub>2</sub> P	CH <sub>2</sub> Ind	Ind(CH <sub>2</sub> )	aromat. C	CH <sub>3</sub>
<b>(13)</b>	78.9 (m)	36.1 (m)	36.1 (m)	38.3	119.8-142.4	21.3 (s); 23.5, 23.8 (2d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.1
<b>(14)</b>	78.2 (dd) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.2 <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6	36.1 (m)	36.1 (m)	38.2	119.7-145.6	21.3, 21.4
<b>(15)</b>	78.2 (pt) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.2	36.5 (m)	36.5 (m)	38.3	119.7-146.8	21.6 (d) <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 4.0
<b>(16)</b>	78.4 (pt) <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.1	34.9 (m)	35.3 (m)	38.3	119.7-145.6	21.2, 21.6 (2d) <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.5

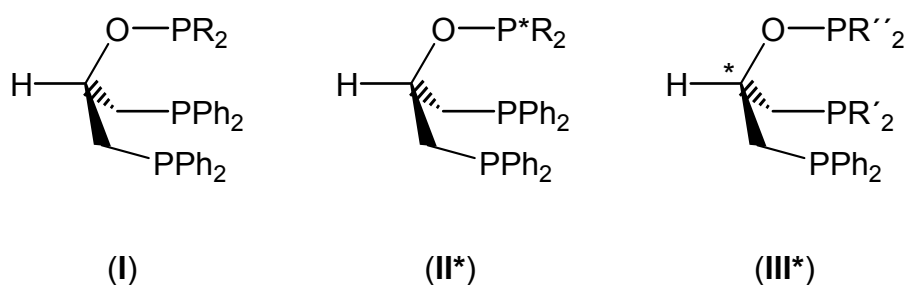
**Tabelle 3.10:** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten von Verbindung **(13)**-**(16)**

Die spektroskopischen Daten der enantiomerenrein dargestellten Verbindung **(17)** stimmen mit den Werten des literaturbekannten racemischen Produkts überein und werden deshalb hier nicht mit angegeben<sup>[13,15]</sup>.

### 3.3 Eintopfsynthese chiraler Trisphosphantripodliganden aus Epichlorhydrin

#### 3.3.1 Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe

Ausgehend von Epichlorhydrin sind Synthesen von Tripodliganden, welche drei Phosphangruppen als Donoren tragen, bereits in der eigenen Arbeitsgruppe ausgearbeitet worden.



**Abb. 3.1:** *Verschiedene Ligandtypen ausgehend von Epichlorhydrin*

Dabei wurden hauptsächlich achirale Trisphosphanverbindungen vom Typ (I) beziehungsweise die chiralen Analoga (II\*), welche einen Phosphanrest  $\sim P^*R_2$  beinhalten, der selbst als Träger der chiralen Information dient, bearbeitet. Tripodverbindungen dieser Struktur mit asymmetrischem Kohlenstoffatom aufgrund drei verschiedener Phosphanreste (III\*) blieben bisher auf sehr wenige Vertreter beschränkt (Tabelle 3.11)<sup>[8-10]</sup>.

Verbindungs Nr.:	$PR'_2$	$PR''_2$
(III*)a	p-Tolylphosphan	Dibenzo[d,f]-1,3-dioxa-2-phosphopin
(III*)b	Dibenzophosphohyl	Dibenzo[d,f]-1,3-dioxa-2-phosphopin
(III*)c	p-Tolylphosphan	1,3-Dioxa-2-phospholan
(III*)d	m-Tolylphosphan	1,3-Dioxa-2-phospholan
(III*)e	Dibenzophosphohyl	1,3-Dioxa-2-phospholan

**Tabelle 3.11:** *Literaturbekannte Tripodliganden vom Typ (III\*)*

Gerade *diese* Verbindungsklasse (III\*) ist aber aus mehreren Gründen interessant. Einerseits kann durch drei verschiedene Phosphandonoren eine effektive Übertragung der chiralen Information auf ein Zentralmetall in Komplexverbindungen mit diesen Liganden erfolgen. Andererseits ist die Synthese eines enantiomerenreinen Tripodliganden auf Neopentanbasis, der ebenfalls drei verschiedene Phosphangruppen trägt, sehr schwierig und nur nach einer vielstufigen Synthese in geringen Ausbeuten realisierbar. Gleichzeitig gibt es aber für achirale Tripodliganden auf Neopentanbasis eine breit ausgearbeitete Komplex- und Katalysechemie<sup>[150-160]</sup>. Durch die Tatsache, daß der Phosphinithenkel der in dieser Arbeit vorgestellten Tripodliganden von seiner Koordinationsgeometrie einem Methylenhenkel ähnlich ist, ist es möglich, diese Liganden anstelle neopentanbasierender Tripodliganden direkt in analogen Komplexen einzusetzen. Viele der bereits ausgearbeiteten Reaktionen und Katalysen könnten dadurch einfach asymmetrisch durchgeführt werden.

### 3.3.2 Verbesserter Zugang zum Ligandtyp (III\*)

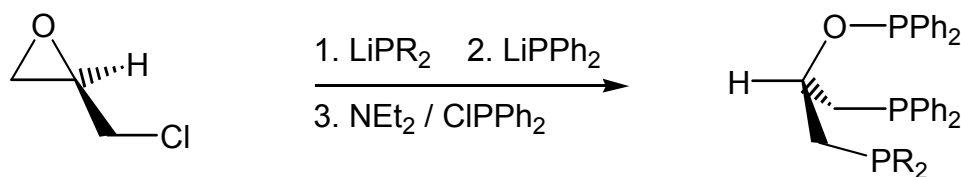
Bisher erfolgte die Darstellung von Verbindungen des Typs (I)-(III\*) in einer zweistufigen Synthese, wobei nach jeder der beiden Stufen eine säulenchromatographische Aufreinigung erfolgen mußte. Diese Synthesesequenz kann auf eine stufenweise Eintopfsynthese verkürzt werden. Neben eindeutigen Vorteilen hinsichtlich des Zeitbedarfs, bringt diese neue Syntheseroute eine Steigerung der Ausbeute mit sich.

Dazu wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  das enantiomerenreine Epichlorhydrin in THF mit dem Lithiumphosphid der ersten Diarylphosphanylkomponente umgesetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird in gleicher Weise das zweite Diarylphosphan, wiederum deprotoniert als Lithiumdiarylphosphid in THF, als Lösung zugetropft. Die absolute Konfiguration im späteren Produkt kann hier durch die Reihenfolge der Zugabe der beiden Diarylphosphane bestimmt werden. Dabei ist auf die Einhaltung der exakten Stöchiometrie besonders zu achten, da sonst Nebenprodukte entstehen, welche in der Folge nur schwer und unter Ausbeuteverlusten abzutrennen sind. Je nach Nukleophilie der verwendeten Phosphane wird der Reaktionsansatz jetzt zwischen 1h und 12h bei Raumtemperatur gehalten. Nach Wechsel des Lösungsmittels auf Methylenchlorid wird die Rohlösung durch Zugabe von 1.4 Äquivalenten Triethylamin bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1.2 Äquivalenten Chlordiphenylphosphan

59

die Phosphinitgruppe eingeführt. Nach anschließender chromatographischer Aufarbeitung erhält man die Verbindungen **(18)**-**(21)** als farblose, hochviskose und oxidationsempfindliche Öle. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Synthesen der bereits literaturbekannte, achirale Ligand **(22)** vom Typ **(I)** mit  $R = \text{Ph}$ <sup>[8,9]</sup> ebenfalls nach dieser verbesserten Syntheseroute mit dargestellt, und sein Komplexierungsverhalten in den Experimenten zur Koordinationschemie der chiralen Tripodliganden **(19)**-**(21)** mit bearbeitet. Die analytischen Daten von **(22)** stimmen nach der verbesserten Syntheseroute mit den Literaturwerten überein und werden an dieser Stelle deshalb nicht mehr gesondert aufgeführt. Diese Verbindung konnte durch die beschriebene neue Syntheseroute (wie die anderen, hier vorgestellten Liganden ebenso) gegenüber der bisherigen allgemeinen Synthesevorschrift in nur einem Drittel der Zeit und mit einer Steigerung der Ausbeute um 80% an reiner Substanz im Falle von **(22)** dargestellt werden.

Komplexierungsversuche mit Eisen bzw. Ruthenium zeigten dabei ebenfalls, daß Ligand **(18)** nicht mit allen drei Donoratomen gleichzeitig koordiniert. Grund dafür sind wohl sterische Abstoßungen aufgrund des sehr raumerfüllenden Bismesitylphosphanyldonors. Im Rahmen der Untersuchungen des Komplexierungsverhaltens konnten von den Eisen(II)-Komplexen der Liganden **(19)** und **(22)** jeweils eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Diese Strukturen werden in Kapitel 3.4.4 dieser Arbeit diskutiert.



R = Mesityl **(18)**, m-Xylyl **(19)**, m-Tolyl **(20)**, o-Tolyl **(21)**, Phenyl **(22)**

**Schema 3.7:** Darstellung der Verbindungen **(18)**-**(22)**

Die Identität der Verbindungen **(18)**-**(21)** wird wieder durch die korrekten NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen belegt.

In den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen **(18)**, **(19)** und **(21)** erhält man für die einzelnen Phosphoratome jeweils nur ein Singulett, wobei etwaige Kopplungen bei der verwendeten Spektrometerfrequenz von 81MHz noch nicht aufgelöst werden

können. Dagegen erhält man für die Produkte **(20)** und **(21)** ebenfalls drei Signale für die drei unterschiedlichen Phosphoratome, jedoch können dabei Kopplungen der Diarylphosphanylreste zur Phosphinitfunktion hin beobachtet werden. Für das Phosphoratom der Phosphinitfunktion erhält man trotzdem auch in den letzten beiden Fällen nur ein breites Singulett, da das zu erwartende Dublett-von-Dublett bzw. pseudo Triplet durch die kleine Kopplungskonstante wieder an der Grenze der Spektrometerauflösung liegt. Das PP-COSY-Spektrum zeigt dann aber deutlich das Vorhandensein dieser Kopplung. Für die beiden Phosphoratome der Diarylphosphanylreste wird je ein Dublett beobachtet, wobei die Kopplungskonstante  $^4J_{PP}$  für Verbindung **(20)** 5.9Hz und für Verbindung **(21)** 7.3Hz beträgt.

	$\underline{H}COPPh_2$ [1H]	$CH_2P$ [2H]	$CH_2P'$ [2H]	aromat. H	$CH_3$
<b>(18)</b>	4.00 (m)	2.30 - 3.10 (m)		6.78-6.85 (sh); 7.20-7.51 (sh) [4H]; [20H]	2.20 (s) 2.27 (bs) [18H]
<b>(19)</b>	4.16 (m)	2.40 - 2.70 (m)		7.00-7.78 (sh) [26H]	2.27, 2.30 (2s) [12H]
<b>(20)</b>	4.12 (m)	2.45 - 2.72 (m)		7.17-7.45 (sh) [28H]	2.30, 2.33 (2s) [6H]
<b>(21)</b>	4.22 (m)	2.67 - 2.76 (m)		7.17-7.49 (sh) [28H]	2.38, 2.47 (2s) [6H]

**Tabelle 3.12:**  $^1H$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **(18)**-**(21)**

Der Aromatenbereich sowohl im  $^1H$ -NMR-Spektrum als auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ist bei allen vier Verbindungen durch Überfrachtung erwartungsgemäß wenig aussagekräftig. Die Methinprotonen von **(18)**-**(21)** erscheinen im  $^1H$ -NMR-Spektrum isoliert bei  $\delta = 4.2$  als nicht vollständig aufgelöstes Multiplett. Die komplexe Struktur dieses Signals kommt durch gleichzeitige Kopplungen zu den beiden benachbarten diastereotopen Methylengruppen und den Kopplungen zu den im Molekül vorhandenen Phosphoratomen zustande. Die Aufnahme von phosphorentkoppelten  $^1H$ -NMR-Spektren führt jedoch zu keiner Vereinfachung der Signalmuster. Die Resonanzen der beiden diastereotopen Methylenhenkel überlagern sich, so daß deren Kopplungen ebenfalls nicht zugeordnet werden können.



## ALLGEMEINER TEIL

	HCOPPh <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> P	<u>C</u> H <sub>2</sub> P'	aromat. C	CH <sub>3</sub>
<b>(18)</b>	78.3 (m)	37.0 (m)	37.8 (m)	128.4-142.4	21.4 (s); 23.5 (2s)
<b>(19)</b>	76.5 (m)	37.7 (m)	39.5 (m)	128.4-142.3	21.8
<b>(20)</b>	76.9 (m)	37.5 (m)	38.9 (m)	128.5-143.1	21.9 (bs)
<b>(21)</b>	76.9 (m)	36.3 (m)	38.0 (m)	126.4-143.1	21.2, 21.6 (2d)
					<sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.6

**Tabelle 3.13:** <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **(18)**-**(21)**

Die Diastereotopie der Arylreste lässt sich an den Signalen für die Methylsubstituenden erkennen. In den Liganden **(19)**-**(21)** treten sie im Spektrum als Paar von Singulett-Resonanzen auf. Im Falle von Verbindung **(18)** erzeugen die ortho-ständigen Methylgruppen des Mesitylrests ebenfalls zwei Singuletts, während die para-ständigen Methylgruppen isochron sind. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Signale der Methylgruppen deutlich als Singulett-Resonanzen zu erkennen, während die Signale für die beiden Methylenkohlenstoffatome durch Kopplungen zu allen drei Phosphoratomen als Multipletts im Spektrum erscheinen. Gleiches gilt auch für das jeweilige Methinkohlenstoffatom. In den EI-Massenspektren von **(18)**-**(21)** kann neben dem Molpeak [M<sup>+</sup>] auch die Abspaltung der einzelnen Diarylphosphangruppen im Fragmentierungsmuster beobachtet werden.

Alle Verbindungen sind optisch aktiv. Die Drehwerte betragen bei Raumtemperatur in Methylenchlorid für **(18)** [α]<sub>D</sub> = 32.8°; für **(19)** [α]<sub>D</sub> = -5.9°; für **(20)** [α]<sub>D</sub> = -1.28° und [α]<sub>D</sub> = 0.85° für Verbindung **(21)**.

## 3.4 Komplexchemie

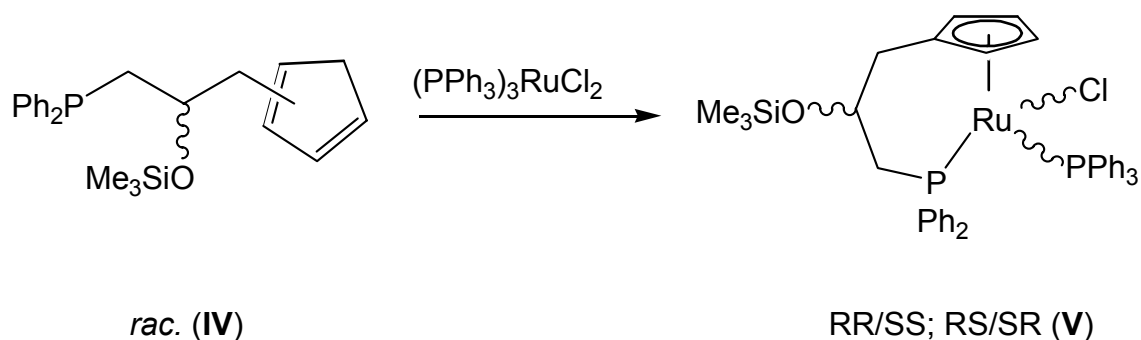
### 3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Strategie zum Aufbau von Komplexverbindungen mit mehrzähligen Cyclopentadienyl- bzw. Indenylphosphanliganden geht von den lithiierten Spezies dieser Liganden aus. Diese werden mit den gewünschten Übergangsmetallhalogeniden oder mit den bereits durch monodentate Donorliganden stabilisierten Übergangsmetallhalogeniden umgesetzt. Dabei kommt es zunächst unter sehr milden Reaktionsbedingungen zu einer selektiven Koordination des Cyclopentadienyl- oder Indenylfragmentes an das gewählte Metallzentrum. Die noch freien Henkel mit den Phosphandonoren werden anschließend durch Ausnutzen des Chelateffekts unter Verdrängung der monodentaten Platzhalterliganden ebenfalls an das Zentralmetall koordiniert. Zur Labilisierung der monodentaten Liganden (z. B. im Falle von Triphenylphosphan) wird bei Temperaturen um 100°C gearbeitet. Mit dieser Vorgehensweise ist es vor einiger Zeit in der eigenen Arbeitsgruppe gelungen, sogar mit tripodalen Cyclopentadienyl- und Indenylbisphosphanliganden stabile Metalltemplate darzustellen<sup>[13-15,161-167]</sup>. Diese Vorgehensweise sollte auch in der eigenen Arbeit erfolgreich angewendet werden.

### 3.4.2 Rutheniumkomplexe aus den bidentaten Indenylphosphanliganden (08)-(12)

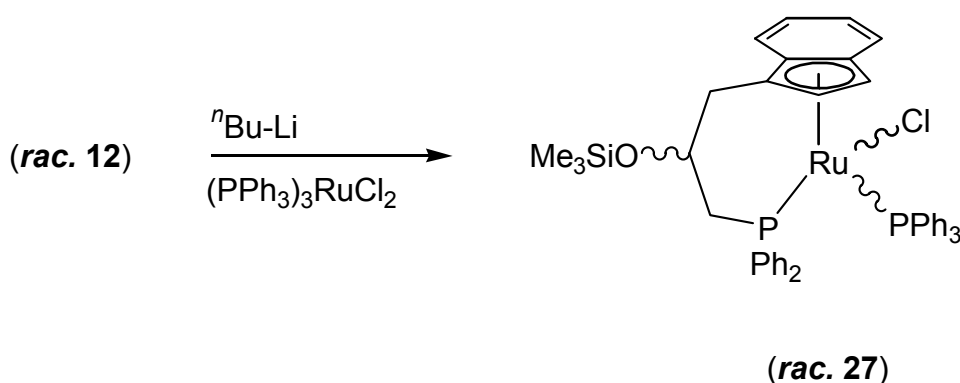
#### 3.4.2.1 Vorarbeiten

Nach Umsetzung des racemischen, silylethergeschützten Cyclopentadienylphosphanliganden (**IV**) zum Halbsandwichkomplex (**V**) konnten von J. Vogelgesang anhand der analytischen Daten in Lösung zwei zueinander diastereomere Verbindungen im Verhältnis von ca. 95 : 5 nachgewiesen werden. Da pseudotetraedrische Komplexe dieses Typs zusätzlich metallzentrierte Chiralität besitzen, ist diese Bildung von Diastereomeren zu erwarten. Es handelt sich dabei um die RR/SS und RS/SR-Enantiomerenpaare. Interessant war an dieser Stelle allerdings die große Bevorzugung eines dieser Paare, während das zweite Enantiomerenpaar nur in sehr geringem Umfang gebildet wurde.



**Schema 3.8:** Darstellung von Komplexverbindung (V) mit dem racemischen Liganden (IV)

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Dabei handelt es sich um das RR/SS-Enantiomerenpaar des Komplexes. Das also laut Spektren ebenfalls vorhandene RS/SR-Enantiomerenpaar kristallisiert nicht mit aus und tritt in Lösung nur in geringem Maße auf. Somit bestimmt die Chiralität des Liganden in sehr deutlicher Weise die Chiralität des Metallatoms. Dabei nimmt laut Festkörperstruktur der Triphenylphosphanligand immer die zur Silyletherseitenarmgruppe entgegengesetzte Position ein. J. Vogelgesang bestimmte durch Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der entsprechenden Cyclopentadienylprotonen einen Diastereomerenüberschuß von 93%<sup>[13]</sup>.



**Schema 3.9:** Synthese von (27) mit racemischen Indenylphosphanliganden (12)

Beim Wechsel vom Cyclopentadienyl- zum Indenylsubstituenten im racemischen Liganden (12) sind sogar acht isomere Produkte (vier Enantiomerenpaare) denkbar. Die relative Lage des annellierten Sechsrings am Indenylrest gegenüber den

weiteren Liganden generiert diese zusätzlichen Isomere. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung erscheint aber nur ein Satz an Dublett-Resonanzen. Diese und alle weiteren analytischen Daten zeigen deutlich, daß selektiv nur ein einziges der vier möglichen Enantiomerenpaare von (**rac. 27**) gebildet wird<sup>[13,15]</sup>. An dieser Stelle sei nochmals auf die Arbeiten von U. Zenneck et al. hingewiesen (siehe Kenntnisstand, Kapitel 2.2.4, Abb. 2.9). Er beobachtete ebenfalls bei der Komplexierung eines enantiomerenreinen, zweizähnigen Arenliganden an Ruthenium als Zentralmetall die selektive Bildung nur eines der möglichen zwei Diastereomeren<sup>[79]</sup>. Weitere Beispiele einer solchen spontanen Diastereodifferenzierung sind bisher für diese Art von Verbindungen nur selten beobachtet worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Synthese der Komplexverbindung (**27**), diesmal mit enantiomerenreinem Liganden (**12**), aufgegriffen. Diese Verbindung stellt ein wichtiges Glied in der systematischen Reihe an Komplexverbindungen dar, die im Folgenden beschrieben und später in die Katalysetestreaktionen eingesetzt werden.

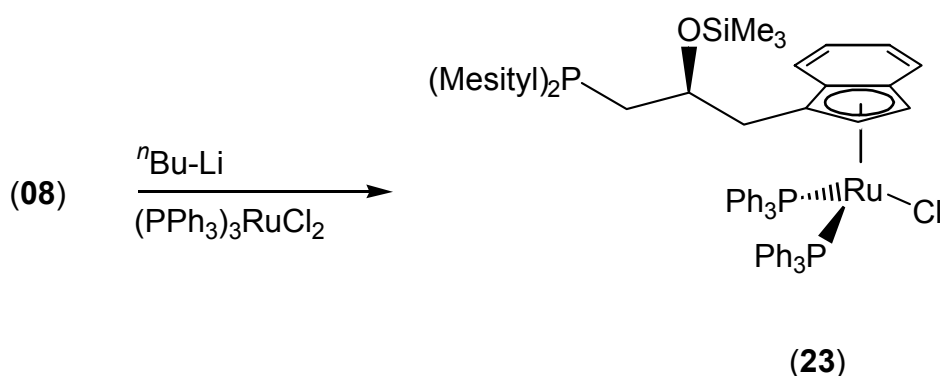
### 3.4.2.2 Komplexe der zweizähnigen, silylethergeschützten Indenylphosphanliganden

#### 3.4.2.2.1 Darstellung von [3-Dimesitylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-bis-triphenylphosphan-Ruthenium(II)chlorid (**23**)

Wird Ligand (**08**) mit einem Äquivalent  $n$ -Butyllithium in THF deprotoniert, so tritt augenblicklich eine Verfärbung der Reaktionslösung nach tiefrot ein, was die Bildung des Indenylanions anzeigt. Aus früheren Arbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe ist bekannt, daß Komplexierungsreaktionen mit  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  als Rutheniumedukt besonders gut in 1,2-Dichlorethan verlaufen<sup>[13,166]</sup>. Deshalb wird nach erfolgter Deprotonierung das Lösungsmittel THF und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Zum lithiierten Liganden wird das  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  fest eingewogen, bevor das Lösungsmittel 1,2-Dichlorethan zugesetzt wird, da der lithiierte Ligand (**08**) allein in 1,2-Dichlorethan nur eine Lebensdauer von wenigen Minuten besitzt. Ist jedoch das Rutheniumedukt gleichzeitig zugegen, erfolgt die Koordination des Indenylringes bei Raumtemperatur an das Metallzentrum schneller als die möglichen

Zersetzungsreaktionen. Damit sind gute Ausbeuten durch Minimierung von Neben- und Zersetzungsreaktionen in diesem Reaktionsschritt gewährleistet.

Nach 30min Rühren bei Raumtemperatur ist dieser Teil der Synthese vollständig abgelaufen. Um die monodentaten Triphenylphosphan-Platzhalterliganden zu labilisieren und so eine Koordination des Dimesitylphosphandonors des Liganden **(08)** an das Rutheniumzentrum zu erleichtern, wird die Reaktionslösung anschließend für 1.5h auf 90°C aufgeheizt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch. Dabei hat sich Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III<sup>[168]</sup> als nicht geeignet erwiesen, so daß auf Kieselgel ausgewichen werden mußte. Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit einem Gemisch von PE/Et<sub>2</sub>O = 7 : 1 als gelbe Lösung von der Säule gespült. Die rote Bande des Produkts bewegt sich dabei nur sehr langsam auf der stationären Phase fort. Bei diesem Aufreinigungsschritt ist zügiges Arbeiten dringend erforderlich, da sich die gewünschte Komplexverbindung sukzessive auf dem Säulenmaterial zersetzt. Deshalb darf die Säulenlänge nicht zu groß gewählt werden: Vier bis fünf Zentimeter sind ausreichend. Man erhält die reine Verbindung als bordeauxrotes Pulver mit einer Ausbeute von 45%.

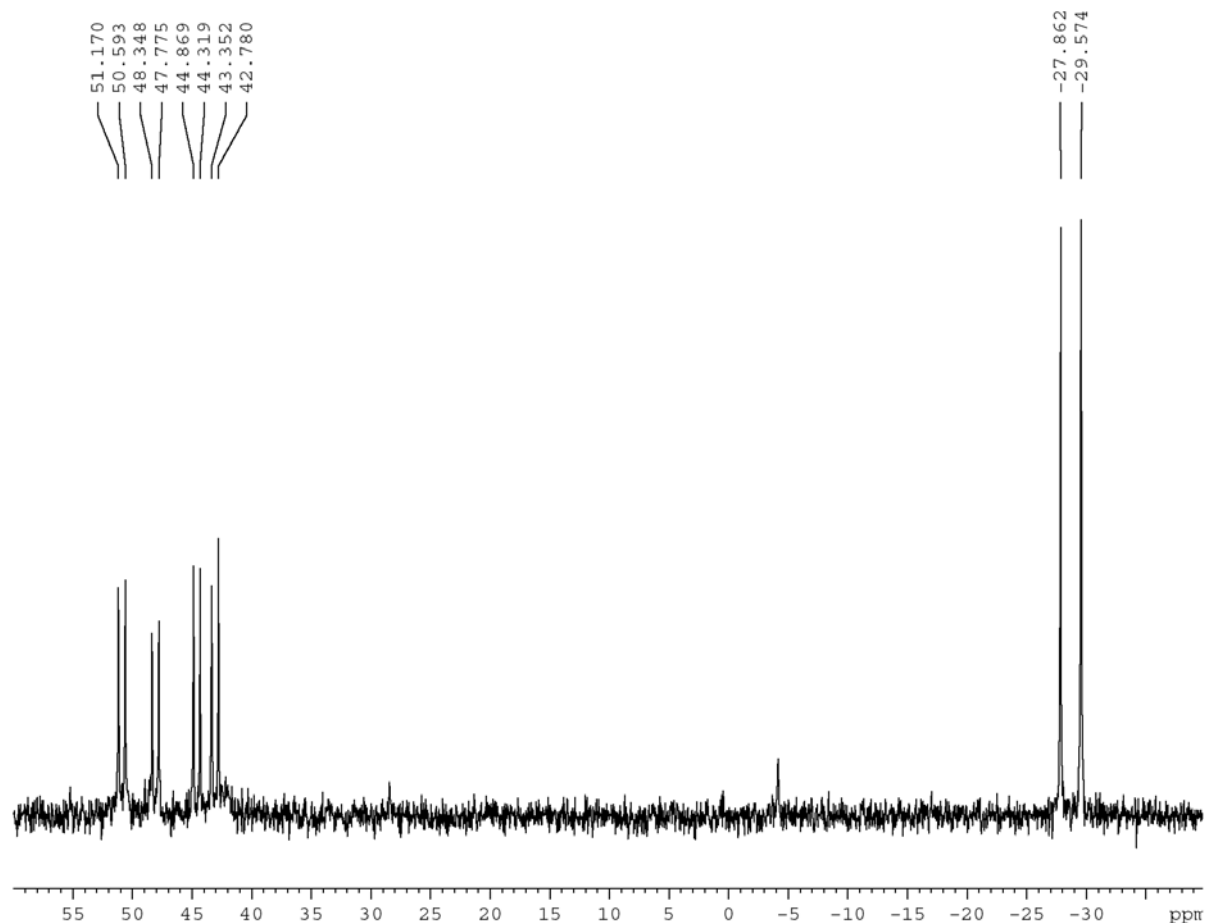


**Schema 3.10:** Darstellung von **(23)**

Die gewünschte Koordination des Dimesitylphosphanteils an das Rutheniumzentrum unter Verdrängung eines monodentaten Triphenylphosphanliganden hat jedoch nicht stattgefunden. Gründe dafür sind wohl in der sterischen Überfrachtung durch die beiden Mesitylreste zu suchen. Der Beweis für die Konstitution von Verbindung **(23)** wird durch Massenspektren, die Elementaranalyse und durch NMR-Spektren erbracht.

Das FAB-Massenspektrum zeigt den Molpeak  $[M^+]$  mit der korrekten Isotopenverteilung neben einem Peak, welcher dem Molekölion nach Abspaltung eines Chloridliganden  $[M-Cl^+]$  entspricht. Zusätzlich wurde, um die molekulare Identität dieser beiden Peaks zu bestätigen, ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum angefertigt. Dieses beweist ebenfalls die postulierte Summenformel sowohl des Molekölions als auch des Fragmentsignals nach Abspaltung des Chloridliganden.

Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von (**23**) werden zwei unabhängige Signalsätze beobachtet. Sie stammen von den zwei zueinander diastereomeren Konstitutionen von (**23**). Diese werden durch die beiden möglichen Lagen des Indenylsechsrings generiert. Pro Signalsatz erscheinen zwei Dublett-Resonanzen für die beiden nicht äquivalenten Triphenylphosphangruppen und eine Singulettresonanz für den nichtkoordinierten Dimesitylphosphanhenkel. Die Signale der Phosphoratome an den freien Henkeln sind dabei gegenüber der Resonanz des freien Liganden (**08**) nur geringfügig verschoben. Die beiden Paare von Dublett-Resonanzen können anhand der verschiedenen Kopplungskonstanten den beiden diastereomeren Spezies zugeordnet werden. Das erste Dublettpaar erscheint bei Verschiebungen von  $\delta = 42.0$  und  $\delta = 46.7$  mit einer  $^2J_{PP}$ -Kopplung über das Rutheniumatom hinweg von 45.7 Hz. Der zweite Satz an Dublett-Resonanzen liegt bei Verschiebungen von  $\delta = 44.1$  und  $\delta = 50.3$  bei einer Kopplungskonstante von 44.6 Hz. Die Integration der beiden Signalsätze ergibt ein Verhältnis von 1 : 1, wie es aufgrund einer statistischen Verteilung zu erwarten ist.



**Abb. 3.2:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (23)

Die beiden unabhängigen, zueinander diastereotopen Komplexspezies sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ebenfalls anhand der zwei Singulett-Absorptionen der Trimethylsiloxyprotonen bei  $\delta = -0.53$  und  $\delta = -0.43$  zu unterscheiden. Diese Resonanzen sind gegenüber den entsprechenden Resonanzen des freien Liganden hochfeldverschoben. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die sterisch günstigste Lage der Trimethylsiloxygruppe im generell sterisch überfrachteten Komplex vom Ringstrom der vorhandenen Phenylringe beeinflußt wird. Ferner ist bei  $\delta = 4.66$  ein breites Singulett zu beobachten, welches durch die Überlagerung der Signale für die Protonen des jeweiligen Indenylfünfrings generiert wird. Eine weitere und genauere Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist nicht möglich, da sich die Mesityl- $\text{CH}_3$ -Protonen beider Spezies überlagern und so ein komplexer Bereich im Spektrum erscheint, bei dem eine genauere Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist. Analoge Betrachtungen gelten für die Methylengruppen im Rückgrat des Liganden. Sie überlagern sich ebenfalls und treten zudem im Spektrum durch die im Vergleich zu

den Trimethylsiloxy-Gruppen, dem überfrachteten Bereich der Mesityl-CH<sub>3</sub>-Gruppen und dem Aromatenbereich kleinen Signalintegrale in den Hintergrund.

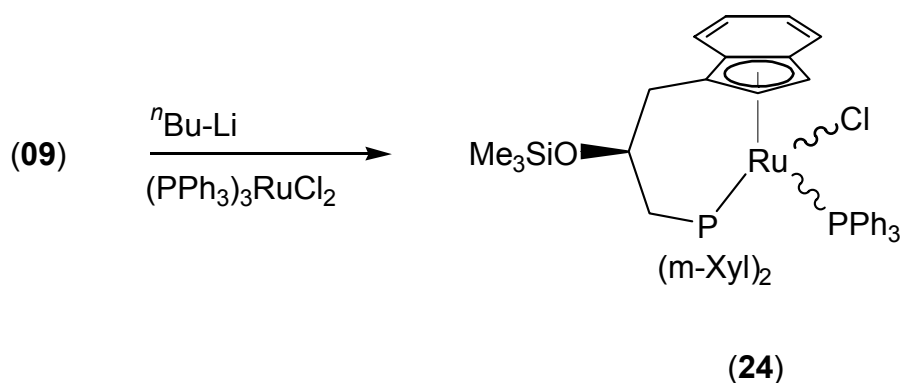
Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhält man ebenfalls zwei Signale für die Kohlenstoffatome der Trimethylsiloxygruppe bei  $\delta = 1.4$  und  $\delta = 1.8$  als weiteren Beleg zweier unabhängiger Spezies in Lösung. Die weiteren Signalgruppen erscheinen im erwarteten Bereich. Dabei ist im Gegensatz zum <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Unterscheidung der para-ständigen Methylgruppen von den ortho-ständigen Methylgruppen der Mesitylreste möglich. Erstere erscheinen im Spektrum bei  $\delta = 15.7$  während letztere ein Signal bei  $\delta = 21.2$  erzeugen. Damit belegen die NMR-Spektren aller drei untersuchten Kerne übereinstimmend das Vorhandensein zweier unabhängiger Diastereomere in Lösung.

Komplex (**23**) zeigt im Cyclovoltammogramm einen reversiblen Oxidationsprozeß bei einem Potential von  $E_{1/2} = 439\text{mV}$ . Dieser Redoxprozeß kann dem Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>-Redoxpaar zugeordnet werden, da für diesen Komplex kein weiterer Prozeß in Frage kommt. Dieser Wert liegt in dem Bereich, der auch für die Komplexe mit gebundenen Phosphandonoren ähnlicher Chelatliganden vorgefunden wird.

#### 3.4.2.2 Darstellung von (-)-[3-Di-m-xylylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-triphenylphosphan-Ruthenium(II)chlorid (**24**)

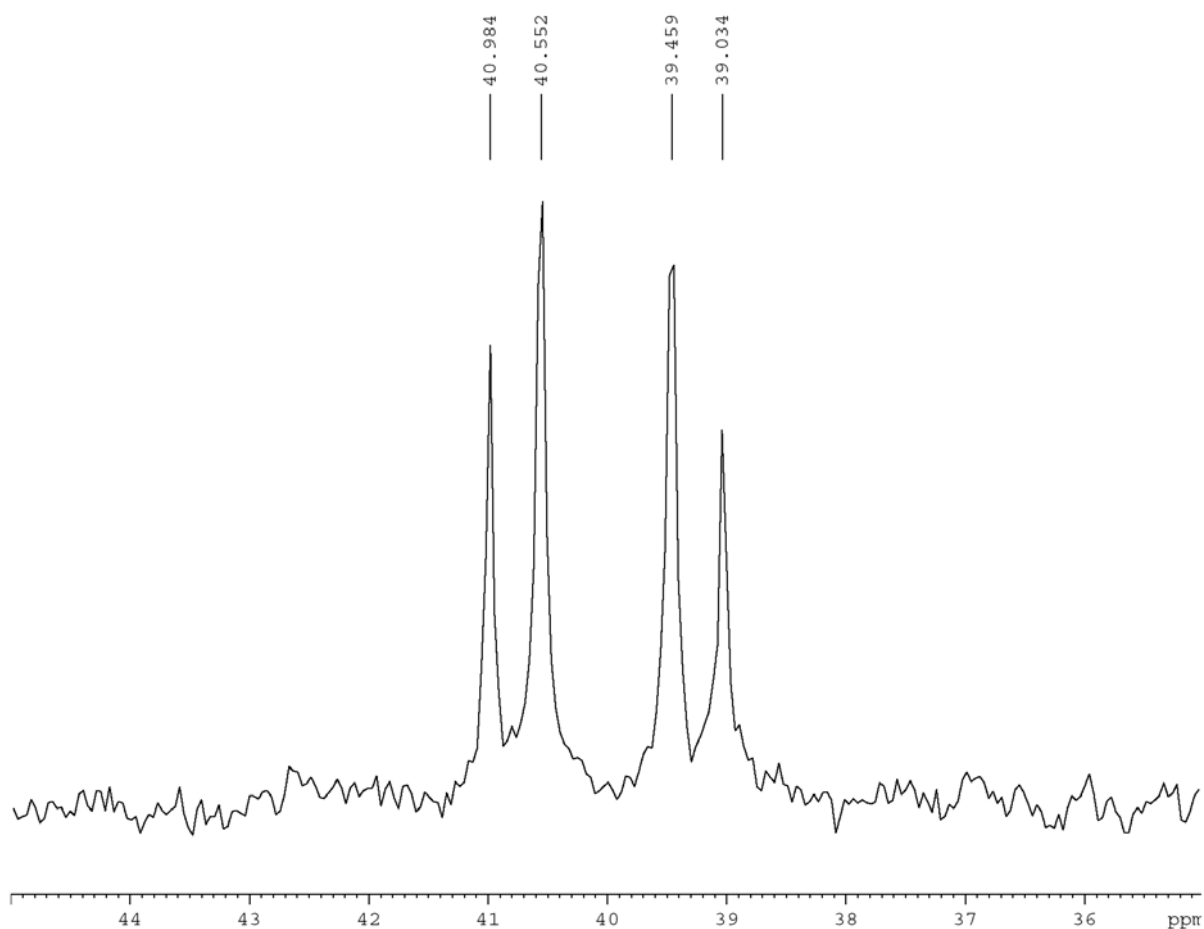
Die Synthese von (**24**) verläuft analog jener von Komplexverbindung (**23**). Es wird der lithiierte Ligand (**09**) mit dem Rutheniumedukt (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhält man den gewünschten Komplex (**24**) als bordeauxrotes Pulver. Der Phosphanteil des Chelatliganden ist in dieser Verbindung wie gewünscht an das Zentralmetall koordiniert. Der wesentlich geringere sterische Anspruch des Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phosphanylrestes läßt dessen Anbindung an das Ruthenium neben einem Triphenylphosphan- und einem Chloroliganden zu. Die Konstitution von Verbindung (**24**) wird durch die korrekten NMR-Spektren, Massenspektren und Elementaranalysen belegt.





**Schema 3.11:** Darstellung von Verbindung (24)

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung erkennt man nur einen einzigen Signalsatz. Es handelt sich dabei um zwei Dubletts: Eines für das gebundene Triphenylphosphan bei  $\delta = 39.2$  und das zweite Dublett für das Phosphoratom im Bis-(*m*-xylyl)-phosphanylrest des Chelatliganden bei einer Verschiebung von 40.8ppm. Die Kopplungskonstante über das Ruthenium hinweg beträgt dabei  $^2J_{\text{PP}} = 34.8\text{Hz}$ . Da Ligand (09) ebenfalls wie alle anderen hier vorgestellten Liganden enantiomerenrein in die Komplexsynthesen eingesetzt wurde, können unter dem gegebenen Strukturvorschlag ausschließlich diastereomere Spezies entstehen, die durch NMR-Spektroskopie unterscheidbare Signalsätze erzeugen müssen. Schließt man zusätzlich eine unwahrscheinliche, zufällige Isochronie im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aus, so zeigt sich schon anhand dieser Daten, daß von den vier möglichen Konstitutionsisomeren selektiv nur *eines* entstanden ist.



**Abb. 3.3:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung (**24**)

Das Vorhandensein nur eines Signals für die Protonen der Trimethylsiloxygruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 0.14$  stützt diese These zusätzlich. Dieses Signal ist gegenüber dem des freien Liganden nur geringfügig verschoben. Für die diastereotopen Methylgruppen der beiden *m*-Xylylreste erscheinen im Verschiebungsbereich um  $\delta = 2.1$  vier Singulets. Die Resonanzen für die diastereotopen Methylenprotonen des Ligandrückgrats überlagern sich auch bei dieser Verbindung zu einem Signalhaufen, der nicht weiter aufgelöst werden kann. Bei  $\delta = 3.67$  ist das Methinproton in Nachbarschaft zur Trimethylsiloxygruppe als Multiplett im Spektrum zu finden. Die Feinstruktur dieses Signals ist ebenfalls bei der verwendeten Meßfrequenz nicht aufgelöst. Die beiden breiten Singulets für die Protonen am Indenylfünfring ( $\delta = 4.09$  und  $4.57$ ) und der komplexe Bereich der aromatischen Protonen von  $\delta = 6.36$  bis  $7.32$  vervollständigen das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (**24**). Es findet sich auch nach der Analyse des gesamten

$^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Komplex (**24**) keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein einer zweiten Spezies.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum findet man ebenfalls nur ein Signal für die Methylgruppen des Trimethylsiloxyrestes. Dieses erscheint nahe dem Ursprung des Spektrums bei einer Verschiebung von 0.2ppm. Analog zu den Beobachtungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die Methylgruppen der m-Xylylreste im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ebenfalls vier Signale. Die Methylengruppe in Nachbarschaft zum Indenylring erscheint bei  $\delta = 29.4$  als Singulett. Daneben ( $\delta = 32.5$ ) ist das Signal der  $\text{CH}_2\text{P}$ -Gruppe als Multiplett zu erkennen. Wenig aussagekräftig ist in diesem Spektrum der Bereich der aromatischen und olefinischen  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen. Sie werden lediglich als komplexer Bereich bei der üblichen Verschiebung abgebildet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch alle NMR-spektroskopischen Daten das Vorhandensein nur einer einzigen Spezies belegt wird. Die molekulare Identität von Verbindung (**24**) wird zusätzlich durch eine Elementaranalyse und das Massenspektrum bewiesen.

Da aufgrund von Lösungsmittelspuren, welche auch durch mehrere Tage im Ölpumpenvakuum nicht entfernt werden konnten, die Elementaranalyse nicht völlig befriedigend ausfiel, wurde zusätzlich noch ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum von (**24**) angefertigt. Damit können die Peaks im Massenspektrum bei  $m/z = 884$  und  $849$  eindeutig dem Molpeak  $[\text{M}^+]$  und dem Peak des Komplexfragmentes mit fehlendem Chloroliganden  $[\text{M}-\text{Cl}^+]$  zugeordnet werden.

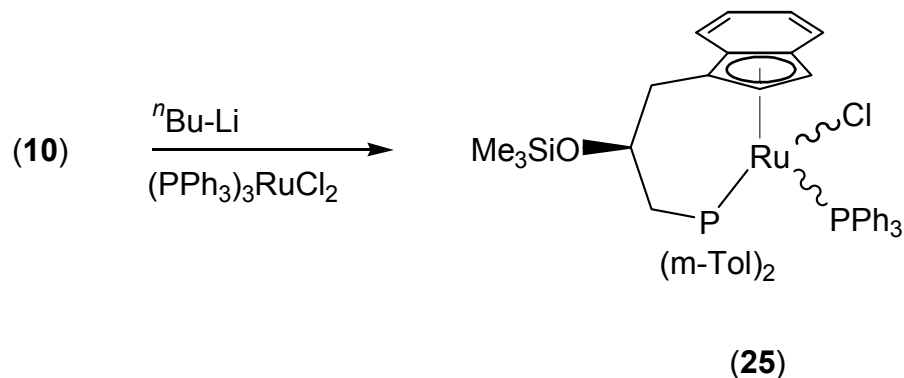
Die Komplexverbindung (**24**) zeigt im Cyclovoltammogramm eine reversible Oxidationswelle bei einem Potential von  $E_{1/2} = 445\text{mV}$ . Für diesen Redoxprozeß können analoge Überlegungen wie vorher für die Verbindung (**23**) angestellt werden.

Verbindung (**24**) besitzt einen spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_{\text{D}} = -6.1^\circ$ , gemessen bei Raumtemperatur in Methylenchlorid.

#### **3.4.2.2.3 Darstellung von (-)-[3-Di-m-tolylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-triphenylphosphan-Ruthenium(II)chlorid (**25**)**

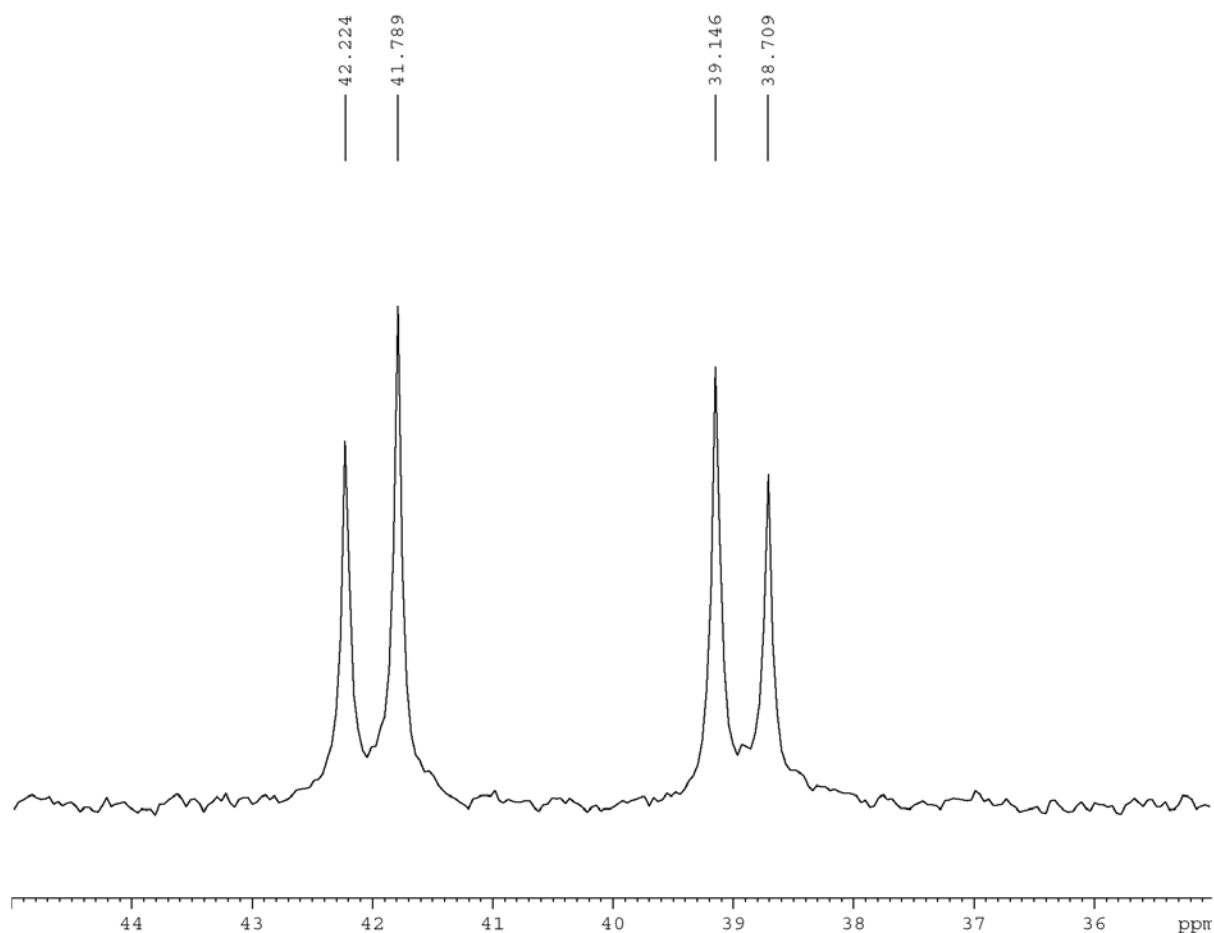
Die Reaktionsbedingungen für die Synthese von Komplex (**25**) werden analog jener der Verbindungen (**23**) und (**24**) gewählt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung erhält man die Komplexverbindung (**25**) ebenfalls als bordeauxrotes Pulver. Der Beweis für die vorgeschlagene Konstitution dieser Verbindung wird durch

die korrekten NMR-Spektren, Elementaranalysen und Massenspektren erbracht. Zusätzlich wurde noch ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum angefertigt, was die molekulare Identität von **(25)** bestätigt.



**Schema 3.12:** Darstellung von Verbindung **(25)**

Wird das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **(25)** bei Raumtemperatur aufgenommen, so erhält man zwei Dubletts: Eines bei  $\delta = 39.1$  und das andere bei  $\delta = 41.6$ . Sie stammen von den beiden unterschiedlichen Phosphoratomen im Molekül. Die Dublett-Struktur entsteht durch die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung über das Rutheniumzentrum hinweg und besitzt eine Kopplungskonstante von 33.9 Hz. Schon an diesem Spektrum ist zu erkennen, daß auch hier, wie schon bei Verbindung **(24)** gezeigt, die Bildung nur einer der vier möglichen zueinander diastereomeren Spezies erfolgte.



**Abb. 3.4:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (**25**)

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwar teilweise überlagert, aber dennoch zumindest den einzelnen Gruppen im Molekül eindeutig zuzuordnen. Das Signal für die Trimethylsilyloxygruppe erscheint bei einer Verschiebung von 0.15ppm. In der folgenden Signalgruppe bei  $\delta = 1.92\text{-}2.22$  fallen die Resonanzen der Methylgruppen an den m-Tolylresten mit den Signalen der diastereotopen Methylenprotonen in Nachbarschaft zur Indenylfunktion zu einem Signalhaufen zusammen. Der Beweis für diese Überlagerung kann durch Analyse der Kreuzpeaks eines HH-DQF-COSY<sup>[169-172]</sup> Experiments von Verbindung (**25**) erbracht werden. Die Methylenprotonen der  $\text{CH}_2\text{P}$ -Gruppe erscheinen als nicht weiter aufgelöstes Multiplett bei  $\delta = 2.90$ . Ebenfalls nur als nicht aufgelöstes Multiplett bei  $\delta = 3.65$  erscheint die Resonanz für das Methinproton im Ligandrückgrat. Die beiden Protonen am Indenylfünfring erzeugen zwei breite Singulett-Resonanzen bei  $\delta = 4.08$  und 4.62.

Der aromatische Bereich des Spektrums ist überlagert und damit nicht aussagekräftig. Er erstreckt sich über einen Verschiebungsbereich von  $\delta = 6.53-7.92$ .

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Resonanzen eindeutig den einzelnen Bereichen des Moleküls zuzuordnen. Die Kohlenstoffatome der Trimethylsiloxygruppe ergeben eine Resonanz bei  $\delta = 0.2$ . Es folgen die Signale der Methylgruppen am Arylrest als zwei Singulettts bei  $\delta = 21.4$  und  $21.6$ . Unter dem Signalhaufen bei  $\delta = 33.7$  verbergen sich die beiden Methylenkohlenstoffe des Ligandrückgrats. Das Dublett des Methinkohlenstoffs befindet sich bei einer Verschiebung von  $69.1\text{ppm}$  mit einer Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{CP}} = 9.1\text{Hz}$ . Ebenfalls wenig aussagekräftig ist hier der Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome, der sich von  $\delta = 122.3$  bis  $134.3$  erstreckt.

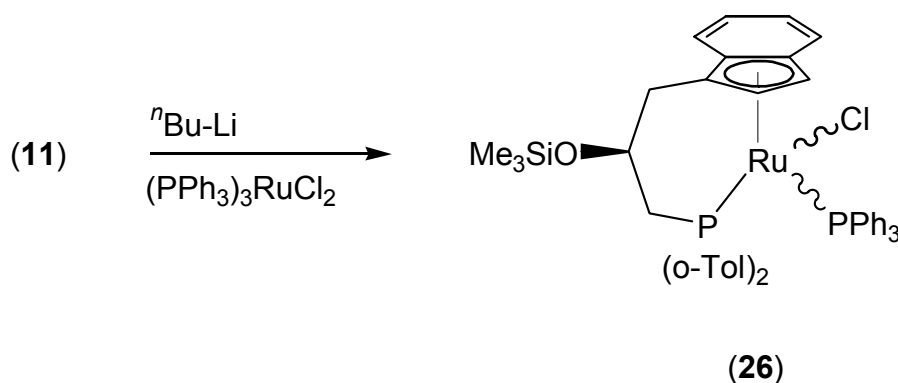
Im Cyclovoltammogramm von **(25)** erscheint eine reversible Oxidationswelle bei einem Potential von  $E_{1/2} = 460\text{mV}$ . Dieses Potential liegt erwartungsgemäß im Bereich der anderen hier vorgestellten Komplexverbindungen mit diesem Ligand- und Substitutionsmuster.

Bei **(25)** handelt es sich um eine optisch aktive Verbindung. Der spezifische Drehwert beträgt  $[\alpha]_{\text{D}} = -4.5^\circ$  und wurde mittels einer 7.3%igen Lösung in Methylenchlorid bei Raumtemperatur bestimmt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß **(25)** ebenfalls selektiv nur in einem Konstitutionsisomer entsteht, wie es bereits bei Verbindung **(24)** zu beobachten war.

#### **3.4.2.2.4 Darstellung von (-)-[3-Di-o-tolylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (26)**

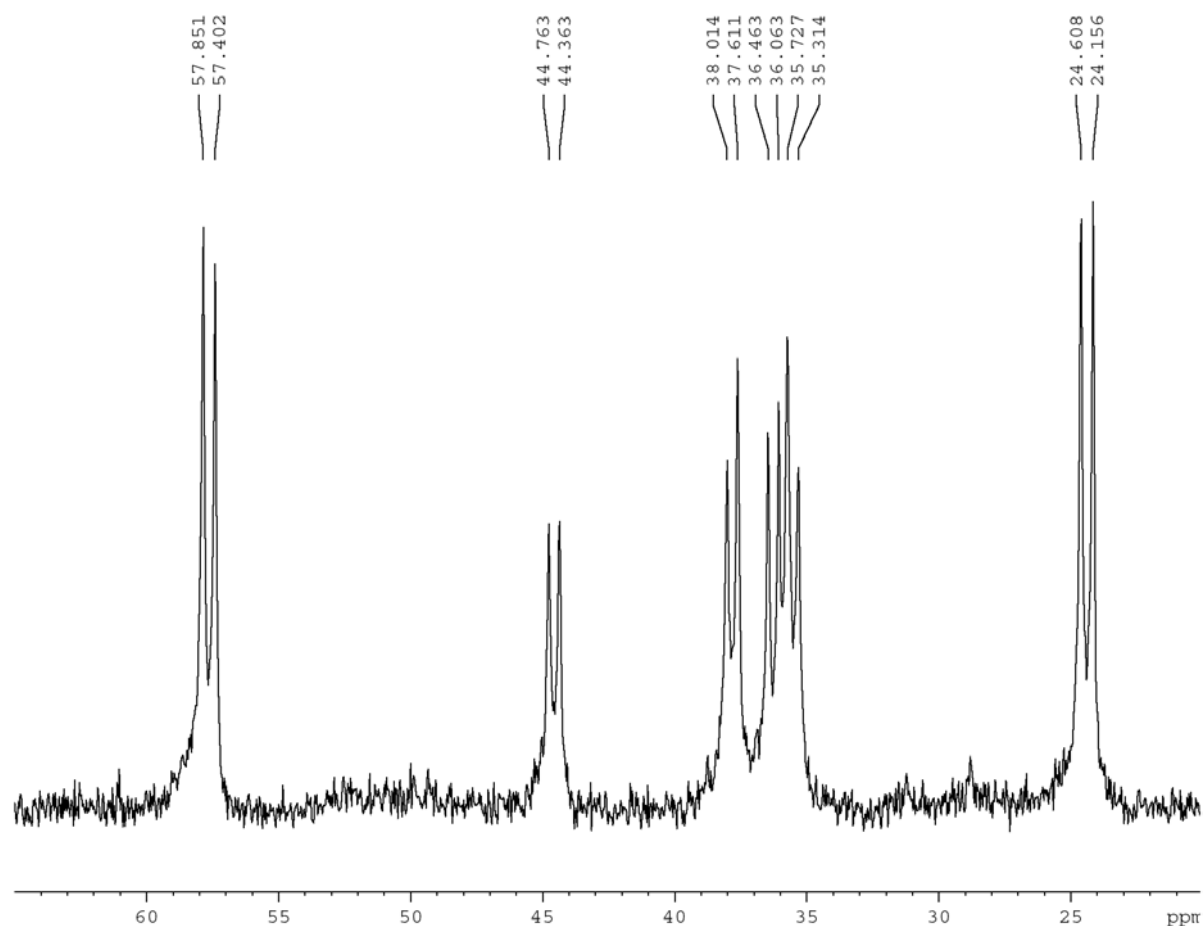
Unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei den vorangegangenen Komplexsynthesen erhält man Verbindung **(26)** nach Umsetzung des lithiierten, enantiomerenreinen Liganden **(11)** mit  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung als bordeauxrotes Pulver.



**Schema 3.13:** *Synthese der Komplexverbindung (26)*

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (26) bestätigt die Koordination des Phosphandonors des Chelatliganden an das Rutheniumzentrum. Signale für freies Phosphan im negativen Verschiebungsbereich des Spektrums sind nicht zu beobachten. Es erscheinen sechs Dublett-Resonanzen, welche sich anhand der Kopplungskonstanten leicht zu drei Paaren von Dubletts zusammenfassen lassen. Ein zusätzlich aufgenommenes PP-COSY-Spektrum bestätigt ebenfalls diese Zuordnung.

Es fällt auf, daß ein Paar von Dubletts eine deutlich größere Verschiebungsdifferenz aufweist, als die beiden anderen Signalpaare. Ebenso ist dort die Kopplungskonstante größer.



**Abb. 3.5:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **(26)** bei Raumtemperatur

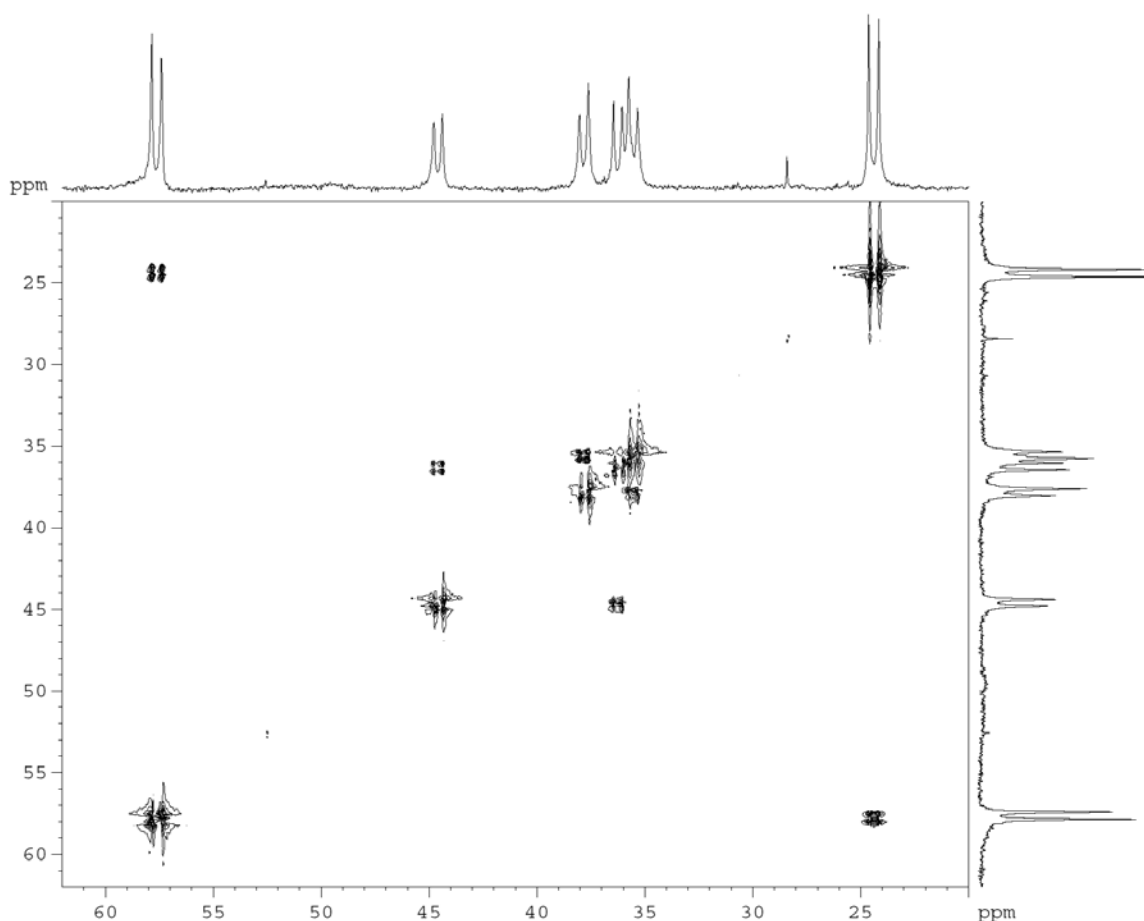
In Tabelle 3.14 sind die Daten der Verschiebungen und der zugehörigen Kopplungskonstanten aufgeführt.

	$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta^1$ [ppm]	$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta^2$ [ppm]	$^2J_{\text{PP}}$ [Hz]
<b>(26)</b>	24.4	57.6	36.6
<b>(26')</b>	35.6	37.8	32.6
<b>(26'')</b>	36.2	44.5	32.4

**Tabelle 3.14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von **(26)**

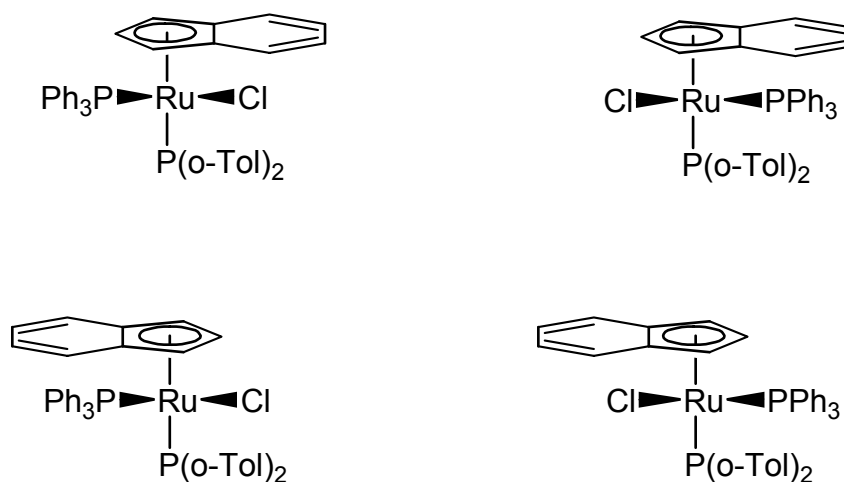
Das in Abbildung 3.6 gezeigte PP-COSY-Spektrum von Komplexverbindung **(26)** belegt die getroffene Zuordnung der Dublettpaare.





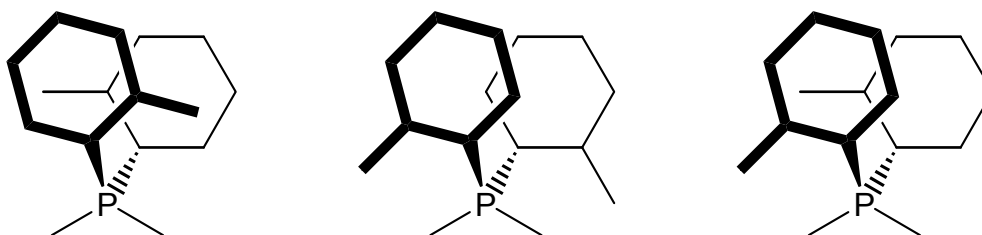
**Abb. 3.6:** *PP-COSY-Spektrum von (26)*

Es ist nun die Frage zu klären, ob diese drei Paare von Resonanzen aufgrund dreier unabhängiger Moleküle in Lösung zustande kommen, oder ob die sterisch gehinderte Rotation der *o*-Tolylringe am Chelatligandphosphanrest innerhalb einer einzigen Spezies dafür verantwortlich ist. Der erste Fall entspricht der Bildung der vier möglichen, zueinander diastereomeren Komplexen (siehe Abbildung 3.7) unter der Annahme, daß zwei davon isochrone  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen zeigen.



**Abb. 3.7:** „Fischer Projektions“-analoge Darstellung der vier möglichen Isomere von Verbindung (**26**) bei festgelegter Chiralität des Ligandrückgrats

Der zweite mögliche Fall ist das Vorhandensein nur eines der vier denkbaren Komplexe aus Abbildung 3.7, was abermals eine vollständige Diastereodifferenzierung bedeuten würde, verbunden mit bei Raumtemperatur unmöglicher bzw. in der NMR-Zeitskala langsamer Rotation der Arylringe um die  $P-C_{ipso}$ -Achse des  $P(o-Tol)_2$ -Donors. Dabei handelt es sich, wie bereits bei Verbindung (**25**) diskutiert, um eine zusätzliche konformative Chiralität mit drei denkbaren, infolge bereits im Molekül vorhandener chiraler Information, zueinander diastereomeren Stellungen der Tolygruppen.



**Abb. 3.8:** Mögliche Stellungen der *o*-Tolylreste

Ein bei erhöhter Temperatur aufgenommenes  $^{31}P$ -NMR-Spektrum sollte aufgrund der dann beschleunigten Rotation der *o*-Tolylreste in der NMR-Zeitskala zu einer Koaleszenz wegen der vollständigen Racemisierung dieser konformativen Chiralität führen.

So bewirkt dann auch eine Erhöhung der Temperatur bis auf 338K eine Verbreiterung der Signale; die Rotation der o-Tolylreste befindet sich jetzt genau im Bereich der NMR-Zeitskala. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur bis 358K erscheint dann nur noch ein einziger Signalsatz in Form zweier sehr breiter Signale bei  $\delta = 32.1$  und  $\delta = 45.6$ , welche bei erneutem Abkühlen wieder in das bekannte Signalmuster aufspalten. Leider findet bei noch weiterer Erhöhung der Temperatur, um eventuell wieder eine Dublett-Struktur der jetzt breiten Signale zu erhalten, eine Zersetzung der Komplexverbindung statt, so daß letztlich doch keine scharfen Dubletts mehr erhalten werden konnten.

Dieses Verhalten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur bedeutet, daß es sich hier nachweislich um nur eine einzige Spezies in Lösung handelt, welche durch gehinderte Rotation am o-Tolylrest bei Raumtemperatur diastereomere Signalsätze erzeugt.

Gestützt wird dieses Ergebnis durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **(26)** bei Raumtemperatur. Man erhält nur ein Signal bei  $\delta = 0.15$  für die Methylgruppen des Trimethylsilyloxyrestes. Dieser ist weit genug von den o-Tolylresten entfernt, um von deren relativer konformativer Stellung in seiner Verschiebung unbeeinflusst zu bleiben. Das zeigt auch der Vergleich mit den zwei unabhängigen Molekülen von Verbindung **(23)**, denn dort erscheinen die Trimethylsilyloxygruppen der beiden unabhängigen Spezies sehr wohl bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß **(26)** nur in Form einer einzigen Spezies in Lösung vorliegt.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Komplex **(26)** ist ebenfalls nur ein Signal für die Trimethylsilyloxygruppe vorhanden. Für die Methylgruppen der Tolylreste sind im Spektrum fünf Signale bei  $\delta = 21.5, 22.3, 22.8, 23.1$  und  $23.5$  zu erkennen. Das läßt sich durch die postulierte Diastereotopie der einzelnen Methylgruppen aller möglichen Konformationen erklären. Die weiteren Kohlenstoffresonanzen treten als stark überlagerte Signalhaufen bei erwarteten Verschiebungen auf und sind ebenso wie der aromatische Bereich des Spektrums für eine weitergehende Analyse wenig aussagekräftig.

Zusammenfassend kann über die Interpretation der NMR-spektroskopischen Daten von Komplexverbindung **(26)** gesagt werden, daß alle Daten auf das Vorhandensein nur einer einzigen Spezies hindeuten, welche bei Raumtemperatur über eine

zusätzliche konformative Chiralität durch die gehinderte Rotation der o-Tolylreste am Phosphandonor des Chelatliganden (**11**) verfügt.

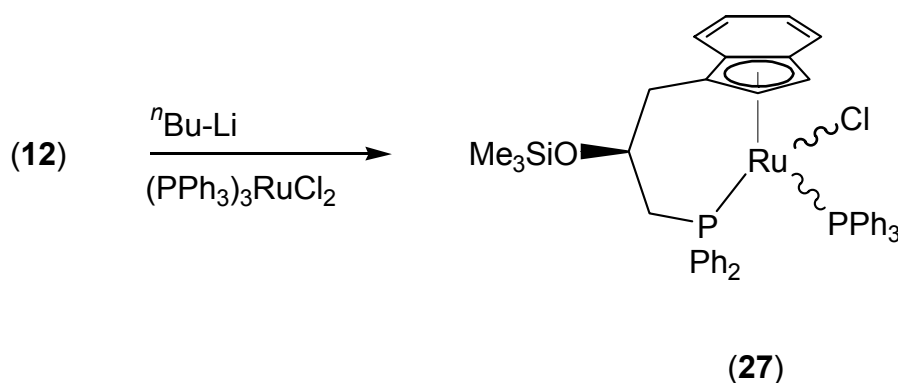
Zum Beleg für die richtige Konstitution der Verbindung (**26**) tragen noch die korrekte Elementaranalyse und die massenspektrometrischen Daten bei. Der leicht erhöhte Wert für Chlor in der Elementaranalyse rührt von Resten an Methylchlorid her, welches sich auch nach mehreren Tagen im Ölpumpenvakuum nicht entfernen läßt. Das FAB-Massenspektrum zeigt einen Peak mit der korrekten Isotopenverteilung für das Molekülion neben einem Peak, welchem das Fragment des Molekülions nach Abspaltung eines Chloridliganden zuzuordnen ist. Die molekulare Identität von (**26**) wurde durch Aufnahme eines hochaufgelösten FAB-Massenspektrums eindeutig bestätigt.

Komplex (**26**) zeigt optische Aktivität, der Drehwert einer Lösung in Dichlormethan beträgt  $[\alpha]_D = -13.2^\circ$  bei Raumtemperatur.

Das Cyclovoltammogramm dieser Verbindung zeigt einen reversiblen Oxidationsprozeß bei einem Potential von  $E_{1/2} = 465\text{mV}$ . Sie besitzt damit das höchste Potential aus der Reihe der Verbindungen (**23**)-(27). Grundsätzlich liegen aber die Redoxpotentiale dieser fünf Verbindungen alle relativ nahe zusammen. Zum Vergleich aller Redoxpotentiale sei an dieser Stelle auf Tabelle 3.15 im folgenden Kapitel verwiesen.

#### 3.4.2.2.5 Darstellung von (-)-[3-Diphenylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (**27**)

Die Synthese von (*rac.* **27**) mit dem entsprechenden racemischen Liganden (*rac.* **12**) wurde in der eigenen Arbeitsgruppe an früherer Stelle bereits von J. Vogelgesang durchgeführt<sup>[13,15]</sup>. Zur Vervollständigung der systematischen Reihe an Komplexverbindungen, die Teil der vorliegenden Arbeit sind, welche im Anschluß den Katalysetestreaktionen unterzogen wurden, erfolgte die Synthese dieser Verbindung mit enantiomerenreinem Liganden (**12**) nach einer gegenüber der Originalliteratur modifizierten Synthesevorschrift.



**Schema 3.14:** Darstellung der Verbindung (27)

Zur Aufreinigung wurden die Bedingungen, wie sie bereits für die Komplexe (23)-(26) beschrieben wurden, gewählt, um so die Ausbeute an reiner Verbindung (27) zu steigern. Die Daten der NMR-Spektren, Elementaranalysen, Massenspektren und das Cyclovoltammogramm stimmen exakt mit den literaturbekannten Werten überein<sup>[13,15]</sup>. Die hier enantiomerenrein dargestellte Verbindung (27) ist optisch aktiv, der Drehwert beträgt  $[\alpha]_D = -68.6^\circ$  in Dichlormethan. Damit besitzt diese Verbindung die größte optische Rotation aller Komplexverbindungen der hier vorgestellten systematischen Reihe.

	Spez. Drehwert [°]	$E_{\text{Komplex}}$ (SCE) [mV]	$E_{\text{Ferrocen}}$	$\Delta E = E_P^A - E_P^C$ [mV]
(23)	---	439	439	107
(24)	-6.1	445	497	130
(25)	-4.5	460	497	120
(26)	-13.2	465	485	290
(27)	-68.6	429 <sup>[13]</sup>	419 <sup>[13]</sup>	92 <sup>[13]</sup>

**Tabelle 3.15:** Optische Rotationen und Redoxpotentiale der Verbindungen (23)-(27) in Dichlormethan

Außer der Mesitylphosphan-substituierten Komplexverbindung (23) entstehen alle hier vorgestellten Komplexe (24)-(27) bei der Synthese in nur einer der vier möglichen diastereomeren Spezies. Davon bilden die zwei unsymmetrisch am Chelatligand-Phosphanrest methylsubstituierten Komplexverbindungen (25) und (26)

wegen der gehinderten Rotation dieser CH<sub>3</sub>-Gruppen bei bestimmten Temperaturen konformativ diastereomere Spezies aus. Bei allen diesen Komplexverbindungen (außer **(23)**) bestimmt also die Chiralität des Liganden in eindeutiger Weise die Konfiguration des Metallatoms. Im Falle von **(23)** ist bedingt durch den nicht koordinierten Bismesitylphosphandonor keine analoge Diastereodiskriminierung möglich. Deshalb erhält man die beiden für **(23)** möglichen Konstitutionsisomere in einem Verhältnis von 1 : 1.

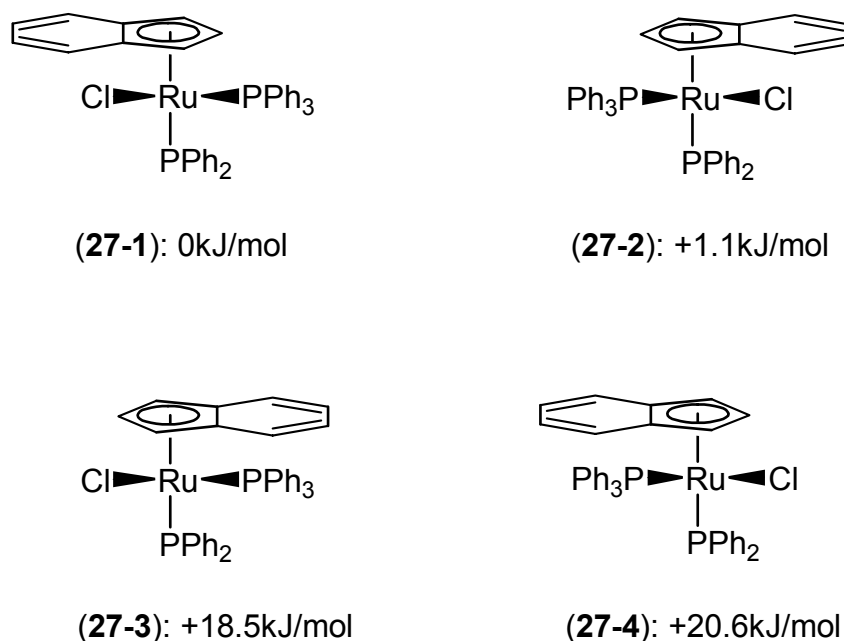
Die hier beschriebene Reihe an Verbindungen ist die längste systematische Reihe an verwandten Komplexen, welche eine solche Diastereodifferenzierung während ihrer Synthese zeigen<sup>[13,15,79]</sup>.

#### 3.4.2.2.6 DFT-Rechnungen zu Verbindung **(27)**

Um ein besseres Verständnis für dieses Phänomen der vollständigen Diastereodifferenzierung zu erhalten, wäre es hilfreich, über eine Kristallstruktur eines der Komplexe **(24)**-**(27)** zu verfügen. Leider schlugen alle Versuche fehl, geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Dadurch fehlt der direkte Einblick auf molekularer Ebene, der klären könnte, um welches der vier möglichen Diastereomere es sich in allen diesen Fällen handelt. Erste Folgerungen können bereits aus der Festkörperstruktur von **(V)**<sup>[13]</sup> gezogen werden. Dort war der Triphenylphosphanrest zwingend auf der abgewandten Seite des Trimethylsilyloxy-Substituenten des Ligandrückgrats angeordnet. Es gilt dort offensichtlich das Prinzip der Minimierung sterischer Abstoßung. Auf diesem Prinzip basieren auch die übereinstimmenden Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen zu diesem Phänomen (siehe Kapitel 2.2.4).

Über die relative Lage des Indenylsechsrings in den Verbindungen **(24)**-**(27)** gegenüber dem Ligandrückgrat und dem Triphenylphosphanrest kann bisher nur aus diesem chemischen Verständnis heraus spekuliert werden. DFT-Berechnungen sollen in diesem Zusammenhang Hilfestellung für die Auswahl der wahrscheinlichsten der vier möglichen Strukturen dienen. Für die Energieminimierung der vier Strukturen (erzeugt in Chem3D<sup>[173]</sup>) wurde B3LYP<sup>[174-176]</sup> als Funktional in Kombination mit dem relativ einfachen Basissatz STO-3G<sup>[177]</sup> verwendet, um den Rechenaufwand für die immerhin 96 Atome im Molekül in erträglichen Grenzen zu halten. Nach erfolgter Strukturoptimierung wurden die

Energien der gefundenen Minima miteinander verglichen und auf chemische Plausibilität hin überprüft.



**Abb. 3.9:** Vier mögliche Anordnungen aller Liganden und die Energien der minimierten Strukturen (der Trimethylsiloxyrest im Ligandrückgrat weist entsprechend einer R-Konfiguration in allen vier Fällen vom Betrachter aus gesehen nach rechts)

Die Struktur mit der niedrigsten Energie wird als Bezugspunkt willkürlich auf Null gesetzt. Zunächst ist zu erkennen, daß die beiden Strukturen, bei denen der Triphenylphosphanligand unter dem annellierten Sechsring des Indenylliganden zu liegen kommt, mit Abstand die größte Energie besitzen. Das ist genau das Ergebnis, das man vom chemischen Verständnis her aufgrund starker sterischer Wechselwirkungen auch erwarten würde. Erwartungsgemäß liegen die beiden anderen Strukturen (27-1) und (27-2) relativ nahe beieinander. Allerdings liegen sie zu nahe beieinander, um allein aus den Rechnungen heraus eine Aussage treffen zu können. Mit den Informationen aus der Festkörperstruktur von (V)<sup>[13]</sup> und den Ergebnissen der DFT-Rechnungen läßt sich allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Spezies, welche bei den Komplezierungen ausschließlich gebildet wird, von ihrem Ligandensubstitutionsmuster am Zentralmetall wie (27-1) aufgebaut ist. Bei dieser Struktur steht der Triphenylphosphanrest dem Sechsring des Indenylrestes gegenüber und minimiert dadurch sterische Wechselwirkungen, während der

Indenylring seinerseits dem Trimethylsiloxyrest des Ligandrückgrats gegenübersteht, um ebenfalls geringstmögliche sterische Spannungen zu erzeugen.

### 3.4.3 Komplexe der tripodalen Indenyl-bisphosphanliganden (14)-(17)

#### 3.4.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

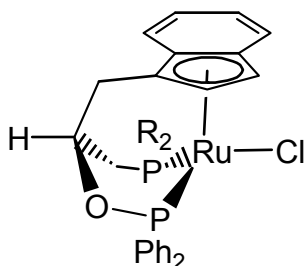
Komplexverbindungen mit den Ligandverbindungen (14)-(17) stellen mit ihrem Phosphinit-Donorarm eine tripodale Erweiterung gegenüber den Komplexierungsstudien der bereits beschriebenen zweizähligen Indenylphosphanliganden dar. Bei diesen Komplexen (24)-(27) wurde eine komplette Diastereodifferenzierung bei der Synthese beobachtet. Offensichtlich ist diese spezielle Ligandarchitektur durch ihren besonders abgestimmten Raumbedarf in solchen Rutheniumkomplexen hierzu in der Lage.

Um die Möglichkeit der Bildung verschiedener Spezies für alle denkbaren Strukturvariationen des Liganden im Vorfeld sicher auszuschließen, wurde in den Liganden (14)-(17) die sonst zur Vermeidung von Nebenreaktionen in der Komplexierung silylthergeschützte OH-Gruppe zu einer Phosphinitfunktion umgewandelt. In entsprechenden pseudotetraedrischen Rutheniumkomplexen dieser Liganden (14)-(17) sollte diese Phosphinitfunktion die Funktion der Triphenylphosphandonoren in den Komplexverbindungen (20)-(24) übernehmen. Da aber bei den tripodalen Indenylphosphanliganden (14)-(17) der Phosphinitarm in seinem Koordinationsraum durch die Richtung der Bindung an das Ligandrückgrat bereits festgelegt ist, sollte bei Verwendung der enantiomerenreinen Liganden die Zahl der denkbar möglichen isomeren Spezies nach erfolgter Koordination von vier (wie vorher bei den zweizähligen Indenylphosphanliganden) auf nur noch maximal zwei reduziert sein. Es bleiben nur noch die zwei möglichen relativen Stellungen des Indenylsechsrings als Variationsmöglichkeit übrig, und zwar einmal wie in Abbildung 3.10 mit dem annelierten Sechsring nach hinten und die zweite Möglichkeit mit dem Sechsring nach vorne zeigend. Dadurch könnten solche Diastereodifferenzierungen in den resultierenden Komplexverbindungen mit diesen Liganden für ein breiteres Spektrum an Donoratomen realisiert werden. Die Koordinationsfähigkeit der dargestellten Liganden (14)-(17) soll im folgenden Teil der Arbeit untersucht werden, wobei auf (13), der Ligand mit P(Mes)<sub>2</sub>-Donor verzichtet werden mußte, da



Vorversuche ergaben, daß genau dieser Ligandarm in sterisch derart anspruchsvollen Komplexverbindungen nicht koordiniert (vgl. (23)).

### 3.4.3.2 Syntheseveruche zur Komplexierung der chiralen, tripodalen Indenylphosphanliganden (14)-(17)



R = m-Xylyl; m-Tolyl; o-Tolyl; Ph

**Abb. 3.10:** Erwartetes Koordinationsverhalten der Liganden (14)-(17)

Deprotoniert man die Liganden (14)-(17) in THF bei 0°C mit <sup>n</sup>Butyllithium und führt den bereits früher beschriebenen Lösungsmittelwechsel auf 1,2-Dichlorethan durch, erhält man mit dem bewährten Ruthenium-Edukt (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> sofort eine rote Reaktionslösung. Zur Vervollständigung dieses Reaktionsschritts wurde noch für 30min gerührt. Die Lösung wird zur Labilisierung der Triphenylphosphan-Platzhalterliganden anschließend noch für 3h auf 95°C erhitzt. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Rohprodukt als rotes Pulver. Jeglicher Versuch, dieses Rohprodukt vom freigesetzten Triphenylphosphan und den entstandenen Nebenprodukten zu befreien, führte zur Zersetzung. In aufgenommenen Massenspektren der Rohprodukte war jedoch in allen Fällen der Molpeak mit der korrekten Isotopenverteilung für eine Verbindung mit tripodaler Koordination analog Abbildung 3.10 zu erkennen.

ALLGEMEINER TEIL

Ligand	M (gewünschter Komplex) [g/mol]	FAB-Molpeak [m/z]
(14) + (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> RuCl <sub>2</sub>	734.3 [M <sup>+</sup> ]	699.2 [M-Cl <sup>+</sup> ]
	699.1475 [M-Cl <sup>+</sup> ]	HR FAB: 699.1501
(15) + (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> RuCl <sub>2</sub>	671.1 [M-Cl <sup>+</sup> ]	671.3 [M-Cl <sup>+</sup> ]
(16) + (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> RuCl <sub>2</sub>	671.1 [M-Cl <sup>+</sup> ]	671.4 [M-Cl <sup>+</sup> ]
(17) + (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> RuCl <sub>2</sub>	678.1 [M <sup>+</sup> ]	678.2 [M <sup>+</sup> ]
	643.1 [M-Cl <sup>+</sup> ]	643.3 [M-Cl <sup>+</sup> ]

**Tabelle 3.16:** Massenspektrometrische Daten der Rohprodukte

Um bei dieser Vermutung sicher zu gehen, wurde bei einem Ansatz mit Ligand (14) vom Rohprodukt ein hochaufgelöstes FAB-Massenspektrum aufgenommen. Damit wurde die molekulare Identität der gewünschten Verbindung mit tripodaler Koordination in der Rohsubstanz bestätigt.

Im Falle der Komplexierungsversuche mit den Liganden (14) und (17) wurde neben den Massenspektren zusätzlich jeweils ein <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Rohsubstanz aufgenommen. Neben einem dominierenden Signal vom freigesetzten Triphenylphosphan und weiteren Signalen bedingt durch Nebenprodukte sind bei (17) als stärkste Signalgruppe zwei breite Singulets bei  $\delta = 115.4$  und  $\delta = 136.0$  zusammen mit einem stark verbreiterten Singulett doppelter Intensität bei einer Verschiebung von  $\delta = 15.0$  zu erkennen. Im Rohspektrum von (14) ist ein stark verbreitertes Singulett bei  $\delta = 140.7$  neben zwei ebenfalls verbreiterten Singulets, die sich gegenseitig überlagern, bei Verschiebungswerten von 37.0ppm zu erkennen.

Alle aufgenommenen Spektren zeigen keine Signale bei Verschiebungen der freien Liganden. Vergleicht man die Werte für Verschiebung der Signale, die im hohen Feld erscheinen, mit den strukturell verwandten Komplexverbindungen (23)-(27), so stellt man fest, daß sie in ähnlichen Bereichen liegen. Gleichzeitig erhält man für die Signale bei tiefem Feld Verschiebungen, wie sie für koordinierte Phosphinitfunktionen plausibel sind. Die Intensitäten besitzen ein Verhältnis von 1 : 1. Die Massenspektren zusammen mit den NMR-spektroskopischen Daten der Rohverbindungen können als Indiz für die Bildung der gewünschten tripodalen Komplexverbindungen analog Abbildung 3.10 gewertet werden.

Die Ursache für die fehlgeschlagenen Aufreinigungsversuche ist in der Empfindlichkeit der Phosphinitgruppe des Liganden gegenüber Hydrolyse zu suchen. Bei der gewählten Darstellungsweise der Komplexverbindungen ist aber aufgrund von Löslichkeitsverhalten und mangelnder Kristallisationsneigung der synthetisierten Produkte eine Aufreinigung mittels Chromatographie unumgänglich. Dabei wurden dann die Zersetzungsreaktionen beobachtet. Deshalb wurde die Synthese ausgehend von anderen Rutheniumedukten wie  $(\text{dmsO})_4\text{RuCl}_2$  und  $[(\text{COD})\text{RuCl}_2]_n$  durchgeführt, um die Freisetzung von großen Mengen an Triphenylphosphan wie bei der Umsetzung mit  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  zu umgehen und somit die Aufreinigung zu erleichtern. Allerdings konnte mit diesen Edukten keine Verbesserung der Synthese erreicht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das große Potential dieser Klasse an tripodalen Ligandverbindungen aufgrund ihrer relativ hohen Empfindlichkeit bislang nicht ausgenutzt werden kann. Trotzdem konnte aus den Rohlösungen der Beleg für die Koordinationsfähigkeit dieser Liganden erbracht werden. Stellt man Liganden dieses Typs mit anderen Donoren dar (z. B. Tausch der Phosphinitfunktion gegen eine weniger empfindliche Donorgruppierung), sollte der Zugang zu einer ganzen Reihe von interessanten Komplexverbindungen möglich sein.

### **3.4.4 Koordinationschemie der chiralen, tripodalen Trisphosphanliganden (19)-(21)**

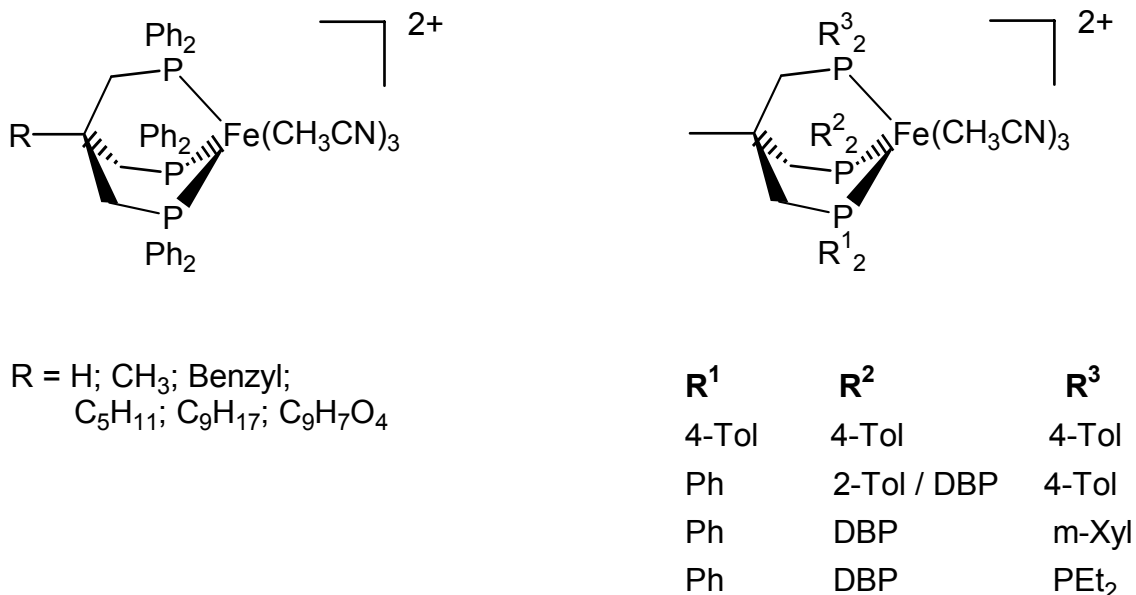
#### **3.4.4.1 Vorbemerkungen**

In Testreaktionen zeigte Ligand **(18)**, der Dimesitylphosphan als eine Donorgruppe trägt, sowohl mit  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  als auch mit  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$ , daß in Übereinstimmung mit den vorangegangenen Beispielen keine Koordination dieser Dimesitylphosphangruppe am Zentralmetall stattfindet. Deshalb wird dieser Ligand **(18)** in den folgenden Ausführungen nicht mehr mitbehandelt.

#### **3.4.4.2 Synthese von Komplexen aus den chiralen Trisphosphan-Tripodliganden (19)-(21) und dem Trisacetonitril-eisen(II)-Templat**

Um die Koordinationschemie dieser chiralen Tripodliganden zu untersuchen, bietet sich die Darstellung von Fe(II)-Komplexen an, denn mit dem Trisacetonitril-eisen(II)-

Templat wurden in der Vergangenheit bereits erfolgreich Komplexe mit tripodalen Trisphosphan-Liganden erhalten. Von einigen davon konnten Röntgenstrukturanalysen erhalten werden<sup>[178-185]</sup>.

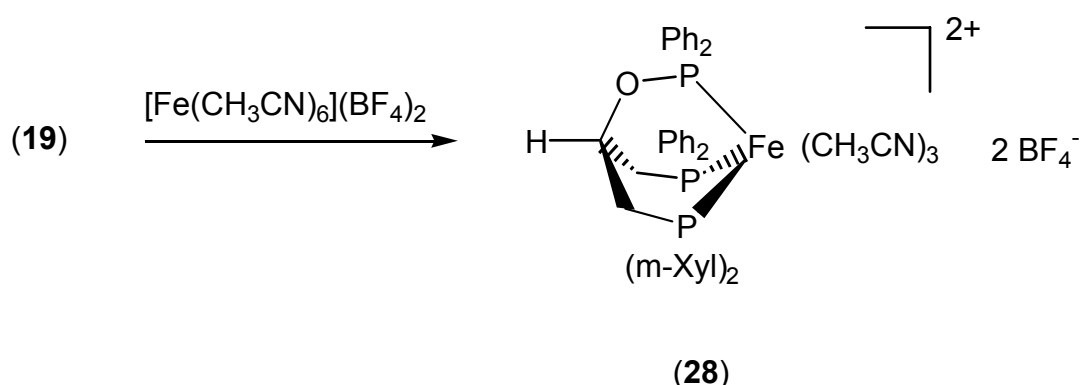


**Abb. 3.11:** Bekannte Tripodkomplexe des Trisacetonitril-Fe(II)-Fragments

Diese Daten können als Basis dienen, um das Koordinationsverhalten von den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten, chiralen, tripodalen Trisphosphanliganden auf der Basis von enantiomerenreinem Epichlorhydrin (**19**)-(21) und des achiralen Liganden (**22**) zu untersuchen und zu beurteilen. Besonders interessant ist dabei die Tatsache, daß sich der Ersatz eines Methylenhenkels im Neopentanrückgrat gegen die Oxo-Brücke der Phosphinitfunktion in den hier vorgestellten Tripodliganden (**19**)-(21) auf die Koordinationsgeometrien des Liganden in den entsprechenden Eisenkomplexen kaum auswirken sollte. Damit ist der Einsatz dieser Tripodliganden in bereits mit achiralen Tripodliganden ausgearbeiteten Reaktionen möglich. Diese lassen sich dadurch leicht asymmetrisch durchführen.

**3.4.4.2.1 Synthese von (+)-1-Di-(bis-3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (28)**

Wird eine Lösung von Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat) in Acetonitril vorgelegt und dazu eine Lösung von Ligand (19) bei Raumtemperatur langsam zugegossen, dann zeigt entstehende Rotfärbung der Reaktionslösung die Bildung der gewünschten Komplexverbindung an. Zur Vervollständigung der Reaktion wird mindestens 16h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach mehrfachem Waschen mit kleinen Portionen Diethylether erhält man die analysenreine Verbindung (28) als orangerotes Pulver. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist auf Acetonitril und Nitromethan beschränkt. Der Beweis für die molekulare Identität dieser Verbindung wird durch NMR-Spektren, Massenspektren und die korrekte Elementaranalyse erbracht.



**Schema 3.15:** Darstellung von (28)

Um Informationen über die koordinierten Acetonitrilliganden zu erhalten, werden die NMR-Spektren in deuteriertem Nitromethan aufgenommen.

Für die Methylgruppen an den m-Xylylresten erhält man zwei Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei Verschiebungen von  $\delta = 2.12$  und  $2.18$ . Weiterhin zeigen sich bei  $\delta = 2.29$ ,  $2.35$  und  $2.76$  die Methylgruppen der drei unterschiedlichen Acetonitrilliganden in drei verbreiterten, aber dennoch separierten Singulett-Resonanzen. Die Methylenhenkel des Ligandrückgrats erscheinen im Spektrum als Multipletts bei  $\delta = 2.83$  und  $3.83$ , deren genaue Multiplizität bei einer Meßfrequenz von 200MHz nicht weiter aufgelöst werden kann. Bei  $\delta = 6.35$  befindet sich das

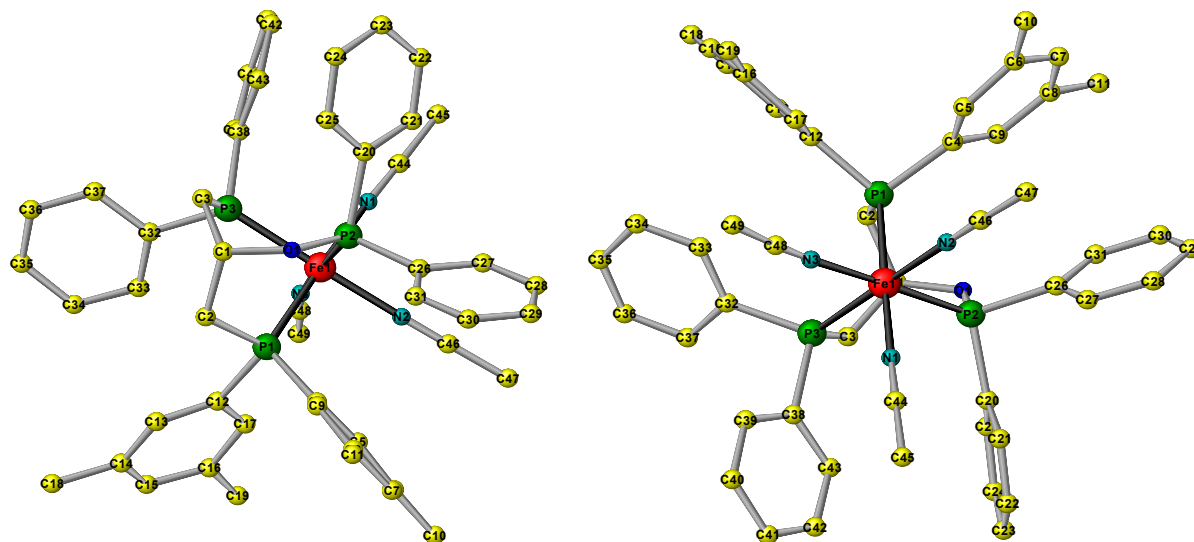
ebenfalls nicht aufgelöste Multipllett für das Methinproton im Ligandrückgrat. Es ist gegenüber dem Signal im freien Liganden um mehr als 2ppm ins tiefe Feld verschoben. Grund dafür dürfte die räumliche Nähe zum Eisenzentrum sein, welche trotz eines Abstandes C(1)-Fe(1) im Festkörper von 342.7pm mit einer „Through Space“-Wechselwirkung die chemische Verschiebung des Protons am C(1) beeinflusst<sup>[178]</sup>. Der Bereich der aromatischen Protonen von  $\delta = 6.64-7.72$  komplettiert das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **(28)**.

Während im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Methylgruppen der Acetonitrilliganden unterscheidbar sind, überlagern sich die entsprechenden Signale im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von  $\delta = 4.1$ . Die Resonanzen der Methylgruppen am m-Xylylrest ergeben auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Singulett, welche bei  $\delta = 20.5$  gerade noch separiert erscheinen. Bei  $\delta = 27.3$  und  $29.8$  erscheinen die Multiplletts der Methylgruppen des Ligandrückgrats. Die chemische Verschiebung des Methinkohlenstoffs ist durch die Nähe des Eisenzentrums weit weniger beeinflusst als das dort gebundene Proton. Die Resonanz des Methinkohlenstoffatoms erscheint nicht aufgespalten als Singulett bei einer Verschiebung von  $\delta = 74.5$ . Zwischen  $\delta = 128.7$  und  $\delta = 140.0$  erscheint der komplexe Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome.

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **(28)** zeigt ein pseudo-Triplett bei  $\delta = 141.9$  für die Diphenylphosphinitgruppe mit einer Kopplungskonstante von  ${}^2J_{PP} = 74.3\text{Hz}$ . Die Resonanzen der beiden anderen Phosphoratome sind als zwei Dubletts bei  $\delta = 27.1$  und  $\delta = 28.0$  zu erkennen. Eine Dublett-von-Dublett-Struktur, was bei einer weiteren Kopplung dieser beiden Phosphoratome untereinander zu erwarten wäre, fehlt hier völlig. Die Kopplungskonstante von ebenfalls  ${}^2J_{PP} = 74.3\text{Hz}$  zeigt damit eindeutig, daß es sich hierbei ausschließlich um die Kopplung zur Phosphinitfunktion hin handelt.

Im FD-Massenspektrum von **(28)** ist ausschließlich der Peak für das Molekülion des Liganden zu erkennen. Die korrekte Elementaranalyse belegt zweifelsfrei die richtige Konstitution von Komplexverbindung **(28)**.

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **(28)** in Acetonitril bei Raumtemperatur konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.



**Abb. 3.12:** Festkörperstruktur von Dikation (28)

Die Strukturanalyse von (28) zeigt eine idealisiert oktaedrische Koordinationsgeometrie am Eisenzentrum. Drei faciale Koordinationstellen werden vom Tripodliganden besetzt, während die drei anderen von koordinierten Acetonitrilmolekülen besetzt werden. Die Bindungslängen und Winkel um das Eisen herum entsprechen sehr genau den Werten, wie sie auch für analoge Tripodkomplexe mit Liganden auf Basis eines Neopentanrückgrats<sup>[179-185]</sup> bzw. für Tris-[(diphenylphosphanyl)methyl]methan „Triphos“<sup>[178]</sup> als tripodalen Liganden erhalten werden. Die Phosphinitverbindung gleicht also in ihrem sterischen Verhalten bei der Koordination den Neopentantripoden, trotz des im Vergleich zu einer P-C-Bindungslänge kürzeren P(2)-O(1)-Bindungsabstands von 162.2pm. Auch die charakteristische Verschraubung des Ligandgerüsts „Rückgrattorsion“ um etwa 30° tritt bei diesem koordinierten Liganden auf. Die durch diese Helix zusätzlich eingeführte chirale Information ist in Lösung jedoch einer schnellen Fluktuation unterworfen, so daß keine Diastereomeren beobachtet werden können. Der Phosphinithenkel hat mit 223.6pm die kürzeste Bindungslänge aller drei Eisen-Phosphorbindungen. Die Bindungswinkel der jeweils *trans* zueinander stehenden Donoren liegen mit  $N(1)-Fe(1)-P(1) = 178.1^\circ$ ,  $N(2)-Fe(1)-P(3) = 178.1^\circ$  und  $N(3)-Fe(1)-P(2) = 176.6^\circ$  alle sehr nahe bei dem Idealwert von  $180^\circ$  für ein regelmäßiges Oktaeder. Die zusätzliche Bedingung für ein nahezu ideales Oktaeder, daß alle zueinander *cis*-ständigen Donoren einen Winkel von  $90^\circ$  einschließen, ist für diese Verbindung ebenfalls erfüllt. Am weitesten weicht der Winkel zwischen  $N(1)-Fe(1)-$

N(3) mit 83.6° vom Idealwert ab. Die Bindungswinkel zwischen den Henkeln am verbrückenden Kohlenstoffatom C(1) sind auf durchschnittlich 113° aufgeweitet, das heißt, die ursprünglich tetraedrische Umgebung von C(1) wurde durch die Rigidität des Liganden in koordiniertem Zustand eingeebnet.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe(1)-N(1)	192.2(8)	O(1)-C(1)-H(1)	106.5
Fe(1)-N(2)	195.9(8)	C(3)-C(1)-H(1)	106.6
Fe(1)-N(3)	197.0(7)	C(2)-C(1)-H(1)	106.6
Fe(1)-P(1)	225.7(3)	C(2)-C(1)-O(1)	109.7
Fe(1)-P(2)	223.6(3)	C(3)-C(1)-O(1)	113.8
Fe(1)-P(3)	225.5(3)	C(2)-C(1)-C(3)	113.3
P(1)-C(2)	183.6(9)	Torsionswinkel [°]	
P(2)-O(1)	162.2(5)	C(1)-C(2)-P(1)-Fe(1)	-30.1
P(3)-C(3)	184.9(7)	C(1)-O(1)-P(2)-Fe(1)	-27.2
		C(1)-C(3)-P(3)-Fe(1)	-28.0

**Tabelle 3.17:** Ausgewählte Bindungswinkel und -längen von **(28)**

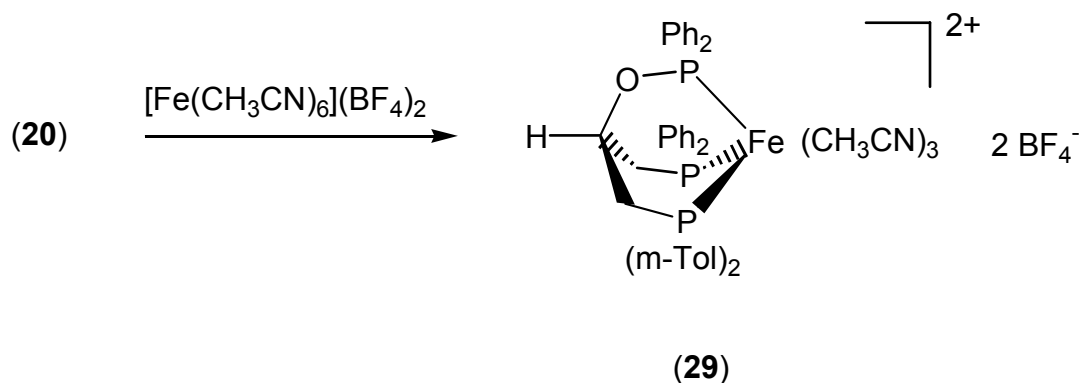
**(28)** ist optisch aktiv, besitzt aber nur einen sehr kleinen Drehwert von  $[\alpha]_D = 0.29^\circ$  in Nitromethan.

Das cyclische Voltammogramm von Verbindung **(28)** zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Peakpotential von  $E_p = 1400\text{mV}$ . Es liegt damit im Bereich ähnlicher tripodaler Fe(II)-Komplexe<sup>[178-185]</sup>.

#### 3.4.4.2.2 Darstellung von (+)-1-Di-(3-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**29**)

Nach einer analog der Synthese von Verbindung **(28)** verlaufenden Methode unter Verwendung von Ligand **(20)** erhält man die Komplexverbindung **(29)** als orangefarbenes Pulver. Auch hier wird der Beweis für die vorgeschlagene Konstitution dieser Verbindung durch die NMR-Spektren, die Elementaranalyse und das Massenspektrum erbracht.





**Schema 3.16:** Darstellung von Verbindung (29)

Im für die NMR-Analytik von Komplex (29) gewählten Lösungsmittel Nitromethan sind im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausschließlich extrem breite Signale zu erkennen. Eine Aussage über (29) ist damit anhand dieses Spektrums nicht zu treffen. Oftmals bringt der Wechsel des Lösungsmittels zu Acetonitril eine Verbesserung mit sich, was in diesem Fall jedoch zu keinen neuen Informationen führte.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt dagegen scharfe Signale, die eine eindeutige Zuordnung zulassen. Bei  $\delta = 4.0$  erscheint als breites Singulett die Resonanz der Methylgruppen an den Acetonitrilliganden. Bei  $\delta = 20.6$  und  $20.7$  sind die beiden Singulett für die Methylgruppen der m-Tolylsubstituenten gerade noch als getrennte Signale zu beobachten. Das Multiplett bei einer Verschiebung von  $27.9\text{ppm}$  enthält die Resonanzen beider Methylengruppen aus dem Ligandrückgrat. Das Methinproton des Liganden erscheint wieder, wie auch schon bei Verbindung (28), als nicht aufgespaltetes Singulett bei  $\delta = 74.5$ . Der aromatische Bereich, welcher sich von  $\delta = 128.9$  bis  $\delta = 132.9$  erstreckt, beschließt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Verbindung (29).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist das gleiche Signalmuster zu erkennen, wie bei der vorher beschriebenen Verbindung (28). Das pseudo-Triplett für die Phosphinitfunktion liegt bei einer Verschiebung von  $\delta = 142.1$  mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ . Die beiden anderen Phosphanfunktionen treten jeweils wieder nur als Dublett-Resonanzen nahezu deckungsgleich bei  $\delta = 27.9$  auf mit jeweils einer Kopplungskonstanten von ebenfalls  $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ .

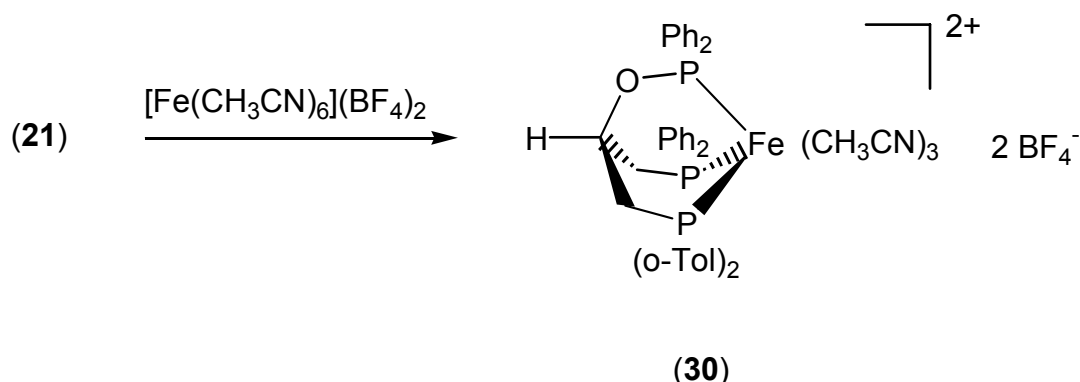
Verbindung (29) ist optisch aktiv, der Drehwert beträgt  $[\alpha]_{\text{D}} = 9.0^\circ$  in Nitromethan. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von (29) in

Acetonitril konnten keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle, sondern die reine Komplexverbindung in mikrokristalliner Form erhalten werden.

Das cyclische Voltammogramm von Verbindung **(29)** zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Peakpotential von  $E_p = 889\text{mV}$ . Dieses Potential liegt deutlich niedriger als für die ähnliche Komplexverbindung **(28)**.

### 3.4.4.2.3 Synthese von (-)-1-Di-(2-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**30**)

Analog zu den beiden vorangegangenen Komplexverbindungen wird Ligand **(21)** ebenfalls mit Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis-tetrafluoroborat zur Reaktion gebracht. Man erhält ebenfalls eine rote Reaktionslösung und nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether die analysenreine Verbindung **(30)** als orangenes Pulver.



**Schema 3.17:** Darstellung der Verbindung **(30)**

Die Konstitution von **(30)** wird mittels NMR-Spektren, Elementaranalysen und Massenspektren belegt. Das Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Lösung von Komplexverbindung **(30)** in Acetonitril führte zur Abscheidung eines mikrokristallinen Feststoffs, welcher nicht zur Röntgenstrukturuntersuchung geeignet war.

Bei Raumtemperatur gehinderte Rotation der *o*-Tolylreste des  $\text{P}(\text{o-Tol})_2$ -Donors, wie sie auch schon für **(26)** mit dem zweizähligen Indenylphosphanliganden beobachtet wurde, führt gleichermaßen bei Komplexverbindung **(30)** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zum gleichzeitigen Auftreten von mehreren Signalsätzen. Dabei sind die Signale der

koordinierten Phosphinitfunktionen im Bereich von  $\delta = 139.9$  bis  $143.2$  überlagert. Mittels eines PP-COSY-Experiments und durch Analyse der Kopplungskonstanten, kann eine Zuordnung der Signale zu einer Spezies getroffen werden (siehe Tabelle 3.18).

	$^{31}\text{P-NMR } \delta^1$ [ppm]	$^{31}\text{P-NMR } \delta^2$ [ppm]	$^{31}\text{P-NMR } \delta^3$ [ppm]
<b>(30)</b>	139.9 (pt) $^2J_{\text{PP}} = 56.0\text{Hz}$	25.2 (d) $^2J_{\text{PP}} = 56.0\text{Hz}$	20.2 (d) $^2J_{\text{PP}} = 57.5\text{Hz}$
<b>(30')</b>	140.8 (pt) $^2J_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$	23.7 (d) $^2J_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$	20.9 (d) $^2J_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$
<b>(30'')</b>	142.3 (pt) $^2J_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$	28.4 (d) $^2J_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$	19.9 (d) $^2J_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$

**Tabelle 3.18:**  $^{31}\text{P-NMR}$ -Verschiebungen der Verbindung **(30)**

Weit weniger aussagekräftig ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **(30)**. Das Vorliegen mehrerer Spezies führt zu Überlagerungen der einzelnen Signalgruppen untereinander und verkompliziert deshalb das Spektrum. Die Methylgruppen der Arylringe und die der Acetonitrilliganden überlagern sich zu einem Signalhaufen, der sich über den Verschiebungsbereich von  $\delta = 1.74$  bis  $\delta = 2.64$  erstreckt. Im Anschluß daran bei tieferem Feld erkennt man zwischen  $\delta = 3.03$  und  $\delta = 3.74$  mehrere überlagerte Multipletts für die Methylengruppen des Ligandrückgrats. Von  $\delta = 6.47$  bis  $\delta = 6.72$  erscheinen die nicht weiter aufgelösten, verbreiterten Signale der verschiedenen Methinprotonen. Sie sind wie schon in den vorangegangenen Verbindungen einem Tieffeldshift gegenüber dem freien Liganden **(21)** unterworfen. Daran angeschlossen von  $\delta = 7.18$  bis  $7.95$  ist der aromatische Bereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum treten für die einzelnen Signalgruppen aus gleichem Grund überlagerte Resonanzen auf. Diese lassen sich gruppenweise wie im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls den einzelnen Bereichen des Moleküls zuordnen.

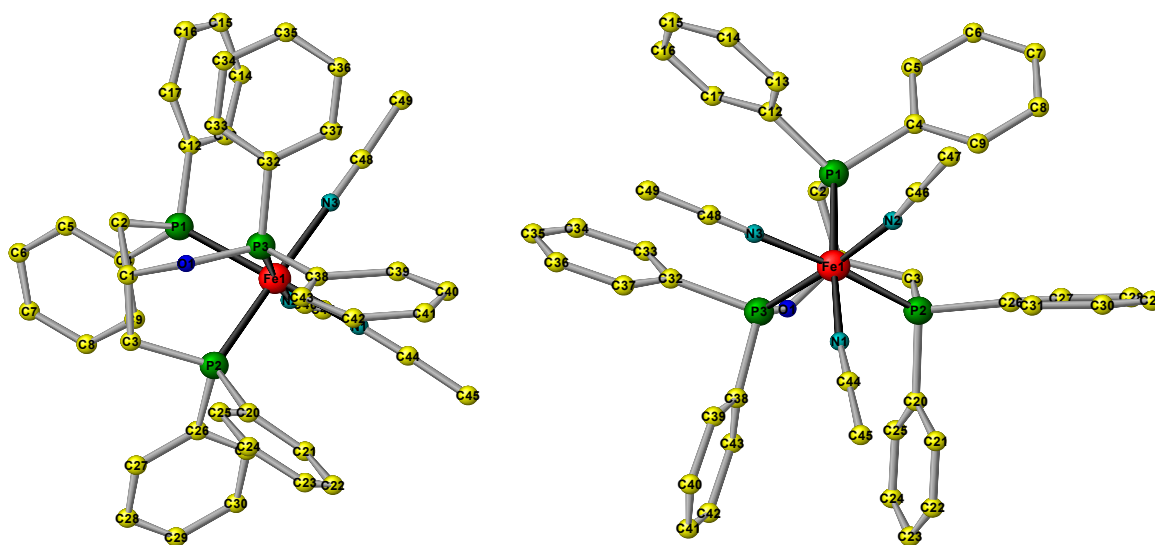
Verbindung **(30)** ist in Lösung optisch aktiv. Sie zeigt dabei einen im Vergleich zu den bereits vorgestellten Komplexverbindungen **(28)** und **(29)** relativ großen Drehwert

von  $[\alpha]_D = -33.6^\circ$  in Nitromethan, trotz des Vorliegens verschiedener Isomere in Lösung.

Das cyclische Voltammogramm von Verbindung (30) zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Peakpotential von  $E_P = 922\text{mV}$ .

### 3.4.4.2.4 Darstellung von 1,3-Bis-(diphenylphosphanyl)-2-diphenylphosphanoxy-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (31)

Die Synthese von (31) erfolgte analog der vorangegangenen Komplexsynthesen unter Verwendung von achiralem Ligand (22)<sup>[8]</sup>. Die Konstitution von (31) wird durch NMR-Spektren, Elementaranalyse und Massenspektren belegt. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von (31) in Acetonitril konnten für die Röntgenstruktur geeignete Kristalle erhalten werden. Verbindung (31) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Einer der beiden Phenylringe am Phosphinit-Phosphoratom ist dabei von C(39) bis C(41) fehlgeordnet.



**Abb. 3.13:** Festkörperstruktur der Komplexverbindung (31)

Die Umgebung des Eisenzentrums kann als nahezu regelmäßiges Oktaeder beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel um das Eisenzentrum herum entsprechen denen, wie sie für analoge Tripodkomplexe mit Neopentanoligandrückgrat erhalten werden<sup>[178-185]</sup>. Die Bindungslänge zwischen dem

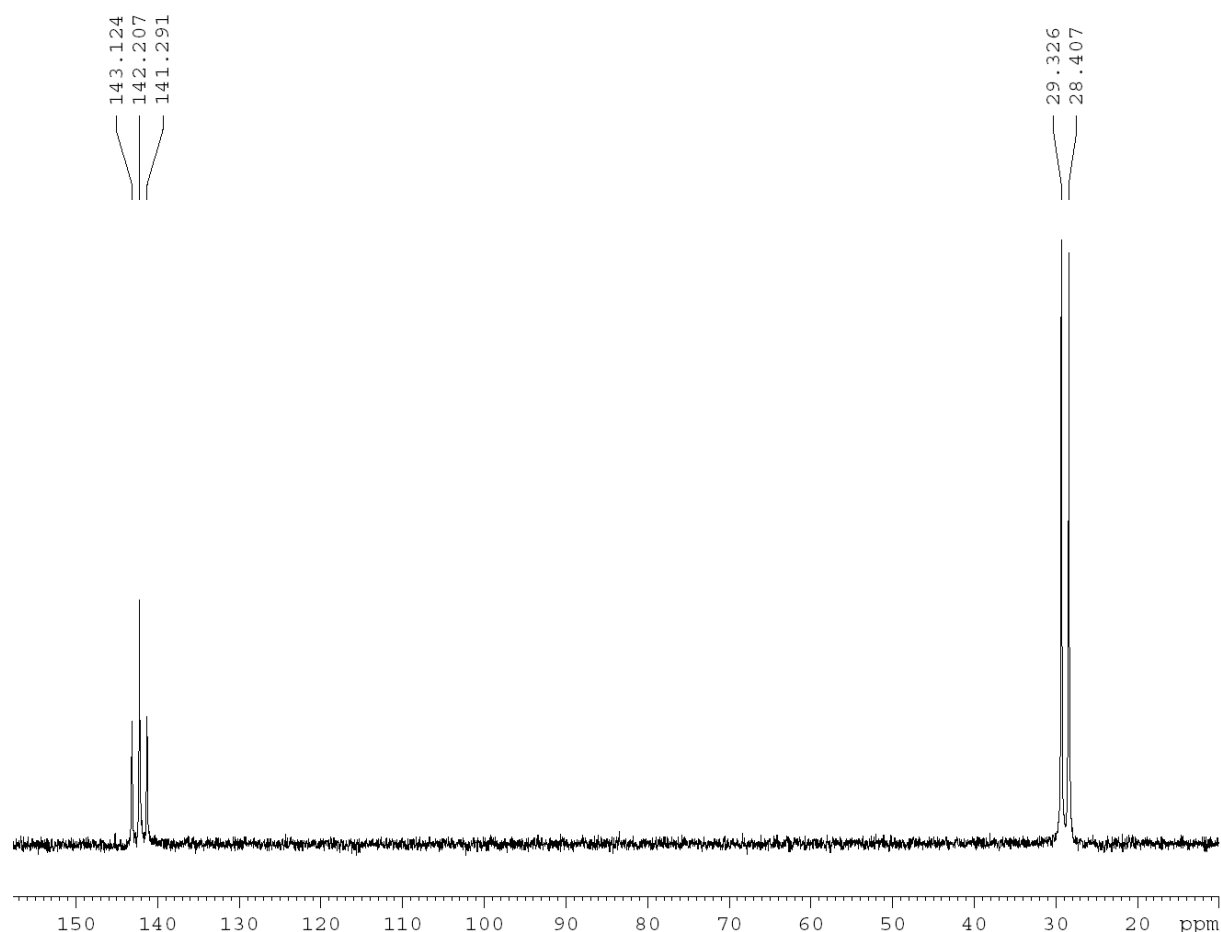
Eisenzentrum und der Phosphinitgruppe ist nur geringfügig kürzer als die beiden anderen Eisen-Phosphorbindungen. Damit reiht sich (**31**) nahtlos in die Reihe solcher tripodalen Fe(II)-Komplexe ein und zeigt erwartungsgemäß gleiche Strukturmerkmale wie (**28**). Die für Komplexverbindungen dieser Art bekannte Rückgrattorsion ist hier etwas geringer als in Verbindung (**28**) und beträgt im Mittel etwa 26°. Gleichzeitig fällt die Einebnung der tetraedrischen Umgebung des Methinkohlenstoffs C(1) im Ligandrückgrat ebenfalls geringer aus. Die Winkel betragen im Mittel nur 111.5°, das sind zwei Grad weniger als in der vergleichbaren Verbindung (**28**) und liegen dabei sehr nahe bei dem Wert, welcher für einen idealen Tetraeder bzw. den freien Liganden erwartet wird (nahe  $\sim 110^{\circ[178]}$ ). Trotzdem ist der Abstand C(1)-Fe(1) von (**31**) mit 343.1pm innerhalb des Fehlerbereiches gleich lang im Vergleich mit dem der Verbindung (**28**). Das Fehlen zusätzlicher Methyl-Substituenten an einem der Donoratome setzt die sterischen Spannungen in (**31**) gegenüber (**28**) herab, was sich in geringerer Verzerrung des Rückgrats äußert.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Fe(1)-N(1)	195.8(5)	O(1)-C(1)-H(1)	106.8
Fe(1)-N(2)	198.7(4)	C(3)-C(1)-H(1)	106.8
Fe(1)-N(3)	196.5(4)	C(2)-C(1)-H(1)	106.8
Fe(1)-P(1)	225.1(2)	C(2)-C(1)-O(1)	111.8
Fe(1)-P(2)	226.7(2)	C(3)-C(1)-O(1)	111.3
Fe(1)-P(3)	223.4(2)	C(2)-C(1)-C(3)	112.2
P(1)-C(2)	181.3(5)	Torsionswinkel [°]	
P(3)-O(1)	163.4(4)	C(1)-C(2)-P(1)-Fe(1)	-25.1
P(2)-C(3)	181.6(5)	C(1)-O(1)-P(3)-Fe(1)	-23.1
		C(1)-C(3)-P(2)-Fe(1)	-29.9

**Tabelle 3.19:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**31**)

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (**31**) sind stark verbreitert, wie es bei ähnlichen Eisen(II)-Komplexen häufiger beobachtet wird. Auch durch eine Aufnahme der Spektren in deuteriertem Acetonitril anstelle von Nitromethan konnten keine schärferen Signale erhalten werden. Trotzdem lassen sich zumindest die einzelnen Signalgruppen zuordnen. Man erhält bei  $\delta = 2.60$  das Signal für die Methylgruppen

der Acetonitrilliganden und bei  $\delta = 3.74$  das breite Signal für die Methylengruppen des Ligandrückgrats. Die Resonanz des Methinprotons im Liganden ist, wie schon bei den anderen Komplexen dieses Typs, deutlich tieffeldverschoben und erscheint bei  $\delta = 6.50$  als nicht weiter aufgelöstes, verbreitertes Multiplett. Weiter im tiefen Feld erscheinen zwischen  $\delta = 7.20$  und  $8.00$  die Signale für die aromatischen Protonen.



**Abb. 3.14:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung (31)

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt dagegen scharfe Signale. Bei einer Verschiebung von 142.2ppm erscheint das pseudo-Triplett der Phosphinitgruppe des koordinierten Liganden. Die Kopplungskonstante zu den beiden Diphenylphosphandonoren des Liganden über das Eisenzentrum hinweg beträgt  $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ . Das isochrone Dublett der beiden weiteren, durch die quasi-Spiegelebene des Moleküls äquivalenten Phosphoratome erhält man bei  $\delta = 28.9$  ebenfalls mit der bereits oben erwähnten Kopplungskonstante von  $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ .

Ebenso gut auszuwerten ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **(31)**. Man erhält bei  $\delta = 4.1$  das Singulett für die Methylgruppen der Acetonitrilliganden. Bei 28.5ppm erscheint das pseudo-Triplett der Methylenhenkel des Liganden mit einer  $^1J_{\text{CP}}$ -Kopplung von 17.6Hz. Der Methinkohlenstoff des Ligandrückgrats ergibt eine Singulettresonanz bei einer Verschiebung von 74.5ppm. Schließlich vervollständigt der aromatische Bereich zwischen  $\delta = 128.9$  und 133.1 das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **(31)**.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß dieser Typ von Ligand ein sehr gutes Koordinationsverhalten am Fe(II)-Zentrum zeigt. Die entstehenden Komplexverbindungen sind vergleichbar mit den Komplexen analoger Liganden mit Neopentanrückgrat. Die Geometrie des Phosphinithenkels der Liganden **(19)**-**(21)** in Komplexen ähnelt denen der Methylenhenkel in anderen Tripodliganden. Mit diesen Liganden ist folglich eine einfache und schnelle Darstellung von Metallkomplexen mit chiralen, tripodalen Trisphosphanliganden möglich.

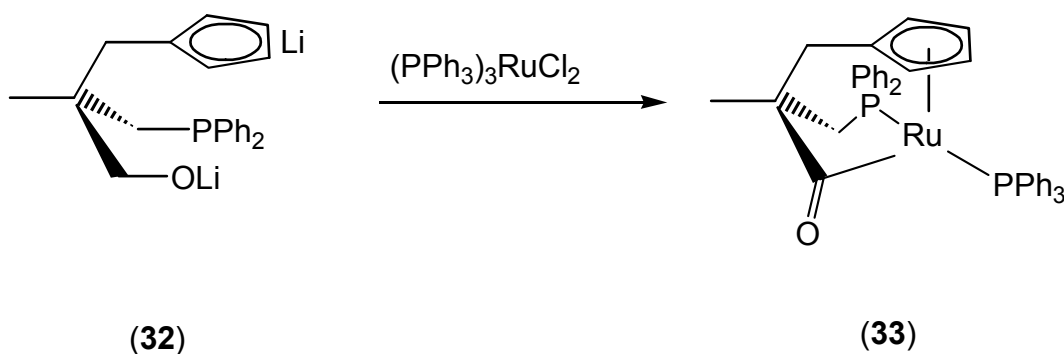
### **3.4.5 Darstellung von chiral-racemischen [2-Cyclopentadienylmethyl-2-diphenylphosphanylmethyl-propanoyl]-triphenylphosphan-Ruthenium(II) (33)**

#### **3.4.5.1 Vorbemerkungen**

Werden Alkoxide, die  $\alpha$ -H-Atome tragen, mit Übergangsmetallen umgesetzt, findet oftmals eine formale  $\text{H}_2$ -Abspaltung statt. Dieses Verhalten wird in der Transfer-Hydrierung eingesetzt, wenn zum Beispiel Isopropanol als  $\text{H}_2$ -Quelle zur Verfügung steht. In der eigenen Arbeitsgruppe wurde vor einigen Jahren ein tripodaler Ligand **(32)** mit Neopentanrückgrat, welcher eine Alkoxidfunktionalität trägt, erstmals dargestellt<sup>[161,186]</sup>. Der Ligand wurde im Rahmen dieser Arbeit nach der bekannten Vorschrift synthetisiert und auf sein Komplexierungsverhalten gegenüber  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  untersucht. Interessant ist an dieser Stelle das Verhalten des Alkoxidhenkels während der Komplexierung.

### 3.4.5.2 Synthese und spektroskopische Daten von (33)

Man versetzt ein Äquivalent des Dilithiumsalzes von Ligand (32) mit dem Rutheniumedukt und löst anschließend diese Mischung in 1,2-Dichlorethan. Dabei ist diese Reihenfolge strikt einzuhalten, da das Dilithiumsalz von (32) ebenfalls sehr empfindlich gegenüber halogenierten Lösungsmitteln ist. So ist jedoch die Anbindung des Liganden an das Rutheniummetall schneller als etwaige Zersetzungsprozesse. Zur Labilisierung der monodentaten Triphenylphosphanliganden des Edukts erhitzt man die so erhaltene gelbe Reaktionslösung anschließend für 1.5h auf 90°C. Nach Abkühlung werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Die Aufreinigung zum analysenreinen Produkt (33) erfolgt durch eine kurze Säule mit Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III. Dabei werden freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen mit Petrolether von der Säule gespült. Anschließend kann das reine Produkt (33) mit PE/Et<sub>2</sub>O = 1 : 1 als gelbe Bande eluiert werden. Man erhält das Produkt als gelbes Pulver.



**Schema 3.18:** Darstellung der Komplexverbindung (33)

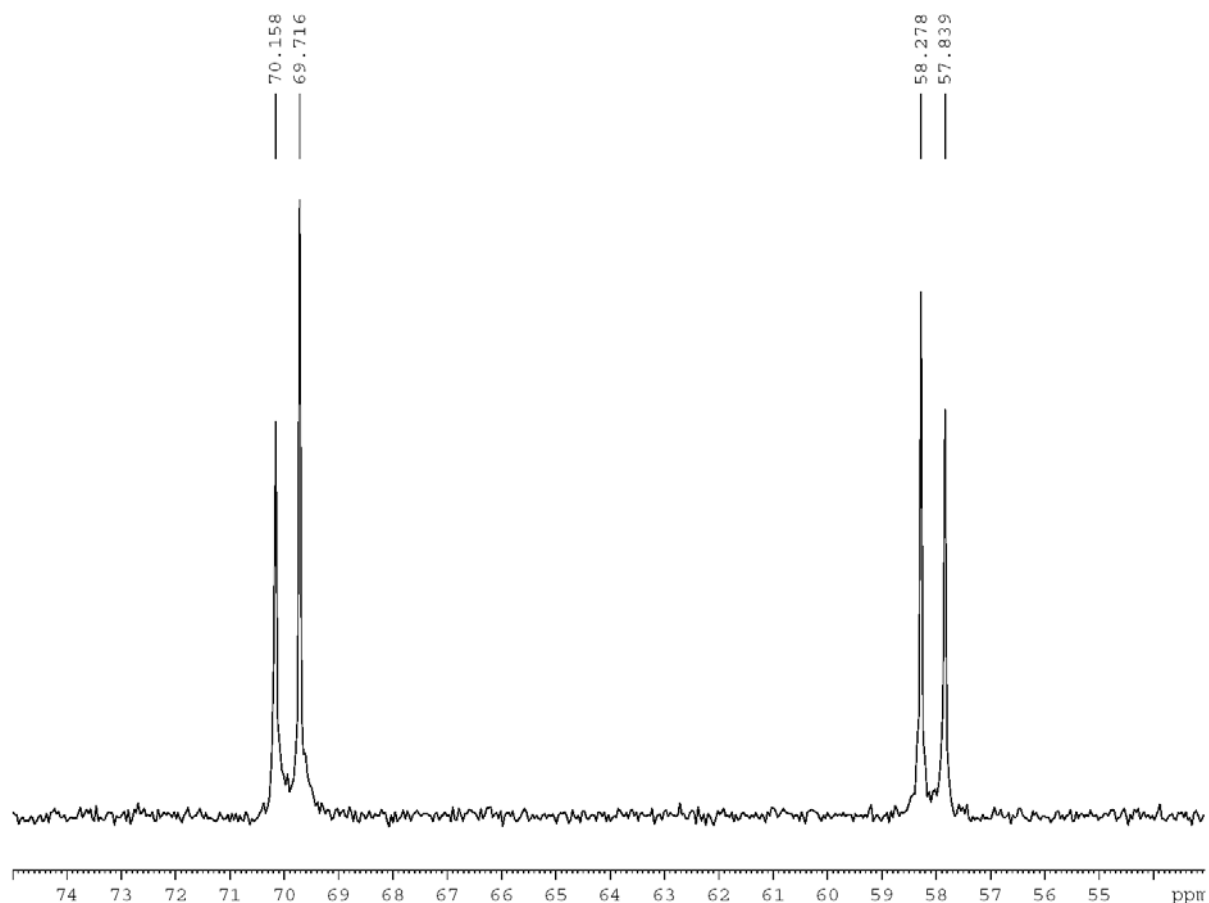
Der Beweis für die vorgeschlagene Konstitution von (33) wird mittels der korrekten NMR-Spektren, der Elementaranalyse und anhand des FAB-Massenspektrums erbracht. Zusätzlich war es möglich, durch Gasphasendiffusion von Petrolether in eine gesättigte Lösung von (33) in 1,2-Dichlorethan Kristalle zu erhalten, welche für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Damit wird ebenfalls die molekulare Identität der Komplexverbindung (33) bewiesen.

Nach formaler H<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Alkoxidhenkel des Tripodliganden (32) koordiniert diese Gruppe des Liganden als Propanoylrest an das Rutheniumzentrum. Man erkennt dies sowohl in der Röntgenstruktur als auch anhand der Resonanz für



das Carbonyl-C-Atom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 259.8ppm.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex (**33**) findet man bei  $\delta = 1.33$  das Singulett für die Methylgruppe des Ligandrückgrats. Bei  $\delta = 1.71$  und  $\delta = 2.03$  erscheinen zwei Dubletts für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe, welche dem Cyclopentadienylring benachbart ist. Die Kopplungskonstante beträgt dabei  $^2J_{\text{HH}} = 12\text{Hz}$ . Die zweite Methylengruppe, welche sich in Nachbarschaft zum Phosphandonor befindet, erzeugt für das eine Proton ein Dublett-von-Dublett bei  $\delta = 2.27$  mit Kopplungskonstanten von  $^2J_{\text{HH}} = 14.0\text{Hz}$  und  $^2J_{\text{HP}} = 16.0\text{Hz}$  und für das zweite Proton dieser Methylengruppe, durch eine geringfügig kleinere Kopplungskonstante zum Phosphor hin zu einem pseudo-Triplett überlagert, ein Signal bei  $\delta = 2.96$ . Die vier nicht äquivalenten Protonen am Cyclopentadienylrest erscheinen als vier verbreiterte Singulets bei Verschiebungswerten von  $\delta = 4.22$ , 4.57, 5.00 und 5.15. Der Bereich aromatischer Kohlenstoffatome erstreckt sich als Signalhaufen über einen Verschiebungsbereich von  $\delta = 6.51$  bis hin zu  $\delta = 7.79$ .



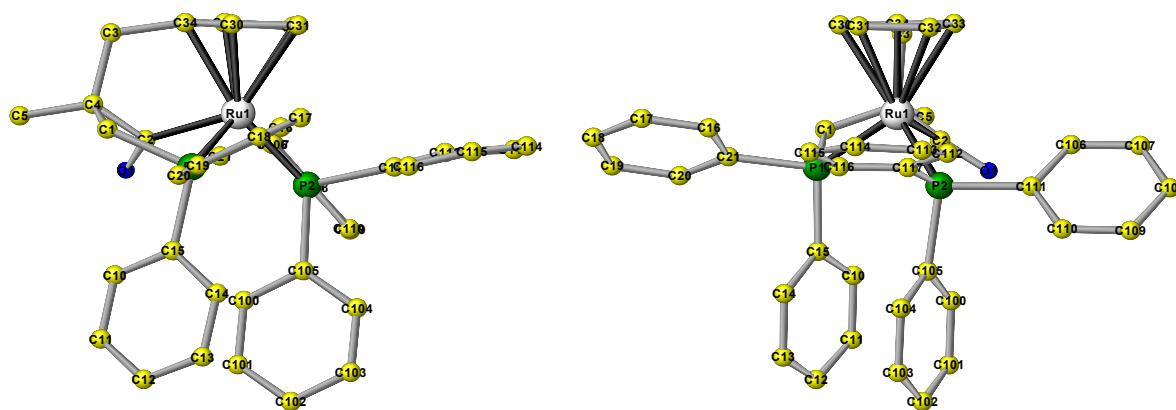
**Abb. 3.15:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung (**33**)

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum erhält man wie erwartet zwei Dubletts für die beiden Phosphoratome: ein Signal bei  $\delta = 58.3$  und das andere bei 69.8 ppm. Die Kopplung über das Rutheniumzentrum hinweg beträgt  $^2J_{\text{PP}} = 35.6\text{ Hz}$ .

Im FAB-Massenspektrum von (**33**) erkennt man den Peak für das Molekülion mit der korrekten Isotopenverteilung.

Die Valenzschwingung der Carbonylgruppe des Liganden kann im IR-Spektrum von (**33**) bei 1965 Wellenzahlen beobachtet werden.

Im cyclischen Voltammogramm von (**33**) ist eine irreversible Oxidation bei einem sehr niedrigen Peakpotential  $E_{\text{P}} = +90\text{ mV}$  zu sehen.

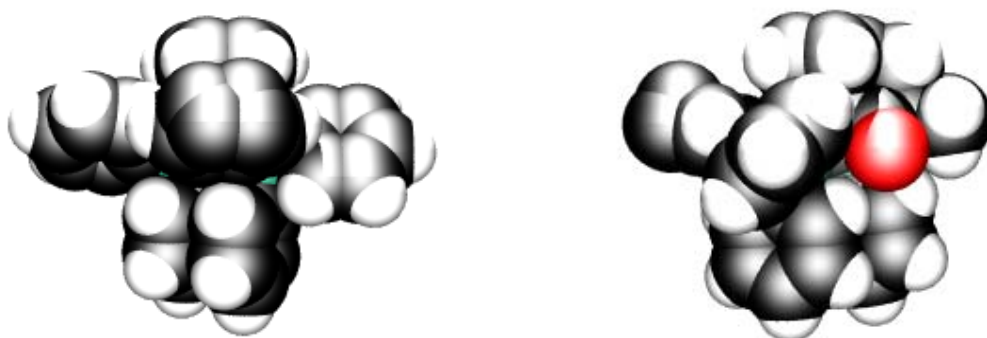


**Abb. 3.16:** Festkörperstruktur von Komplexverbindung (33)

(33) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1. Einer der Phenylringe des Triphenylphosphanliganden ist über die zwei C-Atome C(113) und C(114) fehlgeordnet. Man erkennt in der Röntgenstruktur die faciale Bindungsweise des Tripodliganden. Nimmt man an, daß der Cyclopentadienylrest nur eine Koordinationsstelle besetzt, so kann die Koordinationsgeometrie am Rutheniumzentrum als verzerrt pseudo-tetraedrisch bezeichnet werden. Die Bindungswinkel vom Schwerpunkt des Cyclopentadienylrings D(0) zu den einzelnen Donoratomen liegen dabei relativ weit vom idealen Tetraederwinkel entfernt. Sie betragen  $D(0)\text{-Ru}(1)\text{-P}(1) = 122.6^\circ$ ,  $D(0)\text{-Ru}(1)\text{-P}(2) = 128.3^\circ$  und für den Winkel, welchen das Dummyatom mit dem Propanoylkohlenstoff über das Rutheniumzentrum hinweg einschließt,  $D(0)\text{-Ru}(1)\text{-C}(2) = 110.7^\circ$ . Die Rückgrattorsion, wie sie bei tripodalen Liganden mit Neopentanrückgrat gefunden wird, ist auch in dieser Struktur erkennbar. Sie beträgt für  $C(4)\text{-C}(1)\text{-P}(1)\text{-Ru}(1) = 26.2^\circ$ , ist damit allerdings etwas geringer als in vergleichbaren „tripod“- $\text{CpRuP}_2\text{Cl}$ -Komplexen<sup>[166,167]</sup> als Folge des unterschiedlichen Ligandrückgrats von Komplexverbindung (33). Mit der Reaktion des Alkoxiddonors zur gebundenen Propanoylfunktion ging das Neopentanrückgrat des Liganden verloren. Der Bindungsabstand  $C(2)\text{-Ru}(1)$  beträgt 205.8pm und ist damit deutlich kürzer als der Bindungsabstand zwischen dem Rutheniumzentrum und den Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylrings. Betrachtet man den Winkel von  $P(1)\text{-Ru}(1)\text{-C}(2)$ , so ist dieser mit  $75^\circ$  dann auch deutlich kleiner als zum Beispiel in „tripod“- $\text{CpRuP}_2\text{Cl}$ -Komplexen (ca.  $85^\circ$ )<sup>[34,35]</sup>. Hier macht sich der um eine Atomgruppe verkürzte Propanoylhenkel bemerkbar. Die Bindungslängen für die beiden Ru-P-Bindungen liegen im Bereich

derer, wie sie in Kristallstrukturen für andere Rutheniumkomplexe mit Chelatphosphanliganden erhalten werden<sup>[187-189]</sup>.

Die Synthese einer analogen Verbindung mit Indenyl- anstelle des Cyclopentadienyldonors schlug fehl, es konnten keine einheitlichen Produkte erhalten werden.

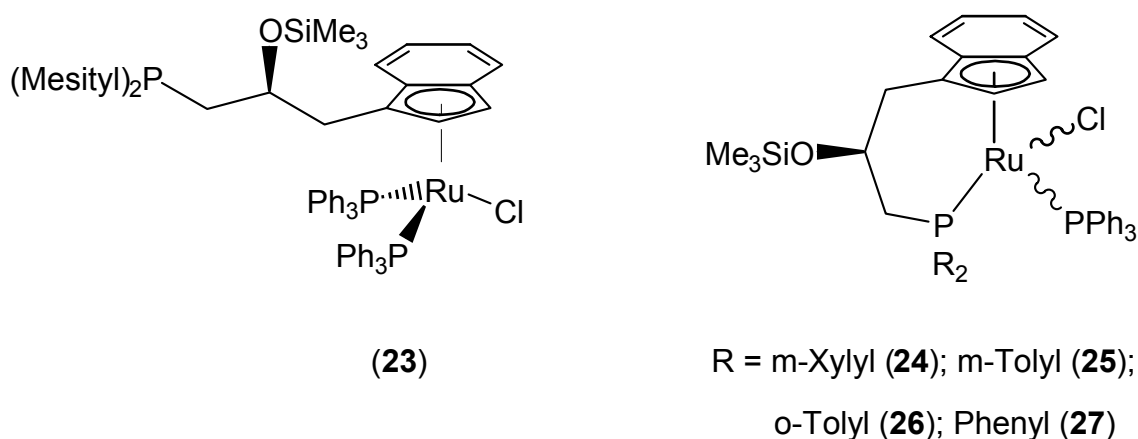


**Abb. 3.17:** Kalottenmodelle von Komplexverbindung (**33**) (Carbonylsauerstoff ist rot dargestellt)

Betrachtet man das Kalottenmodell von (**33**), so sieht man, daß der gesamte Koordinationsraum um das Ruthenium herum praktisch vollständig ausgefüllt ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit müssen also sterische Gründe für das Fehlschlagen einer Synthese des analogen Indenylkomplexes verantwortlich sein.

### 3.5 Katalysen

In diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Komplexverbindungen (23)-(27) in verschiedenen Katalysereaktionen untersucht. Dabei stellte sich die Frage, ob und wenn ja wie, sich die systematischen Änderungen des sterischen Anspruchs am Diarylphosphandonor der Komplexe auf die Produktbildung in diesen Katalysereaktionen auswirkt.



**Abb. 3.18:** Übersicht über die in den folgenden Katalysereaktionen eingesetzten Komplexverbindungen

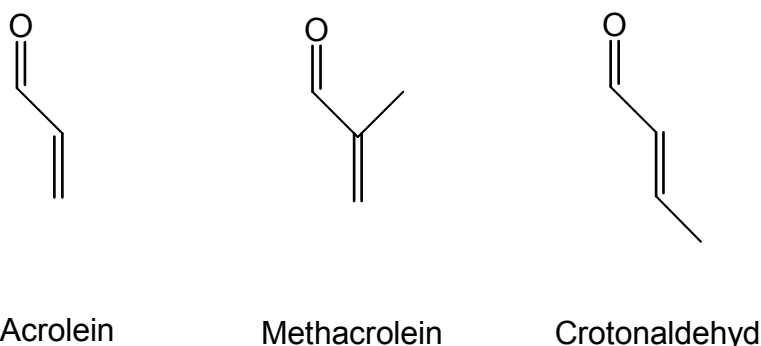
#### 3.5.1 Diels-Alder-Reaktionen

Die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden mit Dienen hat sich zu einer Testreaktion für chirale Lewis-Säuren mit einer Koordinationsstelle entwickelt. Insbesondere wurden B-, Cu-, und Ti-Komplexe als Katalysatoren untersucht<sup>[190,191]</sup>.

Grundsätzlich stellen  $d^6$ -Übergangsmetalle wie Ruthenium(II) sehr schwache Lewis-Säuren dar, da sie zu elektronenreich sind. Analoge Komplexe beispielsweise, welche außerdem noch einen elektronenreichen Cyclopentadienyldonor tragen, hatten sich bereits in früheren Arbeiten als unreaktiv in der Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen zwischen Heterodienen und Cyclopentadien erwiesen<sup>[122]</sup>. Es ist jedoch von Interesse, inwiefern sich die im Allgemeinen höhere Reaktivität von Komplexen, mit Indenyl- anstelle von Cyclopentadienyldonoren in dieser Testreaktion auswirkt. Derartige Indenylkomplexe wurden bisher praktisch nicht untersucht<sup>[192-194]</sup>.

Zunächst ist ein entscheidendes Kriterium für die Durchführung der Katalysereaktionen die Wahl des richtigen Lösungsmittelsystems. Die Stabilisierung der Lewis-sauren Spezies ist entscheidend für ihre Reaktivität. Der Zusatz geringer Mengen eines Lösungsmittels mit Donoreigenschaften erhöht die Reaktivität oftmals stark<sup>[119,195]</sup>. Allerdings bringen zu große Konzentrationen dieser Lösungsmittel die Reaktivität durch Blockierung der aktiven Koordinationsstelle zum Erliegen.

In eigenen Vorversuchen hat sich Nitromethan als Lösungsmittel der Wahl herausgestellt. Einerseits sind in der Literatur einige Ruthenium-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen in diesem Lösungsmittel beschrieben, was die Vergleichbarkeit der hier vorgestellten Ergebnisse mit Literaturwerten erleichtert<sup>[121,122,124,196]</sup>. Andererseits hat sich Nitromethan als optimal sowohl für die Reaktivität der Katalysatorkomplexe als auch für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse herausgestellt. Als Dienophile wurden Acrolein, Methacrolein und Crotonaldehyd eingesetzt. Ihre Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien sollten untersucht werden.



**Abb. 3.19:** *Verwendete Dienophile*

Die gewählten Dienophile koordinieren mit dem Carbonylsauerstoff an die freie Koordinationsstelle des kationischen, Lewis-sauren Katalysatorkomplexes und werden dadurch aktiviert. Das Cyclopentadien tritt im nächsten Schritt in der eigentlichen Diels-Alder-Reaktion mit der C=C-Doppelbindung des koordinierten Heterodiens in Wechselwirkung. Da das Heterodien sich dabei in der asymmetrischen Reaktionstasche des Metallkomplexes befindet, kann die Übertragung der chiralen Information vom Katalysatorkomplex auf die Substrate stattfinden.

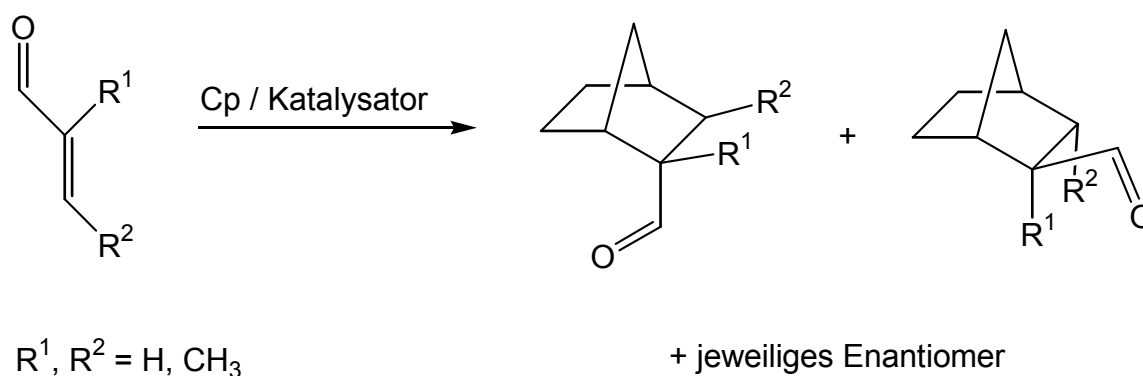
Zur besseren Beurteilung der Reaktivität der Katalysatoren, welche sich ebenfalls auf das Verhältnis der exo/endo-Produktverteilung auswirkt (siehe Kenntnisstand 107

2.3.3.1), werden in Tabelle 3.20 zunächst die Daten für die unkatalysierte Reaktion vorgestellt. Bei Methacrolein als Heterodien ist als Folge des Methylsubstituenden in  $\alpha$ -Position bei unkatalysierten Reaktion die Bildung des exo-Isomers bevorzugt.

	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
exo/endo [%]	18/82 <sup>[197]</sup>	85/15 <sup>[121,198,199]</sup>	71/29 <sup>[197]</sup>
$t_{1/2}$ [h]	2.5 <sup>[200]</sup>	~100 <sup>[121,198,199]</sup>	~140 <sup>[200]</sup>

**Tabelle 3.20:** Daten der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien

Die katalytisch aktive Spezies wird aus den Komplexen (23)-(27) *in situ* dargestellt. Dazu wird eine exakte Einwaage der Komplexverbindung in Nitromethan mit genau einem Äquivalent Thallium(I)hexafluorophosphat umgesetzt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird vom ausgefallenen Thallium(I)chlorid abfiltriert und man erhält eine Lösung des dehalogenierten, kationischen Katalysatorkomplexes. Zu dieser Lösung wird die Heterodienkomponente zugegeben, wobei ein Substrat/Katalysatorverhältnis von 100 : 1 eingehalten wird. Nach weiteren 10min wird ein zweifacher Überschuß an Cyclopentadien (bezogen auf die Menge an Dienophil) zugegeben und die Katalysereaktion mittels GCMS verfolgt. Alle Reaktionen wurden nach 12h Reaktionszeit abgebrochen und die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse bestimmt. Bevor die Proben in den Gaschromatographen eingebracht werden, muß der Katalysator durch Filtration über 2cm Kieselgel entfernt werden, um die Kapillarsäule des Gerätes vor den Katalysatorrückständen zu schützen.



**Schema 3.19:** Allgemeines Reaktionsschema

Vor der Ermittlung der erzielten Enantiomerenüberschüsse wird der gesamte Reaktionsansatz über Kieselgel filtriert, um den Katalysator aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Danach wird das Filtrat im Ölpumpenvakuum fast zur Trockene eingengt. Nach dem Versetzen mit THF wird enantiomerenreines R-(+)-1-Phenylethylamin zugesetzt und über Nacht gerührt. Die entstandenen diastereomeren Imine können anschließend ebenfalls mittels GCMS detektiert werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale für die Diastereomeren können die in der Reaktion erzielten Enantiomerenüberschüsse berechnet werden.

### 3.5.1.1 Komplexverbindung (23) in der asymmetrischen Diels-Alder-Reaktion

Von besonderem Interesse ist das Verhalten von (23) in dieser Reaktion. Hier liegen zwei diastereomere Komplexspezies im Verhältnis 1:1 vor, die in der Reaktionslösung miteinander konkurrieren. Diese unterscheiden sich in der relativen Lage der koordinierten Indenylsechsringe zueinander. Deshalb ist durch die Dehalogenierung keine Überführung der einen in die andere Komplexspezies zu erwarten.

(23)	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
Heterodien:			
exo/endo	19/81	88/12	30/70
Ausbeute [%] (ee)	100 (7.7)	75 (12)	3.2 (11)

**Tabelle 3.21:** Ergebnisse der Reaktionen mit dehalogenerter Komplexverbindung (23) als Katalysator

Vergleicht man die exo/endo-Diastereomerenverhältnisse, so fällt auf, daß sie bei Acrolein und Crotonaldehyd sehr nahe beim Wert für die thermische, unkatalysierte Reaktion liegen. Die Ausbeute ist im Falle von Crotonaldehyd als Heterodienkomponente sehr niedrig. Das spricht für die zu erwartende geringe Lewis-Acidität des dehalogenierten Komplexes. Bei Methacrolein ist eine schwache Verschiebung hin zum exo-Produkt zu beobachten. Dies kann durch den Einfluß der Methylgruppe des Heterodiens erklärt werden. Sie befindet sich an einer Stelle, die bei der Koordination der Carbonylfunktion an das Rutheniumzentrum sterisch stark mit der Ligandumgebung wechselwirkt und damit den beobachteten, wenn auch



schwachen, Effekt erzeugt. Die größeren Ausbeuten nach 12h Reaktionsdauer gegenüber der unkatalysierten Reaktion (siehe Tabelle 3.20) sprechen ebenfalls für eine zumindest mäßige Katalysatoraktivität. Die Tatsache, daß in allen drei Fällen chirale Information auf die Produkte übertragen wird, belegt eine Wechselwirkung der dehalogenierten Komplexverbindung (**23**) mit den Dienophilen. Die erzielten Enantiomerenüberschüsse fallen wegen der zwei unabhängigen Spezies in Lösung gering aus, da sich deren Wirkung in der asymmetrischen Induktion gegenseitig überlagert. Hier ist eine Aussage, ob beide Spezies das gleiche Enantiomer im Produkt bevorzugen, oder ob die Bevorzugung eines Produkts gegenläufig ist, anhand der experimentellen Daten nicht möglich.

### **3.5.1.2 Komplexverbindungen (24)-(26) als Katalysatoren in der Diels-Alder-Reaktion**

Die Komplexverbindungen (**24**)-(26) unterscheiden sich in ihrem Substitutionsmuster an den Arylgruppen der Ligandphosphandonoren. Hier ist zu klären, wie sich diese unterschiedlichen Substitutionsmuster auf die Produktbildung auswirken.

ALLGEMEINER TEIL

(24)	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
Heterodien:			
exo/endo	20/80	85/15	32/68
Ausbeute [%] (ee)	100 (3.9)	20 (2.6)	3.5 (50.0)

(25)	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
Heterodien:			
exo/endo	22/78	85/15	34/66
Ausbeute [%] (ee)	100 (6.3)	43 (1.3)	1.5 (48.9)

(26)	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
Heterodien:			
exo/endo	21/79	85/15	32/68
Ausbeute [%] (ee)	60 (-)	68 (1.6)	3 (52.0)

**Tabellen 3.22:** *Katalyseergebnisse der dehalogenierten Komplexverbindungen (24)-(26)*

Zunächst fällt auf, daß in allen Fällen für Acrolein und Methacrolein entweder keine oder nur eine geringe asymmetrische Induktion beobachtet wird. Dabei ist in allen Fällen bei Acrolein der Umsatz sehr hoch. Die exo/endo-Diastereomerenverhältnisse entsprechen dabei in etwa denen der unkatalysierten Reaktionen. Für Crotonaldehyd erhält man in allen Fällen einen moderaten Enantiomerenüberschuß. Jedoch sind in allen drei Katalysereaktionen mit Crotonaldehyd als Heterodien die Ausbeuten sehr niedrig. Grund dafür ist wohl die nur geringe Lewis-Acidität der dehalogenierten Komplexverbindungen. Diese macht sich ebenfalls in den bereits oben erwähnten exo/endo-Verhältnissen bemerkbar, welche infolge geringfügiger Komplex-Heterodienwechselwirkung nahe beim unkatalysierten Wert liegen. Grundsätzlich reagieren aber alle drei Vertreter in analoger Weise. Ein Einfluß der unterschiedlichen Substitutionsmuster am Liganden kommt offensichtlich bei der Produktbildung während der Katalysereaktionen mit den dehalogenierten Komplexverbindungen (24)-(26) nicht zum Tragen. Die Lewis-Säurestärke dieser Verbindungen ist wohl zu klein, um eine ausreichend starke Substratanbindung

während der Reaktion zu erzeugen, durch die die Veränderungen der Ligandstruktur bei der Produktbildung wirksam werden können.

### 3.5.1.3 Komplexverbindung (27) als chirale Lewis-Säure in der Diels-Alder-Reaktion

Der Komplex (27), mit Diphenylphosphandonor am Chelatliganden, ergibt die besten Katalyseergebnissen in den Diels-Alder-Testreaktionen.

(27)	Acrolein	Methacrolein	Crotonaldehyd
Heterodien:			
exo/endo	21/79	94/6	--- (---)
Ausbeute [%] (ee)	100 (76)	98 (20)	--- (---)

**Tabelle 3.23:** Katalyseergebnisse der dehalogenierten Komplexverbindung (27)

Während mit Acrolein als Heterodienkomponente die exo/endo-Diastereoselektivität der unkatalysierten Reaktion praktisch unverändert bleibt, ist für Methacrolein die exo-Selektivität beträchtlich erhöht. Warum für Crotonaldehyd keine katalytische Aktivität beobachtet werden kann, muß ungeklärt bleiben. Hier wurden (siehe Abschnitt 3.5.1.2) allerdings mit den dehalogenierten Komplexverbindungen (24)-(26) auch nur sehr geringe Ausbeuten erhalten.

Für die beiden anderen Substrate werden die höchsten Enantiomerenüberschüsse aller untersuchten Katalysen detektiert. Dabei sind die erzielten 76% ee für Acrolein als Dienophil, verglichen mit strukturell ähnlichen, literaturbekannten Rutheniumkomplexen, mit vergleichbar geringer Lewis-Acidität, ein sehr guter Wert. Dieser kann durch Reaktionsführung bei -20°C noch auf 82% ee gesteigert werden. Eine weitere Absenkung der Temperatur bringt jedoch keine weitere Steigerung des Enantiomerenüberschusses mehr mit sich.

Der Grund für die guten Katalyseergebnisse von (27) liegt wahrscheinlich in der guten Zugänglichkeit der freien Koordinationsstelle begründet. Von allen untersuchten Komplexen (23)-(27) ist der sterische Anspruch der Reaktionstasche hier am kleinsten. Trotzdem ist die sterische Differenzierung groß genug, um noch für eine eindeutige Stereodiskriminierung zu sorgen. Zudem kann bei an sich schwacher Lewis-Säurestärke der Komplexverbindung durch optimierte sterische

Wechselwirkung des Substrats mit der Ligandsphäre eine festere Koordination des Heterodiens stattfinden. So ist eine effizientere Übertragung chiraler Information möglich.

### 3.5.1.3.1 Vergleich mit Literaturwerten und Fazit

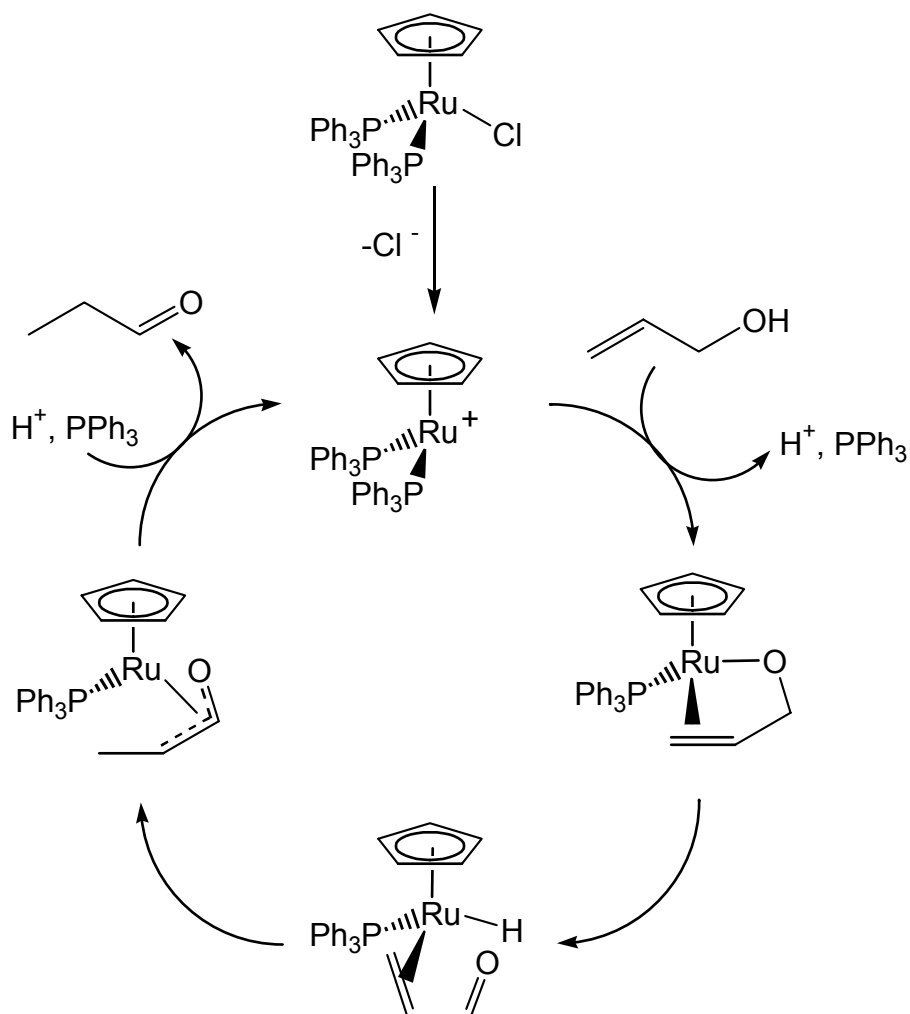
Für den Vergleich der gefundenen Ergebnisse mit Literaturbeispielen sind zunächst die Arbeiten von E. P. Kündig et al. wichtig (siehe Abschnitt 2.3.3.3)<sup>[126,130,136,192,201]</sup>. Er untersuchte das Verhalten von Komplexen vom Typ CpP<sub>2</sub>MCl (M = Fe, Ru) mit chelatisierenden Bisphosphan-Liganden und analoger Indenkomplexe als Lewis-saure Katalysatoren in Diels-Alder-Reaktionen. Seine Arbeiten stellen gleichzeitig die einzigen literaturbekannten asymmetrischen Katalysen mit Cyclopentadienyl- und Indenylverbindungen der Gruppe VIIIb dar. Mit den gleichen Dienophilen, die auch in dieser Arbeit als Substrate verwendet wurden, konnte er mit Cp(biphop-F)Ru<sup>+</sup> (biphop-F = 1,2-Bis-[bis-(pentafluorphenyl)phosphanyloxy]-1,2-diphenylethan) als Katalysator Enantiomerenüberschüsse bis zu 97% ee erhalten. Mit dem analogen Indenylkomplex konnte er eine exo-selektive Reaktion zwischen Acrolein und Cyclopentadien durchführen. Die Lewis-Acidität der Metallzentren in den Komplexen, wie sie E. P. Kündig et al. verwendeten, ist durch die von ihm gewählte Perfluorsubstitution der Phenylringe an den Phosphandonoren im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Komplexverbindungen (**23**)-(27) beträchtlich erhöht. Damit ist es nicht weiter verwunderlich, daß als Folge der höheren Bindungsstärke des Dienophils in der chiralen Bindungstasche am Metall eine bessere Übertragung der chiralen Information auf die Substrate stattfindet.

Unter diesen Gesichtspunkten sind die mit der dehalogenierten Komplexverbindung (**27**) erzielten 82% ee im Vergleich mit literaturbekannten Rutheniumverbindungen, welche eine ähnlich niedrige Lewis-Acidität besitzen, ein beachtlicher Wert<sup>[80,125,202-204]</sup>. Dort werden in der Regel nur Enantiomerenüberschüsse im Bereich von 30-70% ee erzielt.

### 3.5.2 Katalytische Redoxisomerisierung von Allylalkoholen

#### 3.5.2.1 Vorbemerkungen

Trotz des von vielen Seiten bestätigten großen synthetischen Potentials, welches die Redoxisomerisierung von Allylalkoholen besitzt, ist ihre Anwendung verglichen mit anderen Katalysereaktionen wie Hydrierungen oder Polymerisationen, bisher auf wenige Beispiele in der Literatur beschränkt geblieben (siehe Abschnitt 2.3.2). Grund dafür ist die oftmals geringe Toleranz der Katalysatoren gegenüber anderen funktionellen Gruppen im Molekül. Gerade zusätzlich vorhandene weitere Doppelbindungen oder OH-Funktionen wirken oftmals als Katalysatorgifte<sup>[109,110]</sup>. Darüber hinaus findet häufig Decarbonylierung der Produkte statt, sofern es sich dabei um Aldehyde handelt. Der dann entstehende Carbonylkomplex ist unreaktiv. Deshalb wird mit zunehmender Reaktionszeit die Konzentration an katalytisch aktiver Spezies immer geringer, bis schließlich die Reaktion völlig zum Erliegen kommt. Der Katalysezyklus dieser Reaktion, der bereits im Kenntnisstand (siehe Schema 2.14) diskutiert wurde, ist an dieser Stelle zur Verdeutlichung der folgenden Überlegungen nochmals abgebildet.



**Schema 3.20:** Katalysezyklus der Redoxisomerisierung von Allylalkoholen

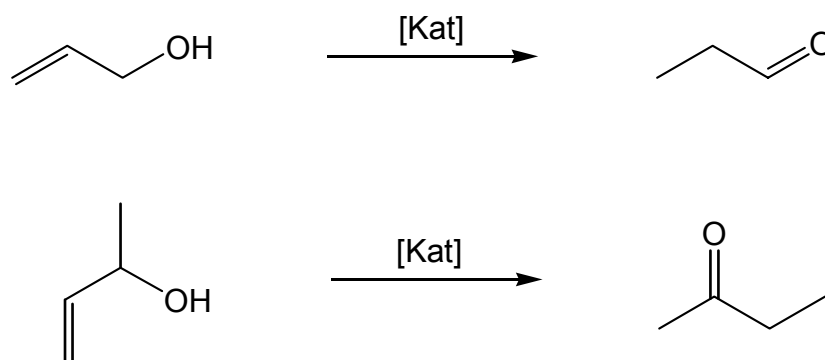
Während der Katalyse muß nicht nur der Halogenidligand, sondern auch ein Phosphandonor abdissoziieren, um die bidentate Koordination des Allylalkoholats zu ermöglichen. Bei den Komplexverbindungen (**23**)-(**27**) sind dafür zwei Möglichkeiten denkbar: Einerseits kann der Triphenylphosphanligand abdissoziieren, andererseits auch der Diarylphosphandonor des Chelatliganden. Im letzteren Fall könnte eine effiziente Übertragung der chiralen Information des Ligandrückgrats behindert sein. Aufgrund des Chelateffekts ist allerdings zu erwarten, daß der monodentate Triphenylphosphanligand gegenüber dem Chelatarm bevorzugt abgespalten wird. Optimieren der Reaktionsbedingungen erfolgte anhand der Umsetzung einiger einfacher Allylalkohole, anschließend wurden dann prochirale Allylalkohole redoxisomerisiert. Zur Detektion der erzielten Enantiomerenüberschüsse wurden die Carbonylverbindungen nach der bereits bei der Diels-Alder-Reaktion bewährten

Methode mit enantiomerenreinem R-(+)-1-Phenylethylamin in die diastereomeren Imine überführt, deren Verhältnis mittels GCMS bestimmt wurde.

Von der zu untersuchenden Komplexverbindung werden 0.005mmol im jeweiligen Lösungsmittel (THF oder Toluol) gelöst und mit 0.5mmol des entsprechenden Allylkohols versetzt. Das heißt, es wurde eine Katalysatorbeladung von einem Prozent in allen durchgeführten Reaktionen eingestellt. Das Reaktionsgefäß wird verschlossen und im Ölbad auf Reaktionstemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde mittels GCMS- oder NMR-Analytik verfolgt. Die Produkte mit geringem Molekulargewicht können nicht im GCMS detektiert werden, da sie im „solvent-delay“ (3min Totzeit zu Anfang jeder Messung) mitlaufen und so für den Detektor unsichtbar bleiben. Führt man diese Reaktionen in deuterierten Lösungsmitteln durch, können die Reaktionen direkt im NMR-Spektrometer verfolgt werden. Für die GCMS-Analyse der Produkte mit höherem Molekulargewicht muß dagegen vorher der Katalysator durch Filtration über 2cm Kieselgel entfernt werden, um die Kapillarsäule des Gaschromatographen zu schonen.

### 3.5.2.2 Redoxisomerisierungen von einfachen Allylkoholen

Als Substrate wurden Allylkohol und 3-Buten-2-ol eingesetzt. Als Produkte erhält man dann Propionaldehyd bzw. 2-Butanon (siehe Schema 3.21).



**Schema 3.21:** Redoxisomerisierung einfacher Allylkohole

Die Reaktionen wurden mit den Komplexverbindungen (23)-(27) in d<sup>8</sup>-THF bei 70°C und mit Komplexverbindung (23) ebenfalls in d<sup>8</sup>-Toluol bei 110°C in druck/gasdicht abgeschmolzenen NMR-Röhrchen durchgeführt und mittels NMR-Spektroskopie verfolgt.

ALLGEMEINER TEIL

Allylkohol	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
70°C					
t [h]	---	6	48	6	6
Ausbeute [%]	---	29	70	47	8

**Tabelle 3.24:** Redoxisomerisierung von Allylkohol

Nach den in Tabelle 3.24 angegebenen Reaktionszeiten fand kein weiterer Umsatz von Allylkohol mehr statt. Die Reaktionslösungen hatten sich im Laufe der Reaktion von rot nach gelb verfärbt. Bei Komplexverbindung (23) wurde keinerlei Umsatz beobachtet, während für (25) eine sehr lange Reaktionszeit bis zum Katalyseende nötig war. Die Gelbfärbung am Ende der Reaktion ist auf die Bildung des entsprechenden Carbonylkomplexes aus dem eingesetzten Katalysatorkomplex als Folge von Decarbonylierungsreaktionen zurückzuführen.

3-Buten-2-ol	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
70°C					
t [h]	---	23	23	9	23
Ausbeute [%]	---	92	100	100	63

**Tabelle 3.25:** Isomerisierung von 3-Buten-2-ol

Mit 3-Buten-2-ol als Substrat stellt sich die Reaktion anders dar. Eine Verfärbung der Reaktionslösung von rot nach gelb findet nicht statt, da eine Decarbonylierung des entstehenden Produkts durch den Katalysatorkomplex unmöglich ist. Die Reaktion läuft in allen Fällen nahezu quantitativ ab. Lässt man die Reaktion mit Komplexverbindung (27) als Katalysator noch länger weiterlaufen, so wird nach 48h ebenfalls ein quantitativer Umsatz erreicht. Bei Verbindung (23) ist auch nach längerer Reaktionszeit keinerlei Umsatz zu erkennen.

Führt man diese Reaktion mit Komplexverbindung (23) in Toluol bei 110°C durch, so läuft die gewünschte Reaktion merklich ab. Mit einer Reaktionszeit von 60h und einer Ausbeute von 33% mit Allylkohol als Substrat und immerhin 10h für den quantitativen Umsatz von 3-Buten-2-ol zu 2-Butanon ist die katalytische Aktivität von (23) in dieser Reaktion auch unter diesen Bedingungen als gering zu bezeichnen.

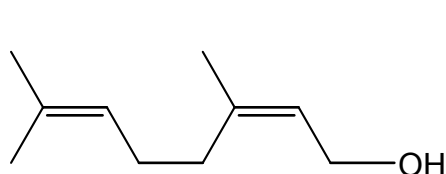


Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß nach Abdissoziation eines Triphenylphosphanliganden der freie Donor des chiralen Liganden diese Koordinationsstelle besetzt und dadurch die Reaktion gehemmt wird.

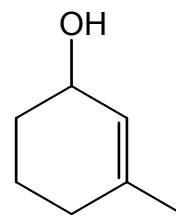
Setzt man den Reaktionslösungen in einem separaten Experiment zusätzlich Cyclooctadien zu, so kommt jegliche katalytische Aktivität zum Erliegen. Die hier untersuchten Komplexverbindungen sind demnach empfindlich gegenüber Alkenen wie nahezu alle anderen, literaturbekannten Katalysatoren in dieser Reaktion auch.

### **3.5.2.3 Redoxisomerisierung hochsubstituierter und prochiraler Allylalkohole**

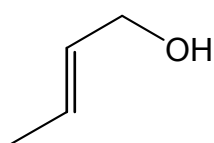
Nachdem die katalytische Aktivität dieser Komplexe in der Redoxisomerisierung von einfachen Allylalkoholen grundsätzlich belegt ist, stellt sich nun die Frage, ob während der Katalyse chirale Information auf die Substrate übertragen werden kann. Dazu wurden zwei prochirale Allylalkohole in den Katalyseexperimenten eingesetzt. Diese beiden prochiralen Substrate zeigen bei Beispielen aus der Literatur eine sehr geringe Reaktivität, so daß alle folgenden Reaktionen bei 110°C in Toluol durchgeführt wurden. Als prochirale Substrate dienten bei dieser Studie Geraniol und 3-Methyl-2-cyclohexen-1-ol. Zusätzlich wurden noch zwei bei 70°C unreaktive, weil an der Doppelbindung hochsubstituierte, Substrate —Prenol und Crotylalkohol— bei 110°C in Toluol untersucht (siehe Abbildung 3.20). Als Produkte werden dann in dieser Reihenfolge Citronellal, 3-Methylcyclohexanon, Isovaleraldehyd und Butyraldehyd erhalten.



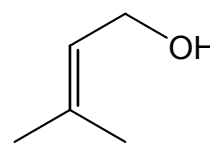
Geraniol



3-Methyl-cyclohexen-1-ol



Crotylalkohol



Prenol

**Abb. 3.20:** Hochsubstituierte und prochirale Substrate

Die zusätzlich im Molekül vorhandene, isolierte Doppelbindung des Terpenalkohols Geraniol kann als Katalysatorgift wirken, indem sie die freien Koordinationstellen im Katalysatorkomplex belegt. Deshalb ist gerade Geraniol, ein in industrieller Hinsicht interessantes Substrat, bei bisherigen Publikationen nur mit schlechtem Katalyseergebnissen vertreten<sup>[105-107,207]</sup>.

Geraniol	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
110°C					
t [h]	60	49	50	50	46
Ausbeute (ee) [%]	7 (24)	60 (53)	8 (74)	25 (40)	7 (---)

**Tabelle 3.26:** Isomerisierung von Geraniol

In allen Fällen belegt die sehr lange Reaktionsdauer die geringe Reaktivität des Substrats. Gleichmaßen wird die Reaktion durch die Komplexverbindungen (23)-(27) auch nur mit geringen bis moderaten Ausbeuten katalysiert. Nach der angegebenen Zeit ist keine weitere Reaktion mehr zu beobachten. In der Literatur

finden sich nur selten Beispiele mit Ausbeuten von mehr als 20%. Damit sind die mit den Komplexverbindungen **(24)** und **(26)** erzielten Ausbeuten deutlich höher als vergleichbare Literaturbeispiele<sup>[105-107,207]</sup>.

Betrachtet man zusätzlich die erzielten Enantiomerenüberschüsse, so wurden außer bei Komplexverbindung **(27)** durchweg moderate Werte erreicht. Eine Übertragung der chiralen Information des Katalysators auf die Substrate hat also stattgefunden.

Gleichzeitig ist die hier vorgestellte Katalyse eines der wenigen Beispiele für eine asymmetrisch geführte Redoxisomerisierung von Geraniol zu Citronellal. Die meisten der o. g. Literaturstellen beziehen sich ausschließlich auf die Katalyse zum racemischen Produkt. K. Tani et al. beschreibt bisher als einziger die Darstellung von Citronellal mit 37% ee auf diesem Wege. Dazu verwendete er einen [(BINAP)Rh(COD)]<sup>+</sup>-Komplex als Katalysator<sup>[104]</sup>. Um zu besseren Enantioselektivitäten zu gelangen, mußte er einen Umweg über Geranylamin einschlagen, welches redoxisomerisiert wurde und anschließend in Citronellal überführt wurde<sup>[209]</sup>.

Unter diesen Voraussetzungen sind die 74% ee, welche mit Komplexverbindung **(25)** erzielt wurden, das bisher beste Ergebnis einer direkten Isomerisierung von Geraniol zu Citronellal. Allerdings kann die relativ geringe Ausbeute an gewünschtem Produkt keinesfalls befriedigen.

3-Methyl-cyclohexen-2-ol 110°C	<b>(23)</b>	<b>(24)</b>	<b>(25)</b>	<b>(26)</b>	<b>(27)</b>
t [h]	60	50	48	50	46
Ausbeute [%]	37	5	9	10	27
ee [%]	26	24	14	17	---

**Tabelle 3.27:** *Isomerisierung von 3-Methyl-cyclohexen-2-ol*

Wie schon für Geraniol sind die erhaltenen Ausbeuten auch für 3-Methyl-cyclohexen-2-ol gering bis moderat bei ähnlich langen Reaktionszeiten von jeweils zwei bis drei Tagen. Es kann jedoch in fast allen Fällen eine asymmetrische Induktion beobachtet werden, wenn auch mit geringeren Enantiomerenüberschüssen als im Falle von Geraniol. Das ist insofern bemerkenswert, da bei 3-Methyl-cyclohexen-2-ol durch das

Fehlen weiterer Doppelbindungen im Substratmolekül eine größere Aktivität als bei Geraniol zu erwarten ist. Hier verhindert wohl die sterische Wechselwirkung des starren Sechsrings des Substratmoleküls mit der katalytisch aktiven Spezies größere Reaktionsgeschwindigkeiten bzw. höhere asymmetrische Induktionen. Für Komplexverbindung (27) wird wieder keinerlei asymmetrische Induktion beobachtet. Mit dieser Komplexverbindung, welche in der Diels-Alder-Reaktion die höchsten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse erzielt, ist bei der Redoxisomerisierung in keinem der Fälle eine asymmetrische Induktion zu beobachten. Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten der Komplexverbindungen (23)-(27) untereinander sind je nach gewählter Katalysereaktion deutliche Unterschiede bezüglich Reaktivität und asymmetrischer Induktion zu verzeichnen.

Anhand der folgenden beiden Substrate Prenol und Crotylalkohol wird der Einfluß des Substitutionsmusters auf die Reaktivität dieser Substrate in der Redoxisomerisierung deutlich.

Prenol	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
110°C					
t [h]	60	49	67	50	46
Ausbeute [%]	4	8	10	4	---

Crotylalkohol	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)
110°C					
t [h]	60	49	67	50	46
Ausbeute [%]	24	33	38	13	2

**Tabelle 3.28:** Redoxisomerisierung von Prenol und Crotylalkohol

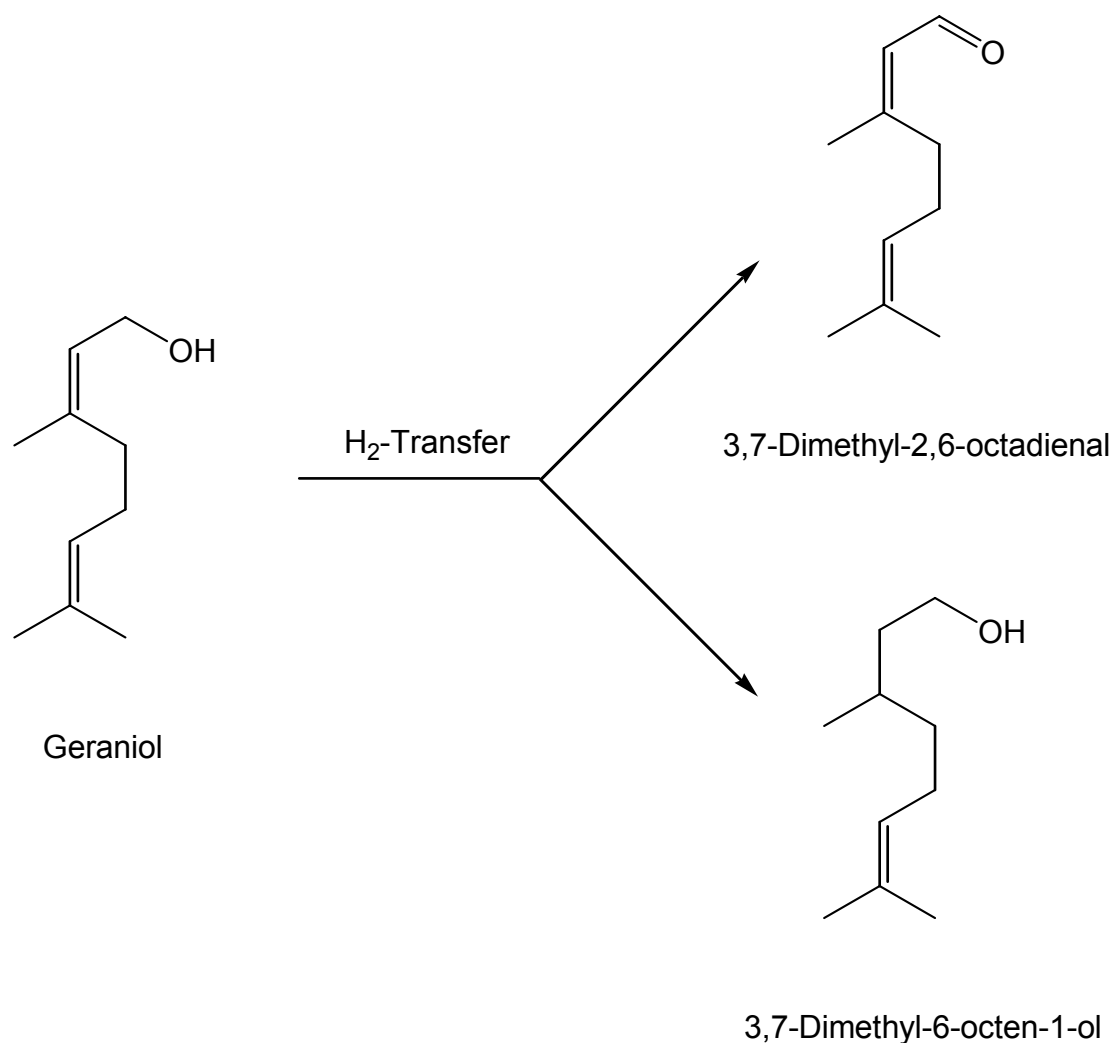
Auch für diese beiden Substrate sind die Reaktionszeiten erwartungsgemäß sehr lang. Dabei sind die erzielten Ausbeuten für Crotylalkohol in allen Fällen deutlich höher als für Prenol. Der Grund hierfür liegt in dessen niedrigerer Substitution an der Doppelbindung begründet. Daraus ergibt sich eine geringere sterische Interaktion mit der katalytisch aktiven Spezies und damit eine größere Reaktionsgeschwindigkeit<sup>[109]</sup>.

Bei allen vier Substraten, die in diesem Abschnitt vorgestellt wurden, konnte in der Reaktionslösung nach beendeter Katalyse kein Edukt mehr detektiert werden. Außer dem gewünschten Produkt der Katalysereaktion traten in jeder Reaktion jeweils zwei Nebenprodukte auf. Sie konnten in allen Fällen identifiziert werden und müssen während der Reaktionen alle nach einem analogen Schema entstanden sein. In der Tabelle 3.29 sind für das Beispiel Geraniol → Citronellal die Nebenprodukte exemplarisch aufgeführt.

Edukt:	Geraniol
Produkt:	Citronellal
Nebenprodukte:	3,7-Dimethyl-2,6-octadienal 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol

**Tabelle 3.29:** *Identifizierte Nebenprodukte am Beispiel der Redoxisomerisierung von Geraniol*

Die beiden Nebenprodukte entstehen jeweils im Verhältnis 1 : 1 und werden, verglichen mit den Ausbeuten an Isomerisierungsprodukt der obigen Reaktionen, bevorzugt gebildet. Sie können nur durch einen intermolekularen H<sub>2</sub>-Transfer entstanden sein. Diese Transfer-Hydrierung wurde unter den Bedingungen der Redoxisomerisierung von Allylalkoholen bisher weder mit diesen Substraten noch mit anderen Allylalkoholen als Nebenreaktion beobachtet. Das folgende Schema 3.22 verdeutlicht diese Reaktion.



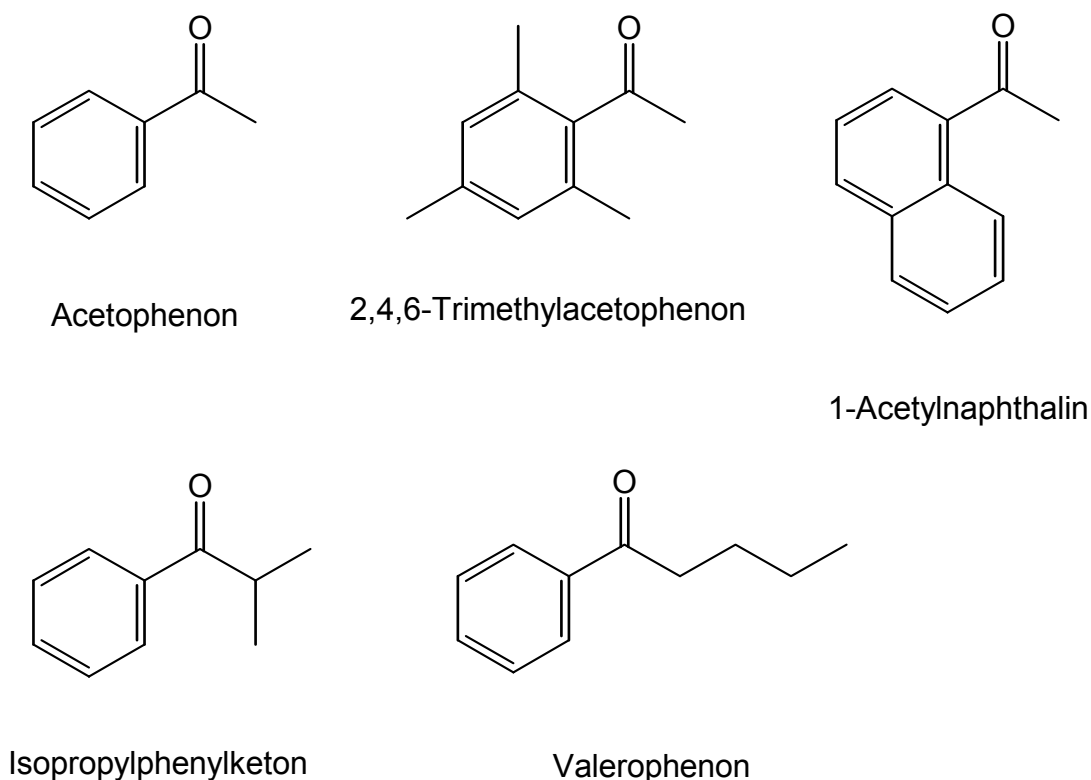
**Schema 3.22:** Beobachteter intermolekularer  $H_2$ -Transfer

Quellen für den  $H_2$ -Transfer sind in der Regel billige Reagenzien wie Ameisensäure oder Isopropanol. Als Substrate werden häufig aromatische Ketone verwendet, welche zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Sind demnach die Komplexverbindungen (23)-(27) potentiell gute Katalysatoren für die Transfer-Hydrierung? Um diese Frage zu klären, wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt.

### 3.5.3 Asymmetrische Transfer-Hydrierung von aromatischen Ketonen

#### 3.5.3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Das Prinzip und der Mechanismus der Transfer-Hydrierung wurden bereits im Kenntnisstand (Abschnitt 2.3.1.1) behandelt. Als H<sub>2</sub>-Spender wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Isopropanol verwendet. Es diente gleichzeitig als Lösungsmittel. Die Reaktionen werden durch katalytische Mengen an Base stark beschleunigt. Deshalb wurde KOH in zehnfachem Überschuß bezogen auf die Katalysatorkonzentration zugesetzt. Dieses Verhältnis hat sich bei vielen Beispielen aus der Literatur und in eigenen Vorversuchen als optimal herausgestellt. Die Reaktion wurde bei 110°C in einem geschlossenen, druckstabilen Reaktionsgefäß mit einem Substrat/Katalysatorverhältnis von 500 : 1 durchgeführt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels GCMS verfolgt. Dabei wurde vor dem Einbringen der Probe in den Gaschromatographen der Katalysatorkomplex sowie das Kaliumhydroxid mittels Filtration über 2cm Kieselgel entfernt. Durch Verwendung einer chiralen Säule ( $\gamma$ -Cyclodextrin) konnten sowohl die Ausbeute, als auch die Enantiomerenüberschüsse gleichzeitig bestimmt werden. Für die Katalysereaktionen wurden fünf Substrate ausgewählt, welche alle prochiral sind und sich in ihrem sterischen Anspruch um die zu reduzierende Carbonylgruppe unterscheiden.



**Abb. 3.21:** *Substrate für die Transfer-Hydrierung*

Acetophenon wird als Standardsubstrat dieser Reaktion in nahezu allen Publikationen, welche sich mit der asymmetrischen Transferhydrierung beschäftigen, verwendet. Für die Untersuchung der Auswirkungen des sterischen Anspruchs an der Arylgruppe wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich 1-Acetylnaphthalin und 2,4,6-Trimethylphenylacetophenon untersucht. Die Auswirkungen von Änderungen am Alkylteil wurden mit Isopropylphenylketon und Valerophenon als weitere Substrate studiert. Die Reaktion war für die schnellste Katalysereaktion nach 22h abgeschlossen. Um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurden alle Reaktionen nach 22h abgebrochen und sowohl die Ausbeuten als auch die Enantiomerenüberschüsse bestimmt.

### 3.5.3.2 Komplexverbindung (23) in der Transfer-Hydrierung

Durch den nicht koordinierten Seitenarm des Chelatliganden ist das Chiralitätszentrum in Komplexverbindung (23) weit vom Zentralmetall entfernt. Auch die Dissoziation eines Phosphanliganden ändert daran nichts, denn eine Koordination des Chelatarms findet nur in geringem Maße statt. Da zusätzlich auch



nach erfolgter Dissoziation eines Triphenylphosphanliganden noch zwei Diastereomere in Lösung vorliegen, wurden keine großen Enantiomerenüberschüsse erwartet. Nach Dissoziation eines Phosphanliganden wird in Komplexen dieser Art ein  $C_{2v}$ -symmetrischer Übergangszustand durchlaufen (sofern man vereinfacht nur den koordinierten Fünfring des Indenylliganden betrachtet). Bei diesem Vorgang werden die beiden zueinander diastereomeren Spezies von (**23**) in der Katalyse allerdings nicht äquivalent. Es liegen also zu jeder Zeit zwei unabhängige Spezies in der Reaktionslösung vor.

Edukt:	Ausbeute [%]	ee [%]
Acetophenon	65	7
1-Acetylnaphthalin	95	20
2,4,6-Trimethylacetophenon	21	9
Isopropylphenylketon	30	6
Valerophenon	7	12

**Tabelle 3.30:** *Ergebnisse mit Komplexverbindung (23)*

Die Ausbeuten variieren stark, sind aber bei den Substraten, welche sich am aromatischen Rest unterscheiden, in der Tendenz größer als bei Isopropylphenylketon und Valerophenon. Die asymmetrische Induktion schwankt zwischen gering bis hin zu rund 20% ee im Falle von 1-Acetylnaphthalin. Dabei ist keine systematische Tendenz wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten zu erkennen. Prinzipiell kann aber gesagt werden, daß Komplexverbindung (**23**) unter den Reaktionsbedingungen der Transfer-Hydrierung größere Aktivität besitzt als in der Redoxisomerisierung. Dies ist wahrscheinlich der Grund, warum diese Reaktion dort als gleichwertige Nebenreaktion auftreten kann. Trotz des Vorliegens zweier diastereomerer Spezies konnte in allen Fällen eine asymmetrische Induktion beobachtet werden. Ob dabei beide Spezies eine gleichläufige Induktion hervorrufen, oder ob gegenläufiger Chiralitätstransfer erfolgt, kann mit dem vorhandenen Datenmaterial nicht geklärt werden. Da eine Trennung der beiden Komplexspezies nicht möglich ist, können sie nicht isomerenrein eingesetzt werden. Nur dann wären eventuelle Unterschiede im Chiralitätstransfer quantifizierbar.

### 3.5.3.3 Komplexe (24)-(27) in der Transfer-Hydrierung

Die Komplexverbindungen (24)-(27) unterscheiden sich in der bereits beschriebenen Weise von Komplexverbindung (23). Wie schon für die Redoxisomerisierung diskutiert, bestehen bei allen diesen Verbindungen zwei Möglichkeiten, welcher Phosphanligand während der Reaktion abdissoziieren kann. Je nachdem, ob der Chelatarm koordiniert bleibt oder selbst abdissoziiert, sollten Auswirkungen auf die asymmetrische Induktion beobachtet werden.

Substrat:	Ausbeute (ee) [%]			
	(24)	(25)	(26)	(27)
Acetophenon	73 (5.4)	78 (17.2)	77 (36.9)	89 (---)
1-Acetylnaphthalin	99 (17.7)	95 (9.8)	93 (14.2)	98 (---)
2,4,6-Trimethyl-phenylacetophenon	57 (6.9)	53 (4.7)	58 (4.4)	60 (---)
Isopropylphenylketon	91 (---)	76 (2)	69 (14.5)	65 (92)
Valerophenon	7 (5.4)	11 (7.7)	19 (2.8)	20 (95)

**Tabelle 3.31:** *Transfer-Hydrierung mit (24)-(27)*

Als grundsätzliche Tendenz (inklusive der Daten für Verbindung (23)) ist zu erkennen, daß die Reaktion für 1-Acetylnaphthalin immer mit vergleichsweise sehr guten Ausbeuten abläuft. Dagegen fallen die Ausbeuten für das sterisch weniger gehinderte Acetophenon deutlich geringer aus. Valerophenon, als Substrat mit dem längsten Alkylteil im Molekül, zeigt durchweg die schlechtesten Ausbeuten. Damit kann festgestellt werden, daß die Katalysatoren auf Veränderungen im Alkylteil des Substrats empfindlicher reagieren als auf Veränderungen des Arylsubstituenten. Die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse schwanken zwischen gering und moderat, wobei im Fall von Komplexverbindung (26), die die o-Tolylreste am Chelatligandphosphan trägt, eine Tendenz zu höherer asymmetrischen Induktion festzustellen ist als bei den übrigen untersuchten Katalysatoren. Besonders gute Eigenschaften von Phosphanliganden mit o-Tolylsubstituenten konnte auch in Rhodium-katalysierten Hydrierungen unter Wasserstoffatmosphäre in der eigenen Arbeitsgruppe von J. Karas festgestellt werden<sup>[11]</sup>.

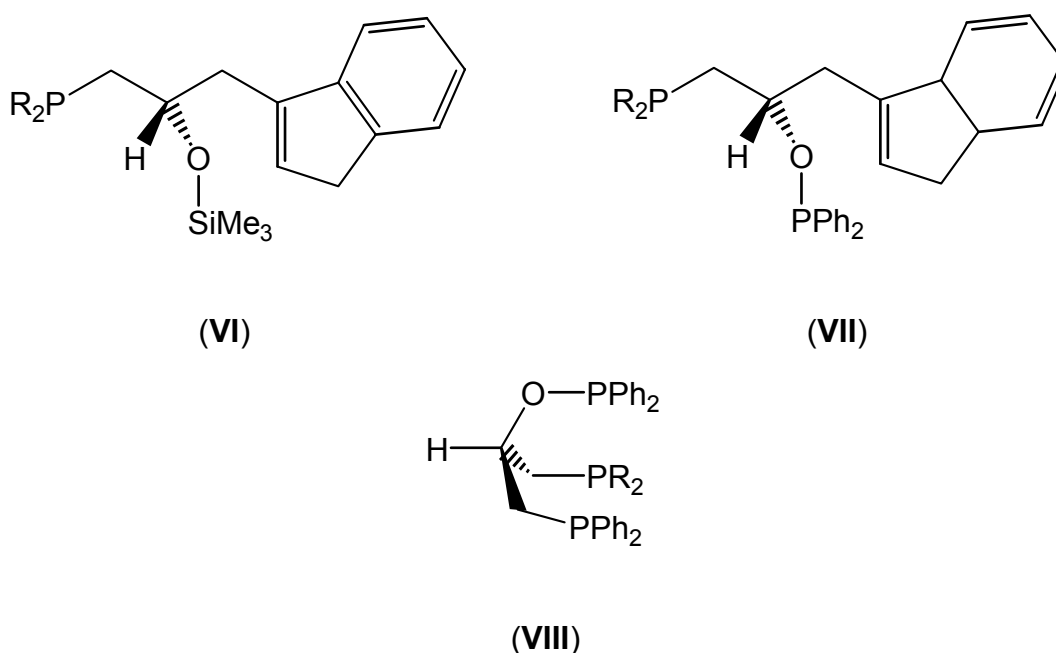
Aus dem Auftreten von asymmetrischer Induktion allein kann noch nicht auf eine dauerhafte Koordination des Chelatarms während der Reaktion geschlossen werden. Im Gegenteil liegen die beobachteten Enantiomerenüberschüsse, wie sie mit den Verbindungen **(24)**-**(26)** erzielt wurden, im Bereich derer für Verbindung **(23)**. Dort ist der Chelatligand ausschließlich über den Indenylldonor am Metallzentrum gebunden. Die vorhandenen Daten erlauben es jedoch nicht, zwischen einer zufällig hohen asymmetrischen Induktion im Fall von **(23)** oder aber einer Abspaltung der Chelatarme und daraus resultierender reduzierter Enantiomerenüberschüsse bei **(24)**-**(26)** zu entscheiden. Die Tatsache, daß Komplexverbindung **(26)** eine grundsätzlich erhöhte asymmetrische Induktion gegenüber den übrigen Katalysatorkomplexen besitzt, läßt auf eine zumindest bevorzugte Abtrennung der monodentaten Triphenylphosphanliganden schließen. Wäre dies nicht der Fall, sollte praktisch kein Unterschied zwischen den einzelnen Komplexen bezüglich ihres Chiralitätstransfers auf die Substrate bestehen dürfen.

Ein entgegengesetztes Reaktionsverhalten findet man bei Komplexverbindung **(27)**. Für Acetophenon und die am Arylrest derivatisierten Substrate werden jeweils die höchsten Ausbeuten detektiert. Allerdings ist in diesen Fällen keinerlei asymmetrische Induktion festzustellen. Bei Verwendung der im Alkylbereich veränderten Substrate wurden die höchsten aller beobachteten Enantiomerenüberschüsse erzielt. Die ermittelten Ausbeuten sind in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der beschriebenen Umsetzungen mit den Verbindungen **(23)**-**(26)**.

Die Transfer-Hydrierung von Ketonen mit den Komplexverbindungen **(23)**-**(27)** ist mit teilweise guten Ausbeuten möglich, allerdings bleiben die Enantiomerenüberschüsse hinter literaturbekannten Werten zurück. Eine Ausnahme bildet der Komplex **(27)** bei Isopropylphenylketon und Valerophenon. Hier werden sehr hohe Enantiomerenüberschüsse erhalten. Ein systematischer Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch des Ligandphosphans und den erzielten Enantiomerenüberschüssen wurde nicht gefunden. Wohl aber eine größere Toleranz der Katalysatorkomplexe bezüglich Änderungen am Arylteil der Substrate.

## 4 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von zwei- und dreizähligen, enantiomerenreinen Chelatliganden ausgehend von Epichlorhydrin berichtet. Durch Variation der Arylsubstituenten an einem der Phosphandonoren wurden für alle drei Ligandgeometrien (VI)-(VIII) jeweils eine Reihe an Verbindungen dargestellt, welche sich in ihrem sterischen Anspruch an diesem Donoratom systematisch voneinander unterscheiden.



R = Mesityl, m-Xylyl, m-Tolyl, o-Tolyl, Phenyl

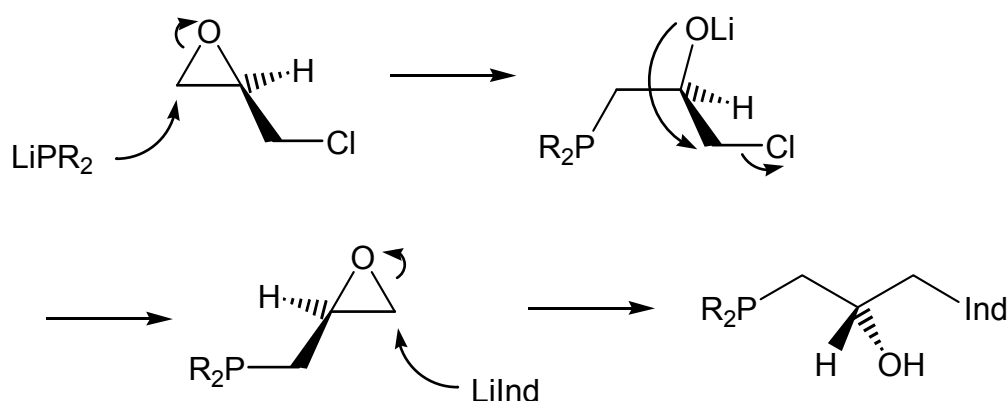
**Abb. 4.1:** Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Ligandgerüste

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird über die Untersuchungen zum Koordinationsverhalten dieser enantiomerenreinen Liganden gegenüber Eisen und Ruthenium als Zentralmetalle berichtet.

Im Anschluß daran werden in verschiedenen Katalysetestreaktionen die Auswirkungen der systematischen Änderungen an den Phosphandonoren der Liganden (07)-(12) auf die Selektivitäten während dieser Reaktionen untersucht.

*Chirale zwei- und dreizählige Indenylphosphan-Chelatliganden (VI) und (VII):*

Ausgehend von enantiomerenrein erhältlichem Epichlorhydrin wurden durch stufenweise Umsetzung mit Phosphanen des Typs  $R_2PH$  und Inden die chiralen 3-Phosphanyl-1-indenyl-2-propanole (**01**)-(**06**) dargestellt. Bei der Verwendung von R-Epichlorhydrin wurden dabei analog der nachstehend abgebildeten Reaktionssequenz (Schema 4.1) die entsprechenden S-konfigurierten 2-Propanole erhalten.

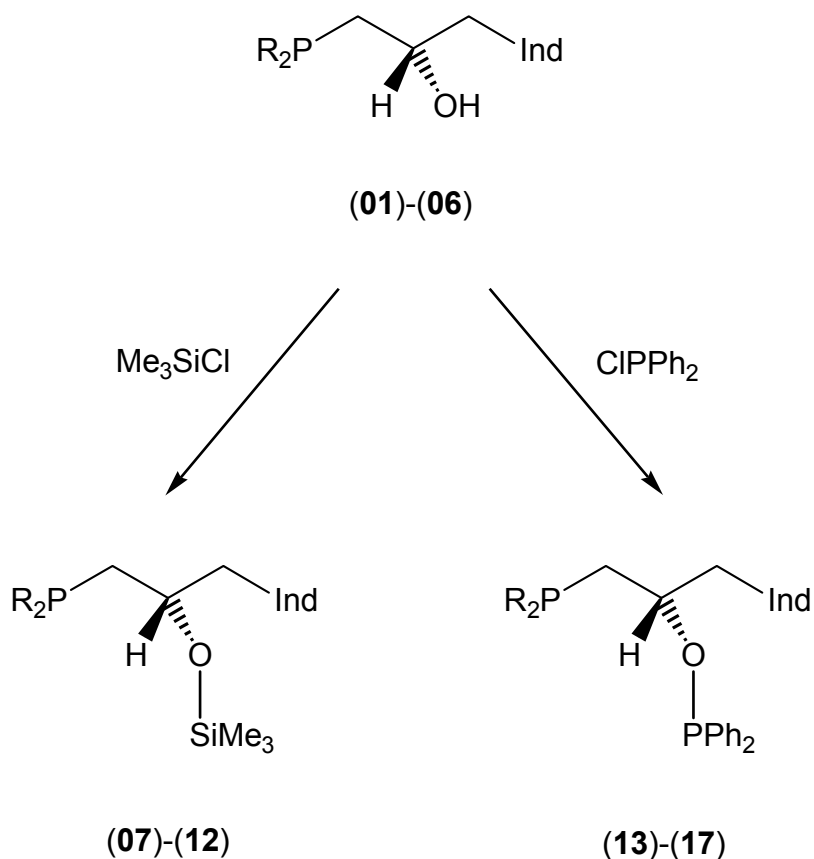


R =  $n$ Propyl (**01**); Mesityl (**02**); m-Xylyl (**03**); m-Tolyl (**04**); o-Tolyl (**05**); Phenyl (**06**)

**Schema 4.1:** *Chirale S-1,3-disubstituierte-2-Propanole aus R-Epichlorhydrin*

Um die Möglichkeit von Nebenreaktionen bei den folgenden Komplexierungen zu unterbinden, wurde freie OH-Gruppe der Verbindungen (**01**)-(**06**) anschließend durch Überführung in die entsprechenden Trimethylsilylether geschützt. Als Resultat wurden die enantiomerenreinen, zweizähligen Indenylphosphanliganden (**07**)-(**12**) erhalten.

Die OH-Gruppierung der 3-Diarylphosphanyl-1-indenyl-2-propanole (**02**)-(**06**) bietet noch weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung. Durch Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan wurden daraus die enantiomerenreinen, tripodalen Liganden (**13**)-(**17**) dargestellt.



R = <sup>n</sup>Propyl (01), (07)                      m-Xylyl (03), (09), (14)                      o-Tolyl (05), (11), (16)  
 Mesityl (02), (08), (13)                      m-Tolyl (04), (10), (15)                      Phenyl (06), (12), (17)

**Schema 4.2:** Die zwei- und dreizähligen Chelatliganden S-(07) bis S-(17) aus den 1,3-disubstituierten-2-propanolen S-(01) bis S-(06)

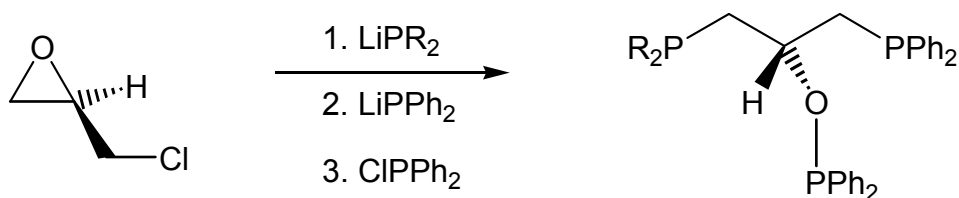
Die Verbindungen (01)-(17) wurden zusätzlich ausgehend von enantiomerenreinem S-Epichlorhydrin dargestellt. Die dabei erhaltenen R-konfigurierten Produkte wiesen vom Betrag her gleich große spezifische Drehwerte mit jeweils dem entgegengesetzten Vorzeichen auf.

*Chirale tripodale Trisphosphanliganden (VIII):*

Ausgehend von R-Epichlorhydrin wurden chirale, enantiomerenreine Tripodliganden dargestellt, welche drei verschiedene Phosphandonoren tragen. Dazu wurde eine Eintopfsynthese entwickelt, die einen einfacheren Zugang verglichen mit bisherigen

Verfahren bietet. Gleichzeitig konnte durch diese vereinfachte Darstellung die Ausbeute an reinem Liganden um 80% gesteigert werden.

Das R-Epichlorhydrin wurde dazu mit zwei Phosphanen, eines vom Typ  $R_2PH$  und das andere immer Diphenylphosphan, umgesetzt. Dabei bestimmt die Reihenfolge, in der diese beiden Phosphate zugegeben werden, die absolute Konfiguration im späteren Produkt. Anschließend erfolgte direkt die weitere Umsetzung der Reaktionslösung mit Chlordiphenylphosphan zu den enantiomerenreinen tripodalen Liganden **(18)**-**(21)**. Die Verbindung **(22)** wurde dabei aus racemischem Epichlorhydrin dargestellt, da sie selbst achiral ist. Diese Tripodliganden unterscheiden sich analog der Ligandverbindungen **(07)**-**(17)** systematisch im sterischen Anspruch jeweils eines der Chelatarme.



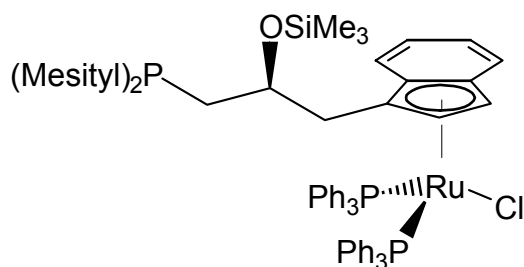
R = Mesityl **(18)**; m-Xylyl **(19)**; m-Tolyl **(20)**; o-Tolyl **(21)**; Phenyl **(22)**

**Schema 4.3:** Die tripodalen Trisphosphanliganden S-**(18)** bis S-**(21)** und **(22)**

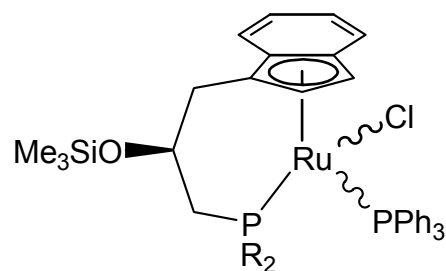
Die Tripodliganden **(18)**-**(21)** wurden außerdem durch umgekehrte Reihenfolge in der Zugabe der beiden Phosphate als die entsprechenden R-konfigurierten Verbindungen dargestellt. Diese wiesen vom Betrag her gleich große optische Rotationen auf mit jeweils entgegengesetztem Vorzeichen. Dies bestätigt, daß während der Eintopfsynthese keine Racemisierung stattfindet.

*Komplexierungen:*

Nach Deprotonierung mit  $n$ Butyllithium wurden die enantiomerenreinen Liganden **(08)**-**(12)** mit  $(PPh_3)_3RuCl_2$  zu den chiralen, pseudotetraedrischen Komplexen **(23)**-**(27)** umgesetzt.



(23)



R = m-Xylyl (24); m-Tolyl (25);  
o-Tolyl (26); Phenyl (27)

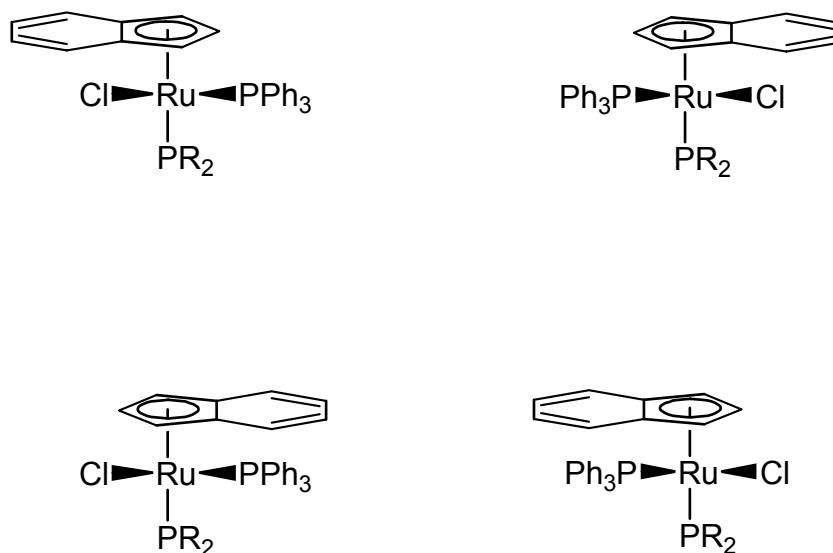
**Abb. 4.2:** Die Komplexverbindungen (23)-(27) aus den jeweils S-konfigurierten Liganden (07)-(12)

Bei Verbindung (23) ist der Chelatarm des Liganden nicht an das Zentralmetall gebunden. Statt dessen bleibt diese Koordinationsstelle am Metall durch einen Triphenylphosphandonor abgesättigt. Grund hierfür liegt im zu großen sterischen Anspruch des Bismesitylphosphandonors. (23) liegt in zwei Diastereomeren vor, deren Verhältnis zueinander durch Integration der Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auf 1 : 1 bestimmt werden konnte.

In den Verbindungen (24), (25) und (27) wird die Chiralität des Metallzentrums in eindeutiger Weise vom Liganden bestimmt. Von den vier möglichen Diastereomeren, die für jede dieser Verbindungen denkbar sind, konnte in allen drei Fällen nur jeweils eines beobachtet werden. Dies entspricht einer Diastereoselektivität von 100% in allen drei Fällen.

Im Fall von Komplexverbindung (26), die einen o-Tolylphosphandonor am Chelatarm trägt, ist bei Raumtemperatur im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen von Isomeren zu erkennen. Durch Aufnahme von NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur konnten diese Isomere einer bei Raumtemperatur gehinderten Rotation der o-Tolylreste um die P-C<sub>ARYL</sub>-Bindung am Phosphandonor zugeordnet werden. Damit wird für (26) während der Synthese ebenfalls nur ein Konstitutionsisomer gebildet.





R = m-Xylyl (**24**); m-Tolyl (**25**); o-Tolyl (**26**); Phenyl (**27**)

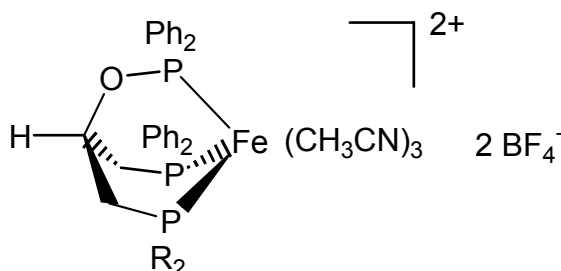
**Abb. 4.3:** Die vier möglichen Diastereomeren der Komplexe (**24**)-(**27**), dabei weist der Trimethylsilyloxyrest im Ligandrückgrat vom Betrachter aus gesehen nach links, was der absoluten S-Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms im Ligandrückgrat entspricht

Da von den Komplexverbindungen (**24**)-(**27**) aufgrund ihres schlechten Kristallisationsvermögens keine Röntgenstrukturen erhalten werden konnten, wurden DFT-Rechnungen zu (**27**) mit den vier möglichen Diastereomeren als Startstrukturen durchgeführt. Mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen und den Überlegungen anhand der Röntgenstrukturanalyse von (**V**)<sup>[13]</sup> (siehe Kapitel 3.4.2.1), konnte die erste der vier Strukturen aus Abbildung 4.3 als die wahrscheinlichste Struktur, in der die Verbindungen (**24**)-(**27**) vorliegen sollten, ausgewählt werden.

Nach Umsetzung der tripodalen Liganden (**14**)-(**17**) mit  $(\text{PPh}_3)_3\text{RuCl}_2$  konnte in allen Fällen in der Rohlösung die Bildung der gewünschten Komplexverbindungen beobachtet werden. Aufgrund der Instabilität der koordinierten Phosphinitfunktion gelang es jedoch nicht, diese Komplexverbindungen unzersetzt zu isolieren.

Durch Umsetzung der Liganden (**19**)-(**22**) mit  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  in Acetonitril konnten die Komplexverbindungen (**28**)-(**31**) erhalten werden. Das Eisenzentrum ist

in diesen Komplexen oktaedrisch koordiniert, wobei vom Tripodligand jeweils drei faciale Koordinationsstellen besetzt werden.



R = m-Xylyl (**28**); m-Tolyl (**29**), o-Tolyl (**30**); Phenyl (**31**)

**Abb. 4.4:** Die Komplexverbindungen (**28**)-(31)

Das Koordinationsverhalten der chiralen Tripodliganden (**19**)-(21) und des achiralen Liganden (**22**) am  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_3]^{2+}$ -Tempalt in den Verbindungen (**28**)-(31) gleicht dem, wie es für Tripodliganden auf der Basis eines Neopentangerüsts gefunden wird (zu neopentanbasierenden Tripodliganden siehe Literatur [178-185]).

Für die Komplexverbindung (**30**) werden bei Raumtemperatur mehrere Diastereomere gefunden. Wie bereits für (**26**) diskutiert, werden sie durch die bei Raumtemperatur gehinderte Rotation der o-Tolylreste am Phosphandonor um die P-C<sub>Aryl</sub>-Bindung generiert.

*Katalysereaktionen:*

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurden die katalytischen Eigenschaften der Komplexverbindungen (**23**)-(27) untersucht.

Nach Umsetzung von (**23**)-(27) mit Thallium(I)hexafluorophosphat katalysieren die resultierenden Komplexe die Diels-Alder-Reaktion zwischen Heterodienen und Cyclopentadien. Es konnte nur ein geringer Einfluß der Katalysatoren auf die exo/endo-Verhältnisse der Produkte beobachtet werden. Allerdings fand in allen Fällen während der Reaktion eine Chiralitätsübertragung statt. Es wurden Enantiomerenüberschüsse zwischen 1% ee und 82% ee erhalten.

Für die Verbindung (**23**) konnten trotz des Vorliegens zweier diastereomerer Komplexspezies in Lösung, welche auch nach erfolgter Dehalogenierung nicht equilibrieren können, Enantiomerenüberschüsse zwischen 8% ee und 12% ee

detektiert werden. Die Enantioselektivitäten lagen bei den Verbindungen **(24)**-**(26)** in identischen Bereichen und waren von ihrer Tendenz gleichläufig. Mit Komplex **(27)**, welcher unsubstituierte Phenylringe am Phosphandonor des Chelatliganden trägt, wurden die größten Enantiomerenüberschüsse erzielt. Bei der Reaktion von Acrolein mit Cyclopentadien wurden 76% ee erhalten, die durch Absenken der Reaktionstemperatur auf  $-20^{\circ}\text{C}$  bis auf 82% ee gesteigert werden konnten.

Allylkohole können durch die Komplexverbindungen **(23)**-**(27)** zu den entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen redoxisomerisiert werden. Bei Verwendung der prochiralen Allylkohole Geraniol und 3-Methyl-cyclohexen-1-ol wurde während der Reaktion chirale Information von den Katalysatoren auf die Produkte übertragen. Im Fall von Geraniol konnte mit **(25)** Enantiomerenüberschuß von 74% ee erzielt werden. Dies stellt den bisher höchsten Wert einer direkten Redoxisomerisierung von Geraniol zu Citronellal dar.

Überraschenderweise wurde bei der Redoxisomerisierung von 3-Methyl-cyclohexen-1-ol mit 26% ee bei der Katalyse durch Verbindung **(23)** der beste Wert der Komplexreihe **(23)**-**(27)** erhalten. Grundsätzlich werden Allylkohole, die an ihrer Doppelbindung hochsubstituiert sind, durch die Komplexverbindungen **(23)**-**(27)** generell mit geringen Reaktionsgeschwindigkeiten umgesetzt. Dies steht im Einklang mit den literaturbekannten Arbeiten auf diesem Gebiet und liegt in der sterischen Abstoßung zwischen Komplex und Substrat begründet.

Auch in der Transfer-Hydrierung von prochiralen Aryl-alkyl-ketonen besitzen die Komplexverbindungen **(23)**-**(27)** katalytische Aktivität. Als Lösungsmittel und gleichzeitigen  $\text{H}_2$ -Spender wurde Isopropanol verwendet. Acetophenon und verwandte Verbindungen, die am Arylrest derivatisiert sind, werden in Anwesenheit der Komplexe **(23)**-**(27)** schnell und in hohen Ausbeuten, aber nur mit moderaten Enantioselektivitäten hydriert. Derivate mit vergrößertem Alkylrest werden in der gleichen Reaktionszeit mit wesentlich geringeren Ausbeuten umgesetzt. Allerdings werden, katalysiert durch Verbindung **(27)**, mit 92% ee und 95% ee für Isopropylphenylketon und Valerophenon die höchsten Enantiomerenüberschüsse erzielt.

Es hat sich gezeigt, daß anhand der strukturellen Unterschiede der Komplexverbindungen **(23)**-**(27)** keine generelle Aussage über deren

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Zusammenhang mit gewünschten Selektivitäten in einer beliebigen Katalysereaktion getroffen werden kann. Vielmehr wurden bei jedem der drei untersuchten Reaktionstypen unterschiedliche Zusammenhänge beobachtet.

## 5 Präparativer Teil

### 5.1 Apparaturen, Geräte und Arbeitstechniken

**Apparaturen:** Alle Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen oder in Schlenkrohren unter gereinigter und getrockneter Schutzgasatmosphäre durchgeführt (Argon der Firma Messer Griesheim, Qualität 4.8; Trocknung durch Molekularsieb 3Å der Firma Merck; Beseitigung von O<sub>2</sub> durch CuO-Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF). Dazu wurden alle verwendeten Glasgeräte unter Verwendung eines Heißluftgebläses ausgeheizt, mehrmals im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon gespült.

**Lösungsmittel:** Alle Reaktionen wurden in frisch absolutierten, destillierten und mehrfach entgasten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Trocknung der Lösungsmittel wurden verwendet:<sup>[210,211]</sup>

Acetonitril, 1,2-Dichlorethan, Diethylether, Methylenchlorid, Petrolether (40/60): mindestens 24h Kochen über Calciumhydrid

Toluol: mindestens 24h Kochen über Natrium

Tetrahydrofuran: Kochen über Kalium bis zur Benzophenonketyl-Reaktion

Als Filtrationshilfe wurde Kieselgur der Firma Riedel-de-Haen verwendet. Das Filtermaterial wurde direkt vor der Verwendung im Ölpumpenvakuum entgast und mit Inertgas beladen.

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Das Substrat wurde als Lösung mit einer Kapillare auf "Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>" Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel aufgetragen. Die Detektion erfolgte mittels UV-Handlampe ( $\lambda = 254\text{nm}$ ) und in einer Jodkammer.

**Säulenchromatographie:** Verwendet wurde entgastes ( $\leq 10^{-2}$ mbar, 24h) und mit Inertgas beladenes Kieselgel (0.032-0.064mm) der Firma ICN Biomedicals GmbH, beziehungsweise AIOX neutral (Typ 507C) Aktivitätsstufe III der Firma Aldrich. Die Säulen wurden trocken gepackt<sup>[168]</sup> und das Eluat, sofern in der Arbeitsvorschrift nicht anders vermerkt, in 20ml Reagenzglasfraktionen gesammelt.

**Druckmessung:** Erfolgte mit einem Druckmeßgerät Thermovac TM20 der Firma Leibold, die Werte sind nicht korrigiert. Ölpumpenvakuum bedeutet  $p \leq 10^{-2}$ mbar.

**IR-Spektren:** Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem FT-IR-Gerät Merlin Excalibur FT3000 der Firma Biorad. Für die Spektren in Lösung (Lösungsmittel jeweils mit angegeben) wurden CaF<sub>2</sub>-Küvetten verwendet. Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Die Abkürzungen bedeuten: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; br = breit; sh = Schulter.

**Massenspektren (MS):** Die Massenspektren wurden auf einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma Finnigan mit dem Datensystem SS300 aufgenommen. Die untersuchten Ionen wurden entweder durch Elektronenstoßionisation (EI, 70eV) oder durch Fast-Atom-Bombardement (FAB) in Nibeol (4-Nitrobenzylalkohol) erzeugt. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden auf einem ZAB-2F Massenspektrometer der Firma Vacuum Generators (EI) und auf einem JEOL JMS-700 (FAB) bestimmt.

**NMR-Spektren:** Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, bzw. <sup>31</sup>P-Kernresonanzspektren wurden auf einem Avance DPX 200 Spektrometer (<sup>1</sup>H: 200MHz, <sup>13</sup>C: 50MHz, <sup>31</sup>P: 81MHz), einem Avance DRX 300 Spektrometer (<sup>1</sup>H: 300MHz, <sup>13</sup>C: 75MHz, <sup>31</sup>P: 122MHz) und einem Avance DRX 500 Spektrometer (<sup>1</sup>H: 500MHz, <sup>13</sup>C: 125MHz, <sup>31</sup>P: 203MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung ( $\delta$  in ppm) beziehen sich auf den internen Standard durch die Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> ( $\delta = 7.27$  für <sup>1</sup>H-NMR bzw.  $\delta = 77.0$  für <sup>13</sup>C-NMR), CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\delta = 5.32$  für <sup>1</sup>H-NMR bzw.  $\delta = 53.5$  für <sup>13</sup>C-NMR) und THF ( $\delta = 1.73$ ;  $3.58$  für <sup>1</sup>H-NMR bzw.  $\delta = 25.5$ ;  $67.7$  für <sup>13</sup>C-NMR) relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS) mit  $\delta = 0$  für <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR und externer 85%iger Phosphorsäure mit  $\delta = 0$  für <sup>31</sup>P-NMR. Die Heterokernspektren sind <sup>1</sup>H-entkoppelt (<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR). Soweit nicht

anders vermerkt, wurden die Spektren bei  $T = 30^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung. Die Abkürzungen bedeuten: s = Singulett; bs = breites Singulett; d = Dublett; dd = Dublett von Dubletts; t = Triplett; pt = pseudoTriplett; q = Quartett, m = Multiplett, sh = Signalhaufen.

**GCMS:** Gaschromatogramme wurden mit einem GC 6890 mit angeschlossenen Massenspektrometer MSD 5937 der Firma Agilent aufgenommen. Für die Diastereomerentrennung wurde eine Kapillarsäule HP-5MS (30m·0.25mm) der Firma Agilent verwendet. Bei der Enantiomerentrennung wurde eine Kapillarsäule FS-Lipodex E (25m·0.25mm  $\gamma$ -Cyclodextrin) der Firma Macherey-Nagel verwendet.

**UV/Vis-Spektren:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit Hilfe eines UV/Vis/NIR Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin Elmer angefertigt. Bei der Aufnahme wurden Küvetten mit einer Schichtdicke von 0.2cm verwendet (Typ Hellma 110 Suprasil).

**Röntgenstrukturanalysen:** Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo-K}_{\alpha}$  Strahlung ( $\lambda_1 = 71.071\text{pm}$ ) durchgeführt. Die Datensammlung und -reduktion erfolgten mit Standard Nonius Software<sup>[212]</sup>. Die Lösung und Verfeinerung der Daten wurde mit dem SHELXT-PLUS Programmpaket SHELXS-97<sup>[213]</sup> bzw. SHELXL-97<sup>[214]</sup> durchgeführt. Dabei wurde die Lage der Wasserstoffatome in idealisierter Position in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen, die entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren dieser Atome wurden gemeinsam verfeinert. Das Programm XPMA wurde zur graphischen Bearbeitung der Daten verwendet<sup>[215]</sup>. Abbildungen wurden unter Zuhilfenahme von WINRAY-32 erstellt<sup>[216]</sup>.

**Hochdruckreaktoren:** Die Umsetzungen unter erhöhtem Druck fanden in einem Autoklaven der Firma Roth mit Teflondichtungen und einer Belastbarkeit von bis zu 200bar statt. Es wurden dabei Tefloneinsatzhülsen mit einem maximalen Füllvolumen von 250ml verwendet, die mit einem Teflonturborührer versehen waren. Die Bestimmung des Aufpressdrucks erfolgte über ein im Autoklavenkopf eingelassenes Manometer, die Temperaturregelung erfolgte über einen externen Heizmantel der Firma Roth.

**Drehwerte:** Die Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurden auf einem Digital Polarimeter DIP-370 der Firma Jasco bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 589\text{nm}$  bestimmt.

**Elementaranalysen:** wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

**Schmelzpunkte:** Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit Hilfe eines Gerätes MFB-595010 der Firma Gallenkamp in offenen Schmelzkapillaren (Innendurchmesser 0.1mm). Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

**Cyclovoltammetrie:** Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten „Universal Meß- und Titriergefäß“ der Firma Metrohm durchgeführt. Das verwendete Leitsalz  $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$  wurde aus Essigsäureethylester/Heptan umkristallisiert, mit Heptan gewaschen, 3d bei  $70^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Firma EG&G Princeton Applied Research an einer geregelt rotierbaren Glassy Carbon (GC)-Scheibenelektrode RDE 628 der Firma Metrohm aufgenommen. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht und als Referenzelektrode eine gesättigte Kalomelektrode (SCE).

**Trocknung:** Organische Lösungsmittel wurden durch mindestens 15minütiges Rühren über Natriumsulfat und darauffolgendem Abfiltrieren getrocknet.

Die Bestimmung des Gehalts von ***n*-Butyllithium** ( ${}^n\text{BuLi}$ ) erfolgt durch die Titration nach Lipton<sup>[217]</sup> in einem ausgeheizten 50ml Einhalskolben mit Seitenhahn, Rührmagneten und Septum. Dazu wird eine auf zwei Dezimalstellen nach dem Komma genaue Einwaage von 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon in ca. 20ml THF gelöst. Bei  $0^\circ\text{C}$  wird das  ${}^n\text{BuLi}$  in Hexan über eine 1ml Spritze langsam zugetropft, bis die orange Farbe des Dianions erhalten bleibt und den Äquivalenzpunkt anzeigt. Bei genau 1.0mmol Tosylhydrazon sollte bei 1M  ${}^n\text{BuLi}$ -Lösung genau 1ml verbraucht werden.



**Rühren:** Bei jeglicher Vereinigung von Reagenzien wurde mit Teflon-beschichteten Rührmagneten von 0,5 bis 3cm Länge magnetisch gerührt, so daß dies in den einzelnen Synthesevorschriften nicht mehr gesondert erwähnt wird.

### 5.1.1 Synthese der Ausgangsverbindungen und verwendete Chemikalien

In diesem Abschnitt nicht aufgeführte Verbindungen konnten bei der Chemikalienausgabe des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg erhalten werden. Folgende Verbindungen wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

**Aldrich:**

<sup>n</sup>Butyllithium 2.5M in Hexan, Diphenylchlorphosphin, Trimethylchlorsilan, Acrolein, Methacrolein, Geraniol, Citronellal, 1-Buten-2-ol, Allylalkohol, Crotylalkohol

**Degussa:**

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

**Fluka:**

Epichlorhydrin, Triphenylphosphin, 2-Bromtoluol, 3-Bromtoluol, 3-Bromxylool, Brommesitylen, Inden, Crotonaldehyd, 1-Naphthylmethylketon, Acetophenon, 4-Fluoracetophenon, 1-Phenylpentanon, Isopropylphenylketon, Methyl-2,4,6-trimethylphenylketon, 3-Methyl-2-buten-1-ol

**Strem:**

Dichloro-tris-(triphenylphosphan)-Ruthenium(II), Thallium(I)hexafluorophosphat

**Folgende Verbindungen konnten nach Literaturvorschriften dargestellt werden:**

Diphenylphosphan<sup>[218]</sup>

Di-o-tolylphosphan<sup>[218]</sup>

Di-m-tolylphosphan<sup>[218]</sup>

Di-m-xylylphosphan<sup>[218]</sup>

Dimesitylphosphan<sup>[218]</sup>

3-Bis-diphenylphosphanyl-1-indenyl-2-propanol<sup>[13]</sup>

3-Bis-diphenylphosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan<sup>[13]</sup>

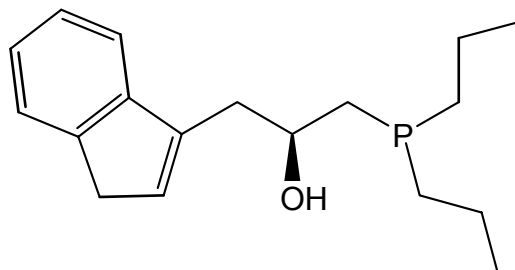
[3-Bis-diphenylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-  
triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid<sup>[13]</sup>

Hexakis(acetonitril)eisen(II)-bis(tetrafluoroborat)<sup>[219]</sup>

## 5.2 Darstellung der Liganden

### 5.2.1 Darstellung der OH-Ligandvorstufen

S-(+)-3-Bis-(<sup>n</sup>propyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol (**01**)



Ansatz:        1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin  
                  1.27g (10.8mmol) Di-(<sup>n</sup>propyl)-phosphan  
                  1.88g (16.2mmol) Inden  
                  4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung  
                  6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 1.27g (10.8mmol) Di-(<sup>n</sup>propyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Erst gegen Ende der Zugabe bleibt eine starke Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min Rühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

Während dessen werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 1.88g (16.2mmol) Inden in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.5ml

## PRÄPARATIVER TEIL

(16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 1.5h bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden und die Reaktionslösung aus dem zweiten Schlenkgefäß zügig zur Indenidlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 2:1; Vorlauf von 450ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.12, 1.50, 1.81 (3sh, 14H, <sup>n</sup> Propyl); 2.25 (bs, 1H, OH); 2.93 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P); 3.06 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.49 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.21 (m, 1H, CHOH); 6.45 (s, 1H, IndenylH); 6.97-7.58 (sh, 4H, arom. IndenylH)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	16.5 (d, <sup>n</sup> PropylC <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 11.0Hz); 19.8, 19.9 (2d, <sup>n</sup> PropylC <sub>2</sub> , <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9Hz); 30.7, 30.8 (2d, PC <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14.7Hz); 36.9 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9Hz); 37.7 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.2Hz); 39.5 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 69.1 (d, CHOH, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 14.7Hz); 119.7-145.6 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-38.0 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	290 (100) [M <sup>+</sup> ]; 273 (12) [M-OH <sup>+</sup> ]; 246 (30) [M- <sup>n</sup> Propyl <sup>+</sup> ]; 204 (61) [M-2·( <sup>n</sup> Propyl) <sup>+</sup> ]; 128 (32) [CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]; 115 (18) [Indenyl <sup>+</sup> ];

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>OP

(290.2)

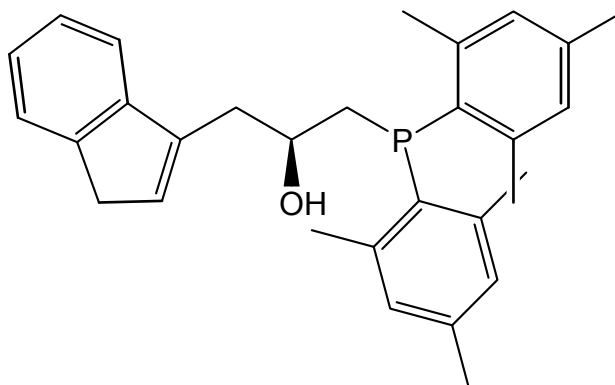
Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 0.32° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

## PRÄPARATIVER TEIL

---

berechnet [%]:	C 74.45	H 9.39
gefunden [%]:	C 74.46	H 9.13

### S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol (**02**)



Ansatz:	1.0g (10.8mmol)	R-(-)-Epichlorhydrin
	2.9g (10.8mmol)	Dimesitylphosphan
	1.88g (16.2mmol)	Inden
	4.3ml (10.8mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung
	6.5ml (16.2mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.9g (10.8mmol) Dimesitylphosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Erst gegen Ende der Zugabe bleibt eine starke Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 3h nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

Während dessen werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 1.88g (16.2mmol) Inden in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.5ml

## PRÄPARATIVER TEIL

(16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 1.5h bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden und die Reaktionslösung aus dem zweiten Schlenkgefäß zügig zur Indenidlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 2:1; Vorlauf von 450ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.21 (bs, 1H, OH); 2.25, 2.29 (2s, 12H, Mesityl-o-CH <sub>3</sub> ); 2.34 (s, 6H, Mesityl-p-CH <sub>3</sub> ); 2.42-2.97 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.3Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 3.8Hz); 2.92 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.37 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 3.96 (m, 1H, CHOH); 6.23 (s, 1H, IndenylH); 7.23, (bs, 4H, arom. IndenylH); 7.51 (s, 4H, arom. MesitylH)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	20.8 (s, Mesityl-p-CH <sub>3</sub> ); 23.0, 23.5 (2d, Mesityl-o-CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 14.1Hz); 36.8 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9Hz); 37.6 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 7.4Hz); 38.3 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 69.2 (d, CHOH, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.2Hz); 119.6-145.6 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-29.8 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	442 (50) [M <sup>+</sup> ]; 427 (58) [M-OH <sup>+</sup> ]; 285 (46) [CH <sub>2</sub> P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 270 (62) [P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 115 (65) [Indenyl <sup>+</sup> ]

C<sub>30</sub>H<sub>35</sub>OP

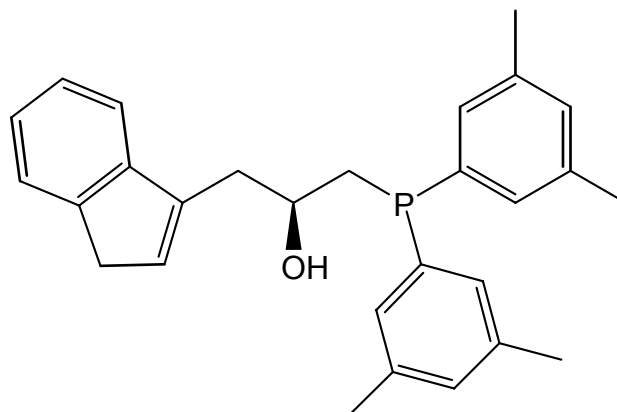
(442.3)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 7.51° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 81.42 H 7.97

gefunden [%]: C 81.80 H 8.10

S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol (**03**)



Ansatz: 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin  
 2.26g (10.8mmol) Di-(m-xylyl)-phosphan  
 1.88g (16.2mmol) Inden  
 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung  
 6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.26g (10.8mmol) Di-(m-xylyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei kann die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert werden. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 1.88g (16.2mmol) Inden in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt weitere 1.5h bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

## PRÄPARATIVER TEIL

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden und der Inhalt des zweiten Schlenkgefäßes zügig zur Indenidlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 2:1; Vorlauf von 450ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

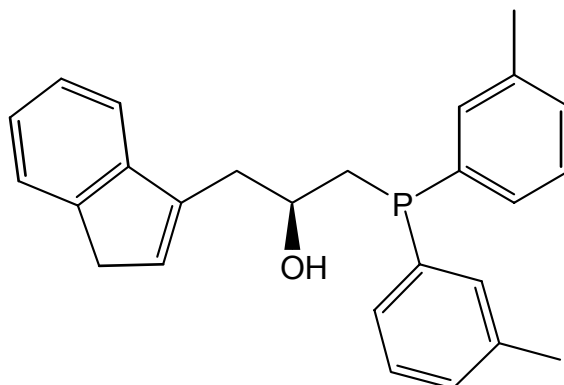
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.07 (d, 1H, OH, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 3.4Hz); 2.32, 2.34 (2s, 12H, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.44 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.2Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.8Hz); 2.78-3.07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.75 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.09 (m, 1H, CHOH); 6.36 (s, 1H, IndenylH); 7.02-7.53 (sh, 10H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.4 (s, XylylCH <sub>3</sub> ); 37.1 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 11.0Hz); 37.6 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.1Hz); 38.4 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 68.5 (d, CHOH, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6Hz); 119.6-145.5 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-22.77 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	414 (34) [M <sup>+</sup> ]; 301 (29) [M-CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]; 257 (100) [CH <sub>2</sub> P(Xylyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 241 (9) [P(Xylyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 128 (12) [CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]
HR-EI	berechnet: 414.2113, 241.1228 gefunden: 414.2108, 241.1189

C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>OP  
(414.21)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 8.6° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 81.13	H 7.54
gefunden [%]:	C 80.78	H 7.48



S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol (**04**)

Ansatz:        1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin  
                  2.3g (10.8mmol) Di-(m-tolyl)-phosphan  
                  1.88g (16.2mmol) Inden  
                  4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung  
                  6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.3g (10.8mmol) Di-(m-tolyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. Gleichzeitig werden in einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 1.88g (16.2mmol) Inden in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 1.5h bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden und der Inhalt des zweiten

## PRÄPARATIVER TEIL

Schlenkgefäßes zügig zur Indenidlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 2:1; Vorlauf von 450ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

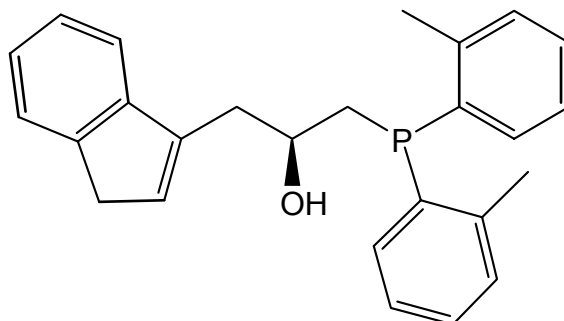
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.09 (bs, 1H, OH); 2.36, 2.39 (2s, 6H, Toly CH <sub>3</sub> ); 2.45 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.3Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.8Hz); 2.78-3.06 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl,); 3.46 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.12 (m, 1H, CHOH); 6.37 (s, 1H, IndenylH); 7.2-7.54 (sh, 12H, arom. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.5 (s, Toly CH <sub>3</sub> ); 37.2 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 13.0Hz); 37.7 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5.5Hz); 38.4 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 68.6 (d, CHOH, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6Hz); 119.6-145.3 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-22.19 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	386 (79) [M <sup>+</sup> ]; 370 (10) [M-OH <sup>+</sup> ]; 227 (79) [CH <sub>2</sub> P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (98) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 128 (100) [CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]
HR-EI	berechnet: 386.1799; 369.1772 gefunden: 386.1805; 369.1794

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>OP  
(386.18)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -9.25° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 80.80	H 7.04
gefunden [%]:	C 79.97	H 7.07

S-(+)-3-Bis-(2-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol (**05**)



Ansatz: 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin  
 2.3g (10.8mmol) Di-(o-tolyl)-phosphan  
 1.88g (16.2mmol) Inden  
 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung  
 6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.3g (10.8mmol) Di-(o-tolyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 1.88g (16.2mmol) Inden in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 6.5ml (16.2mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 1.5h bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße mit einem Teflonschlauch verbunden, und der Inhalt des zweiten Schlenkgefäßes zügig

## PRÄPARATIVER TEIL

zur Indenidlösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 2:1; Vorlauf von 450ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.10 (bs, 1H, OH); 2.40 (pt, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.5Hz); 2.50 (s, 6H, TolyICH <sub>3</sub> ); 2.81-3.05 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.7Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5Hz); 3.49 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.15 (m, 1H, CHOH); 6.36 (s, 1H, IndenylH); 7.25-7.54 (sh, 12H, arom. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.4 (d, TolyICH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 21.6Hz); 36.1 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 12.9Hz); 37.7 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.1Hz); 38.4 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 68.5 (d, CHOH, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 16.6Hz); 119.6-145.5 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-43.8 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	386 (100) [M <sup>+</sup> ]; 370 (32) [M-OH <sup>+</sup> ]; 227 (44) [CH <sub>2</sub> P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (95) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 128 (10) [CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]

C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>OP

(386.18)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 14.41° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:      C 80.80      H 7.04

gefunden [%]:      C 80.34      H 7.01



PRÄPARATIVER TEIL

	$\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , $^1J_{\text{CP}} = 14.7\text{Hz}$ ; 37.5 (d, $\text{CH}_2\text{P}$ , $^1J_{\text{CP}} = 13.1\text{Hz}$ ); 38.3 (s, $\text{CH}_2\text{Indenyl}$ ); 39.5 (s, $\text{IndenylH}_2$ ); 71.4 (d, $\text{CHOSi}$ , $^2J_{\text{CP}} = 16.6\text{Hz}$ ); 119.9-146.1 (aromat. und olefin. $\text{C}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	-36.9 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	362 (13) [ $\text{M}^+$ ]; 320 (25) [ $\text{M}-^n\text{Propyl}^+$ ]; 276 (11) [ $\text{M}-2\cdot^n\text{Propyl}^+$ ]; 246 (83) [ $\text{M}-\text{Indenyl}^+$ ]; 204 (100) [ $\text{M}-\text{Indenyl}-^n\text{Propyl}^+$ ]; 115 (7) [ $\text{Indenyl}^+$ ]; 73 (12) [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ ]

$\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{OPSi}$

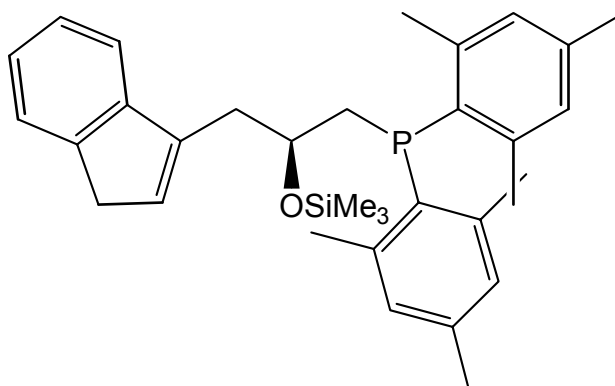
(362.2)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = -9.0^\circ$  (c = 5.0 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

berechnet [%]: C 69.57 H 9.73

gefunden [%]: C 69.64 H 9.61

S-(-)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan  
(08)



Ansatz: 2.48g (5.6mmol) S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-  
phosphanyl-1-indenyl-2-propanol  
0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan (1.3eq)  
0.85g (8.4mmol) Triethylamin (1.5eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.48g (5.6mmol) S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 30ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 0.85g (8.4mmol) Triethylamin versetzt und im Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$   
155

## PRÄPARATIVER TEIL

gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan über einen Zeitraum von 1min zugespritzt. Nachdem die Reaktionslösung 15min bei 0°C gehalten wurde entfernt man das Eisbad und rührt für 2h bei Raumtemperatur.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 9/1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

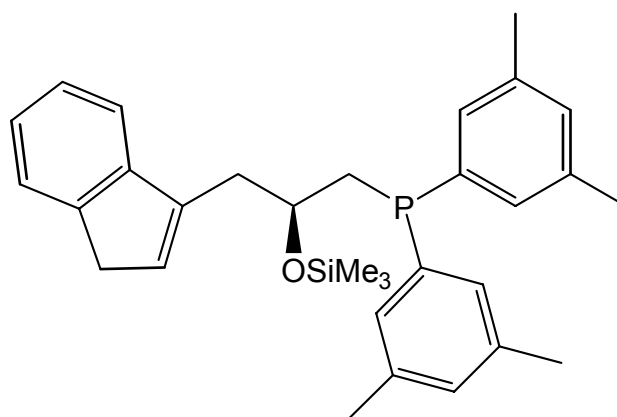
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-0.16 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.11 (bs, 12H, Mesityl-o-CH <sub>3</sub> ); 2.45 (s, 6H, Mesityl-p-CH <sub>3</sub> ); 2.71 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.7Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5Hz); 3.07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.37 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.38 (m, 1H, CHOSi); 6.32 (s, 1H, IndenylH); 6.82, 6.89 (2s, 4H, arom. MesitylH); 7.18-7.51 (sh, 4H, arom. IndenylH)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	0.3 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 21.0 (s, Mesityl-p-CH <sub>3</sub> ); 22.8, 23.1 (2d, Mesityl-o-CH <sub>3</sub> , <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 10.6Hz); 37.1 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 7.7Hz); 37.4 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 16.9Hz); 38.3 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 71.9 (d, CHOSi, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 26.1Hz); 120.2-144.7 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-28.3 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	514 (52) [M <sup>+</sup> ]; 399 (13) [M-Indenyl <sup>+</sup> ]; 283 (63) [CH <sub>2</sub> P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 269 (100) [P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 73 (29) [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]

C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>OPSi  
(514.4)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -3.45° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 77.00	H 8.42
gefunden [%]:	C 77.06	H 8.36

S-(-)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan  
(09)



Ansatz: 2.72g (5.6mmol) S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-  
phosphanylindenyl-2-propanol  
0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan (1.3eq)  
0.85g (8.4mmol) Triethylamin (1.5eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.72g (5.6mmol) S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)phosphanylindenyl-2-propanol in 30ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 0.85g (8.4mmol) Triethylamin versetzt und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan über einen Zeitraum von 1min zugespritzt. Nachdem die Reaktionslösung 15min bei 0°C gehalten wurde entfernt man das Eisbad und rührt für 2h bei Raumtemperatur.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 9/1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-0.09 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.31, 2.34 (2s, 12H, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.41 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P); 2.78-3.11 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.7Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.1Hz); 3.37 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.08 (m, 1H, CHOSi); 6.31 (s, 1H, IndenylH); 6.99-7.51 (sh, 10H, arom. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	-0.4 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 21.4 (s, XylylCH <sub>3</sub> ); 37.5 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl,



PRÄPARATIVER TEIL

	$^3J_{CP} = 7.8\text{Hz}$ ; 37.9 (d, $\underline{C}H_2P$ , $^1J_{CP} = 14.6\text{Hz}$ ); 38.2 (s, $\underline{\text{Indenyl}}H_2$ ); 70.1 (d, $\underline{C}HOSi$ , $^2J_{CP} = 17.6\text{Hz}$ ); 119.8-146.0 (aromat. und olefin. $\underline{C}$ )
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR	-21.68 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	486 (40) [ $M^+$ ]; 370 (80) [ $M$ -Indenyl $^+$ ]; 257 (11) [ $CH_2P(Xylyl)_2^+$ ]; 241 (51) [ $P(Xylyl)_2^+$ ]; 115 (100) [Indenyl $^+$ ]
HR-EI	berechnet: 486.25079, 370.18817 gefunden: 486.24966, 370.18147

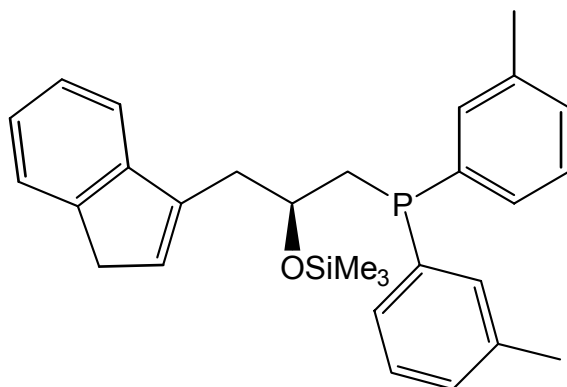
$C_{31}H_{39}OPSi$   
(486.24)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D = -4.51^\circ$  (c = 5.0 in  $CH_2Cl_2$ )

berechnet [%]: C 76.03 H 8.64

gefunden [%]: C 76.36 H 8.03

S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan (**10**)



Ansatz: 2.16g (5.6mmol) S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)-  
phosphanyl-1-indenyl-2-propanol  
0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan (1.3eq)  
0.85g (8.4mmol) Triethylamin (1.5eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.16g (5.6mmol) S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 30ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 0.85g (8.4mmol) Triethylamin versetzt und im Eisbad auf  $0^\circ C$

## PRÄPARATIVER TEIL

gekühlt. Bei dieser Temperatur werden 0.79g (7.3mmol) Trimethylchlorsilan über einen Zeitraum von 1min zugespritzt. Nachdem die Reaktionslösung 15min bei 0°C gehalten wurde entfernt man das Eisbad und rührt für 2h bei Raumtemperatur.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 9/1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	-0.07 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.35, 2.38 (2s, 6H, Toly CH <sub>3</sub> ); 2.44 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P); 2.80-3.11 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.9Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 4.6Hz); 3.47 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.14 (m, 1H, CHOSi); 6.32 (s, 1H, IndenylH); 6.23-7.52 (sh, 12H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	0.2 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 21.5 (s, Toly CH <sub>3</sub> ); 37.5 (d, CH <sub>2</sub> Indenyl, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.1Hz); 38.0 (d, CH <sub>2</sub> P, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 14.6Hz); 38.2 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 70.2 (d, CHOSi, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 18.4Hz); 119.8-148.0 (aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-21.45 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	458 (12) [M <sup>+</sup> ]; 342 (28) [M-Indenyl <sup>+</sup> ]; 226 (31) [CH <sub>2</sub> P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (57) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 128 (98) [CH <sub>2</sub> Indenyl <sup>+</sup> ]; 73 (29) [Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]

C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>OPSi

(458.3)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -9.66° (c = 5.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 75.94	H 7.69
gefunden [%]:	C 75.82	H 7.62



## PRÄPARATIVER TEIL

	(aromat. und olefin. <u>C</u> )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	-43.2 (s)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	458 (92) [ $\text{M}^+$ ]; 342 (65) [M-Indenyl $^+$ ]; 213 (100) [P(Tolyl) $_2^+$ ]; 73 (19) [Si(CH $_3$ ) $_3^+$ ]

$\text{C}_{29}\text{H}_{35}\text{OPSi}$

(458.3)

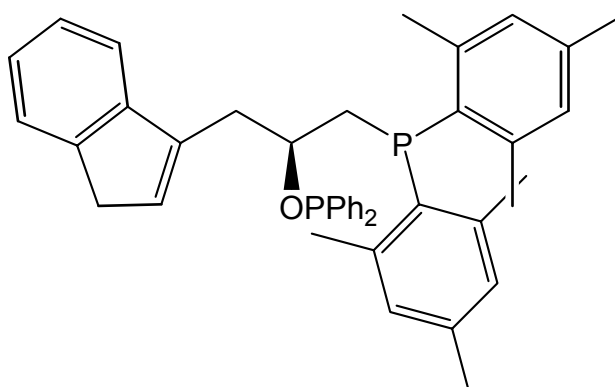
Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = -6.88^\circ$  (c = 5.0 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

berechnet [%]:      C 75.94      H 7.69

gefunden [%]:      C 76.03      H 7.84

### 5.2.3 Darstellung der tripodalen Liganden

S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-1-indenylpropan (13)



Ansatz:	2.33g (5.3mmol)	S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-propanol	
	1.4g (6.4mmol)	Chlordiphenylphosphan	(1.2eq)
	0.75g (7.4mmol)	Triethylamin	(1.4eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.33g (5.3mmol) S-(+)-3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 10ml Dichlormethan gelöst und mit 0.75g (7.4mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf

## PRÄPARATIVER TEIL

0°C gekühlt und mit einer Spritze 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Das Kühlbad wird entfernt und man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 250ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

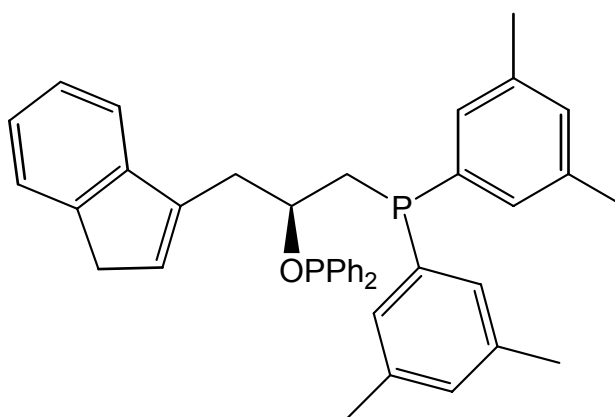
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.20 (s, 12H, MesitylCH <sub>3</sub> -para); 2.27 (s, 12H, MesitylCH <sub>3</sub> -ortho); 2.73-3.02 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> Indenyl, CH <sub>2</sub> P); 3.35 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.25 (m, 1H, CHOP); 6.02 (s, 1H, IndenylH); 6.73-7.51 (sh, 14H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	21.3 (s, MesitylCH <sub>3</sub> -para); 23.5, 23.8 (2d, MesitylCH <sub>3</sub> -ortho, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 9.1Hz); 36.1 (m, CH <sub>2</sub> Indenyl, CH <sub>2</sub> P); 38.3 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 78.9 (m, CHO); 119.8-142.4 (sh, aromat. und olefin. C);
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-29.4 (s, P(Mesityl) <sub>2</sub> ); 108.5 (s, OPPh <sub>2</sub> )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	626 (8) [M <sup>+</sup> ]; 425 (100) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 357 (85) [M-P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 269 (100) [P(Mesityl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 201 (40) [OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]

C<sub>42</sub>H<sub>44</sub>OP<sub>2</sub>  
(626.3)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 32.8° (c = 4.8% in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 80.49	H 7.08
gefunden [%]:	C 79.91	H 7.24

S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-1-indenylpropan (**14**)



Ansatz: 2.2g (5.3mmol) S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol  
 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan (1.2eq)  
 0.75g (7.4mmol) Triethylamin (1.4eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.2g (5.3mmol) S-(+)-3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 10ml Dichlormethan gelöst und mit 0.75g (7.4mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 250ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.25, 2.32 (2s, 12H, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.40-2.72 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 12.4Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6Hz); 3.12 (bd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.25 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.41 (m, 1H, CHOP); 6.2 (s, 1H, IndenylH); 6.98-7.48 (sh, 20H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.3, 21.4 (2s, XylylC <sub>3</sub> ); 36.1 (m, CH <sub>2</sub> P, CH <sub>2</sub> Ind); 38.2 (s,

PRÄPARATIVER TEIL

	IndenylH <sub>2</sub> ); 78.2 (dd, $\underline{C}$ HO, $^2J_{CP} = 20.2\text{Hz}$ , $^2J_{CP'} = 16.6\text{Hz}$ ); 119.7-145.6 (sh, aromat. und olefin. $\underline{C}$ );
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	-23.2 (d, P(Xylyl) <sub>2</sub> , $^4J_{PP} = 5.7\text{Hz}$ ); 108.5 (d, OPPh <sub>2</sub> , $^4J_{PP} = 5.7\text{Hz}$ )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	598 (80) [M <sup>+</sup> ]; 413 (45) [M-PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 397 (100) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 357 (85) [M-P(Xylyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ];

C<sub>40</sub>H<sub>40</sub>OP<sub>2</sub>

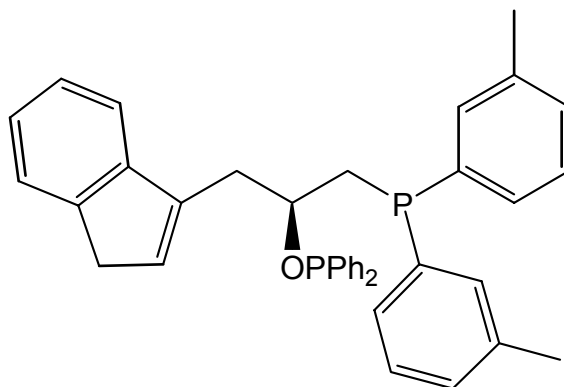
(598.7)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D = 5.3^\circ$  (c = 5% in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 80.25 H 6.73

gefunden [%]: C 79.65 H 6.81

S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-1-indenyl-propan  
(15)



Ansatz: 1.96g (5.3mmol) S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol  
1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan (1.2eq)  
0.75g (7.4mmol) Triethylamin (1.4eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 1.96g (5.3mmol) S-(-)-3-Bis-(3-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 10ml Dichlormethan gelöst und mit 0.75g (7.4mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei

## PRÄPARATIVER TEIL

Minuten langsam zugesetzt. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 250ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.31, 2.52 (2s, 6H, Toly CH <sub>3</sub> ); 2.59-2.78 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> = 32Hz, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 13.6Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.8Hz); 3.15 (bd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.43 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.47 (m, 1H, CHOP); 6.23 (s, 1H, IndenylH); 7.23-7.55 (sh, 18H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	21.6 (d, Toly CH <sub>3</sub> <sup>4</sup> J <sub>CP</sub> = 4.0Hz); 36.5 (sh, CH <sub>2</sub> P, CH <sub>2</sub> Ind); 38.3 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 78.2 (pt, CHO, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.2Hz); 119.7-146.8 (sh, aromat. und olefin. C);
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-22.8 (d, P(Tolyl) <sub>2</sub> , <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 5.9Hz); 108.7 (d, OPPh <sub>2</sub> , <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 5.9Hz)
MS(EI): m/z (%) [Frag]	570 (40) [M <sup>+</sup> ]; 385 (62) [M-PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 369 (100) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 342 (45) [M-CH <sub>2</sub> P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (100) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 201 (73) [OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ];
HR-EI:	berechnet: 570.2242 gefunden: 570.2267

C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>

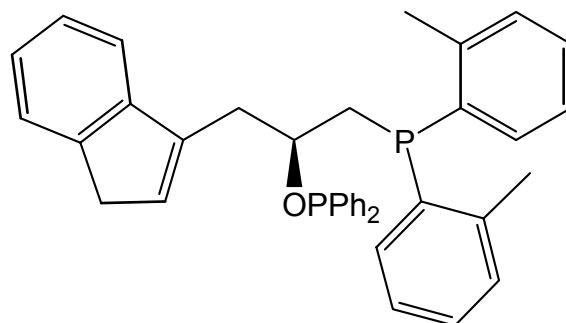
(570.2)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -2.5° (c = 6.6% in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:	C 79.98	H 6.36
gefunden [%]:	C 78.96	H 6.40



S-(-)-3-Bis-(2-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-1-indenyl-propan  
(16)



Ansatz: 1.96g (5.3mmol) S-(+)-3-Bis-(2-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol  
 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan (1.2eq)  
 0.75g (7.4mmol) Triethylamin (1.4eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 1.96g (5.3mmol) S-(+)-3-Bis-(2-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-propanol in 10ml Dichlormethan gelöst und mit 0.75g (7.4mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 1.4g (6.4mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Dabei fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 250ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.43, 2.46 (2s, 6H, Toly CH <sub>3</sub> ); 2.51-2.68 (2dd, 2H, CH <sub>2</sub> P, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.0Hz, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2Hz); 3.13 (bd, 2H, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.33 (s, 2H, IndenylH <sub>2</sub> ); 4.48 (m, 1H, CHOP); 6.20 (s, 1H, IndenylH); 7.04-7.65 (sh, 18H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	21.2, 21.6 (2d, Toly CH <sub>3</sub> <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 3.5Hz); 34.9 (m, CH <sub>2</sub> P); 35.3 (m, CH <sub>2</sub> Ind); 38.3 (s, IndenylH <sub>2</sub> ); 78.4 (pt, CHO, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 20.1Hz); 119.7-145.6 (sh, aromat. und olefin. C);

PRÄPARATIVER TEIL

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	-43.0 (bs, P(Tolyl) <sub>2</sub> ); 109.5 (bs, OPPh <sub>2</sub> )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	570 (15) [M <sup>+</sup> ]; 385 (12) [M-PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 369 (100) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (80) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 201 (39) [OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ];

C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>

(570.2)

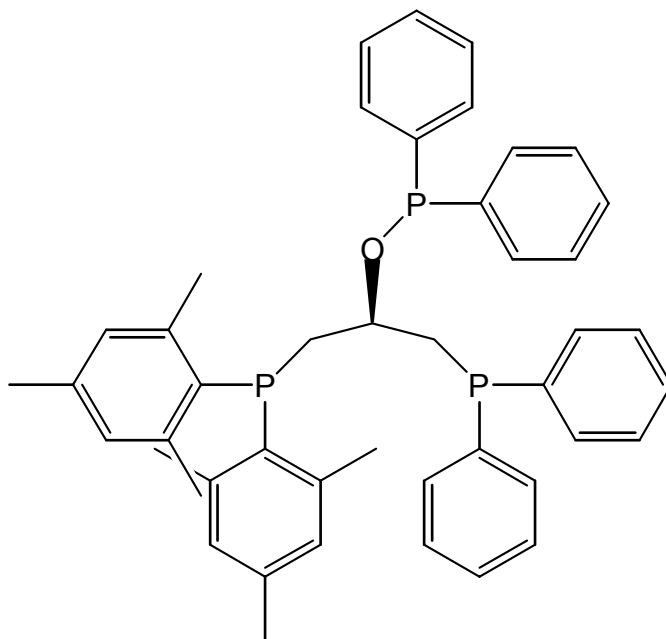
Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = -8.5^{\circ}$  (c = 4.3% in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:      C 79.98      H 6.36

gefunden [%]:      C 79.58      H 6.68

### 5.2.4 Eintopfsynthese der tripodalen Trisphosphanliganden aus Epichlorhydrin

S-(+)-1-Di-(bis-2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan (**18**)



Ansatz:	1.0g	(10.8mmol)	R-(-)-Epichlorhydrin	
	2.9g	(10.8mmol)	Dimesitylphosphan	
	2.0g	(10.8mmol)	Diphenylphosphan	
	8.6ml	(21.6mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung	
	2.86g	(12.9mmol)	Chlordiphenylphosphan	(1.2eq)
	1.42g	(14.0mmol)	Triethylamin	(1.3eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.9g (10.8mmol) Dimesitylphosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einen Quetschhahn reguliert. Die

## PRÄPARATIVER TEIL

rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei  $-70^{\circ}\text{C}$  wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 2.0g (10.8mmol) Diphenylphosphan in 20ml THF gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol)  $^n\text{Butyllithium}$ -Lösung deprotoniert. Man rührt 30min bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden, und der Inhalt des dritten Schlenkgefäßes langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in 20ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.42g (14.0mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und mit einer Spritze 2.86g (12.9mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule:  $\varnothing$  4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als weißen, zerfließlichen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	2.20 (s, 12H, Mesityl $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -ortho); 2.27 (s, 6H, Mesityl $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -para); 2.30-3.10 (sh, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$ , $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}'$ ); 4.00 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\text{HOP}$ ); 6.78-6.85 (sh, 4H, arom. Mesityl $\underline{\text{H}}$ ); 7.20-7.51 (sh, 20H, arom. $\underline{\text{H}}$ );
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	21.4 (s, Mesityl $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -para); 23.5 (d, Mesityl $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -ortho, $^3\text{J}_{\text{CP}} = 16.5\text{Hz}$ ); 37.0 (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$ ); 37.8 (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}'$ ); 78.3 (m,

PRÄPARATIVER TEIL

	$\underline{\text{C}}\text{HOP}$ ); 128.4-142.4 (sh, aromat. $\underline{\text{C}}$ );
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR	-29.2 (bs, $\text{CH}_2\text{PMesityl}_2$ ); -22.3 (bs, $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ); 107.0 (bs, $\text{OPPh}_2$ )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	696 (8) [ $\text{M}^+$ ]; 577 (63) [ $\text{M-Mesityl}^+$ ]; 495 (19) [ $\text{M-OPPh}_2^+$ ]; 269 (100) [ $\text{PMesityl}_2^+$ ]; 201 (24) [ $\text{OPPh}_2^+$ ]; 183 (21) [ $\text{PPh}_2^+$ ];

$\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{OP}_3$

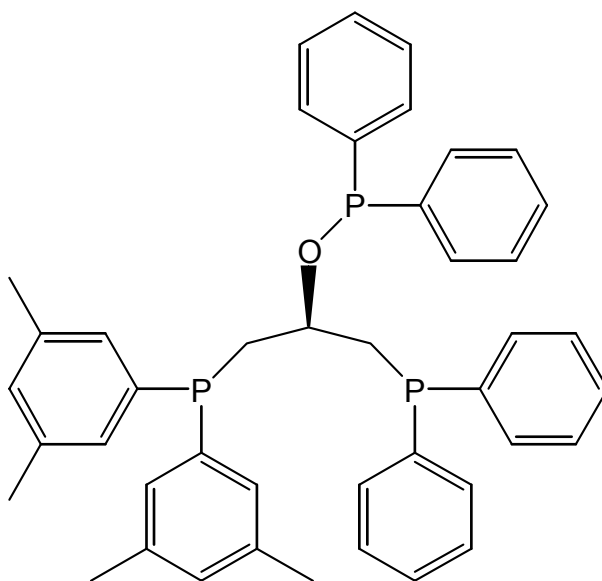
(696.3)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = 32.8^\circ$  (c = 4.6 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

berechnet [%]: C 77.57 H 6.80

gefunden [%]: C 77.53 H 6.94

S-(-)-1-Di-(bis-3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan (**19**)



Ansatz: 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin  
 2.78g (10.8mmol) Di-(m-xylyl)-phosphan  
 2.0g (10.8mmol) Diphenylphosphan  
 8.6ml (21.6mmol)  $^n\text{Butyllithium}$ -Lösung  
 2.86g (12.9mmol) Chlordiphenylphosphan (1.2eq)  
 1.42g (14.0mmol) Triethylamin (1.3eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.78g (10.8mmol) Di-(m-xylyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 2.0g (10.8mmol) Diphenylphosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 30min bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden, und der Inhalt des dritten Schlenkgefäßes langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in 20ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.42g (14.0mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 2.86g (12.9mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm

## PRÄPARATIVER TEIL

Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.27, 2.30 (2s, 12H, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.40-2.70 (sh, 4H, CH <sub>2</sub> P, CH <sub>2</sub> P'); 4.16 (m, 1H, CHOPPh <sub>2</sub> ); 7.00-7.78 (sh, 26H, arom. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.8 (s, XylylCH <sub>3</sub> ); 37.7 (m, CH <sub>2</sub> P); 39.5 (m, CH <sub>2</sub> P'); 76.5 (m, CHOPPh <sub>2</sub> ); 128.4-142.3 (sh, arom. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-22.8 (bs); -22.5 (bs); 108.0 (bs, OPPh <sub>2</sub> )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	668 (12) [M <sup>+</sup> ]; 467 (49) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 241 (100) [P(Xylyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 201 (28) [OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 183 (30) [PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]

C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>OP<sub>3</sub>

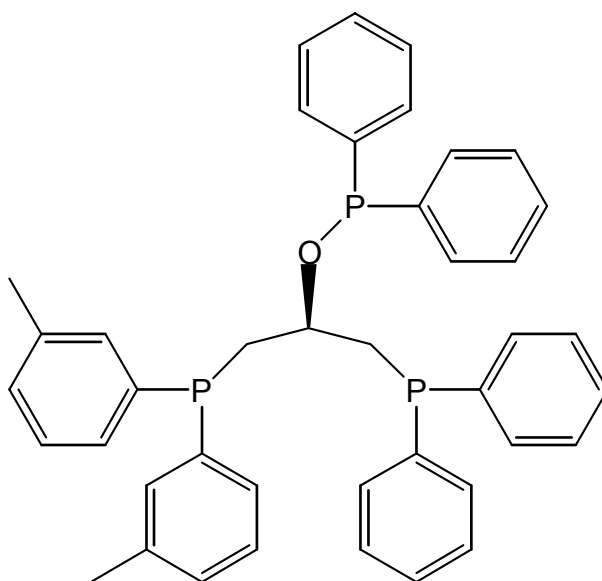
(668.3)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -5.89° (c = 7.0 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 77.23 H 6.48

gefunden [%]: C 76.81 H 6.59

S-(-)-1-Di-(3-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan (**20**)



## PRÄPARATIVER TEIL

---

Ansatz:	1.0g (10.8mmol)	R-(-)-Epichlorhydrin	
	2.16g (10.8mmol)	Di-(m-tolyl)-phosphan	
	2.0g (10.8mmol)	Diphenylphosphan	
	8.6ml (21.6mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung	
	2.86g (12.9mmol)	Chlordiphenylphosphan	(1.2eq)
	1.42g (14.0mmol)	Triethylamin	(1.3eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.16g (10.8mmol) Di-(m-tolyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 2.0g (10.8mmol) Diphenylphosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 30min bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden, und der Inhalt des dritten Schlenkgefäßes langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in 20ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.42g (14.0mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad



## PRÄPARATIVER TEIL

auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 2.86g (12.9mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.30, 2.33 (2s, 6H, TolyI <u>CH</u> <sub>3</sub> ); 2.45-2.72 (m, 4H, <u>CH</u> <sub>2</sub> P, <u>CH</u> <sub>2</sub> P'); 4.12 (m, 1H, <u>CH</u> OPPh <sub>2</sub> ); 7.17-7.45 (sh, 28H, aromat. <u>H</u> )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.9 (bs, TolyI <u>C</u> H <sub>3</sub> ); 37.5 (m, <u>C</u> H <sub>2</sub> P); 38.9 (m, <u>C</u> H <sub>2</sub> P'); 76.9 (m, <u>C</u> HOPPh <sub>2</sub> ); 128.5-143.1 (sh, aromat. <u>C</u> )
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-22.8 (d, <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 5.9Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> <u>P</u> ); -22.3(d, <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 5.9Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> <u>P</u> '); 108.3 (pt, <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 5.9Hz, <u>OP</u> Ph <sub>2</sub> )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	640 (9) [M <sup>+</sup> ]; 445 (15) [M-PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 439 (93) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (100) [P(TolyI) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 183 (51) [PPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]

C<sub>41</sub>H<sub>39</sub>OP<sub>3</sub>

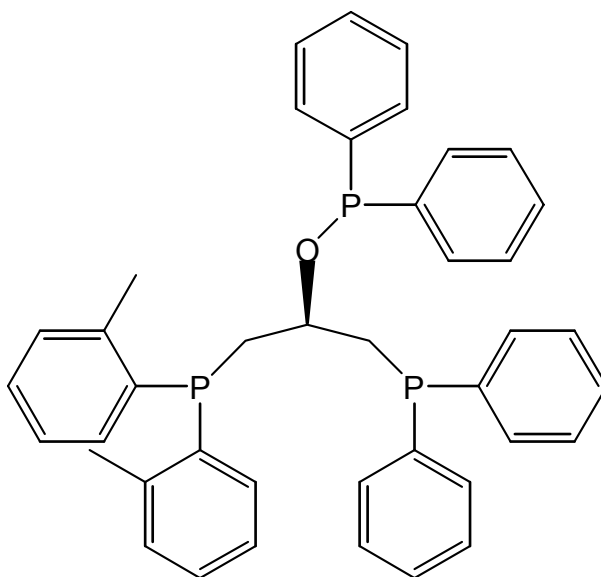
(640.2)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -1.28° (c = 5.8 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]:      C 76.86      H 6.14

gefunden [%]:      C 76.34      H 6.32

S-(+)-1-Di-(2-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan (**21**)



Ansatz:	1.0g (10.8mmol)	R-(-)-Epichlorhydrin	
	2.16g (10.8mmol)	Di-(o-tolyl)-phosphan	
	2.0g (10.8mmol)	Diphenylphosphan	
	8.6ml (21.6mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung	
	2.86g (12.9mmol)	Chlordiphenylphosphan	(1.2eq)
	1.42g (14.0mmol)	Triethylamin	(1.3eq)

In einem 250ml Schlenkrohr mit Septum werden 2.16g (10.8mmol) Di-(o-tolyl)-phosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für weitere 30min. In einem zweiten 250ml Schlenkgefäß mit Septum werden 1.0g (10.8mmol) R-(-)-Epichlorhydrin in 20ml THF gelöst und auf -70°C gekühlt. Beide Schlenkgefäße werden über einen Teflonschlauch miteinander verbunden und die rote Phosphidlösung mit leichtem Argonüberdruck langsam zur Epichlorhydrinlösung getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit mit einem Quetschhahn reguliert. Die rote Farbe der Phosphidlösung verschwindet beim Eintropfen augenblicklich. Gegen Ende der Zugabe bleibt eine leichte Gelbfärbung bestehen. Nach weiteren 30min nachrühren bei -70°C wird das Kühlbad entfernt und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur aufgetaut.

## PRÄPARATIVER TEIL

In dieser Zeit werden in einem dritten 250ml Schlenkrohr mit Septum 2.0g (10.8mmol) Diphenylphosphan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 4.3ml (10.8mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man rührt 30min bei Raumtemperatur bevor die Lösung weiterverwendet wird.

Sobald das Reaktionsgefäß Raumtemperatur erreicht hat, werden beide Gefäße wiederum mit einem Teflonschlauch verbunden, und der Inhalt des dritten Schlenkgefäßes langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man für 12h bei Raumtemperatur.

Die Reaktionslösung wird durch die Zugabe von 20ml Wasser hydrolysiert, die Phasen getrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 10ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung bis zur pH-Neutralität gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt.

Das zurückbleibende ölige Rohprodukt wird in 20ml Dichlormethan aufgenommen und mit 1.42g (14.0mmol) Triethylamin versetzt. Das Reaktionsgefäß wird im Eisbad auf 0°C gekühlt und mit einer Spritze 2.86g (12.9mmol) Chlordiphenylphosphan binnen zwei Minuten langsam zugesetzt. Man läßt noch für 3h bei Raumtemperatur nachrühren.

Das Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wird in Dichlormethan aufgenommen und auf Kieselgur aufgezogen. Die Chromatographie an Kieselgel (Säule: Ø 4cm, 20cm Kieselgel; Eluens: PE/Et<sub>2</sub>O 4:1; Vorlauf von 150ml verwerfen) ergibt das Produkt als farbloses, zähes Öl.

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2.38, 2.47 (2s, 6H, Toly $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ ); 2.67-2.76 (sh, 4H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}$ , $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}^{\prime}$ ); 4.22 (m, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OPPh}_2$ ); 7.17-7.49 (sh, 28H, arom. $\underline{\text{H}}$ )
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR	21.2, 21.6 (2d, Toly $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ , <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 8.6Hz); 36.3 (m, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}$ ); 38.0 (m, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}^{\prime}$ ); 76.9 (m, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{OPPh}_2$ ); 126.4-143.1 (sh, arom. $\underline{\text{C}}$ )
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR	-44.2 (d, <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 7.2Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}\text{Tolyl}_2$ ); -22.8 (d, <sup>4</sup> J <sub>PP</sub> = 7.2Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\underline{\text{P}}\text{Ph}_2$ ); 108.3 (bs, $\text{OPPh}_2$ )
MS(EI): m/z (%) [Frag]	640 (8) [M <sup>+</sup> ]; 457 (12) [M-PP <sub>h</sub> <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 439 (100) [M-OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 427 (22) [M-P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 213 (88) [P(Tolyl) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 201 (43) [OPPh <sub>2</sub> <sup>+</sup> ]; 183 (51) [PP <sub>h</sub> <sub>2</sub> <sup>+</sup> ];

## PRÄPARATIVER TEIL

---

$C_{41}H_{39}OP_3$

(640.2)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D = 0.85^\circ$  (c = 9.0 in  $CH_2Cl_2$ )

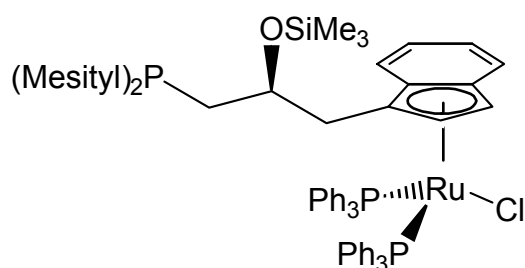
berechnet [%]:      C 76.86      H 6.14

gefunden [%]:      C 76.25      H 6.14

## 5.3 Komplexsynthesen

### 5.3.1 Komplexe der zweizähligen Indenylphosphanliganden

[3-Dimesitylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-bis-triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (**23**)



Ansatz:	0.514g	(1.0mmol)	3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan
	0.959g	(1.0mmol)	Tris-(triphenylphosphanyl)-Ruthenium(II)-chlorid
	0.4ml	(1.0mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 0.514g (1.0mmol) 3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 0.4ml (1.0mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 1.5h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 0.959g (1.0mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> fest zugegeben und anschließend mit 10ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 30min bei Raumtemperatur gerührt hat erhitzt man sie für 1.5h auf 90°C. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Säule: Ø 3cm, 5cm Kieselgel). Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit PE/Et<sub>2</sub>O 7:1 von der Säule gespült (gelbe Bande), anschließend wird das gewünschte Produkt mit PE/Et<sub>2</sub>O 1:1 als rote Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als rotes Pulver.

PRÄPARATIVER TEIL

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	-0.53, -0.43 (2s, 2·9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 2.12-2.40 (sh, 36H, Mesityl $\text{CH}_3$ ); 4.66 (bs, 4H, Indenylfünfring $\text{H}$ ); 6.33-7.51 (sh, 16H, aromat. $\text{H}$ );
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	1.4, 1.8 (2s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ); 15.7 (s, Mesityl-p- $\text{CH}_3$ ); 21.2 (bs, Mesityl-o- $\text{CH}_3$ ); 24.0 (sh, $\text{CH}_2\text{P}$ , $\text{CH}_2\text{Indenyl}$ ); 66.3 (bs, $\text{CHOSi}$ ); 127.4-143.0 (sh, aromat. und olefin. $\text{C}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	-30.4 (s, $\text{P}(\text{Mesityl})_2$ ); -28.5 (s, $\text{P}'(\text{Mesityl})_2$ ); 42.0 (d, $^2J_{\text{PP}} = 45.7\text{Hz}$ , $\text{PPh}_3$ ); 44.1 (d, $^2J_{\text{PP}} = 44.6\text{Hz}$ , $\text{P}'\text{Ph}_3$ ); 46.7 (d, $^2J_{\text{PP}} = 45.7\text{Hz}$ , $\text{PPh}_3$ ); 50.3 (d, $^2J_{\text{PP}} = 44.6\text{Hz}$ , $\text{P}'\text{Ph}_3$ );
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{ArylH}} = 3052, 3022$ ; $\nu_{\text{CH}} = 2957, 2923, 2870$ ; $\nu_{\text{PPh}} = 1434$
CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	rev. Ox: $E_{1/2} = +439\text{mV}$ ; $\Delta E = 107\text{mV}$
UV-VIS: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ ( $\epsilon$ in [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	416nm (63.7)
MS(FAB): $m/z$ (%) [Frag]	1174 (4) [ $\text{M}^+$ ]; 1139 (9) [ $\text{M}-\text{Cl}^+$ ]; 928 (11) [ $\text{M}-\text{PPh}_3+\text{O}^+$ ]; 893 (17) [ $\text{M}-\text{PPh}_3-\text{Cl}+\text{O}^+$ ]; 612 (100) [ $\text{M}-\text{Cl}-2\text{PPh}_3^+$ ];
HR-FAB:	berechnet: 1174.3412; 1139.3641 gefunden: 1174.3297; 1139.3654

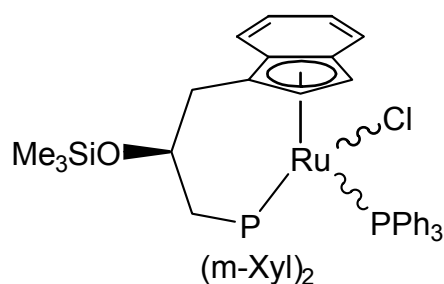
$\text{C}_{69}\text{H}_{72}\text{ClOP}_3\text{RuSi}$

(1174.35)

berechnet [%]: C 70.54    H 6.18    Cl 3.02    P 7.91

gefunden [%]: C 70.65    H 6.01    Cl n.b.    P 7.40

(-)-[3-Di-m-xylylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-  
triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (**24**)



## PRÄPARATIVER TEIL

Ansatz:	0.486g	(1.0mmol)	3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan
	0.959g	(1.0mmol)	Tris-(triphenylphosphanyl)-Ruthenium(II)-chlorid
	0.4ml	(1.0mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 0.486g (1.0mmol) 3-Bis-(3,5-dimethylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 0.4ml (1.0mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur Erwärmen und rührt für 1.5h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 0.959g (1.0mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> fest zugegeben und anschließend mit 10ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 30min bei Raumtemperatur gerührt hat erhitzt man sie für 1.5h auf 90°C. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Säule: Ø 3cm, 5cm Kieselgel). Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit PE/Et<sub>2</sub>O 7:1 von der Säule gespült (gelbe Bande), anschließend wird das gewünschte Produkt mit PE/Et<sub>2</sub>O 1:1 als rote Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als rotes Pulver. Fp.: 143°C (Zersetzung).

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.14 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 2.01, 2.08, 2.14, 2.21 (4s, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.69-2.93 (sh, 4H, CH <sub>2</sub> P, CH <sub>2</sub> Indenyl); 3.67 (m, 1H, CHOSi); 4.09, 4.57 (bs, 2H, IndenylfünfringH); 6.36-7.32 (sh, aromat. H);
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.2 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 21.3, 21.4, 21.5, 21.7 (4s, XylylCH <sub>3</sub> ); 29.4 (s, CH <sub>2</sub> Indenyl); 32.5 (m, CH <sub>2</sub> P); 73.3 (bs, CHOSi); 122.3-136.8 (sh, aromat. und olefin. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	39.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 34.8Hz, PPh <sub>3</sub> ); 40.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 34.8Hz, P(Xylyl) <sub>2</sub> );
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	ν <sub>Ar</sub> H = 3051; ν <sub>CH</sub> = 2955, 2916, 2857; ν <sub>PPh</sub> = 1435
CV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	rev. Ox: E <sub>1/2</sub> = +445mV; ΔE = 130mV
UV-VIS: (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ (ε in [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ])	414nm (41.1)
MS(FAB):	884 (8) [M <sup>+</sup> ]; 849 (17) [M-Cl <sup>+</sup> ]; 622 (83) [M-PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]; 587 (100)

PRÄPARATIVER TEIL

m/z (%) [Frag]	[M-PPh <sub>3</sub> -Cl <sup>+</sup> ];
HR-FAB:	berechnet: 884.2042; 849.2384 gefunden: 884.2049; 849.2339

C<sub>49</sub>H<sub>53</sub>ClOP<sub>2</sub>RuSi

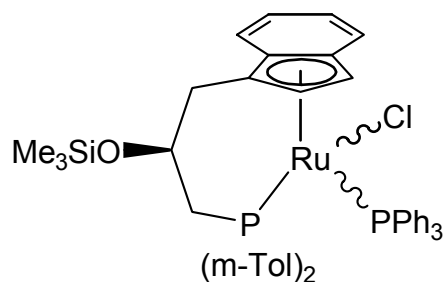
(884.2)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D = -6.1^\circ$  (c = 5.4 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 66.54    H 6.04    Cl 4.01    P 7.00

gefunden [%]: C 67.63    H 6.25    Cl 4.62    P 6.67

(-)-[3-Di-m-tolylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsilyloxy-propan]-  
triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (**25**)



Ansatz:	0.458g	(1.0mmol)	3-Bis-(3-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan
	0.959g	(1.0mmol)	Tris-(triphenylphosphanyl)-Ruthenium(II)-chlorid
	0.4ml	(1.0mmol)	<sup>n</sup> Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 0.458g (1.0mmol) 3-Bis-(3-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 0.4ml (1.0mmol) <sup>n</sup>Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur Erwärmen und rührt für 1.5h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 0.959g (1.0mmol) (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>RuCl<sub>2</sub> fest zugegeben und anschließend mit 10ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 30min bei Raumtemperatur gerührt hat erhitzt man sie für 1.5h auf 90°C. Alle flüchtigen Bestandteile werden im



## PRÄPARATIVER TEIL

Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Säule: Ø 3cm, 5cm Kieselgel). Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit PE/Et<sub>2</sub>O 7:1 von der Säule gespült (gelbe Bande), anschließend wird das gewünschte Produkt mit PE/Et<sub>2</sub>O 1:1 als rote Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als rotes Pulver. Fp.: 156°C (Zersetzung).

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.15 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 1.92-2.22 (sh, 8H, Toly CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Indenyl); 2.90 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P); 3.65 (m, 1H, CHOSi); 4.08, 4.62 (2bs, 2H, IndenylfünfringH); 6.53-7.92 (sh, aromat. H);
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	0.21 (s, Si(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> )); 21.4, 21.6 (2s, Toly C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> ); 32.9-34.8 (sh, CH <sub>2</sub> Indenyl, CH <sub>2</sub> P); 69.1 (d, CHOSi, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 9.1Hz); 122.3-134.4 (sh, aromat. und olefin. C);
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	39.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 33.9Hz); 41.6 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 33.9Hz);
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	ν <sub>ArylH</sub> = 3051; ν <sub>CH</sub> = 2954, 2920, 2857; ν <sub>PPh</sub> = 1433
CV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	rev. Ox: E <sub>1/2</sub> = +460mV; ΔE = 120mV
UV-VIS: λ (ε in [l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ])	413nm (38.4)
MS(FAB): m/z (%) [Frag]	865 (40) [M <sup>+</sup> ]; 821 (38) [M-Cl <sup>+</sup> ]; 595 (21) [M-PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]; 559 (100) [M-PPh <sub>3</sub> -Cl <sup>+</sup> ];
HR-FAB:	berechnet: 856.1729; 821.2071 gefunden: 856.1727; 821.2066

C<sub>47</sub>H<sub>49</sub>ClOP<sub>2</sub>RuSi

(856.5)

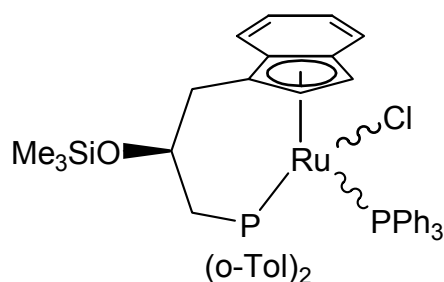
Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = -4.5° (c = 7.3 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 65.91    H 5.77    Cl 4.14    P 7.23

gefunden [%]: C 66.37    H 5.71    Cl 4.34    P 7.33

## PRÄPARATIVER TEIL

(-)-[3-Di-*o*-tolylphosphanyl-1-( $\eta^5$ -indenyl)-2-trimethylsiloxy-propan]-triphenylphosphan-Ruthenium(II)-chlorid (**26**)



Ansatz:	0.458g	(1.0mmol)	3-Bis-(2-methylphenyl)-phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan
	0.959g	(1.0mmol)	Tris-(triphenylphosphanyl)-Ruthenium(II)-chlorid
	0.4ml	(1.0mmol)	$n$ Butyllithium-Lösung

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 0.458g (1.0mmol) 3-Bis-(2-methylphenyl)phosphanyl-1-indenyl-2-(trimethylsilyloxy)-propan in 20ml THF gelöst und bei 0°C durch Zuspritzen von 0.4ml (1.0mmol)  $n$ Butyllithium-Lösung deprotoniert. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt für 1.5h. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Zu dem Rückstand werden 0.959g (1.0mmol)  $(PPh_3)_3RuCl_2$  fest zugegeben und anschließend mit 10ml 1,2-Dichlorethan versetzt. Nachdem die Reaktionsmischung 30min bei Raumtemperatur gerührt hat erhitzt man sie für 1.5h auf 90°C. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff durch Chromatographie an Kieselgel gereinigt (Säule:  $\varnothing$  3cm, 5cm Kieselgel). Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit PE/Et<sub>2</sub>O 7:1 von der Säule gespült (gelbe Bande), anschließend wird das gewünschte Produkt mit PE/Et<sub>2</sub>O 1:1 als rote Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als rotes Pulver. Fp.: 162°C (Zersetzung).

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) 30°C	0.15 (s, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ); 6.3-7.8 (sh, aromat. H);
--	--

PRÄPARATIVER TEIL

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 30°C	1.22 (s, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ); 21.5, 22.3, 22.8, 23.1, 23.5 (5s, $\text{Toly}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$ ); 30.2 (sh, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Indenyl}$ ); 32.4 (sh, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$ ); 68.9 (sh, $\underline{\text{C}}\text{HOSi}$ ); 122.9-137.1 (sh, aromat. und olefin. $\underline{\text{C}}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) 30°C	24.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 36.6\text{Hz}$ ); 35.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.6\text{Hz}$ ); 36.2 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.4\text{Hz}$ ); 37.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.6\text{Hz}$ ); 44.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 32.4\text{Hz}$ ); 57.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 36.6\text{Hz}$ );
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{ArylH}} = 3051$ ; $\nu_{\text{CH}} = 2954, 2916, 2857$ ; $\nu_{\text{PPh}} = 1434$
CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	rev. Ox: $E_{1/2} = +465\text{mV}$ ; $\Delta E = 290\text{mV}$
UV-VIS: $\lambda$ ( $\epsilon$ in [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	427nm (20.3)
MS(FAB): m/z (%) [Frag]	865 (17) [ $\text{M}^+$ ]; 821 (22) [ $\text{M}-\text{Cl}^+$ ]; 595 (19) [ $\text{M}-\text{PPh}_3^+$ ]; 559 (100) [ $\text{M}-\text{PPh}_3-\text{Cl}^+$ ];
HR-FAB:	berechnet: 856.1729; 821.2071 gefunden: 856.1693; 821.2018

$\text{C}_{47}\text{H}_{49}\text{ClOP}_2\text{RuSi}$

(856.5)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = -13.2^\circ$  (c = 14.0 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

berechnet [%]: C 65.91    H 5.77    Cl 4.14    P 7.23

gefunden [%]: C 64.97    H 5.72    Cl 5.99    P 6.94

### 5.3.1.1 Allgemeine Vorschriften zur Durchführung der Katalysereaktionen

#### 5.3.1.1.1 Diels-Alder-Reaktionen

In einem 5ml Schlenkrohr werden 0.01mmol Katalysatorkomplex eingewogen und in 2ml Nitromethan gelöst. Jetzt werden 3.5mg (0.01mmol)  $\text{TIPF}_6$  fest zugesetzt und die Lösung für 1h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene  $\text{TlCl}$  wird durch Filtration über 0.5cm Kieselgur entfernt. Es folgt die Zugabe von 1mmol der Heterodienkomponente (Substrat/Katalysator = 100:1) und nochmaliges Rühren von 10min. Zuletzt wird das frisch gecrackte Cyclopentadien in zweifachem Überschuß bezüglich des Heterodiens zugespritzt.

Nach beendeter Reaktion folgt eine Säulenfiltration der Reaktionslösung über Kieselgel ( $\varnothing$  0.5cm, l = 3cm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) um Katalysatorrückstände zu entfernen und Detektion des exo/endo Diastereomerenverhältnisses mittels GCMS.

Um die Enantiomerenüberschüsse zu detektieren, wurden die aufgearbeiteten Reaktionslösungen im Ölpumpenvakuum bis fast zur Trockene eingeeengt, in 5ml THF gelöst und mit chiralem, enantiomerenreinen R-(+)-1-Phenylethylamin im Überschuß versetzt. Nach 3h Rühren bei Raumtemperatur wurden die entstandenen, diastereomeren Schiffchen Basen wiederum mittels GCMS analysiert.

#### 5.3.1.1.2 Redoxisomerisierung von Allylalkoholen

Vom Katalysatorkomplex werden 0.005mmol im jeweiligen Lösungsmittel gelöst (THF oder Toluol) und mit 0.5mmol des entsprechenden Allylalkohols versetzt (Substrat/Katalysator = 100:1). Der Schlenk Kolben wird verschlossen und im Ölbad auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht (80°C bis 110°C). Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert um den Katalysator abzutrennen und es folgt die Detektion der Produkte mittels GCMS.

Im Falle chiraler Reaktionsprodukte wird die erhaltene Lösung mit chiralen, enantiomerenreinen 1-Phenylethylamin versetzt, 3h bei Raumtemperatur gerührt und wiederum die diastereomeren Produkte mittels GCMS detektiert.

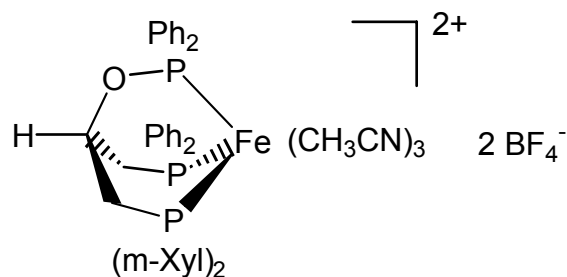
### **5.3.1.1.3 Asymmetrische Transferhydrierung von prochiralen Ketonen**

In einem 10ml Schlenkrohr werden 0.005mmol Katalysatorkomplex in 5ml Isopropanol gelöst und mit 2.5mmol des jeweiligen aromatischen Ketons versetzt (Substrat/Katalysator = 500:1). Jetzt wird ein 10facher Überschuß KOH bezüglich der Katalysatorkonzentration zugesetzt und die Reaktionsmischung im Ölbad bei 120°C temperiert.

Nach beendeter Reaktion folgt Filtration der Reaktionslösung über Kieselgel und anschließende Detektion der Produkte und gleichzeitige Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse mittels GCMS über eine chirale Säule.

### 5.3.2 Komplexe der tripodalen Trisphosphanliganden

S-(+)-1-Di-(bis-3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**28**)



Ansatz: 668mg (1.0mmol) (-)-1-Di-(bis-3,5-dimethylphenyl)-  
phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-  
3-diphenylphosphanyl-propan  
472mg (1.0mmol) [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 668mg (1.0mmol) (-)-1-Di-(bis-3,5-dimethylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan in 20ml Acetonitril gelöst und 472mg (1.0mmol) [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fest zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von farblos nach tiefrot. Nach 16h Rühren bei Raumtemperatur wird über Kieselgur gefrittet und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit wenig Et<sub>2</sub>O und anschließender Trocknung im Vakuum erhält man die Verbindung als rotes Pulver. Fp.: 138°C

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	2.12, 2.18 (2s, 12H, XylylCH <sub>3</sub> ); 2.29, 2.35, 2.76 (3bs, 9H, CH <sub>3</sub> CN); 2.83 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P); 3.83 (m, 2H, CH <sub>2</sub> P'); 6.35 (m, 1H, CHO); 6.46-7.72 (sh, 26H, aromat. H)
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	4.1 (sh, CH <sub>3</sub> CN); 20.4, 20.5 (2s, XylylCH <sub>3</sub> ); 27.3 (m, CH <sub>2</sub> P); 29.8 (m, CH <sub>2</sub> P'); 74.5 (s, CHO); 128.7-140.0 (sh, aromat. C)
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	27.1 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 74.25Hz, CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ); 28.0 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 74.25Hz, CH <sub>2</sub> PXylyl <sub>2</sub> ); 141.9 (pt, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 74.25Hz, OPPh <sub>2</sub> )
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	ν <sub>ArylH</sub> = 3057, 3025, 3001; ν <sub>CH</sub> = 2963, 2930, 2862; ν <sub>CN</sub> = 2343,

PRÄPARATIVER TEIL

	2324, 2294; $\nu_{\text{PPh}} = 1435$
UV-VIS: (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); $\lambda$ ( $\epsilon$ in [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	469nm (19.7); 370nm (4.2)
CV (CH <sub>3</sub> CN)	irrev. Ox: E <sub>P</sub> = 1400mV
MS(FD): m/z (%) [Frag]	668 [Ligand frei]

C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>FeN<sub>3</sub>OP<sub>3</sub>

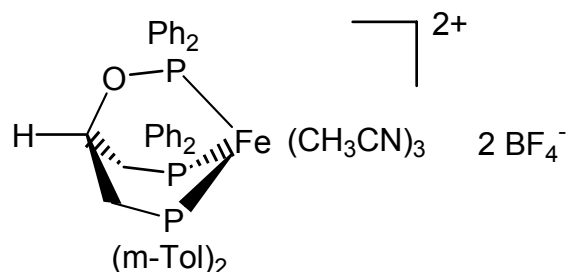
(1021.27)

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_{\text{D}} = 0.29^\circ$  (c = 5% in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 57.58    H 5.13    N 4.11    P 9.10

gefunden [%]: C 57.57    H 5.38    N 3.98    P 9.12

(+)-1-Di-(3-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**29**)



Ansatz:        640mg        (1.0mmol)    (-)-1-Di-(3-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan  
                  472mg        (1.0mmol)    [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 640mg (1.0mmol) (-)-1-Di-3-dimethylphenylphosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan in 20ml Acetonitril gelöst und 472mg (1.0mmol) [Fe(CH<sub>3</sub>CN)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> fest zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von farblos nach tiefrot. Nach 16h Rühren bei Raumtemperatur wird über Kieselgur gefrittet und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit wenig

PRÄPARATIVER TEIL

Et<sub>2</sub>O und anschließender Trocknung im Vakuum erhält man die Verbindung als rotes Pulver. Fp.: 149°C

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	Extrem breite Signale, keine Auswertung möglich
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	4.0 (bs, <u>CH<sub>3</sub>CN</u> ); 20.6, 20.7 (2s, Toly <u>lCH<sub>3</sub></u> ); 27.9 (m, <u>CH<sub>2</sub>P</u> , <u>CH<sub>2</sub>P'</u> ); 74.5 (s, <u>CHOP</u> ); 128.9-132.9 (sh, arom. <u>C</u> );
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	27.9 (2d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 74.5Hz, <u>CH<sub>2</sub>P</u> , <u>CH<sub>2</sub>P'</u> ); 142.1 (pt, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 74.5Hz);
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	ν <sub>ArylH</sub> = 3055; ν <sub>CH</sub> = 2934, 2866; ν <sub>CN</sub> = 2323, 2293, 2253; ν <sub>PPH</sub> = 1437
CV (CH <sub>3</sub> CN)	irrev. Ox: E <sub>p</sub> = 889mV
UV-VIS: (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ (ε in [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	470nm (8.4)
MS(FAB): m/z (%) [Frag]	439 (100) [Ligand-OPPh <sub>2</sub> ];

C<sub>47</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>FeN<sub>3</sub>OP<sub>3</sub>

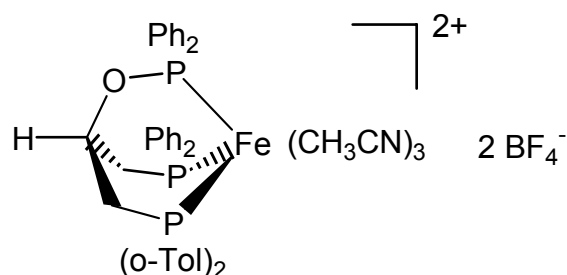
(993.3)

Spezifische Drehung: [α]<sub>D</sub> = 9.0° (c = 2.85% in CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

berechnet [%]: C 56.83    H 4.87    N 4.23    P 9.35

gefunden [%]: C 54.75    H 5.05    N 3.38    P 8.97

(-)-1-Di-(2-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**30**)





PRÄPARATIVER TEIL

Ansatz: 640mg (1.0mmol) (+)-1-Di-(2-methylphenyl)-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan  
 472mg (1.0mmol)  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 640mg (1.0mmol) (+)-1-Di-2-dimethylphenyl-phosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-3-diphenylphosphanyl-propan in 20ml Acetonitril gelöst und 472mg (1.0mmol)  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  fest zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von farblos nach tiefrot. Nach 16h Rühren bei Raumtemperatur wird über Kieselgur gefrittet und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  und anschließender Trocknung im Vakuum erhält man die Verbindung als rotes Pulver. Fp.: 94°C

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	1.74-2.64 (sh, 30H, Toly  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ , $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$ ); 3.03, 3.74 (2m, 8H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$ , $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}'$ ); 6.47, 6.72 (2bs, 2H, $\underline{\text{C}}\text{HOP}$ ); 7.18-7.95 (sh, 56H, aromat. $\underline{\text{H}}$ )
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	3.1-4.9 (sh, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CN}$ ); 20.3-21.9 (sh, Toly  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 24.3 (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$ ); 32.1 (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}'$ ); 74.5 (bs, $\underline{\text{C}}\text{HOP}$ ); 126.0-132.9 (sh, aromatische $\underline{\text{C}}$ )
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	19.9 (d, $\text{CH}_2\text{P}$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$ ); 20.2 (d, $\text{CH}_2\text{P}$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 57.5\text{Hz}$ ); 20.9 (d, $\text{CH}_2\text{P}'$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$ ); 23.7 (d, $\text{CH}_2\text{P}'$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$ ); 25.2 (d, $\text{CH}_2\text{P}'$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 56.0\text{Hz}$ ); 28.4 (d, $\text{CH}_2\text{P}'$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$ ); 139.9 (pt, $\text{OPPh}_2$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 56.0\text{Hz}$ ); 140.8 (pt, $\text{OPPh}_2$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 64.0\text{Hz}$ ); 142.3 (pt, $\text{OPPh}_2$ , $^2\text{J}_{\text{PP}} = 73.6\text{Hz}$ );
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{ArylH}} = 3053$ ; $\nu_{\text{CH}} = 2975, 2933, 2898$ ; $\nu_{\text{CN}} = 2311, 2283, 2253$ ; $\nu_{\text{PPh}} = 1435$
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	irrev. Ox: $E_{\text{P}} = 922\text{mV}$
UV-VIS: ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ ( $\epsilon$ in [ $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])	476nm (6.2)
MS(FD): m/z (%) [Frag]	640 [Ligand frei]

$\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_3\text{OP}_3$

(993.3)

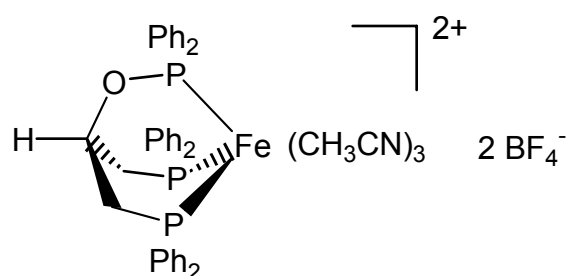
## PRÄPARATIVER TEIL

Spezifische Drehung:  $[\alpha]_D = -33.6^\circ$  (c = 3% in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )

berechnet [%]: C 56.83    H 4.87    N 4.23    P 9.35

gefunden [%]: C 55.95    H 5.13    N 4.21    P 9.06

1,3-Bis-diphenylphosphanyl-2-diphenylphosphanoxy-propano-tris-acetonitril-Eisen(II)-bis-tetrafluoroborat (**31**)



Ansatz:            612mg            (1.0mmol)    1,3-Bis-diphenylphosphanyl-2-diphenylphosphanoxypropan  
                          472mg            (1.0mmol)     $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$

In einem 250ml Schlenkgefäß werden 612mg (1.0mmol) 1,3-Bis-(diphenylphosphanyl)-2-diphenylphosphanoxy-propan in 20ml Acetonitril gelöst und 472mg (1.0mmol)  $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  fest zugegeben. Die Reaktionslösung verfärbt sich dabei von farblos nach tiefrot. Nach 16h Rühren bei Raumtemperatur wird über Kieselgur gefrittet und das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstands mit wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  und anschließender Trocknung im Vakuum erhält man die Verbindung als rotes Pulver. Fp.:  $91^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	2.60 (bs, 9H, $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 3.74 (bs, 4H, $\text{CH}_2\text{P}$ ); 6.50 (m, 1H, $\text{CHOP}$ ); 7.20-8.00 (sh, 30H, arom. H)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	3.1-4.9 (sh, $\text{CH}_3\text{CN}$ ); 20.3-21.9 (sh, Toly $\text{CH}_3$ ), 24.3 (m, $\text{CH}_2\text{P}$ ); 32.1 (m, $\text{CH}_2\text{P}'$ ); 74.5 (bs, $\text{CHOP}$ ); 126.0-132.9 (sh, aromatische C)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ( $\text{CD}_3\text{NO}_2$ )	28.9 (m, $\text{CH}_2\text{P}$ , $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ ); 142.2 (pt, $\text{OPPh}_2$ , $^2J_{\text{PP}} = 74.5\text{Hz}$ );



## PRÄPARATIVER TEIL

Aktivitätsstufe III). Freigesetztes Triphenylphosphan und andere Verunreinigungen werden mit Petrolether von der Säule gespült, anschließend wird das gewünschte Produkt mit PE/Et<sub>2</sub>O 1:1 als gelbe Bande eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum erhält man das Produkt als gelbes Pulver. Fp.: 166°C (Zersetzung).

<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	1.33 (s, 3H, <u>CH</u> <sub>3</sub> ); 1.71, 2.03 (2d, 2H, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 12.0Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> Cp); 2.27 (dd, 1H, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.0Hz, <sup>2</sup> J <sub>HP</sub> = 16.0Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> P); 2.96 (pt, 1H, <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> = 14.0Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> P); 4.22, 4.57, 5.00, 5.15 (4bs, 4H, Cp <u>H</u> ); 6.51-7.79 (sh, 25H, aromat. <u>H</u> );
<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	22.2 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 10.6Hz, <u>CH</u> <sub>3</sub> ); 39.3 (s, <u>CH</u> <sub>2</sub> Cp); 48.8 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 33.7Hz, <u>CH</u> <sub>2</sub> P); 80.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 6.0Hz, <u>Cp</u> ); 91.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 8.6Hz, <u>Cp</u> ); 95.2 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 8.6Hz, <u>Cp</u> ); 96.5 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 15.0Hz, <u>Cp</u> ); 103.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 5.6Hz, <u>Cp</u> <sub>q</sub> ); 127.5-142.0 (sh, aromat. <u>C</u> ); 259.8 (s, <u>CO</u> );
<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	58.3 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 35.6Hz); 69.8 (d, <sup>2</sup> J <sub>PP</sub> = 35.6Hz);
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	ν <sub>ArylH</sub> = 3055; ν <sub>CH</sub> = 2987; ν <sub>CO</sub> = 1965; ν <sub>PPh</sub> = 1458
CV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	irrev. Ox: E <sub>sp</sub> = +90mV;
UV-VIS: (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ (ε in [l·mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ])	438nm (44.2); 337nm (180.2)
MS(FAB): m/z (%) [Frag]	696 (40) [M <sup>+</sup> ]; 262 (100) [PPh <sub>3</sub> <sup>+</sup> ];

C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>OP<sub>2</sub>Ru  
(696.0)

berechnet [%]: C 68.75    H 5.49    P 8.87  
gefunden [%]: C 68.21    H 5.65    P 8.23

## 5.4 Anhang

### 5.4.1 Kristallstrukturdaten

Verbindung	(28)·CH <sub>3</sub> CN	(31)
Interner Name	sand01	sau1
Summenformel (ohne Solvat)	C <sub>49</sub> H <sub>52</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> FeN <sub>4</sub> OP <sub>3</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>39</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> FeN <sub>3</sub> OP <sub>3</sub>
Molmasse	1062.37g/mol	960.17g/mol
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
Gitterkonstanten	a = 1625.9(8) b = 2259.0(10) c = 2841.3(13)pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 1294.4(3) b = 1909.9(4) c = 1787.6(4)pm $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 93.08^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	10436·10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>	44129·10 <sup>5</sup> pm <sup>3</sup>
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.352g/cm <sup>3</sup>	1.445g/cm <sup>3</sup>
Meßtemperatur	200K	200K
Meßbereich	1.90° ≤ 2θ ≤ 20.76°	1.90° ≤ 2θ ≤ 27.61°
Zahl der gemessenen		
Reflexe	63701	18539
unabh. Reflexe	10814	10035
Anzahl der Parameter	1206	564
Max. Restelektronendichte	3.4·10 <sup>-7</sup> e/pm <sup>3</sup>	6.3·10 <sup>-7</sup> e/pm <sup>3</sup>
Übereinstimmungsfaktoren	R <sub>1</sub> = 0.0528	R <sub>1</sub> = 0.0827
Verfeinerung gegen F <sup>2</sup>	R <sub>w</sub> = 0.1213	R <sub>w</sub> = 0.2180

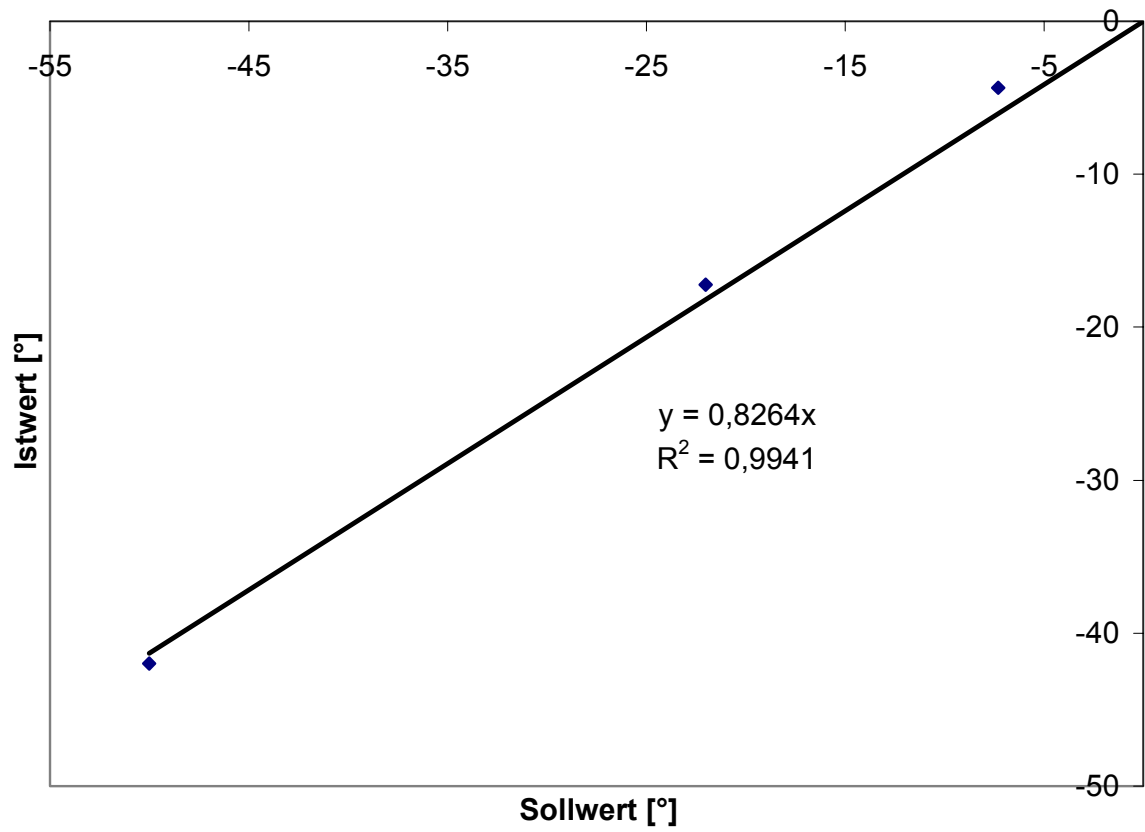
PRÄPARATIVER TEIL

---

Verbindung	(33)
Interner Name	stop
Summenformel (ohne Solvat)	$C_{40}H_{36}OP_2Ru$
Molmasse	284.68g/mol
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	$a = 1146.1(2)$ $b = 1153.5(2)$ $c = 1483.7(3)pm$ $\alpha = 81.67^\circ$ $\beta = 89.31^\circ$ $\gamma = 64.88^\circ$
Zellvolumen	$1754.5 \cdot 10^6 pm^3$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$1.347g/cm^3$
Meßtemperatur	200K
Meßbereich	$3.90^\circ \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$
Zahl der gemessenen	
Reflexe	9460
unabh. Reflexe	6112
Anzahl der Parameter	415
Max. Restelektronendichte	$1.01 \cdot 10^{-6} e/pm^3$
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.055$
Verfeinerung gegen $F^2$	$R_w = 0.144$

---

### 5.4.2 Eichkurve Drehwertmeßgerät DIP-370 der Firma Jasco



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Richard Bach, *Die Möwe Jonathan*, Ullstein Buchverlage, Berlin **1970**.
- [2] Eve Curie, *Madame Curie*, Frankfurt a. M., **1937**.
- [3] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH **1995**, 139.
- [4] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel Verlag **1991**, 283.
- [5] HUNNIUS, *Pharmazeutisches Wörterbuch*, 7. Aufl., W. de Gruyter.
- [6] H. Brunner, *Rechts und links in der Natur und anderswo*, Wiley-VCH **1999**.
- [7] M. Nogradi, *Stereoselektive Synthesis*, 2. Aufl., VCH Weinheim, **1995**, und darin zitierte Literatur.
- [8] J. Scherer, *Optisch aktive Tripod-Verbindungen, Ligandsynthese, Komplexchemie, Katalyse*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1996**.
- [9] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 697-713.
- [10] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 45-58.
- [11] J. Karas, *Chirale Bisphosphan-Rhodium-Komplexe, Ligandsynthese, Komplexchemie, Katalyse*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1998**.
- [12] J. Karas, G. Huttner, K. Heinze, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 405-420.
- [13] J. Vogelgesang, *Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Fluorenyl-phosphanliganden, Ligandsynthese und Komplexchemie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [14] J. Vogelgesang, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, S. Cunsakis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2187-2199.
- [15] J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 949-971.
- [16] T. Laird, *Chem. & Ind.* **1978**, 186-193.
- [17] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 259.
- [18] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher **1993**, 505.
- [19] H. Brunner, *Synthesis* **1988**, 645-654.



- [20] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1559-1573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1531-1546.
- [21] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1074-1095.
- [22] R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 183-194.
- [23] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry Bd. 2* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, 989.
- [24] W. Levason in *The chemistry of organophosphorus compounds Bd. 1* (Hrsg.: F. R. Hartley, S. Patai), John Wiley & Sons, New York, **1990**, 567.
- [25] H. B. Kagan, T. B. Dang, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [26] H. B. Kagan, T. B. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429-6433.
- [27] J. D. Morrison, R. E. Burnett, A. M. Aguiar, C. J. Morrow, C. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1301-1303.
- [28] H. Brunner, *Topics in Stereochemistry* **1988**, 18, 129.
- [29] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [30] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262-6267.
- [31] J. Köttner, G. Greber, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2323-2325.
- [32] B. Bosnich, *Pure & Appl. Chem.* **1990**, 6, 1131-1134.
- [33] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1581-1590.
- [34] M. J. Burk, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1511-1513.
- [35] T. R. Ward, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, G. M. Ramos Tombo, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 983-988.
- [36] O. Walter, T. Klein, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 63-81.
- [37] M. Büchner, G. Huttner, U. Winterhalter, A. Frick, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 1379-1392.
- [38] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567-2568.
- [39] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachmann, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946-5956.
- [40] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *U. S. Pat.* 4.005.127; C. A. **1977**, 86, 190463.

- [41] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7117-7119.
- [42] B. Heiser, E. A. Broger, Y. Cramer, *Tetrahedron Asym.* **1991**, 2, 51-62.
- [43] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 4053-4054.
- [44] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 271-274.
- [45a] H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch B* **1995**, 50, 729-734.
- [45b] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1681-1692.
- [46] A. Terfort, H. Goerls, H. Brunner, *Synthesis* **1997**, 1, 79-86.
- [47] Y. Yao, C. J. A. Daley, R. McDonald, S. H. Bergens, *Organometallics* **1997**, 16, 1890-1896.
- [48] J. Holz, A. Klees, A. Börner, *Synlett* **1996**, 267-269.
- [49] A. Klees, J. Holz, H. Reinke, A. Börner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 99-102.
- [50] H. M. Lee, C. Bianchini, G. Jia, P. Barbaro, *Organometallics* **1999**, 18, 1961-1966.
- [51] H. Brunner, A. Stumpf, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 139-144.
- [52] A. Albinati, Q. Jiang, H. Rugger, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4940-4950.
- [53] G. Jia, H. M. Lee, I. D. Williams, *Organometallics* **1996**, 15, 4235-4239.
- [54] T. J. Kealy, P. L. Paulson, *Nature* **1951**, 168, 1039-1040.
- [55] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 632-635.
- [56] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch B* **1952**, 76, 377-379.
- [57] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125-2126.
- [58] M. E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208-1209.
- [59] J. M. O'Conner, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307-318.
- [60] M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 37-51.
- [61] G. A. Miller, M. J. Therien, W. C. Trogler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 271-278.
- [62] J. R. Ascenso, C. G. Azevedo, I. S. Goncalves, E. Herdtweck, D. S. Moreno, M. Pessanaha, C. C. Romano, *Organometallics* **1995**, 14, 3901-3919.
- [63] S. Lee, S. R. Lovelance, N. J. Cooper, *Organometallics* **1995**, 14, 1974-1982.

- [64] C. Amatore, A. Ceccon, S. Santi, J. N. Verpeaux, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3/2, 279-285.
- [65] C. E. Garret, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1370-1371.
- [66] M. J. Calhorda, C. C. Romano, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8(4), 868-875.
- [67] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 249-260.
- [68] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 382-383.
- [69] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 21, P53-P54.
- [70] J. H. Merrifield, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1982**, 1, 1204.
- [71] H. Brunner, *Adv. in Organomet. Chem.* **1980**, 18, 151-206.
- [72] H. Brunner, H. D. Schindler, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2467-2467.
- [73] H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer, W. Steger, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 864-865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 810-811.
- [74] R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1657-1669.
- [75] G. Helmchen in *Ergebnisbericht des SFB 247: 1988-1990*, Universität Heidelberg, **1994**.
- [76] B. M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1055-1069.
- [77] P. A. Wright, S. A. Harrison, R. J. Whitby, C. Veighey, XX ICOMC *book of abstracts* **2002**, 204.
- [78] C. Kaulen, C. Pala, C. Hu, C. Ganter, *Organometallics* 2001, 20, 1614-1619.
- [79] F. W. Heinemann, G. Marconi, P. Pinto, U. Zenneck, XX ICOMC *book of abstracts* **2002**, 272.
- [80] D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 1351-1352.
- [81] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1051-1069.
- [82] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1945**, 444, 221-238.
- [83] A. Verley, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1925**, 37, 537-542.
- [84] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138-143.
- [85] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1007.
- [86] O. Pamies, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(23), 5052-5058.

- [87] R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1063-1064.
- [88] C. Standfest-Hauser, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, L. Xiao, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2989-2995.
- [89] M. Bianchi, U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, S. Pratesi, F. Piacenti, C. J. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198, 73-80.
- [90] R. Spogliarich, J. Kaspar, M. Graziani, F. J. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 407-412.
- [91] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, 10, 2045-2061.
- [92] J. P. Genet, V. Ratovelomanana-Vidal, C. Pinel, *Synlett* **1993**, 478-480.
- [93] P. Barbaro, C. Bianchini, A. Togni, *Organometallics* **1997**, 16, 3004-3014.
- [94] R. Hartmann, P. Chen, *Angew. Chem.* **2001**, 113(9). 3693-3697.
- [95] K. J. Haak, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 285-288.
- [96] S. Hashiguchi, A. Fujii, K. J. Haak, K. Matsumura, Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 288-290.
- [97] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562-7563.
- [98] H. Y. Rhyoo, Y. A. Yoon, H. J. Park, Y. K. Chung, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 5045-5048.
- [99] G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4591-4592.
- [100] W. T. Hendrix, F. G. Cowherd, J. L. Rosenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 97-99.
- [101] F. G. Cowherd, J. L. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 2157-2158.
- [102] J. U. Strauss, P. W. Ford, *Tetrahedron Letters* **1975**, 33, 2917-2918.
- [103] W. Smadja, G. Ville, C. Georgoulis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 594-595.
- [104] K. Tani, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, 57(12), 1845-1854.
- [105] M. Kitamura, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4719-4720.
- [106] C. de Bellefon, S. Caravieilhès, E. G. Kuntz, *C. R. Acad. Sci. Paris IIc Chemistry* **2000**, 3, 607-614.
- [107] H. Bricout, E. Monflier, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 11, 1739-1744.

- [108] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32(26), 3039-3042.
- [109] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027-2036.
- [110] R. C van der Drift, M. Vailati, E. Bouwman, E. Drent, *J. Mol. Catal. A* **2000**, 159, 163-177.
- [111] Y. Sasson, G. L. Rempel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 47, 4133-4136.
- [112] W. Strohmeier, L. Weigelt, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 86, C17-C19.
- [113] Ian Fleming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen* **1990**, VCH Weinheim.
- [114] J. D. Morrison, H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions* **1971**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- [115] H. M. Walborsky, L. Barash, T. C. Davies, *Tetrahedron* **1963**, 19, 2333-2351.
- [116] J. Sauer, J. Kredel, *Tetrahedron Letters* **1966**, 6359-6364.
- [117] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6908-6909.
- [118] S. Kobayashi, M. Murakami, T. Harada, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1341-1344.
- [119] D. Sartor, J. Saffrich, G. Helmchen, C. J. Richards, H. Lambert, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2(7), 639-642.
- [120] R. V. Honeychuck, P. V. Bonnesen, J. Farahi, W. H. Hersh, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5296-5298.
- [121] T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, 49(25), 5415-5430.
- [122] W. Odenkirk, A. L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6392-6398.
- [123] J. W. Faller, C. J. Smart, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30(10), 1189-1192.
- [124] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *Tetrahedron* **1996**, 52(21), 7321-7328.
- [125] D. Carmona, C. Cativiela, S. Elipe, F. J. Lahoz, M. P. Lamata, M. Pilar Lopez-Ram de Viu, L. A. Oro, C. Vega, F. Viguri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 2351-2352.
- [126] E. P. Kündig, C. M. Saudan, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1297-1301.
- [127] K. Narasaka, I. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 48, 5743-5754.
- [128] D. A. Evans, T. Lectka, S. J. Miller, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7027-7030.
- [129] D. A. Evans, T. Lectka, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6460-6461.

- [130] E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, 106(18), 1931-1934.
- [131] K. L. Gibis, G. Helmchen, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 181-186
- [132] P. V. Bonnesen, C. L. Puckett, R. V. Honeychuck, W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6070-6081.
- [133] A. S. Olson, W. J. Seitz, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5299-5302.
- [134] A. K. Saha, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3833-3833.
- [135] E. P. Kündig, C. Dupre, B. Bourdin, A. Cunningham, D. Pons, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 421-428.
- [136] M. E. Bruin, E. P. Kündig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2635-2636.
- [137] H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1007-1020.
- [138] U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 741-761.
- [139] L. Deloux, M. Srebnik, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 763-784.
- [140] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis* **1993**, John Wiley, New York, 212-217.
- [141] M. Lautens, W. Klute, W. Tam, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 49-92.
- [142] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313-348.
- [143] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093-2094.
- [144] W. Wilker, D. Leibfritz, R. Kersebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, 31, 287-292.
- [145] J. Ruiz-Cabello, G. W. Vuister, C. T. W. Moonen, P. van Gelderen, J. S. Cohen, P. C. M. van Zijl, *J. Magn. Reson.* **1992**, 100, 282-303.
- [146] G. Bodenhausen, D. J. Ruben, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 69, 185-188.
- [147] A. G. Palmer, J. Cavenagh, P. E. Wright, M. Rance, *J. Magn. Reson. Ser. A* **1994**, 111, 70-76.
- [148] L. E. Kay, P. Keifer, T. Saarinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10663-10665.
- [149] J. Schleucher, M. Schwendinger, M. Sattler, P. Schmidt, O. Schedletzky, S. J. Glaser, O. W. Sorensen, C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **1994**, 4, 301-306.
- [150] T. Suarez, B. Fontal, *J. Mol. Catal.* **1988**, 45(3), 335-344.
- [151] E. G. Thaler, K. Folting, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2664-2672.

- [152] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C23-C29.
- [153] J. Scherer, G. Huttner, O. Walter, B. C. Janssen, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1603-1615.
- [154] J. Scherer, G. Huttner, H. Heidel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 67-76.
- [155] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 231-241.
- [156] R. Rupp, G. Huttner, P. Kircher, R. Soltek, M. Büchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 8, 1745-1757.
- [157] D. L. Dubois, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 19, L29-L30.
- [158] J. Ott, L. M. Venanzi, C. A. Ghilradi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 89-100.
- [159] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics* **1990**, 9, 2283-2291.
- [160] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Frediani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, 9, 226-240.
- [161] B. Antelmann, *Tripodale Cyclopentadienylphosphanliganden mit Neopentangrundgerüst, Ligandsynthese und Komplexchemie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1996**.
- [162] B. Antelmann, U. Winterhalter, G. Huttner, B. C. Janssen, J. Vogelgesang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 407-420.
- [163] J. Vogelgesang, *Synthese und Reaktionsverhalten chiraler Tripod-Liganden mit Cyclopentadienyl-, Phosphan- und Hydroxy-Donorfunktionen*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, **1996**.
- [164] B. Antelmann, G. Huttner, J. Vogelgesang, O. Walter, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 549, 139-147.
- [165] B. Antelmann, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 433-441.
- [166] K. Urtel, *Tripodale Ruthenium(II)-Komplexe mit Cyclopentadienylphosphan-Donoren, Synthese, Reaktivität und Koordinationschemie*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1999**.
- [167] K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33-50.
- [168] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-2925.

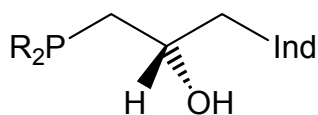
- [169] D. Marion, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1983**, 113, 967-974.
- [170] D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **1982**, 48, 286-292.
- [171] A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergammon Oxford, **1991**.
- [172] M. Eberstadt, G. Gemmecker, D. F. Mierke, H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 34, 1671-1695.
- [173] Chem3D pro, CambridgeSoft Corporation, Cambridge, USA, **1999**
- [174] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [175] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [176] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200-206.
- [177] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, 4(2), 241-51
- [178] B. C. Janssen, A. Asam, G. Huttner, V. Sernau, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 501-506.
- [179] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 305-311.
- [180] A. Muth, O. Walter, G. Huttner, A. Asam, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 468, 149-163.
- [181] A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1707-1714.
- [182] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 293-301.
- [183] B. Janssen, V. Sernau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 63-70.
- [184] T. Seitz, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1287-1306.
- [185] P. Schober, R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1407-1415.
- [186] B. Antelmann, G. Huttner, U. Winterhalter, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 119-125.
- [187] W. H. Pearson, J. E. Shade, J. E. Brown, T. E. Bitterwolf, *Acta. Cryst.* **1996**, C52, 1106-1110.



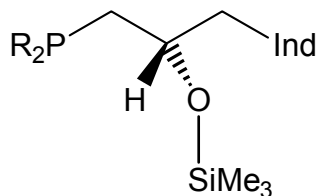
- [188] F. Morandini, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 305-318.
- [189] F. Morandini, G. Consiglio, B. Straub, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2293-2298.
- [190] E. J. Corey, A. Guzman-Perez, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 402-415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 388-401.
- [191] K. Ishihara, H. Kurihara, M. Matsumoto, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6920-6930.
- [192] E. P. Kündig, C. M. Saudan, V. Alezra, F. Viton, G. Bernadinelli, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4613-4617.
- [193] V. Cadierno, J. Diez, M. P. Gamsa, J. Gimeno, E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193-195, 147-205.
- [194] P. Alvarez, J. Gimeno, E. Lastra, S. Garcia-Granda, J. F. Van der Maelen, M. Bassetti, *Organometallics* **2001**, 20, 3762-3771.
- [195] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, G. Helmchen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7637-7638.
- [196] M. Johannsen, K. A. Jorgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1183-1185.
- [197] S. Liao, S. Yu, Z. Chen, D. Yu, *J. Mol. Catal.* **1992**, 209-219.
- [198] T. K. Hollis, N. P. Robinson, B. Bosnich, *Organometallics* **1992**, 11, 2745-2748.
- [199] D. Kaufmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, 29, 568-569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 545-546.
- [200] T. R. Kelly, P. Meghani, V. S. Ekkundi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3381-3384.
- [201] E. P. Kündig, C. M. Saudan, F. Viton, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 51-56.
- [202] J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2000**, 19, 1829-1832.
- [203] A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garrat, D. R. Russel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4432-4441.
- [204] J. W. Faller, X. Liu, J. Parr, *Chirality* **2000**, 12, 325-337.
- [205] B. M. Trost, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1313-1322.
- [206] B. M. Trost, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5579-5584.
- [207] B. M. Trost, G. Dyker, R. J. Kulawiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7809-7811.
- [208] J. E. Bäckvall, U. Andreasson, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5459-5462.

- [209] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5208-5217.
- [210] K. Schwendlick, *Organikum-Organisch-Chemisches-Grundpraktikum* **1990**, 18. Auflage, 638, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin.
- [211] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum* **1981**, Georg Thieme Verlag Stuttgart.
- [212] *DENZO-SMN, Data processing software*, Nonius **1998**.
- [213] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen **1997**.
- [214] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [215] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, Universität Heidelberg **1998**.
- [216] R. Soltek, G. Huttner, *WINRAY-32*, Universität Heidelberg **1998**.
- [217] M. F. Lipton, C. M. Sorenson, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 155-158.
- [218] R. E. Ireland, M. Walba, *Org. Synth.* **1977**, 56, 47-48.
- [219] B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444-2448.
- [220] H. Brunner, A. Sicheneder, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 718.

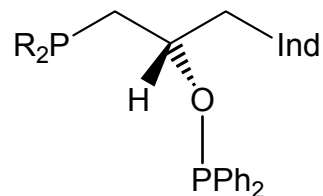
## 7 Formelverzeichnis



(01)-(06)



(07)-(12)



(13)-(17)

R = <sup>n</sup>Propyl (01), (07)

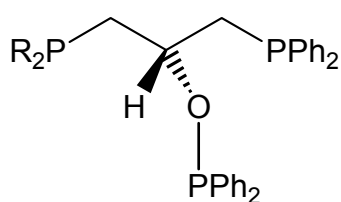
m-Xylyl (03), (09), (14)

o-Tolyl (05), (11), (16)

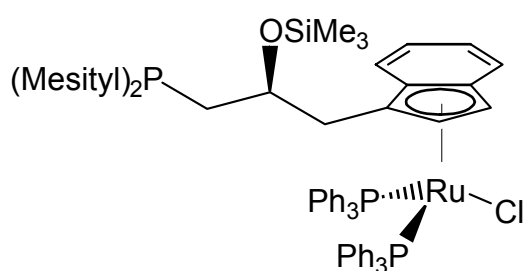
Mesityl (02), (08), (13)

m-Tolyl (04), (10), (15)

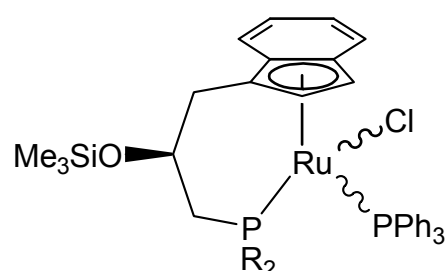
Phenyl (06), (12), (17)



R = Mesityl (18); m-Xylyl (19); m-Tolyl (20); o-Tolyl (21); Phenyl (22)



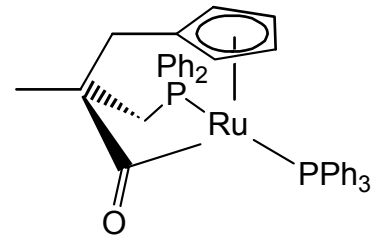
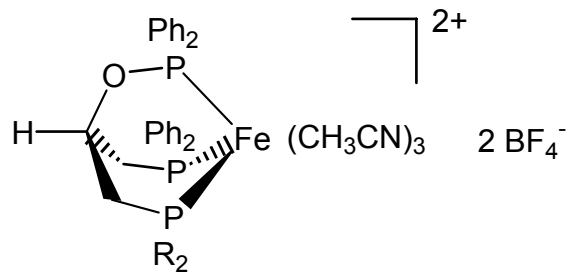
(23)



R = m-Xylyl (24); m-Tolyl (25);

o-Tolyl (26); Phenyl (27)

FORMELVERZEICHNIS



R = m-Xylyl (**28**); m-Tolyl (**29**), o-Tolyl (**30**); Phenyl (**31**)

(**33**)

## 8 Dank

Ich möchte allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Huttner*, *Heinze*, *Limberg* und *Meyer* für das angenehme und motivierende Arbeitsklima danken, das von großer Hilfsbereitschaft und regem Gedankenaustausch geprägt war. Jeder einzelne von ihnen hat dazu beigetragen, daß es so eine schöne gemeinsame Zeit geworden ist.

Eine namentliche Auflistung aller schönen Erlebnisse dieser Zeit würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit komplett sprengen, deshalb muß die folgende Aufzählung leider unvollständig bleiben.

Meiner (inzwischen schon ehemaligen) Auszubildenden *Sabine Bostel* danke ich für ihre engagierte und selbständige Mitarbeit im Laboralltag. Stets konnte ich mich voll und ganz auf sie verlassen. Dies, verbunden mit ihrer sympatischen Ausstrahlung hat mir während der gesamten gemeinsamen Ausbildungszeit sehr viel Freude bereitet.

Meinen Forschungspraktikanten *Susanne Bieller*, *Katharina Stöhr* und *Heike Herrmann* danke ich für ihre tatkräftige Mitarbeit.

*Axel Frick* und *Sven Cunksis* danke ich für die gute und lehrreiche Einarbeitung in die Hard- und Software des Avance DPX-NMR-Spektrometers. Ebenfalls unter der Rubrik Hard- und Software gilt mein Dank den Theos *Volker Schulz*, *Nils Braun* und *Johan Friedrich* für die Hilfe bei allen Computerfragen.

Für die Durchführung der DFT-Berechnungen danke ich *Tobias Wistuba*. Den Kristallographen *Peter Rutsch*, *Hans Pritzkow* und *Katja Heinze* danke ich für das Messen und Lösen meiner Kristallstrukturen. Mein besonderer Dank an dieser Stelle gilt *Katja Heinze* für die lehrreiche Einführung in die Bedienung des Diffraktometers und die vielen fruchtbaren Diskussionen.

*Thomas Jannack* und der *Massenabteilung* des Organisch-Chemischen Instituts danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Bei *Diethelm Günauer* und *Christian Feige* möchte ich mich für die cyclovoltammetrischen Messungen bedanken. *Ralf Faißner* danke ich für die Einführung in das GCMS. Ein Dank auch an die Mitarbeiter der *mikroanalytischen Abteilung* des Organisch-Chemischen Instituts.

*Karin Gissmann* und *Elisabeth Kaifer* danke ich für die Hilfe in allen organisatorischen Angelegenheiten.

## DANK

---

Mein Dank gilt auch den *Feinmechanikern* des Anorganisch-Chemischen Instituts für die Ausführung selbst ungewöhnlichster Aufträge.

*Jutta Knuppertz* und *Cristina Wippert Rodrigues* danke ich für die gemeinsame Betreuung des Bunsensaal-Praktikums.

*Tobias Wistuba* gilt mein Dank für die heißen Reifen, die wir zusammen auf so mancher Kartbahn gefahren sind. Keinesfalls dürfen in diesem Zusammenhang die schnellen Zeiten von *Juan Bueno Torro* unerwähnt bleiben.

Bei *Jens Röder* bedanke ich mich, daß ich am Gesamtkunstwerk -die menschen, die die zeit konsumieren- teilnehmen durfte und für das gemeinsame Interesse am Vermächtnis des Enrico Fermi.

*Astrid Lütgehetmann* und *Frederic Pilz* danke ich für den kurzweiligen Verbrauch größerer Mengen Kaliumpermanganat.

Der in wechselnder Besetzung auftretenden „*Kaffeezimmerbelegschaft*“ danke ich für die angeregten und heiteren Debatten, in denen oftmals das gesamte politische, sportliche und gesellschaftliche Tagesgeschehen aufgearbeitet wurde.

Für das kritische Lesen dieser Arbeit danke ich *Tobias Wistuba*, *Volker Jacob* und *Madeleine*.

*Madeleine*, Dir danke ich dafür, daß wir unseren Weg gemeinsam gehen und für das Verständnis und die Unterstützung, die Du mir entgegenbringst.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen *Eltern*, die mir dieses Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.