

**Untersuchungen zu
Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Chelatkomplexen
mit sekundärem Phosphan-Seitenarm**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades**

**Doktorin der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

Sandra Lauren Heinisch, M. Sc.

2019

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön

Korreferent: Prof. Dr. A. Kirschning

Tag der Promotion: 03.09.2019

Für meine Eltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2015 bis Juni 2019 am Institut für Organische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Butenschön möchte ich mich ganz herzlich für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, die hilfreichen Diskussionen, die jederzeit freundliche Unterstützung sowie die mir gewährte Freiheit bedanken.

Herrn Prof. Dr. A. Kirschning danke ich sehr für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Prof. Dr. T. Scheper bedanke ich mich für die Prüfung im Nebenfach.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Geanne Marize Romero Boston, Adeline Tchouankem, Wing-Yin Tsang, Sinem Schmiel, Robert Gathy, Nils Bode, Ahmadabdourahman Shamoun, Dr. Wojciech Dziechciejewski, Dr. Irina Werner, Dr. Stefan Schmitz, Dr. David Schmiel, Dr. Oliver Sowada, Dr. Regina Weber und Dr. Burkhon Elmuradov danke ich für die tolle Zusammenarbeit, anregenden Diskussionen und die schöne Zeit innerhalb sowie außerhalb des Labors.

Gedankt sei auch allen Studenten, die mich während ihrer Praktika oder Bachelorarbeit unterstützt haben.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der spektroskopischen und spektrometrischen Abteilungen bedanken, insbesondere bei Frau D. Körtje, Frau M. Rettstadt, Herrn Dr. J. Fohrer sowie bei Frau S. Ohlrogge, Frau R. Reichel, Frau A. Schulz und Herrn Dr. G. Dräger.

Außerdem danke ich auch: Frau C. Bartetzko, Frau M. Griese, Frau A. Kandil, Frau I.-B. Roloff und Herrn M. Astratov.

Ich danke Herrn Dr. A. Schaate und Herrn Dr. G. Dräger für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen.

Ich danke Frau K. Nolte für die TG/DTA-Messungen.

Herrn Prof. Dr. R. Herber vom Racah Institute of Physics der Hebrew University of Jerusalem danke ich für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

Ich bedanke mich bei Dr. Olga Ravkina, Anja Annemüller, Stephen Klimke, Marlen Heinisch und Wing-Yin Tsang für das Korrekturlesen der Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank für die stete Unterstützung gilt meiner Familie Dennis, Marlen, Melanie, Miriam, Marco und insbesondere meinen Eltern Christa und Hans-Jürgen.

Kurzfassung

Untersuchungen zu Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Chelatkomplexen mit sekundärem Phosphan-Seitenarm

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden neue Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Chelatkomplexe mit sekundärem Phosphan-Seitenarm synthetisiert.

{[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}bromonickel(II) konnte durch Ligandensubstitutionsreaktionen in neue Derivate überführt werden. Mit Trimethylsilycyanid konnte der entsprechende Cyano-Komplex erhalten werden. Reaktionen mit einem neutralen, elektronenarmen Phosphan-Liganden sowie mit aliphatischen und aromatischen Isocyanid-Liganden brachten in Gegenwart äquimolarer Mengen Indium(III)bromid neue kationische Komplexverbindungen hervor. Es ist gelungen, einige dieser Verbindungen mittels Kristallstrukturanalyse zu untersuchen. Versuche zur Synthese entsprechender σ -Alkynylkomplexe verliefen ohne Erfolg. Die Bildung von zwei σ -Alkynylkomplexen konnte jedoch massenspektrometrisch in Spuren nachgewiesen werden.

Durch ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung konnte die Bildung eines Phosphido-Chelatkomplexes nach Reaktion eines Isocyanid-Komplexes mit Ethyldiisopropylamin gezeigt werden. Die katalytische Aktivität des Phosphido-Chelatkomplexes wurde in einer Hydrosilylierungsreaktion getestet, indem dieser *in situ* dargestellt wurde. Die Hydrosilylierungsreaktion verlief bisher jedoch ohne Erfolg.

Des Weiteren wurde das 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophan, welches erstmals von WERNER synthetisiert wurde, näher untersucht. Dabei konnten neue 1,16-Diphospha[5.5]ferrocenophan-Derivate dargestellt werden.

Cyclopentadienyl-Komplexe • Donor-funktionalisierte sekundäre Phosphan-Seitenkette • Deprotonierung • Cyclopentadienylalkylnickelphosphido-Chelatkomplexe • Hydrosilylierung • [5.5]Ferrocenophane

Abstract

Investigations on Cyclopentadienylalkylphosphine Nickel Chelates with a Secondary Phosphine Tether

In this thesis several new cyclopentadienylalkylphosphine nickel(II) complexes bearing a secondary phosphine chelating sidechain could be prepared.

By ligand substitution reactions at {[2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]-cyclopentadienyl}-bromonickel(II) new derivatives could be obtained. The reaction with trimethylsilyl cyanide afforded the corresponding cyano complex. Neutral electron deficient phosphine ligands as well as aliphatic and aromatic substituted isocyanides reacted in the presence of equimolar amounts of indium(III) bromide and led to the isolation of new cationic compounds. Furthermore, some of these complexes could be characterized by crystal structure analysis. Although syntheses towards alkynyl complexes were not successful, traces of only two σ -alkynyl complexes were detected by mass spectrometric analysis.

^{31}P -NMR spectroscopical analyses indicated the formation of a phosphide chelate complex by a deprotonation reaction of an isocyanide complex with ethyl-diisopropylamine. However, this compound could not be isolated and fully characterized so far. Its catalytic activity was tested in a hydrosilylation reaction by *in situ* synthesis. Unfortunately, no hydrosilylation product could be observed.

Furthermore, investigations were carried out regarding 1,16-di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophane, which was first synthesized by WERNER. These investigations included the synthesis of new 1,16-diphospha[5.5]ferrocenophane derivatives.

Cyclopentadienyl complexes • Donor functionalized secondary phosphine chelating side chain • Deprotonation • Cyclopentadienylalkylnickel phosphide chelates • Hydrosilylation • [5.5]Ferrocenophanes

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
allg.	allgemein
Äq.	Äquivalente
ber.	berechnet
br.	breit
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
c	Konzentration
ca.	circa
cm	Zentimeter
¹³ C-NMR	¹³ C Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett (im NMR-Spektrum)
d	Tage
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Diamagn.	Diamagnetisch
DIPAMP	1,2-Ethandiyldis[<i>o</i> -methoxyphenyl]phenylphosphan]
dipy	Bipyridin
DME	Dimethylether
DMSO	DMSO
DTA	Differenzthermoanalyse
<i>E</i>	Potential

E_{pa}, E_{pc}	Anodischen/Kathodisches Potential
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EI	Electronic Ionization
en	Ethylendiamin
ESI	Electrospray Ionization
Et	Ethyl
etc.	et cetera
Et ₂ O	Diethylether
FcH	Ferrocen
FCP	Ferrocenophan
h	Stunden
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMP	Hexamethylphosphoramid
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (High-Resolution Mass Spectrometry)
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
HSQS	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
Ind	Indenyl
IR	Infrarotspektroskopie
IS	Isomerieverschiebung
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
L	Liter
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
M	Molar
m	Multiplett (im NMR-Spektrum)
M ⁺	Molekülion (im MS-Spektrum)
MAO	Methylaluminoxan
Me	Methyl
Mes	Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl)

Mes*	Supermesityl (2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl)
min	Minuten
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
mV	Millivolt
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis (Massenspektrometrie)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nr.	Nummer
o.	oder
<i>o</i>	ortho
ox ²⁻	Oxalat
<i>p</i>	para
Paramagn.	Paramagnetisch
PE	Petrolether
PFS	Polyferrocenylsilan
pm	Picometer
³¹ P-NMR	³¹ P Nuclear Magnetic Resonance
PEEK	Polyetheretherketon
PPh ₃	Triphenylphosphan
phen	Phenantrolin
ppm	parts per million (im NMR-Spektrum)
<i>i</i> Pr	Isopropyl
py	Pyridyl
q	Quartett (im NMR-Spektrum)
QS	Quadrupolaufspaltung
quant.	quantitativ
R	organischer Rest

ROP	Ringöffnungspolymerisation
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
s	Sekunden
s	Singulett (im NMR-Spektrum)
s. o.	siehe oben
Schmp.	Schmelzpunkt
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	tertiär
t	Triplett (im NMR-Spektrum)
TBAPF ₆	Tetrabutylammoniumhexafluorphosphat
TBME	<i>tert</i> -Butylmethylether
TCNE	Tetracyanoethan
TG	Thermogravimetrie
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylenethyldiamin
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TOF	Time of Flight
Tol	Tolyl
<i>v</i>	Scangeschwindigkeit (Cyclovoltammetrie)
<i>v</i>	Relativgeschwindigkeit (Mößbauer-Spektroskopie)
V	Volt
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
z. B.	zum Beispiel
Zers.	Zersetzung

Widmung	iii
Danksagung	iv
Kurzfassung	vi
Abstract	vii
Abkürzungsverzeichnis	viii

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Ergebnisse und Diskussion	17
2.1 Bisherige Arbeiten zu Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplexen	17
2.2 Phosphan-Liganden	21
2.2.1 Ligandenaustausch mit elektronenarmen Phosphan-Liganden	27
2.2.2 Kristallstrukturanalyse von Komplex 78	31
2.2.3 Versuche zur Ligandenaustauschreaktion mit weiteren elektronenziehenden Phosphan-Liganden.....	33
2.3 Pseudohalogenid-Komplexe	35
2.3.1 Umsetzung von Komplex 52 mit Pseudohalogenidverbindungen	36
2.4 Isocyanid-Komplexe	38
2.4.1 Umsetzung von Komplex 52 mit Isocyaniden.....	42
2.4.2 Kristallstrukturanalysen von 109 , 111 und 114	52
2.4.3 Isocyanid-Komplexe von Cyclopentadienylnickel-Verbindungen mit silylsubstituiertem Phosphan-Seitenarm	62
2.5 σ-Alkinylkomplexe	64
2.5.1 Synthese von σ -Alkinylkomplexen ausgehend von Komplex 52	72
2.6 Cyclopentadienyl-Komplexe mit chelatisierendem Phosphido-Liganden	75
2.6.1 Versuche zu Deprotonierungsreaktionen an Komplex 78	75
2.6.2 Versuche zu Deprotonierungsreaktionen an Komplex 114	77
2.7 Hydrosilylierungsreaktion	82
2.7.1 Cyclopentadienyl-Komplexe mit funktionalisierter Seitenkette als Katalysator in der Hydrosilylierungsreaktion.....	84

2.7.2	Versuche zur katalytischen Anwendung eines Phosphido-Komplexes.....	85
2.8	[m.n]Ferrocenophane	87
2.8.1	1,16-Di-tert-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophan (205)	92
2.8.2	Weitere Untersuchungen zum 1,16-Di-tert-butyl-1,16-diphospha[5.5]-ferrocenophan (205).....	94
2.8.3	Oxidation des Ferrocenophans 205	97
2.8.4	Mößbauer-Spektroskopie	99
2.8.5	Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen der Ferrocenophane 205, 208 und 209	101
3	Zusammenfassung und Ausblick	105
4	Experimenteller Teil	116
4.1	Allgemeines	116
4.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	119
4.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die Ligandenaustauschreaktionen von Komplex 52 mit Cyano-, Phosphan- und Isocyanidliganden (AAV I).....	119
4.3	Synthetisierte Verbindungen.....	120
4.3.1	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[tris(4- trifluormethylphenyl)phosphan]nickel(II)tetrabromoindat (78)	120
4.3.2	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}cyano-nickel(II) (96). 122	
4.3.3	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(tert- butylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (108).....	123
4.3.4	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(cy- clohexylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (109)	124
4.3.5	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-[(4- toluolsulfonyl)methylisocyanid]nickel(II)tetrabromoindat (110).....	126
4.3.6	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(4- methoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (111)	127
4.3.7	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(2,4- dimethoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (112)	129
4.3.8	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(3,5- dimethoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (113)	130
4.3.9	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(4- cyanophenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (114)	131
4.3.10	Verbindung 115	133
4.3.11	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(2- pyridyl)ethinyl]nickel(II) (152)	134

4.3.12	{[2-(2,4,6-Tri-tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(3-fluorphenyl)ethynyl]nickel(II) (157)	135
4.4	Versuche zu Deprotonierungsreaktionen	135
4.4.1	Deprotonierung von 78 mit „superaktivem Kaliumhydrid“ ^[162]	135
4.4.2	Deprotonierung von 114 mit Butyllithium	136
4.4.3	Deprotonierung von 114 mit DIPEA.....	137
4.5	Synthese von Ferrocenophan-Derivaten	138
4.5.1	1,16-di-tert-butyl-1,16-dimethyl-1,16-diphosphonium[5.5]ferrocenophan diiodid (207)	138
4.5.2	Oxidation von 205 mit 1 Äq. AgSbF ₆ zu 208	139
4.5.3	Oxidation von 205 mit 5 Äq. AgSbF ₆ zu 209	140
5	Literatur	141
6	Anhang	154

1 Einleitung

Mit der Entdeckung des Ferrocens durch KEALY, PAUSON und TREMAINE im Jahre 1951^[1] entwickelte sich die Chemie der Cyclopentadienyl-Komplexe (Cp). Der Cyclopentadienylligand ist heute einer der wichtigsten und am häufigsten eingesetzten Liganden der Metallorganischen Chemie, da er in der Lage ist, mit fast jedem Metall des Periodensystems einen Komplex auszubilden.^[2]

In Übergangsmetallkomplexen ist der Cyclopentadienylligand üblicherweise fest an das Übergangsmetall gebunden, was unter anderem auf elektrostatische Anziehungen zwischen dem anionischen kationischen Charakter des Liganden bzw. des Metalls zurückzuführen ist.^[3]

Im Gegensatz zu „kooperierenden Liganden“, die aktiv am Reaktionsgeschehen teilnehmen, agiert der Cyclopentadienylligand oft als „Zuschauer-Ligand“. Er nimmt dabei nicht aktiv an einer Reaktion teil und wird im Reaktionsverlauf chemisch nicht verändert. Sämtliche Transformationen laufen stattdessen am Metallzentrum oder an anderen Liganden ab. Die Aufgabe der Zuschauer-Liganden ist es, Metallkomplexe zu stabilisieren, deren Löslichkeit zu verbessern, sowie die elektronischen und sterischen Eigenschaften zu beeinflussen, was durch Modifikationen im Ligandendesign zu erreichen ist.^[4,5]

Der Cyclopentadienylligand kann vielfältig substituiert und funktionalisiert werden. Die physikalischen und sterischen Eigenschaften der Metallkomplexe werden durch elektronenschiebende und elektronenziehende Substituenten verändert.^[6]

So erhöhen beispielsweise die Methylgruppen im Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp*) – einer der wichtigsten Vertreter unter den substituierten Cyclopentadienylliganden – die Elektronendichte, wodurch der Ligand im Vergleich zum unsubstituierten Cyclopentadienylliganden stärkere π -Donor- und schwächere π -Akzeptoreigenschaften aufweist. Entsprechende Metallkomplexe verfügen über eine höhere thermische Stabilität sowie verbesserte Löslichkeits- und Kristallisationseigenschaften. Ferner verhindert der sterische Anspruch der Methylgruppen die Bildung Oligomerer.^[7] Die Permethylierung bewirkt eine sterische Abschirmung des Zentralmetalls, was zu einer kinetischen Stabilisierung und verringerten Lewis-Acidität entsprechender Metallocene führt.^[8]

Eine weitere Eigenschaft des Cyclopentadienylliganden ist, dass er in Metallkomplexen in einer η^1 -, η^3 - oder η^5 -Koordination vorliegen und somit sowohl σ - als auch π -gebunden sein kann.^[9]

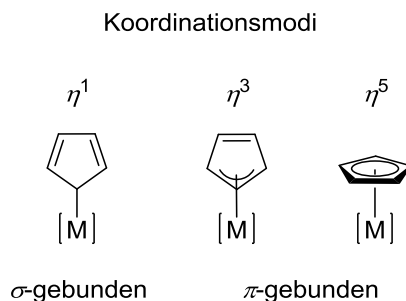
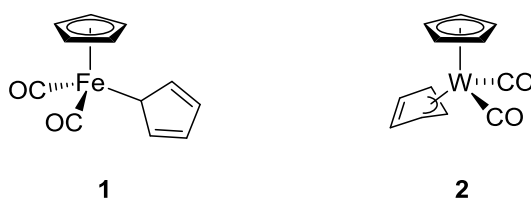


Abb. 1: Koordinationsmodi des Cyclopentadienylliganden.

In den meisten Fällen liegt der Ligand in einer η^5 -Koordination vor. Es werden aber auch Komplexe mit η^1 -Koordination beschrieben, wie beispielsweise Komplex **1**. Die starke Bindung der CO-Liganden in diesem System verhindert die Umlagerung zu einer η^5 -Koordination.^[4,10]

Eine η^3 -Koordination ist ebenfalls möglich, aber sehr selten. HUTTNER *et al.* gelang es als erstem, einen η^3 -Cyclopentadienylkomplex zu isolieren und zu charakterisieren. Der η^3 -Cyclopentadienylligand im Wolfram-Komplex **2** ist derart gefaltet, dass die olefinischen Kohlenstoffatome vom Metall weggebogen sind. Dadurch behält das Übergangsmetall seine 18-Valenzelektronenkonfiguration bei.^[11]



In der Regel treten Systeme mit η^3 -gebundenen Cyclopentadienylgruppen nur als Übergangszustände oder Intermediate in katalytischen Reaktionen oder assoziativen Substitutionen auf.^[10]

Ein Reaktand kann auf zwei Arten an das Metallzentrum eines Komplexes gebunden werden. In einem dissoziativen Reaktionsverlauf (vergleichbar mit einer S_N1 -Reaktion), wird zunächst der austretende Ligand vom Komplex abgespalten, wodurch ein koordinativ ungesättigter Metallkomplex generiert wird. Anschließend

wird die eintretende Gruppe in die Koordinationssphäre des Metalls aufgenommen. Bei einem assoziativen Reaktionsverlauf (vergleichbar mit einer S_N2 -Reaktion oder einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus) wird erst die eintretende Gruppe an das Übergangsmetall gebunden und anschließend der austretende Ligand abgespalten.^[12]

Typische Ligandenaustauschreaktionen an 14- und 16-Elektronenkomplexen folgen dem assoziativen Mechanismus, während in 18-Elektronenkomplexen eher ein dissoziativer Mechanismus beobachtet wird.^[4] BASOLO hat jedoch durch Messungen der Reaktionskinetik für Cyclopentadienylcarbonyl-Metallkomplexe der Cobalt-Gruppe eine Ligandensubstitution nach einem assoziativen Mechanismus nachweisen können (Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung), für die normalerweise ein dissoziativer Mechanismus zu erwarten gewesen wäre. Der assoziative Reaktionsverlauf ist in diesen Komplexen möglich, indem der Cyclopentadienylligand seine Haptizität von einer η^5 - in eine η^3 -Koordination wechselt, was als „ring slippage“ bezeichnet wird. Das Übergangsmetall wechselt dabei temporär von einer 18-Elektronenkonfiguration in eine 16-Elektronenkonfiguration, wodurch eine freie Koordinationsstelle für einen weiteren Liganden bereitgestellt wird.^[12,13]

Ein Wechsel der Haptizität von η^1 nach η^5 ist für einige Cyclopentadienyl-Komplexsysteme bekannt, eine Umwandlung der Koordination in andere Richtung ist hingegen unüblich.^[9,10]

In Indenyl- und Fluorenyl-Komplexen – ebenfalls Derivate des Cyclopentadienylliganden – findet eine Änderung der Haptizität von einer η^5 - über η^3 - zu einer η^1 -Koordination deutlich leichter statt.^[9,14,15,16]

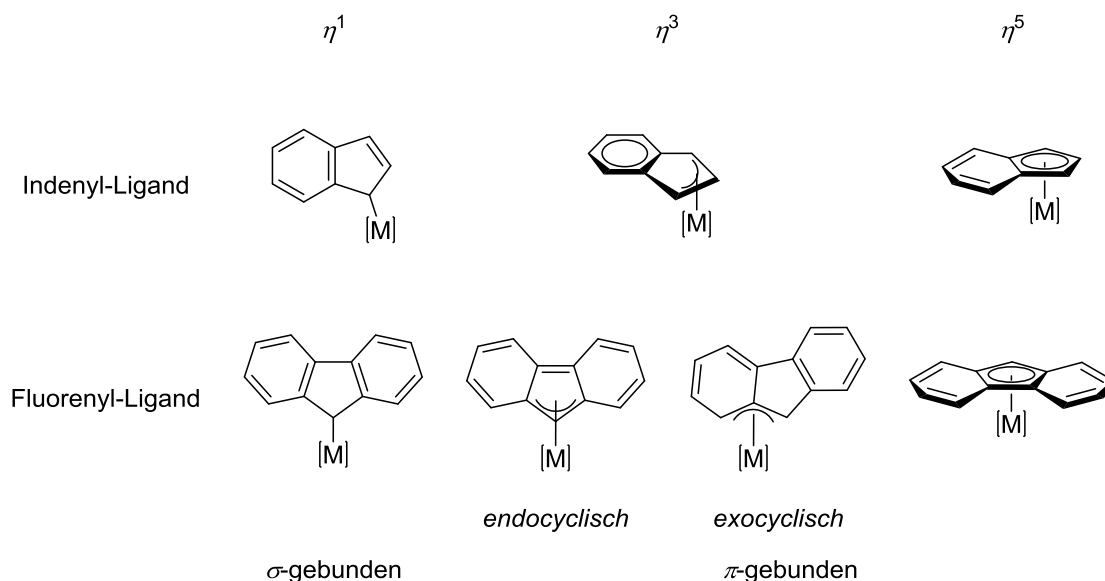
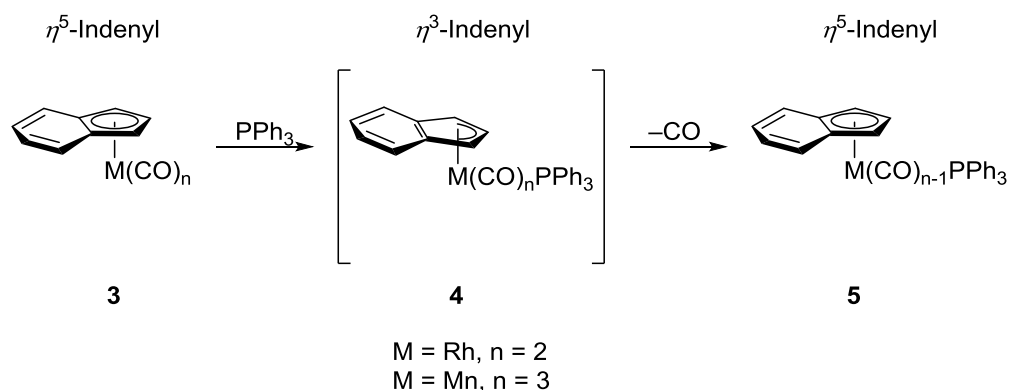


Abb. 2: Koordinationsmodi im Indenyl- und Fluorenyl-Liganden.^[14,17]

Diese Eigenschaft befähigt das System, auf veränderten Elektronenbedarf zu reagieren. BASOLO *et al.* beobachteten, dass im Indenyl-Komplex **3** die assoziative Ligandenaustauschreaktion von CO durch Triphenylphosphan (PPh_3) 10^8 -mal schneller erfolgt als in Cyclopentadienyl-Analoga. Man spricht in solchen Fällen vom „Indenyl-Effekt“.^[18] Bei Angriff des PPh_3 erfolgt ein ring slippage des cyclischen Liganden unter Ausbildung des Intermediates **4** mit η^3 -koordinierendem Indenylliganden. Der Wechsel der Haptizität ermöglicht den Angriff des PPh_3 an das Zentralatom, so dass es als weiterer Ligand in die Koordinationssphäre des Metalls aufgenommen werden kann, ohne dass die 18-Valenzelektronenregel verletzt wird. Anschließend geht der Ligand nach Abspaltung eines CO-Liganden wieder in die η^5 -Koordination über (**5**). Die deutlich erhöhte Reaktivität im Vergleich zu Cyclopentadienyl-Komplexen lässt sich durch die Aromatisierung des Benzolringes im zwischenzeitlich gebildeten η^3 -Indenyl-Komplex erklären, wodurch das Intermediat stabilisiert wird.^[16,18]

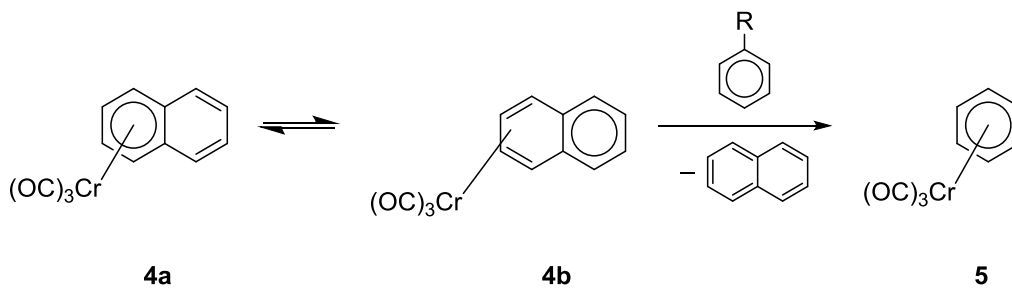


In Fluorenyl-Komplexen ist die Substitutionsgeschwindigkeit noch einmal höher – etwa um das 60-fache – als in entsprechenden Indenyl-Komplexen. Folglich steigt die Substitutionsgeschwindigkeit dieser Systeme in der Reihenfolge Cyclopentadienyl < Indenyl < Fluorenyl.^[18]

Obwohl sowohl der Indenyl- als auch der Fluorenyl-Ligand eindrucksvolle katalytische Eigenschaften aufweisen, gibt es im Vergleich zu den Cyclopentadienyl-Liganden eine eher geringere Anzahl an Metallkomplexen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Koordinationsmodus in beiden Systemen leicht fluktuieren kann, wodurch den Komplexen thermische Stabilität genommen wird. Diese nimmt in folgender Reihenfolge ab: Cyclopentadienyl > Indenyl > Fluorenyl.^[14]

Ein Wechsel der Haptizität (haptotrope Umlagerung) wird auch in Naphthalin-Komplexen beobachtet. Ein Beispiel ist das als KÜNDIG-Reagenz bekannte (η^6 -Naphthalin)tricarboxylchrom(0) (**4**), welches als Katalysator-Vorläufer bei der Hydrierung konjugierter Diene sowie als Transferreagenz in der Synthese verschiedener Arentricarboxylchrom-Verbindungen Verwendung findet, indem es $Cr(CO)_3$ -Gruppen auf andere Liganden überträgt.^[19]

In Anwesenheit stark koordinierender Lösungsmittel (z. B. THF, Acetonitril, Aceton etc.) oder Lewis-Basen, wie Trialkylphosphanen oder Kohlenstoffmonoxid, findet ein schrittweiser Aren-Ligandenaustausch statt. In einem assoziativen Reaktionsverlauf gleitet der Naphthalin-Ligand von einem η^6 - (**4a**) in einen η^4 -Zustand (**4b**), so dass ein geeignetes Aren von der Seite des unkomplexierten Rings des Naphthalins angreifen kann.^[20] So kann unter milden Bedingungen eine Tricarboxylchrom(0)-Gruppe auf ein anderes Aren übertragen werden (**5**). In Analogie zum Indenyl-Effekt ist dieser Vorgang in Naphthalin-Komplexen um einige Größenordnungen schneller als in vergleichbaren Benzol-Komplexen.^[19,21]



Werden zwei unterschiedliche Liganden miteinander verbunden, beispielsweise durch eine Alkylkette, gelangt man zu heterobifunktionellen Liganden, den sogenannten Hybridliganden. Hybridliganden enthalten zwei verschiedene chemische Funktionalitäten, welche sich entweder durch die Donor-Atome unterscheiden, wie beispielsweise ein Amin und ein Phosphan, oder sie enthalten zwei gleiche Atome, welche jedoch ungleiche funktionelle Gruppen darstellen, wie beispielsweise ein Amin und ein Imin.^[22] In einem Metallkomplex wird somit eine Gruppe stärker an das Metallzentrum gebunden als die andere. Komplexsysteme bidentater Liganden sind durch den Chelateffekt stabilisiert, da die Komplexierung entropisch begünstigt ist.^[23]

Im Jahre 1979 wurde von JEFFREY und RAUCHFUSS der Begriff der Hemilabilität eingeführt.^[24] Hemilabile Liganden sind Hybridliganden, die sich durch eine substitutionsstabile Gruppe, welche stark an ein Metallzentrum gebunden ist, und eine substitutionslabile Gruppe, welche sehr schwach koordiniert ist, auszeichnen. Die labile Gruppe kann folglich durch einen anderen Liganden, beispielsweise ein Lösungsmittel-Molekül, substituiert werden (Abb. 3).^[25] Liegt der Energieunterschied zwischen dem komplexierten Zustand (**6a**) und dem dekomplexierten Zustand (**6b**) in der Größenordnung von 50 kJ/mol, ist dieser Vorgang reversibel. Bei irreversiblen Prozessen wird nicht mehr von Hemilabilität gesprochen.^[26]

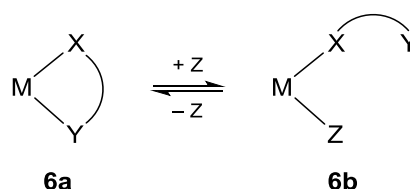
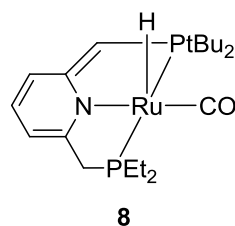
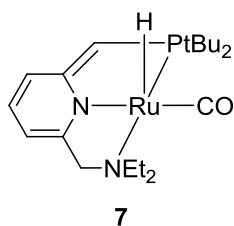


Abb. 3: Schematische Darstellung der Hemilabilität mit reversibler Dissoziation von Y eines Hybridliganden, M = Metall, X = substitutionsstabile Gruppe, Y = substitutionslabile Gruppe, Z = Ligand oder Lösungsmittel.

Abhängig vom Übergangsmetall sowie der Natur des Donoratoms wird ein Ligand mehr oder weniger stark an das Metallzentrum gebunden. Die Stärke der Bindung kann mit Hilfe des „HSAB-Konzepts“,^[27] PEARSON's Konzept der harten und weichen Säuren und Basen, abgeschätzt werden. Dieses besagt, dass harte Liganden bevorzugt an harte Metallzentren binden und weiche Liganden an weiche Metallzentren. Die Bindung zwischen einem harten Liganden und einem weichem Metall (oder umgekehrt) ist weniger bevorzugt und kann zu hemilabilem Verhalten führen. Ein solcher Komplex ist dennoch bis zu einem bestimmten Grad durch den Chelateffekt stabilisiert.^[28] Liegt beispielsweise mit einem frühen Übergangsmetall ein hartes Metallzentrum vor, so kann z. B. eine weiche Phosphan-Gruppe hemilabil gebunden werden.

Während einer Reaktion können hemilabile Liganden in Metallkomplexen temporär freie Koordinationsstellen für andere Moleküle zur Verfügung stellen, die in einem Katalysezyklus unter Beteiligung des Metallzentrums umgesetzt werden. Nach erfolgter Reaktion kann nach Freisetzen des Produktes die Koordinationsstelle durch den Liganden wieder besetzt werden.^[29] Daher sind hemilabile Liganden in verschiedenen Bereichen der Koordinationschemie, wie beispielsweise in der homogenen Katalyse, bei der Stabilisierung reaktiver Moleküle oder als molekulare Schalter in der Sensorik bedeutsam.^[29]

Der Ruthenium-Hydrid-Komplex **7** von MILSTEIN ist ein Beispiel für einen Komplex mit hemilabilem Liganden. Die Verbindung erwies sich als geeigneter Katalysator für die Hydrierung nicht aktivierter Ester unter relativ milden und neutralen Bedingungen. Die katalytische Aktivität des auf einen PNN-Pincer-Liganden^[30,31] basierenden Komplexes wurde auf das hemilabile Verhalten des Amin-Seitenarms zurückgeführt, da sich der analoge PNP-Komplex **8** bei der Hydrierung als deutlich ineffektiver herausstellte.^[30]



Ein möglicher Reaktionsmechanismus ist in Abb. 4 gegeben. Im ersten Schritt wird ein Wasserstoff-Molekül an den Ruthenium-Komplex **7** addiert. Dies führt zur Aromatisierung des Pyridin-Ringes und ergibt den koordinativ gesättigten *trans*-Dihydrid-Komplex **9**, welcher experimentell beobachtet werden konnte. Dissoziation des Amin-Seitenarms generiert eine freie Koordinationsstelle am Ruthenium, an das ein Ester koordinieren kann (**10**). Anschließend findet ein Hydrid-Transfer auf die Carbonyl-Gruppe des Esters zu Komplex **11** statt. Nach O-H-Eliminierung wird Komplex **7** regeneriert und ein Halbacetal freigesetzt, das im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Aldehyd steht. Dieser wird einem analogen Katalysezyklus, welcher über die Intermediate **12** und **13** verläuft, zum Alkohol hydriert.^[30]

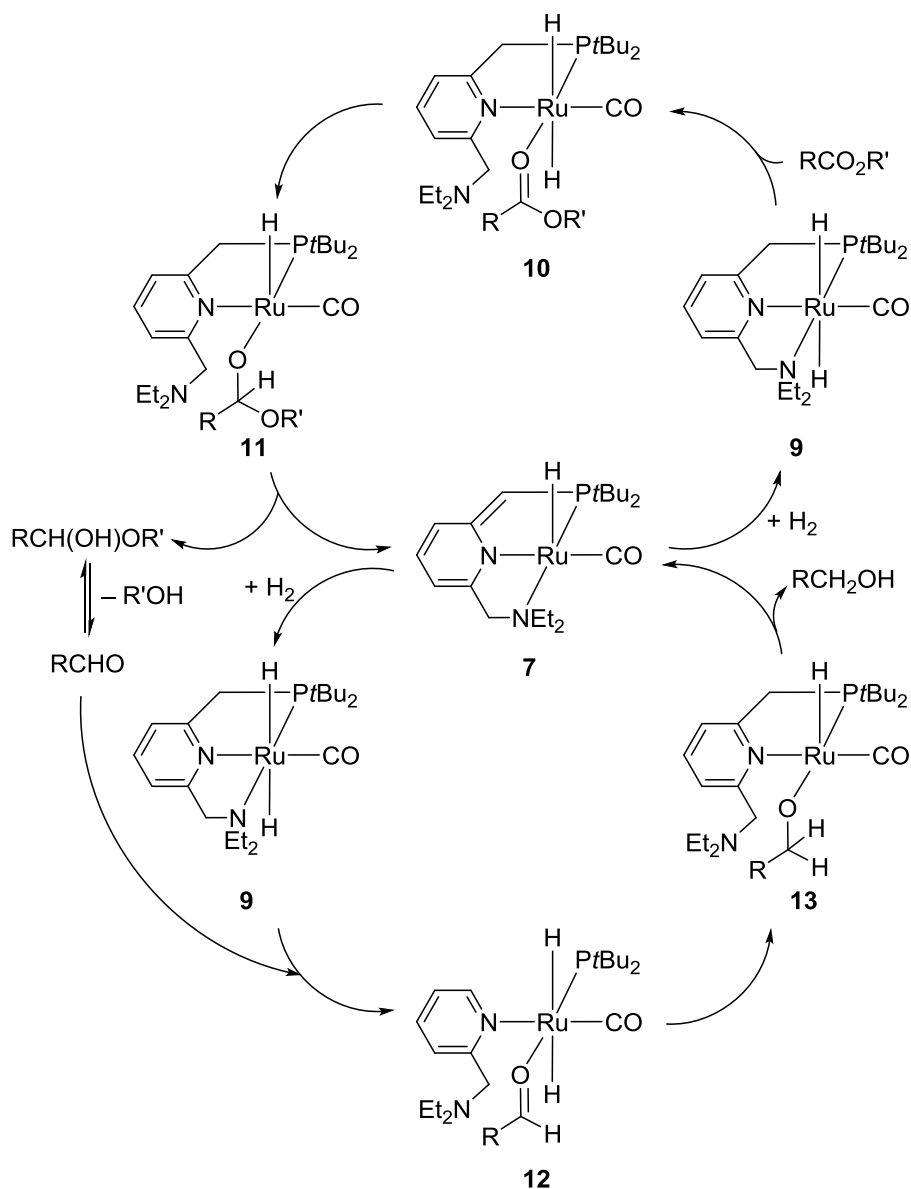


Abb. 4: Möglicher Katalysezyklus für die Hydrierung eines Esters mit dem Katalysatorsystem **7**.^[30]

Späte Übergangsmetalle wie Cobalt sind weiche Metallzentren und bilden mit weichen Liganden wie Phosphanen stabile Komplexe. Dennoch konnte in solchen Systemen wie in dem Cobalt-Komplex **14** von BUTENSCHÖN *et al.* hemilabiles Verhalten beobachtet werden. Nach Erhitzen des Komplexes **14** in THF konnten die Komplexe **16** und **17** isoliert werden. Dies ist nur möglich, wenn der Cycloreversions-Prozess über das Intermediat **15** mit dekomplexiertem Phosphan-Seitenarm verläuft. Nach Rekompexierung des Phosphans wird entweder Kohlenstoffmonoxid oder Diphenylethin freigesetzt. Dass **16** in einer thermischen Ligandenaustauschreaktion nicht mit Diphenylethin zu **17** umgesetzt werden konnte, bestätigte diese Vermutung.^[32]

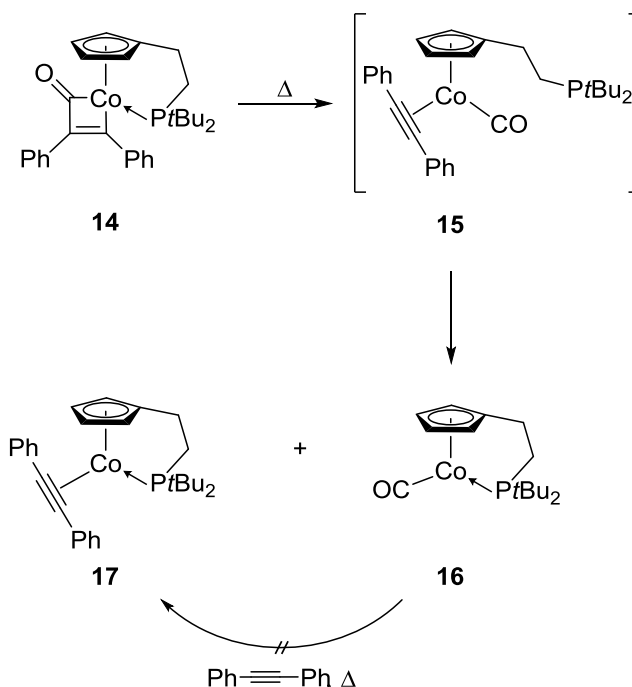
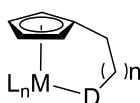


Abb. 5: Cycloreversionsreaktion des Cyclobutenoncobalt-Chelatkomplexes **14** zu den Komplexen **16** und **17** über Intermediat **15** mit dekomplexiertem Phosphan-Seitenarm.^[32]

Wie im obigen Beispiel zu sehen, gehören Cyclopentadienylliganden mit einer Donor-funktionalisierten Seitenkette ebenfalls zu der Klasse der Hybridliganden. Metallkomplexe dieser Liganden sind durch die intramolekulare Koordination des Seitenarms stabiler als reine η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Metallkomplexe. Eine freie Rotation um die Cyclopentadienyl-Metall-Achse ist unterbunden und nur unter Dekomplexierung der Seitenkette möglich. Für solche Komplexe ergeben sich veränderte physikalische und chemische Eigenschaften, wie beispielsweise eine bessere Löslichkeit in bestimmten Lösungsmitteln (z. B. Wasser), eine Erhöhung

der Elektronendichte am Metallatom, Stabilisierung hoch reaktiver Intermediate oder die Immobilisierung katalytisch aktiver Komplexe an Oberflächen.^[28,33,34,35,36]

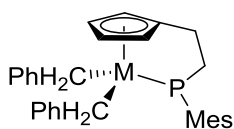
Es ist eine beachtliche Anzahl an Beispielen von Cyclopentadienyl-Komplexen mit unterschiedlichen Donorfunktionen und Kettenlängen in der Literatur zu finden. Dazu gehören Komplexe mit Stickstoff-^[33,35], Sauerstoff-^[36], Phosphor-^[33,37], Schwefel-^[33,37] und Arsen-^[37,38] Donoren sowie Alkenyl- und Alkynylkomplexe.^[33,39] Etabliert haben sich Komplexe mit Kettenlängen von 2-4 Kohlenstoffatomen.^[36,37] Eine allgemeine Strukturformel solcher Metallkomplexe ist in Abb. 6 dargestellt.



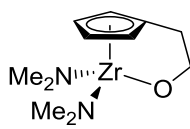
18

Abb. 6: Verallgemeinerte Darstellung eines Cyclopentadienyl-Metallkomplexes mit Donor-funktionalisierter Seitenkette mit M = Metall, L = Ligand, D = Donor (z. B. NR₂, OR, PR₂, SR, AsR₂), n = 0-3, R = Alkyl oder Aryl.

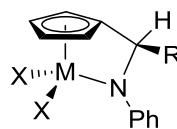
Während die Komplexe des Typs **18** neutrale Donorliganden tragen, gibt es ebenso Komplexe mit anionischen Donorliganden. Diese sind weit seltener in der Literatur beschrieben. Repräsentative Vertreter solcher Komplexe wurden unter anderem von MIYOSHI, NAKAZAWA *et al.*^[40] publiziert. Deren Zirkonium- und Hafnium-Komplexe **19** und **20** tragen einen Phosphido-Liganden in der Seitenkette. Zirkonium-Komplex **21**, mit einem Alkoxido-Liganden, wurde von HERRMANN *et al.*^[41] synthetisiert, und die Amido-Chelatkomplexe **22** und **23** wurden von ERKER *et al.*^[42] hergestellt. Nach dem HSAB-Prinzip liegen in den Verbindungen **19-23** mit den Übergangsmetallen Titan, Zirkonium und Hafnium harte Akzeptoren vor. Der Phosphido-Ligand ist im Vergleich zu den Alkoxido- und Amido-Liganden ein weicherer Donor und daher weniger stark an das jeweilige Metallzentrum gebunden als die beiden anderen Liganden.



19: M = Zr
20: M = Hf

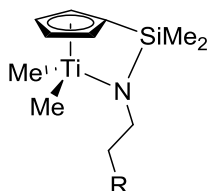


21

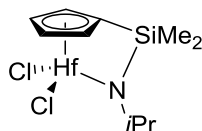


22: R = p-Tolyl, MX₂ = Zr(NEt₂)₂
23: R = Methyl, MX₂ = Ti(NEt₂)₂

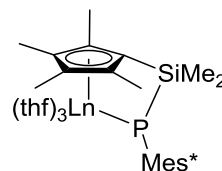
Häufiger sind Komplexe, in denen der Cyclopentadienyl- und der anionische Donorligand nicht durch eine Alkylkette, sondern durch ein Silicium-Atom miteinander verbunden sind. Die Verbindungen **24-26** von OKUDA *et al.*,^[43] sowie **27** und **28** von HOU und WAKATSUKI *et al.*^[44] sind nur einige Beispiele.



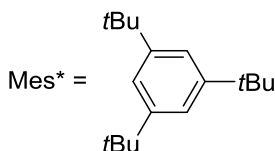
24: R = OMe
25: R = NMe₂



26



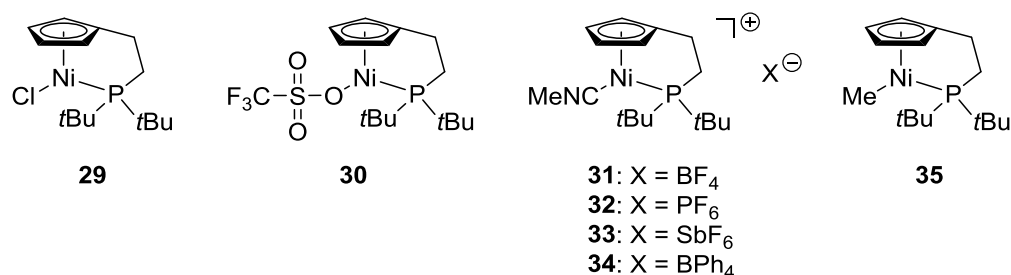
27: Ln = Sm
28: Ln = Yb



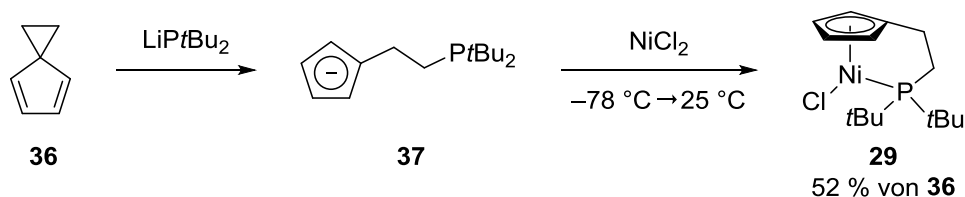
Systeme wie **24-28** gehören zu den sogenannten „Constrained Geometry“ Katalysatoren (CGC), die unter anderem erfolgreich in Olefin Copolymerisationen eingesetzt werden.^[45] BERCAW *et al.* führten erstmals das neue Ligandensystem ein, als sie 1990 über die Synthese von Silicium-verbrückten Cyclopentadienylamido-scandium-Komplexen berichteten, die α -Olefin Oligomerisationsreaktionen katalysierten.^[46] Im selben Jahr berichtete auch OKUDA über den ersten Titan-Komplex mit einem derartigen Liganden.^[47] Auf Grundlage dieser Struktur wurden kurze Zeit darauf sowohl von Dow Chemical als auch Exxon Chemical Patente auf diesem Gebiet angemeldet.^[48] Verglichen mit Bis(cyclopentadienyl)-Metallocen Katalysatoren ist die katalytisch aktive Seite bei „Constrained Geometry“ Katalysatoren sterisch weniger abgeschirmt und somit für Reaktanden besser zugänglich. Dass Polymerisationsreaktionen mit den Katalysatoren bei höheren Temperaturen durchgeführt werden können, ist ein weiterer Vorteil.^[49] Während das traditionelle Strukturmotiv des Liganden durch einen Amido-Donor in der Seitenkette repräsentiert wird, wurden im späteren Verlauf auch Donorliganden wie Alkoxido- oder Phosphido-Gruppen eingesetzt.^[49]

Cyclopentadienylalkylphosphan-Komplexe sind für den Großteil der Übergangsmetalle gut untersucht.^[37] Vergleichbare Komplexe des Nickels sind dagegen deut-

lich seltener. Die ersten stabilen Vertreter sind die Verbindungen **29-35**, die 2007 von HUSSAIN, BUTENSCHÖN *et al.* publiziert wurden.^[50]

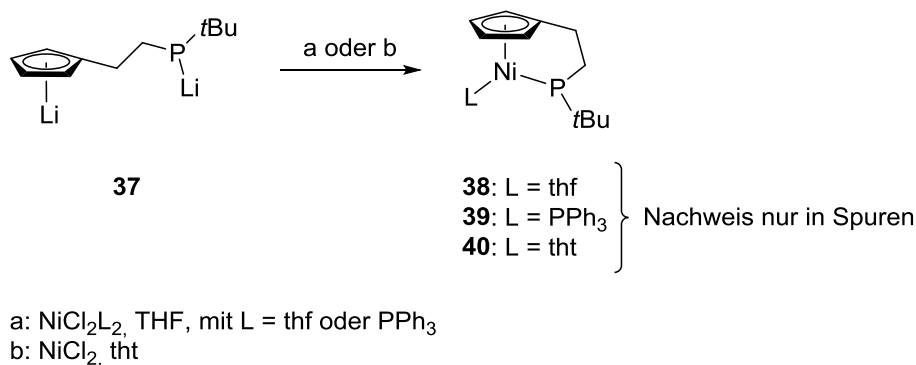


Verbindung **29** ist zugänglich durch nucleophile Ringöffnung an Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**36**)^[51] nach KAUFFMANN^[52] mit Lithiumdi-*tert*-butylphosphid, gefolgt von Umsetzung mit wasserfreiem Nickel(II)chlorid. Austausch des Chlorid-Liganden führte zu den Derivaten **30-35**.^[50]

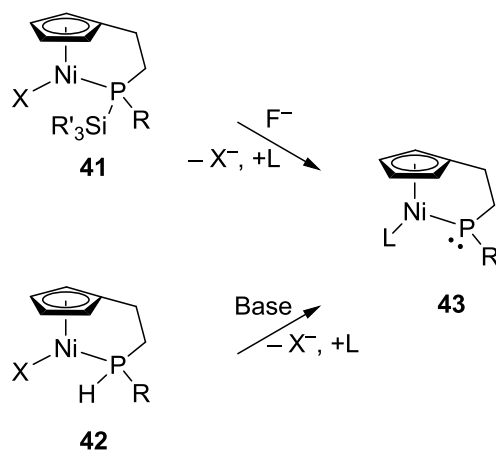


Da in den oben genannten Komplexen der Donorligand ein tertiäres Phosphan ist, bieten diese Verbindungen wenig Raum für weitere Reaktionen. Daher sind entsprechende Komplexe mit sekundärer Phosphan-Seitenkette für weiterführende Untersuchungen interessanter.

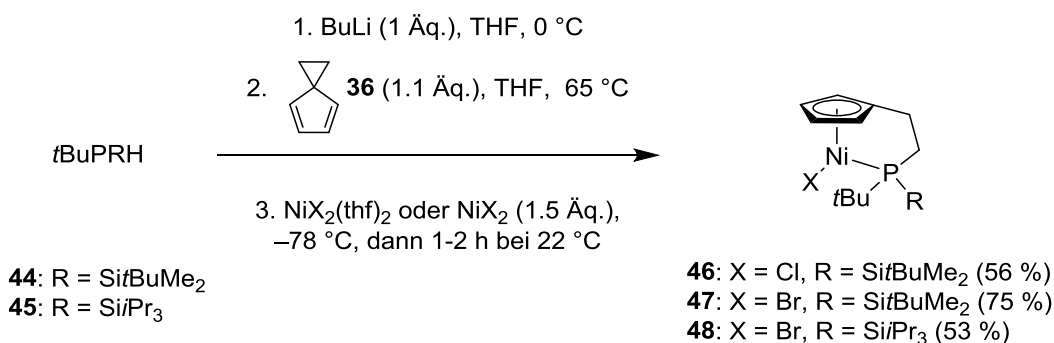
WERNER versuchte in ihrer Arbeit, einen Cyclopentadienylalkylphosphidonickel-Chelatkomplex zu generieren. Durch Salzmetathesereaktionen des Komplexes **37** mit Nickel(II)chloriden sollten die entsprechenden Phosphido-Chelatkomplexe **38-40** synthetisiert werden. Allerdings war es nicht möglich, diese Verbindungen zu isolieren und zu charakterisieren. Massenspektrometrische Untersuchungen deuteten jedoch auf Spuren der Phosphido-Komplexe in der Reaktionsmischung hin.^[53]



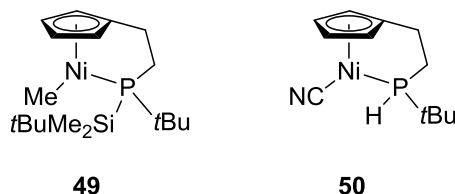
Da die erste Syntheseroute nicht sehr erfolgreich war, wurde eine alternative Route in Betracht gezogen, die über Protodesilylierung bzw. Deprotonierung eines Komplexes mit silylsubstituierten bzw. sekundärem Phosphan-Liganden zum Phosphido-Komplex führen sollte. Folglich könnten die Phosphan-Liganden in den Chelatkomplexen **41** und **42** mit einer geeigneten Fluorid-Quelle oder einer geeigneten Base in Gegenwart eines Liganden zum entsprechenden Phosphido-Komplex **43** umgesetzt werden.



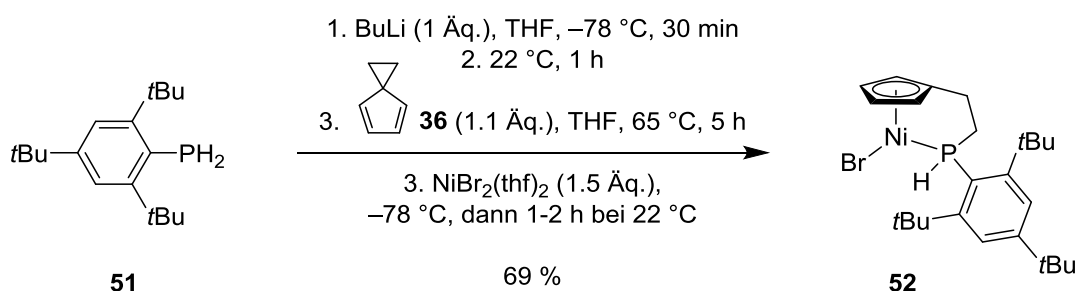
Dabei entstanden die ersten Cyclopentadienylalkylnickel-Komplexe mit sekundärem bzw. silylsubstituiertem Phosphan-Seitenarm, die 2014 publiziert wurden.^[54] Durch nucleophile Ringöffnung an Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**36**) mit den entsprechenden Lithiumphosphiden bzw. Silylphosphiden, und anschließender Komplexierung mit einem Nickel(II)halogenid können die Komplexe hergestellt werden. Die Umsetzungen der silylsubstituierten Phosphane **44** und **45** führten in moderaten bis guten Ausbeuten zu den Komplexen **46-48**.^[54]



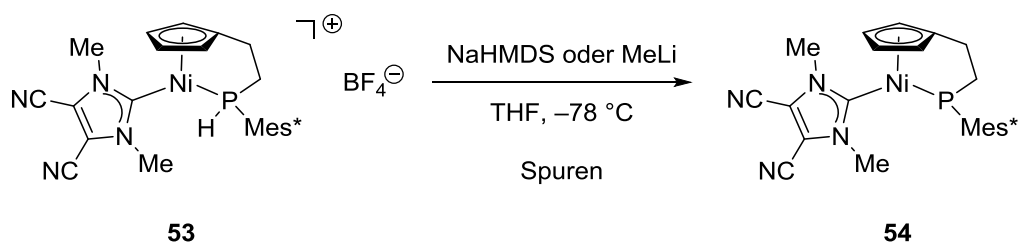
Nachfolgende Reaktionen von **46** und **47** mit Methyllithium und Trimethylsilylcyanid brachten die Verbindungen **49** und **50** hervor. Dabei ist zu erwähnen, dass bei Verbindung **50** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel eine Protodesilylierung stattgefunden hat.^[54]



Das sterisch überfrachtete (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan^[55,56] (**51**) konnte in 69 % Ausbeute zum entsprechenden Komplex **52** umgesetzt werden.^[54]



Die Reaktion mit einem *N*-heterocyclischen Carben ergab unter anderem Komplex **53**, der Deprotonierungsreaktionen mit Basen wie Natriumhexamethyldisilazid oder Methyllithium unterzogen wurde. Allerdings konnte auch hier nicht der gewünschte Phosphido-Chelatkomplex **54** isoliert und charakterisiert werden. Nur die massenspektrometrische Analyse der Reaktionsmischung ließ die Bildung der Verbindung vermuten.^[53]



Nachdem es WERNER gelungen ist, einen Zugang zu sekundären (Phosphanyl-ethyl)cyclopentadienyl-Chelatkomplexen des Nickels zu eröffnen, soll die Reaktivität der dargestellten Komplexe weiter untersucht werden. Dazu gehört die Darstellung neuer Komplexe durch Ligandenaustauschreaktionen sowie anschließende Versuche zur Deprotonierung zu entsprechenden Phosphido-Chelatkomplexen. Anschließend soll in einer Modellreaktion die katalytische Aktivität dieser Komplexe untersucht werden.

Als Modellreaktion soll eine Hydrosilylierung in Betracht gezogen werden. In Abb. 7 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus gezeigt. Ein Phosphido-Komplex wie **55** dient als Präkatalysator. Im ersten Schritt soll nach Abspaltung des Neutralliganden L unter Bildung eines σ -Komplexes **56** ein Hydrosilan an das Metallzentrum koordinieren. σ -Komplexe von Hydrosilanen sind postuliert und theoretisch untersucht worden.^[57,58] Anstelle einer oxidativen Addition, wie sie sonst für Hydrosilylierungen üblich ist,^[59] soll nun die Si-H-Bindung gebrochen werden, so dass das Intermediat **57** gebildet wird. Hierbei wird der anionische Phosphido-Ligand zu einem neutralen Phosphan-Liganden, während der Platz des ursprünglich neutralen Liganden L durch einen Hydridoliganden besetzt wird. Im nächsten Schritt koordiniert ein Alkin unter Dekomplexierung des Seitenarms an das Ni(II)-Atom zum Chelat **58**. Auch für diesen Schritt gibt es bereits bekannte Beispiele.^[60,61] Anschließend findet ein Hydrometallierungsschritt zu Chelat **59** statt. Nach Rekomplexierung der Seitenkette zu **60** soll die Silylgruppe zum olefinischen Kohlenstoffatom wandern (**61**), wodurch ein elektroneutraler Alken-Ligand und ein anionischer Phosphido-Ligand entstehen. Nach einem abschließenden Ligandenaustausch wird das Produkt abgespalten und die katalytisch aktive Spezies **56** regeneriert.

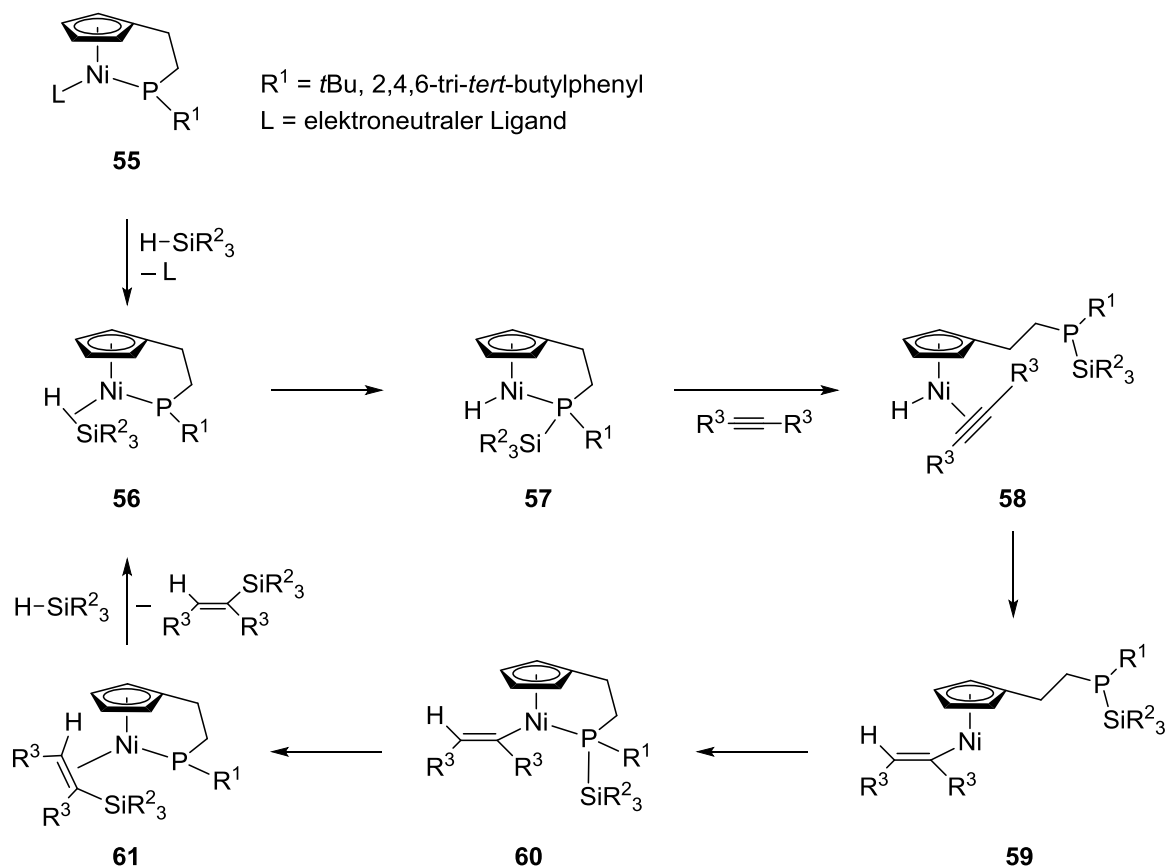


Abb. 7: Hypothetischer Katalysezyklus einer Hydrosilylierungsreaktion mit einem Phosphido-Komplex als Katalysator.

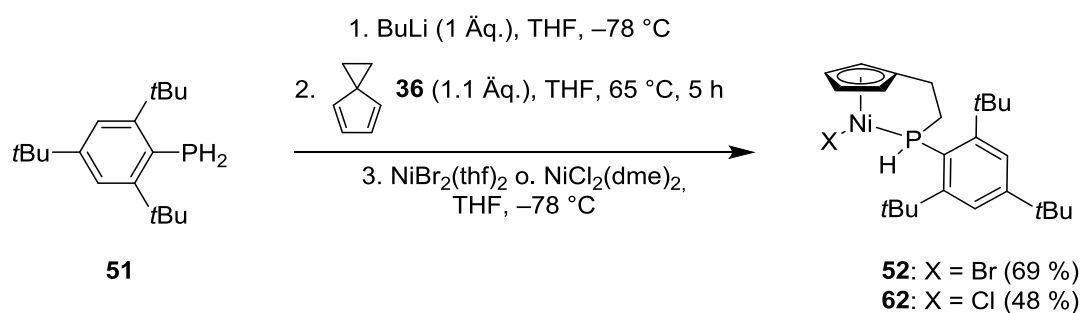
Der Unterschied zu traditionellen Katalysezyklen besteht darin, dass der in Abb. 7 dargestellte Mechanismus nicht aus einer Folge von oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung am Übergangsmetall aufgebaut ist. Die Oxidationsstufe des Nickels bleibt während der Reaktion unverändert. Stattdessen ändert sich die Oxidationsstufe des Phosphors bzw. der anionische Charakter des Phosphido-Liganden.

Komplex **52** dient als Ausgangsverbindung dieser Arbeit. Dessen Reaktivität soll nachfolgend intensiver untersucht werden, indem weitere Ligandenaustauschreaktionen mit (elektronenziehenden) Liganden, wie beispielsweise Phosphanen, Iso-cyaniden oder Alkinen, durchgeführt werden. Nach erfolgreicher Synthese neuer Komplexe, soll mit einer geeigneten Base am Phosphoratom deprotoniert werden, um einen Phosphido-Chelatkomplex zu generieren. Eine Untersuchung hinsichtlich katalytischer Aktivität in der oben beschriebenen Hydrosilylierung soll im Anschluss daran stattfinden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Bisherige Arbeiten zu Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplexen

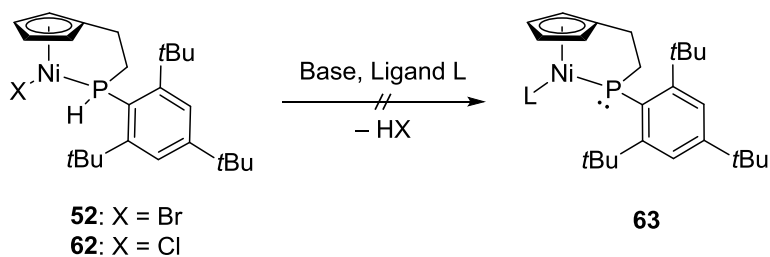
Bei dem Versuch, Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplexe mit sekundärem Phosphan-Seitenarm darzustellen, stellte sich heraus, dass sich sterisch überfrachtete Phosphate für eine nucleophile Ringöffnung am Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**36**) am besten eignen. Somit kann die Synthese über ein Silylphosphan erfolgen, was zu einem Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplex mit silylsubstituierten Phosphan-Seitenarm führt (**46-49**) und durch Protiodesilylierung in einen entsprechenden Komplex mit sekundärem, chelatisierenden Phosphan-Liganden überführt werden kann (Bsp. **50**). Eine andere Alternative bietet sich durch die Wahl eines sterisch überfrachteten primären Phosphans wie das (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (**51**). Dieses kann nach Deprotonierung mit Butyllithium und nachfolgender nucleophiler Ringöffnung an Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**36**) mit $\text{NiBr}_2(\text{thf})_2$ oder $\text{NiCl}_2(\text{dme})_2$ zum entsprechenden Bromo- bzw. Chloro-Komplex **52** und **62** umgesetzt werden. Dieses Ergebnis zeigte, dass es möglich ist, Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit sekundärem Phosphan-Seitenarm ohne Umweg über entsprechende Silylphosphate zu synthetisieren.^[54]



Der Vorteil dieser Komplexe ist, dass sie sich im festen Zustand als moderat luftstabil erwiesen, was ihre Handhabung erleichtert.^[53]

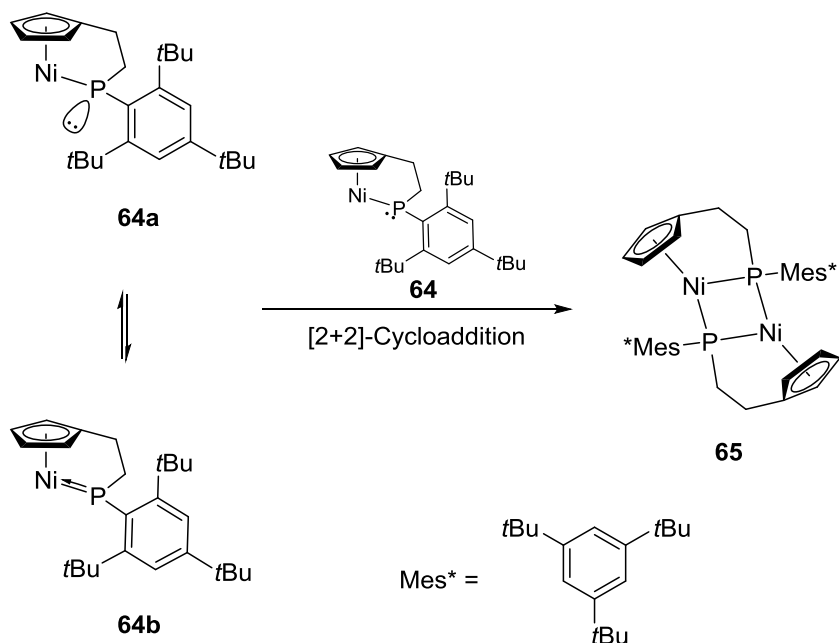
Versuche, **52** und **62** mit Basen wie Diazabicycloundecen, Butyllithium oder Methylithium in Gegenwart verschiedener Liganden zu deprotonieren, schlugen fehl. Die Bildung entsprechender Phosphido-Komplexe wie **63** konnte nicht

beobachtet werden, auch nicht, wenn die Liganden in großem Überschuss eingesetzt wurden.^[53]

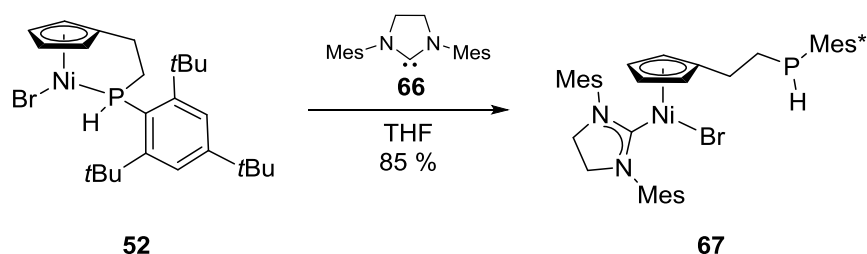


Base: DBU, BuLi, MeLi
 Ligand L: thf, Acetonitril, Pyridin, PPh₃, 4-Cyanophenylisocyanid

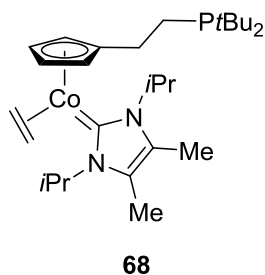
WERNER vermutete, dass sich nach Dissoziation des Halogenids und nach Deprotonierung zwar ein Phosphido-Komplex wie **64** gebildet, dieser aber in einer [2+2]-Cycloaddition zu einem Komplex wie **65** reagieren könnte, da HEY-HAWKINS *et al.*^[62] ähnliches bei Chrom-Komplexen beobachtet haben und ähnliche Vermutungen anstellten. Spektroskopische Analysen gaben jedoch keinen Hinweis auf das Vorliegen eines dimeren Komplexes wie **65**, so dass **64** möglicherweise entstanden ist, aber anderen Reaktionswegen gefolgt ist.^[53]



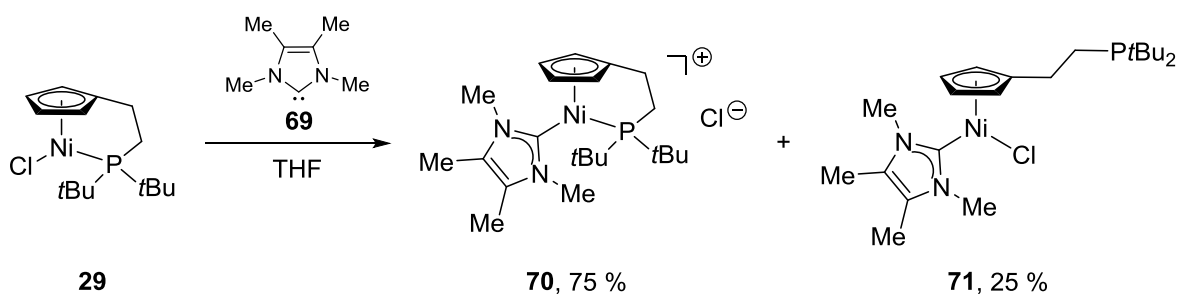
Die Einführung elektroneutraler Liganden in das System **52** bzw. **62** führte zu stabilen Komplexen. **52** wurde mit dem ARDUENGO-Carben **66** unter Dekomplexierung des Phosphan-Seitenarms zu **67** in 85 % Ausbeute umgesetzt. Die Struktur konnte kristallographisch ebenfalls bestätigt werden.^[53]



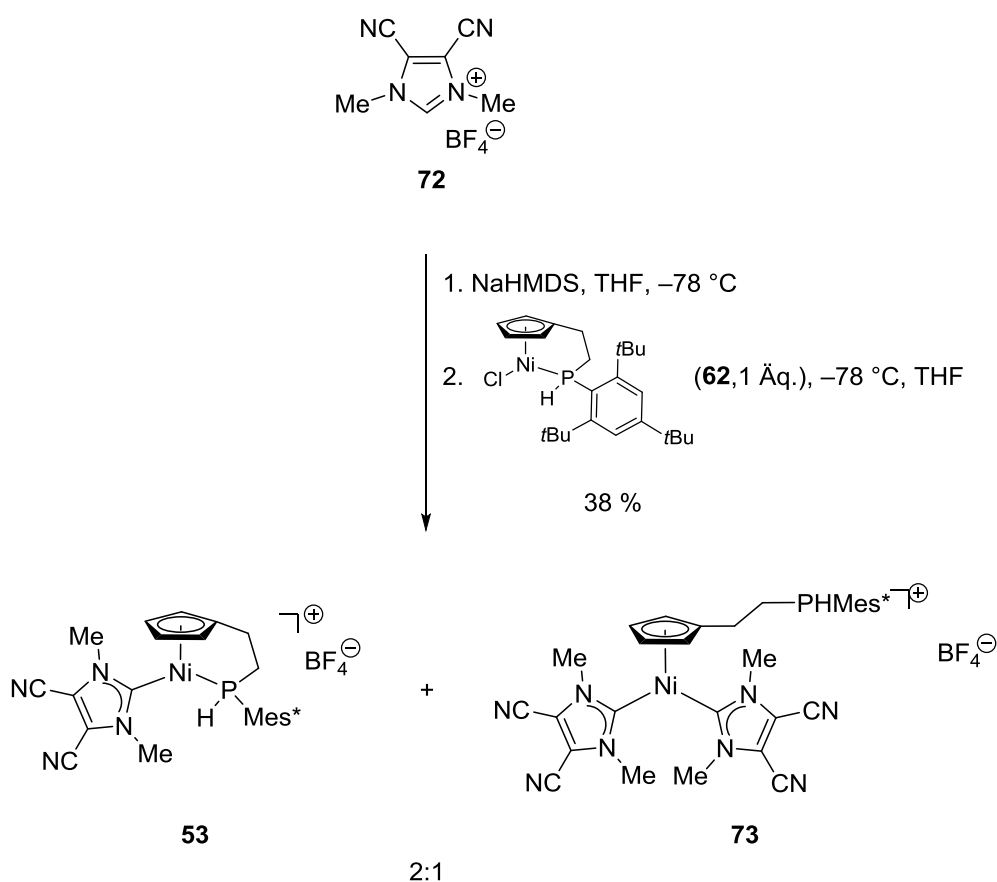
Die Dekomplexierung des Phosphan-Seitenarms ist vermutlich auf den elektronenreichen Charakter des Carbens zurückzuführen und war bereits bei Cobalt-Komplexen wie **68** beobachtet worden.^[61]



Dekomplexierung konnte auch bei der Umsetzung des Nickel-Komplexes **29** mit dem Carben **69** beobachtet werden. Hier führte die Reaktion zu einer Mischung aus einer koordinierten Spezies **70** sowie einer dekoordinierten Verbindung wie **71**.^[63]

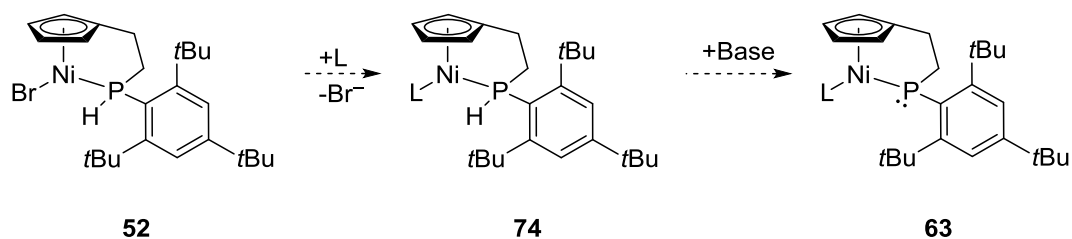


Mit dem Imidazolium-Salz **72**, das aufgrund der Cyanogruppen im Vergleich zu den anderen Carbenen elektronenärmer ist, wurde nach Reaktion mit dem Chloro-Komplex **62** in 38 % Ausbeute ein 2:1 Gemisch des kationischen Chelatkomplexes **53** und des Bis(carben)-Komplexes **73** erhalten, in dem unter Dekomplexierung des Phosphan-Liganden ein weiterer Carben-Ligand koordiniert wurde. Bei der Reaktion des Carbens **72** mit zwei Äquivalenten des Chloro-Komplexes **62** konnte **53** ohne **73** als Nebenkomponente dargestellt und in 42 % Ausbeute isoliert werden.^[53]



Versuche zur Deprotonierung von **53** führten bisher, wie bereits in der Einleitung erwähnt, nicht zu der Isolierung eines Phosphido-Komplexes.^[53]

Da gezeigt werden konnte, dass ein elektronenarmer Carbenligand zu stabilen Verbindungen führt, wurde in dieser Arbeit der Austausch des Halogenid-Liganden in Komplex **52** durch andere elektronenziehende Liganden L in Betracht gezogen. Diese könnten in den Komplexen **74** eine Deprotonierung des Phosphan-Liganden erleichtern und einen Phosphido-Chelatkomplex wie **63** generieren.



L = Ligand

2.2 Phosphan-Liganden

Phosphane gehören zu den wichtigsten und meist genutzten Liganden in der Übergangsmetallkatalyse, da durch Variation der Substituenten gezielt die sterischen sowie elektronischen Eigenschaften verändert und folglich die Eigenschaften eines entsprechenden Metallkomplexes, systematisch kontrolliert werden können.^[64]

Phosphane sind „Zuschauerliganden“ und gelten als gute σ -Donatoren und schwache π -Akzeptoren, wobei letzteres stark abhängig von den Substituenten R ist. Während das freie Elektronenpaar am Phosphoratom die σ -Bindung zum Metall ausbildet, findet gleichzeitig eine π -Rückbindung von Elektronen aus gefüllten Metall- d -Orbitalen in die leeren Liganden-Orbitale statt (Abb. 8). Es wird angenommen, dass es sich bei diesen Orbitalen um die σ^* -Orbitale des Phosphan-Liganden handelt.^[10,64]

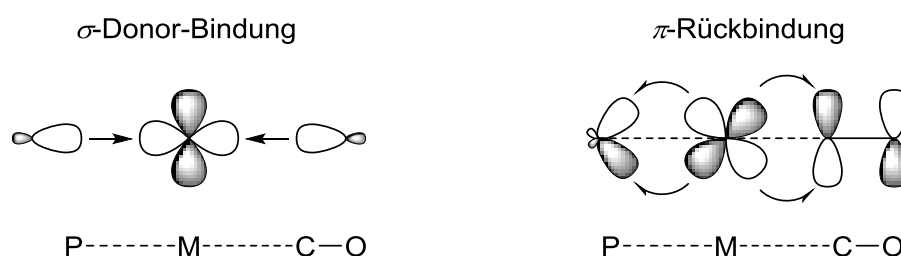


Abb. 8: σ -Donor und π -Rückbindungswechselwirkungen in der Phosphor-Metallbindung.

Um die elektronischen Eigenschaften eines Phosphans zu bestimmen, entwickelte TOLMAN eine einfache Methode, die auf der Untersuchung der IR-Absorptionsbanden von zum Phosphan-Liganden *trans*-ständigen CO-Liganden in Metallkomplexen basiert.^[65] TOLMANS Elektronischer Parameter (TEP) χ ist definiert als Differenz zwischen den IR-Absorptionsfrequenzen eines $\text{LNi}(\text{CO})_3$ -Komplexes (L =

Phosphan) und $P(t\text{-Bu})_3\text{Ni}(\text{CO})_3$ in cm^{-1} .^[65,66] Der TEP ist abhängig vom σ -Donor- und π -Akzeptor-Anteil des Liganden. Ein Phosphan, das beispielsweise als starker σ -Donor agiert, erhöht die Elektronendichte am Metallatom, so dass dieses, um seine Elektronendichte zu reduzieren, den Beitrag der π -Rückbindung in das LUMO-Orbital des CO-Liganden erhöht. Daraus resultiert eine Verschiebung der CO-Absorption zu geringeren Wellenzahlen. Liegt andererseits ein schwacher σ -Donor, aber starker π -Akzeptorligand vor, so konkurrieren das Phosphan und der CO-Ligand um den π -Rückbindungsanteil, was sich in einer Erhöhung der CO-Absorptionsbande im IR-Spektrum bemerkbar macht.^[66,67]

Je nach Substituent R am Phosphoratom kann χ verschiedene Werte annehmen. Für Kohlenstoff-Substituenten liegt χ im Bereich von 0-20, für Phosphite zwischen 20 und 40, und in Halogen-substituierten Phosphanen noch höher. Letztere, wie beispielsweise PF_3 , sind genauso gute π -Akzeptoren wie CO. In Tabelle 1 sind Werte für χ ausgewählter Phosphane angegeben.^[68]

Tabelle 1: Typische Werte von χ für verschiedene Phosphane.^[68]

Ligand PR_3 , R =	χ
<i>t</i> Bu	0
<i>n</i> Bu	4
4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	5
Ph	13
4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$	16
PhO	29
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$	39
Cl	41
F	55
CF_3	59

Der sterische Anspruch eines tertiären Phosphans mit drei gleichen Substituenten wird durch den TOLMAN Kegelwinkel^[66] θ ausgedrückt und ist bestimmt durch den Spitzwinkel eines zylindrischen Kegels. Das Metallzentrum M bildet die Spitze des Kegels. Daran ist der Phosphan-Ligand in einem definierten Abstand von 2.28 Å koordiniert. Der sterische Anspruch des Liganden bzw. die Größe der Substituenten am Phosphoratom bilden einen Kegel, dessen Seiten von den äußeren Atomen des Liganden aufgespannt werden (Abb. 9). Je sterisch anspruchsvoller ein Ligand ist, desto größer wird der Winkel θ .^[66]

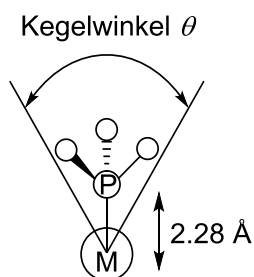


Abb. 9. TOLMAN-Kegelwinkel θ .

Tabelle 2: Typische Kegelwinkel θ für verschiedene Phosphan-Liganden.^[68]

Ligand PR_3 , R =	θ
H	87
CH_3O	107
<i>n</i> Bu	132
PhO	128
Ph	145
<i>i</i> Pr	160
C_6H_{11}	170
<i>t</i> Bu	182
2-(CH_3) C_6H_4	194

In Tabelle 2 sind typische Kegelwinkel θ für eine Auswahl an Phosphanen wiedergegeben.^[68] Abhängig davon, wie die Kegelwinkel bestimmt wurden (ob experimentell oder rechnerisch), kann es zu kleineren Abweichungen zu anderen Literaturwerten geben.^[69]

Die elektronischen und sterischen Auswirkungen von Substituenten am Phosphoratom lassen sich nicht strikt voneinander trennen, da sterische Effekte auch die elektronischen Eigenschaften beeinflussen und umgekehrt.^[66]

Ein chirales Phosphan liegt vor, wenn drei unterschiedliche Substituenten an das Phosphoratom gebunden sind. Im Gegensatz zu Aminen ist die Inversionsbarriere beim Phosphan deutlich höher, so dass die Konfiguration bei Raumtemperatur im Allgemeinen stabil gegenüber Racemisierung ist. Chirale Phosphane sind wichtige Reagenzien, Hilfsmittel oder Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese und wichtige Bausteine in der Arzneimittelsynthese.^[70]

Neben den einfachen Phosphan-Liganden sind auch die bidentaten Vertreter zu erwähnen. Zahlreiche Anwendungen und katalytische Reaktionen nutzen bidentate Phosphane, da diese zum einen eine höhere Stabilität aufgrund des Chelateffekts aufweisen und zum anderen oftmals zu einer Verbesserung der Regio- und Stereoselektivität des katalytischen Systems führen können.^[64] Ein Vertreter ist DIPAMP, ein chiraler bidentater Bisphosphan-Ligand, der von KNOWLES *et al.*^[71] in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von Olefinen eingesetzt wurde und hohe Enantiomerenüberschüsse erzielte.^[72] Industrielle Anwendung fand der DIPAMP-Ligand bei der Synthese des pharmazeutischen Wirkstoffes *L*-DOPA.^[72,73]

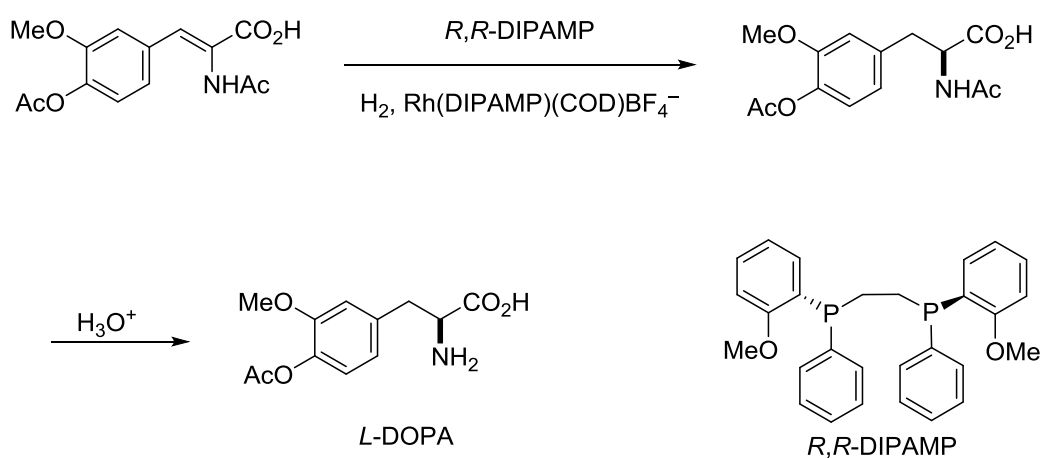


Abb. 10: Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung bei der Darstellung von *L*-DOPA.^[74]

Zusammengefasst lassen sich durch Variation der Substituenten folgende Eigenschaften eines Phosphan-Metallkomplexes steuern:

- Veränderung der Donor-/Akzeptoreigenschaften
- Sterischer Anspruch (klein oder groß)
- Chiralität
- Erzeugung von polydentaten Polyphosphanen (bis-, tris-, tetra-, etc.)

Die ersten übergangsvermittelten Synthesen, in denen Phosphane als Liganden eingesetzt wurden, wurden von REPPE *et al.*^[75] beschrieben. Sie fanden heraus, dass Triphenylphosphan-Nickelcarbonyl-Komplexe die Cyclisierung von Acetylenen und Triphenylphosphan-Nickelhalogenid-Komplexe die Cyclisierung von Vinylverbindungen zu Benzol bzw. Benzolderivate katalysieren.^[75]

Die industriell von DUPONT angewandte Hydrocyanierung von Butadien zur Darstellung von Adiponitril (Abb. 11) ist ein Beispiel für einen Prozess, bei dem die Auswirkungen unterschiedlicher Phosphan-Liganden intensiv untersucht worden sind. Die TOLMAN-Ligandenparameter θ und χ waren für die Entwicklung der Liganden von erheblicher Bedeutung.^[64,68]

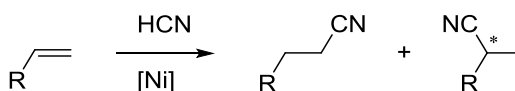


Abb. 11: Katalytische Hydrocyanierung von Butadien.^[64]

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich intensiv mit dem Mechanismus dieser Reaktion beschäftigt. Ein vereinfachter Katalysezyklus basierend auf den Arbeiten von MCKINNEY und ROE^[76] ist in Abb. 12 gezeigt. Dieser beginnt mit einem tetraedrischen Ni(0)-Komplex **A**. Im ersten Schritt erfolgt die Dissoziation eines Liganden, gefolgt von einer oxidativen Addition von HCN zu einem quadratisch-planaren Ni(II)-Komplex **B**. Nach Koordination eines Olefins wird intermediär ein trigonal-bipyramidaler π -Olefin-Komplex **C** gebildet. Nach anschließender Hydridwanderung entsteht ein quadratisch-planarer σ -Alkyl-Ni(II)-Komplex **D**. Reduktive Eliminierung setzt das Alkylnitril **E** frei und der Zyklus beginnt erneut. Eine konkurrierende Zersetzungsreaktion findet statt, wenn ein zweites Äquivalent HCN oxidativ an den quadratisch-planaren Ni(II)-Komplex **B** addiert. Dabei wird Wasserstoff-

gas unter Bildung einer inaktiven, quadratisch-planaren Biscyano-Nickel(II)-Spezies **F** freigesetzt, welche nicht leicht regeneriert werden kann.^[64]

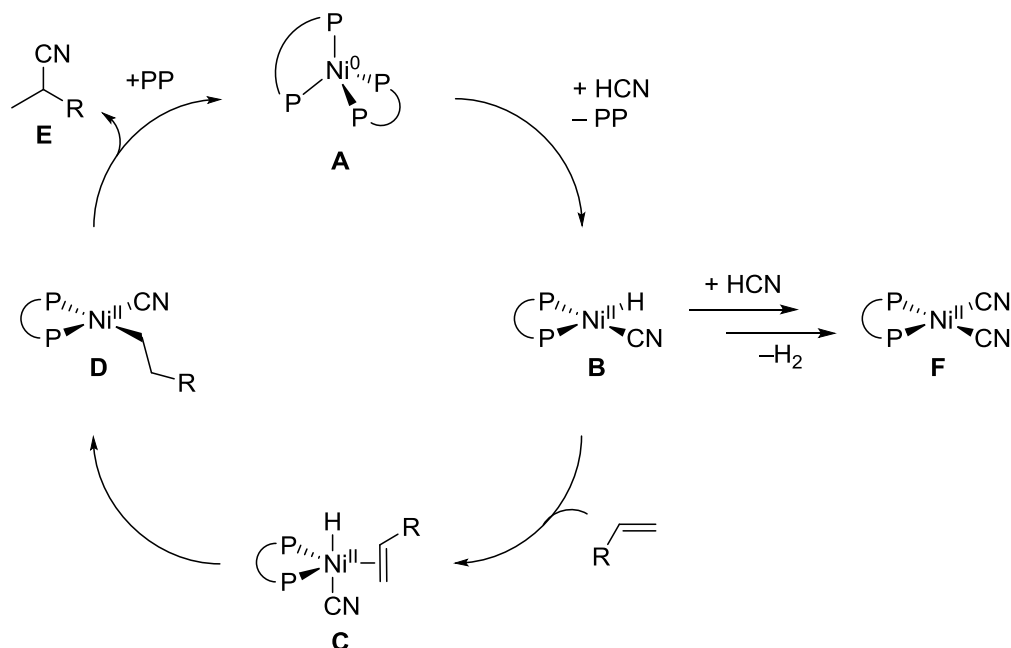


Abb. 12: Vereinfachter Mechanismus der Ni-katalysierten Hydrocyanierung.^[64]

Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass Phosphit-Liganden mit hohen χ -Werten in der Hydrocyanierung sehr effektiv sind und die Geschwindigkeit der Katalyse erhöhen.^[68,77] Der Einfluss des Bisswinkels, der den Winkel der zwischen der Liganden-Metall-Liganden-Bindung angibt,^[78] von Diphosphan-Liganden auf die Hydrocyanierung von Styrol wurde von KEIM *et al.* untersucht.^[79] Hohe Umsetzungen und Selektivitäten konnten durch Liganden mit einem Bisswinkel von 105-106° erreicht werden. Elektronenziehende Substituenten am Phosphoratom erhöhen darüber hinaus die Acidität der Liganden, was wiederum zu einer höheren Reaktivität führte.^[80]

Auch die Entdeckung des RhCl(PPh₃)₃-Katalysators von WILKINSON *et al.*,^[81] der die Hydrierung von Alkenen katalysiert, führte zu detaillierten Untersuchungen zu dem Einfluss verschiedener Phosphan-Liganden. Der Mechanismus der Alken-Hydrierung ist einer der am besten untersuchten, was zum tieferen Verständnis der elektronischen und sterischen Effekte der Liganden in den einzelnen Reaktionsschritten des Katalysezyklus führte. Zahlreiche weitere Phosphan-Liganden wurden entwickelt, darunter nicht nur monodentate, sondern auch bi- und polydentate Li-

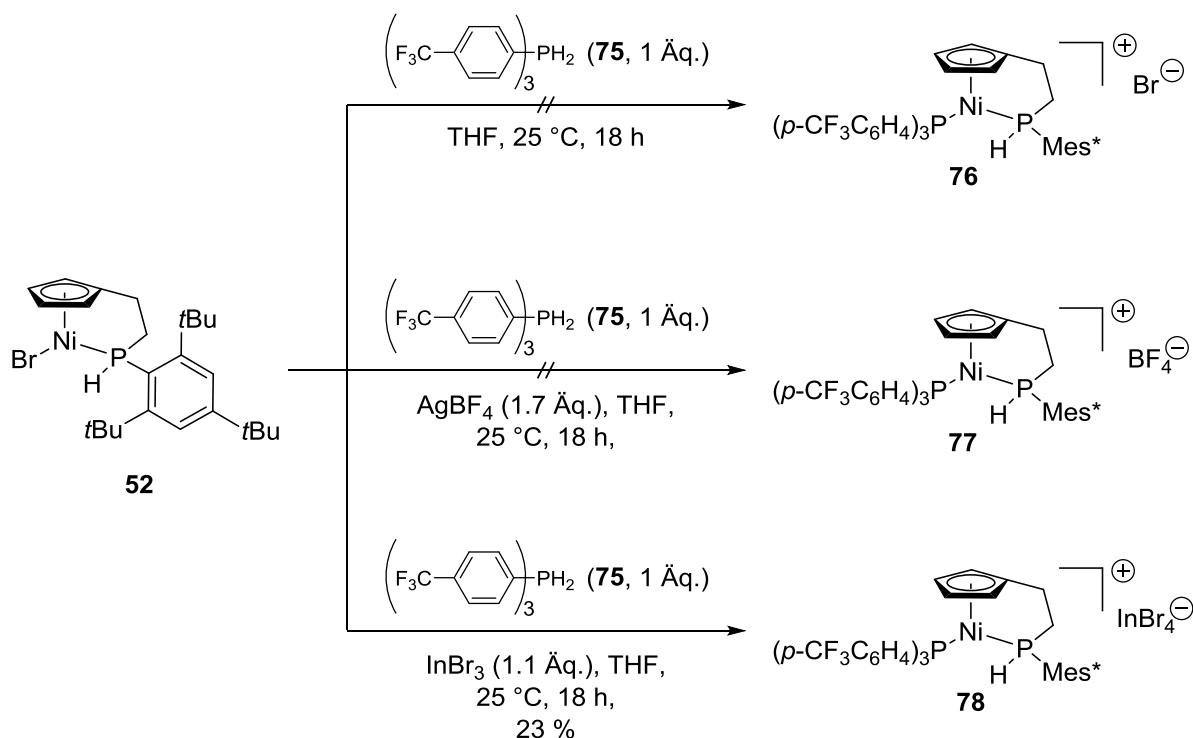
ganden, die in Übergangsmetallkomplexen in verschiedensten Reaktionen Anwendung finden.^[64,82]

2.2.1 Ligandenaustausch mit elektronenarmen Phosphan-Liganden

Komplex **52** sollte mit elektronenarmen Phosphan-Liganden umgesetzt werden, um die Acidität des sekundären Phosphan-Seitenarms zu erhöhen. Erste Versuche wurden mit Tris[(4-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**75**) durchgeführt. Bei 25 °C wurde **75** zu einer Lösung aus **52** in THF gegeben. Es kam jedoch zu keiner Reaktion und der erwartete Komplex **76** wurde nicht gebildet. Stattdessen konnte nur das Startmaterial reisoliert werden. Daraufhin wurde die Reaktion unter der Zugabe von Silbertetrafluoroborat wiederholt. Dieses sollte das Bromid-Ion abstrahieren und somit eine freie Koordinationsstelle für den Phosphan-Liganden **75** schaffen. Allerdings wurde nach der Reaktion nicht der Komplex **77** erhalten, sondern ein dunkel-brauner, schwer löslicher Feststoff, der durch spektroskopische Analysen wie NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie nicht charakterisiert werden konnte. Vermutlich ist eine Zersetzung des Reaktionsgemisches eingetreten.

Silber(I)salze wie Silbertetrafluoroborat sind gängige Reagenzien zur Abstraktion eines Halogenids in Metallkomplexen, um anschließend die freie Koordinationsstelle durch zwei-Elektronendonator-Liganden zu besetzen.^[83] Warum in der oben genannten Reaktion jedoch keine Komplexbildung beobachtet werden konnte, ist bisher nicht eindeutig geklärt. Möglicherweise sind andere, nicht erwartete Reaktionen eingetreten. So haben Silber(I)-Kationen nicht nur eine Halogenid-abstrahierende Wirkung, sondern auch eine oxidierende, die von der Wahl des Lösungsmittels abhängig ist. In schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Dichlormethan ist die Oxidationskraft der Silber(I)-Kationen erhöht.^[84] Eine Oxidation wäre im Komplex **52** bzw **77** nur am Phosphan-Liganden möglich. Des Weiteren sind Silber(I)-Kationen in der Lage, an Übergangsmetalle zu binden, wofür in der Literatur Beispiele zu finden sind.^[85] Die genaue Ursache für die Zersetzung des Reaktionsgemisches von **52** und **75** in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat ist jedoch bisher nicht geklärt.

Die Wahl fiel daraufhin auf ein silberfreies Reagenz. Indium(III)bromid ist eine milde Lewis-Säure, die mit einem Bromid-Ion den Tetrabromindat-Komplex InBr_4^- ergibt.^[86] Komplex **52** wurde in THF bei 25 °C mit 1 Äquivalent Indium(III)bromid versetzt und nach Zugabe des Phosphans **75** konnte nach kurzer Zeit ein Farbumschlag von violett zu braun beobachtet werden. Der entsprechende Komplex **78** konnte nach Aufarbeitung und Reinigung in 23 % Ausbeute erhalten werden.

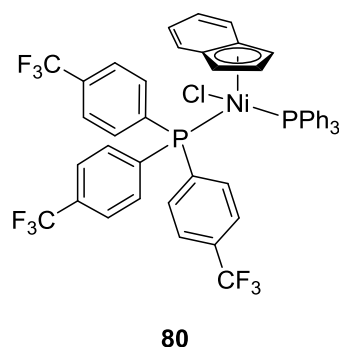
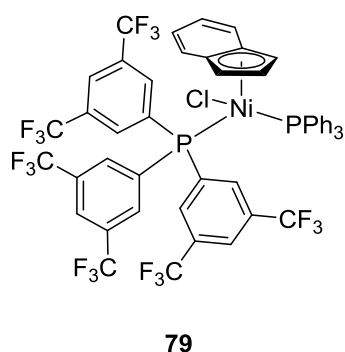


Verbindung **78** erwies sich im festen Zustand für mehrere Tage als luftstabil, im gelösten Zustand hingegen konnte nach mehreren Stunden eine langsame Zersetzung beobachtet werden. **78** konnte spektroskopisch sowie spektrometrisch vollständig charakterisiert werden. Die Masse des Kations ist im Massenspektrum als $[\text{M}^+]$ -Peak mit $m/z = 893.2598$ wiedergegeben. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1321 \text{ cm}^{-1}$ die typische Bande der CF_3 -Gruppen und ist gleichzeitig jedoch durch das Fehlen der typisch scharfen P-H Absorptionsbande im Bereich von $2440\text{-}2350 \text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) treten die Protonen der *ortho-tert*-Butylgruppen des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.33$ und 1.36 ppm als zwei Singulets in Resonanz, was auf das stereogene Phosphoratom zurückzuführen ist. Die *para-tert*-Butylgruppen sowie die CH_2 -Gruppen der

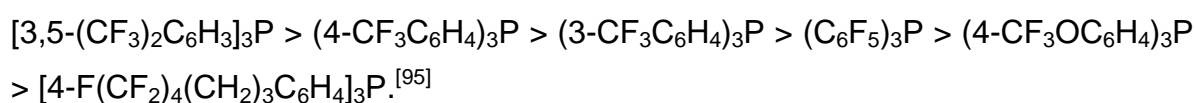
Seitenkette erfahren im Vergleich zum Ausgangskomplex **52** eine Tieffeldverschiebung. Die Protonen des Cyclopentadienylrings sind diastereotop und ergeben vier aufgelöste Signale (wie in Komplex **52**), was durch die Stereogenität des Phosphoratoms verursacht wird. Im Vergleich zu **52** erfahren zwei Protonensignale des Cyclopentadienylrings eine Tieffeldverschiebung, während die anderen zwei Signale eine Hochfeldverschiebung aufweisen. Das Signal des an das Phosphoratom gebundenen Protons ist ebenfalls zu höheren Frequenzen verschoben. Dieses Verhalten spiegelt sich auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) für einige Kohlenstoffsignale wider. Das Signal der direkt an das Phosphoratom gebundenen CH_2 -Gruppe ist im Vergleich zu **52** um etwa 4 ppm nach tieferem Feld verschoben. Des Weiteren ist das Spektrum durch C-F-Kopplungen über eine bzw. mehrere Bindungen gekennzeichnet. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) tritt das Phosphoratom des tertiären Phosphors bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 36.7$ ppm als Dublett mit einer P,P-Kopplungskonstante von $^2J_{\text{P,P}} = 29.8$ Hz in Resonanz und ist im Vergleich zum freien Liganden **75** (^{31}P -NMR d_8 -Toluol $\delta = -6.7$ ppm)^[87] um $\Delta\delta = 43.4$ ppm nach tieferem Feld verschoben. Das Signal des sekundären, chelatisierenden Phosphan-Liganden ist bei $\delta = -22.1$ ppm als Dublett mit der gleichen P,P-Kopplungskonstante von $^2J_{\text{P,P}} = 29.8$ Hz zu beobachten, was die Komplexbildung beider Liganden an das Nickelatom bestätigt.^[88] Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) ist dessen Signal in ein doppeltes Dublett mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 380.9$ Hz aufgespalten. Im Vergleich zu **52** ist dieses ^{31}P -Signal um $\Delta\delta = 16.4$ ppm hochfeldverschoben [^{31}P -NMR CDCl_3 (**52**) $\delta = -5.7$ ppm]. Die Komplexbildung des Liganden **75** scheint die Elektronendichte am sekundären Phosphan zu erhöhen, wodurch der Phosphorkern abgeschirmt wird, während die Elektronendichte in **75** bei Koordination zum Nickelzentrum abnimmt und der Kern folglich entschirmt wird.

Es sind nur wenige vergleichbare Komplexe in der Literatur zu finden. Zwei Beispiele sind die Indenyl-Komplexe **79** und **80** von BAUER *et al.*, die durch Reaktion von $[\text{Ru}(\text{Ind})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[89] mit entsprechenden trifluormethylsubstituierten Triarylphosphanen hergestellt wurden.^[90] Beim Vergleich der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten des Vorläuferkomplexes mit denen der Komplexe **79** und **80** fällt auf, dass der Einfluss der trifluormethylsubstituierten Triarylphosphanen auf den Triphenylphosphan-Liganden sehr klein ist. Eine Hochfeldverschiebung des Phosphorsignals wie

in Komplex **75** konnte den Spektren nicht entnommen werden.^[89,90] **79** und **80** besitzen im Gegensatz zum Ausgangskomplex ein höheres Oxidationspotential. Chlorid-Abstraktion in diesen Komplexen führt zu Verbindungen, die in der Ether-synthese aus Propargylalkoholen katalytische Aktivität aufweisen.^[90]



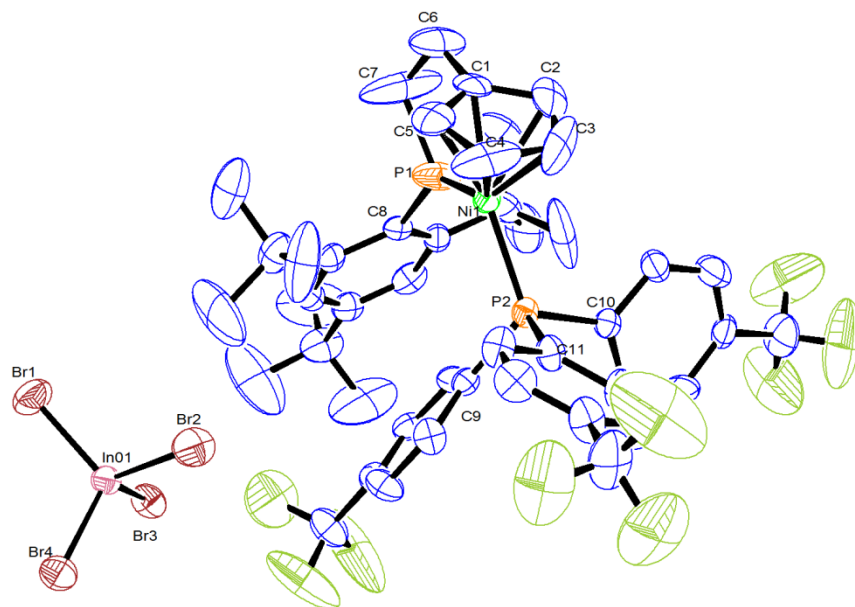
Übergangsmetallkomplexe mit fluorierten Phosphan-Liganden wie Tris[(4-trifluoromethyl)phenyl]phosphan (**75**) sind unter anderem in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen zu Darstellung von Aldehyden in superkritischem CO₂ (scCO₂) nützlich.^[91] Superkritische Fluide wie scCO₂ haben gegenüber gebräuchlichen Lösungsmitteln den Vorteil, dass der Katalysator nach erfolgter Katalyse besser von den Produkten und Reaktanden abgetrennt werden kann.^[92] Die Löslichkeit von Phosphan-Liganden im scCO₂ kann durch fluorierte Alkylgruppen erhöht werden.^[91] Nachdem LEITNER *et al.* über die katalytische Aktivität von perfluoralkylsubstituierten Arylphosphanen in Rhodium-Komplexen in scCO₂ berichteten,^[93] untersuchten ERKEY und PALO die katalytische Aktivität verschiedener fluorierter Phosphane in Rhodium-Komplexen. Dabei erwies sich der RhH(CO)[P(-4-CF₃Ph)₃]₃-Katalysator als äußerst effektiv bei der Hydroformylierung von 1-Octen.^[94] Die Position und das Ausmaß der Substitution durch Fluoralkyl- oder Fluoralkoxygruppen in den Phosphan-Liganden hat dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Rhodium-Katalysators. So zeigten ERKEY und PALO, dass die katalytische Aktivität von RhH(CO)L₃ für L in folgender Reihe abnimmt:



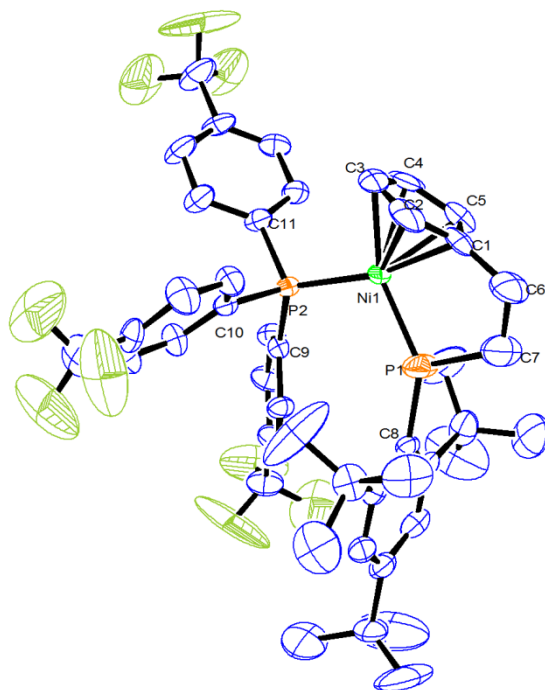
2.2.2 Kristallstrukturanalyse von Komplex **78**

Durch Kristallisation aus einem 3:2-Gemisch aus Dichlormethan und Pentan konnten für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **78** erhalten werden. Die Kristallstruktur ist in Abb. 13 gezeigt. **78** kristallisiert in der Raumgruppe C-1 $2/c_1$ (Nr. 15) im monoklinen Kristallsystem. Die Struktur weist im Bereich der Ethylenbrücke (C6 und C7) sowie am Phosphoratom P1 eine starke Fehlordnung auf, was auch in verwandten Cyclopentadienylcobalt-Komplexen beobachtet wurde.^[96] Zusätzlich liegt **78** als racemisches Gemisch vor, so dass für die Atome C6, C7 und P1 theoretisch zwei Positionen möglich sind. Die aufgelöste Struktur in Abb. 13 repräsentiert somit die gemittelten, möglichen Positionen dieser Atome. Der Cyclopentadienylring in **78** weist eine leichte Abweichung von einer planaren Struktur auf. Die Bindungslängen zwischen dem Nickelatom und den Kohlenstoffatomen C2-C5 liegen im Bereich von 210.3(10)-215.8(11) pm, während die Bindung zwischen dem Nickelatom und dem Kohlenstoffatom C1 mit 207.3(10) pm die kürzeste ist. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen im Cyclopentadienylring liegen im Bereich von 138(2)-144(2) pm, wobei die Bindungen zwischen C1-C5 und C3-C4 mit 143.1(14) bzw. 144(2) pm die längsten sind und die kürzeren Bindungen C1-C2 [140.4(15) pm], C2-C3 [138(2) pm] und C4-C5 [138.6(16) pm] dazwischen liegen. Die Bindungslänge vom Nickelatom zum Phosphoratom P1 beträgt 219.9(3) pm, während die vom Nickelatom zum Phosphoratom P2 des tertiären Phosphan-Liganden mit 217.9(3) pm ein wenig kürzer ist. Im Vergleich zu anderen Cyclopentadienylalkylnickel-Komplexen, die von BUTENSCHÖN *et al.* publiziert wurden,^[50,54] ist die Bindung zwischen dem Nickelatom und dem Phosphoratom der Phosphan-Seitenkette ca 5 pm länger, was vermutlich durch die Wechselwirkungen zwischen den sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten beider koordinierenden Phosphane verursacht wird. Das zeigt sich ebenfalls in dem Bindungswinkel der P1-Ni1-P2-Einheit, für den ein Wert von 110.12(10)° gemessen wird. Dieser ist im Vergleich zu den P1-Ru-P2-Bindungswinkeln in den Ruthenium-Komplexen **79** und **80** deutlich größer [**79**: P1-Ru-P2 = 95.59(3)°, **80**: P1-Ru-P2 = 99.585(19)°].^[90] Die Phosphoratome weichen nur leicht von einer tetradrischen Umgebung ab [C6-C7-P1 = 111.7(11)°, C7-P1-C8 = 113.6(5)°, Ni1-P1-C7 = 106.0(4)°, Ni1-P1-C8 = 106.0(4)°, Ni1-P2-C9 = 118.6(3)°, Ni1-P2-C10 = 112.7(3)°, Ni1-P2-C11 = 115.0(3)°, C9-P2-C10 = 102.3(4)°, C9-P2-

C11 = 102.5(4)°, C10-P2-C11 = 104.0(4)°], während das Tetrabromindat-Anion erwartungsgemäß eine annähernd tetraedrische Geometrie aufweist [Br1-In1-Br2 = 109.74(6)°, Br1-In1-Br3 = 108.89(5)°, Br1-In1-Br4 = 111.75(6)°, Br2-In1-Br3 = 106.59(6)°, Br2-In1-Br4 = 107.91(6)°, Br3-In1-Br4 = 111.82(5)°].



Ansicht A



Ansicht B

Abb. 13: ORTEP-Zeichnungen von **78** im Kristall aus den Perspektiven **A** und **B**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **78**.

Bindungslängen [pm]			
Ni1-C1	207.3(10)	P1-C7	180.5(13)
Ni1-C2	215.8(11)	C6-C7	142.1(18)
Ni1-C3	210.3(10)	C1-C6	150.3(15)
Ni1-C4	212.3(11)	C1-C2	140.4(15)
Ni1-C5	213.4(10)	C1-C5	143.1(14)
Ni1-P1	219.9(3)	C2-C3	138(2)
Ni1-P2	217.9(3)	C3-C4	144(2)
P1-C8	182.3(8)	C4-C5	138.6(16)

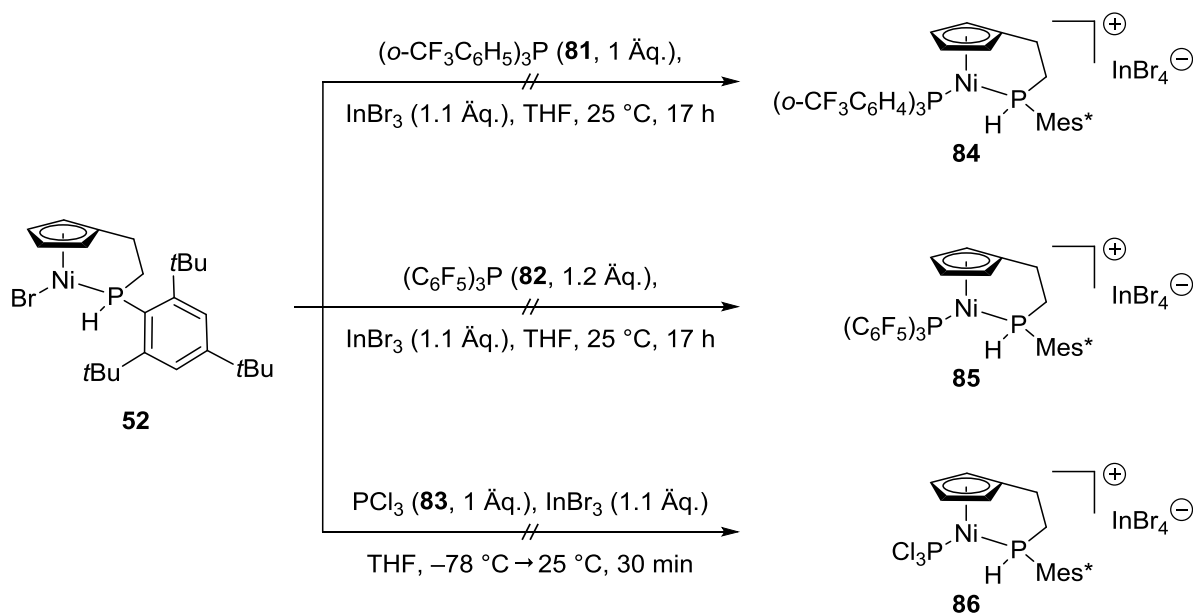
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **78**.

Bindungswinkel [°]			
P1-Ni1-P2	110.12(10)	C9-P2-C10	102.3(4)
C1-C6-C7	113.3(10)	C9-P2-C11	102.5(4)
C6-C7-P1	111.7(11)	C10-P2-C11	104.0(4)
C7-P1-C8	113.6(5)	Br1-In1-Br2	109.74(6)
Ni1-P1-C7	106.0(4)	Br1-In1-Br3	108.89(5)
Ni1-P1-C8	135.5(3)	Br1-In1-Br4	111.75(6)
Ni1-P2-C9	118.6(3)	Br2-In1-Br3	106.59(6)
Ni1-P2-C10	112.7(3)	Br2-In1-Br4	107.91(6)
Ni1-P2-C11	115.0(3)	Br3-In1-Br4	111.82(5)

2.2.3 Versuche zur Ligandenaustauschreaktion mit weiteren elektronenziehenden Phosphan-Liganden

Da der Ligand **75** in Gegenwart von Indium(III)bromid erfolgreich mit **52** umgesetzt werden konnte, wurden Versuche zu Substitutionsreaktionen mit den elektronenziehenden Phosphan-Liganden Tris[(2-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**81**), Tris(pentafluorphenyl)phosphan (**82**) sowie Phosphortrichlorid (**83**) durchgeführt. Es konnte jedoch in keinem der drei Fälle der entsprechende Phosphan-Komplex (**84-85**) erhalten werden. Mit **81** bzw. **82** konnte **52** nicht zur Reaktion gebracht werden.

Auch eine Erhöhung der Temperatur führte nicht zu Erfolg. Bei der Reaktion mit Phosphortrichlorid (**83**) wurde Zersetzung beobachtet.

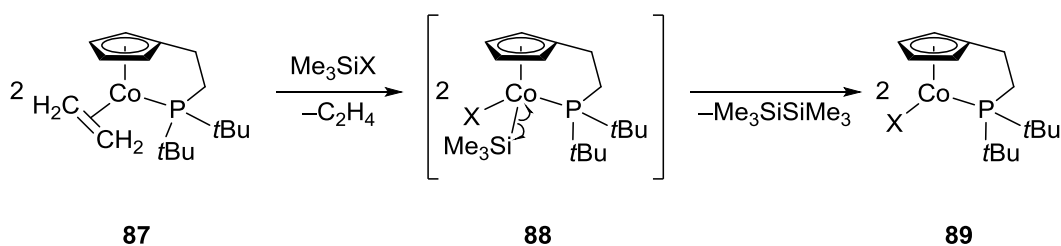


Vergleicht man den Kegelwinkel des *ortho*-substituierten Liganden **81** ($\theta = 221^\circ$)^[97] mit dem des *para*-substituierten Liganden **75** ($\theta = 145^\circ$)^[98] so stellt man fest, dass der Kegelwinkel von **81** um 72° größer ist. Durch die Trifluormethylgruppen in der *ortho*-Position erhöht sich der Raumanpruch des Liganden, was eine Koordination am Nickelatom erschweren dürfte. Tris(pentafluorophenyl)phosphan (**82**) ist ein Ligand mit stark elektronenziehenden Substituenten. Mit zunehmendem elektronenziehenden Charakter der Substituenten eines Phosphan-Liganden nimmt dessen σ -Donorfähigkeit ab.^[99,100] Des Weiteren erhöht sich durch den elektronischen und sterischen Einfluss der Fluoratome der TOLMAN-Kegelwinkel. Dieser nimmt in **82** einen Wert von $\theta = 184^\circ$ ^[99] ein und ist damit gegenüber dem des Liganden **75** ebenfalls größer, was ein Ausbleiben einer Komplexbildungsreaktion erklären würde. Phosphortrichlorid weist mit einem Kegelwinkel von $\theta = 124^\circ$ ^[99] einen vergleichsweise kleineren Wert auf. Dennoch konnte der Komplex **86** nicht gebildet werden. Stattdessen wurde ein schwer löslicher, brauner Feststoff erhalten. Massenspektrometrische Untersuchungen gaben keinen Hinweis auf das Vorliegen des erwarteten Produktes oder Eduktes. Die vergleichsweise hohe Reaktivität des Phosphortrichlorids ist vermutlich Grund für eine Zersetzung des Reaktionsgemisches.

Da der Fokus auf elektronenarme Phosphan-Liganden lag, wurde keine Liganden-substitution mit Triphenylphosphan durchgeführt. Die Reaktion mit Pseudohalogeniden als elektronenarme Liganden wurde als nächstes getestet.

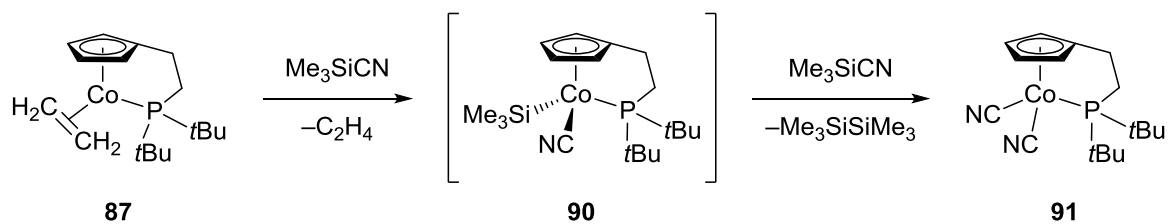
2.3 Pseudohalogenid-Komplexe

BUTENSCHÖN *et al.* publizierten 2003 die Cyclopentadienylcobalt-Komplexe **89**, die Pseudohalogenid-Liganden wie Azid, Isocyanat und Isothiocyanat enthalten. Durch Reaktion eines Trimethylsilylreagenzes mit dem Cobalt(I)-Komplex **87** waren die Cobalt(II)-Komplexe **89** zugänglich. Es wird angenommen, dass diese Reaktionen über das Intermediat **88** verlaufen, einen Cobalt(III)-Komplex, der durch oxidative Addition eines Trimethylsilylpseudohalogenids an **87** entsteht. Komplex **89** könnte durch anschließende homolytische Spaltung der Si-Co-Bindung entstehen.^[101]

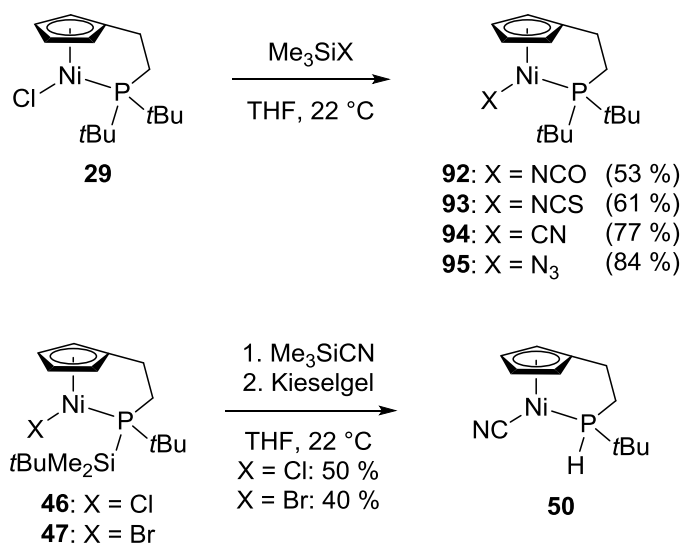


X = N₃, NCO, NCS

Die Reaktion von **87** Trimethylsilylcyano- führte hingegen nicht zu einem monomeren Cobalt(II)-Komplex, sondern zum Cobalt(III)-Komplex **91**, in dem zwei Cyano-Liganden an das Metallatom gebunden sind. Es wird vermutet, dass **87** zunächst durch eine oxidative Addition des Trimethylsilylcyano- in das Co(III)-Intermediat **90** überführt wird, welches ein weiteres Mal mit einem Molekül Trimethylsilylcyano- reagiert. Die Reaktion von **90** zu **91** verläuft möglicherweise über ein Co(V)-Intermediat verläuft, das aus einer zweiten oxidative Addition von Trimethylsilylcyano- unter Dekomplexierung des Phosphan-Seitenarms resultiert.^[101]



KOHSER und WERNER konnten zeigen, dass sich die Halogenid-Liganden in Cyclopentadienylnickel-Komplexen durch Pseudohalogenide mit Trimethylsilylverbindungen substituieren lassen. So konnten aus **29** die Verbindungen **92-95** erhalten werden. Auch in **46** bzw **47** konnte der Chloro- bzw. Bromoligand nach Reaktion mit Trimethylsilylcyanid durch einen Cyano-Liganden ersetzt werden. Allerdings wurde in diesen Fällen eine unerwartete Protodesilylierung nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel beobachtet. Der Komplex **50** wurde dabei in Ausbeuten von 50 bzw. 40 % erhalten.^[54,63]



2.3.1 Umsetzung von Komplex 52 mit Pseudohalogenidverbindungen

Die ³¹P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten, dass die Signale der Pseudohalogenid-Komplexe im Vergleich zu den eingesetzten Halogenid-Komplexen tieffeldverschoben sind,^[54,63] was ein Indiz dafür ist, dass die Elektronendichte am Phosphan-Liganden herabgesetzt wird. Daher sind Pseudohalogenide auch für eine Substitution des Bromids in Komplex **52** interessant, da sie eine Deprotonierung des sekundären Phosphans erleichtern könnten.

Basierend auf den vorherigen Ergebnissen wurde Komplex **52** mit Trimethylsilylcy-
 anid, -isocyanat, -azid sowie Natriumazid behandelt. Ein Ligandenaustausch konn-
 te allerdings nur bei der Reaktion mit Trimethylsilylcy-
 anid beobachtet werden. Der
 entsprechende Cyano-Komplex **96** konnte in einer Ausbeute von 37 % als grüner,
 amorpher Feststoff erhalten werden. Komplex **52** konnte jedoch nicht mit Trimethyl-
 silylisocyanat und -azid, sowie mit Natriumazid zu den Komplexen **97** und **98** zur
 Reaktion gebracht werden. Auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ver-
 bunden mit einer Verlängerung der Reaktionszeit führte nicht zum Erfolg. In diesen
 Fällen konnte nur Startmaterial zurückgewonnen werden.

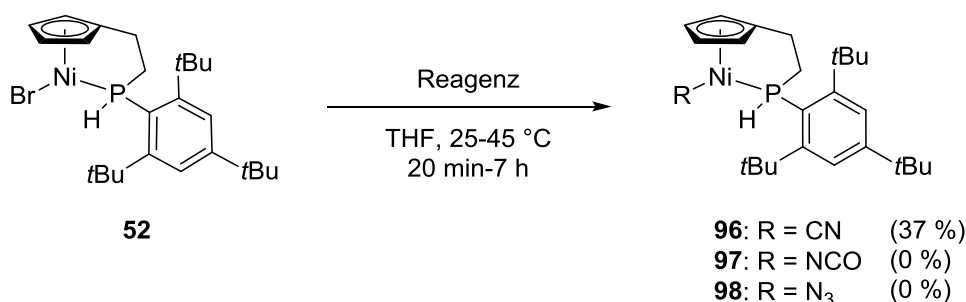


Tabelle 5: Reaktionsbedingungen und Ausbeute der Reaktion von **52** mit Pseudohalogenid-
 reagenzien.

Reagenz	Äq.	Produkt	Reaktionszeit u. - temperatur	Ausbeute [%]
Me ₃ SiCN	1.2	96	20 min	37 %
Me ₃ SiNCO	2	97	7 h, 45 °C	Startmaterial
Me ₃ SiN ₃	2	98	6 h, 45 °C	Startmaterial
NaN ₃	2.8	98	7 h, 45 °C	Startmaterial

Komplex **96** konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Als Fest-
 stoff erwies dieser sich für mehrere Stunden unter Luftsauerstoff als stabil. Im IR-
 Spektrum absorbiert die charakteristische CN-Gruppe bei $\tilde{\nu} = 2160 \text{ cm}^{-1}$ und im
 Vergleich zu den verwandten Cyano-Komplexen **94** und **50** ($\tilde{\nu}_{\text{CN}} = 2107 \text{ cm}^{-1}$) bei
 höheren Wellenzahlen. Das Massenspektrum zeigt den [M+H⁺]-Peak mit $m/z = 454$
 sowie den [M+Na⁺]-Peak mit $m/z = 476$, was ebenfalls das Vorliegen des Cyano-

Komplexes **96** widerspiegelt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) erfahren die Protonen des Phosphan-Seitenarms im Vergleich zu denen des Komplexes **52** eine Tieffeldverschiebung, was auf den elektronenziehenden Effekt des Cyano-Liganden zurückzuführen ist. Die diastereotopen Protonen der dem Phosphoratom benachbarten CH_2 -Gruppe treten bei einer chemischen Verschiebung im Bereich $\delta = 2.31\text{-}2.44$ ppm und $\delta = 2.69\text{-}2.82$ ppm als Multipletts in Resonanz. Die Signale der dem Cyclopentadienylring benachbarten CH_2 -Gruppe erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.80\text{-}1.99$ als zwei Multipletts. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) macht sich eine Tieffeldverschiebung für das quarternäre Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylliganden bemerkbar. Für die vier Cyclopentadienyl-CH-Kohlenstoffatome ergeben sich aufgrund des stereogenen Phosphoratoms ebenfalls vier einzeln aufgelöste Signale. Das Signal des Isocyanid-Kohlenstoffatoms konnte aufgrund des Quadrupolmoments des benachbarten ^{14}N -Kerns nicht detektiert werden. Das Phosphorsignal im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) tritt als doppeltes Dublett bei $\delta = 0.98$ ppm mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 355.0$ Hz auf und ist im Vergleich zum Signal des Startmaterials **52** ($\delta_{\text{P}} = -5.7$ ppm) ebenfalls nach tieferem Feld verschoben. Die große Kopplungskonstante von 355.0 Hz zeigt das Vorhandensein eines sekundären, komplexierten Phosphans.^[88]

2.4 Isocyanid-Komplexe

Isocyanide (Isonitrile) sind Verbindungen der allgemeinen Formel RNC . Sie sind isoelektronisch zum Kohlenstoffmonoxid, weisen aber auch deutliche Unterschiede auf. Im Gegensatz zu CO besitzen sie ein größeres Dipolmoment (CO: 0.12 Debye, PhNC : 3.44 Debye).^[102] Des Weiteren können sie Carbonyl-Liganden aus der Übergangsmetall-Bindung verdrängen und zeigen eine geringere Bereitschaft, in Komplexen als Brückenliganden zu fungieren. Ihnen werden im Vergleich zu CO stärkere σ -Donor- und schwächere π -Akzeptoreigenschaften zugeschrieben, wobei, je nach Substituent R, auch beide Beiträge wirken können. Sie sind daher in der Lage, Metalle sowohl in hohen als auch in niedrigen Oxidationsstufen zu stabilisieren. So sind zum Beispiel kationische Isocyanid-Komplexe bekannt, für die es keine Carbonyl-Analoga gibt, wie beispielsweise $[\text{V}(\text{CN})_6\text{-tBu}]^{2+}$ von LIPPARD *et*

al.^[103] oder $[\text{Ta}(\text{CNXyl})_7]^+$ von ELLIS *et al.*^[104] Innerhalb der „spektrochemischen Reihe“ sind Isocyanide bei Liganden, die starke Ligandenfelder erzeugen (wie CO und Cyanide), einzuordnen (Abb. 14).^[86]

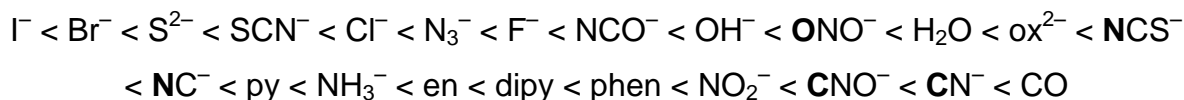


Abb. 14: „Spektrochemische Reihe“ der Liganden, geordnet nach zunehmender Ligandenfeldaufspaltung.^[86]

Isocyanid-Metallkomplexe können durch die Grenzformeln **A**, **B** und **C** beschrieben werden (Abb. 15).^[2,105]

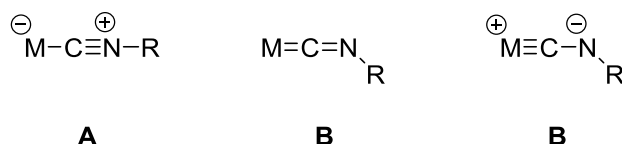


Abb. 15: Mesomere Grenzformeln für Isocyanid-Metallkomplexe.

Isocyanide sind aufgrund der *sp*-Hybridisierung des Stickstoffatoms üblicherweise linear, in Metallkomplexen kann der CNR-Winkel jedoch von der Linearität abweichen und kleiner als 180° sein. So können Winkel von 130-140° gemessen werden, wenn vom Metall aus eine starke π -Rückbindung in die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung vorhanden ist.^[105] Eine starke π -Rückbindung macht sich im IR-Spektrum durch eine Erniedrigung der Wellenzahl für die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung bemerkbar, was eine kürzere M-C-Bindung und eine längere $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindung zur Folge hat.^[2]

Das erste Isocyanid war das Allylisocyanid, welches 1859 von LIEKE dargestellt wurde.^[106] Wenige Jahre später berichteten auch HOFMANN, nach der Umsetzung von primären Aminen mit Chloroform und Kaliumhydroxid, sowie GAUTIER, nach der Reaktion von Silbercyanid mit Alkyljodiden, über Isocyanid-Verbindungen.^[107] Jedoch blieb die Chemie dieser Stoffklasse zunächst für lange Zeit unerforscht. Erst PASSERINI^[108] beschäftigte sich 1921 näher mit dieser besonderen Verbindungsklasse und entwickelte Reaktionen zwischen Isocyaniden, Carbonsäuren und Carbonyl-Derivaten zur Darstellung von α -Acyloxamiden. Später wurde diese sogenannte „Drei-Komponenten-Reaktion“ von UGI^[109] durch Zugabe eines Amins zu einer „Vier-Komponenten-Reaktion“ weiterentwickelt (Abb. 16). Diese sowie andere

Isocyanid-basierte Multikomponenten-Reaktionen zeichnen sich durch ihre Effizienz und Ökonomie gegen Mehrstufensynthesen aus. Die vielfältigen Substitutionsmöglichkeiten bieten die Möglichkeit der Synthese zahlreicher weiterer Verbindungen, wie beispielsweise Heterocyclen, was für die organische und medizinische Chemie sowie Polymerchemie von Bedeutung ist.^[110]

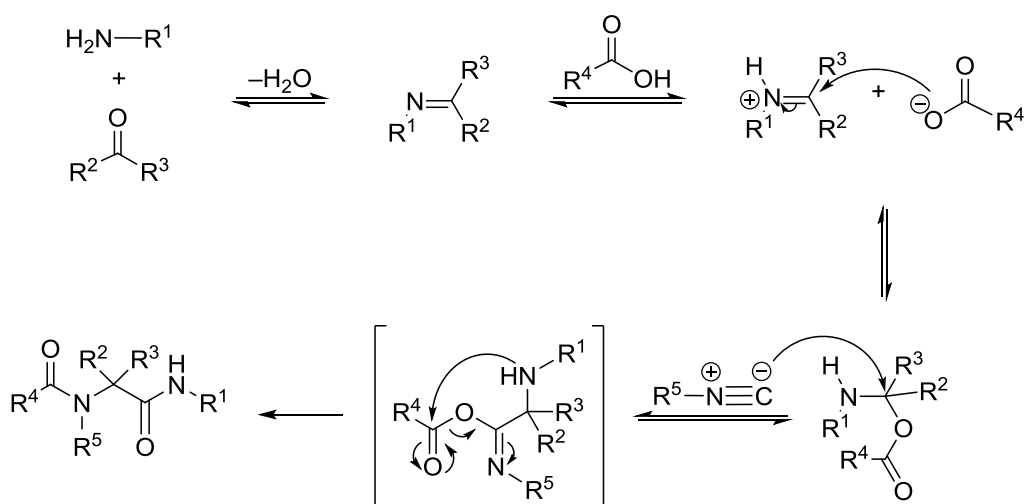
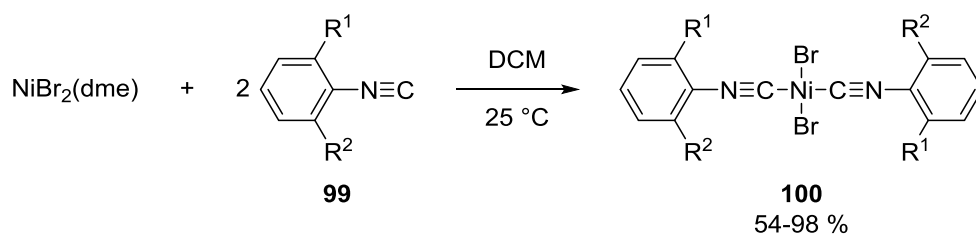


Abb. 16: Mechanismus der Ugi-4-Komponenten-Reaktion.^[111]

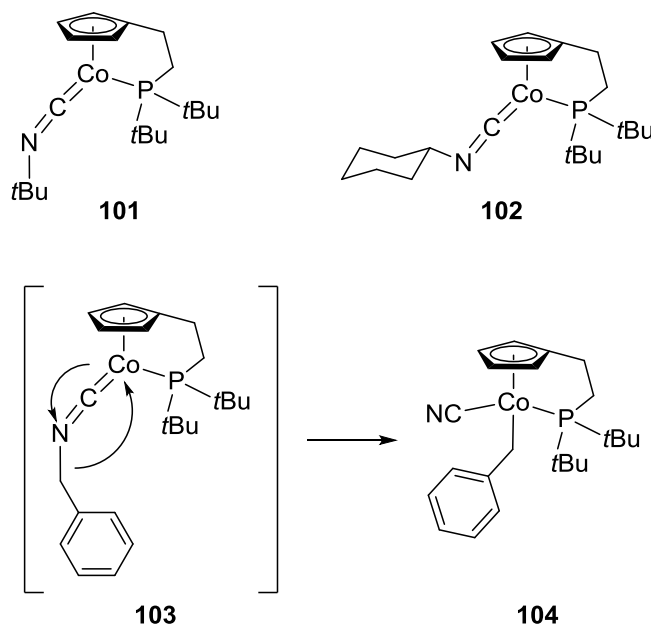
Wegen der herausragenden koordinierenden Eigenschaften wurde eine beeindruckende Anzahl an Isocyanid-Metallkomplexen entwickelt. Den ersten und wesentlichen Beitrag dazu lieferte MALATESTA mit seinem Review im Jahre 1959.^[112] Viele weitere Übersichtsartikel folgten und zahlreiche weitere Komplexe wurden bis heute dargestellt.^[113,114]

Da sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften in Isocyaniden durch Substituenten R verändern lassen, können sie als Katalysatoren in der Metallorganischen Chemie von Interesse sein. NAGASHIMA *et al.* untersuchten die katalytische Aktivität von Nickelisocyanid-Komplexen in der Ethen-Polymerisation in Gegenwart von Methylaluminoxan (MAO).^[115] Sie synthetisierten diverse Nickel(II)-Komplexe mit 2- und/oder 6-substituierten Arylisocyanid-Liganden (**100**), die, je nach Substitutionsmuster, Polyethylen mit unterschiedlichen Molekulargewichten hervorbrachten.

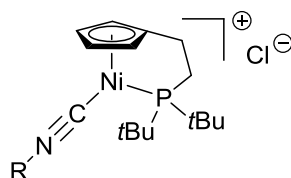


$\text{R}^1 = i\text{Pr}, \text{Ph}, 4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4, 2\text{-MeC}_6\text{H}_4, 2,6\text{-MeC}_6\text{H}_4; \text{R}^2 = \text{H}$
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Ph}, 4\text{-}t\text{BuC}_6\text{H}_4, 2,6\text{-MeC}_6\text{H}_4$

KAKOSCHKE stellte die Cyclopentadienylcobaltisocyanid-Komplexe **101**, **102** und **104** durch Austausch eines Ethen-Liganden mit *tert*-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid und Benzylisocyanid dar. Dabei ist zu erwähnen, dass der Komplex **104** das Produkt einer Isomerisierungsreaktion von **103** ist. Vermutlich fand ein C-N-Bindungsbruch mit anschließender Benzylumlagerung statt.^[116] WERNER *et al.* machten im Cobalt-Komplex $[\text{CpCo}(\text{CNCH}_2\text{Ph})(\text{PMe}_3)]$ eine ähnliche Beobachtung. Bereits bei Raumtemperatur isomerisiert der Cobalt(I)-Komplex zum Cobalt(III)-Komplex $[\text{CpCo}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{CN})(\text{PMe}_3)]$.^[117]



KOHSER stellte später die Cyclopentadienylnickelisocyanid-Komplexe **105-107** in guten Ausbeuten dar. Die NMR-spektroskopischen Analysen zeigten, dass die Isocyanid-Liganden die Elektronendichte am Phosphoratom verringern, was sich durch eine Tieffeldverschiebung des Resonanzsignals der Phosphoratome in den ^{31}P -NMR-Spektren bemerkbar machte.^[63]



105: R = *t*Bu

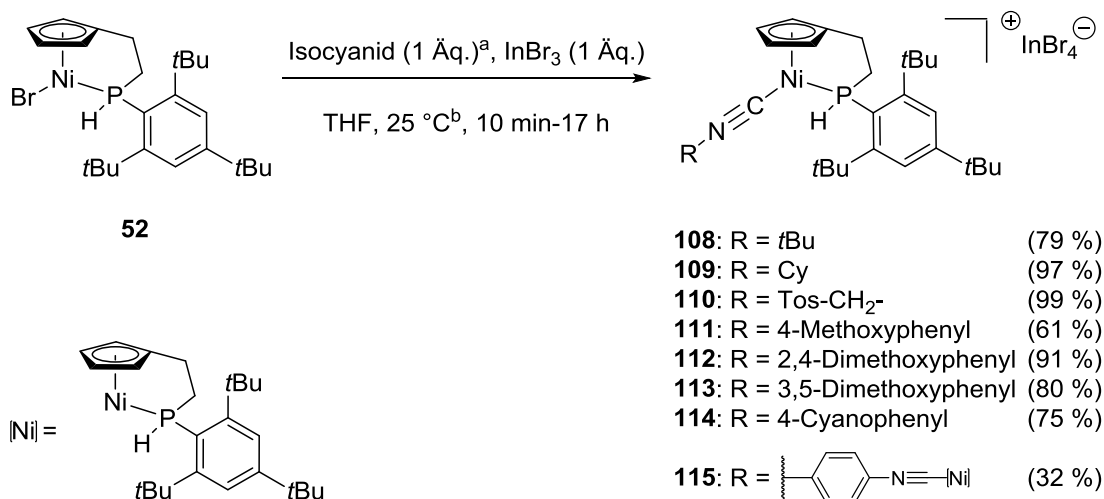
106: R = Cy

107: R = Tos-CH₂-

2.4.1 Umsetzung von Komplex **52** mit Isocyaniden

Da die Ligandenaustauschreaktionen im oben genannten System gut verliefen und eine Verringerung der Elektronendichte eine Deprotonierung am sekundären Phosphan erleichtern könnte, wurde der Bromo-Komplex **52** ebenfalls mit diversen aliphatischen und aromatischen Isocyaniden zur Reaktion gebracht.

Dazu wurde der Komplex **52** mit 1 Äquivalent Indium(III)bromid in THF gelöst und anschließend 1 Äquivalent des jeweiligen Isocyanids zugegeben. Die Reaktion mit *tert*-Butyl- und Cyclohexylisocyanid sowie 0.5 Äquivalenten 1,4-Diisocyanophenylisocyanid wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Nach Zugabe aller Reagenzien wurde die Reaktionsmischung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und danach aufgearbeitet. Die Komplexe **108**, **109** und **115** wurden dabei in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (32-97 %) erhalten. Die Umsetzungen mit 1 Äquivalent Tosylmethyl-, 4-Methoxyphenyl-, 2,4-Dimethoxyphenyl-, 3,5-Dimethoxyphenyl- und 4-Cyanophenylisocyanid erfolgten bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die entsprechenden Komplexe **110-114** in Ausbeuten von 61-99 % isoliert werden konnten.



^a 0.5 Äq. bei Verwendung von 1,4-Diisocyanobenzol

^b bei Verwendung von *t*BuNC, CyNC und 1,4-Diisocyanobenzol: -78 °C

Die Reaktionen von **52** mit *tert*-Butyl- und Cyclohexylisocyanid sowie mit den methoxysubstituierten aromatischen Isocyaniden verliefen auch ohne Zugabe von Indium(III)bromid, zersetzten sich allerdings schon während der Aufarbeitung. 4-Cyanophenylisocyanid konnte in Abwesenheit von Indium(III)bromid gar nicht erst mit **52** zur Reaktion gebracht werden, so dass bei diesen Reaktionen die Verwendung der Lewis-Säure von wichtiger Bedeutung zu sein scheint.

Die Komplexe **108-115** konnten spektroskopisch sowie spektrometrisch charakterisiert werden. Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Eine Isomerisierungsreaktion, wie im Cyclopentadienylcobalt-Komplex **104** beobachtet, konnte im Nickel-Komplex **110** nicht festgestellt werden. Da das Nickelatom in der Oxidationsstufe +2 vorliegt, müsste bei einer ähnlichen Reaktionsweise ein Nickel(IV)-Komplex gebildet werden. In hohen Oxidationsstufen sind Nickel-Komplexe deutlich reaktiver, weshalb im Vergleich zu Nickel(0)- oder Nickel(II)-Komplexen stabile Nickel(IV)-Komplexe seltener zu finden sind.^[118] Des Weiteren könnte der sterisch überfrachtete Phosphan-Seitenarm eine solche Isomerisierungsreaktion behindern.

Tabelle 6: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten Isocyanid-Komplexe (^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren in CDCl_3 gemessen).

Komplex	^{13}C -NMR		^{31}P -NMR	IR Komplex	IR freier Ligand
	δ [ppm]		δ [ppm]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
	Cp-C _{quart} ($^2J_{\text{P,C}}$ [Hz])	Ni-C \equiv N ($^2J_{\text{P,C}}$ [Hz])		N \equiv C	N \equiv C
108	117.1 (d, 10.8)	133.8 (q, 19.4)	1.8	2187	2136 ^[119]
109	116.9 (d, 11.6)	134.6 (q, 19.4)	3.2	2193	2144 ^[120]
110	118.6 (d, 10.9)	147.8 (d, 17.7)	3.7	2180	2140 ^[121]
111	118.0 (s)	143.0 (br. s)	3.8	2166	2125 ^[122]
112	117.6 (11.0)	145.5 (d, 19.0)	4.5	2168	2127 ^[123]
113	118.7 (11.3)	144.9 (d, 18.8)	3.3	2164	2136 ^[124]
114	119.7 (11.4)	150.8 (d, 18.4)	3.7	2160	2135 ^[125]
115	118.8 (11.2)	149.1 (br. d, 18.6)	3.3	2145	2131 ^[122]

Die Massenspektren der Verbindungen **108-114** sowie **115** sind durch den jeweiligen $[\text{M}^+]$ -Peak bzw. $[\text{M}^{2+}]$ -Peak mit entsprechendem Masse-/Ladungsverhältnis m/z gekennzeichnet.

In den IR-Spektren der Komplexe **108-115** absorbieren die N \equiv C-Schwingungen zwischen $\tilde{\nu} = 2145\text{-}2193\text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 6) und sind damit im Vergleich zu den freien Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Der Unterschied in den

Frequenzen liegt zwischen 14 und 51 cm^{-1} . Die größte Differenz besteht bei den aliphatischen Isocyanid-Komplexen **108** und **109** mit $\Delta \tilde{\nu} = 51$ bzw. 49 cm^{-1} , während diese bei den arylsubstituierten Isocyanid-Komplexen **110-115** mit $\Delta \tilde{\nu} \sim 14\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ deutlich kleiner ist. Darüber hinaus kann durch die IR-Messung nachgewiesen werden, dass die Cyanogruppe in Verbindung **114** nicht an der Komplexierung beteiligt ist, da sich die Absorptionsbande der Cyanogruppe nach Koordination des Liganden nicht verändert hat. Die Aryl-O- sowie die O-CH₃-Schwingungen der Komplexe **111-113** absorbieren bei $\tilde{\nu} = 1205\text{-}1254 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1060\text{-}1024 \text{ cm}^{-1}$.

Die Verschiebung der N≡C-Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen deutet auf eine starke σ -Donor-Bindung und eine Erhöhung der NC-Bindungsordnung hin. Eine $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindung von einem Übergangsmetall zum Isocyanid würde normalerweise in einer Verringerung der Wellenzahl und folglich der NC-Bindungsordnung resultieren.^[105] Da dies in den hier dargestellten Komplexen nicht der Fall ist, verhalten sich die Isocyanide in den Verbindungen **108-115** als starke σ -Donorliganden.

Die Metall-Ligand- σ -Bindung resultiert aus der Übertragung der Elektronendichte vom besetzten σ -Orbital des Isocyanid-Liganden in die leeren d -Orbitale des Metallatoms. Enthält das Metallatom besetzte d -Orbitale, kann eine π -Rückbindung durch Überlappung mit den antibindenden π^* -Orbitalen des Isocyanid-Liganden ausgebildet werden.^[126] Die IR-Absorptionsbande der NC-Schwingung wird bei überwiegendem σ -Bindungsanteil im Isocyanid-Metallkomplex zu höheren Wellenzahlen verschoben, da durch die dative Bindung die Elektronendichte am Isocyanid-Kohlenstoff reduziert und gleichzeitig die π -Elektronendichte vom Stickstoffatom zum Kohlenstoffatom verschoben wird. Daraus resultiert eine NC-Bindungskürzung und folglich eine Erhöhung der Bindungsordnung.^[126,127]

Steigt der Besetzungsanteil im antibindenden π^* -Orbital des Liganden, so nimmt die Bindungsordnung der NC-Bindung und die Kraftkonstante ab, so dass die NC-Absorptionsbande im IR-Spektrum bei niedrigeren Wellenzahlen zu finden ist. Die NC-Bindung wird länger, während die Bindungslänge zwischen dem Metallatom und dem Isocyanid-Kohlenstoffatom kürzer wird. Des Weiteren kann in solchen Fällen eine starke Abweichung von einer linearen Geometrie im Isocyanid-Liganden beobachtet werden.^[105,126,127]

Tritt also nach Komplexierung an ein Metallatom die NC-Schwingung im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen auf als vor der Koordination, so ist der Beitrag der π -Rückbindung sehr gering,^[105,126] wie es in den Verbindungen **108-115** der Fall zu sein scheint. Von den eingesetzten Liganden zeigen das *tert*-Butyl- und das Cyclohexylisocyanid die größte Verschiebung nach Komplexierung an das Nickelatom, was bedeutet, dass sie über stärkere σ -Donoreigenschaften verfügen. Diese Ergebnisse stehen mit der Aussage, dass Arylisocyanide im Allgemeinen bessere π -Akzeptoren sind als aliphatische Isocyanide, in Einklang, da der aromatische Ring Ladung besser delokalisieren kann.^[128]

Die Donor-Akzeptor-Eigenschaften von Isocyaniden sind zusätzlich abhängig von der Oxidationsstufe des Metallatoms sowie von der Art der restlichen an das Metallatom gebundenen Liganden. Metallatome in niedrigen Oxidationsstufen bilden gegenüber Metallatomen in hohen Oxidationsstufen bevorzugt π -Rückbindungen zum Isocyanid-Liganden aus, um die Elektronendichte am Metallzentrum zu verringern. Bei Koordination an ein Metall in niedriger Oxidationsstufe verhalten sich Isocyanide also als gute π -Akzeptoren.^[2,105,114,126] Hoch geladene Metall-Ionen bilden dagegen eher Komplexe mit kleinem π -Rückbindungsanteil aus. In Isocyanid-Metallkomplexen der Gruppen 11 und 12 ist beispielsweise nur eine σ -Bindung vorhanden.^[126]

In Arylisocyaniden wird die π -Akzeptorfähigkeit zusätzlich durch Art und Position der Substituenten am Phenylring beeinflusst. JOHNSTON und COOPER^[129] führten Berechnungen zu den Grenzorbitalen an *ortho*- und *para*-substituierten Arylisocyaniden durch, mit den Substituenten R = H, CH₃, NO₂, F, Cl, CF₃ und OCH₃. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass Substituenten in der *ortho*-Position zu besseren σ -Donoreigenschaften führen als Substituenten in der *para*-Position (mit Ausnahme der Methylgruppe), da das σ -Donor-Orbital der *ortho*-substituierten Arylisocyanid-Gruppe energetisch höher liegt als in entsprechenden *para*-substituierten Arylisocyaniden. Gleichzeitig verhalten sich die *ortho*-substituierten Arylisocyanide als schwächere π -Akzeptoren (mit Ausnahme der methyl- und fluor-substituierten Isocyanide), da die antibindenden π_y^* -Akzeptororbitale ebenfalls energetisch höher liegen als in den *para*-substituierten Isocyaniden. Des Weiteren stellte sich durch Berechnungen heraus, dass die Nitrogruppe in der in der *para*-Position die NC-Bindung verkürzt, da eine starke Ladungsdelokalisation zwischen

der *p*-Nitrogruppe und dem π -System des Isocyanids vorhanden ist. Im Gegensatz dazu konkurriert die Konjugation des π -Systems mit den sterischen Wechselwirkungen im *ortho*-substituierten Nitrophenylisocyanid. Weiterhin werden durch elektronenziehende Gruppen die π -Akzeptoreigenschaften erhöht, da diese Gruppen die Elektronendichte in dem σ -Bindungsanteil der Isocyanid-Gruppe reduzieren, wodurch die Energie des σ -Donororbitals und somit die σ -Donorfähigkeit des Liganden herabgesetzt wird. Demzufolge steigen die π -Akzeptoreigenschaften eines Arylisocyanids in folgender Reihenfolge: *o*-, *p*-Methoxyphenylisocyanid, *o*-, *p*-Methylphenylisocyanid, *o*-, *p*-Phenylisocyanid, *o*-, *p*-Fluorphenylisocyanid, *o*-, *p*-Trifluormethylphenylisocyanid, *o*-, *p*-Chlorphenylisocyanid, *o*-, *p*-Nitrophenylisocyanid.^[129]

Das spiegelt sich auch in den Komplexen **111-115** wider: Während die Methoxygruppen eine größere Verschiebung in den Schwingungsfrequenzen für die NC-Bindung aufweisen, ist diese beim *p*-Cyano-substituierten Isocyanid (**114**) geringer. Die Methoxygruppen in der *meta*-Position verursachen scheinbar ebenfalls eine Verbesserung der π -Akzeptoreigenschaften des Liganden. Die Komplexe **111** und **112** sind schwer miteinander zu vergleichen, da letzterer sowohl in der *ortho*- als auch in der *para*-Position substituiert ist. In beiden Komplexen ist eine Erhöhung der Wellenzahl um 41 cm^{-1} zu finden. Die schlechteste σ -Donor- und bessere π -Akzeptoreigenschaft besitzt der dinucleare Komplex **115**.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch in den Isocyanid-Nickel-Komplexen **105-107** gefunden: Die NC-Absorptionsbande in den IR-Spektren ist bei allen Komplexen zu höheren Wellenzahlen verschoben und nimmt ähnliche Werte wie in **108-110** an.^[63] Im *tert*-Butylisocyanid-Cobalt-Komplex **101** ist die NC-Absorptionsbande im Vergleich zum freien Liganden nur um etwa 16 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (**105** und **108**: $\Delta\tilde{\nu} = 47\text{-}51\text{ cm}^{-1}$), während im Cyclohexylisocyanid-Cobalt-Komplex **102** die NC-Absorptionsbande sogar bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden wurde ($\Delta\tilde{\nu} = -10\text{ cm}^{-1}$).^[116] Diese Werte zeigen, dass die π -Akzeptorfähigkeit der Isocyanide in Cobalt-Komplexen größer ist.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3) erfahren die Protonen des Cyclopentadienylphosphannickel-Fragments im Vergleich denen des eingesetzten Bromo-

Komplexes **52** eine Tieffeldverschiebung, was den elektronenziehenden Charakter der Isocyanid-Liganden deutlich macht. In den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3) macht sich diese Eigenschaft in der Veränderung des Signals des jeweiligen quartären Kohlenstoffatoms des Cyclopentadienylringes bemerkbar. Dieses ist im Vergleich zum Ausgangskomplex **52** um 17.3-20.1 ppm nach tieferem Feld verschoben und spaltet zusätzlich in ein Dublett mit einer P,C-Kopplung von $^2J_{\text{P,C}} = 10.8\text{-}11.4$ Hz auf (außer bei Verbindung **111**). Die restlichen Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome erfahren nur kleine Änderungen (etwa ca. 1-2 ppm Differenz) in der chemischen Verschiebung sowohl zu kleineren als auch höheren Frequenzen. Des Weiteren sind auch hier aufgrund des stereogenen Phosphoratoms vier einzeln aufgelöste Signale für die Cyclopentadienyl-CH-Kohlenstoffatome zu beobachten. Das direkt an das Phosphoratom gebundene Kohlenstoffatom der Seitenkette weist ebenfalls eine Tieffeldverschiebung um ca. 4 ppm auf. Die Isocyanid-Kohlenstoffatome treten im Bereich von $\delta = 133.8\text{-}150.8$ ppm in Resonanz. Dabei sind die Signale der aliphatisch-substituierten Isocyanid-Komplexe **108** und **109** im Gegensatz zu den arylsubstituierten Isocyanid-Komplexen **110-115** nach höherem Feld verschoben. Die größte chemische Verschiebung ist bei Komplex **114** zu beobachten, was aufgrund des elektronenziehenden Charakters der Cyanogruppe in der *para*-Position zu erwarten ist. Für die Signale des Isocyanid-Kohlenstoffatoms ist in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **108** und **109** ein Quartett mit einer Kopplungskonstante von $J = 19.4$ Hz zu beobachten. Die Größe der Kopplungskonstante ist typisch für eine $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplung.^[88] Allerdings wäre in solch einem Fall ein Dublett zu erwarten. Neben der C,P-Kopplung kann jedoch noch eine $^{13}\text{C},^{14}\text{N}$ -Kopplung auftreten. Diese sind in der Regel selten zu beobachten, da die Relaxation aufgrund des Quadrupolmoments des ^{14}N -Kerns sehr schnell ist.^[130] In manchen Verbindungen kann dennoch eine Kopplung sichtbar sein, wie zum Beispiel im *tert*-Butylisocyanid ($^1J_{^{14}\text{N,C}} = 3.7$ Hz)^[131], im Cyclohexylisocyanid ($^1J_{^{14}\text{N,C}} = 5.3$ Hz),^[132] oder 4-Methoxyphenylisocyanid ($^1J_{^{14}\text{N,C}} = 4.2$ Hz).^[131] Das Signal ist dann in ein Triplett mit einem Intensitätenverhältnis von 1:1:1 aufgespalten.^[130] In Metall-Isocyanid-Komplexen kann die $^1J_{^{14}\text{N,C}}$ -Kopplungskonstante größere Werte annehmen. Für einige Übergangsmetallkomplexe werden Kopplungskonstanten im Bereich von 12-30 Hz gefunden.^[133] Es ist daher möglich, dass das Quartett in den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **108** und **109** durch eine

Überlagerung von C,P- und C,¹⁴N-Kopplungen mit ähnlichen Kopplungskonstanten hervorgerufen wird. Das Signal zeigt zudem ein Intensitätenverhältnis von 1:2:2:1, was von der relativen Intensität von 1:3:3:1 (für koppelnde Kerne mit Spin $I = \frac{1}{2}$, PASCALSches Dreieck) abweicht.^[130] Zur genaueren Untersuchung wurde Komplex **109** im Temperaturbereich von 253-330 K NMR-spektroskopisch vermessen. In Abb. 17 ist das Signal des Isocyanid-Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) bei angegebenen Temperaturen gezeigt. Dabei fällt auf, dass das Quartett bei höherer Temperatur schärfer wird, während das Signal beim Abkühlen der Probe allmählich breiter wird, so dass bei einer Temperatur von 253 K nur noch eine sehr schwache Kopplung auftritt. Es handelt sich in der Verbindung **109** somit nicht um ein Koaleszenzphänomen. Ein ³¹P-,¹H-entkoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt für das Isocyanid-Kohlenstoffatom ein Triplet, was auf eine C-¹⁴N-Kopplung hinweist (Abb. 18). Die Kopplungskonstante J nimmt einen Wert von etwa 21 Hz an, was mit Literaturwerten in Einklang steht.^[133]

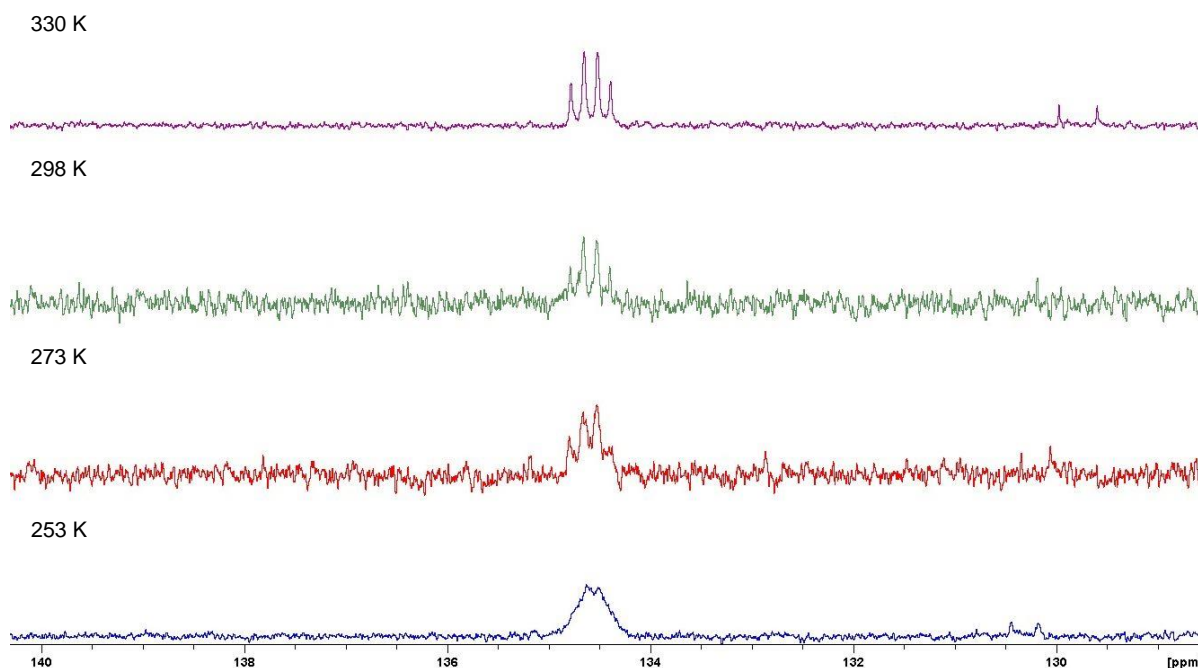


Abb. 17: Ausschnitt aus den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren (CDCl₃) von **109** bei 253, 273, 298 und 330 K.

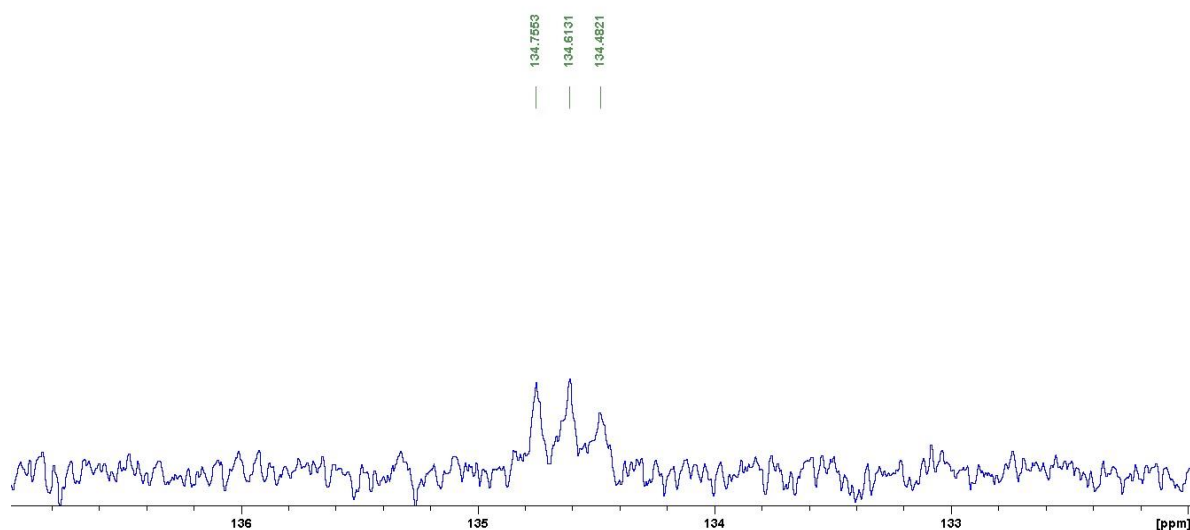


Abb. 18: Ausschnitt aus dem $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **109** bei 298 K.

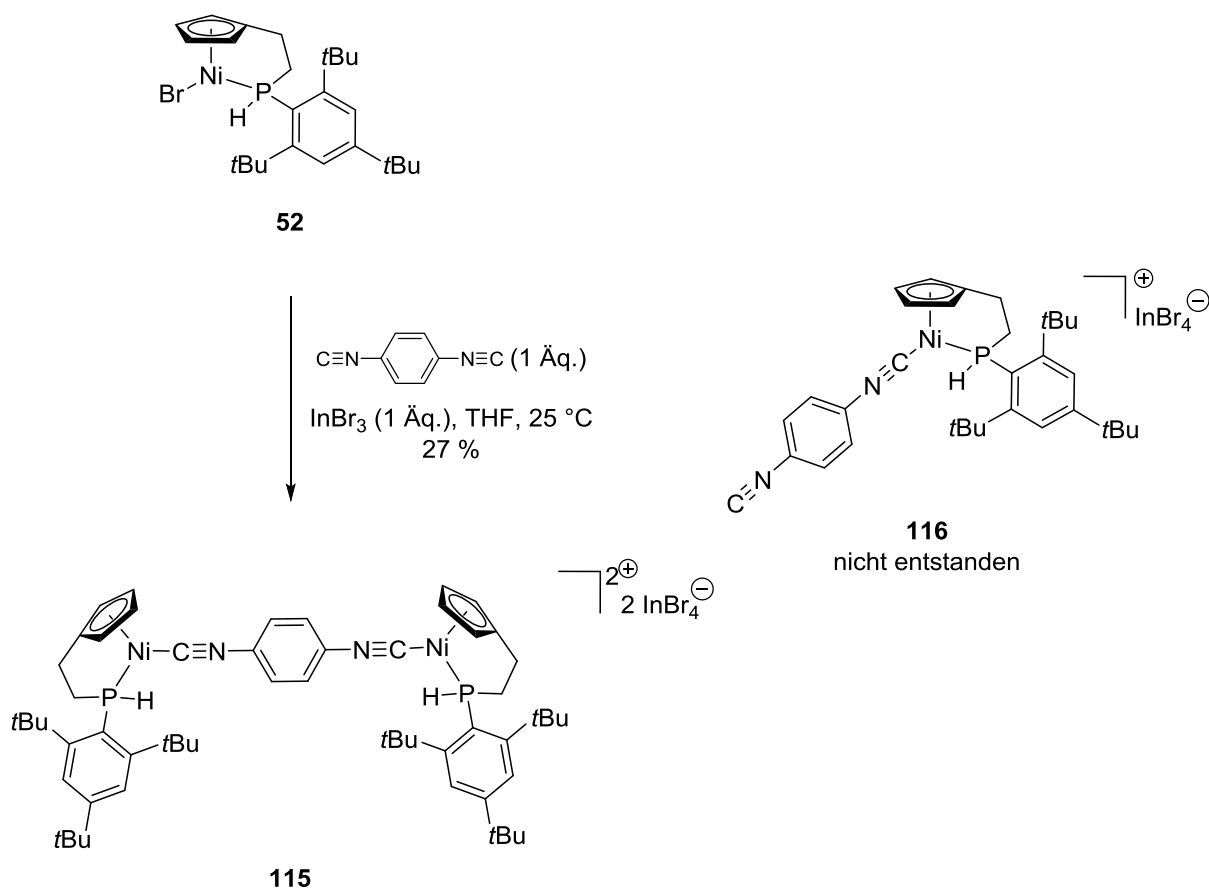
Die Isocyanid-Kohlenstoffatome der Komplexe **112-115** treten in den ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3) dagegen jeweils als Dublett in Resonanz. Die Kopplungskonstanten J liegen im Bereich von 17.7-19.4 Hz und sind aufgrund der Signalmultiplizität auf eine P,C-Kopplung zurückzuführen. Das Isocyanid-Kohlenstoffsignal des Komplexes **110** tritt als breites Singulett auf. Somit scheint die Relaxation des ^{14}N -Kernquadrupols in den alkylsubstituierten Isocyanid-Komplexen zeitlich langsamer abzulaufen als in den arylsubstituierten Derivaten.

Die Relaxationszeit des ^{14}N -Kerns erfolgt über Quadrupolwechselwirkungen und ist abhängig vom elektrischen Feldgradienten am Stickstoffatom.^[134] Der elektrische Feldgradient ist ein Maß für die asymmetrische Ladungsverteilung um einen Kern, welche unter anderem bedingt durch benachbarte Atome, Bindungen, Elektronen oder durch die molekulare Struktur ist, und folglich sehr empfindlich gegenüber Änderungen dieser Parameter reagiert.^[135] Je asymmetrischer die Ladungsverteilung ist, desto größer ist der elektrische Feldgradient. Dadurch wird das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns größer, woraus eine sehr schnelle Relaxationszeit resultiert. Eine Spin-Spin-Kopplung kann dann nicht mehr beobachtet werden. Weist der ^{14}N -Kern nur eine leichte Abweichung von einer sphärischen Ladungsverteilung auf, ist das Kernquadrupolmoment klein und die Relaxationszeit länger, so dass eine Spin-Spin-Aufspaltung auftreten kann.^[135,136]

Somit lässt sich eventuell eine Aussage über die Ladungsverteilung in den Isocyanid-Komplexen machen: In den Alkylisocyanid-Komplexen **108** und **109** scheint aufgrund der messbaren Kopplung zum ^{14}N -Kern eine geringere Abweichung von einer symmetrischen Ladungsverteilung um den Kern vorzuliegen als in den Arylisocyanid-Komplexen **110-115**.

In den ^{31}P - NMR-Spektren (CDCl_3) der Isocyanid-Komplexe **108-115** sind die Signale im Vergleich zum Bromo-Komplex **52** ($\delta^{31}\text{P} = -5.7$ ppm) um 7.5-10.2 ppm nach tieferem Feld verschoben. Dabei ist zu beobachten, dass der *tert*-Butylisocyanid-Ligand die geringste Verschiebung verursacht, während der 2,4-Dimethoxyphenylisocyanid-Ligand die größte chemische Verschiebung von den verwendeten Liganden aufweist und damit den größten Einfluss auf die Elektronendichte am Phosphoratom hat. Die Größe der P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 365.8\text{-}374.7$ Hz bestätigt die Komplexierung des Phosphan-Liganden.^[88]

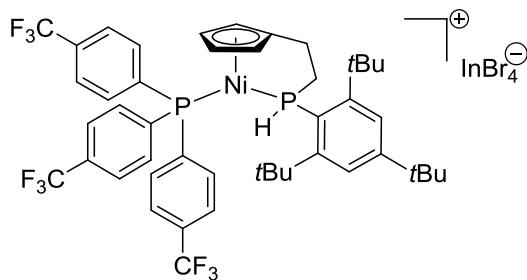
Dass Isocyanide sehr leicht an Metalle koordinieren, spiegelt sich darin wider, dass das 1,4-Diisocyanobenzol mit **52** nicht zu einem mononuclearen Nickel-Komplex wie **116** umgesetzt werden konnte, obwohl beide Edukte in äquimolaren Mengen eingesetzt worden sind. Der Komplex **115** wurde in einer Ausbeute von 29 % erhalten (spektroskopische Daten s. Tabelle 6). **115** enthält zwei stereogene Phosphoratome, weshalb zwei Diastereomere zu erwarten sind. Den NMR-Spektren konnten jedoch keine Hinweise darauf entnommen werden, was vermutlich auf die große Distanz zwischen den Phosphoratomen zurückzuführen ist.



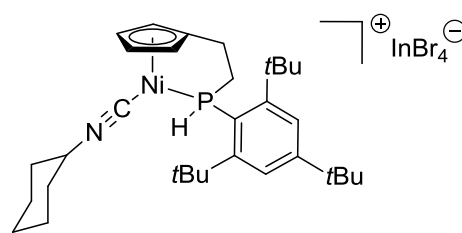
2.4.2 Kristallstrukturanalysen von 109, 111 und 114

Durch Kristallisation aus Ethylacetat bei 25 °C konnten für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von **109** erhalten werden.

Die Kristallstruktur ist in Abb. 19 aus verschiedenen Perspektiven abgebildet. In Ansicht A ist die Struktur einschließlich der Wasserstoffatome gezeigt, um besonders die P-H-Bindung zu verdeutlichen, in Ansicht B ist die Struktur zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome abgebildet. **109** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 $2_1/c1$ (Nr. 14) im monoklinen Kristallsystem. Die Struktur zeigt einen annähernd planaren Cyclopentadienylring. Die Bindungslängen zwischen dem Nickelatom und den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen C2-C5 liegen im Bereich von 211.6(15)-214.8(15) pm und damit im ähnlichen Bereich wie in Komplex **78** [210.3(10)-215.8(11) pm] oder anderen verwandten Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplexen.^[50,54,63]

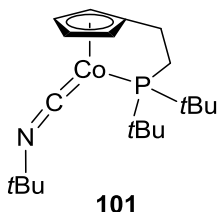


78



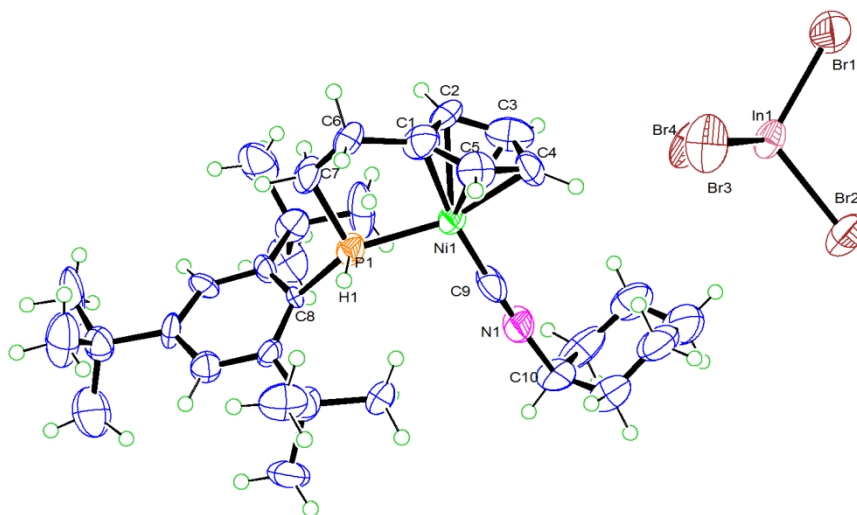
109

Die Bindung vom Nickelatom zum Kohlenstoffatom C1 ist mit 201.5(17) pm deutlich kürzer, was ebenfalls in bereits bekannten Cyclopentadienylalkylnickel-Komplexen festgestellt wurde. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen im Cyclopentadienylring liegen im Bereich von 137(2)-144(2) pm. Die Ethylenbrücke weist eine typische Verdrillung mit einem Torsionswinkel von 44.8° auf, so dass sterische Wechselwirkungen zwischen den vicinalen Wasserstoffatomen minimal sind. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Phosphoratom beträgt 217.6(0) pm. Mit Bindungswinkeln von Ni1-P1-C7 = 103.6(5)°, Ni1-P1-C8 = 137.9(4)°, Ni1-P1-H1 = 105(5)°, C7-P1-H1 = 100(5)°, C7-P1-C8 = 105.7(7)° und C8-P1-H1 = 99(5)° weicht das Phosphoratom etwas von einer tetraedrischen Geometrie ab, was vermutlich auf den sterisch überfrachteten Supermesitylrest sowie auf die Spannung in der Ethylenbrücke zurückzuführen ist. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Isocyanid-Kohlenstoffatom C9 beträgt 181(2) pm. Die Bindung zwischen C9 und N1 weist eine Länge von 116.5(19) pm auf und liegt damit in einem Bereich, der typisch für freie, aliphatische Isocyanidliganden ist.^[137] Für die Ni-C9-N1-Einheit wird ein Bindungswinkel von 177.5(16)° gemessen. Der Isocyanidligand weicht mit einem C9-N1-C10-Bindungswinkel von 173.8(18)° nur leicht von der Linearität ab, während beispielsweise im Cyclopentadienylcobalt-Komplex **101** mit einem Bindungswinkel von 137.4(5)° eine starke Abwinkelung der terminalen *tert*-Butylgruppe beobachtet wurde.^[116]

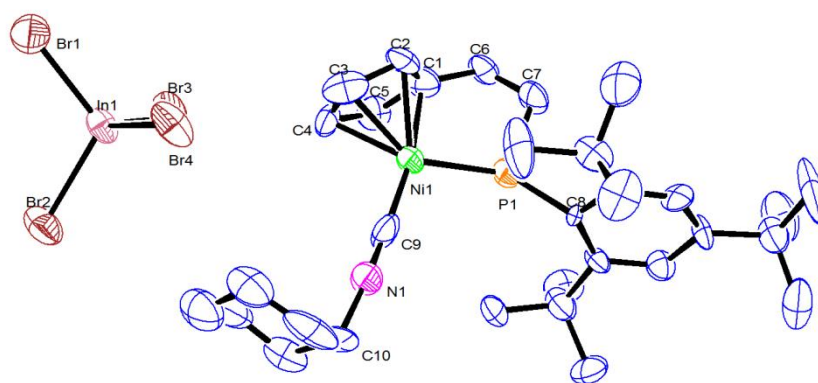


101

Der Cyclohexylrest nimmt eine äquatoriale Position ein, vermutlich um den *tert*-Butylgruppen der Supermesitylgruppe auszuweichen. Das Tetrabromindat-Anion weist mit Br-In-Br-Bindungswinkeln zwischen 107.69(7) und 111.99(7)° eine annähernd tetraedrische Anordnung auf.



Ansicht A



Ansicht B

Abb. 19: ORTEP-Zeichnungen von **109** im Kristall (Ansicht **A** mit Wasserstoffatomen und Ansicht **B** zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **109**.

Bindungslängen [pm]			
Ni1-C1	201.5(17)	P1-C7	179.3(15)
Ni1-C2	214.8(15)	P1-H1	131(13)
Ni1-C3	212.8(17)	C1-C6	151(2)
Ni1-C4	211.6(15)	C1-C2	144(2)
Ni1-C5	212.8(16)	C1-C5	143(2)
Ni1-P1	217.6(4)	C2-C3	137(2)
Ni1-C9	181(2)	C3-C4	141(2)
C9-N1	116.5(19)	C4-C5	141(2)
P1-C8	183.7(14)	C6-C7	149(2)
N1-C10	147(2)		

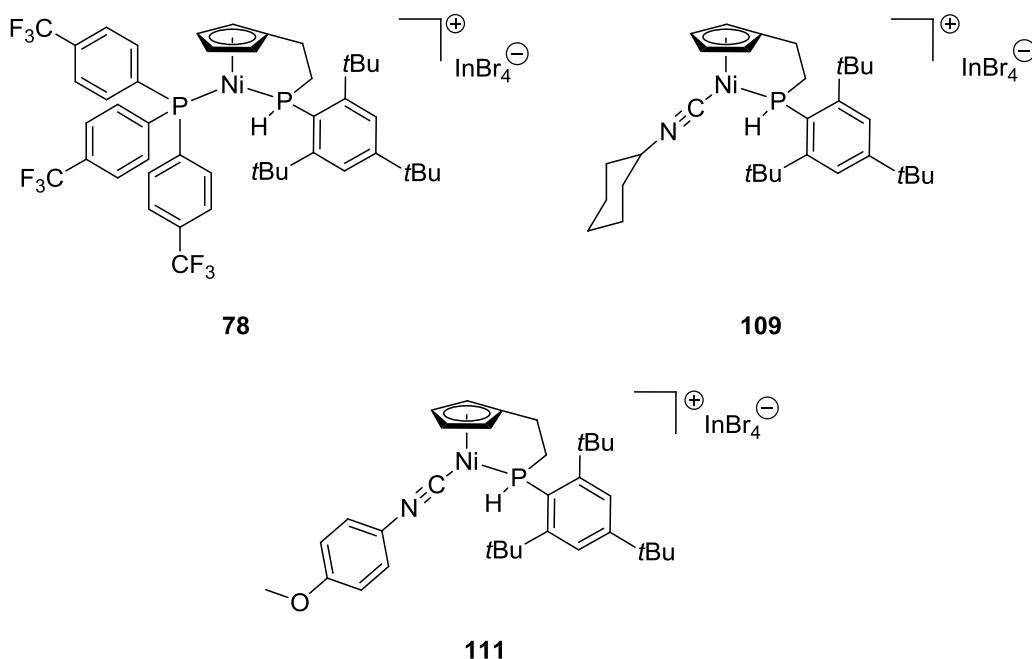
Tabelle 8: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **109**.

Bindungswinkel [°]			
C9-N1-C10	173.8(18)	C7-P1-H1	100(5)
Ni1-C9-N1	177.5(16)	C8-P1-H1	99(5)
P1-Ni1-C9	105.3(5)	Br1-In1-Br2	111.99(7)
C1-C6-C7	110.5(13)	Br1-In1-Br3	109.50(9)
C6-C7-P1	105.2(11)	Br1-In1-Br4	107.97(8)
C7-P1-C8	105.7(7)	Br2-In1-Br3	110.80(7)
Ni1-P1-C7	103.6(5)	Br2-In1-Br4	108.76(8)
Ni1-P1-C8	137.9(4)	Br3-In1-Br4	107.69(7)
Ni-P1-H1	105(5)		

Durch Kristallisation aus Ethylacetat konnten für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse auch von **111** geeignete Kristalle erhalten werden.

Abb. 20 zeigt die Struktur eines von zwei unabhängigen Molekülen im Kristall, die nahezu identisch sind und sich durch leichte Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln unterscheiden. Wie Komplex **78** tritt in der Ethylenbrücke sowie am Phosphoratom eine starke Fehlordnung auf. Auch hier zeigt die aufgelöste Struktur gemittelte Positionen für die Atome C6, C7 und P1. **111** kristallisiert in der Raum-

gruppe P-1 (Nr. 1) im triklinen Kristallsystem. Wie in den anderen Komplexen ist auch in **111** die typische Abweichung des Cyclopentadienylrings von einer planaren Geometrie zu beobachten. Die Bindungslängen vom Nickelatom zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen C2-C5 liegen im Bereich von 210.8(18)-212(2) pm, mit der kürzeren Bindung Ni1-C1 = 204.7(17) pm. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Phosphoratom beträgt 214.5(5) pm und ist damit im Vergleich zu der Nickel-Phosphor-Bindung in Komplex **109** deutlich kürzer [**109**: Ni1-P1 = 217.6(4) pm] und entspricht bekannten Literaturwerten.^[50,54]



Mit Bindungswinkeln von Ni1-P1-C7 = 105.6(9)°, Ni1-P1-C8 = 123.9(5)° und C7-P1-C8 = 126.2(11)° weicht das Phosphoratom ebenfalls von einer tetradrischen Geometrie ab. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Isocyanid-Kohlenstoffatom C9 beträgt 177.6(17) pm [**109**: Ni1-C9 = 181(2) pm]. Die Bindungslänge zwischen dem Isocyanid-Kohlenstoffatom C9 und dem Stickstoffatom N1 weist einen Wert von 116(2) pm auf [**109**: C9-N1 = 116.5(19) pm], welcher typisch für eine CN-Dreifachbindung ist.^[138] Für die Ni1-C9-N1-Einheit wird ein Bindungswinkel von 177.0(15)° gemessen [**109**: Ni1-C9-N1 177.5(16)°]. Der Isocyanid-Ligand weist mit einem Bindungswinkel von 175.5(18)° eine geringere Abweichung von der Linearität auf als der Ligand in **109** [C9-N1-C19 173.8(18)°]. Das

Tetrabromoindat-Anion zeigt mit Br-In-Br-Bindungswinkeln zwischen $107.43(10)$ und $111.48(10)^\circ$, wie in **78** und **109**, eine annähernd tetraedrische Anordnung.

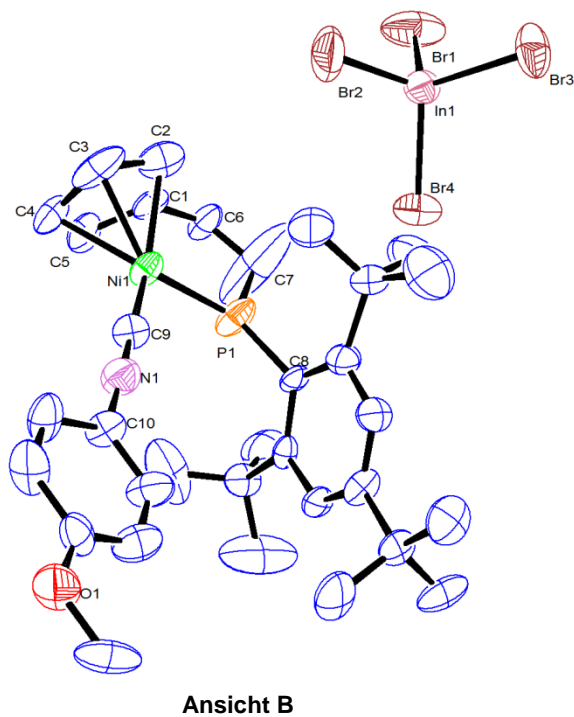
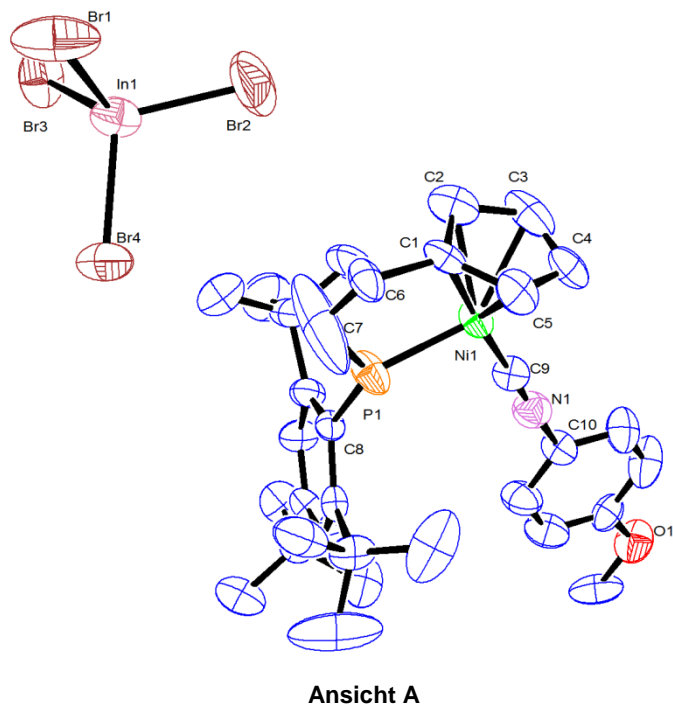


Abb. 20: ORTEP-Zeichnungen von **111** im Kristall aus den Perspektiven **A** und **B**. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

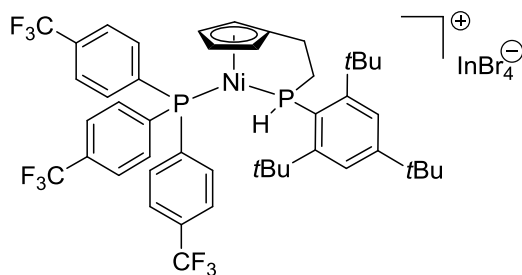
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **111**.

Bindungslängen [pm]			
Ni1-C1	204.7(17)	N1-C10	141(2)
Ni1-C2	212(2)	P1-C7	174(3)
Ni1-C3	210.8(18)	C1-C6	153(2)
Ni1-C4	212.0(15)	C1-C2	143(2)
Ni1-C5	211.4(15)	C1-C5	141(2)
Ni1-P1	214.5(5)	C2-C3	142(3)
Ni1-C9	177.6(17)	C3-C4	145(3)
C9-N1	116(2)	C4-C5	137(3)
P1-C8	183.4(13)	C6-C7	137(3)

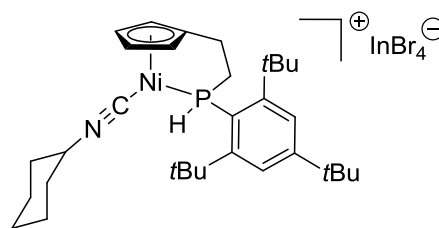
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **111**.

Bindungswinkel [°]			
C9-N1-C10	175.5(18)	Ni1-P1-C8	123.9(5)
Ni1-C9-N1	177.0(15)	Br1-In1-Br2	111.42(15)
P1-Ni1-C9	98.7(5)	Br1-In1-Br3	107.83(12)
C1-C6-C7	116.7(17)	Br1-In1-Br4	107.43(10)
C6-C7-P1	114(2)	Br2-In1-Br3	108.11(11)
C7-P1-C8	126.2(11)	Br2-In1-Br4	110.56(11)
Ni1-P1-C7	105.6(9)	Br3-In1-Br4	111.48(10)

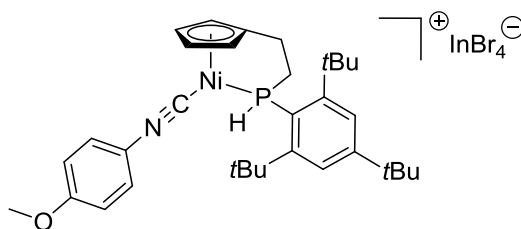
Durch Lösen in einem 1:1:2-Gemisch aus Hexan, Dichlormethan und Ethylacetat und Kristallisation bei -30 °C wurden von **114** geeignete Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten. Die Struktur ist in Abb. 21 gezeigt. **114** kristallisiert in der Raumgruppe $P-1'$ (Nr. 2) im triklinen Kristallsystem. Die Struktur zeigt wie die Komplexe **78**, **109** und **111** einen annähernd planaren Cyclopentadienylring.



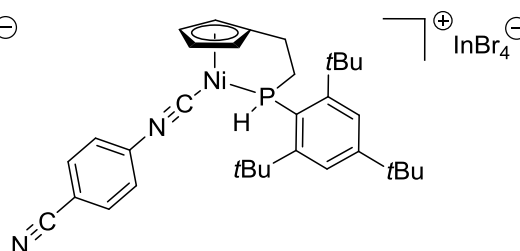
78



109

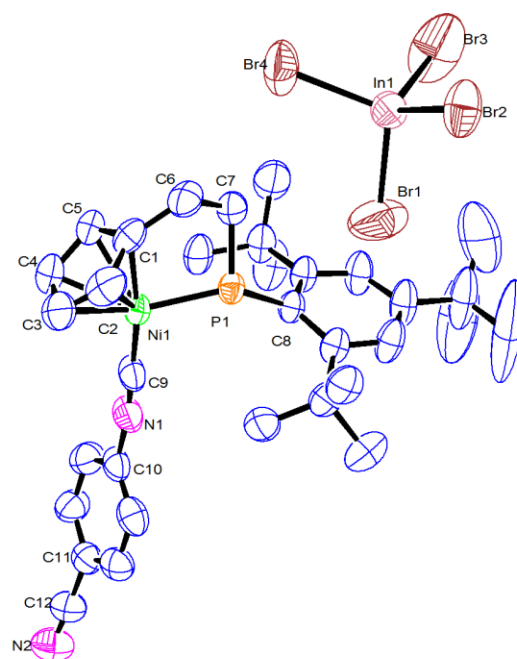


111



114

Die Bindungslängen zwischen dem Nickelatom und den Kohlenstoffatomen C2-C5 liegen im typischen Bereich von 211.0(7)-212.6(7) pm [**109**: 211.6(15)-214.8(15) pm, **111**: 211.4(15)-212(2) pm]. Die Bindung vom Nickelatom zum Kohlenstoffatom C1 ist mit 203.3(6) pm kürzer [**109**: 201.5(17) pm, **111**: 204.7(17) pm]. Die Bindungslängen der C-C-Bindungen im Cyclopentadienylring weisen alternierende Längen auf. Die längsten Bindungen sind C1-C2 = 142.1(1) pm, C1-C5 = 143.3(1) pm und C3-C4 = 142.7(1) pm. Die kürzeren Bindungen C2-C3 = 139.1(1) pm und C4-C5 = 138.5(1) pm liegen dazwischen. Die Ethylenbrücke zeigt wie **109** die typische Verdrillung mit einem Torsionswinkel von 42.8° [**109**: 44.8°]. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Phosphoratom beträgt 217.6(0) pm. Das Phosphoratom weist eine annähernd tetraedrische Umgebung auf [Bindungswinkel C7-P1-C8 110.2(3)°, C7-P1-H1 100.(3)°, C8-P1-H1 96°, Ni-P1-H1 109.(3)°, Ni1-P1-C8 134.6(2)°, Ni1-P1-C7 102.8(2)°]. Die Bindungslänge zwischen dem Nickelatom und dem Isocyanid-Kohlenstoffatom C9 beträgt 179.4(7) pm [**109**: Ni1-C9 = 181(2) pm, **111**: 177.6(17) pm]. Die Bindung zwischen C9 und N1 weist eine Länge von 115.0(9) pm auf [**109**: C9-N1 = 116.5(19) pm, **111**: C9-N1 = 116(2) pm]. Im freien Liganden ist die Bindung zwischen dem Isocyanid-Kohlenstoffatom und dem Stickstoffatom 118 pm lang.^[139] Die Koordination der Isocyanid-Gruppe an das Nickel-Atom verursacht eine starke



Ansicht B

Abb. 21: ORTEP-Zeichnungen von **114** im Kristall (Ansicht **A** mit Wasserstoffatomen und Ansicht **B** zur besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes **114**.

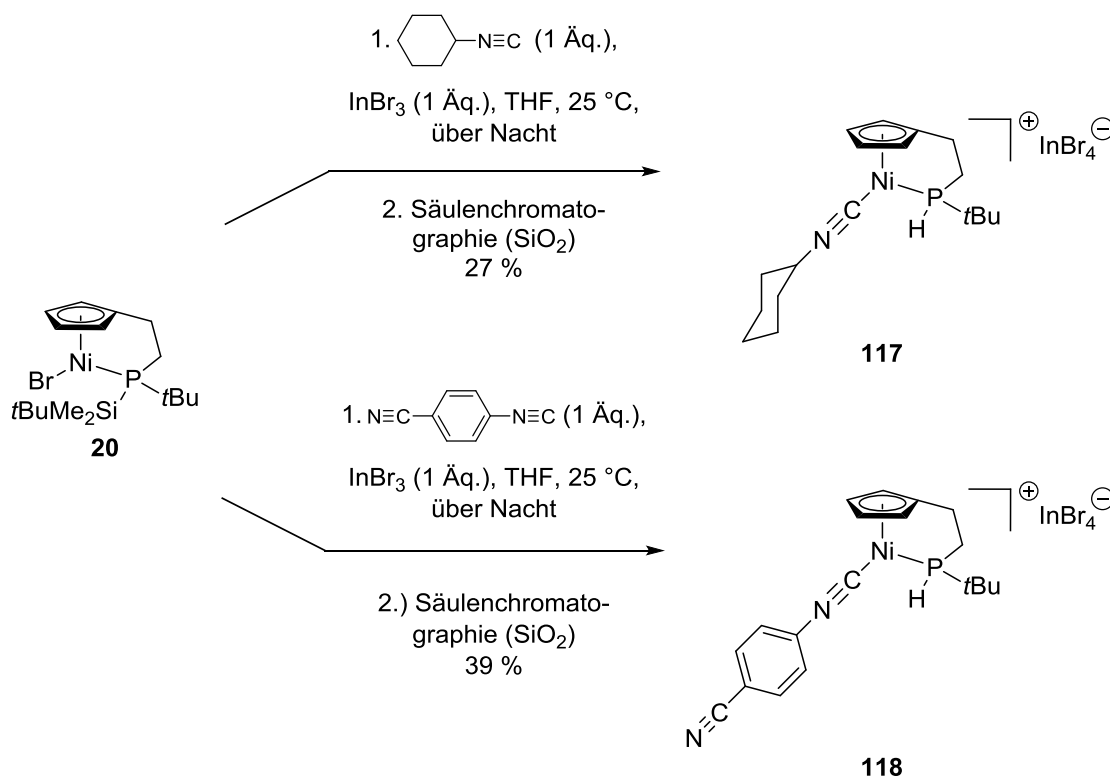
Bindungslängen [pm]			
Ni1-C1	203.3(6)	P1-C8	182.3(5)
Ni1-C2	211.7(7)	P1-C7	182.9(7)
Ni1-C3	211.0(7)	P1-H1	139(7)
Ni1-C4	212.6(7)	C1-C6	150.0(10)
Ni1-C5	212.5(7)	C1-C2	142.1(11)
Ni1-P1	217.60(17)	C1-C5	143.3(10)
Ni1-C9	179.4(7)	C2-C3	139.1(13)
C9-N1	115.0(9)	C3-C4	142.7(12)
N1-C10	140.2(9)	C4-C5	138.5(11)
C11-C12	144.6(1)	C6-C7	154.0(10)
C12-N2	114.1(10)		

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes **114**.

Bindungswinkel [°]			
C9-N1-C10	172.9(6)	C7-P1-H1	100(3)
Ni1-C9-N1	177.8(6)	C8-P1-H1	96
P1-Ni1-C9	105.0(2)	C11-C12-N2	177.8(9)
C1-C6-C7	111.8(5)	Br1-In1-Br2	107.1(1)
C6-C7-P1	104.2(5)	Br1-In1-Br3	110.3(6)
C7-P1-C8	110.2(3)	Br1-In1-Br4	108.0(1)
Ni1-P1-C7	102.8(2)	Br2-In1-Br3	108.6(3)
Ni1-P1-C8	134.6(2)	Br2-In1-Br4	114.4(7)
Ni-P1-H1	109(3)	Br3-In1-Br4	108.3(1)

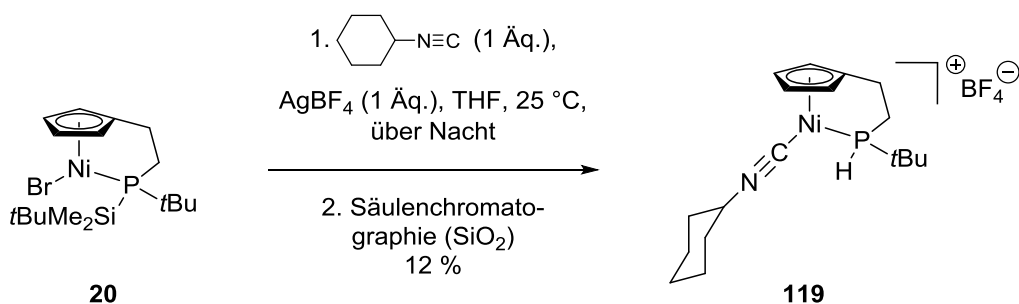
2.4.3 Isocyanid-Komplexe von Cyclopentadienylnickel-Verbindungen mit silylsubstituiertem Phosphan-Seitenarm

Es ist ebenfalls gelungen, den Bromid-Liganden im silylsubstituierten Cyclopentadienyl-Derivat **20** durch die Isocyanidliganden 4-Cyanophenylisocyanid und Cyclohexylisocyanid in Gegenwart von Indium(III)bromid zu substituieren. Bei diesen Reaktionen wurde wie im verwandten Cyano-Komplex **50** von WERNER eine Protiodesilylierung beobachtet. Bei **50** wurde angenommen, dass dies durch die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel verursacht wurde.^[54] Nachdem **20** mit Cyclohexylisocyanid in Gegenwart äquimolarer Mengen Indium(III)bromid zur Reaktion gebracht wurde, wurde die Reaktionsmischung kurz über Kieselgur filtriert und anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch (CDCl₃) vermessen. Die zugehörigen Signale der *tert*-Butyldimethylsilylgruppe waren im Spektrum nicht mehr zu finden, so dass der Komplex **117** bestätigt wurde. Es ist bisher noch nicht eindeutig geklärt, ob die Protiodesilylierung erst bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung oder bereits während der Reaktion abläuft.^[140] Weitere Untersuchungen dahin gehend sind nötig, um diese Fragestellung zu klären. Die entsprechenden Isocyanid-Komplexe **117** und **118** mit sekundärem Phosphan-Seitenarm konnten in einer Ausbeute von 27 % bzw. 39 % erhalten werden.^[140]



Die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **117** und **118** weisen ebenfalls auf den elektronenziehenden Charakter der Isocyanid-Liganden hin. Die Signale in den ³¹P-NMR-Spektren sind im Vergleich zum Ausgangskomplex **20** stark nach tieferem Feld verschoben [**117**: δ(³¹P) = 60.7 ppm (CDCl₃), **118**: δ(³¹P) = 62.8 ppm (CDCl₃), **20**: δ(³¹P) = 24.8 ppm (C₆D)]. Die ¹J_{P,H}-Kopplungskonstanten von 371.2-374.5 Hz bestätigen das Vorhandensein eines sekundären Phosphan-Liganden sowie die Komplexierung an das Nickelatom.^[88,140] In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **117** und **118** treten die Signale der Cyclopentadienylprotonen ebenfalls als vier einzelne Multipletts auf, was durch das stereogene Phosphoratom verursacht wird. Die NC-Bindung absorbiert in den IR-Spektren bei $\tilde{\nu} = 2189 \text{ cm}^{-1}$ (**117**) und $\tilde{\nu} = 2151 \text{ cm}^{-1}$ (**118**).^[140] Diese Werte sind vergleichbar mit denen der Komplexe **109** und **114**.

Interessant ist auch hier die Tatsache, dass ohne die Zugabe von Indium(III)bromid kein Ligandenaustausch erfolgte. Zum Vergleich wurde die Reaktion von **20** mit Cyclohexylisocyanid in Gegenwart von 1 Äquivalent Silbertetrafluoroborat wiederholt. Der entsprechende Tetrafluoroborat-Komplex **119** wurde dabei jedoch nur in einer Ausbeute von 12 % erhalten.^[140]



Die beschriebenen Ligandenaustauschreaktionen mit Isonitrilen zeigen, dass durch Variation der Substituenten am Isonitril sich zahlreiche weitere Komplexe darstellen ließen. So könnte die Acidität des Phosphans durch die Wahl entsprechender Isonitrile weiter beeinflusst werden.

2.5 σ -Alkynylkomplexe

Alkine bilden mit Metallen Komplexe in Form von $\sigma(\eta^1)$ - oder $\pi(\eta^2)$ -Bindungen.^[105] σ -Alkynylkomplexe können als Komplexe des Liganden HC≡C⁻ (Acetylid) betrachtet werden, der isoelektronisch zu Cyaniden, Carbonylen und Isonitrilen (**a-c** in Abb. 22) ist. Sie sind in Stöchiometrie, Farbe und magnetischen Eigenschaften mit den Cyanokomplexen verwandt. Aufgrund ihrer Eigenschaften in Komplexbildungs- und Fällungsreaktionen können Alkynyl-Anionen auch als Pseudohalogenide bezeichnet werden. Alkynyl-Anionen reagieren im Gegensatz zu Kohlenstoffmonoxid oder Isonitrilen stark basisch, und werden von amphoteren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen sofort protolysiert. Die Synthese der Acetylidkomplexe erfolgt daher bevorzugt in schwächer protischen Lösungsmitteln wie beispielsweise NH₃.^[2,141,142]



Abb. 22: Zur Acetylid-Gruppe **d** isoelektronische Liganden **a-c**.

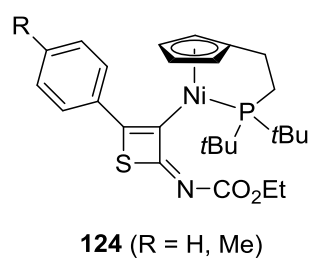
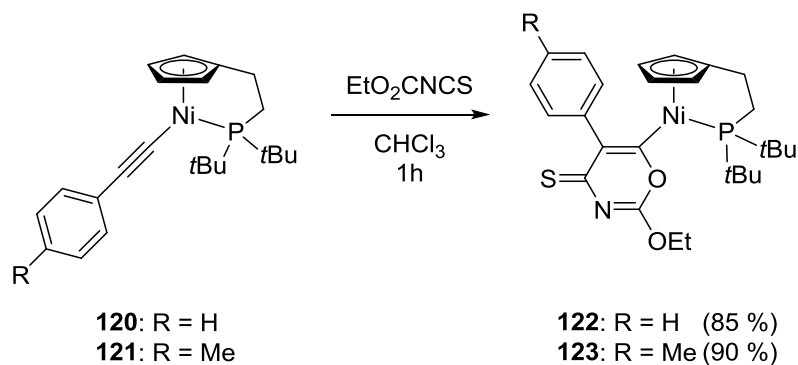
Die meisten der 3d-Metall-Alkynylkomplexe sind low-spin-Komplexe, was auf darauf hindeutet, dass Alkynyl-Liganden eine starke Ligandenfeldaufspaltung bewirken. Daher nehmen sie innerhalb der spektrochemischen Reihe ähnliche Positionen wie Cyanidliganden ein.^[143] Infolgedessen können im Vergleich zu anderen Liganden

Alkynylliganden als gute σ - und π -Donatoren und schwache π -Akzeptoren beschrieben werden.^[142] HOPKINS *et al.*^[144] publizierten 1995 einen Artikel über die Bindungsverhältnisse in Alkynylkomplexen auf Basis von Molekülorbitalberechnungen, Photoelektronen- und Elektronenspektroskopie, röntgenkristallographische Untersuchungen sowie Schwingungsspektren. Auf Basis photoelektronenspektroskopischer Untersuchungen und Berechnungen wird angenommen, dass eine signifikante Überlappung zwischen den d -Orbitalen des Metalls und dem π -System der Alkynylgruppe vorhanden ist. Die Energiedifferenz zwischen dem HOMO der d -Metallorbitale und dem π^* -LUMO der Alkynylgruppe ist jedoch mit ca. 15 eV zu groß, um eine π -Rückbindung zu ermöglichen, es sei denn, die Alkynyleinheit ist mit starken π -Akzeptorsubstituenten konjugiert.^[142]

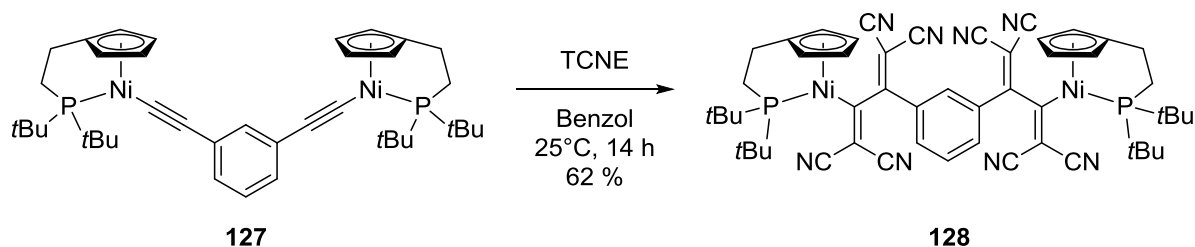
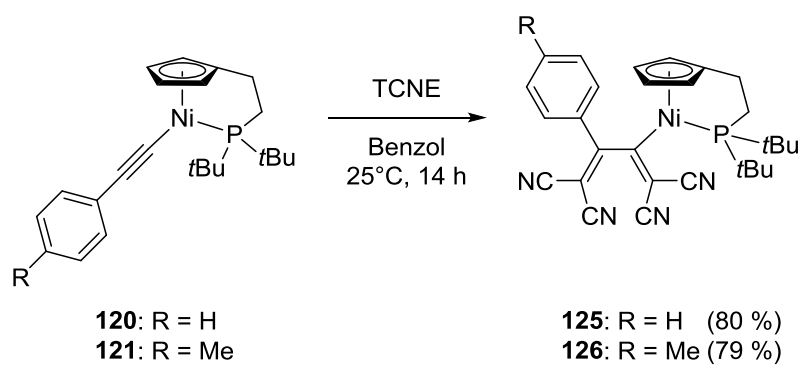
Den Großteil der σ -Alkynylkomplexe bilden die mittleren bis späten Übergangsmetalle, während Komplexe der frühen Übergangsmetalle eher selten sind.^[145]

Ein großes Interesse an Alkynyl-Metallkomplexen besteht in den Materialwissenschaften. Das π -System der C \equiv C-Bindung erlaubt eine Delokalisierung der Elektronendichte zwischen Metall und Ligand. Somit ist eine elektronische Kommunikation zwischen einem oder mehreren Metallzentren möglich.^[146] Diese Eigenschaften machen sie zu nützlichen Materialien in Bereichen der Nichtlinearen Optik (NLO),^[147] in der Molekularen Elektronik,^[148] oder als synthetische Lichtsammelkomplexe.^[149]

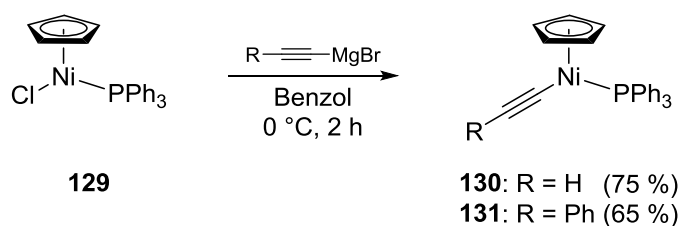
Das β -Kohlenstoffatom in σ -Alkynylkomplexen ist elektronenreich und reagiert nucleophil gegenüber Reagenzien wie beispielsweise H⁺, Me⁺ oder Et⁺.^[150] Eine andere typische Reaktion ist eine [2+2]Cycloaddition.^[151] WANG *et al.*^[152] beschrieben [2+2]Cycloadditionen von Phenylisothiocyanat und einem Alkynyl-Liganden in Cyclopentadienyl-Ruthenium-Komplexen. HUSSAIN konnte die σ -Alkynylkomplexe **120** und **121** erfolgreich mit Ethoxycarbonylisothiocyanat zu **122** und **123** umsetzen. Die Reaktionen verlaufen vermutlich über das Intermediat **124**, welches das [2+2]Cycloadditionsprodukt der Reaktion des Alkynyl-Liganden mit Ethoxycarbonylisothiocyanat ist, und wahrscheinlich über eine Ringöffnungs-, Umlagerungs- und Ringschließungsreaktion zu **120** und **121** führt.^[50]



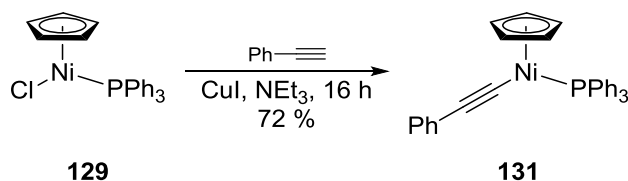
Mit Tetracyanoethen (TCNE) konnten die Alkynylkomplexe **120** und **121** zu den Dienylkomplexen **125** und **126** erhalten werden. Der Bisacetylid-Komplex **127** führte zu der dinuclearen Verbindung **128**.^[50]



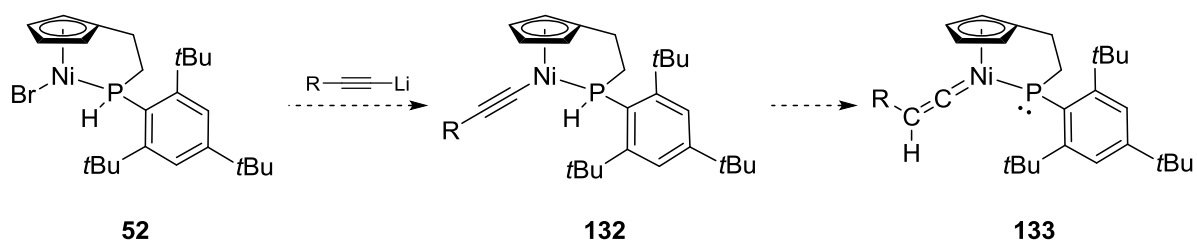
SONOGASHIRA und HAGIHARA entwickelten eine allgemeine Methode zur Darstellung von σ -Alkynyl-Übergangsmetallkomplexen. Es handelt sich dabei um eine Kupfer(I)-katalysierte Dehydrohalogenierung von Metallhalogeniden mit terminalen Alkinen in einem Amin als Lösungsmittel.^[153] Die Synthese der ersten Cyclopentadienylnickel-Komplexe mit einem σ -Alkynyl-Liganden gelang HAGIHARA durch Reaktion von **129** mit einer Ethinyl- und Phenylethinylgrignardverbindung. So konnten die entsprechenden σ -Alkynylkomplexe **130** und **131** dargestellt werden.^[154]



Die Kupfer(I)-katalysierte Reaktion von Phenylethin mit dem Cyclopentadienylnickel-Komplex **129** in Triethylamin wurde von BRUCE *et al.* beschrieben. Komplex **131** konnte so in guter Ausbeute erhalten werden.^[155] Nach dieser Methode konnte HUSSAIN die Cyclopentadienylnickel- σ -Alkynylkomplexe **120**, **121** und **127** darstellen.^[50]

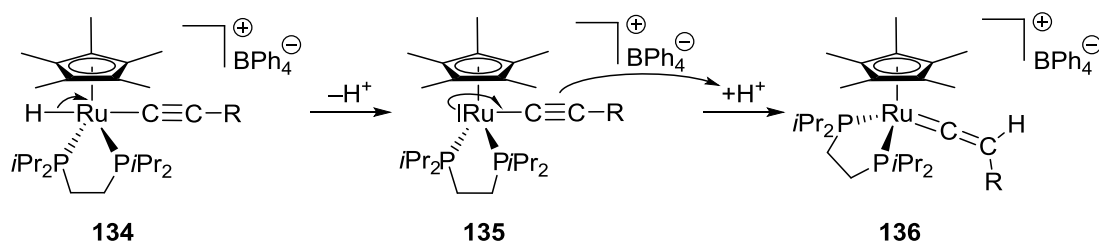


Die Reaktion eines Alkynyl-Liganden mit dem Komplex **52** sollte den entsprechenden σ -Alkynylkomplex **132** generieren. Das Augenmerk in diesem System liegt darin, zu untersuchen, ob eine Wanderung des Wasserstoffatoms in **132** zu einem Vinyliden-Komplex **133** führen könnte. Gleichzeitig würde der sekundäre Phosphan-Ligand zu einem Phosphido-Liganden umgewandelt werden. Denn während die Umlagerung von Acetylen zu Vinyliden ein thermodynamisch ungünstiger Vorgang ist, ist dieser in Metallkomplexen bevorzugt. Bei Koordination an ein Metallzentrum kommt dem Vinyliden-Komplex also mehr Stabilität zu als im Acetylen-Komplex.^[156]



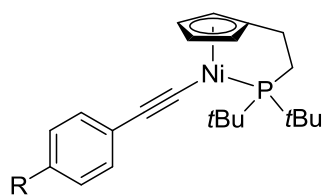
Wie bereits beschrieben, verliefen die Reaktionen mit elektronenreichen ARDUENGO-Carbenen unter Dekomplexierung des Phosphan-Seitenarms. Bei Verwendung eines vergleichsweise elektronenarmen Carbens unterblieb die Dekomplexierung teilweise. Da Vinyliden-Liganden als relativ stark elektronenziehend gelten,^[157] wäre in diesem Fall ein ähnliches Verhalten zu erwarten.

Auch im Ruthenium-Komplex **134** ist eine Umlagerung eines σ -Alkynyl-Liganden zum Vinyliden-Liganden **136** zu beobachten. Die Autoren schlagen einen Mechanismus vor, der unter Transfer eines Hydrid-Liganden über die Struktur **135** verläuft.^[156]



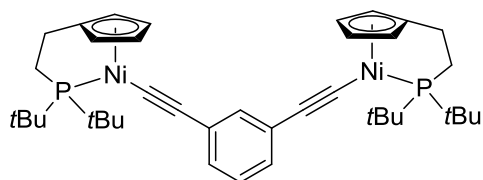
R = COOMe, Ph, SiMe₃

2007 publizierten BUTENSCHÖN *et al.* die ersten Cyclopentadienylalkylphosphan-nickel- σ -Acetylid-Komplexe **137-139**, die nach der oben genannten Methode von BRUCE mit entsprechenden Alkinen dargestellt wurden.^[50]



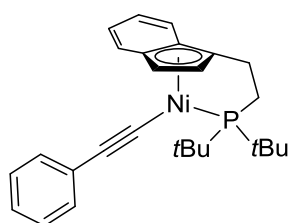
137: R = H

138: R = Me

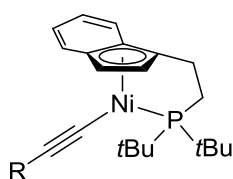


139

Auch Indenylnickel-Komplexe konnten so erfolgreich zu den σ -Alkynylkomplexen **140-144** umgesetzt werden.^[158]

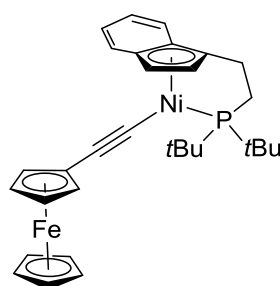


140

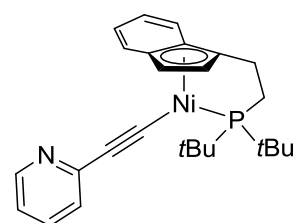


141: R = SiMe₃

142: R = H

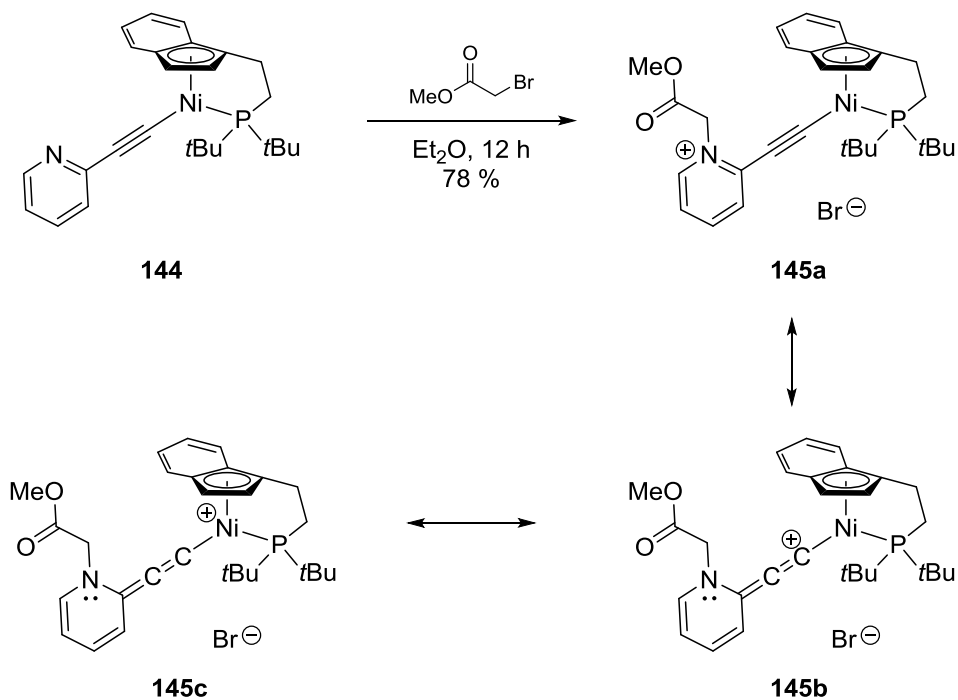


143

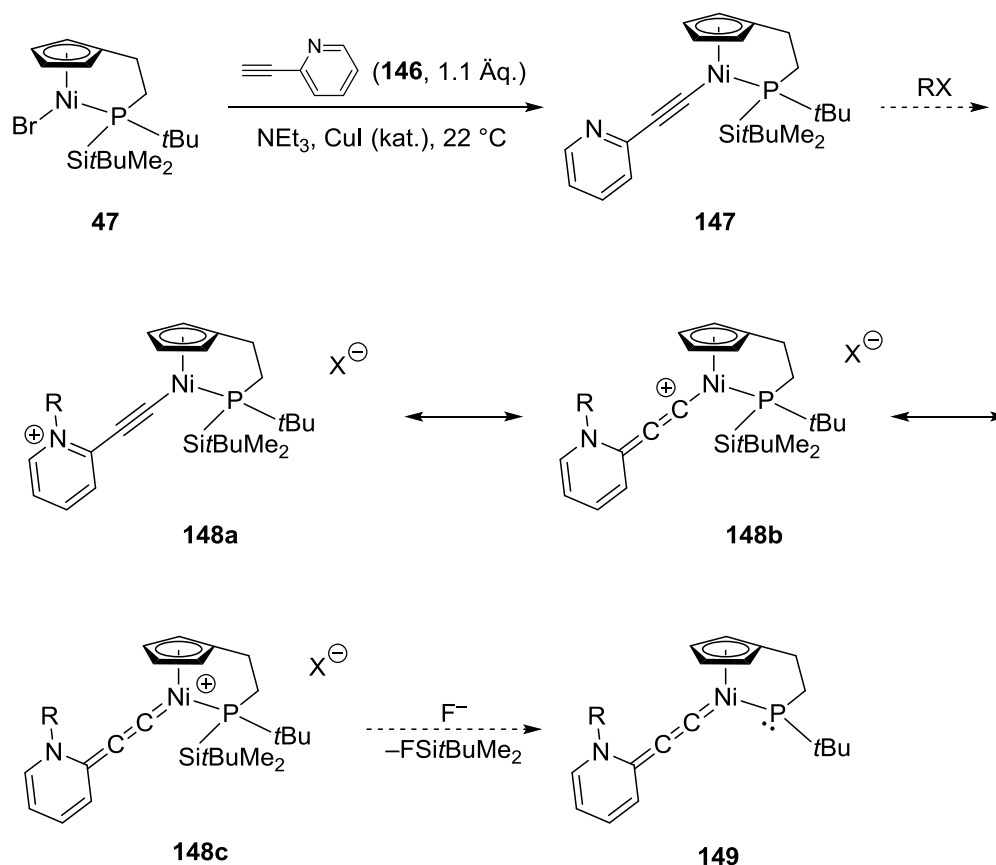


144

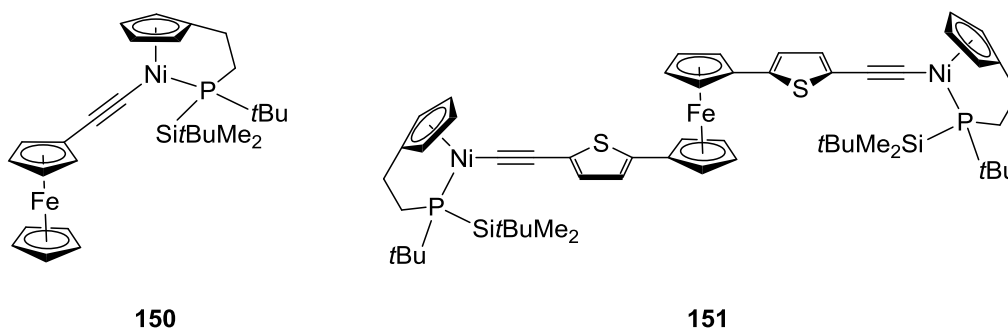
Besondere Aufmerksamkeit kommt dabei dem heterocyclisch substituierten (2-Pyridyl)ethynyl-Komplex **144** zu, da dieser mit Methylbromacetat zum Pyridinium-Salz **145** umgesetzt werden konnte. Spektroskopische Daten deuteten auf eine starke Wechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Stickstoffatom und dem Acetylid-Kohlenstoffatom sowie auf eine schwächere C≡C-Bindung hin, so dass für **145** die Resonanzformeln **145a-145c** vorgeschlagen wurden.^[158] LIN *et al.* machten ähnliche Beobachtungen in Cyclopentadienyrruthenium-Komplexen.^[159]



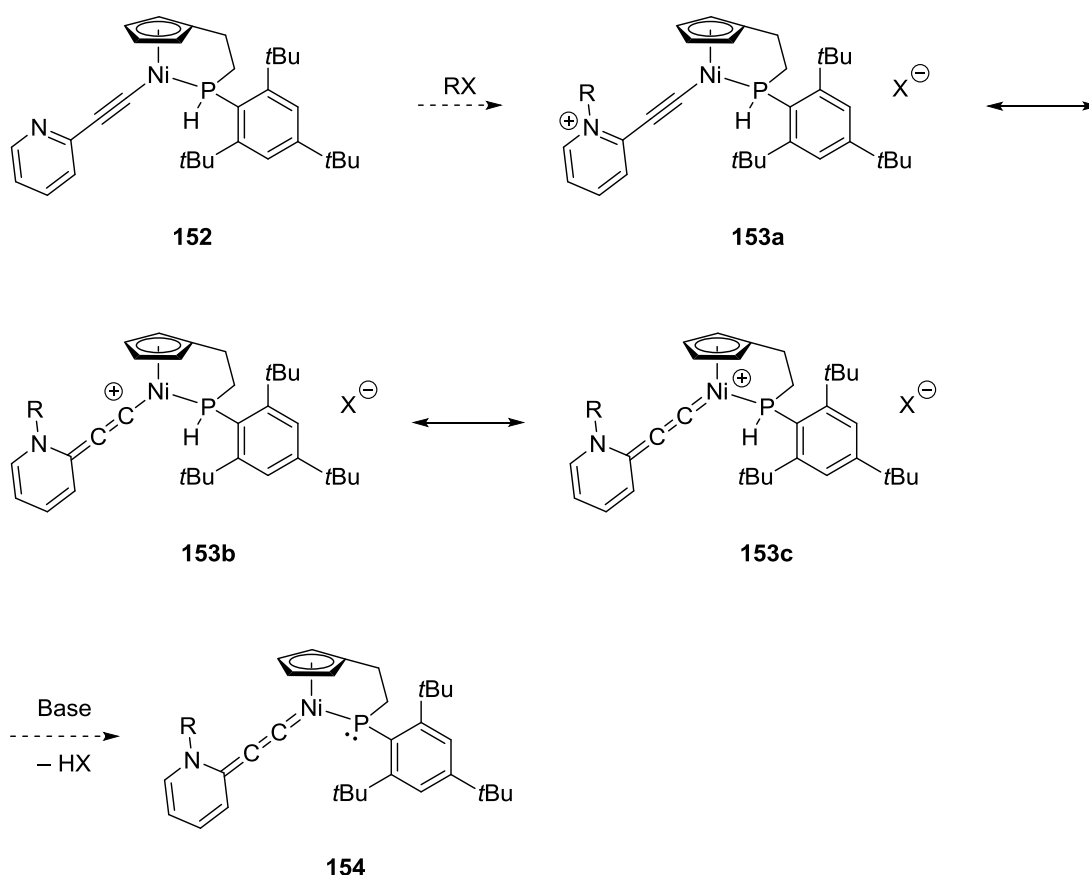
Basierend auf den vorliegenden Ergebnissen versuchte WERNER, den (2-Pyridyl)ethynylliganden in den Nickel-Komplex **47** mit silylsubstituiertem Phosphan-Seitenarm einzuführen. Eine anschließende Alkylierung des Stickstoffatoms in **147** sollte zum Pyridiniumsalz **148** führen, das über die Resonanzformeln **148a-148c** stabilisiert sein sollte, analog zu den Indenyl-Derivaten **145a-145c**. In Gegenwart einer Fluorid-Quelle könnte dann ein neutraler Phosphido-Komplex wie **149** entstehen.^[53]



Der (2-Pyridyl)ethynyl-Komplex **147** konnte ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, aber aufgrund schneller Zersetzung nicht in einem reinen Zustand isoliert werden. Reaktionen mit Ferrocen-substituierten Alkinen ergaben die Komplexe **150** und **151** in 63 bzw. 51 % Ausbeute. Für **151** sind zwei Diastereomere zu erwarten, den spektroskopisches Daten waren jedoch keine Hinweise darauf zu entnehmen, was vermutlich auf die große Distanz zwischen den stereogenen Phosphoratomen zurückzuführen ist. **151** erwies sich ebenfalls als nicht sehr stabil, da dieser Komplex sich bereits nach kurzer Zeit zu zersetzen begann.^[53]



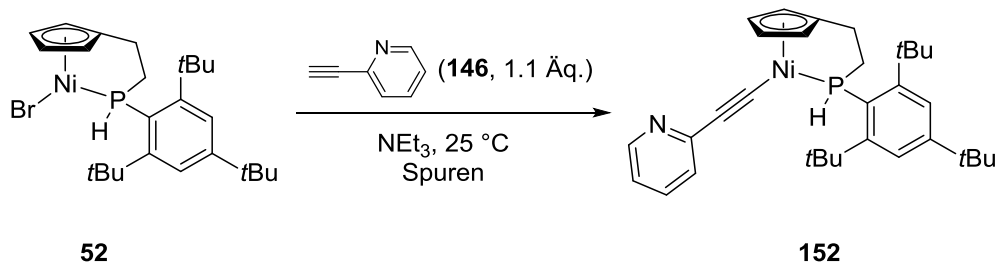
Da der Cyclopentadienylnickel-Komplex **52** mit der sterisch überfrachteten Phosphan-Seitenkette eine größere Stabilität gegenüber des silylsubstituierten Komplexes **47** aufweist, sollte in diesem der Bromid-Ligand durch die (2-Pyridyl)-ethinyl-Gruppe unter Bildung von **152** substituiert werden. Durch Alkylierung des Stickstoffatoms zum Pyridinium-Salz **153** kann eine positive Ladung eingebracht werden, die entsprechend den Resonanzformeln **153a-153b** bis auf das Nickelatom übertragen werden kann. In Gegenwart einer geeigneten Base sollte eine Deprotonierung zum Allenyliden-Phosphido-Chelatkomplex **154** möglich sein.



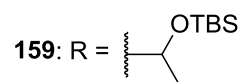
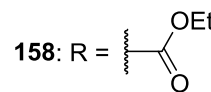
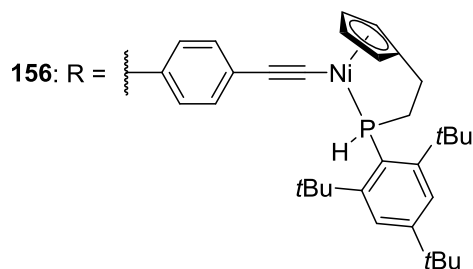
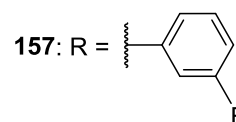
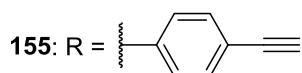
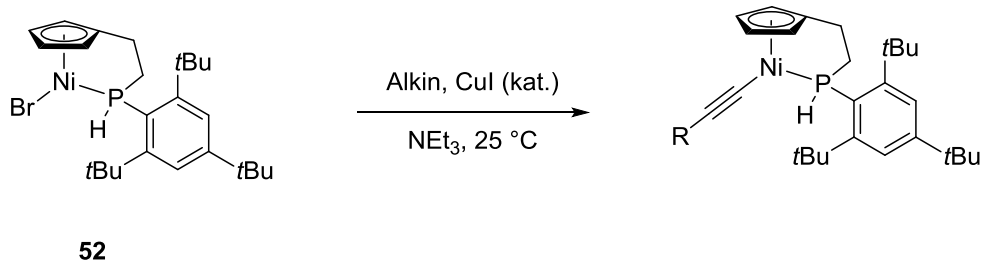
2.5.1 Synthese von σ -Alkynylkomplexen ausgehend von Komplex **52**

Die Möglichkeit der Delokalisation der positiven Ladung in **153** bis auf das Nickelatom war Anlass dafür, Komplex **52** mit 2-Ethynylpyridin in Anwesenheit katalytischer Mengen Kupfer(I)iodid in Triethylamin zum entsprechenden σ -Alkynylkomplex **152** umzusetzen. Jedoch konnte die entstandene braune Suspension chromatographisch nicht gereinigt werden. In dem Massen- sowie ^{31}P -NMR-Spek-

trum (CDCl₃) konnten lediglich Spuren des Produktes nachgewiesen werden. Eine Signalzuordnung im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) war aufgrund großer Verunreinigungen nicht möglich.



Daraufhin wurden Reaktionen mit weiteren Alkinen wie 1,4-Diethynylbenzol, (3-Fluorphenyl)ethin, Ethyl-2-propinoat und *tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-butin in Triethylamin und Anwesenheit katalytischer Mengen Kupfer(I)iodid durchgef\u00fchrt. Jedoch konnte in keinem Fall einer der σ -Alkinylkomplexe **155-159** isoliert und spektroskopisch sowie spektrometrisch nachgewiesen werden, da entweder eine Zersetzungsreaktion eingetreten ist oder Komplex **52** gar nicht erst zur Reaktion gebracht werden konnte (**158** und **159**). Nur im Fall von Komplex **157** konnten lediglich Spuren im Massenspektrum nachgewiesen werden.

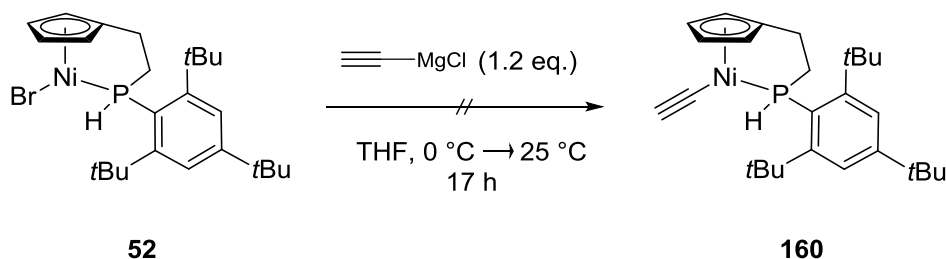


In Tabelle 13 sind die eingesetzten Alkine zur besseren Übersicht noch einmal wiedergegeben.

Tabelle 13: Verwendete Alkine für die Darstellung von σ -Alkinylkomplexen.

Alkin	Äq.	Produkt	Ergebnis
2-Ethynylpyridin	1.1	152	Spuren
1,4-Diethynylbenzol	1.2	155	Zersetzung
1,4-Diethynylbenzol	0.6	156	Zersetzung
(3-Fluorphenyl)ethin	1.3	157	Spuren
Ethyl-2-propinoat	1.3	158	Startmaterial
3- <i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy-1-butin	1.2	159	Startmaterial

Eine alternative Darstellungsmethode von σ -Alkinylkomplexen bot sich in der Verwendung eines Grignard-Reagenzes. Dazu wurde Ethynylmagnesiumchlorid bei 0 °C zu einer Lösung von **52** in THF gegeben. Auch hier konnte der entsprechende Komplex **160** nicht nachgewiesen und nur Zersetzung festgestellt werden.



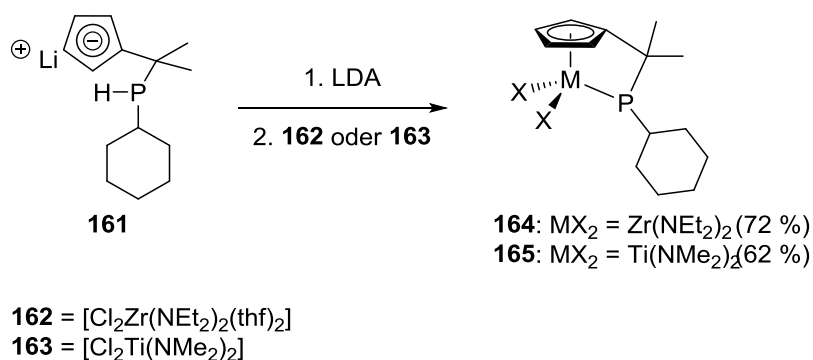
Alkynyl-Anionen können wie viele Pseudohalogenid-Anionen reduzierende Eigenschaften entwickeln und deshalb höhere Oxidationszahlen in Komplexen schlecht stabilisieren.^[141] Dies zeigte sich in Cu(II)- und Fe(III)-Komplexen, die in flüssigem Ammoniak Alkynyl-Anionen zu Butadiinen oxidierten.^[141]

Möglicherweise ist dies eine Erklärung dafür, dass mit Komplex **52** die entsprechenden σ -Alkinylkomplexe nicht dargestellt bzw. nicht in einem reinen Zustand isoliert und charakterisiert werden konnten.

2.6 Cyclopentadienyl-Komplexe mit chelatisierendem Phosphido-Liganden

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit war es, die nach Ligandenaustauschreaktion an **52** erhaltenen Nickel-Komplexe zu entsprechenden Phosphido-Chelatkomplexen durch Deprotonierung mit einer geeigneten Base umzusetzen.

Cyclopentadienyl-Komplexe mit anionisch funktionalisiertem Phosphan-Seitenarm sind ausführlich für die frühen Übergangsmetalle der Gruppe 4^[42,160] sowie Lanthanoiden^[161] beschrieben. Diese enthalten eine Methylene-, Ethylen- oder Silyl-Brücke zwischen dem Cyclopentadienyl- und Phosphido-Liganden. Die meisten dieser Komplexe werden ausgehend vom anionischen Ligandensystem, das mit einem geeigneten Reagenz komplexiert wird, dargestellt. Die Zirkonium- und Hafnium-phosphido-Komplexe **164** und **165** wurden durch Deprotonierung des sekundären Phosphans im Liganden **161** mit LDA und anschließender Transmetallierung mit einem Zirkonium- (**162**) oder Titanreagenz (**163**) synthetisiert.^[42]

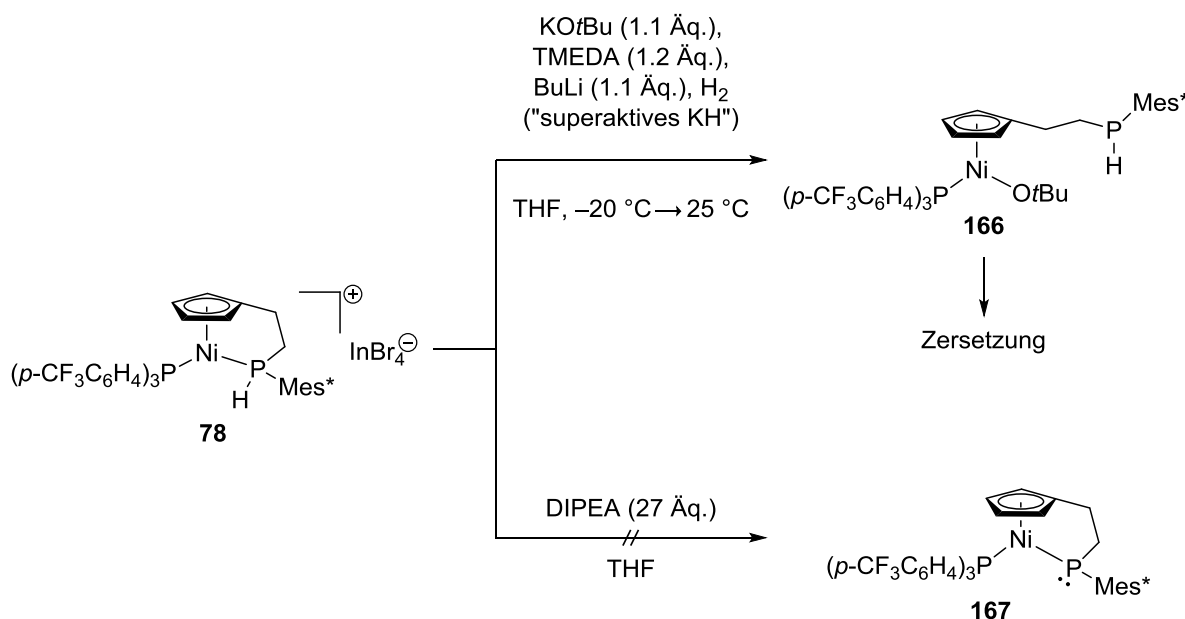


Diese Methode erwies sich jedoch für die Synthese entsprechender Cyclopentadienylnickelphosphido-Komplexe als ungeeignet, da diese nicht isoliert und nur in Spuren nachgewiesen werden konnten. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Syntheseweg in Erwägung gezogen, welcher über die Deprotonierung eines P-H funktionalisierten Cyclopentadienylnickel-Komplexes führen soll.

2.6.1 Versuche zu Deprotonierungsreaktionen an Komplex **78**

Der Phosphan-Komplex **78** wurde Deprotonierungsreaktionen in Gegenwart von Basen wie superaktivem Kaliumhydrid oder Ethyldiisopropylamin (DIPEA) in Tetra-

hydrofuran unterzogen. Die positive Ladung des Komplexes sollte die Reaktion erleichtern, da ein neutraler Phosphido-Chelatkomplex gebildet werden würde.



Superaktives KH wurde nach einer Methode von BRANDSMA *et al.* *in situ* hergestellt.^[162] Nach der angegebenen Prozedur wurde zunächst Butylkalium durch Reaktion von Kalium-*tert*-butoxid in Hexan/TMEDA mit Butyllithium bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt. Anschließend erfolgte Hydrierung, wodurch superreaktives Kaliumhydrid entstehen sollte. Nach der erfolgten Reaktion wurde der Nickel-Komplex **78** zu der Kaliumhydrid-Mischung gegeben. Nach Erwärmen der Reaktionsmischung auf $25 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte ein Farbumschlag von braun zu violett beobachtet werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) des Rohproduktes zeigte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.98 \text{ ppm}$ ein doppeltes Triplet mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 223.7 \text{ Hz}$, was dem an das Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatom zuzuordnen ist. Die Größenordnung der Kopplungskonstante ist typisch für eine P-H-Bindung.^[88] Im Vergleich zum Startkomplex **78** ist das Signal hochfeldverschoben, was auf eine Dekomplexierung des Phosphan-Seitenarms hindeutet. Eine Dekomplexierung des Phosphan-Liganden resultiert in einer Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom, was den Kern folglich abschirmt und eine geringere P,H-Kopplungskonstante sowie eine chemische Verschiebung bei höherem Feld zur Folge hat.^[88] Daher wird angenommen, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung um einen Komplex wie **166** handelt. Die freie Koordi-

nationsstelle am Nickelatom nach Dekomplexierung könnte durch ein *tert*-Butoxid-Anion besetzt worden sein. Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Signal der Phosphan-Seitenkette bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -68.2$ ppm als doppeltes Multiplett mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 221.9$ Hz in Resonanz. Ähnliche Werte wurden für die NHC-substituierten Cyclopentadienylnickel-Komplexe **67** und **73** gefunden.^[53] Das Signal des tertiären Phosphan-Liganden tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 27.8$ ppm auf. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) zeigen die Signale beider Phosphoratome nur ein Singulett, was ebenfalls eine Dekomplexierungsreaktion bestätigt.

Um die Verbindung weiter zu charakterisieren, wurde die Reaktionsmischung in DCM aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Hierbei trat jedoch Zersetzung ein, so dass die Verbindung **166** nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Da die Kaliumhydrid-Suspension noch Lithium-*tert*-butoxid enthielt, welches nicht vor Zugabe des Komplexes **78** abfiltriert wurde, um die Reaktivität des Kaliumhydrides nicht zu verringern,^[162] wurde möglicherweise der Phosphan-Seitenarm durch das sterisch anspruchsvolle *tert*-Butoxid-Anion verdrängt.

Als nächstes wurde DIPEA als sterisch gehinderte, und vergleichsweise schwache Base [$\text{p}K_{\text{S}}(\text{DIPEA}) = 11.4$]^[163] verwendet. Diese wurde im Überschuss zu einer Lösung von **78** in Tetrahydrofuran gegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6) aufgenommen. Dieses zeigte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.06$ ppm ein doppeltes Multiplett mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 344.2$ Hz, was das Vorliegen eines direkt am Phosphor gebundenen Wasserstoffatoms bestätigt. DIPEA ist vermutlich nicht basisch genug ist, um den Phosphan-Seitenarm zum Phosphido-Komplex **167** zu deprotonieren.

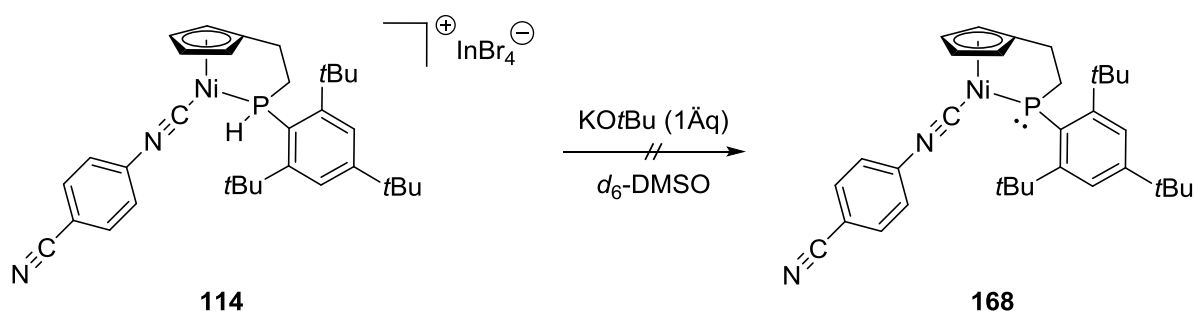
2.6.2 Versuche zu Deprotonierungsreaktionen an Komplex 114

Im Vergleich zum Phosphan-Komplex **78** weisen die Phosphorsignale der ^{31}P -NMR-Spektren der Isocyanid-Komplexe **108-115** eine chemische Verschiebung bei tieferen Feldern auf, wodurch angenommen wird, dass die Isocyanid-Liganden mehr Elektronendichte aus dem Cyclopentadienylethylphosphanickel-Fragment

ziehen als der tertiäre Phosphan-Ligand in **78**. Demnach sollte das Proton in den Isocyanid-Komplexen leichter zu entfernen sein.

Um die Reaktivität von **114** zu überprüfen, wurde dieser Komplex in d_6 -DMSO gelöst und mit verschiedenen Basen wie Kalium-*tert*-butoxid, Butyllithium oder DIPEA behandelt. Die Reaktionen wurden nach Zugabe NMR-spektroskopisch verfolgt.

Nach Lösen des Isocyanid-Komplexes **114** in d_6 -DMSO wurde 1 Äquivalent Kalium-*tert*-butoxid zugegeben.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum (d_6 -DMSO) (Abb. 23) ist zu erkennen, dass unmittelbar nach Zugabe des Kalium-*tert*-butoxids keine Reaktion eingetreten ist. Das Signal des Edukts (Komplex **114**) tritt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.7$ ppm als doppeltes Dublett mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 384.6$ Hz in Resonanz. Nach einem Tag war im Spektrum ein weiteres Signal bei $\delta = -0.04$ ppm zu beobachten, das als Triplet mit einer Kopplungskonstante von $J = 22.5$ Hz in Resonanz tritt. Die Größenordnung der Kopplungskonstante entspricht nicht einer Kopplung zwischen einem Phosphoratom und einem direkt daran gebundenen Wasserstoffatom, sondern ist für eine $^2J_{\text{P,H}}$ - oder $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung typisch.^[88] Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum tritt das Signal als Singulett auf. Dessen Signalintensität nahm über eine Reaktionsdauer von 25 Tagen weiter zu. Es konnte jedoch bisher nicht geklärt werden, um welche Komponente es sich dabei handelt. Wäre es eine Verbindung, die am Phosphoratom deuteriert wurde, so wäre für das Signal des Phosphoratoms sowohl im ^1H -entkoppelten als auch im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplet mit einem Intensitätenverhältnis von 1:1:1 zu erwarten, was bei vorliegender Reaktion nicht der Fall ist. Nach 18 Tagen bildete sich eine weitere Komponente, dessen Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -73.8$ ppm mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 223.2$ Hz auf eine Dekomplexierung der

Phosphan-Seitenkette hindeutet.^[88] Im Massenspektrum konnte der $[M^+]$ -Peak des Startmaterials nachgewiesen werden. Die anderen Komponenten konnten massenspektrometrisch nicht charakterisiert werden.

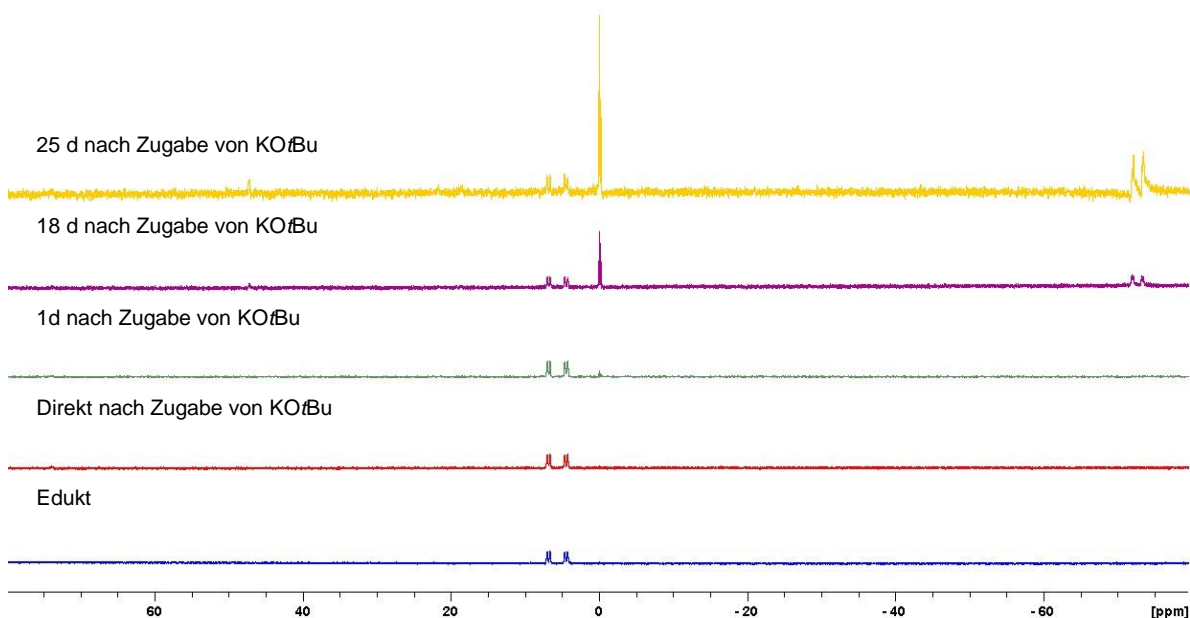
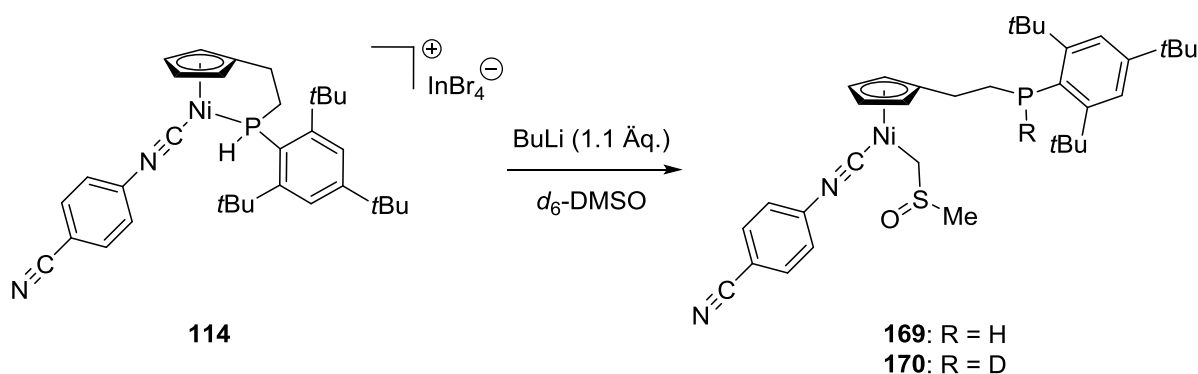


Abb. 23: ^{31}P -NMR-Messungen (d_6 -DMSO) zum Deprotonierungsversuch von **114** mit Kalium-*tert*-butoxid.

Im nächsten Experiment wurden 1.1 Äquivalente Butyllithium in ein NMR-Röhrchen gegeben. Nachdem das Hexan im Vakuum entfernt worden ist, wurde Komplex **114** in d_6 -DMSO gelöst zugeben. Unmittelbar nach der Zugabe trat eine Reaktion ein, und es war ein Farbumschlag von grün zu rot-braun zu beobachten.



Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 24) konnte eine vollständige Umsetzung von **114** beobachtet werden. Bei $\delta = -71.6$ und $\delta = -73.1$ ppm traten zwei neue Signale auf.

Das Signal bei $\delta = -71.6$ ppm zeigt im ^1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,H}} = 219.0$ Hz. Im ^1H -entkoppelten Spektrum tritt dieses Signal als Singulett in Resonanz. Diese Daten sind Hinweise auf die Bildung eines Komplexes mit dekomplexiertem Phosphan-Liganden wie **169**. Die freie Koordinationsstelle am Nickelatom könnte durch ein Methylsulfinyl-Carbanion (Dimsyl-Anion),^[164] das durch Deprotonierung von Dimethylsulfoxid mit einer Base gebildet wird, besetzt worden sein. Das Signal bei $\delta = -73.1$ ppm tritt im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum als Triplett in Resonanz und repräsentiert den entsprechenden Komplex **170** nach einem Wasserstoff/Deuterium-Austausch. Die $\text{P},^2\text{H}$ -Kopplungskonstante beträgt $^1J_{\text{P},2\text{H}} = 33.7$ Hz. Die $^1J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante ist damit um den Faktor 6.5 größer als die $^1J_{\text{P},2\text{H}}$ -Kopplungskonstante, was mit Literaturdaten in Einklang steht.^[165] Die Reaktionsmischung wurde zudem ^2H -NMR-spektroskopisch vermessen. Da das Spektrum mehrere Signale enthält, konnte keine genaue Zuordnung gemacht werden. Vermutlich ist das breite Singulett bei $\delta = 4.97$ ppm dem an das Phosphoratom gebundenen Deuteriumatom in **170** zuzuordnen.

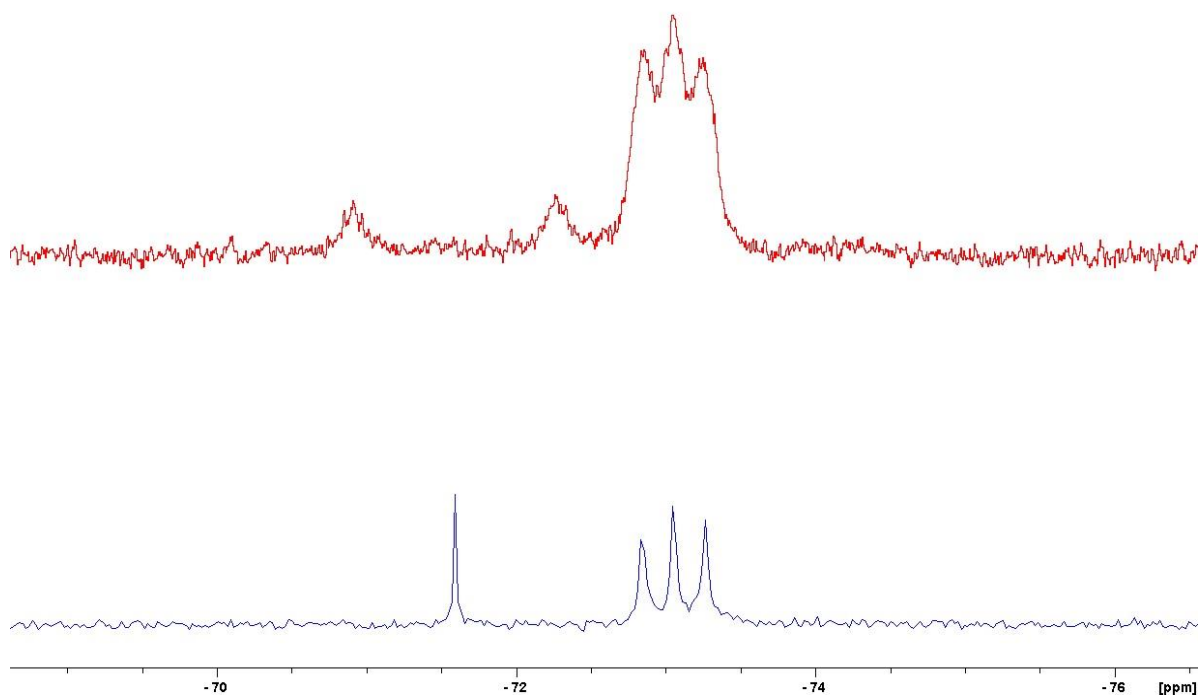
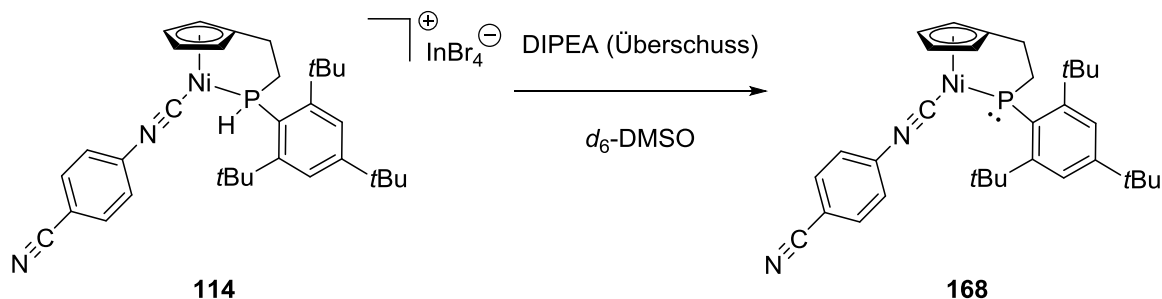


Abb. 24: ^{31}P -NMR-Spektrum (^1H -entkoppelt unten, ^1H -gekoppelt oben) in d_6 -DMSO nach Reaktion von **114** mit Butyllithium.

Bei Versetzen von **114** in d_6 -DMSO mit einem ca. 100-fachen Überschuss an DIPEA war ebenfalls ein sofortiger Farbumschlag von grün zu rot-braun zu beobachten gewesen.



Auch hier konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch eine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Das Signal der Ausgangsverbindung **114** bei $\delta = 5.7$ ppm ist nicht mehr zu beobachten. Das Signal der neuen Komponente ist stark nach tiefem Feld verschoben und tritt im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 73.9$ ppm als Dublett in Resonanz (Abb. 25). Das Dublett weist eine P,H-Kopplungskonstante von $^2J_{\text{P,H}} = 36.7$ Hz auf, die im Vergleich zu der in **114** deutlich kleiner ist (**114**: $^1J_{\text{P,H}} = 384.6$ Hz). Die Größenordnung der Kopplungskonstante ist für eine Kopplung zwischen einem Phosphoratom und einem direkt daran gebundenen Wasserstoffatom untypisch,^[88] weshalb angenommen wird, dass der gewünschte Phosphido-Chelatkomplex **168** entstanden ist.

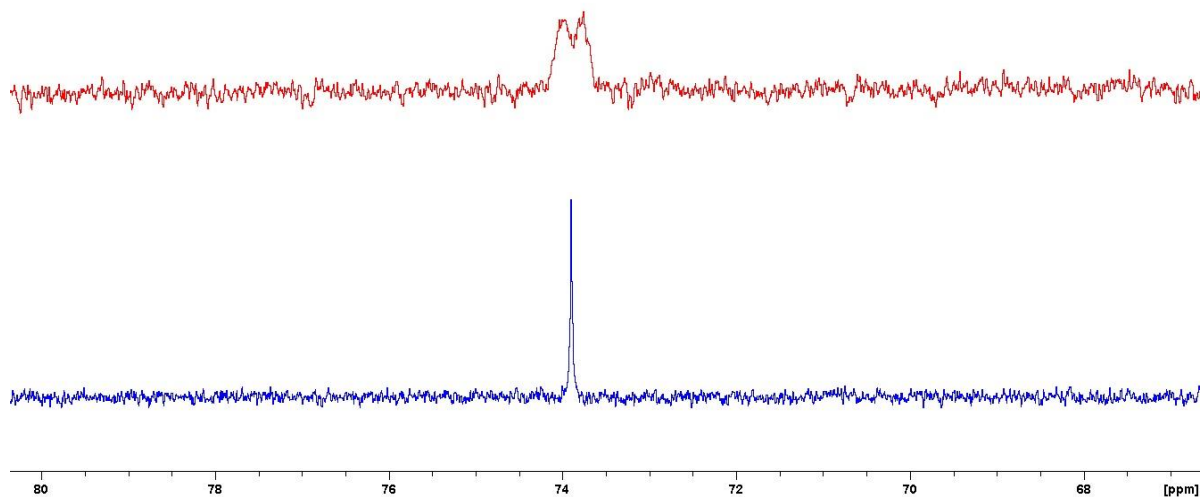
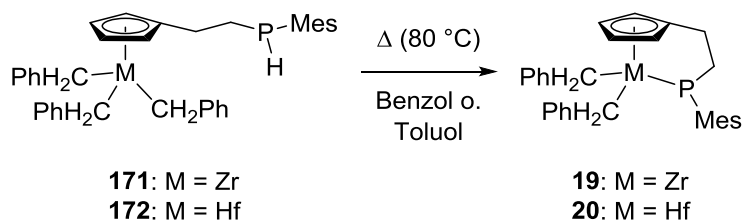


Abb. 25: ^{31}P -NMR-Spektrum (^1H -entkoppelt unten, ^1H -gekoppelt oben) in d_6 -DMSO nach Reaktion von **114** mit DIPEA.

MIYOSHI, NAKAZAWA *et al.* fanden vergleichbare Ergebnisse bei der Darstellung von Cyclopentadienylzirkonium- und hafniumphosphido-Chelatkomplexen wie beispielsweise **19** und **20** ausgehend von **171** bzw. **172**.^[40,166]



Der Cyclopentadienylalkylnickel-Phosphido-Komplex **168** konnte bisher massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Auch eine Isolierung war nicht möglich. Um dennoch die katalytische Aktivität zu prüfen, wurde überlegt, diesen in einer Hydrosilylierungsreaktion *in situ* darzustellen.

2.7 Hydrosilylierungsreaktion

Die Hydrosilylierung beschreibt formal die Addition eines Silans an eine ungesättigte Bindung (C-C- oder C-Heteroatom-Bindungen) und repräsentiert eine

der wichtigsten Reaktionen zur Darstellung von Organosilicium-Verbindungen, die wichtige Ausgangsstoffe in der Industrie zur Produktion von Silan-Kupplungsreagenzien, Silicon-basierende Polymere, Harz oder Kautschuk sind.^[59] Bisher sind zahlreiche Übergangsmetallbasierte Katalysatoren entwickelt worden, wozu die Übergangsmetalle der Gruppen 8, 9 und 10 gehören.^[59]

In den meisten Hydrosilylierungsreaktionen werden Platin-Komplexe als Katalysatoren verwendet, was auf die Entdeckung des äußerst effizienten SPEIER-Katalysators (H_2PtCl_6)^[167] im Jahre 1959 zurückzuführen ist. Viele Katalysatoren wurden auf Basis dieses Platin-Komplexes entwickelt.^[168] Später wurde durch die Reaktion von Hexachloroplatinsäure mit Vinylsiloxan der KARSTEDT-Katalysator^[169] erhalten (Abb. 26). Dieser findet breite Anwendung in industriellen Hydrosilylierungsprozessen.^[170]

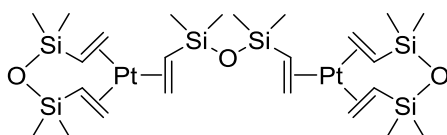


Abb. 26: KARSTEDT's Katalysator.

Es wird allgemein angenommen, dass der Mechanismus der Hydrosilylierung über den sogenannten CHALK-HARROD-Mechanismus^[171] verläuft (Abb. 27, Zyklus B). Dieser Katalysezyklus beginnt mit einer oxidativen Addition eines Hydrosilans an ein Metallzentrum im Metall-Alken-Komplex **I** zum Hydrido-Silyl-Komplex **II** (üblich sind Metalle mit d^8 - und d^{10} -Konfiguration). Anschließend folgt eine Insertion des Alkens in die M-H-Bindung (Hydrometallierung), was zur Bildung der Alkyl-Silyl Spezies **III** führt. Nachfolgende reduktive Eliminierung setzt das Hydrosilylierungsprodukt frei. Um die Bildung ungesättigter Organosilicium-Verbindungen zu erklären, wurde ein modifizierter CHALK-HARROD-Mechanismus (Abb. 27, Cyclus A) vorgeschlagen, welcher über eine Insertion des Alkens in die Si-M-Bindung (Silylmetallierung) zum Intermediat **IV** verläuft. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Rh(I)- oder Co(I)-Katalysator-Vorläufer eingesetzt werden. Nach reduktiver Eliminierung wird auch hier das Hydrosilylierungsprodukt freigegeben.^[168]

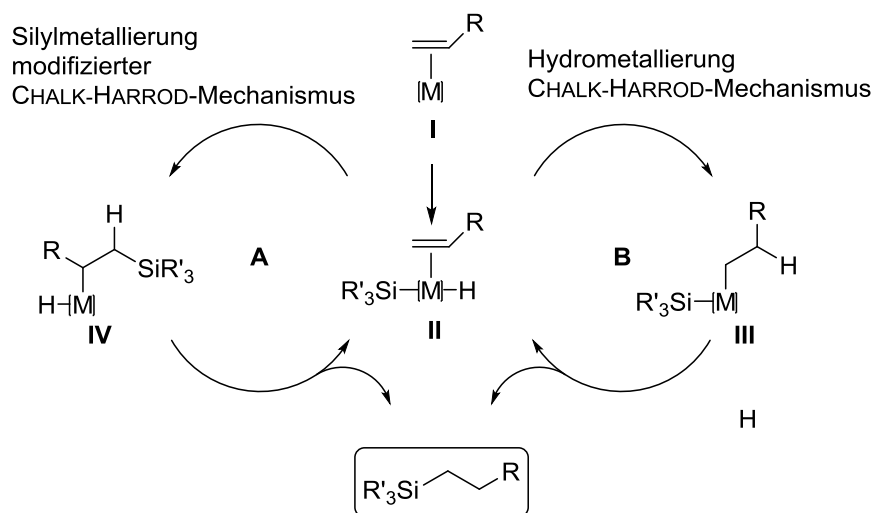


Abb. 27: Darstellung des CHALK-HARROD- (B) sowie des modifizierten CHALK-HARROD-Mechanismus (A).^[168]

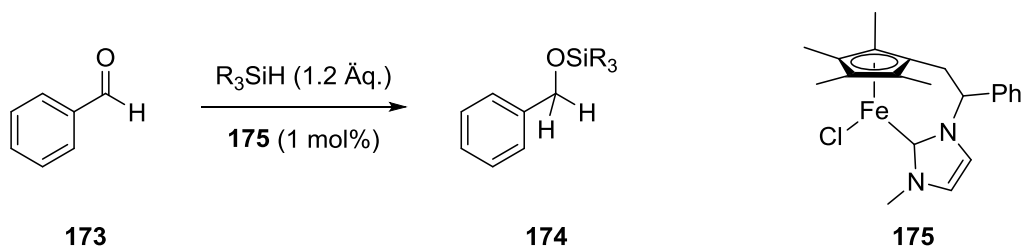
In den industriellen Hydrosilylierungsreaktionen werden hauptsächlich Platin-Katalysatoren verwendet. Problematisch bei vielen Prozessen, wie beispielsweise bei der Härtung von Siliconen durch Vernetzung der Siloxan-Ketten, ist, dass der Katalysator nicht regeneriert werden kann und im Produkt verbleibt.^[170,172] Da Platin zudem eines der teuersten Edelmetalle ist, ist die Entwicklung kostengünstigerer Alternativen von hoher Bedeutung.

Enorme Fortschritte wurden bereits mit preiswerteren Metallen wie Eisen, Nickel oder Titan erreicht. Trotz dieser Entwicklungen sind diese Katalysatoren dennoch weit davon entfernt, Platin in industriellen Prozessen zu ersetzen, da sie im Vergleich immer noch schlechtere katalytische Aktivität, Selektivität und Stabilität aufweisen.^[59]

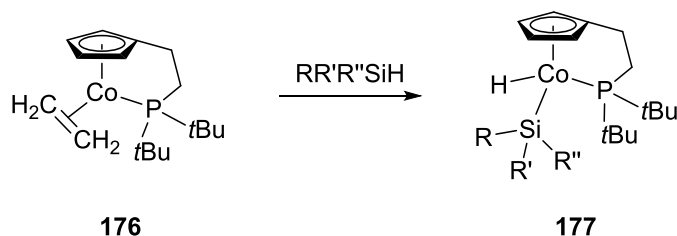
Weitere Entwicklung dahingehend sind also erstrebenswert.

2.7.1 Cyclopentadienyl-Komplexe mit funktionalisierter Seitenkette als Katalysator in der Hydrosilylierungsreaktion

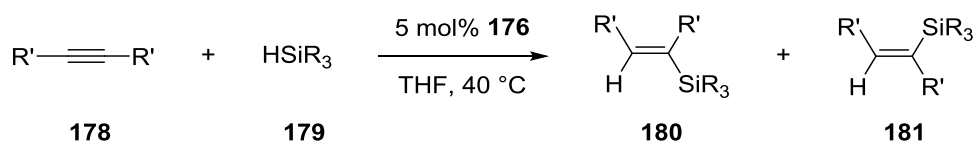
Der Cyclopentadienyleisen-Komplex mit chelatisierendem N-heterocyclischen Carben-Liganden **175** von ROYO *et al.*^[173] erwies sich als aktiver Katalysator in der Hydrosilylierung von Benzaldehydderivaten **173**, die funktionelle Gruppen wie NO₂, CF₃, Halogene oder Ester enthielten. Die Hydrosilylierungsprodukte **174** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden.



Nachdem BUTENSCHÖN *et al.* die oxidative Addition von Hydrosilanen an einem Cyclopentadienylcobalt(I)-Komplex wie **176** zu **177** nachweisen konnten,^[58] wurde später die katalytische Aktivität dieser Systeme in der Hydrosilylierung von terminalen sowie internen Alkinen untersucht.^[174]



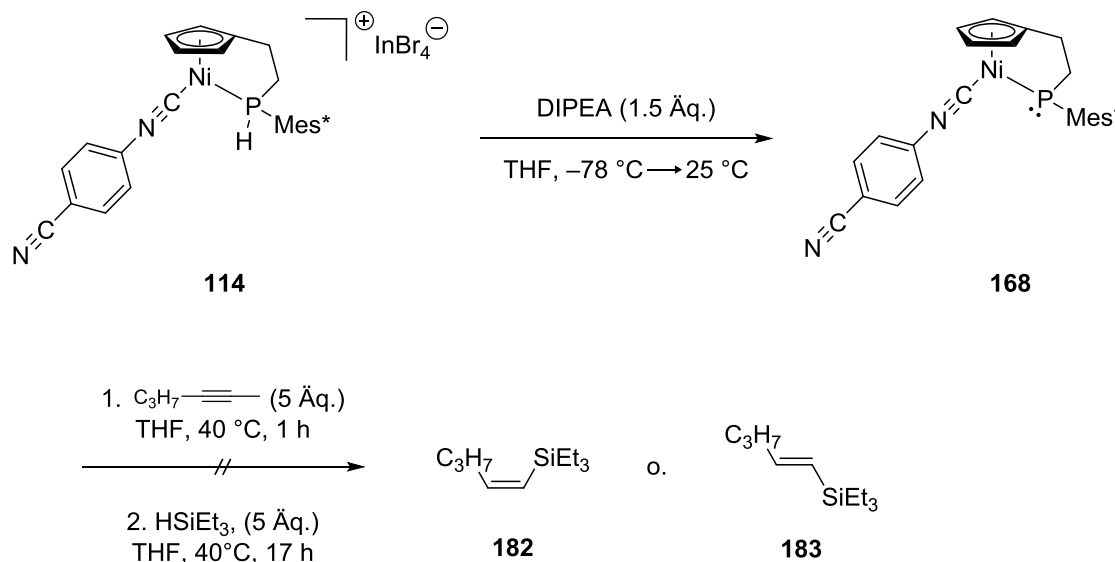
Terminale und interne Alkine (**178**) konnten in Gegenwart von **176** mit einem Silan **179** (Triethylsilan oder Triethoxysilan) zu den Hydrosilylierungsprodukten **180** und **181** umgesetzt werden, wobei zu erwähnen ist, dass die Hydrosilylierung mit Triethoxysilan nur mit internen Alkinen erfolgreich war, da bei der Umsetzung mit terminalen Alkinen Cyclisierungsprodukte beobachtet wurden.^[174,175]



2.7.2 Versuche zur katalytischen Anwendung eines Phosphido-Komplexes

Nachdem es gelungen war, einen Phosphido-Komplex wie **168** ³¹P-NMR-spektroskopisch nachzuweisen, sollte dessen Aktivität in einer Hydrosilylierungsreaktion untersucht werden.

Die Reaktion des Isocyanid-Komplexes **114** mit DIPEA führte laut ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten zu einer Deprotonierung des Phosphan-Seitenarms. Da **168** nicht isoliert werden konnte, dessen katalytische Aktivität dennoch geprüft werden sollte, wurde dieser direkt vor der Zugabe eines Silans *in situ* dargestellt. Die Hydrosilylierung sollte an 2-Hexin mit Triethylsilan durchgeführt werden. Dazu wurde Komplex **114** bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF gelöst und mit 1.5 Äquivalenten DIPEA versetzt. Es konnte sofort ein Farbumschlag von grün zu rotbraun beobachtet werden. Nach Erwärmen auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 5 Äquivalente Triethylsilan zugegeben und nach einer Stunde Rühren bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ 5 Äquivalente 2-Hexin. Somit entsprach dies einer Katalysatormenge von 20 mol%. Die Reaktionsmischung wurde nach 17 h Rühren bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ aufgearbeitet, indem das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in *tert*-Butylmethylether gelöst und mit Wasser extrahiert wurde. Der organische Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es konnte eine unpolare Komponente abgetrennt werden. Jedoch lieferten NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen keinen Hinweis auf eines der beiden Hydrosilylierungsprodukte **182** oder **183**. Auch im restlichen Reaktionsgemisch konnte keines der Produkte nachgewiesen werden. Das 2-Hexin konnte dünn-schichtchromatographisch im restlichen Reaktionsgemisch identifiziert werden.



Die Voraussetzung für eine katalytische Reaktion ist die Eliminierung des Liganden, in dieser Reaktion des Isocyanid-Liganden, um ein Hydrosilan an das Nickelatom zu koordinieren. Da Isocyanide starke Liganden sind, wird dieser unter den

Bedingungen vermutlich nicht dissoziieren und somit keine Koordinationsstelle am Nickelzentrum zur Verfügung stellen können, was eine Erklärung dafür sein könnte, dass die Bildung eines Hydrosilylierungsproduktes wie **182** oder **183** nicht beobachtet werden konnte. Ein schwächerer Ligand anstelle eines Isocyanides wäre vermutlich besser geeignet, da dieser einfacher durch ein Silan verdrängt werden könnte. Somit sind weitere Untersuchungen nötig, um ein System, das für eine Katalyse in Frage kommt, zu finden.

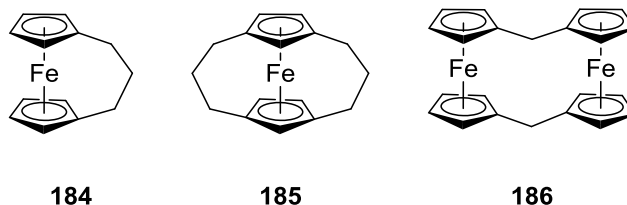
2.8 [m.n]Ferrocenophane

Ein Nebenprojekt dieser Arbeit behandelte die Untersuchung eines Phosphorverbrückten [5.5]Ferrocenophans. Ferrocenophane (FCPs) sind Ferrocen-Verbindungen, in denen die Cyclopentadienylliganden intramolekular durch ein oder mehrere Brücken miteinander verbunden sind. Diese Brücken können C_mH_n - oder C_mH_nX -Einheiten (mit $X = \text{Heteroatom}$) sein. Ferrocenophane können in zwei Klassen unterteilt werden: Zu der ersten gehören die [m]Ferrocenophane (mononucleare Ferrocenophane), die aus einer Ferrocen-Einheit aufgebaut und deren Cyclopentadienylringe untereinander verknüpft sind. Diese Klasse beinhaltet zwei Untergruppen. Zum einen die einfach-verbrückten ($[m]$) sowie die mehrfach-verbrückten ($[m]^n$) Ferrocenophane. Zu der zweiten Klasse gehören die multinuclearen Ferrocenophane, die aus zwei oder mehreren Ferrocen-Einheiten bestehen.^[176,177]

Die Nomenklatur der Ferrocenophane leitet sich von dem von SMITH^[178] und VÖGTLE^[179] *et al.* vorgeschlagenen System für die Benennung organischer aromatischer Cyclophane ab. So werden Ferrocenophane, die aus einer Ferrocen-Einheit aufgebaut sind, als [m][n][o][p][q]Ferrocenophane bezeichnet, wobei die Nummer in den eckigen Klammern die Zahl der Brückenlänge angibt. Nach dieser Konvention enthält beispielsweise [3]Ferrocenophan **184** eine Brücke mit drei Kohlenstoffatomen. [3][3]Ferrocenophan **185** enthält zwei Brücken mit drei Kohlenstoffatomen.^[176]

Ferrocenophan-Derivate, die aus zwei oder mehreren Ferrocen-Einheiten bestehen, werden als [$m.n.o.p$]Ferrocenophane bezeichnet, wobei die Nummern in der eckigen Klammer die Länge der Brücke zwischen zwei Ferrocen-Molekülen angibt. Die Anzahl der Ferrocen-Einheiten im Ferrocenophan erschließt sich aus der

Anzahl der unterschiedlichen Brücken. Demnach ist [1.1]Ferrocenophan **186** ein dinucleares Ferrocenophan-Derivat mit zwei CH_2 -Ketten, welche beide Ferrocen-Moleküle miteinander verknüpfen.^[176]



Die Verbrückung beider Cyclopentadienylliganden gelang 1957 RINEHART *et al.* als erstes, nur wenige Jahre nach der Entdeckung des Ferrocens, mittels einer Kondensationsreaktion der β -Ferrocenylpropionsäure^{[180], [181]} Kurz darauf isolierten LÜTTRINGHAUS *et al.* ebenfalls eine Ferrocen-Verbindung, in denen die beiden Cyclopentadienylringe durch Kohlenwasserstoff-Brücken miteinander verknüpft waren, und führten 1958 den Begriff der *ansa*-Ferrocene ein, wobei sich „*ansa*“ aus dem Lateinischen für Henkel ableitet.^[182]

Ferrocenophane beinhalten einen Großteil der chemischen Eigenschaften des Ferrocens, wie beispielsweise eine hohe thermische Stabilität, Stabilität gegenüber Sauerstoff, Möglichkeiten einer reversiblen Oxidation oder hohe Affinität gegenüber electrophilen Substitutionsreaktionen.^[177]

Die Länge, Position und Natur der Brücken beeinflusst die Struktur, Flexibilität sowie Reaktivität der Ferrocenophane. Die Rotation der Cyclopentadienylringe ist in diesen Verbindungen eingeschränkt. In [m]Ferrocenophanen kann der Dihedral-Winkel zwischen den Cyclopentadienylringen je nach Brückenlänge variiert werden, was eine Neigung zwischen beiden Cyclopentadienylringen hervorrufen kann und was mit einer erhöhten Reaktivität einhergeht. Eine längere Brücke hingegen schränkt die konformative Flexibilität der Cyclopentadienylringe ein.^[177, 183]

Von den mononuclearen Ferrocenophanen sind die gespannten [1]Ferrocenophane und [2]Ferrocenophane wichtig zu nennen, da sie als Monomere bei der Polymerdarstellung dienen. MANNERS *et al.* zeigten als erstes, dass Sila[1]-ferrocenophane wie **187** zu hochmolekularen Polyferrocenylsilanen (PFSs) umgesetzt werden können (Abb. 28), da die Ringspannung freigesetzt wird.^[184] Dies initiierte die Forschung auf diesem Gebiet, da PFS-basierte Materialien eine

wichtige Rolle in Bereichen der Nanotechnologie und Nanostrukturierung spielen könnten.^[185]

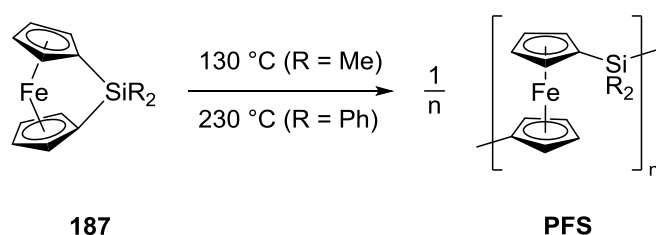
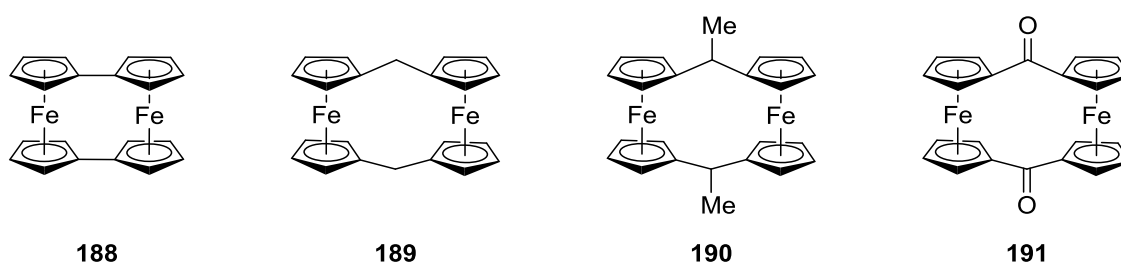


Abb. 28: Thermische Ringöffnungspolymerisation (ROP) des Sila[1]ferrocenophans **187**.^[184]

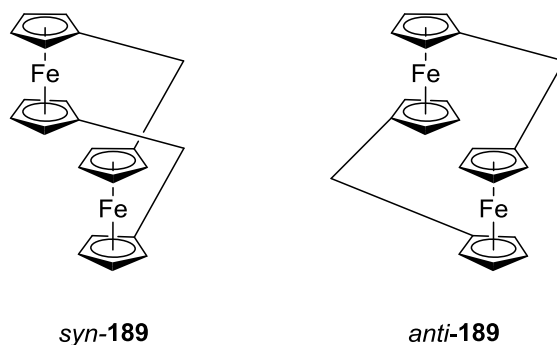
In multinuclearen Ferrocenophanen sind zwei oder mehrere Ferrocen-Einheiten miteinander verknüpft. Großes Interesse an solchen System besteht wegen der Möglichkeit, zwischen den Eisenzentren Wechselwirkungen zu beobachten, die abhängig von der Art und der Größe der Brücken sein sollten. Daraus können Eigenschaften resultieren, die denen der einzelnen Komponenten entsprechen oder solche, die die Funktionen der einzelnen Komponenten vereinen. Die Art der Wechselwirkung kann dabei ligandenvermittelt (*through bond*), direkt (*through space*) oder eine Kombination aus beidem sein.^[177]

Das [0.0]Ferrocenophan **188** ist das erste und einfachste Beispiel für ein zweikerniges Ferrocenophan.^[177] Wird die Verbindung zu **188^{•+}** oxidiert, so erhält man eine sogenannte gemischt-valente (*mixed-valence*) Spezies, mit Fe(II)/Fe(III)-Einheiten. Mößbauer- und röntgenphotoelektronische Untersuchungen^[186] deuteten auf eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Eisen-Zentren hin, so dass sie nicht direkt voneinander unterscheidbar sind, da vermutlich ein sehr schneller Elektronentransfer stattfindet und folglich den Eisen-Atomen formal die durchschnittliche Oxidationsstufe +2.5 zugeschrieben wird. Nach intensiven Forschungen stellte sich heraus, dass sowohl direkte Metall-Metall- als auch ligandenvermittelte Wechselwirkungen für diese starke Kopplung verantwortlich sind.^[176]



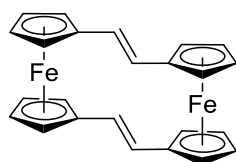
Allgemein werden gemischtvalente Verbindungen je nach Ausmaß ihrer intramolekularen Wechselwirkung in drei Klassen differenziert. Nach ROBIN und DAY^[187] gehören Verbindungen, in denen keine Wechselwirkungen vorhanden sind, zu der Klasse I. Die Metallatome sind unabhängig voneinander und weisen dementsprechende Eigenschaften auf. Die Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren von Verbindungen der Klasse II sind in einem bestimmten Umfang begrenzt. Für diese Verbindungen ergeben sich jedoch neue Eigenschaften. Zu der Klasse III gehören Verbindungen, wie beispielsweise **188**, in denen sehr starke Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen vorliegen, so dass von einer delokalisierten Spezies gesprochen wird.^[176]

Enthalten die Brücken mindestens ein Atom, wie beispielsweise die [1.1]Ferrocenophane **189-191**,^[188] sind zwei Konformationen möglich: Die Brücken können eine *syn*- oder *anti*-Konformation einnehmen, für Verbindung **189** sind das *anti*-**189**, eine eher starre Verbindung, und das *syn*-**189** bekannt, welches eine große Flexibilität aufweist und leicht einer *syn,syn*-Isomerisierung in das entsprechende Spiegelbild unterläuft.^[176,189]

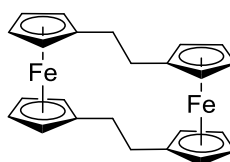


Substituenten am Brückenatom wie beispielsweise in **190** oder **191** beeinflussen diesen Vorgang erheblich. Neben der *syn*- bzw. *anti*-Konformation können darüber hinaus die Methylgruppen in **190** in einer *exo*- bzw. *endo*-Position vorliegen.^[177]

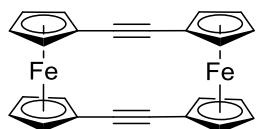
Weiterhin gibt es Ferrocenophane mit längeren gesättigten oder ungesättigten Kohlenstoff-Brücken, wie beispielsweise *trans,trans*-[2.2]Ferrocenophan-1,13-dien (**192**), das durch katalytische Hydrierung von **192** erhaltene [2.2]Ferrocenophan (**193**),^[190] [2.2]Ferrocenophan-1,13-diin (**194**)^[191] oder [5.5]Ferrocenophan-1,4,16,19-tetraen-3,18-dion (**195**)^[192].



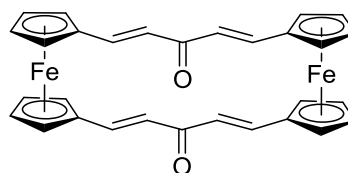
192



193



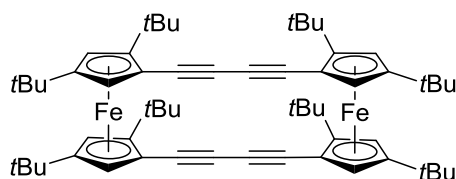
194



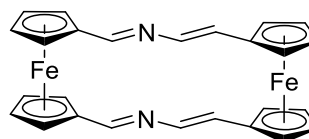
195

Neben Kohlenstoff eignen sich auch Heteroatome als Brückenatome in Ferrocenophanen, wie zum Beispiel Elemente der Gruppen 13,^[193,194] 14,^[194] 15^[194,195] oder 16 (S, Se, Te)^[194,196] sowie Nebengruppenelemente wie Ti, Zr, Hf, Ni, Pd, Pt.^[197]

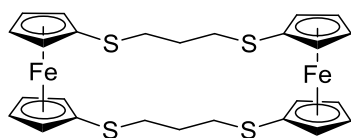
Es sind zahlreiche [m.n]Ferrocenophane mit kurzen Brücken (m, n = 0, 1, 2) bekannt und gut erforscht, Derivate mit m, n > 2 dagegen in geringerem Umfang.^[176] Dennoch gibt es ein paar Beispiele: [4.4]Ferrocenophan-1,3,15,17-tetraen **196** von HAFNER *et al.*,^[198] [4.4]Ferrocenophan **197** von MOLINA, VECIANA *et al.*,^[199] 1,5,1,20-Tetrathia[5.5]ferrocenophan (**198**) von SATO *et al.*,^[200] sowie das 3,14,18,29-Tetrasil-1,16-distanna[5.5]Ferrocenophan **199** von JURKSCHAT *et al.*^[201]



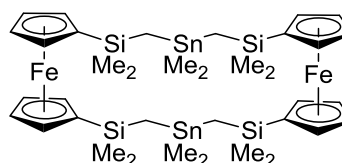
196



197

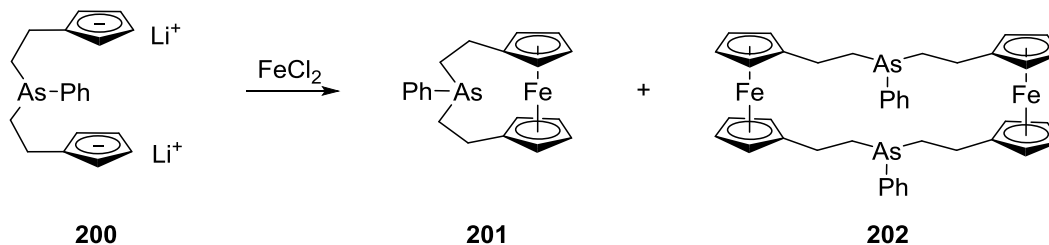


198



199

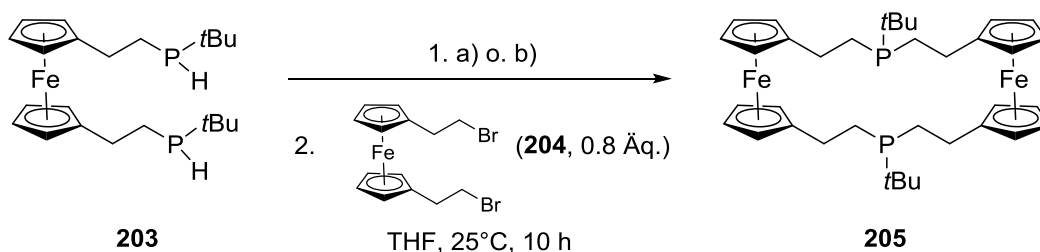
Von KAUFFMANN *et al.* ist das Arsa[5.5]Ferrocenophan **202** bekannt, das als Nebenprodukt bei der Darstellung des Arsen-verbrückten [5]Ferrocenophans **201** durch Komplexierung der Verbindung **200** mit Eisen(II)chlorid entstand.^[202]



Die strukturelle Vielfalt der Ferrocenophane bietet diverse Anwendungsmöglichkeiten. So sind Ferrocenophane unter anderem interessante Verbindungen für Anwendungen in der Polymerchemie,^[203] als Molekulare Sensoren,^[204] in der Medizinischen Chemie^[205] oder der Koordinationschemie.^[206]

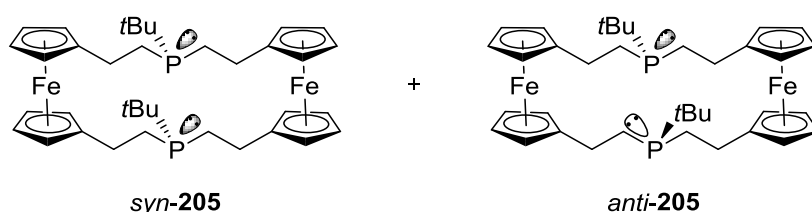
2.8.1 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophan (**205**)

Die Synthese des ersten Phosphor-verbrückten [5.5]Ferrocenophans **205** gelang WERNER durch Dilithiierung des Ferrocen-Derivats **203** mit Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender nucleophilen Substitution mit 1,1'-Di-(2-bromethyl)ferrocen^[207] (**204**) in einer Ausbeute von 35 %.^[53] Die Ausbeute der Reaktion konnte verbessert werden, wenn die Dilithiierung bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether durchgeführt und nach Erwärmen der Reaktionsmischung das Lösungsmittel durch Tetrahydrofuran ersetzt wird. **205** konnte somit in einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Die Verwendung von Butyllithium, *tert*-Butyllithium oder Methylithium führte zu gleichen Ergebnissen.^[208]



- a) BuLi (2 Äq.), THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (34 %)
 b) BuLi, *t*BuLi o. MeLi (2.2 Äq.), Et₂O, $0^\circ\text{C} \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$ (76 %)

Das Ferrocenophan **205** wurde als ein Gemisch zweier Diastereomere im Verhältnis von 1:0.8 erhalten, worauf NMR-spektroskopische Daten hinwiesen. Es wird angenommen, dass es sich um die Diastereomere *syn*-**205** und *anti*-**205** handelt, bei denen die *tert*-Butyl-Gruppen einmal *syn* und einmal *anti* zueinander ausgerichtet sind.^[53,209]



Die Diastereomere konnten durch mehrmaliges Ausfällen aus DCM/EtOAc (2:1) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ voneinander getrennt werden. Aufgrund schlechter Kristallisationseigenschaften konnte die Verbindung jedoch bisher nicht röntgenkristallographisch untersucht werden.^[209]

DFT-Berechnungen^[209,210] zum Ferrocenophan **205** zeigten, dass das *anti*-Isomer das stabilere Diastereoisomer ist, so dass fortan *anti*-**205** als das Hauptdiastereomer und *syn*-**205** als das Unterschussdiastereomer betrachtet wird.

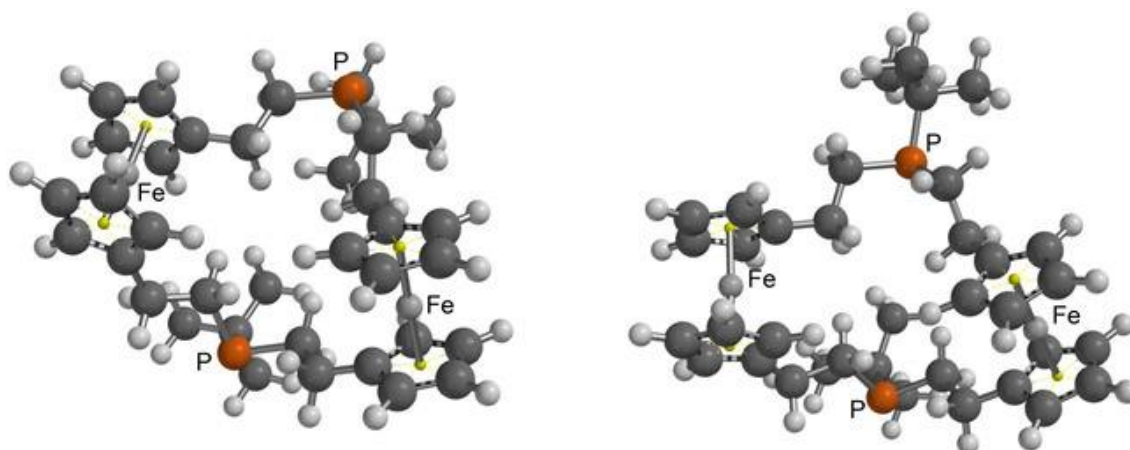
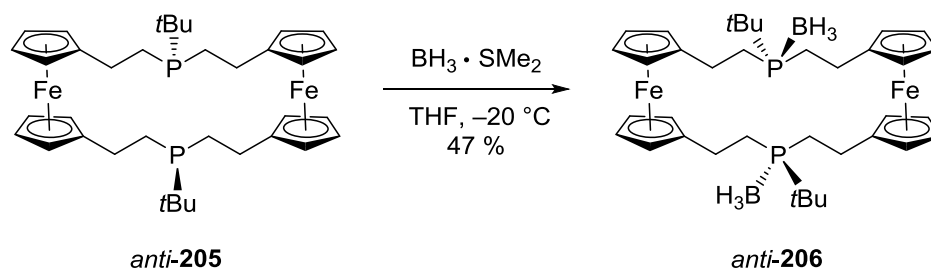


Abb. 29: Berechnete Strukturen von *syn*-**205** (links) und *anti*-**205** (rechts) (B3LYP 6-31G).^[209]

Die berechneten Strukturen sind in Abb. 29 dargestellt. In diesen weisen die Ferrocen-Einheiten eine Abweichung von einer coplanaren Geometrie auf. In *syn*-**205** weichen die Cyclopentadienylringe mit einem Winkel von 73° von der Coplanarität ab, während in *anti*-**205** der berechnete Winkel einen Wert von 58°

annimmt. Die Entfernung zwischen den beiden Eisen-Atomen ist in *syn*-**205** mit 791 pm kürzer als in *anti*-**205**, wo die Distanz bei 808 pm liegt. Die Entfernung zwischen den Phosphoratomen ist in *syn*-**205** mit 753 pm länger als in *anti*-**205** mit einer Länge von 669 pm. Die Ethylenbrücken in beiden Verbindungen nehmen eine gestaffelte Konformation ein.^[209]

Mit Boran-Dimethylsulfid konnte *anti*-**205** derivatisiert und zum Boran-Addukt *anti*-**206** in 47 % Ausbeute umgesetzt werden. Die Verbindung wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten. Dennoch waren die Kristalle nicht geeignet, das Boran-Addukt *anti*-**206** röntgenkristallographisch zu untersuchen.^[209]



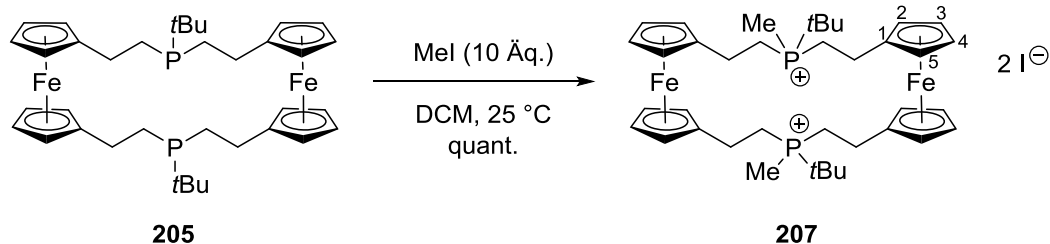
2.8.2 Weitere Untersuchungen zum 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]-ferrocenophan (**205**)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften und die Reaktivität des Ferrocenophans **205** näher untersucht.

Eine DTA/TG-Analyse der Verbindung **205** wies bei einer Temperatur von 238.1 °C auf einen Schmelzvorgang hin. Des Weiteren zeigt das Thermogramm ab in einem Temperaturbereich von $T = 220.8\text{ }^\circ\text{C}$ eine Massezunahme von ca. 2.22 %, was der Oxidation eines Phosphoratoms entsprechen könnte und darauf zurückzuführen ist, dass die Messung nicht unter Inertgas durchgeführt worden ist. Bei 370 °C wird ein Masseverlust von 18.7 % registriert, was dem Verlust zweier Isobuten-Moleküle entspricht. Weitere thermische Zersetzung des Ferrocenophans unter Luftsauerstoff ist bei $T = 470\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Masseverlust von 12.46 % und bei $T = 565\text{ }^\circ\text{C}$ von 22.87 % zu beobachten.

In der Hoffnung, die Kristallisationseigenschaften des Ferrocenophans **205** zu verbessern, wurde die Verbindung mit Iodmethan in quantitativer Ausbeute in das

entsprechende Diphosphoniumsalz **207** überführt. Dieses lag als ein Gemisch aus zwei Diastereomeren vor.



Das Ferrocen-Derivat **207** erwies sich als luftstabile Verbindung, die spektrometrisch sowie spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Das Massenspektrum der Verbindung zeigt das erwartete Masse-/Ladungsverhältnis $m/z = 343.1270$ (ber. 343.1278). Die ^1H -, ^{13}C und ^{31}P -NMR-Spektren (CD_3OD) sind durch das Vorliegen zweier Diastereomere im Verhältnis von 1:0.3 gekennzeichnet, was auf die quartären Phosphoratome zurückzuführen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_3OD) des Diastereomergemischs treten die Protonen der Cyclopentadienylgruppen im Bereich von $\delta = 4.22\text{--}4.38$ ppm als fünf Multipletts in Resonanz. Die Signale der Protonen der CH_2 -Gruppen benachbart zum Phosphoratom sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.38\text{--}2.65$ ppm, und die der CH_2 -Gruppe benachbart zum Cyclopentadienylring bei $\delta = 2.86\text{--}3.00$ ppm zu finden. Bei $\delta = 1.97$ und 1.96 ppm sind die Resonanzen der Protonen der Methylgruppen des Unterschuss- bzw. Hauptdiastereomers jeweils als Dublett mit je einer P,H-Kopplungskonstante von $^2J_{\text{P,H}} = 13.0$ Hz zu beobachten. Die *tert*-Butyl-Gruppen ergeben ebenfalls jeweils ein Dublett bei leicht unterschiedlicher chemischer Verschiebung von $\delta = 1.33$ ppm für das Hauptdiastereomer und von $\delta = 1.32$ ppm für das Unterschussdiastereomer mit einer P,H-Kopplungskonstante von $^3J_{\text{P,H}} = 16.2$ Hz. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (CD_3OD) spiegelt sich dieses Verhalten wider. Die Kohlenstoffsignale der Methylgruppen sowie die der CH_2 -Gruppen benachbart zum Phosphoratom ergeben für beide Diastereomere jeweils zwei Signale. Diese treten als Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.8$ ppm (Hauptdiastereomer) und 1.5 ppm (Unterschussdiastereomer) mit einer P,C-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{P,C}} = 48.8$ bzw. 49.4 Hz in Resonanz. Bei $\delta = 21.1$ (Hauptdiastereomer) und 21.3 ppm (Unterschussdiastereomer) sind die Signale der CH_2 -Kohlenstoffatome

benachbart zum Phosphoratom als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{P,C} = 42.8$ bzw. 43.0 Hz zu finden. Die vier Cyclopentadienyl-CH-Kohlenstoffatome treten im Spektrum als vier einzeln aufgelöste Signale im Bereich von $\delta = 69.30$ - 71.26 ppm in Resonanz (Abb. 30), sowohl für das Haupt- als auch für das Unterschussdiastereomer. Die zwei Signale bei tieferem Feld sind vermutlich den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen C2 und C5 zuzuordnen, da sie durch die Nähe des Phosphoniumrestes stärker beeinflusst werden als die weiter entfernten Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome C3 und C4, deren Signale bei höherem Feld zu finden sind. Die Phosphoratome treten im 1H -entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum (CD_3OD) jeweils als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 39.5$ und 39.6 ppm in einem Intensitätenverhältnis von 1:0.3 in Resonanz.

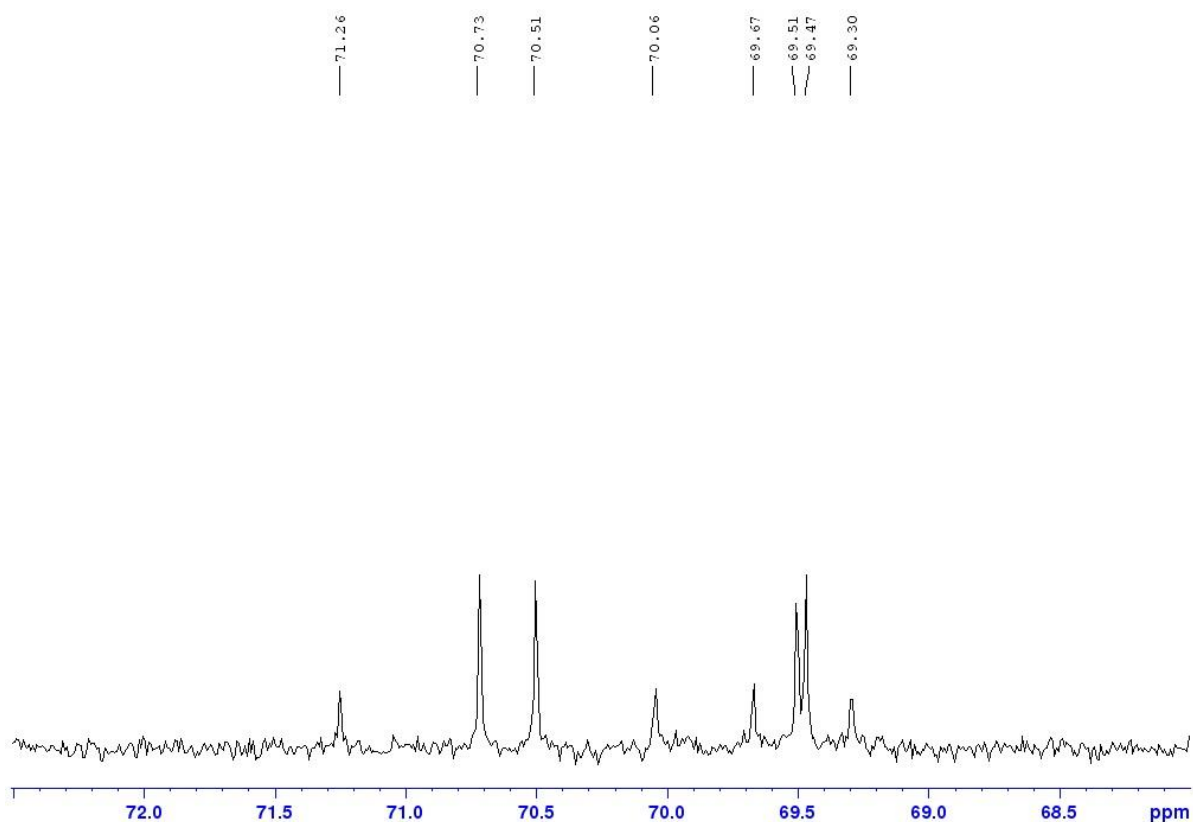


Abb. 30: Signale der diastereotopen Cyclopentadienyl-CH-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum für das Haupt- und Unterschussdiastereomer des Ferrocenophan-Derivats **207**.

Die Verbindung **207** konnte zwar als gelber, kristalliner Feststoff erhalten werden, dennoch waren die Kristalle für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse nicht geeignet.

2.8.3 Oxidation des Ferrocenophans **205**

Eine besondere Eigenschaft von Ferrocen ist die reversible Oxidation von Ferrocen zum Ferrocenium-Ion (Fe^{III}). Daher wurde das Ferrocenophan **205** elektrochemisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm (Abb. 31) wurde in Dichlormethan als Lösungsmittel gegen eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode mit TBAPF_6 als Elektrolytsalz gemessen und gegen Ferrocen kalibriert. Die cyclovoltammetrischen Daten der Messung sind in Tabelle 14 wiedergegeben. Bei einer Scangeschwindigkeit von $\nu = 50 \text{ mV/s}$ ist nur ein reversibler Redoxprozess mit einem Redoxpotential von $E_{1/2} = 0.003 \text{ V}$ zu beobachten. Wegen der langen, gesättigten Brücke im Ferrocenophan **205** ist eine elektronische Kommunikation, sprich, eine Ladungsdelokalisierung zwischen beiden Eisenatomen nicht gegeben. Zusätzlich liegt in dem Molekül ein Symmetriezentrum vor. Dies führt vermutlich dazu, dass die Redoxpotentiale beider Eisenatome sehr dicht beieinander liegen und somit nicht getrennt voneinander beobachtet werden können.

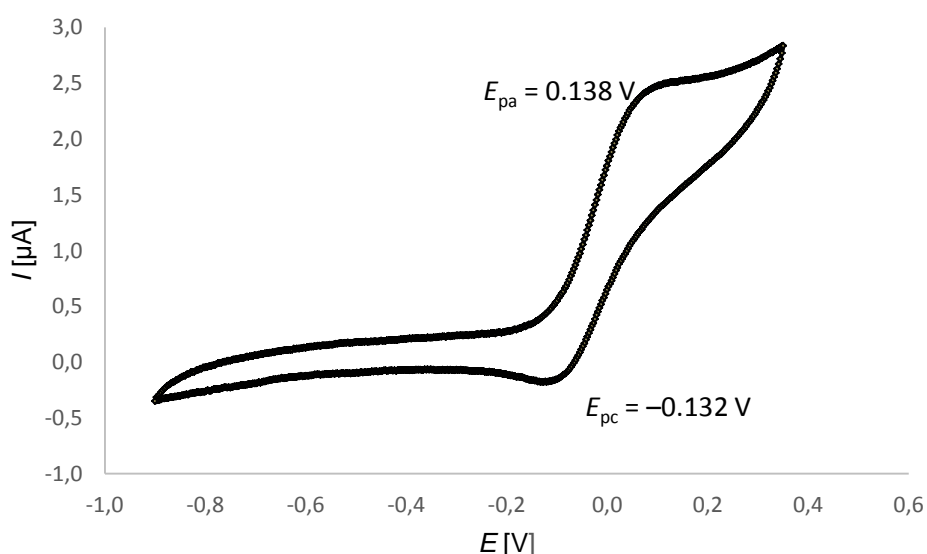
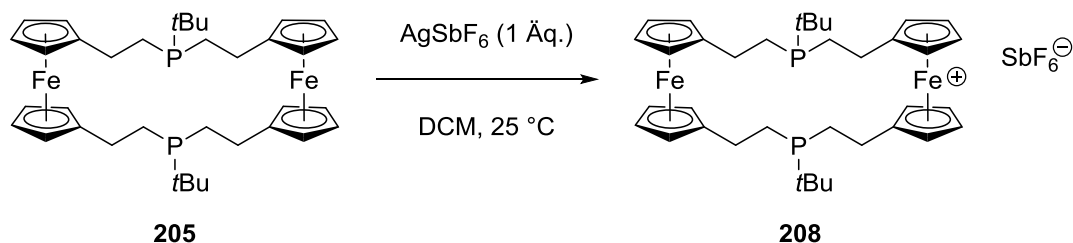


Abb. 31: Cyclovoltammogramm von **205** [$\nu = 50 \text{ mV/s}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$ in DCM, $c(\mathbf{205}) = 2.0 \text{ mmol/L}$], Messung gegen FcH/FcH^+ .

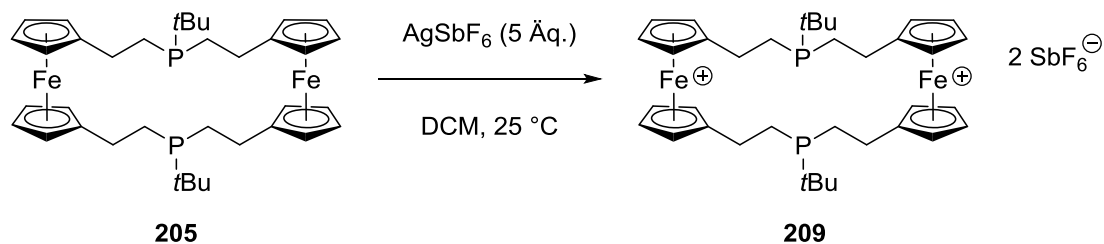
Tabelle 14: Cyclovoltammetrische Daten von **205** [$\nu = 50 \text{ mV/s}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{TBAPF}_6) = 0.1 \text{ mol/L}$ in DCM, $c(\mathbf{205}) = 2.0 \text{ mmol/L}$], Messung gegen FcH/FcH^+ .

ν [mV/s]	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
50	0.138	-0.132	0.270	0.003

Wird das Ferrocenophan **205** mit 1 Äquivalent Silberhexafluoroantimonat behandelt, so entsteht ein dunkelgrüner, amorpher Feststoff. Im Massenspektrum (TOF EI⁺) zeigt dieser den erwarteten [M⁺]-Peak mit $m/z = 656.2091$ (ber. 656.2087), was ein Hinweis auf das Vorliegen des Monokations **208** sein könnte.



Die Reaktion von **205** mit 5 Äquivalenten Silberhexafluoroantimonat führte zur sofortigen Umsetzung zu einem dunkelblauen, amorphen Feststoff, bei dem es sich vermutlich um das Dikation **209** handelt. Massenspektrometrisch konnte das Dikation **209** jedoch nicht charakterisiert werden.



Das Mono- sowie Dioxidationsprodukt **208** und **209** wurden mehrfach über Kieselsäure filtriert, um das ausgefallene, elementare Silber abzutrennen. Trotz dieser Versuche konnten die Produkte nicht in einer zufriedenstellenden Reinheit erhalten werden. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen der Elementaranalysen bei der Verbindungen wider. Oxidationsversuche mit Nitrosoniumtetrafluoroborat oder 1,4-Benzochinon führten nicht zum Erfolg dieser Reaktionen.

Das neutrale Ferrocenophan sowie die Mono- und Dioxidationsprodukte **208** und **209** wurden zur weiteren Charakterisierung Mößbauer-spektroskopischen Messungen unterzogen.

2.8.4 Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektroskopie ist ein Verfahren, das auf dem sogenannten Mößbauer-Effekt basiert, der 1958 von Rudolf MÖßBAUER entdeckt wurde. Es handelt sich dabei um die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung.^[211,212]

Mit Hilfe dieses Verfahrens können Informationen über die chemische, strukturelle, magnetische sowie zeitabhängige Eigenschaften eines Materials erhalten werden. Werden Atomkerne angeregt, so wird bei einem Übergang zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand die Energiedifferenz $E_a - E_g$ in Form eines γ -Quants freigesetzt (Abb. 32). Wenn dieses γ -Quant auf einen zweiten identischen Atomkern, welcher sich im Grundzustand befindet, trifft, so nimmt dieser die Energie gänzlich auf und geht in einen angeregten Zustand über. Voraussetzung dafür ist, dass die Impulsübertragung, die eigentlich bei der Abgabe eines γ -Quants zu erwarten wäre, ausbleibt. Kernresonanzabsorption kann also nur dann beobachtet werden, wenn die Differenz der Übergangsenergien bei Emission und Absorption nicht wesentlich größer als die Summe der Linienbreiten ist. Das bedeutet, dass sich die Emissions- und Absorptionslinien hinreichend überlappen sollten. In der Gas- oder Flüssigphase ist eine rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten nicht möglich. Die Wahrscheinlichkeit für eine rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Quanten ist bei einer gegebenen Temperatur größer, je fester die emittierenden und absorbierenden Atomkerne in das Gitter eines Festkörpers eingebettet sind.^[211-213]

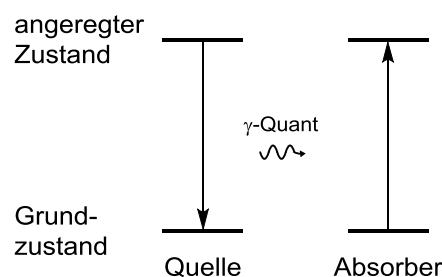


Abb. 32: Schematische Darstellung des Mößbauer-Effekts.^[214]

Wenn die mößbaueraktiven Atomkerne in Quelle und Absorber in unterschiedlichen chemischen Verbindungen vorliegen, so kann allgemein keine Resonanz eintreten. Die Energie der emittierten γ -Quanten ist dann entweder zu hoch oder zu niedrig, um die Atomkerne im Absorber anzuregen. Die Resonanz lässt sich unter

Ausnutzung des Doppler-Effekts wieder herstellen, indem die Quelle relativ zum Absorber bewegt wird.^[213] Es kommt zu einem zusätzlichen Impuls in Emissionsrichtung, wenn die Quelle auf den Absorber zu bewegt wird. Die Emissionslinie verschiebt sich dann zu höheren Übergangsenergien. Wird die Quelle vom Absorber weg bewegt, verschiebt sich die Emissionslinie zu kleineren Übergangsenergien. Um ein Mößbauer-Spektrum zu erhalten, wird die Relativgeschwindigkeit der Quelle (oder des Absorbers) innerhalb eines bestimmten Bereichs kontinuierlich und in periodischer Folge variiert. Praktisch wird dies erreicht, indem beispielsweise die Strahlungsquelle an einen elektromechanischen Vibrator befestigt wird, welcher mit einer bestimmten Frequenz schwingt und die absorbierten γ -Quanten unter Zuordnung zu bestimmten Geschwindigkeiten registriert werden.^[211]

Das Mößbauer-Spektrum enthält eine oder mehrere Resonanzlinien. Wechselwirkungen des zu messenden Atomkerns mit elektrischen und magnetischen Feldern, die hauptsächlich durch die Elektronenhülle beeinflusst werden, verursachen eine Verschiebung bzw. eine Aufspaltung der Resonanzlinien. Die wichtigsten Spektrenparameter, die diese Wechselwirkungen beschreiben, sind die Isomerieverschiebung (IS), die Quadrupolaufspaltung (QS) und die magnetische Aufspaltung.^[211,213]

Die Isomerieverschiebung beschreibt die elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort. Wenn sich Quelle und Empfängerkerne in unterschiedlicher chemischer Umgebung befinden, kommt es zu einer starken Beeinflussung der Kerne durch die s -Elektronen. Folglich wird nicht mehr der gleiche Energiebetrag zur Anregung der Atomkerne benötigt, und es kommt zur Isomerieverschiebung. Die Oxidationsstufe des Atoms sowie die Bindungsstärke zu Liganden beeinflussen das Verhalten der s -Elektronen und somit die Isomerieverschiebung der zu messenden Probe.^[211]

Die Quadrupolaufspaltung beschreibt die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment eines Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort. Im Vergleich zu Atomkernen mit einer Kernspinquantenzahl von $I = 0$ sowie $I = \frac{1}{2}$ und einer daraus folgenden kugelsymmetrischen Ladungsverteilung weisen Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl $I > \frac{1}{2}$ ein elektrisches Quadrupolmoment auf. Befinden sich die Kerne zusätzlich in einem inhomogenen elektrischen Feld, welches durch eine asymme-

trische Ladungsverteilung hervorgerufen wird, werden die Absorptionslinien im Mößbauer-Spektrum zusätzlich aufgespalten. Die Stärke der Quadrupolaufspaltung ist abhängig von den Einflüssen in der äußeren Schale des zu messenden Atomkerns, die einerseits durch die Elektronenkonfiguration und andererseits durch die geometrische Anordnung sowie die Eigenschaften der Nachbaratome des Atomkerns im Gitter bestimmt werden.^[214] Somit können ebenfalls Informationen über den Oxidationszustand und die Bindungseigenschaften einer zu messenden Probe gewonnen werden.^[211,214]

Besitzt der zu messende Atomkern ein magnetisches Dipolmoment, so können auch magnetische Wechselwirkungen beobachtet werden. Bei Kernen mit einer Kernspinzahlnzahl $I > 0$ ist diese Art der Wechselwirkung möglich, wenn gleichzeitig am Kernort ein Magnetfeld existiert. Daraus folgen weitere Aufspaltungen der Kernenergieniveaus, die als sogenannte Hyperfeinwechselwirkungen bezeichnet werden. Anhand dieser Wechselwirkungen können zusätzlich Informationen zum magnetischen Verhalten (z.B. Ferro-, Antiferro-, Para- oder Diamagnetismus) einer Verbindung erhalten werden.^[211]

2.8.5 Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen der Ferrocenophane **205**, **208** und **209**

In Kooperation mit Prof. Dr. Rolfe H. Herber vom Racah Institute of Physics der Hebrew University of Jerusalem wurden das Ferrocenophan **205** sowie dessen Oxidationsprodukte **208** und **209** Mößbauer-spektroskopisch untersucht.

In Tabelle 15 sind die Mößbauer-Daten der Verbindungen **205**, **208** und **209** aufgelistet.^[209]

Tabelle 15: Mößbauer-Daten der Verbindungen **205**, **208** und **209**.

Verbindung	205	208	208	209
	diamagn.	diamagn.	paramagn.	paramagn.
IS (90) mm s⁻¹	0.512(2)	0.520(7)	0.497(44)	0.498(20)
QS (90) mm s⁻¹	2.331(2)	2.341(5)	-0.27(9)	-0.173(40)

Abb. 33 zeigt das Mößbauer Spektrum des neutralen Ferrocenophans **205** mit einer Isomerieverschiebung $0.512(2) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $2.331(2) \text{ mm s}^{-1}$, die sich nur wenig von der des Ferrocens ($QS 2.38 \text{ mm s}^{-1}$)^[215] unterscheidet.^[209]

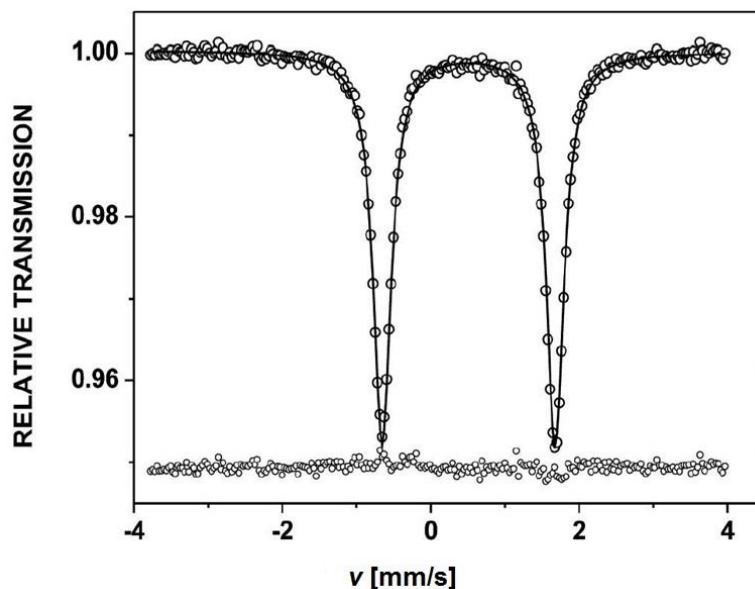


Abb. 33: ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum von Verbindung **205** bei 91.9 K.^[209]

Das Mößbauer-Spektrum des Monokations **208** in Abb. 34 zeigt zwei Signale, eines mit einer Quadrupolaufspaltung von $2.341(5) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerieverschiebung von $0.520(7) \text{ mm s}^{-1}$, die dem diamagnetischen Eisen(II)-Atom entsprechen, sowie ein sehr schmales Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von $-0.27(9) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerieverschiebung von $0.497(44) \text{ mm s}^{-1}$, das dem paramagnetischen Eisen(III)-Atom zuzuordnen ist.^[209]

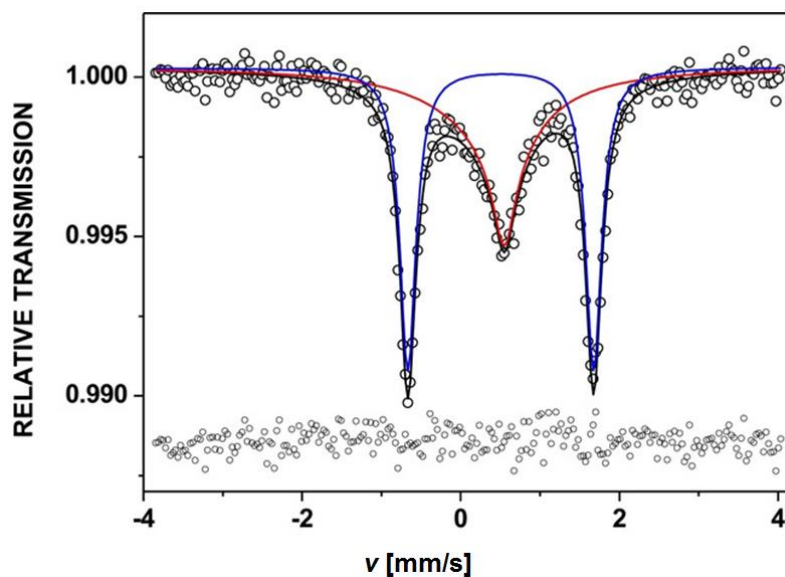


Abb. 34: ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum von Verbindung **208** bei 149 K.^[209]

Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung **209** (Abb. 34) zeigt im Vergleich zu dem der Verbindung **208** ein breites, asymmetrisches Signal mit einer Quadrupolaufspaltung von $-0.173(40) \text{ mm s}^{-1}$ und einer Isomerieverschiebung von $0.498(20) \text{ mm s}^{-1}$, was für ein Ferrocenium-Ion zu erwarten ist.^[209]

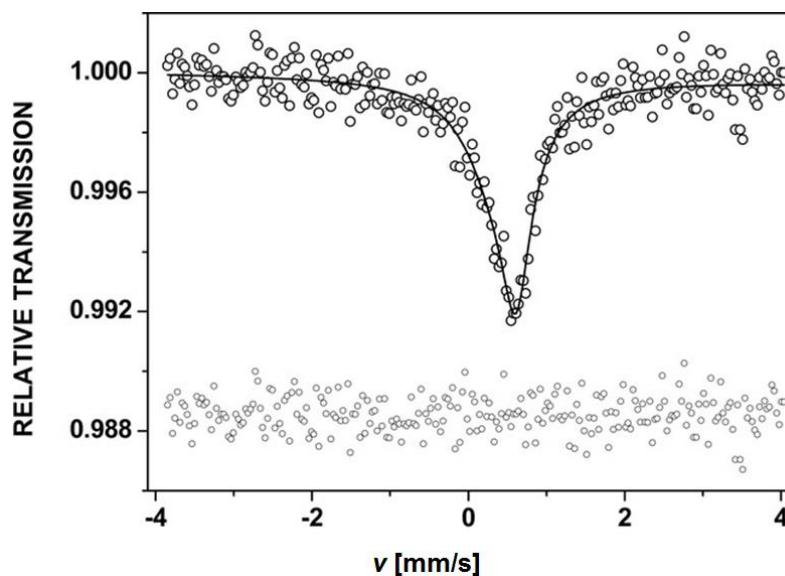


Abb. 35: ^{57}Fe Mößbauer-Spektrum von Verbindung **209** bei 91.5 K.^[209]

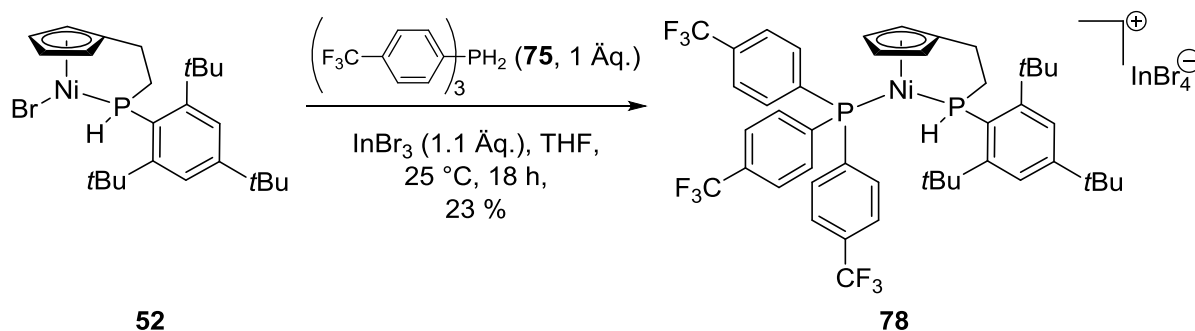
Während das Mößbauer-Spektrum des neutralen Ferrocenophans **205** nur ein Dublettsignal aufweist, ist für das Monooxidationsprodukt **208** ein weiteres Signal mit einer deutlich kleineren Quadrupolaufspaltung zu beobachten. Das deutet auf das Vorliegen zweier Eisenkerne mit unterschiedlicher Umgebung hin. Im Spek-

trum des Dioxidationsproduktes **209** ist wiederum nur ein Signal mit einer ebenfalls sehr kleinen Quadrupolaufspaltung zu sehen. Eine kleinere Quadrupolaufspaltung ist auf eine symmetrische Elektronendichteverteilung um den Eisenkern zurückzuführen. Das wäre bei einem Eisen(III)-Kern gegenüber einem Fe(II)-Kern der Verbindungen **208** und **209** der Fall. Daher wird auf Basis dieser Daten angenommen, dass es sich bei den synthetisierten Verbindungen tatsächlich um das Monokation **208** sowie das Dikations **209** handelt.

3 Zusammenfassung und Ausblick

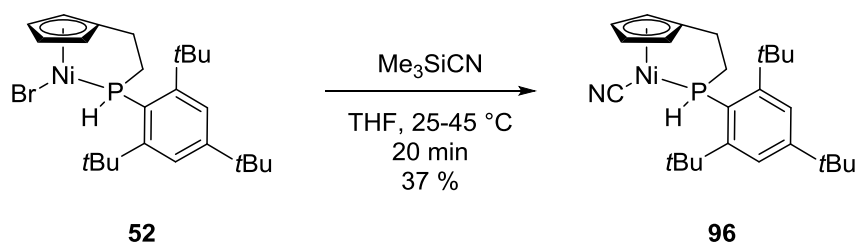
Basierend auf den Ergebnissen von WERNER^[53,54] konnte die Chemie der Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Chelatkomplexe tiefer untersucht werden. Komplex **52** konnte durch Ligandensubstitutionsreaktionen in neue Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Derivate überführt werden.

Die Umsetzung von **52** mit Tris[(4-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**75**) in Gegenwart äquimolarer Mengen Indium(III)bromid führte in 23 % Ausbeute zu dem sterisch überfrachteten Komplex **78**. Durch eine Kristallstrukturanalyse konnte die Verbindung strukturell untersucht werden. Indium(III)bromid erwies sich in der Reaktion als eine geeignete Lewis-Säure, um durch Bromid-Abstraktion am Nickelatom eine freie Koordinationsstelle für das Phosphan **75** bereit zu stellen. Während **52** mit **75** ohne Zugabe eines Reagenzes nicht zur Reaktion gebracht werden konnte, führte die Umsetzung in Gegenwart von Silbertetrafluoroborat zu einer Zersetzung des Reaktionsgemisches. Mit weiteren elektronenarmen Phosphan-Liganden wie Tris[(2-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**81**), Tris(pentafluorphenyl)phosphan (**82**) sowie Phosphortrichlorid (**83**) sollten durch Ligandenaustauschreaktion an **52** weitere Derivate dargestellt werden. Entweder wurde das Startmaterial re-isoliert (Reaktion mit **81** und **82**) oder es wurde Zersetzung (Reaktion mit **83**) beobachtet.

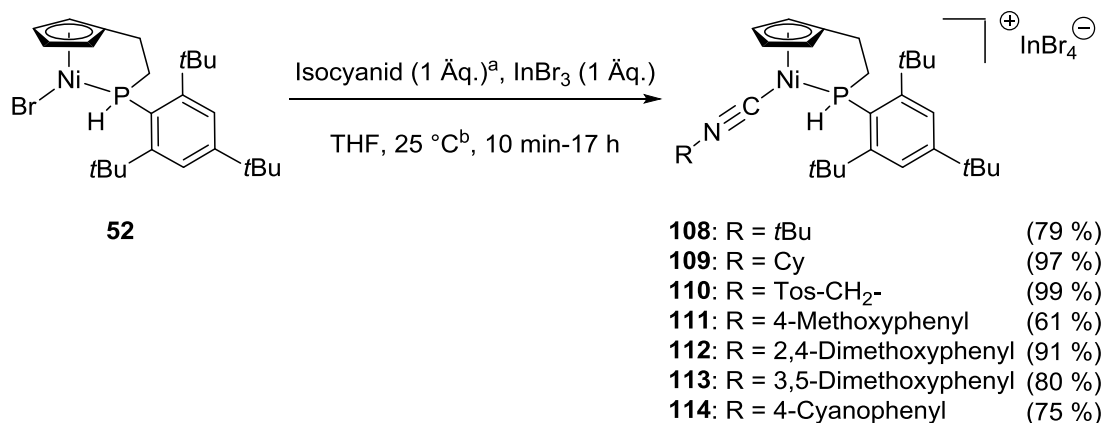


NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass Pseudohalogenide einen elektronenziehenden Effekt auf das Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Fragment ausüben.^[54,63] Eine Deprotonierung des sekundären Phosphan-Liganden in Komplex **52** sollte daher erleichtert werden. Folglich wurde **52** mit Pseudo-

halogenid-Reagenzien wie Trimethylsilylcyanid, -isocyanat, -azid sowie Natriumazid behandelt. Dabei konnte nur mit Trimethylsilylcyanid eine Reaktion beobachtet und der entsprechende Cyano-Komplex **96** in 37 % Ausbeute erhalten werden. Mit den anderen Pseudohalogenidreagenzien hingegen fand keine Reaktion mit **52** statt. Stattdessen wurde nur das Startmaterial reisoliert.



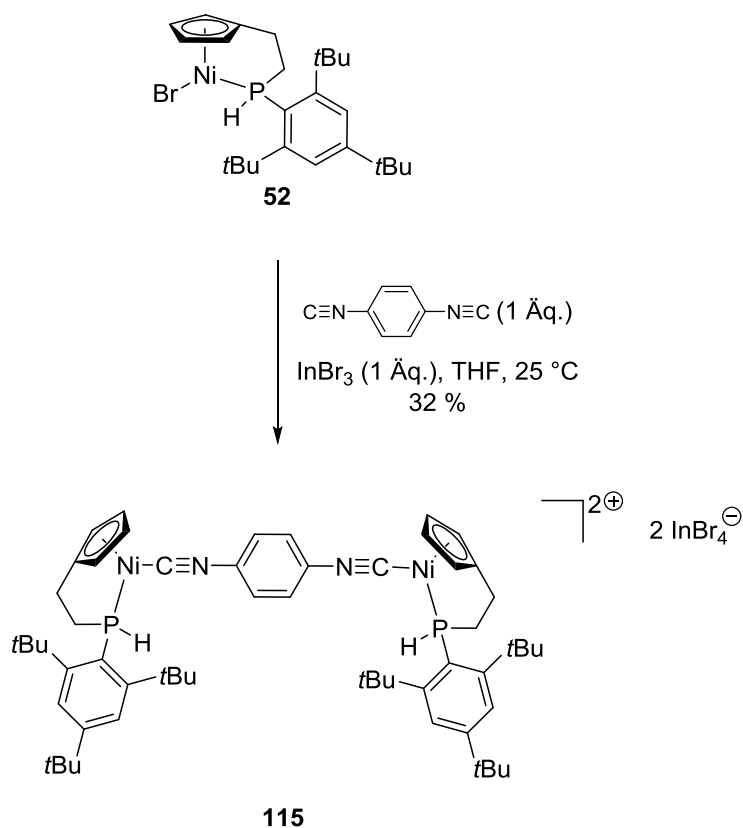
Isocyanide sollten einen ähnlichen Effekt auf das Cyclopentadienylalkylphosphanickel-System haben wie Pseudohalogenide. Mit aliphatischen sowie aromatischen Isocyaniden wie *tert*-Butylisocyanid, Cyclohexylisocyanid, Tosylmethylisocyanid, 4-Methoxyphenylisocyanid, 2,4-Dimethoxyphenylisocyanid, 3,5-Dimethoxyphenylisocyanid und 4-Cyanophenylisocyanid konnte **52** erfolgreich zu den entsprechenden Isocyanid-Nickelkomplexen **108-114** umgesetzt werden. Es ist dabei zu erwähnen, dass auch bei diesen Ligandensubstitutionsreaktionen die Anwesenheit einer Lewis-Säure wie Indium(III)bromid von Bedeutung war. **52** konnte zwar mit *tert*-Butyl- und Cyclohexylisocyanid sowie mit den methoxy-substituierten aromatischen Isocyaniden auch ohne Zugabe eines Reagenzes zur Reaktion gebracht werden, allerdings zersetzten sich die Reaktionsmischungen bereits während der Aufarbeitung. 4-Cyanophenylisocyanid konnte in Abwesenheit einer Lewis-Säure mit **52** gar nicht erst zur Reaktion gebracht werden. Die Isocyanid-Komplexe **108-114** konnten dabei in guten bis sehr guten Ausbeuten von 61-99 % erhalten werden. Von **109**, **111** und **114** konnten zudem Kristalle für eine Kristallstrukturanalyse erhalten werden.



^a 0.5 \u00c4q. bei Verwendung von 1,4-Diisocyanobenzol

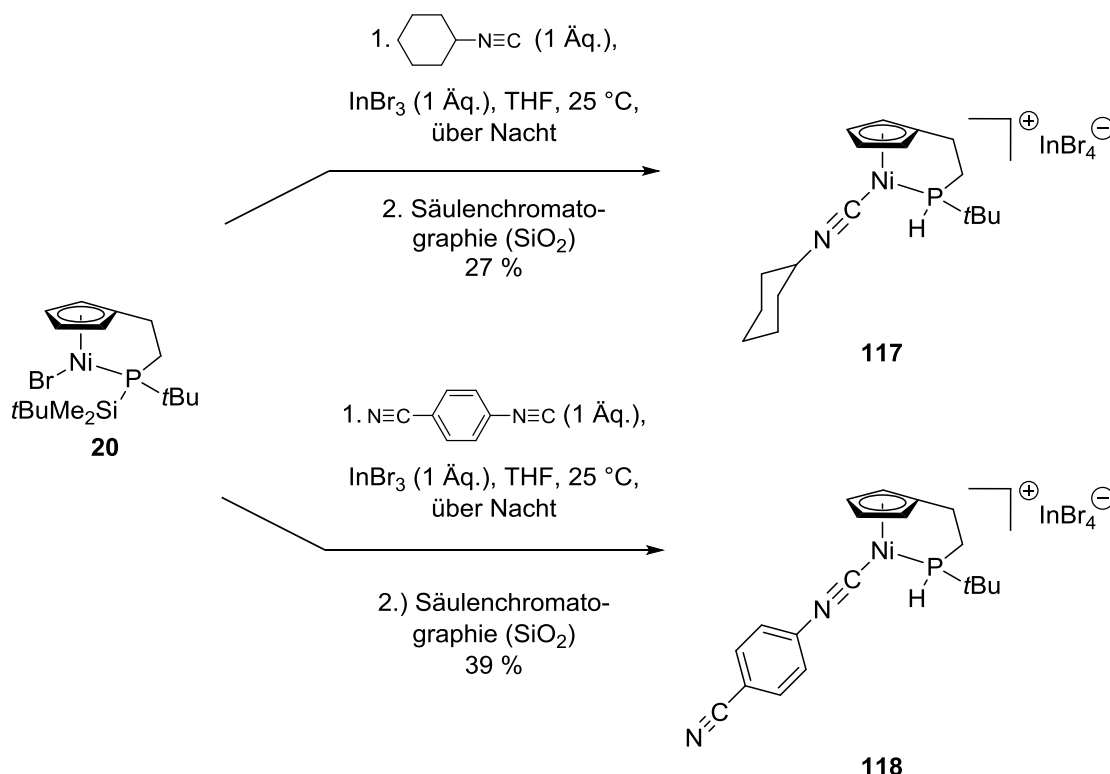
^b bei Verwendung von *t*BuNC und CyNC : -78 \u00b0C

Mit 1,4-Diisocyanobenzol konnte der dinucleare Komplex **115** in 32 % Ausbeute erhalten werden. Das Vorliegen zweier Diastereomere von **115** konnte den NMR-Spektren nicht entnommen werden, was vermutlich auf die gro\u00dfe Distanz zwischen den stereogenen Phosphoratomen zur\u00fcckzuf\u00fchren ist.



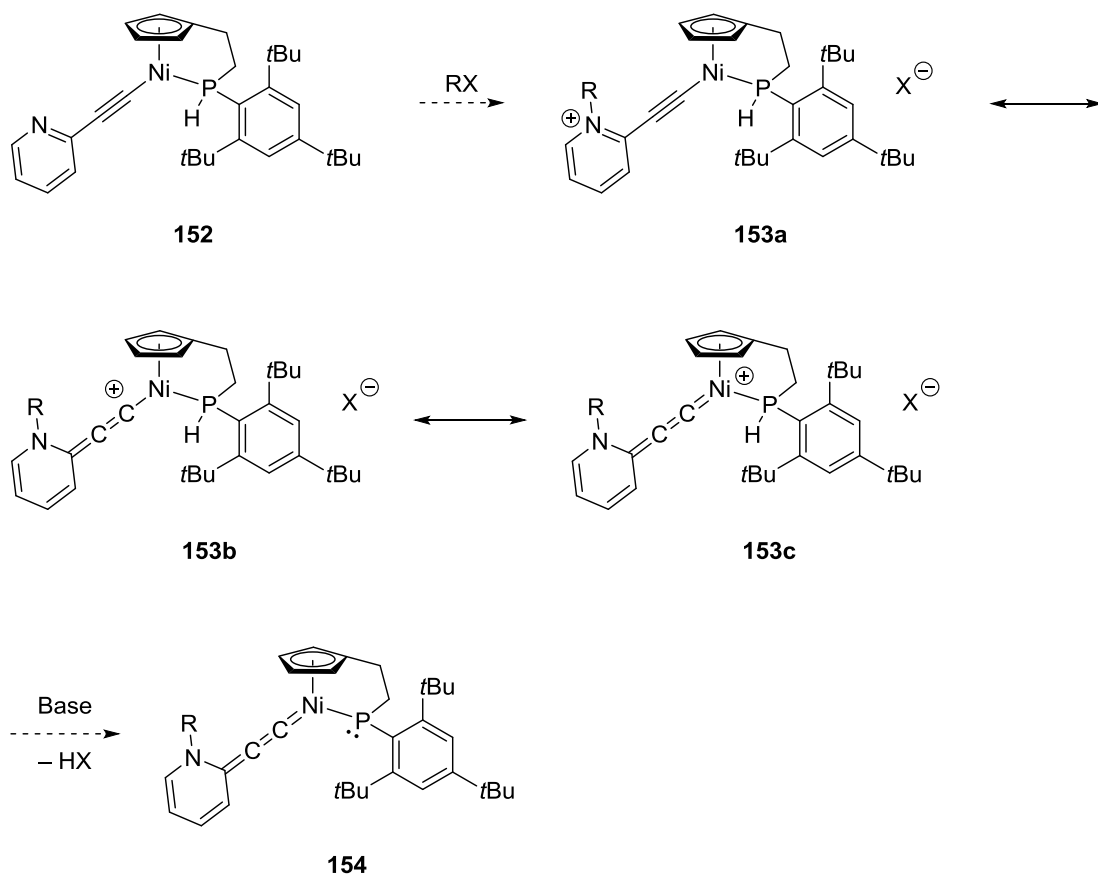
Die Bildung eines mononuclearen Komplexes konnte nicht beobachtet werden, auch nicht, wenn **52** und das Isocyanid in äquimolaren Mengen eingesetzt wurden.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit konnte auch im silylsubstituierten Komplex **20** der Bromid-Ligand in Gegenwart von Indium(III)bromid durch einen Cyclohexylisocyanid- bzw. 4-Cyanophenylisocyanid-Liganden ersetzt werden. Wie in den oben genannten Reaktionen, konnte ohne Zugabe dieser Lewis-Säure keine Umsetzung beobachtet werden. Bei den Reaktionen von **20** mit Cyclohexylisocyanid und 4-Cyanophenylisocyanid kam es zu einer Protodesilylierung des Phosphanliganden, so dass die Komplexe **117** und **118** in 27 % bzw. 39 % Ausbeute erhalten wurden.^[140] Die Protodesilylierung des koordinierenden Phosphan-Liganden war auch von WERNER^[54] beobachtet worden. Es ist bisher noch nicht geklärt, ob diese Reaktion erst bei Kontakt mit Kieselgel bzw. Kieselerde stattfindet oder bereits vorher. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um diese Fragestellung zu klären.

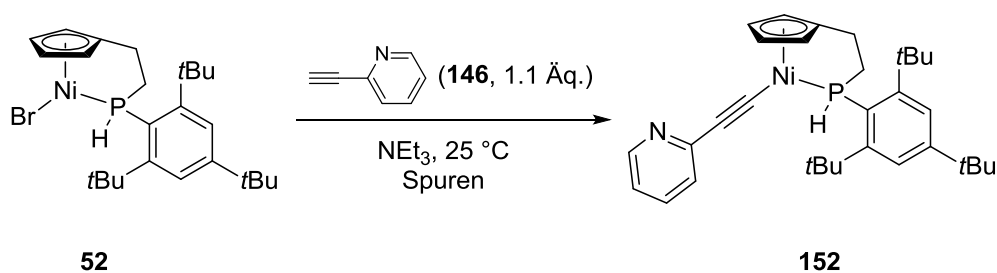


In Triethylamin und Anwesenheit katalytischer Mengen Kupfer(I)iodid sollten Alkine mit **52** zu σ -Alkynylkomplexen umgesetzt werden. Besonders interessant schien der

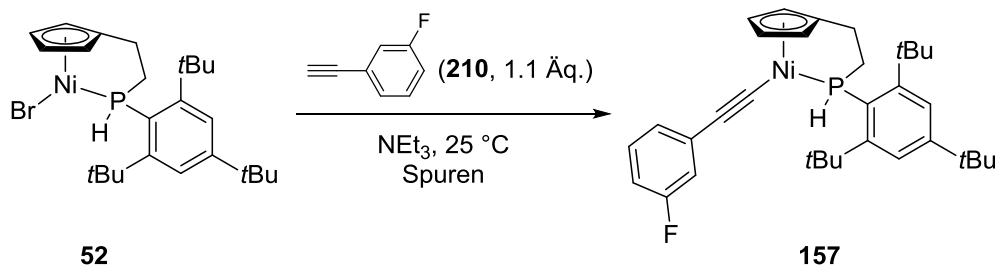
2-(Pyridyl)ethynyl-Ligand, der durch eine Kupfer(I)-katalysierte Reaktion von 2-Ethynylpyridin mit **52** zum Komplex **152** führen sollten. Dieser bietet die Möglichkeit einer Alkylierungsreaktion am Stickstoffatom und somit der Einführung einer positiven Ladung in das System. Diese positive Ladung könnte durch die Grenzformeln **153a-153c** stabilisiert sein. Eine Deprotonierungsreaktion mit einer geeigneten Base sollte dann den Phosphido-Chelatkomplex **154** generieren.



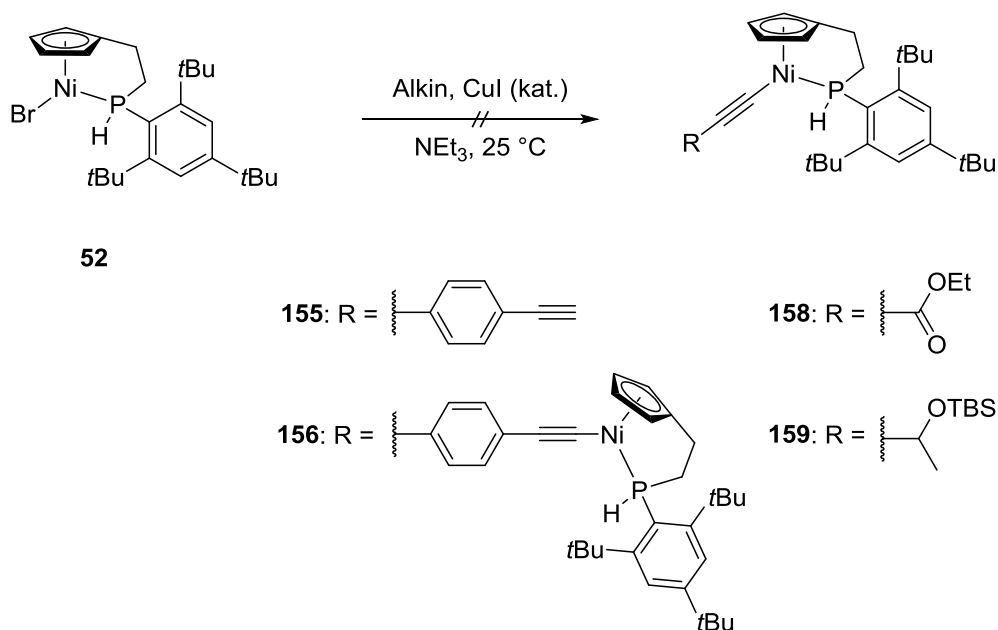
Die Kupfer(I)-katalysierte Reaktion von **52** mit 2-Ethynylpyridin führte jedoch nicht zu der Isolierung des entsprechenden Komplexes. Lediglich Spuren von **152** konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden.



Die Reaktion von **52** mit (3-Fluorphenyl)ethin führte ebenfalls nicht zu der Isolierung des entsprechenden Komplexes **157** und konnte massenspektrometrisch nur in Spuren nachgewiesen werden.



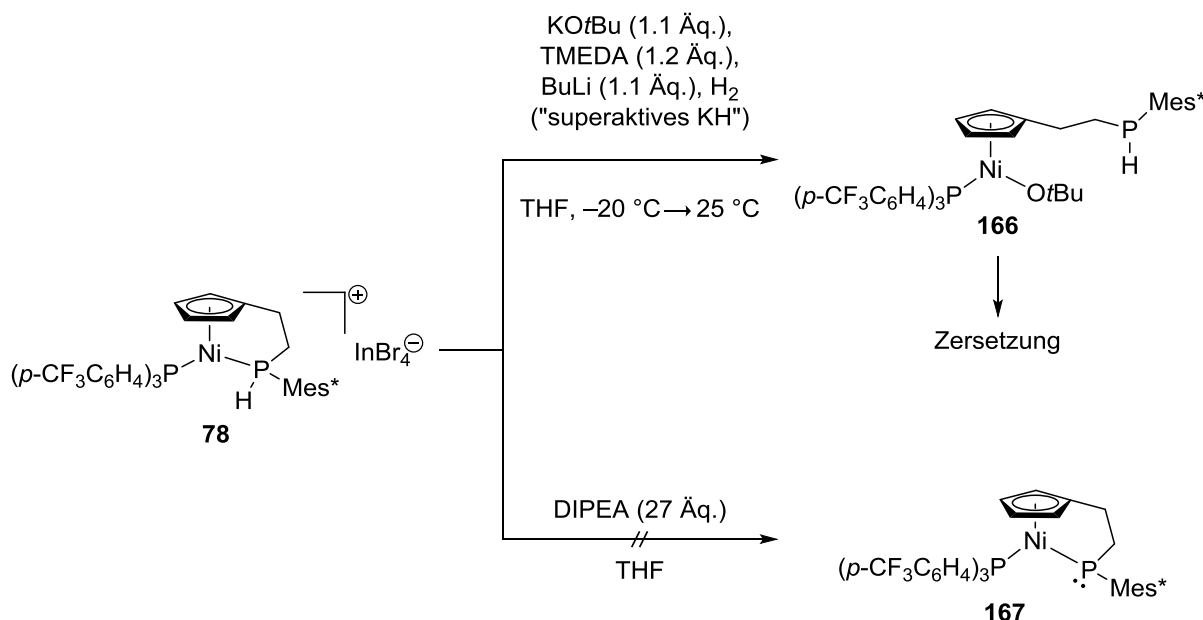
Der Einsatz weiterer Alkine sollte die σ -Alkinylkomplexe **155**, **156**, **158** und **159** hervorbringen. Es konnte in diesen Fällen jedoch kein Produkt nachgewiesen werden, da entweder eine Zersetzungsreaktion bei Verwendung von 1,4-Diethinylbenzol beobachtet wurde oder Komplex **52** mit dem Alkin (Ethyl-2-propinoat und 3-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-1-butin) gar nicht erst zur Reaktion gebracht werden konnte.



Um zu überprüfen, ob sich durch eine Deprotonierungsreaktion die Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Komplexe in entsprechende Phosphido-Chelatkomplexe überführen lassen, wurden die Verbindungen **78** und **114** mit verschiedenen Basen behandelt.

Zunächst wurde dazu versucht, Komplex **78** mit „superaktivem Kaliumhydrid“^[162] zu einem Phosphido-Komplex umzusetzen. NMR-spektroskopische Daten gaben jedoch Hinweise auf eine Dekomplexierung der Phosphan-Seitenkette. Die freie Koordinationsstelle am Nickelatom könnte vermutlich durch ein *tert*-Butoxid-Anion besetzt worden sein, so dass vermutlich Komplex **166** entstanden ist. Diese Verbindung konnte allerdings nicht isoliert und weitergehend durch analytische Methoden charakterisiert werden, da bei Aufarbeitung Zersetzung eintrat.

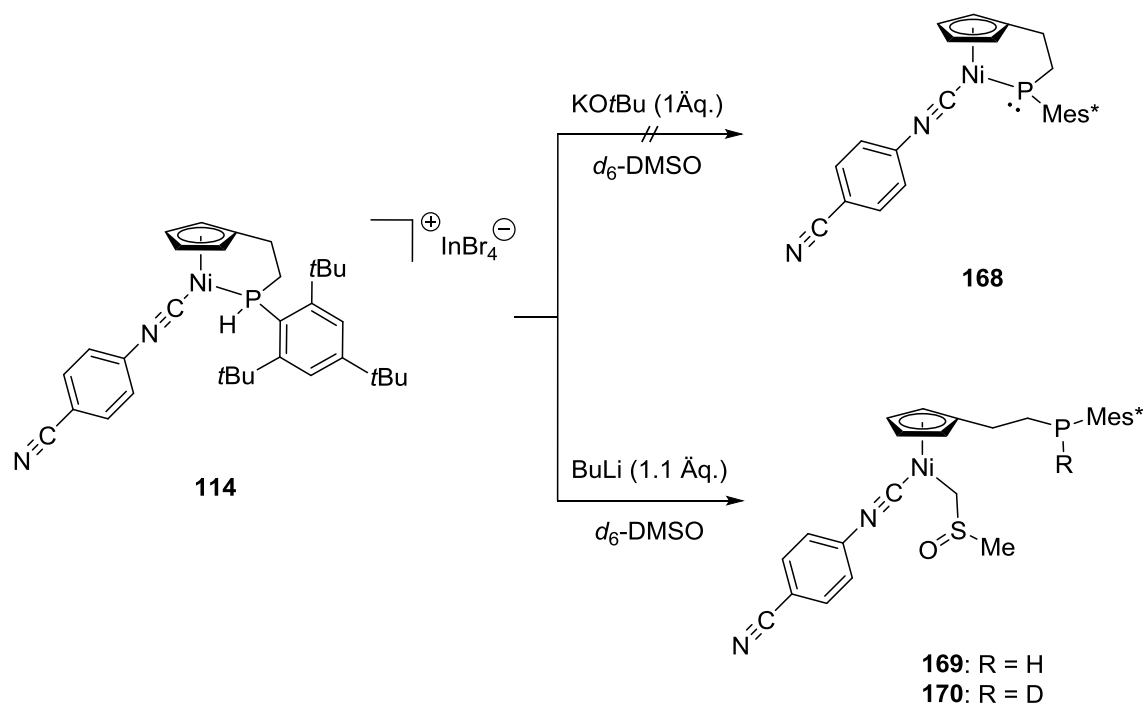
Mit DIPEA konnte keine Reaktion mit Verbindung **78** beobachtet werden, da es vermutlich nicht basisch genug ist, um den Phosphan-Seitenarm in **78** zu deprotonieren.



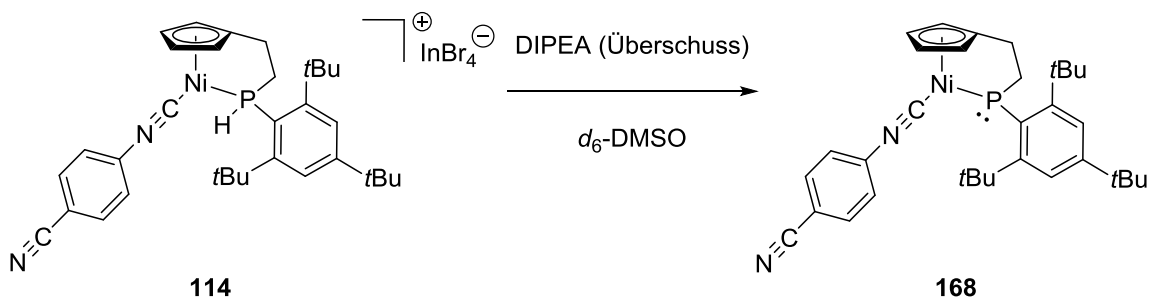
Da die NMR-Spektren auf einen elektronenziehenden Effekt von Isocyanid-Liganden auf den Phosphan-Liganden in den Komplexen **108-115** hindeuteten, wurde versucht, aus **114** mit Basen wie Kalium-*tert*-butoxid, Butyllithium oder DIPEA einen Phosphido-Chelatkomplex darzustellen.

Die Reaktion von **114** mit Kalium-*tert*-butoxid in d_6 -DMSO führte zu einem Reaktionsgemisch aus Startmaterial, einer vermutlich dekomplexierten Spezies, analog zu **166**, und einer undefinierten Komponente. Mit Butyllithium in d_6 -DMSO konnte ebenfalls keine Deprotonierung am Phosphan-Seitenarm erzielt, sondern eine Dekomplexierungsreaktion beobachtet werden, worauf ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten hindeuteten. Ein Dimethyl-Anion, welches aus Dimethylsulfoxid und Butyl-

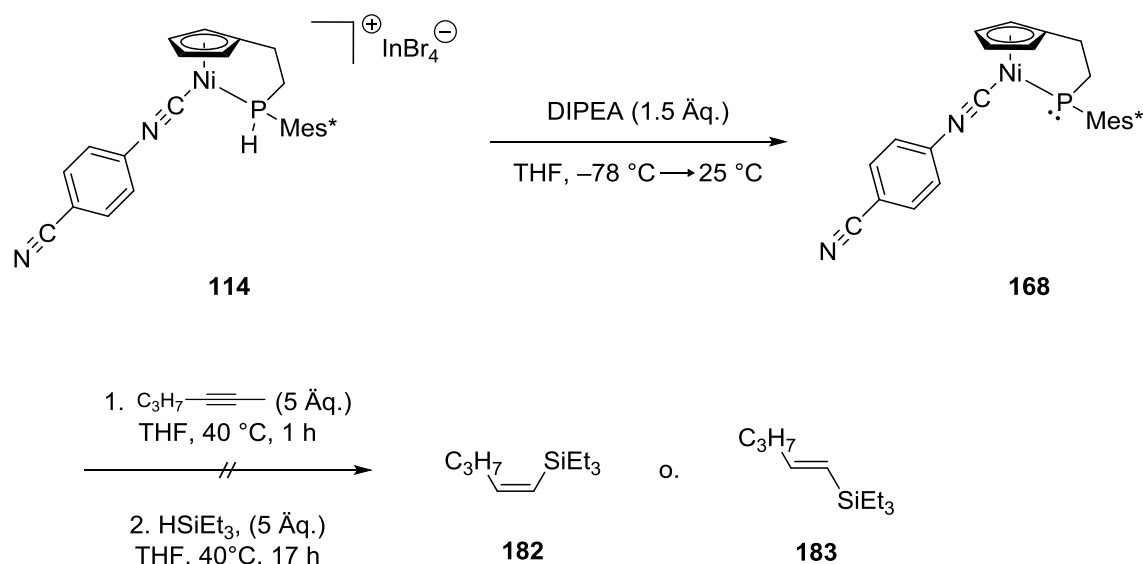
lithium gebildet werden kann, könnte möglicherweise die freie Koordinationsstelle am Nickelatom besetzt haben. Eine weitere Charakterisierung erfolgte auch hier nicht, da die Reaktionsprodukte nicht isoliert werden konnten.



^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten auf die Bildung eines Phosphido-Chelatkomplexes wie **168** nach Reaktion von **114** mit DIPEA hin. Eine typische Kopplung zwischen dem Phosphor- und einem direkt daran gebundenen Wasserstoffatom konnte nicht mehr beobachtet werden. Das Signal des Phosphoratoms ist im Vergleich zu dem des Startkomplexes **114** um ca. 68 ppm nach tieferem Feld verschoben. Eine \u00e4hnliche Beobachtung wurde in Zirkonium- und Hafnium-Komplexen von MIYOSHI *et al.* gemacht.^[40,166]



Eine Isolierung und vollständige Charakterisierung von **168** war bisher noch nicht möglich. Um dennoch die katalytische Aktivität von **168** zu untersuchen, wurde dieser bei einer Hydrosilylierungsreaktion von Triethylsilan und 2-Hexin *in situ* dargestellt. Leider konnte nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung kein Hydrosilylierungsprodukt wie **182** und **183** nachgewiesen werden.

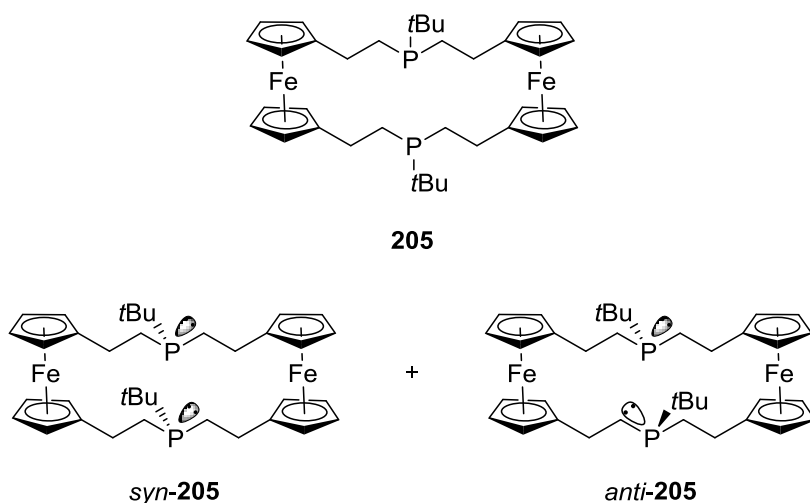


Da Isocyanid-Liganden als starke Liganden gelten, erfolgte möglicherweise keine Dissoziation des Isocyanid-Liganden in **168**, so dass keine freie Koordinationsstelle am Nickelatom für ein Hydrosilan zur Ausbildung eines σ -Komplexes bereitgestellt werden konnte. Ein Ligand, der leichter eliminiert werden kann, wäre für eine katalytische Reaktion vorteilhafter.

Somit sind noch weitere Untersuchungen notwendig, um ein geeignetes System zu finden, das in der Lage ist, eine Hydrosilylierungsreaktion zu katalysieren. Komplex **52** könnte weiteren Ligandenaustauschreaktionen unterzogen werden. Die verwandten silylsubstituierten Systeme wie Komplex **20** sollten ebenfalls tiefergehend untersucht werden. Des Weiteren kann die Verwendung eines anderen sekundären Phosphan-Vorläufers anstelle des (2,4,6-Tri-*tert*-butyl)-phosphans oder *tert*-Butyltrimethylsilylphosphan in Betracht gezogen werden.

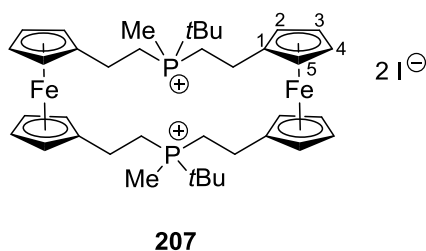
Als Modellreaktion für die Untersuchung der katalytischen Aktivität eines Phosphido-Chelatkomplexes können neben einer Hydrosilylierungsreaktion auch Hydroborierungen oder Hydroaminierungen in Frage kommen.

Ein Nebenprojekt dieser Arbeit behandelte die Untersuchungen zum 1,16-Diphospha[5.5]ferrocenophan **205**, welches erstmals von WERNER^[54] dargestellt wurde. **205** entsteht als Gemisch zweier Diastereomere, bei denen es sich vermutlich um *syn*-**205** und *anti*-**205** handelt.



Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten, dass zwischen den beiden Eisenzentren keine elektronische Kommunikation gegeben ist, was auf die Länge der ungesättigten Brücken zwischen den Ferrocen-Einheiten zurückzuführen ist.

Ferrocenophan **205** konnte mit einem Überschuss Iodmethan erfolgreich zum Diphosponiumsalz **207** umgesetzt werden, das als Gemisch zweier Diastereomere vorlag. Geeignete Kristalle für eine röntgenographische Kristallstrukturanalyse konnten nicht erhalten werden.



4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Bei allen Reaktionen wurde zum Schutz luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die benutzten Apparaturen wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen mit einem Heißluftfön im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Argon gesetzt. Die Lösungsmittel THF, Diethylether, Hexan, Pentan, Toluol wurden über Natrium bis zur Blaufärbung des zugesetzten Benzophenons unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. Dichlormethan, Triethylamin und d_1 -Chloroform (CDCl_3) und d_6 -Benzol (C_6D_6) wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert. Petrolether und *tert*-Butylmethylether wurden über Calciumchlorid unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. d_6 -DMSO wurde über Molekularsieb 4 Å vorgetrocknet, anschließend über CaH_2 unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittelgemische wurden durch einen durchgeleiteten Argonstrom mit Argon gesättigt. Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben, von früheren Arbeitskreismitgliedern oder nach Literaturvorschriften hergestellt: $\text{NiBr}_2(\text{thf})_2$,^[216] Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**36**),^[217] (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)phosphan (**51**),^[55] {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}bromonickel(II) (**52**),^[54] Tris-[(4-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**75**),^[97] Tris[(2-trifluormethyl)phenyl]phosphan (**81**),^[97] Tris(pentafluorphenyl)phosphan (**82**),^[218] 4-Methoxyphenylisocyanid,^[219] 2,4-Dimethoxyphenylisocyanid,^[219] 3,5-Dimethoxyphenylisocyanid,^[219] 1,4-Diisocyanobenzol,^[220] 2-Ethynylpyridin (**146**),^[221] 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophan (**205**).^[209]

Dünnschichtchromatographien wurden mit Fertigfolien vom Typ 60F-254 der Firma Merck durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Säulenchromatographische Trennungen wurden nach der Methode der Flash-Säulenchromatographie durchgeführt.^[222] Als stationäre Phase wurde Kieselgel der

Firma J. Baker, durchschnittliche Partikelgröße 60 μm , verwendet. Die Abmessungen der Säule (Höhe x Durchmesser in cm) sowie das Laufmittelgemisch sind angegeben. Das Kieselgel wurde dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon gesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Ultrashield 400 MHz mit Avance I Konsole, Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole, Ascend 400 MHz mit Avance IIIHD Konsole, Ultrashield 500 MHz mit Avance IIIHD Konsole sowie Ascend 600 MHz mit Avance NEO Konsole der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf das Signal des unvollständig deuterierten Lösungsmittels als internen Standard ($\delta = 7.26$ ppm bei CDCl_3 oder $\delta = 3.31$ ppm bei MeOD).

$^2\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole (61.4 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen δ beziehen sich auf das Signal des deuterierten Lösungsmittels ($\delta = 2.50$ ppm bei $d_6\text{DMSO}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit den Geräten Ultrashield 400 MHz mit Avance I Konsole (100.6 MHz), Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole (100.6 MHz), Ultrashield 500 MHz mit Avance IIIHD Konsole (125.8 MHz), Ascend 600 MHz mit Avance NEO Konsole (151 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard wurden Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel verwendet ($\delta = 77.16$ ppm bei CDCl_3 oder $\delta = 49.00$ ppm bei MeOD).

$^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden ^1H -gekoppelt bzw. ^1H -entkoppelt ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) mit dem Ascend 400 MHz mit Avance III Konsole (162 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85%ige wässrige Phosphorsäure.

$^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten Ascend 400 MHz mit Avance IIIHD Konsole (376.5 MHz) der Firma Bruker gemessen. Als externer Standard diente eine Lösung aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ in d_6 -Benzol ($\delta = -113.11$ ppm).

Die Signalmultiplizitäten sind wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplet = t, Quartett = q oder Multipllett = m. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe zweidimensionaler NMR-Spektren (COSY, HMBC, HSQC). Die Nummerierung der Atome erfolgte nicht gemäß der IUPAC Regeln.

IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometern IR-Affinity-1S der Firma Shimadzu mit Hilfe einer Attenuated Total Reflexion (ATR) Methode gemessen. Die Signale werden gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m), schwach (w) und breit (br) unterschieden.

Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden mit der *peak-matching* Methode im Spektrometer Micromass GCT (TOF MS EI), Ionisationspotential 70 eV, oder durch Direktinjektion mit einem Micromass LCT mit Lockspray-Quelle (ESI) gemessen. Das jeweilig benutzte Lösungsmittel wurde für die Proben angegeben.

Schmelzpunkte (Schmp.) wurden mit einem Schmelzpunktbestimmer der Serie IA9000 von Electrothermal bestimmt.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit dem Gerät des Typs Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA der Firma Gamry Instruments durchgeführt. Für cyclovoltammetrische Messungen wurden 0.02 mmol der zu untersuchenden Substanz in frisch destilliertem DCM (10 mL) oder Acetonitril (10 mL) gelöst. Es wurde TBAPF₆ (387 mg, 0.1 mol/L) zugegeben. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/Ag⁺ (AgNO₃)-Elektrode (in Acetonitril mit 0.01 mol/L AgNO₃ und 0.1 mol/L TBAP) verwendet. Als Arbeitselektrode diente ein mit Polyetheretherketon (PEEK) ummantelter Platin-Draht (0.25 mm Durchmesser). Als Gegenelektrode wurde ein 0.1 mm dicker Platin-Draht verwendet. Das zur Kalibrierung eingesetzte Ferrocen wurde vor der Verwendung sublimiert. Die gemessenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar FcH/FcH⁺ kalibriert.

Kristallstrukturen wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Smart X2S und Kappa Apex II CCD der Firma Bruker vermessen.

Die **DTA/TG-Analyse** wurde mit dem TG-/DTA-Instrument Netsch STA 429 (CD) durchgeführt.

Elementaranalysen (**CHN**) wurden mit einer CHN-Rapid der Firma Heraeus mit Acetanilid als Standard gemessen.

Mößbauer-Spektren wurden am Racah Institute of Physics der Hebrew University of Jerusalem in einem WissEl Spektrometer gemessen. Die Proben wurden mit Bornitrid gemischt, in einem Perspex-Probenhalter verschlossen und in einem Ricor-Kryostat in Standard-Transmissionsgeometrie gebracht. Temperaturkontrolle im Bereich von $85 < T < 280$ K (± 0.5 °C) wurde durch eine Thermoelementkontrollierte Rückkopplungsschaltung erreicht. Als Quelle wurde ^{57}Co in einer Rhodium-Matrix verwendet. Die Kalibrierung des Spektrometers erfolgte durch einen Standard Fe(0)-Absorber bei 298 K. Die ermittelten Isomeriewerschiebungen sind relativ zum Fe(0)Absorber angegeben. Als Detektor diente ein Proportionalitätszählrohr. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm Wissoft 2010 von WissEl.

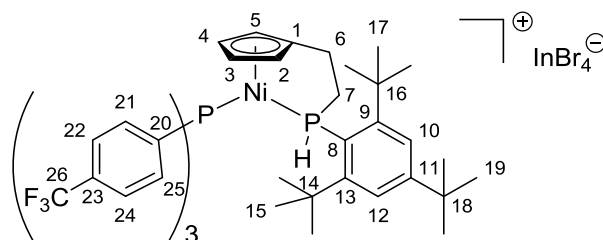
4.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

4.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift I für die Ligandenaustauschreaktionen von Komplex **52** mit Cyano-, Phosphan- und Isocyanidliganden (AAV I)

Zu einer Lösung aus **52** und InBr_3 in THF wurde bei angegebener Temperatur der Ligand, gelöst in THF, gegeben. Nach dem Rühren der Reaktionslösung zwischen 10 min und 17 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und das so erhaltene Material wurde, wenn nicht anders beschrieben, durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

4.3 Synthetisierte Verbindungen

4.3.1 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[tris(4-trifluormethylphenyl)phosphan]nickel(II)tetrabromoindat (**78**)



78

AAV I: Zu **52** (70 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (49 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) in THF (15 mL) wurde bei 25 °C Tris-(4-trifluormethylphenyl)phosphan (**75**) (62 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (10 mL), gegeben. Nach 17 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde zunächst mit Toluol (4 x 5 mL), anschließend mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Kristallisation aus DCM/Pentan (3:2) bei 25 °C ergab **78** (42 mg, 0.03 mmol, 23 %) als braunen, kristallinen Feststoff (Schmp. 216 °C).

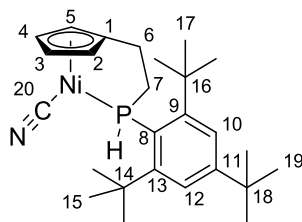
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.33 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.36 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.48 (s, 9H, 19-H), 2.09-2.19 (m, 1H, 6-H), 2.21-2.34 (m, 1H, 6-H), 3.05-3.19 (m, 1H, 7-H), 3.22-3.35 (m, 1H, 7-H), 4.45 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 4.99 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.18 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.38 (dm, 0.5H, PH), 6.49 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 7.28-7.36 (m, 0.5H, PH), 7.35 [m, 6H, 21(25)-H], 7.50 (m, 2H, 10-H u. 12-H), 7.56 [m, 6H, 22(24)-H] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ = 24.1 (br. s, C-6), 30.9 (s, C-19), 34.5 (s, C-15 o. C-17), 35.4 (d, $^5J = 1.9$ Hz, C-15 o. C-17), 35.5 (s, C-18), 38.9 (s, C-14 o. C-16), 40.6 (s, C-14 o. C-16), 46.5 (dd, $^1J_{\text{P,C}} = 31.9$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 6.2$ Hz, C-7), 90.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 101.8 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 103.4 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 117.8 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 26.4$ Hz, C-8), 121.2 (m, C-1), 124.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 7.7$ Hz, C-10 o. C-12), 123.2 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 273.1$ Hz, C-26), 126.3-126.7 [m, C-22(24)] 126.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.9$ Hz, C-10 o. C-12), 133.8 [d,

$^2J_{P,C} = 12.2$ Hz, C-21(25)], 134.5 (d, $^1J_{P,C} = 45.1$ Hz, C-23), 154.8 (s, C-9, C-13), 157.9 (d, $^4J_{P,C} = 10.0$ Hz, C-11) ppm. C-20 konnte wegen Signalüberlagerungen nicht zugeordnet werden. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -22.1$ d, 1P, $^2J_{P,P} = 29.8$ Hz, PH), 36.7 [d, 1P $^2J_{P,P} = 29.8$ Hz, $P(C_6H_4CF_3)_3$] ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -22.1$ (dm, 1P, $^1J_{P,H} = 380.9$ Hz, PH), 36.7 [m, $P(C_6H_4CF_3)_3$] ppm. ^{19}F -NMR (376.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -63.5$ ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2968$ (w, C-H), 1606 (w), 1466 (w), 1437 (w, P-C) 1396 (w), 1321 (s, C-F), 1163 (m), 1128 (s), 1061 (s), 1015 (m), 868 (w), 827 (m), 704 (m), 696 (m), 600 (m), 534 (m), 411 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $C_{46}H_{50}F_9NiP_2 [M^+]$ 893.2598, gef. 893.2608; ber. für $lnBr_4^- [M^-]$ 430.5772, gef. 430.5772.

Kristallstrukturanalyse von **78**:

Summenformel $C_{46}H_{50}Br_4lnF_9NiP_2$, Molekulargewicht 1328.97, $T = 200$ K $Mo_{K\alpha} = 0.71073$ Å, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe C-1 2/c 1 (Nr. 15), Gitterkonstanten $a = 25.562(5)$, $b = 10.518(2)$, $c = 39.358(7)$, $\alpha = 90$, $\beta = 102.510(5)$, $\gamma = 90$, $V = 10331(3)$ Å³, $Z = 8$, $d_{ber} = 1.708$ g/cm³, Absorptionskoeffizient $\mu = 4.027$ mm⁻¹, $F(000) = 5224$, Gerät: Bruker Smart 2XS, θ -Bereich von 1.06 bis 27.62°, Reflexe gemessen/unabhängig 59986/11751 [$R(int) = 0.1353$], limitierende Indices $-33 \leq h \leq 33$, $-13 \leq k \leq 13$, $-50 \leq l \leq 47$, goodness-of-fit = 1.097, R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0869$, $wR_2 = 0.1998$, R -Indices (alle Daten): $R_1 = 0.1645$, $wR_2 = 0.2398$, maximale/minimale Restelektronendichte 1.084/-1.801 eÅ⁻³, verwendete Software: SHELXT-2014/5 (Strukturlösung), SHELXL 2018/3 (Strukturverfeinerung).

4.3.2 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}cyano-nickel(II) (**96**)



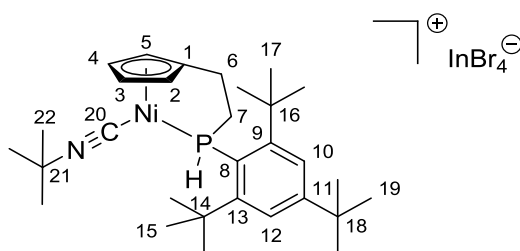
96

AAV I: Zu **52** (63 mg, 0.12 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (48 mg, 0.14 mmol, 1.1 Äq.) in THF (15 mL) wurde bei 25 °C Trimethylsilylcyanid (14 mg, 0.02 mL, 0.14 mmol, 1.2 Äq) gegeben. Nach 3 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , PE/EtOAc 9:1 → 8:2 → 7:3 → 1:1, 6 x 3 cm) ergab Verbindung **96** (20 mg, 0.04 mmol, 37 %) als grünen, amorphen Feststoff (Schmp. 176-177 °C).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 9H, 19-H), 1.65 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.70 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.80-1.99 (dm, 2H, 6-H), 2.31-2.44 (m, 1, 7-H), 2.69-2.82 (m, 1H, 7-H), 5.34 (m, 1H, 3-H o. 4-H), 5.60 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.12 (ddd, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 353.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, PH) 5.71 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 7.35 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.37 (m, 1H, 10-H o. 12-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 23.5 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.8$ Hz, C-6), 31.1 (s, C-19), 34.6 (m, C-15 o. C-17), 34.97 (m, C-15 o. C-17), 34.98, (s, C-18), 39.0 (m, C-14 o. C-16), 39.9 (m, C-14 o. C-16), 45.9 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 30.3$ Hz, C-7), 88.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 6.5$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 95.5 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.6$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 96.9 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 108.8 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, C-1), 119.7 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 32.2$ Hz, C-8), 123.3 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 8.5$ Hz, C-10 o. C-12), 125.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.4$ Hz, C-10 o. C-12), 152.2 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, C-11), 157.1 (br. s, C-9 o. C-13), 157.2 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.3$ Hz, C-9 o. C-13) ppm. C-20 konnte nicht detektiert werden. $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ = 0.98 (ddm, $^1J_{\text{P,H}} = 356.4$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 54.5$ Hz). IR: $\tilde{\nu}$ = 3107 (w, C-H_{ar}), 3094 (m, C-H), 2160 (s, CN), 1600 (m), 1495 (w), 1443 (w), 1362 (w, *t*Bu), 1098 (w), 912 (w), 860 (m), 843 (m), 820 (m),

650(w), 612 (w), 550 (m), 436 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{NNiP}$ [$\text{M}^+\text{+H}$] 454.2174, gef. 454.2180; ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{NNiPNa}$ [$\text{M}^+\text{+Na}$] 476.1993, gef. 476.1992.

4.3.3 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(*tert*-butylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (**108**)



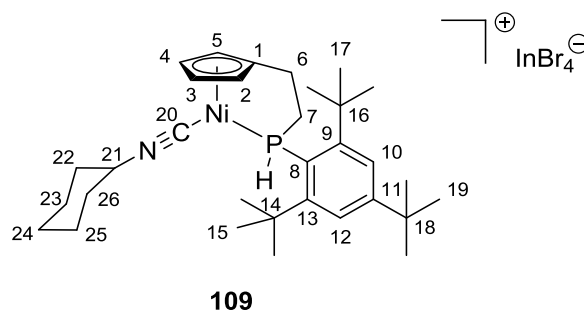
108

AAV I: Zu **52** (40 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (28 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ *tert*-Butylisocyanid (0.02 mL, 0.16 mmol, 2 Äq.) gegeben. Nach 1 h Rühren wurde auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und die Reaktionsmischung wurde aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und säulenchromatographisch (SiO_2 , DCM/EtOH 7:1 \rightarrow 6:1, 3 x 2 cm) gereinigt. Verbindung **108** (60 mg, 0.06 mmol, 79 %) wurde als grün-braunes, zähes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.30$ (s, 9H, H-18), 1.35 (s, 9H, 22-H), 1.64 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.66, (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.95-2.27 (m, 2H, 6-H), 2.71-2.82 (m, 1H, 7-H), 2.98-3.12 (m, 1H, 7-H), 5.48 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.78 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.83 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.87 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.46 (ddd, $^1J_{\text{P,H}} = 371.3\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 11.8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8\text{ Hz}$, 1H, P-H), 7.44 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.46 (m, 1H, 10-H o. 12-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.8$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.8\text{ Hz}$, C-6), 30.4 (s, C-22), 31.1 (s, C-19), 34.6 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 1.7\text{ Hz}$, C-15 o. C-17), 34.9 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.0\text{ Hz}$, C-15 o. C-17), 35.3 (s, C-18), 39.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.7\text{ Hz}$, C-14 o. C-16), 39.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.4\text{ Hz}$, C-14 o. C-16), 47.0 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 30.5\text{ Hz}$, C-7), 59.4 (t, $^1J_{^{14}\text{N,C}} = 4.2\text{ Hz}$, C-21), 91.1 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.7\text{ Hz}$, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 97.3 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.8\text{ Hz}$, C-2, C-3, C-4 o. C-5),

98.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.4 (d, $J_{P,C} = 2.0$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 117.1 (d, $^3J_{P,C} = 11.0$ Hz, C-1), 118.2 (d, $^3J_{P,C} = 34.8$ Hz, C-8), 124.0 (d, $^3J_{P,C} = 8.9$ Hz, C-10 o. C-12), 125.5 (d, $^3J_{P,C} = 11.0$ Hz, C-10 o. C-12), 133.8 (q, $J = 19.4$ Hz, C-20), 154.1 (d, $^4J_{P,C} = 3.3$ Hz, C-11), 157.4 (d, $^2J_{P,C} = 1.1$ Hz, C-9 o. C-13), 157.8 (d, $^2J_{P,C} = 8.5$ Hz, C-9 o. C-13) ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.8$ (ddm, $^1J_{P,H} = 371.1$ Hz, $^2J_{P,H} = 59.1$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2961$ (m, C-H), 2926 (m, C-H), 2187 (s, NC), 1591 (w), 1460 (m), 1696 (w), 1362 (m, *t*Bu), 1232 (w), 1194 (s), 1097 (w), 1045 (w), 862 (m), 804 (m), 620 (w), 525 (w), 426 (w), 143 (w) cm^{-1} . HRMS (ESI, AcCN): Ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{NNiP}$ [M^+] 510.2800, gef. 510.29797 ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5780.

4.3.4 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(cyclohexylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (**109**)



AAV I: Zu **52** (75 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (52 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) in THF (15 mL) wurde bei -78 °C Cyclohexylisocyanid (0.02 mL, 0.15 mmol) gegeben. Das Trockeneisbad wurde entfernt und nach 10 min wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen. Kristallisation aus EtOAc bei 25 °C ergab Verbindung **109** (140 mg, 0.14 mmol, 97 %) als dunkelgrünen, kristallinen Feststoff (Schmp. 125 - 127 °C).

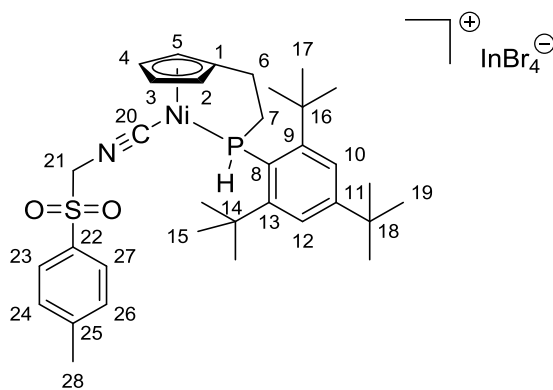
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16$ - 1.34 [m, 3H, 23(25)-H, 24-H], 1.27 (s, 9H, H-19), 1.43- 1.56 [m, 7H, 22(26)-H, 23(25)-H, 24-H], 1.63 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.65 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.78- 1.88 [m, 2H, 22(26)-H], 1.92- 2.24 (dm, 2H, 6-H), 2.65- 2.76 (m, 1H, 7-H), 2.95- 3.09 (m, 1H, 7-H), 3.83 (m, 1H, 21-H), 5.50 (m, 1H, 2-

H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.78 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.85 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.11 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.39 (ddd, 1H, $^1J_{P,H} = 369.7$ Hz, P-H, $^3J_{H,H} = 11.7$ Hz, $^3J_{H,H} = 3.6$ Hz), 7.43 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.45 (m, 1H, 10-H o. 12-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.9$ [s, C-23(25)], 23.7 (d, $^2J_{P,C} = 4.7$ Hz, C-6), 24.6 (s, C-24), 31.1, (s, C-19), 32.4 [d, $^5J_{P,H} = 3.8$ Hz, C-22(26)], 34.5 (d, $^4J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-15 o. C-17), 35.0 (d, $^4J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-15 o. C-17), 35.2 (d, $^5J_{P,C} = 1.5$ Hz, C-18), 39.1 (d, $^3J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-14 o. C-16), 39.9 (d, $^3J_{P,C} = 1.5$ Hz, C-14 o. C-16), 46.9 (d, $^1J_{P,C} = 30.6$ Hz, C-7), 56.0 (t, $^1J_{N,C} = 4.9$ Hz, C-21), 91.0 (d, $J_{P,C} = 5.4$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 97.4 (d, $J_{P,C} = 2.4$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.3 (d, $J_{P,C} = 2.5$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 116.9 (d, $^3J_{P,C} = 11.6$ Hz, C-1), 118.2 (d, $^1J_{P,C} = 34.7$ Hz, C-8), 123.9 (d, $^3J_{P,C} = 9.1$ Hz, C-10 o. C-12), 125.6 (d, $^3J_{P,C} = 10.8$ Hz, C-10 o. C-12), 134.6 (q, $J = 19.4$ Hz, C-20), 154.0 (d, $^4J_{P,C} = 3.1$ Hz, C-11), 157.3 (d, $^2J_{P,C} = 1.5$ Hz, C-9 o. C-13), 157.8 (d, $^2J_{P,C} = 8.3$ Hz, C-9 o. C-13) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.2$ (ddm, $^1J_{P,H} = 365.8$ Hz, $^2J_{P,H} = 58.6$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2936$ (m, C-H), 2860 (m, C-H), 2193 (s, NC), 1592 (m), 1449 (m), 1398 (m), 860 (s), 804 (m), 619 (m), 434 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{NNiP}$ [M^+] 536.2956, gef. 536.2952; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5773.

Kristallstrukturanalyse von **109**

Summenformel $\text{C}_{32}\text{H}_{49}\text{Br}_4\text{InNNiP}$, Molekulargewicht 971.85, $T = 200$ K, $\text{Mo-K}_\alpha = 0.71073$ Å, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P-1 $2_1/c1$ (Nr. 14), Gitterkonstanten $a = 17.491(2)$, $b = 10.2943(1)$, $c = 21.685(3)$, $\alpha = 90$, $\beta = 95$, $\gamma = 90$, $V = 3887.0(8)$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.654$ g/cm³, Absorptionskoeffizient $\mu = 5.251$ mm⁻¹, $F(000) = 1904$, Gerät: Bruker Smart XS2, θ -Bereich von 1.17 bis 18.20°, Reflexe gemessen/unabhängig 18983/2742 [$R(\text{int}) = 0.0989$], limitierende Indices – $15 \leq h \leq 15$, $-8 \leq k \leq 9$, $-19 \leq l \leq 18$, goodness-of-fit = 1.029, R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0671$, $wR_2 = 0.1831$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0801$, $wR_2 = 0.2010$, maximale/minimale Restelektronendichte 0.916/–1.803 eÅ⁻³, verwendete Software: SHELXS-97 (Strukturlösung), SHELXL 2018/3 (Strukturverfeinerung)

4.3.5 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-[(4-toluolsulfonyl)methylisocyanid]nickel(II)tetrabromoindat (110)



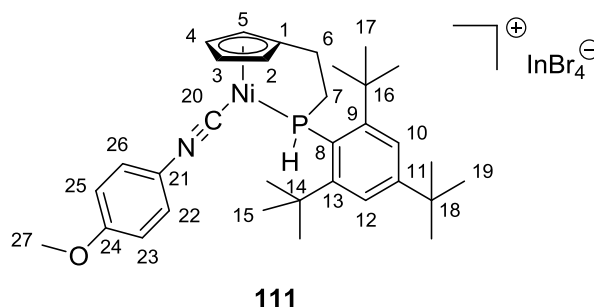
110

AAV I: Zu **52** (40 mg, 0.08 mmol) und InBr_3 (28 mg, 0.08 mmol) in THF (4 mL) wurde bei 25 °C Tosylmethylisocyanid (15 mg, 0.08 mmol) gegeben. Nach 10 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert und mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Nach Umkristallisation aus EtOAc wurde Verbindung **110** (83 mg, 0.08 mmol, 99 %) als dunkelgrüner, amorpher Feststoff (Schmp. 138-140 °C) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.32 (s, 9H, H-18), 1.60 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.64, (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.90-2.23 (m, 2H, 6-H), 2.48 (s, 3H, H-28) 2.60-2.74 (m, 1H, 7-H), 2.98-3.12 (m, 1H, 7-H), 4.89 [dd (AB-Spinsystem), $^2J_{\text{H,H}} = -15.5$ Hz, 2H, 21-H], 5.51 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.79 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.82 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.83-5.87 (m, 0.5H, PH), 5.86 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.77 (dm, 0.5H, P-H), 7.36 [d, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 24(26)-H], 7.43 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.47 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.73 [dm, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 23(27)-H] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 22.1 (s, C-28), 23.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.9$ Hz, C-6), 31.1 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, C-15 o. C-17), 35.0 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.5$ Hz, C-15 o. C-17), 35.2 (s, C-18), 39.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.8$ Hz, C-14 o. C-16), 40.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, C-14 o. C-16), 47.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 31.5$ Hz, C-7), 64.2 (s, C-21), 91.9 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 4.9$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.37 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5),

98.4 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.4 (d, $^5J_{P,C} = 2.4$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 118.0 (d, $^1J_{P,C} = 36.6$ Hz, C-8), 118.6 (d, $^3J_{P,C} = 10.9$ Hz, C-1), 124.1 (d, $^3J_{P,C} = 8.8$ Hz, C-10 o. C-12), 126.0 (d, $^3J_{P,C} = 11.1$ Hz, C-10 o. C-12), 129.2 [s, C-23(27)], 130.9 [s, C-24(26)], 132.4 (s, C-25), 147.6 (s, C-22), 147.8 (br. d, $^2J_{P,C} = 17.7$ Hz, C-20), 154.2 (d, $^4J_{P,C} = 3.8$ Hz, C-11), 157.6 (d, $^2J_{P,C} = 2.6$ Hz, C-9 o. C-13), 158.0 (d, $^2J_{P,C} = 7.9$ Hz, C-9 o. C-13) ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.7$ (ddm, $^1J_{P,H} = 365.8$ Hz, $^2J_{P,H} = 58.6$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2963$ (m, C-H), 2924 (m, C-H), 2868 (m, C-H), 2180 (s, NC), 1593 (m), 1341 (m, SO_2), 1152 (s, SO_2), 862 (s), 812 (s), 586 (s), 513 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NNiO}_2\text{PS}$ [M^+] 622.2419, gef. 622.2418; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5773.

4.3.6 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(4-methoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (111)



AAV I: Zu **52** (27 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (19 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.) in THF (5 mL) wurde bei 25 °C 4-Methoxyphenylisocyanid (7 mg, 0.05 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (5 mL), gegeben. Nach 2 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , DCM, 3 x 2 cm) und Kristallisation aus EtOAc bei 25 °C ergab **111** (32 mg, 0.03 mmol, 61 %) als dunkelgrünen, kristallinen Feststoff (Schmp. 146-149 °C).

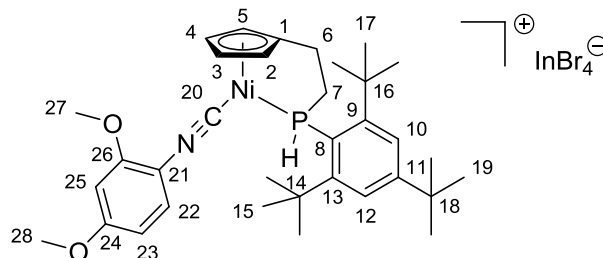
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9H, H-19), 1.64 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.67 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 2.01-2.33 (m, 2H, 6-H), 2.74-2.84 (m, 1H, 7-H), 3.05-3.19 (m, 1H, 7-H), 3.80 (s, 3H, H-27), 5.59 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.85 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.93 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.50 (ddm,

$^1J_{P,H} = 372.5$ Hz, $^3J_{H,H} = 11.9$ $^3J_{H,H} = 3.7$, 1H, PH), 6.86 [dm, $^3J_{H,H} = 9.1$ Hz, 2H, 22(26)-H], 7.17 [dm, $^3J_{H,H} = 9.1$ Hz, 2H, 23(25)-H], 7.41 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.45 (m, 1H, 10-H o. 12-H) ppm. ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 23.8$ (d, $^2J_{P,C} = 4.6$ Hz, C-6), 31.0 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{P,C} = 1.6$ Hz, C-15 o. C17), 35.0 (d, $^4J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-15 o. C17), 35.2 (s, C-18), 39.2 (d, $^3J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-14 o. C16), 40.0 (d, $^3J_{P,C} = 1.5$ Hz, C-14 o. C16), 47.2 (d, $^1J_{P,C} = 30.8$ Hz, C-7), 56.0 (s, C-27), 91.5 (d, $J_{P,C} = 5.4$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 97.8 (d, $J_{P,C} = 3.1$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.6 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.4 (d, $J_{P,C} = 2.3$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 115.2 [s, C-22(26)], 118.0 (s, C-1), 118.3 (d, $^1J_{P,C} = 25.4$ Hz, C-8), 119.4 (m, C-21), 124.0 (d, $^3J_{P,C} = 9.2$ Hz, C-10 o. C-12), 125.7 (d, $^3J_{P,C} = 10.8$ Hz, C-10 o. C-12), 128.1 [s, C-23(25)], 143.0 (br. s, C-20), 154.2 (d, $^4J_{P,C} = 3.9$ Hz, C-11), 157.4 (d, $^2J_{P,C} = 2.0$ Hz, C-9 o. C-13), 158.0 (d, $^2J_{P,C} = 7.5$ Hz, C-9 o. C-13), 161.0 (s, C-24) ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.3$ (ddm, $^1J_{P,H} = 373.3$ Hz, $^2J_{P,H} = 61.3$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2963$ (m, C-H), 2166 (s, NC), 1601 (m), 1502 (s), 1460 (m), 1439 (m), 1362 (m, *t*Bu), 1302 (m), 1254 (s, Ar-O), 1163 (m), 1024 (m, O-CH₃), 860 (s), 831 (s), 619 (m), 542 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $C_{33}H_{45}NNiOP$ [M^+] 560.2592, gef. 560.2592; ber. für $InBr_4^-$ [M^-] 430.5772, gef. 430.5773.

Kristallstrukturanalyse von **111**:

Summenformel $C_{33}H_{45}Br_4InNNiOP$, Molekulargewicht 995.83, $T = 200$ K, Mo- $K_{\alpha} = 0.71073$ Å, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P-1 (Nr. 1), Gitterkonstanten $a = 13.023(2)$, $b = 16.819(3)$, $c = 18.160(3)$, $\alpha = 89.901(5)$, $\beta = 78.219(5)$, $\gamma = 89.857(5)$, $V = 3893.9(10)$ Å³, $Z = 4$, $d_{ber} = 1.694$ g/cm³, Absorptionskoeffizient $\mu = 5.246$ mm⁻¹, $F(000) = 1950$, Gerät: Bruker Smart XS2, θ -Bereich von 1.15 bis 27.23°, Reflexe gemessen/unabhängig 43136/16556 [$R(int) = 0.1327$], limitierende Indices $-16 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 20$, $-23 \leq l \leq 23$, goodness-of-fit = 1.035, R-Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.1344$, $wR_2 = 0.3408$, R-Indices (alle Daten): $R_1 = 0.2163$, $wR_2 = 0.3962$, maximale/minimale Restelektronendichte 2.501/-2.183 eÅ⁻³, verwendete Software: SHELXT-2014/5 (Strukturlösung), SHELXL 2018/3 (Strukturverfeinerung).

4.3.7 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(2,4-dimethoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (112)



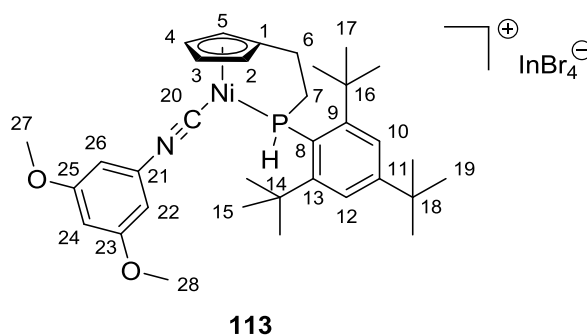
112

AAV I: Zu **52** (38 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (27 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.) in THF (10 mL) wurde bei 25 °C 2,4-Dimethoxyphenylisocyanid (12 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (10 mL), gegeben. Nach 17 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , DCM, 4 x 2 cm) ergab **112** (70 mg, 0.07 mmol, 91 %) als dunkelgrünes, zähes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.29 (s, 9H, H-19), 1.63 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.67 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.99-2.08 (m, 1H, 6-H), 2.13-2.30 (dm, 1H, 6-H), 2.70-2.79 (m, 1H, 7-H), 3.04-3.16 (m, 1H, 7-H), 3.51 (s, 3H, H-27), 3.80 (s, 3H, H-28), 5.58 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.86 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.88-5.92 (m, 0.5H, PH), 5.89 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.91 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), (6.83, dd, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ $^3J_{\text{H,H}} = 3.5$, 0.5H, PH), 6.38 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, 1H, H-25), 6.43 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 1H, 23-H), 7.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 1H, 22-H), 7.42 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.46 (m, 1H, H10 o. 12-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 23.7 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.1$ Hz, C-6), 31.1 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.2$ Hz, C-15 o. C-17), 35.0 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, C-15 o. C-17), 35.2 (s, C-18), 39.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, C-14 o. C-16), 40.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.4$ Hz, C-14 o. C-16), 47.2 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 31.4$ Hz, C-7), 55.9 (s, C-27), 56.1 (s, C-28) 91.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.2$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 97.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 3.1$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 98.6 (d, $J_{\text{P,C}} = 1.2$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 99.2 (s, C-25), 100.2 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.4$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5) 105.4 (s, C-23), 109.4 (br. s, C-21), 117.6 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.0$ Hz, C-1), 118.5 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 35.8$ Hz, C-8), 124.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.1$ Hz, C-10 o. C-12), 125.9 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.7$ Hz, C-10 o. C-12), 128.5 (s, C-22), 145.5 (br. d, $^2J_{\text{P,C}} = 19.0$ Hz, C-20)

154.0 (d, $^4J_{P,C}$ 3.3 Hz, C-11), 157.4 (d, $^2J_{P,C}$ 2.0 Hz, C-9 o. C-13), 157.0 (s, C-26), 157.9 (d, $^2J_{P,C}$ 7.8 Hz, C-9 o. C-13), 162.3 (s, C-24) ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 4.5 (ddm, $^1J_{P,H}$ = 373.2 Hz, $^2J_{P,H}$ = 60.1 Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2963 (m, C-H), 2168 (s, NC), 1601 (m), 1504 (m), 1465 (m), 1437 (m), 1419 (m) 1362 (w, *t*Bu), 1313 (m), 1288 (m), 1211 (s, Ar-O), 1163 (m), 1125 (m), 1024 (m, O-CH₃), 860 (s), 802 (m), 606 (m), 519 (m), 447 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NNiO}_2\text{P}$ [M^+] 590.2698, gef. 590.2699; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5772.

4.3.8 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(3,5-dimethoxyphenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (113)

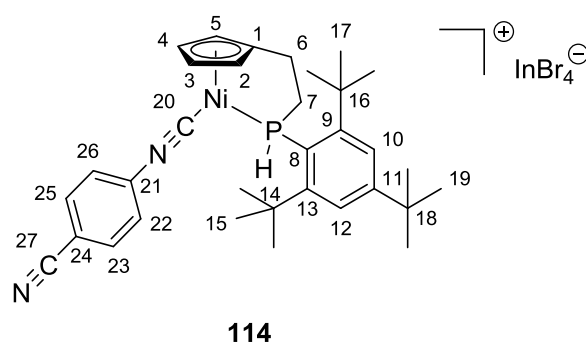


AAV I: Zu **52** (73 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (50 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) in THF (10 mL) wurde bei 25 °C 3,5-Dimethoxyphenylisocyanid (23 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (10 mL), gegeben. Nach 2 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan (3 x 10 mL) gewaschen. Umkristallisation in EtOAc ergab Verbindung **113** (117 mg, 0.11 mmol, 80 %) als dunkelgrünen, amorphen Feststoff (Schmp. 129-130 °C).

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 9H, H-19), 1.65 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.67 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 2.00-2.34 (m, 2H, 6-H), 2.76-2.86 (m, 1H, 7-H), 3.06-3.20 (m, 1H, 7-H), 3.74 [s, 6H, H-27(28)], 5.65 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.85 (m, 1H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.98 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.47 (ddd, $^1J_{P,H}$ = 373.9 Hz, $^3J_{H,H}$ = 11.8 Hz, $^3J_{H,H}$ = 3.7 Hz, 1H, PH), 6.34 [d, $^4J_{H,H}$ = 2.2 Hz, 2H, 22(26)], 6.47 (t, $^4J_{H,H}$ = 2.2 Hz, 1H, 24-H) 7.43 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.46 (m,

1H, 10-H o. 12-H) ppm. ^{13}C -NMR (151 MHz, CDCl_3): δ = 23.8 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 4.8 Hz, C-6), 31.0 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{\text{P,C}}$ = 1.4 Hz, C-15 o. C-17), 35.0 (d, $^4J_{\text{P,C}}$ = 2.3 Hz, C-15 o. C-17), 35.2 (s, C-18), 39.2 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 1.8 Hz, C-14 o. C-16), 40.0 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 1.4 Hz, C-14 o. C-16), 47.3 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 30.5 Hz, C-7), 56.1 [s, C-27(28)], 91.8 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 5.3 Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 98.0 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.8 Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 98.6 (s, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 100.6 (d, $J_{\text{P,C}}$ = 2.4 Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 103.2 (s, C-24), 104.9 [s C-22(26)], 118.2 (d, $^1J_{\text{P,C}}$ = 35.9 Hz, C-8) 118.7 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 11.3 Hz, C-1), 124.1 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 9.2 Hz, C-10 o. C-12), 125.8 (d, $^3J_{\text{P,C}}$ = 10.9 Hz, C-10 o. C-12), 127.7 (s, C-21), 144.9 (br. d, $^2J_{\text{P,C}}$ = 18.8 Hz, C-20) 154.3 (d, $^4J_{\text{P,C}}$ 3.4 Hz, C-11), 157.5 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ 1.7 Hz, C-9 o. C-13), 158.0 (d, $^2J_{\text{P,C}}$ 8.2 Hz, C-9 o. C-13), 161.3 [s, C-23(25)] ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ = 3.8 (ddm, $^1J_{\text{P,H}}$ = 374.2 Hz, $^2J_{\text{P,H}}$ = 58.6 Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2963 (m, C-H), 2164 (s, NC), 1591 (s), 1458 (m), 1427 (m), 1360 (m, *t*Bu), 1329 (m), 1206 (s, Ar-O), 1157 (s), 1061 (s, O-CH₃), 860 (m), 814 (m), 619 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NNiO}_2\text{P}$ [M^+] 590.2698, gef. 590.2699; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5768.

4.3.9 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(4-cyanophenylisocyanid)nickel(II)tetrabromoindat (114)



AAV I: Zu **52** (110 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (77 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.) in THF (20 mL) wurde bei 25 °C 4-Cyanophenylisocyanid (28 mg, 0.22 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (10 mL), gegeben. Nach 17 h Rühren wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , Hexan/EtOAc 1:1, 7 x 2 cm) und Kristallisation aus Hexan/DCM/EtOAc (1:1:2) bei -78 °C ergab **114**

(160 mg, 0.16 mmol, 75 %) als dunkelgrünen kristallinen Feststoff (Schmp. 181-182 °C).

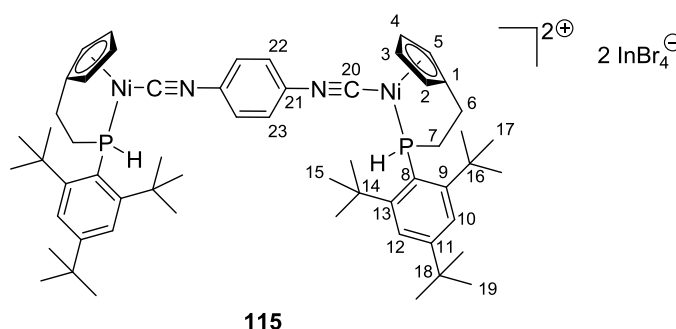
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.28 (s, 9H, 19-H), 1.64 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 1.67 (s, 9H, 15-H o. 17-H), 2.06-2.35 (m, 2H, 6-H), 2.79-2.89 (m, 1H, 7-H), 3.09-3.22 (m, 1H, 7-H), 5.73 (m, 1H, H-2, H-3, H-4 o. H-5), 5.83 (m, 1H, H-2, H-3, H-4 o. H-5), 5.95 (m, 1H, H-2, H-3, H-4 o. H-5), 6.06 (m, 1H, H-2, H-3, H-4 o. H-5), 6.56 (ddd, 1H, $^1J_{\text{P,H}} = 374.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 11.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, PH), 7.40 [dm, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 23(25)-H], 7.43 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.46 (m, 1H, 10-H o. 12-H), 7.70 [dm, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$ Hz, 22(26)-H] ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 23.8 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.6$ Hz, C-6), 31.0 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, C-15 o. C-17), 35.0 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, C-15 o. C-17), 35.2 (s, C-18), 39.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, C-14 o. C-16), 40.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.3$ Hz, C-14 o. C-16), 47.4 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 30.9$ Hz, C-7), 92.4 (d, $J_{\text{P,C}} = 5.4$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.6 (m, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 98.7 (d, $J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 100.7 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 114.4 (s, C-21 o. C-24), 117.0 (s, C-21 o. C-24), 118.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 36.3$ Hz, C-8), 119.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 11.4$ Hz, C-1), 124.1 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 9.2$ Hz, C-10 o. C-12), 125.7 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 10.9$ Hz, C-10 o. C-12), 127.6 [s, C-22(26) o. C-23(25)], 129.9 (br. s, C-27), 134.0 [s, C-22(26) o. C-23(25)], 150.8 (br. d, $^2J_{\text{P,C}} = 18.4$ Hz), 154.5 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 3.9$ Hz, C-11), 157.6 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 2.3$ Hz, C-9 o. C-13), 158.1 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 8.5$ Hz, C-9 o. C-13) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ = 3.7 (ddm, $^1J_{\text{P,H}} = 374.5$ Hz, $^2J_{\text{P,H}} = 60.3$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (w, C-H), 2234 (w, CN), 2160 (s, NC), 1601 (w), 1495 (w), 1464 (w), 1362 (w, tBu), 1211 (w), 1190 (w), 1098 (w), 912 (w), 860 (s), 843 (s), 820 (s), 691 (w), 621 (w), 550 (s), 434 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{NiP}$ [M^+] 555.2439, gef. 555.2438; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5771.

Kristallstrukturanalyse von **114**:

Summenformel $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{Br}_4\text{InN}_2\text{NiP}$, Molekulargewicht 990.81, $T = 296$ K, $\text{Cu-K}_\alpha = 1.54178$ Å, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P-1' (Nr. 2), Gitterkonstanten $a = 10.7113(3)$, $b = 13.2484(4)$, $c = 16.1619(5)$, $\alpha = 66.411(2)$, $\beta = 85.360(2)$, $\gamma = 72.3170(10)$, $V = 2000.37(11)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.587$ g/cm³, Absorptionskoeffizient $\mu = 10.389$ mm⁻¹, $F(000) = 938$, Gerät: Bruker Apex II CCD,

θ -Bereich von 2.99 bis 66.17°, Reflexe gemessen/unabhängig 23855/6878 [$R(\text{int}) = 0.0533$], limitierende Indices $-12 \leq h \leq 12$, $-15 \leq k \leq 14$, $-18 \leq l \leq 19$, goodness-of-fit = 1.069, R -Indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0662$, $wR_2 = 0.1855$, R -Indices (alle Daten): $R_1 = 0.0700$, $wR_2 = 0.1894$, maximale/minimale Restelektronendichte 2.135/−1.781 eÅ^{−3}, verwendete Software: SHELXT (Strukturlösung), SHELXL 2017/01 (Strukturverfeinerung)

4.3.10 Verbindung 115

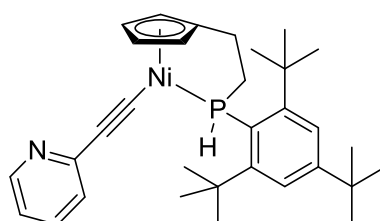


AAV I: Zu **52** (47 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) und InBr_3 (32 mg, 0.09 mmol, 1 Äq.) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1,4-Diisocyanobenzol (6 mg, 0.05 mmol, 0.5 Äq.), gelöst in THF (15 mL), gegeben. Nach Erwärmen auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Säulenchromatographische Reinigung (SiO_2 , DCM/MeOH 9:1, 5.5 x 2 cm) ergab Verbindung **115** (30 mg, 0.02 mmol, 32 %) als dunkelgrünes, zähes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (br. s, 18H, H-19), 1.63 (s, 18H, 15-H o. 17-H), 1.65 (s, 18H, 15-H o. 17-H), 1.97-2.30 (m, 4H, 6-H), 2.65-2.78 (m, 2H, 7-H), 2.99-3.14 (m, 2H, 7-H), 5.70 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.78 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 5.90 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 6.49 (ddm, $^1J_{\text{P,H}} = 372.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz, 2H, PH) 6.09 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 7.43 [m, 4H, 10(12)-H], 7.53 [br. s, 4H, 22(23)-H] ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.7$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.3$ Hz, C-6), 31.1 (s, C-19), 34.4 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 1.6$ Hz, C-15 o. C-17), 35.1 (d, $^4J_{\text{P,C}} = 2.1$ Hz, C-15 o. C-17), 35.3 (d, $^5J_{\text{P,C}} = 1.2$ Hz, C-18), 39.2 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.9$ Hz, C-14 o. C-16), 40.0 (d, $^3J_{\text{P,C}} = 1.2$ Hz, C-14 o. C-16), 47.1 (d, $^1J_{\text{P,C}} = 31.5$ Hz, C-7),

92.4 (d, $J_{P,C} = 5.5$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 98.3 (br. s, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 99.0 (m, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 100.4 (d, $J_{P,C} = 2.4$ Hz, C-2, C-3 C-4 o. C-5), 117.8 (d, $^1J_{P,C} = 36.7$ Hz, C-8), 118.8 (d, $^3J_{P,C} = 11.2$ Hz, C-1), 124.1 (d, $^3J_{P,C} = 9.6$ Hz, C-10 o. C-12), 125.9 (d, $^3J_{P,C} = 11.4$ Hz, C-10 o. C-12), 127.6 (br. s, C-21), 128.8 [(s, C-22(23)], 149.1 (br. d, $^2J_{P,H} = 18.6$ Hz, C-20), 154.5 (d, $^4J_{P,C} 3.3$ Hz, C-11), 157.6 (d, $^2J_{P,C} 1.7$ Hz, C-9 o. C-13), 158.0 (d, $^2J_{P,C} 8.6$ ppm Hz, C-9 o. C-13) ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.3$ (ddm, $^1J_{P,H} = 373.5$ Hz, $^2J_{P,H} = 63.7$ Hz) ppm. IR: $\tilde{\nu} = 2961$ (m, C-H), 2868 (m, C-H), 2145 (s, NC), 1655 (w), 1593 (w), 1495 (w) 1460 (w), 1362 (m, tBu), 1211 (w), 1125 (w), 860 (m), 814 (w), 748 (w), 619 (m), 507 (m), 424 (m) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): m/z ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{Ni}_2\text{P}_2$ [M^{2+}] 491.2246, gef. 491.2244; ber. für InBr_4^- [M^-] 430.5772, gef. 430.5771.

4.3.11 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(2-pyridyl)ethynyl]nickel(II) (**152**)

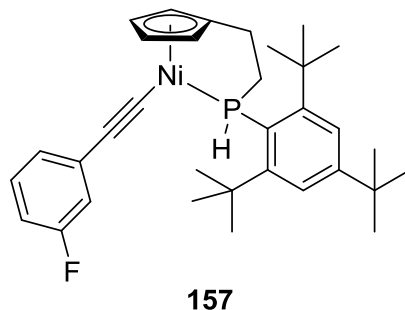


152

52 (50 mg, 0.10 mmol, 1 Äq.) und CuI (kat.) wurden in Triethylamin (15 mL) suspendiert. Anschließend wurde bei 25°C 2-Ethynylpyridin (11 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äq.), gelöst in Triethylamin (5 mL), dazu gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Et_2O aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert. Das so erhaltene, braune Material enthielt jedoch zu viele Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten. Verbindung **152** konnte in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

HRMS (ESI, MeOH): m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{43}\text{NNiP}$ [$\text{M}^+ + \text{H}$] 530.2487, gef. 530.2495.

4.3.12 {[2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}[2-(3-fluorophenyl)ethynyl]nickel(II) (**157**)

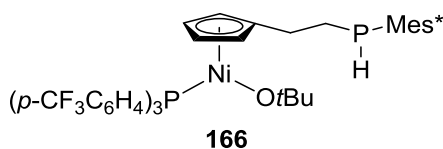


52 (30 mg, 0.06 mmol, 1 Äq.) und CuI (kat.) wurden in Triethylamin (5 mL) suspendiert. Anschließend wurde bei 25 °C (3-Fluorphenyl)ethin (0.01 µL, 0.08 mmol, 1.3 Äq.) dazu gegeben. Nach 18 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde in Et₂O aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert. Das so erhaltene, braune Material enthielt jedoch zu viele Verunreinigungen, die nicht entfernt werden konnten. Verbindung **157** konnte in Spuren massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

HRMS (ESI, MeOH): *m/z* ber. für C₃₃H₄₃NNiPF [M⁺+H] 547.2444, gef. 547.2440.

4.4 Versuche zu Deprotonierungsreaktionen

4.4.1 Deprotonierung von **78** mit „superaktivem Kaliumhydrid“^[162]

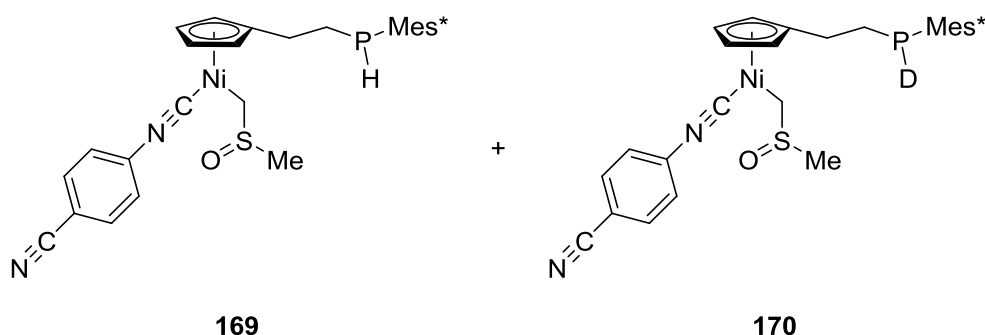


Kalium-*tert*-butoxid (9 mg, 0.08 mmol, 1.1 Äq.) wurde in Hexan (10 mL) suspendiert. Bei -20 °C wurden TMEDA und Butyllithium, gelöst in Hexan (10 mL), nacheinander zugegeben. Nach 15 min wurde unter starkem Rühren Wasserstoff-

gas in die Suspension eingeleitet (ca. 10 min lang). Anschließend wurde **78** (100 mg, 0.08 mmol, 1 Äq.), gelöst in THF (5 mL), zur Suspension gegeben. Nach 10 min Rühren bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionsmischung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Es konnte ein Farbumschlag von braun zu violett beobachtet werden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt ^1H -NMR-spektroskopisch (C_6D_6) vermessen. Eine eindeutige Zuordnung der Signale war aufgrund von Verunreinigungen nicht möglich. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und durch eine mit 3 cm Kieselgur beschichtete P3-Schutzgasfritte filtriert. Das Filtrat wurde konzentriert. Das so erhaltene Material zeigte zahlreiche weitere Verunreinigungen im NMR-Spektrum, was auf eine beginnende Zersetzungsreaktion hindeutete. Anhand NMR-spektroskopischer Daten wird davon ausgegangen, dass ein Komplex wie **166** entstanden ist.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -68.2$ (s, PH), 27.8 [s, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3$] ppm. ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = -68.2$ (d, $^1J_{\text{P,H}} = 221.9$ Hz, P-H), 27.8 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3$] ppm.

4.4.2 Deprotonierung von **114** mit Butyllithium

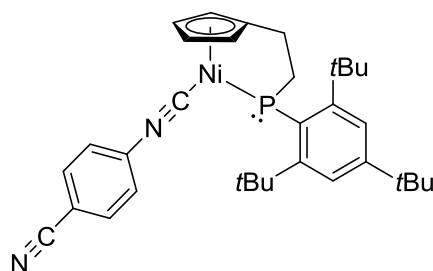


Butyllithium (2.5 M in Hexan, 0.01 mL, 1.1 Äq.) wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben. Nachdem das Hexan im Vakuum entfernt wurde, wurde d_6 -DMSO (0.6 mL) zugegeben (Gasentwicklung). Anschließend wurde Komplex **114** (15 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.), gelöst in d_6 -DMSO (0.1 mL), dazugegeben. Es trat sofort eine Farbänderung von grün zu rot-braun ein. Die Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spek-

troskopisch verfolgt. Auf Basis dieser Untersuchungen wird angenommen, dass die Komplexe **169** und **170** entstanden sind.

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = -71.6$ (dm, $^1J_{\text{P,H}} = 219.0$ Hz, **169**), -73.1 (tm, $^1J_{\text{P,2H}} = 31.9$ Hz, **170**) ppm. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = -71.6$ (s, **169**), -73.1 (t, $^1J_{\text{P,2H}} = 33.7$ Hz, **170**) ppm.

4.4.3 Deprotonierung von **114** mit DIPEA



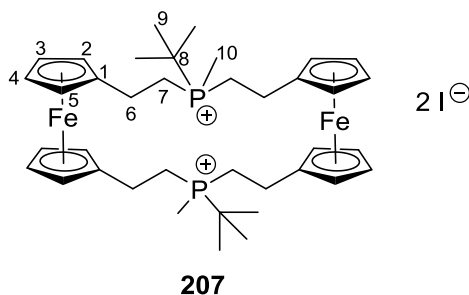
168

Komplex **114** (3 mg, 0.003 mmol, 1 Äq.) wurde in einem NMR-Röhrchen in d_6 -DMSO (0.7 mL) gelöst, anschließend wurde DIPEA (0.05 mL, Überschuss) dazugegeben. Es trat sofort eine Farbänderung von grün zu rot-braun ein. Die Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Auf Basis dieser Untersuchungen wird angenommen, dass ein Phosphido-Komplex wie **168** entstanden ist.

^{31}P -NMR (162 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 73.9$ (dm, $^2J_{\text{P,H}} = 36.7$ Hz) ppm.

4.5 Synthese von Ferrocenophan-Derivaten

4.5.1 1,16-di-*tert*-butyl-1,16-dimethyl-1,16-diphosphonium[5.5]ferrocenophan diiodid (207)



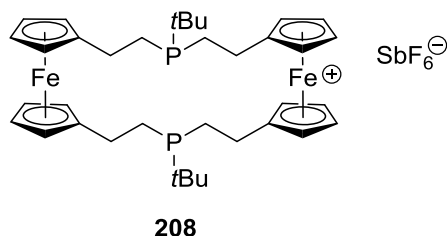
Bei 25 °C wurde Iodmethan (2 M in TBME, 0.11 mL, 0.23 mmol, 10 Äq.) zu einer Lösung von 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophan (*syn* und *anti*) (**205**) (15 mg, 0.02 mmol, 1 Äq.) in DCM (5 mL) gegeben. Nach 12 h Rühren bei 25 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. **203** (23 mg, 0.02 mmol, 100 %) wurde als gelber, amorpher Feststoff (Schmp.: 207 °C, Zers.) als Gemisch zweier Diastereomere (1:0.3, ³¹P-NMR).

Hauptdiastereomer: ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 1.33 (d, ³J_{P,H} = 16.2 Hz, 18H, H-9), 1.96 (d, ²J_{P,H} = 13.0 Hz, 6H, 10-H), 2.38-2.65 (m, 8H, 7-H), 2.86-3.00 (m, 8H, 6-H), 4.25 (m, 8H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 4.27 (m, 4H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 4.34 (m, 4H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₃OD): δ = 1.8 (d, ¹J_{P,C} = 48.8 Hz, C-10), 21.1 (d, ¹J_{P,C} = 42.8 Hz, C-7), 24.5 (d, ²J_{P,C} = 3.8 Hz, C-6), 24.6 (s, C-9), 30.7 (d, ¹J_{P,C} = 46.3 Hz, C-8), 69.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 69.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 70.5 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 70.7 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 88.6 (d, ³J_{P,C} = 17.8 Hz, C-1) ppm. ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CD₃OD): δ = 39.5 (s) ppm.

Unterschussdiastereomer: ¹H NMR (500 MHz, CD₃OD): δ = 1.32 (d, ³J_{P,H} = 16.2 Hz, 8H, H-9), 1.97 (d, ²J_{P,H} = 13.0 Hz, 3H, 10-H), 2.38-2.65 (m, 7H, 7-H), 2.86-3.00 (m, 5H, 6-H), 4.22 (m, 2H, CpH), 4.27 (m, 3H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H), 4.37 (m, 2H, 2-H, 3-H, 4-H o. 5-H) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₃OD): δ = 1.5 (d, ¹J_{P,C} = 49.4 Hz, C-10), 21.3 (d, ¹J_{P,C} = 43.0 Hz, C-7), 24.5 (d, ²J_{P,C} = 3.8 Hz, C-6), 24.6 (s, C-9),

30.7 (d, $^1J_{P,C} = 46.4$ Hz, C-8), 69.3 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 69.7 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 70.1 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 71.3 (s, C-2, C-3, C-4 o. C-5), 88.6 (d, $^3J_{P,C} = 18.5$ Hz, C-1) ppm. $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, CD_3OD): $\delta = 39.6$ (s) ppm. IR (beide Diastereomere): $\tilde{\nu} = 3630$ (w), 3399 (w), 3053 (w, C-H_{Ar}), 2959 (w, C-H), 2938 (w, C-H), 2887 (w, C-H), 1618 (w), 1467 (s), 1404 (w), 1312 (w), 1231 (w), 1042 (w), 887 (w), 818 (s), 492 (s), 434 (s) cm^{-1} . HRMS (ESI, MeOH): m/z ber. für $C_{38}H_{56}Fe_2P_2 [M^{2+}]$ 343.1270, gef. 343.1278.

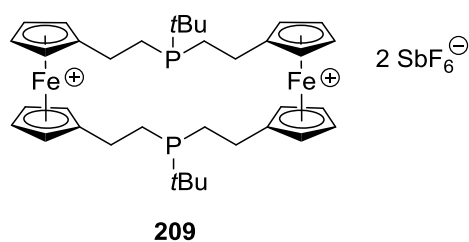
4.5.2 Oxidation von **205** mit 1 Äq. $AgSbF_6$ zu **208**



Bei 25 °C wurde eine Lösung von Silberhexafluorantimonat (37 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) in DCM (7 mL) zu einer Lösung aus 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha-[5.5]ferrocenophan (*syn* und *anti*) (**205**) (86 mg, 0.13 mmol, 1 Äq.) in DCM (8 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich sofort von gelb zu dunkelgrün. Nach 1 h Rühren wurde das überstehende Lösungsmittel mittels einer Spritze entfernt und der Feststoff mit DCM gewaschen (3 x 10 mL) und im Vakuum getrocknet. Es wurde ein dunkelgrüner, amorpher Feststoff (Schmp. 256 °C, Zers.) erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um **208** handelt (70 mg, 0.06 mmol, 43 %).

IR: $\tilde{\nu} = 3109$ (w, C-H_{Ar}), 2960 (m, C-H), 1465 (m), 1436 (w), 1398 (m), 1369 (w, *t*Bu), 1184 (w), 1041 (m), 1020 (m), 921 (w), 815 (m), 651 (s), 489 (m) cm^{-1} . HRMS (TOF MS EI⁺) m/z ber. für $C_{36}H_{50}Fe_2P_2 [M^+]$ 656.2087, gef. 656.2087.

4.5.3 Oxidation von **205** mit 5 Äq. AgSbF_6 zu **209**



Bei 25 °C wurde 1,16-Di-*tert*-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophane (*syn* and *anti*) (**205**) (31 mg, 0.05 mmol, 1 equiv.), gelöst in DCM (5 mL) zu einer Lösung aus Silberhexafluorantimonat (81 mg, 0.24 mmol, 5 equiv.) in DCM (5 mL) gegeben. Sofort fiel ein dunkelblauer Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit DCM (3 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurde ein dunkelblauer, amorpher Feststoff (Schmp. 233 °C, Zers.) erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um **209** handelt (44 mg, 0.04 mmol, 78 %).

IR: $\tilde{\nu}$ = 3107 (w, C-H_{Ar}), 2961 (w, C-H), 1618 (w), 1474 (w), 1402 (w), 1373 (w), 1261 (w), 1047 (w), 854 (w), 799 (w), 654 (s) cm^{-1} .

5 Literatur

- [1] a) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040; b) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, *63*, 632–635.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2006**.
- [3] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry, From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California **2010**.
- [4] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Wiley, Hoboken, New Jersey **2014**.
- [5] H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1814–1818; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1838–1842.
- [6] a) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1–29; b) P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301–307; c) R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 155–169; d) E. J. M. Meier, W. Koźmiński, A. Linden, P. Lustenberger, W. v. Philipsborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 2469–2477.
- [7] T. Piou, F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides, K. E. Jackson, N. Semakul, T. D. Taggart, B. S. Newell, C. D. Rithner, R. S. Paton, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1296–1310.
- [8] a) P. Jutzi, G. Reumann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2237–2244; b) P. Jutzi, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 123–144.
- [9] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307–318.
- [10] D. Astruc, *Organometallic Chemistry and Catalysis, With 27 tables*, Springer, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [11] G. Huttner, H. H. Brintzinger, L. G. Bell, P. Friedrich, V. Bejenke, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *145*, 329–333.
- [12] F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 33–39.
- [13] a) H. G. Schuster-Woldan, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1657–1663; b) F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *43*, 7–15.
- [14] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 323–329.
- [15] a) V. Cadierno, J. Díez, M. Pilar Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 147–205; b) C. P. Casey, J. M. O'Connor,

- Organometallics* **1985**, *4*, 384–388; c) E. Kirillov, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1221–1248.
- [16] L. N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics* **1984**, *3*, 740–745.
- [17] a) M. J. Calhorda, V. Félix, L. F. Veiros, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 49–64; b) M. J. Calhorda, I. S. Gonçalves, B. J. Goodfellow, E. Herdtweck, C. C. Romão, B. Royo, L. F. Veiros, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1552–1558; c) L. F. Veiros, *Organometallics* **2000**, *19*, 3127–3136.
- [18] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1208–1209.
- [19] E. P. Kündig, V. Desobry, C. Grivet, B. Rudolph, S. Spichiger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1173–1180.
- [20] E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. Albright, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 499–525.
- [21] E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183–200.
- [22] W.-H. Zhang, S. W. Chien, T. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1991–2024.
- [23] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 2344–2359.
- [24] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658–2666.
- [25] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York **1999**, S. 233–350.
- [26] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702–722.
- [27] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [28] C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127–143.
- [29] J. J. Schneider, *Nachr. Chem.* **2000**, *48*, 614–620.
- [30] J. Zhang, G. Leitun, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113–1115; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131–1133.
- [31] G. van Koten, D. Milstein, *Organometallic Pincer Chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg **2013**.
- [32] J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2000**, *19*, 2108–2113.
- [33] J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *16*, 185–205.

- [34] a) P. J. Fischer, K. M. Krohn, E. T. Mwenda, V. G. Young, *Organometallics* **2005**, *24*, 1776–1779; b) P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 663–674; c) H. Schumann, F. Erbstein, D. F. Karasiak, I. L. Fedushkin, J. Demtschuk, F. Girgsdies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 781–788; d) T.-F. Wang, C.-Y. Lai, C.-C. Hwu, Y.-S. Wen, *Organometallics* **1997**, *16*, 1218–1223; e) P. Jutzi, H. Schmidt, B. Neumann, H.-G. Stammer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 7–10.
- [35] P. Jutzi, U. Siemeling, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175–185.
- [36] U. Siemeling, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1495–1526.
- [37] H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1527–1564.
- [38] A. Döhring, V. R. Jensen, P. W. Jolly, W. Thiel, J. C. Weber, *Organometallics* **2001**, *20*, 2234–2245.
- [39] a) J. Okuda, K. H. Zimmermann, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 430–431; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 446–447; b) J. Okuda, K. H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1645–1647.
- [40] T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nakazawa, *Organometallics* **2003**, *22*, 1096–1105.
- [41] W. A. Herrmann, M. J. A. Morawietz, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1946–1949; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2025–2028.
- [42] K. Kunz, G. Erker, S. Döring, R. Fröhlich, G. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181–6182.
- [43] a) K. E. Du Plooy, U. Moll, S. Wocadlo, W. Massa, J. Okuda, *Organometallics* **1995**, *14*, 3129–3131; b) J. Okuda, F. Amor, K. E. Du Plooy, T. Eberle, K. C. Hultsch, T. P. Spaniol, *Polyhedron* **1998**, *17*, 1073–1080.
- [44] O. Tardif, Z. Hou, M. Nishiura, T.-a. Koizumi, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2001**, *20*, 4565–4573.
- [45] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587–2598.
- [46] P. J. Shapiro, E. Bunel, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics* **1990**, *9*, 867–869.
- [47] J. Okuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1649–1651.
- [48] a) J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, P. N. Nickias, R. K. Rosen, G. W. Knight, S.-Y. Lai, EP416815-A2, 1991.; b) J. A. M. Canich, EP420436A1, 1991.

- [49] J. Cano, K. Kunz, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4411–4423.
- [50] M. Hussain, D. Albert, R. Wartchow, H. Butenschön, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 782–793.
- [51] C. F. Wilcox, R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3866–3871.
- [52] T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl* **1980**, 19, 328–329; *Angew. Chem.* **1980**, 92, 321–323.
- [53] I. Werner, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2015**.
- [54] I. Werner, H. Butenschön, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6051–6060.
- [55] K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 75–79.
- [56] M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, T. Matsushita, K. Nishimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2495–2497.
- [57] a) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151–187; b) J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 175–292; c) V. Gandon, N. Agenet, K. P. C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 3007–3015; d) M.-F. Fan, Z. Lin, *Organometallics* **1999**, 18, 286–289.
- [58] L. Yong, E. Hofer, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2003**, 22, 5463–5467.
- [59] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, 5, 20603–20616.
- [60] R. T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1657–1669.
- [61] J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 412–422.
- [62] T. Höcher, B. A. Salisbury, K. H. Theopold, E. Hey-Hawkins, *Polyhedron* **2004**, 23, 1393–1399.
- [63] S. Kohser, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [64] P. C. J. Kamer, P. W.N.M. van Leeuwen, *Phosphorus(III)Ligands in Homogeneous Catalysis, Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Hoboken **2012**.
- [65] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2953–2956.
- [66] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [67] a) D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 42–57; b) M. M. Rahman, H. Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, W. P.

- Giering, *Organometallics* **1989**, *8*, 1–7; c) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [68] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis, Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **2004**.
- [69] T. L. Brown, K. J. Lee, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *128*, 89–116.
- [70] J.-L. Montchamp (Hrsg.) *Top. Curr. Chem.*, Vol. 360, Springer, Cham **2015**.
- [71] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946–5952.
- [72] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106–112.
- [73] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, US4005127A, 1977.
- [74] W. S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 222–225.
- [75] W. Reppe, J. Schweckendiek, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 104–116.
- [76] a) R. J. McKinney, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 261–262; b) R. J. McKinney, D. C. Roe, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5167–5173.
- [77] C. A. Tolman, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 199–201.
- [78] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1443–1452.
- [79] M. Kranenburg, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, D. Vogt, W. Keim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2177–2178.
- [80] W. Goertz, W. Keim, D. Vogt, U. Englert, M. D. K. Boele, L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2981–2988.
- [81] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1965**, 131–132.
- [82] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–2770.
- [83] B. M. Mattson, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3186–3189.
- [84] I. M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 13982–14024; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 14178–14221.
- [85] a) G. Smith, D. J. Cole-Hamilton, A. C. Gregory, N. G. Gooden, *Polyhedron* **1982**, *1*, 97–103; b) R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, J. M. Casas, F. A. Cotton,

- L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2556–2557; c) D. J. Liston, C. A. Reed, C. W. Eigenbrot, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2739–2740.
- [86] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., deGruyter, Berlin **2007**.
- [87] A. J. Stepen, M. Bursch, S. Grimme, D. W. Stephan, J. Paradies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15253–15256; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15473–15476.
- [88] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy, A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [89] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *289*, 117–131.
- [90] M. J. Stark, M. J. Shaw, A. Fadamin, N. P. Rath, E. B. Bauer, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 41–53.
- [91] M. A. Abraham, R. P. Hesketh, *Reaction Engineering for Pollution Prevention*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam **2000**.
- [92] B. Subramaniam, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **1986**, *25*, 1–12.
- [93] S. Kainz, D. Koch, W. Leitner, W. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1628–1630; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1699–1701.
- [94] D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2163–2165.
- [95] D. R. Palo, C. Erkey, *Organometallics* **2000**, *19*, 81–86.
- [96] J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 319–325.
- [97] P. Suomalainen, H. K. Reinius, H. Riihimäki, R. H. Laitinen, S. Jääskeläinen, M. Haukka, J. T. Pursiainen, T. A. Pakkanen, A.O.I. Krause, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 67–78.
- [98] F. E. Herkes, *Catalysis of Organic Reactions*, Dekker, New York **1998**.
- [99] G. A. Ardizzoia, S. Brenna, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 5971–5978.
- [100] M. P. Mitoraj, A. Michalak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 578–582.
- [101] A. Kakoschke, L. Yong, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *674*, 86–95.

- [102] D. L. Hammick, R. C. A. New, N. V. Sidgwick, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1930**, 0, 1876–1887.
- [103] L. D. Silverman, P. W. R. Corfield, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3106–3109.
- [104] M. V. Barybin, V. G. Young, Jr., J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9237–9238.
- [105] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Springer Science+Business Media, New York **1990**.
- [106] W. Lieke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1859**, 112, 316–321.
- [107] I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 239–248.
- [108] M. Passerini, L. Simone, *Gazz. Chim. Ital.* **1921**, 51, 126–129.
- [109] I. Ugi, C. Steinbrückner, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 267–268.
- [110] a) R. W. Armstrong, A. P. Combs, P. A. Tempest, S. D. Brown, T. A. Keating, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 123–131; b) A. Dömling, I. Ugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3168–3210; *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3300–3344; c) A. Dömling, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, 4, 318–323; d) I. Ugi, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 187–191; e) I. Ugi, B. Werner, A. Dömling, *Molecules* **2003**, 8, 53–66; f) M. Giustiniano, A. Basso, V. Mercalli, A. Massarotti, E. Novellino, G. C. Tron, J. Zhu, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 1295–1357.
- [111] N. Chéron, R. Ramozzi, L. El Kaïm, L. Grimaud, P. Fleurat-Lessard, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1361–1366.
- [112] L. Malatesta in *Progress in Inorganic Chemistry. Volume 1* (Hrsg.: F. A. Cotton), Wiley, New York, N.Y **1959**, 283–379.
- [113] a) F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 9, 95–112; b) F. E. Hahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 650–665; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 681–696; c) W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243–1280; d) B. R. Barnett, J. S. Figueroa, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13829–13839; e) A. J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 585–597; f) K. T. Mahmudov, V. Y. Kukushkin, A. v. Gurbanov, M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskiy, M. F. C. G. da Silva, A. J.L. Pombeiro, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 384, 65–89.
- [114] Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 32, 193–233.
- [115] M. Tanabiki, K. Tsuchiya, Y. Kumanomido, K. Matsubara, Y. Motoyama, H. Nagashima, *Organometallics* **2004**, 23, 3976–3981.

- [116] A. Kakoschke, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2000**.
- [117] H. Werner, G. Hörlin, W. D. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 45–51.
- [118] a) A. Sivaramakrishna, H. S. Clayton, U. Muralikrishna, *J. Coord. Chem.* **2011**, *64*, 1309–1332; b) N. M. Camasso, M. S. Sanford, *Science* **2015**, *347*, 1218–1220.
- [119] E. Traversa, J. L. Templeton, H. Y. Cheng, M. Mohadjer Beromi, P. S. White, N. M. West, *Organometallics* **2013**, *32*, 1938–1950.
- [120] M. Hanack, R. Thies, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1225–1230.
- [121] U. Schöllkopf, R. Schröder, E. Blume, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, *766*, 130–141.
- [122] S. Kamijo, T. Jin, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9453–9454.
- [123] M. Liu, O. Reiser, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1102–1105.
- [124] D. Riedel, T. Wurm, K. Graf, M. Rudolph, F. Rominger, A. S. K. Hashmi, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 1515–1523.
- [125] R. Deschenaux, C. Masoni, H. Stoeckli-Evans, S. Voucher, J. Ketterer, R. Steiger, A. L. Weisenhorn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *178*, 1051–1059.
- [126] M. A. Kinzhalov, V. P. Boyarskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, *85*, 2313–2333.
- [127] M. L. Kuznetsov, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 265–282.
- [128] a) N. L. Wagner, J. M. Kloss, K. L. Murphy, D. W. Bennett, D. A. Dixon, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2001**, *41*, 50–55; b) M. P. Guy, J. T. Guy, D. W. Bennett, *J. Mol. Struct.* **1985**, *122*, 95–99.
- [129] R. F. Johnston, J. C. Cooper, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1991**, *236*, 297–307.
- [130] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart **2012**.
- [131] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 45–47.
- [132] A. Guirado, A. Zapata, J. L. Gómez, L. Trabalón, J. Gálvez, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 9631–9640.
- [133] D. L. Cronin, J. R. Wilkinson, L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **1975**, *17*, 353–361.
- [134] A. Schmidpeter, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 553–559.

- [135] J. Autschbach, S. Zheng, R. W. Schurko, *Concepts Magn. Reson.* **2010**, *36A*, 84–126.
- [136] H. J. Reich, *Chem 605 - Structure Determination Using Spectroscopic Methods*, www.chem.wisc.edu/areas/reich/nmr/notes-8-tech-1-relax.pdf, zuletzt abgerufen am 31.05.2019.
- [137] a) J. B. Moffat, *Int. J. Quantum Chem.* **1981**, *19*, 771–779; b) M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo, W. Gordy, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 54–56.
- [138] V. G. Nenajdenko, *Isocyanide Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2012**.
- [139] D. Britton, *Acta Cryst. E* **2002**, *58*, o637–o639.
- [140] A. Annemüller, *Bachelorarbeit*, Leibniz Universität Hannover **2018**.
- [141] R. Nast, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 26–31.
- [142] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2586–2617; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2690–2722.
- [143] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *47*, 89–124.
- [144] J. Manna, K. d. John, M. d. Hopkins in *Adv. Organomet. Chem.* (Hrsg.: F.G.A. Stone, R. West, A. F. Hill), Elsevier Textbooks, s.l. **1995**, S. 79–154.
- [145] F. de Angelis, N. Re, M. Rosi, A. Sgamellotti, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3841–3844.
- [146] J. E. McGrady, T. Lovell, R. Stranger, M. G. Humphrey, *Organometallics* **1997**, *16*, 4004–4011.
- [147] a) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, *15*, 1935–1941; b) S. J. Davies, B. F.G. Johnson, J. Lewis, M. S. Khan, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C43–C45.
- [148] T. Mizuta, Y. Imamura, K. Miyoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2068–2069.
- [149] P. Wang, Y. H. Koo, W. Kim, W. Yang, X. Cui, W. Ji, J. Zhao, D. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 11117–11128.
- [150] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, C47–C50.
- [151] M. I. Bruce, T. W. Hambley, M. J. Liddell, M. R. Snow, A. G. Swincer, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1990**, *9*, 96–104.
- [152] C.-W. Chang, Y.-C. Lin, G.-H. Lee, S.-L. Huang, Y. Wang, *Organometallics* **1998**, *17*, 2534–2542.

- [153] K. Sonogashira, T. Yatake, Y. Tohda, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 291–292.
- [154] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 532.
- [155] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matison, S. K. Roy, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1955.
- [156] I. de los Ríos, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529–6538.
- [157] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257.
- [158] M. Hussain, S. Kohser, K. Janssen, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2009**, *28*, 5212–5221.
- [159] H.-H. Chou, Y.-C. Lin, S.-L. Huang, Y.-H. Liu, Y. Wang, *Organometallics* **2008**, *27*, 5212–5220.
- [160] a) S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Döring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2004**, *23*, 1836–1844; b) G. Altenhoff, S. Bredeau, G. Erker, G. Kehr, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Organometallics* **2002**, *21*, 4084–4089; c) T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, H. Nakazawa, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 70–71.
- [161] Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 61–70.
- [162] P. A. A. Klusener, L. Brandsma, H. d. Verkruijsse, P. v. R. Schleyer, T. Friedl, R. Pi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 465–466; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 458–459.
- [163] Chemistry LibreTexts, *Basicity of Amines*,
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_\(McMurry\)/Chapter_24%3A_Amines_and_Heterocycles/24.03_Basicity_of_Amines](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(McMurry)/Chapter_24%3A_Amines_and_Heterocycles/24.03_Basicity_of_Amines), zuletzt abgerufen am 16.05.2019.
- [164] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1345–1353.
- [165] W. J. Stec, N. Goddard, J. R. van Wazer, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 3547–3549.
- [166] T. Ishiyama, H. Nakazawa, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 231–236.
- [167] J. L. Speier in *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17 (Hrsg.: F. G. A. Stone, B. Bogdanovich), Academic Press, New York **1979**, S. 407–447.

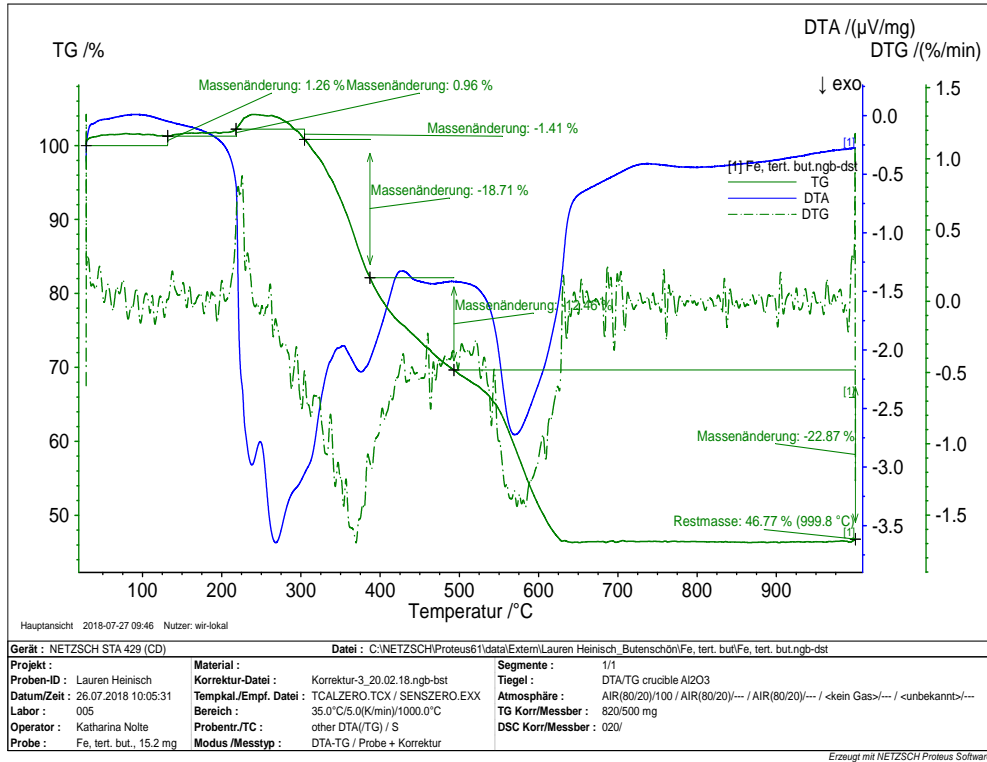
- [168] B. Marciniec, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, Dordrecht **2009**.
- [169] B. D. Karstedt, US3775452, 1973.
- [170] A. J. Holwell, *Platin. Metal. Rev.* **2008**, *52*, 243–246.
- [171] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [172] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [173] V. V. K. M. Kandepi, J. M. S. Cardoso, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2777–2782.
- [174] L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833–836.
- [175] K. Kirleis, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2007**.
- [176] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717; *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716.
- [177] R. Gleiter, H. Hopf, *Modern Cyclophane Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim **2004**.
- [178] B. H. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York **1964**.
- [179] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847–5873.
- [180] K. L. Rinehart Jr., R. J. Curby Jr., P. E. Sokol, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3420–3424.
- [181] K. L. Rinehart Jr., R. J. Curby Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [182] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 438.
- [183] P. Štěpnička, *Ferrocenes*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester **2008**.
- [184] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- [185] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5474–5197.
- [186] a) W. H. Morrison, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 380–386; b) D. O. Cowan, C. LeVanda, R. L. Collins, G. A. Candela, U. T. Mueller-Westerhoff, P. Eilbracht, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, *0*, 329–330.
- [187] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- [188] a) M. Watanabe, M. Sato, A. Nagasawa, I. Motoyama, T. Takayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2127–2136; b) J. R. Garabatos-Perera, R. Wartchow, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1139–1147; c) T. H.

- Barr, H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 6001–6013; d) W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 191–192.
- [189] R. W. Heo, T.R. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *578*, 31–42.
- [190] A. Kasahara, T. Izumi, *Chem. Lett.* **1978**, *7*, 21–24.
- [191] M. Rosenblum, N. M. Brawn, D. Ciappenelli, J. Tancrede, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 469–477.
- [192] A. Kasahara, T. Izumi, I. Shimizu, *Chem. Lett.* **1979**, 1317–1320.
- [193] a) H. Bhattacharjee, J. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *314*, 114–133; b) J. A. Schachner, C. L. Lund, I. J. Burgess, J. W. Quail, G. Schatte, J. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 4703–4710.
- [194] S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637–670.
- [195] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [196] E. W. Abel, M. Booth, C. A. Brown, K. G. Orrell, R. L. Woodford, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *214*, 93–105.
- [197] R. A. Musgrave, A. D. Russell, I. Manners, *Organometallics* **2013**, *32*, 5654–5667.
- [198] K. H. H. Fabian, H.-J. Lindner, N. Nimmerfroth, K. Hafner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3402–3405; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3517–3520.
- [199] A. Caballero, V. Lloveras, A. Tárraga, A. Espinosa, M. D. Velasco, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, K. Wurst, P. Molina, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1977–1981; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2013–2017.
- [200] M. Sato, H. Anano, *J. Org. Chem.* **1998**, *555*, 167–175.
- [201] O. Gausset, G. Delpon-Lacaze, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Acta Cryst. C* **1998**, *54*, 1425–1427.
- [202] T. Kauffmann, K. Berghus, J. Ennen, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3724–3736.
- [203] R. L. N. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5358–5407.
- [204] A. Sola, A. Espinosa, A. Tárraga, P. Molina, *Sensors* **2014**, *14*, 14339–14355.
- [205] a) D. Plazuk, A. Vessières, E. A. Hillard, O. Buriez, E. Labbé, P. Pigeon, M.-A. Plamont, C. Amatore, J. Zakrzewski, G. Jaouen, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 4964–4967; b) H.-Y. Zhou, M. Li, J. Qu, S. Jing, H. Xu, J.-Z. Zhao, J. Zhang, M.-F. He, *Organometallics* **2016**, *35*, 1866–1875.

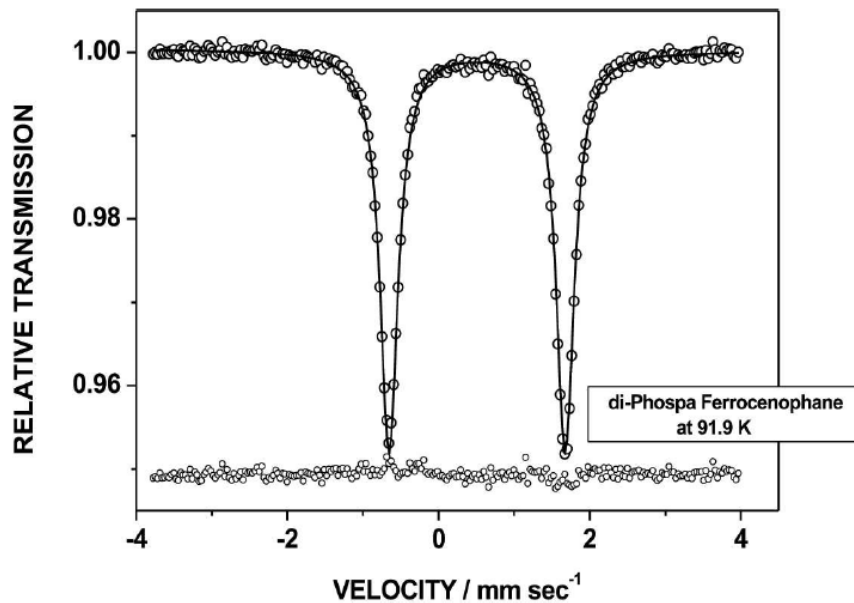
- [206] a) A. Althoff, P. Jutzi, N. Lenze, B. Neumann, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **2003**, *22*, 2766–2774; b) Y. Maeno, Y. Ishizu, K. Kubo, S. Kume, T. Mizuta, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19034–19044.
- [207] P. Eilbracht, W. Totzauer, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1669–1681.
- [208] S. L. Heinisch, *Masterarbeit*, Leibniz Universität Hannover **2015**.
- [209] I. Werner, S. L. Heinisch, I. Nowik, R. H. Herber, H. Butenschön, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 13132–13139.
- [210] B3LYP - 6-31G* (Spartan 16 Version 2.0.7, Wavefunction Inc.). anti-205: –4611.908981 au, syn-205: –4611.899839 au.
- [211] P. Gütllich, *Chem. unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [212] R. L. Mössbauer, *Hyperfine Interact.* **2000**, *126*, 1–12.
- [213] D. Haarer, H. W. Spiess, *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*, Steinkopff, Heidelberg **1995**.
- [214] P. Gütllich, *Chem. unserer Zeit* **1971**, *5*, 131–141.
- [215] R.M.G. Roberts, J. Silver, B. Yamin, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, 221–228.
- [216] V. Pandarus, D. Zargarian, *Organometallics* **2007**, *26*, 4321–4334.
- [217] K. M. Joly, B. M. Kariuki, D. M. Coe, L. R. Cox, *Organometallics* **2005**, *24*, 358–366.
- [218] L. A. Wall, R. E. Donadio, W. J. Pummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4846–4848.
- [219] T. Nanjo, C. Tsukano, Y. Takemoto, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4270–4273.
- [220] R. G. A. New, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1415.
- [221] P. Röse, F. Pünner, G. Hilt, K. Harms, *Synlett* **2013**, *24*, 1101–1104.
- [222] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.

6 Anhang

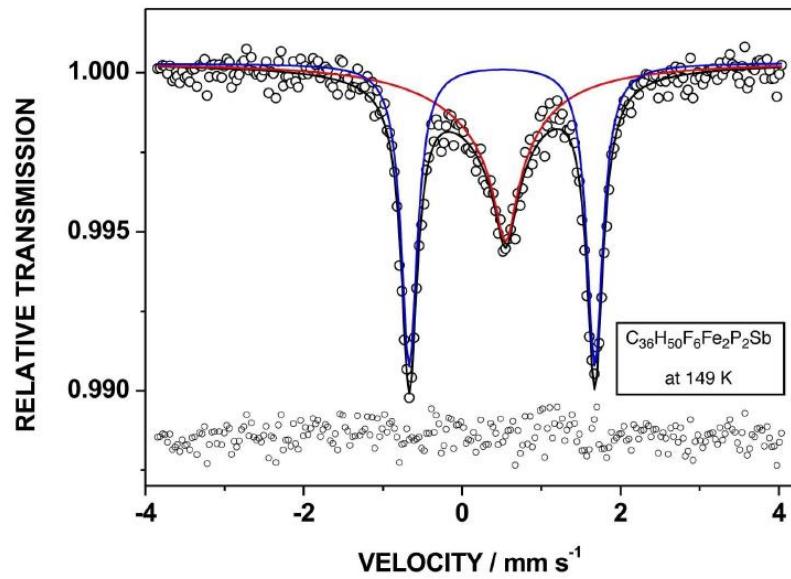
Thermogramm mit Differenz-Thermoanalyse von **205** im Bereich von $T = 29\text{ °C}$ bis $T = 1000\text{ °C}$.



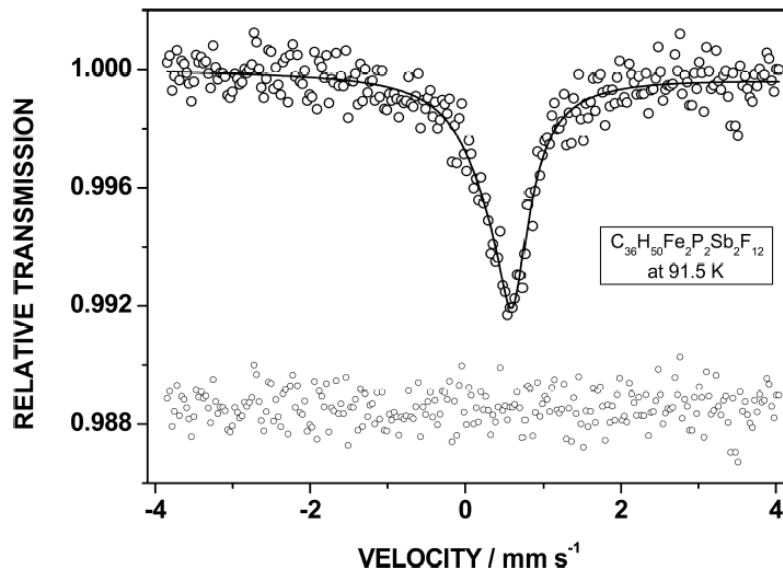
Mößbauer-Spektrum von **205** bei $T = 91.9\text{ K}$.



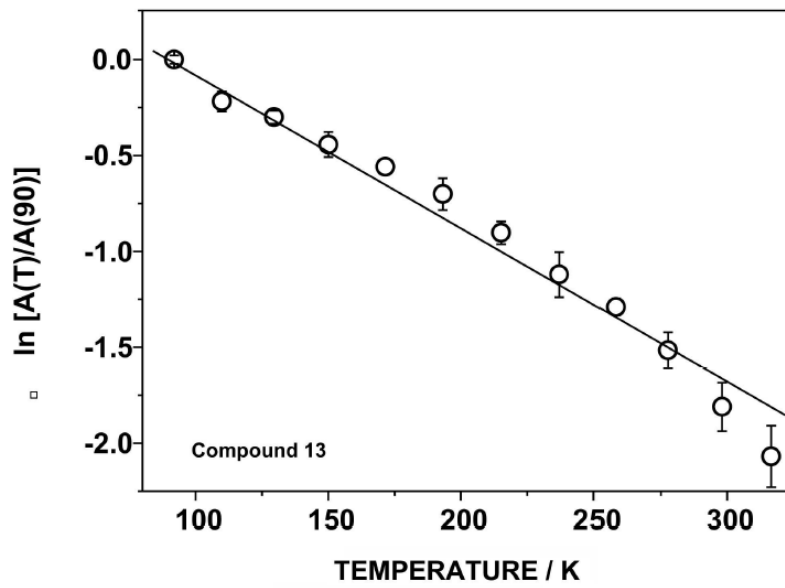
Mößbauer-Spektrum von **208** bei $T = 149$ K.



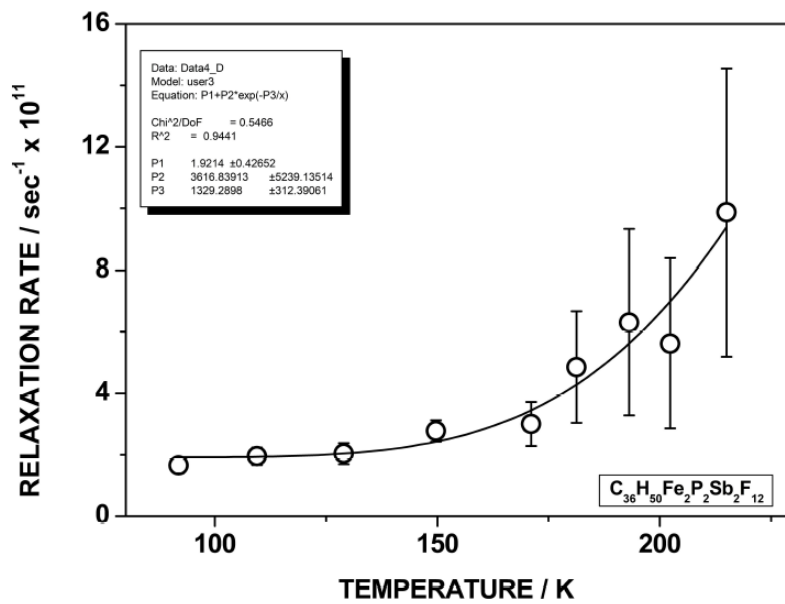
Mößbauer-Spektrum von **209** bei $T = 91.5$ K.



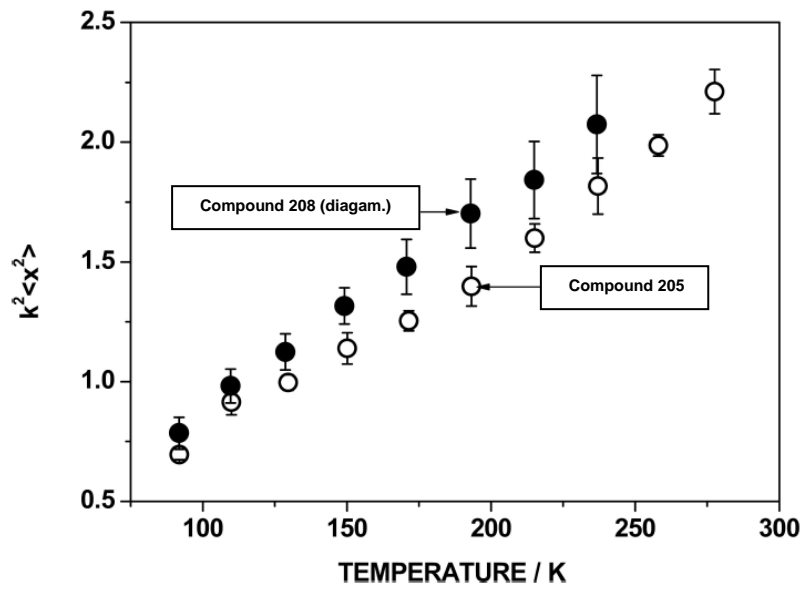
Temperaturabhängigkeit vom Logarithmus des rückstoßfreien Anteils von **205**.



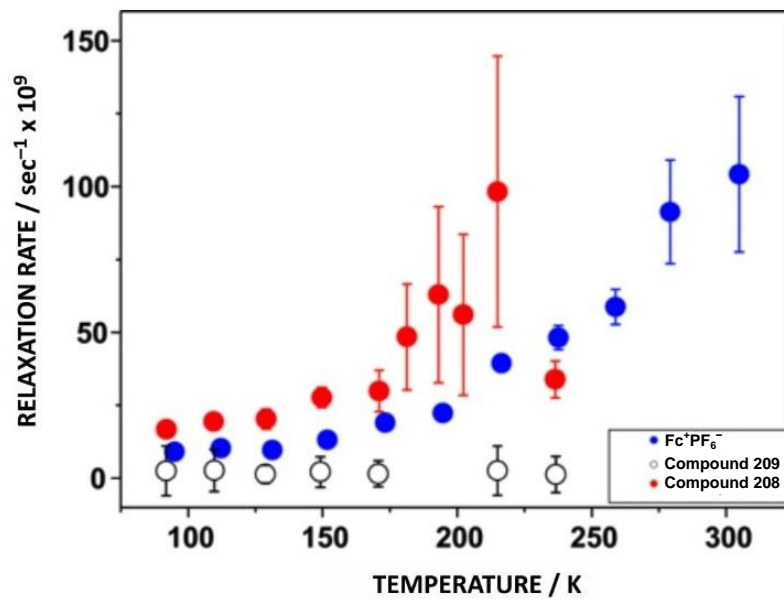
Relaxationsrate für **209** in Abhängigkeit von der Temperatur.



$k^2 \langle x^2 \rangle$ Parameter für **205** und der diamagnetischen Seite in **208**.



Relaxationsraten für **209**, **208** und Fc^+PF_6^- in Abhängigkeit von der Temperatur.



Mößbauer-Daten von **205**, **208** und **209**.

Verbindung	205	208	208	209
	diamagn. C ₃₆ H ₄₀ Fe ₂ P ₂	diamagn. C ₃₆ H ₄₀ Fe ₂ P ₂ SbF ₆	paramagn.	diamagn. C ₃₆ H ₄₀ Fe ₂ P ₂ Sb ₂ F ₁₂
IS (90) mm s ⁻¹	0.512(2)	0.520(7)	0.497(44)	0.498(20)
QS (90) mm s ⁻¹	2.331(2)	2.341(5)	-0.27(9)	-0.173(40)
-d IS/dT 10 ⁻⁴ mm s ⁻¹ K ⁻¹	4.12(15) cc: 0.995- (12)	3.52(35) cc: 0.99-(6)	~indep.	~indep.
-d QS/dT 10 ⁻⁴ mm s ⁻¹ K ⁻¹	2.22(15)	~indep.	~indep.	~indep.
-d ln A/dT 10 ⁻³ K ⁻¹	7.84(22)	8.76(28)		7.62(51)
M_{eff} Daltons	101(3)	118(11)		
Θ_M K	99(3)	87(5)		

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sandra Lauren Heinisch
Geburtsdatum	08.10.1986
Geburtsort	Stadthagen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Studium

06/2015 – dato	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Butenschön mit dem Thema: „Untersuchungen zu Cyclopentadienylalkylphosphannickel-Chelatkomplexen mit sekundärem Phosphan-Seitenarm“
10/2012 – 05/2015	Master-Studiengang in Wirk- und Naturstoffchemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Master of Science Master-Arbeit: „Untersuchungen zu Metallkomplexen eines Ferrocenyl-substituierten Phosphans“
10/2009 – 10/2012	Bachelor-Studiengang Chemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Bachelor of Science Bachelor-Arbeit: „Synthese neuer selektiver 5HT _{2C} -Agonisten“

Berufliche Erfahrung

06/2009 – 09/2012	Tätigkeit als Chemielaborantin bei Abbott Laboratories GmbH, vormals Solvay Pharmaceuticals GmbH, in Hannover
-------------------	---

Berufsausbildung

08/2006 – 06/2009	Ausbildung zur Chemielaborantin bei Solvay Pharmaceuticals GmbH in Hannover
-------------------	---

Schulbildung

09/1999 – 06/2006	Ratsgymnasium Stadthagen Abschluss: Abitur
-------------------	---

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

„1,16-Di-tert-butyl-1,16-diphospha[5.5]ferrocenophane: Synthesis, Reactions and Mössbauer Spectroscopy“

I. Werner, S. L. Heinisch, I. Nowik, R. H. Herber, H. Butenschön, *ChemistrySelect* **2018**, 13, 13132–13139.

Konferenzbeiträge

Poster-Präsentation,

16th Ferrocene Colloquium, **2018**, Berlin – Deutschland.

Poster-Präsentation,

5. Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), **2018**, Braunschweig – Deutschland.

Vortrag,

Alexander-von-Humboldt Symposium, **2018**, Hannover – Deutschland.

Poster-Präsentation,

15th Ferrocene Colloquium, **2017**, Mainz – Deutschland.

Poster-Präsentation,

4. Niedersächsisches Katalyse Symposium (NiKaS), **2016**, Braunschweig – Deutschland

Vortrag,

14th Ferrocene Colloquium, **2016**, Konstanz – Deutschland.