

**Untersuchungen zur Synthese und Anwendung von
Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm**

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

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

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Chem. Karin Kirleis

geboren am 24.11.1978, in Troisdorf-Sieglar

2007

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön
Koreferent: Prof. Dr. M. Boysen
Tag der Promotion: 23.11.2007

Meinen Eltern gewidmet.

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von Dezember 2003 bis September 2007 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Butenschön danke ich herzlich für die freundliche Unterstützung und seine Geduld, die interessante Themenstellung, hilfreiche Diskussionen und die mir gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Mike Boysen danke ich für die Übernahme des Korreferats und der steten Hilfsbereitschaft.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie danke ich ganz herzlich für eine unvergessliche Promotionszeit. Herausheben möchte ich die Laborkollegen meiner Arbeitsgruppe: Bianka Muschalek, Stefanie Kohser, Dr. Zhirong Zhao, Ingmar Baumgardt, Marc Vollmann, Dr. Mazhar Hussain und Nikolai Vinokurov. Für die Unterstützung vor allem zu Beginn meiner Arbeit möchte ich mich bei Dr. Igor Bytschkov und Dr. Holger Siebeneicher bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitgliedern der spektroskopischen Abteilung für das Engagement und ihre Hilfe bedanken, insbesondere bei Frau Körtje, Frau Rettstadt, Dr. Edgar Hofer und Dr. Dieter Albert.

Gedankt sei auch allen Studenten, die mich während ihres Praktikums in meiner Arbeit unterstützt haben und Herrn Prof. Dr. Meyer für die tatkräftige Unterstützung während der Praktika.

Des Weiteren bedanke ich mich bei dem Orgänix Team, für erfüllte Freitagnachmittage.

Ein besonderer Dank für die stete Unterstützung gilt meiner Familie, meinen Eltern, Sebastian und Hendrik.

Abstract

Untersuchungen zur Synthese und Anwendung von Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm

Im Rahmen dieser Arbeit werden Anwendungen des (Di-*t*-butylphosphanylethyl)-cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexes als Katalysator und die Synthese neuer Cyclopentadienylliganden und Komplexe als Vorstufe neuer Katalysatoren aufgezeigt.

Der Di-*t*-butylphosphanylethylcyclopentadienylcobalt-Chelatkomplex wurde als Katalysator in Hydrosilylierungsreaktionen getestet. Die Reaktion an internen Alkinen mit Triethylsilan führte zu einer *syn*-Addition, im Gegensatz dazu führte die Umsetzung mit Triethoxysilan zu einer *anti*-Addition. So ist es möglich, durch die Wahl des Silans *E*- bzw. *Z*- trisubstituierte Alkenylsilane in guten Selektivitäten mit nur einem Katalysator darzustellen. Terminale Alkine reagieren nur in geringer Selektivität mit Triethylsilan und führen mit Triethoxysilan nur zu Cyclootrimerisierungsprodukten.

Zur Prüfung der Stereoselektivität in Hydrosilylierungsreaktionen eines chiralen Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexes wurden zahlreiche prochirale Alkine dargestellt. Diese wurden in Vorversuchen mit (Di-*t*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplex auf ihre Reaktivität zur Hydrosilylierung getestet.

Über die Synthese neuer *P*-chiralen Cyclopentadienylliganden gelang die Synthese eines neuen chiralen Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexes. Durch Öffnung der Cyclopropanringe des Spiro[2.4]hepta-4,6-diens und des [4,5]Benzospiro-[2.4]-hepta-4,6-diens mit verschiedenen Phosphiden wurden neue *P*-chirale Cyclopentadienylliganden dargestellt. Dadurch wurde es möglich, mit *t*-Butyl-phenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan neue Cyclopentadienyl-Chelatkomplexe der Metalle Cobalt, Nickel, Rhodium, Chrom und Iridium zu synthetisieren.

Cyclopentadienylcobalt-Komplexe • Hydrosilylierung • prochirale Alkine • Phosphanylliganden • Cyclopentadienyl-Komplexe • Cyclopentadienyl-Liganden

Abstract

Studies of Synthesis and Applications of Cyclopentadienylcobalt Complexes Bearing a Pendant Phosphane Tether

The aim of this research project was to investigate applications of the (di-*t*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt chelate complex as a catalyst and the synthesis of other cyclopentadienyl-complexes as precursors of new catalysts.

(Di-*t*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt was tested as a catalyst for hydrosilylation reactions. While the reaction of an internal alkyne with triethylsilane affords *syn*-adducts, the reaction with triethoxysilane shows *anti*-stereoselectivity. Thus it is possible to synthesize *E* or *Z* trisubstituted alkenylsilanes in good selectivities by choice of the appropriate silane with the same catalyst. The reaction of terminal alkynes with triethylsilane is less selective, with triethoxysilane the reaction leads to alkyne cyclotrimerization.

Several prochiral alkynes were synthesized for the control of stereoselectivity in hydrosilylation reactions by using a chiral cyclopentadienylcobalt chelate complex. However, up to now they were only preliminarily tested in hydrosilylation with the achiral catalyst (di-*t*-butylphosphanylethyl)cyclopentadienylcobalt.

The synthesis of *P*-chiral cyclopentadienyl ligands was successful in creating a new chiral cyclopentadienylcobaltchelate complex. The spiro cyclopropyl rings in spiro[2.4]-hepta-4,6-diene and in [4,5]benzospiro[2.4]-hepta-4,6-diene were cleaved by various phosphides to give new *P*-chiral cyclopentadienyl ligands. By use of the ligand *t*-butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphane it was possible to prepare new cyclopentadienyl chelate complexes with cobalt, nickel, rhodium, chromium and iridium.

Cyclopentadienylcobalt Complexes • Hydrosilylation • Prochirale Alkynes • *P*-Ligands
• Cyclopentadienyl complexes • Cyclopentadienyl ligand

| | |
|------------------------------|-------------|
| Abstract (deutsch) | V |
| Abstract (englisch) | VI |
| Inhaltsverzeichnis | VII |
| Abbildungsverzeichnis | XI |
| Tabellenverzeichnis | XII |
| Abkürzungsverzeichnis | XIII |

Inhaltsverzeichnis:

| | | |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1. | Einleitung | - 1 - |
| 2. | Aufgabenstellung | - 8 - |
| 3. | Ergebnisse und Diskussion | - 9 - |
| 3.1. | Alkine | - 9 - |
| 3.1.1. | Hydrosilylierung von Alkinen | - 9 - |
| 3.1.1.1. | Hydrosilylierung terminaler Alkine | - 9 - |
| 3.1.1.2. | Hydrosilylierung symmetrischer interner Alkine | - 15 - |
| 3.1.1.3. | Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine | - 18 - |
| 3.1.2. | Hydrostannylierung von Alkinen | - 21 - |
| 3.1.3. | Synthese prochiraler Alkine | - 23 - |
| 3.1.4. | Hydrosilylierung prochiraler Alkine | - 27 - |
| 3.2. | Liganden | - 30 - |
| 3.2.1. | Cyclopentadienylliganden | - 30 - |
| 3.2.2. | Indenylliganden | - 35 - |
| 3.3. | (Cyclopentadienylethylphosphanyl)cobalt-Komplexe | - 42 - |
| 3.3.1. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}- (η^2 -ethen)-cobalt(I) (86) | - 42 - |
| 3.3.2. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}- (hydrido)-(methylphenylsilyl)-cobalt(III) (78) | - 51 - |
| 3.3.3. | Carbonyl{ η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-cobalt(I) (92) | - 55 - |
| 3.3.4. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}- (η^2 -ethen)-cobalt(I) (94) | - 58 - |

| | | |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 3.4. | Cyclopentadienylkomplexe anderer Metalle | - 61 - |
| 3.4.1. | Cyclopentadienyl-Rhodium-Komplexe | - 61 - |
| 3.4.1.1. | { η^5 : η^1 [2-(Di-tert-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -ethen)rhodium(I) (98) | - 61 - |
| 3.4.1.2. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -ethen)rhodium(I) (99): | - 63 - |
| 3.4.1.3. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -ethen)rhodium(I) (100) | - 65 - |
| 3.4.1.4. | Iodo-{ η^5 : η^1 [2-(tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-methylrhodium(II) (101) | - 67 - |
| 3.4.1.5. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl}-(η^2 -ethen)-rhodium(I) (104) | - 70 - |
| 3.4.2. | Chloro-{ η^5 : η^1 [2-(tert-butylphenyl-phosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-nickel(II) (107) | - 72 - |
| 3.4.3. | { η^5 : η^1 [2-(tert-Butylphenyl-phosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-(η^2 -cycloocten)-iridium(I) (112) | - 74 - |
| 3.4.4. | Dichloro-{ η^5 : η^1 [2-(tert-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-chrom(III) (114) | - 76 - |
| 4. | Zusammenfassung und Ausblick | - 78 - |
| 5. | Experimenteller Teil | - 81 - |
| 5.1. | Alkine (Kap. 3.1) | - 82 - |
| 5.1.1. | (E)-3-(2-Propenoxy)-1-(triethylsilyl)propen (16a) und 3-(2-Propenoxy)-2-(triethylsilyl)propen (16b) | - 82 - |
| 5.1.2. | 5H-Cyclopenta[<i>b</i>]pyridin-2-butylnitril (17) | - 83 - |
| 5.1.3. | (E)-2-(Triethylsilyl)-2-hexen (32a) und (E)-3-Triethylsilyl-2-hexen (32b) | - 84 - |
| 5.1.4. | (E)-1-Phenyl-1-(triethylsilyl)-1-hexen (33a) und (E)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)-1-hexen (33b) | - 85 - |
| 5.1.5. | Methyl-(E)-2-(triethoxysilyl)-2-butenolat (34a) und Methyl-(E)-3-(triethoxysilyl)-2-butenolat (34b) | - 86 - |
| 5.1.6. | (E)-2-(Triethoxysilyl)-2-hexen (35a) und (E)-3-Triethoxysilyl-2-hexen (35b) | - 87 - |

| | | |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 5.1.7. | Diethyl-E-(2-tributylstannyl)butendioat (38) | - 88 - |
| 5.1.8. | 4-Methylhepta-2,5-diin-4-ol (40) | - 89 - |
| 5.1.9. | 7-Methyltrideca-5,8-diin-7-ol (41) | - 89 - |
| 5.1.10. | 3-Methyl-1,5-bis(trimethylsilyl)penta-1,4-diin-3-ol (42) | - 90 - |
| 5.1.11. | 4-Methoxy-4-methylhepta-2,5-diin (44) | - 91 - |
| 5.1.12. | 7-Methoxy-7-methyltrideca-5,8-diin (45) | - 92 - |
| 5.1.13. | 3-Methoxy-3-methyl-1,5-bis(trimethylsilyl)penta-1,4-diin (46) | - 93 - |
| 5.1.14. | 3-Benzyloxy-3-methyl-1,5-diphenylpenta-1,4-diin (47) | - 93 - |
| 5.1.15. | 4-Benzyloxy-4-methylhepta-2,5-diin (48) | - 94 - |
| 5.1.16. | 3-Methyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyloxy)penta-1,4-diin (49) | - 95 - |
| 5.1.17. | Triethyl-(3-methoxy-1,3-dimethylhex-1-en-4-inyl)silan (52) | - 96 - |
| 5.1.18. | Triethyl-(2-methoxy-2-methyl-1-pentenylidenoct-3-inyl)silan (53) | - 97 - |
| 5.1.19. | (E)-3-Methoxy-3-methyl-2-triethylsilyl-1,5-bis(trimethylsilyl)pent-1-en-4-in (54) | - 98 - |
| 5.2. | Liganden (Kap. 3.2) | - 99 - |
| 5.2.1. | Di- <i>t</i> -butyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (62) | - 99 - |
| 5.2.2. | <i>t</i> -Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (63) | - 100 - |
| 5.2.3. | <i>t</i> -Butylcyclohexyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (64) | - 101 - |
| 5.2.4. | Di- <i>t</i> -butyl-[2-(1H-inden-1-yl)ethyl]phosphan (79) | - 102 - |
| 5.2.5. | <i>t</i> -Butylphenyl-[2-(1H-inden-1-yl)ethyl]phosphan-Boran-Addukt (80) | - 104 - |
| 5.2.6. | <i>t</i> -Butylcyclohexyl-[2-(1H-inden-1-yl)ethyl]phosphan (81) | - 105 - |
| 5.3. | (Cyclopentadienylethylphosphanyl)cobalt-Komplexe (Kap. 3.3) | - 106 - |
| 5.3.1. | Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-butylphenylphosphanyl)ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -cobalt(II) (83): | - 106 - |
| 5.3.2. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -(η^2 -ethen)-cobalt(I) (85) | - 107 - |
| 5.3.3. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -(hydrido)-(methylphenylsilyl)-cobalt(III) (88) | - 108 - |
| 5.3.4. | Carbonyl $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl}]cyclopentadienyl\}$ -cobalt(I) (92) | - 110 - |

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 5.3.5. | Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ -cobalt(II) (93) | - 111 - |
| 5.3.6. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-ethen})$ -cobalt(I) (94) | - 112 - |
| 5.4. | Cyclopentadienylkomplexe anderer Metalle (Kap. 3.4) | - 113 - |
| 5.4.1. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-ethen})$ -rhodium(I) (98) | - 113 - |
| 5.4.2. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-ethen})$ -rhodium(I) (99) | - 114 - |
| 5.4.3. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-ethen})$ rhodium(I) (100) | - 115 - |
| 5.4.4. | Iodo- $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ -methyl-rhodium(II) (101) | - 116 - |
| 5.4.5. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl}\}$ - $(\eta^2\text{-ethen})$ -rhodium(I) (104) | - 117 - |
| 5.4.6. | Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ -nickel(II) (107) | - 119 - |
| 5.4.7. | $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ - $(\eta^2\text{-cycloocten})$ -iridium(I) (112) | - 120 - |
| 5.4.8. | Dichlor- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ -chrom(III) (113) ²¹ | - 121 - |
| 5.4.9. | Dichlor- $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}\}$ -chrom(III) (114) | - 122 - |
| 6. | Literaturverzeichnis | - 123 - |

Abbildungsverzeichnis:

- Abbildung 1:** Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung terminaler Alkine. - 10 -
- Abbildung 2:** Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung interner symmetrischer Alkine. - 16 -
- Abbildung 3:** Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine mit Katalysator **8**. - 19 -
- Abbildung 4:** Struktur von **85** im Kristall. - 44 -
- Abbildung 5:** Darstellung des Komplexes **85** entlang der C-6/C-7-Achse. - 46 -
- Abbildung 6:** Koaleszenzphänomen im ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) des Komplexes **85**. - 48 -
- Abbildung 7:** Koaleszenzphänomen der Co-*H*-Signale von **88** und ^{31}P -gekoppeltes (**B**) und ^{31}P -entkoppeltes (**A**) ^1H -NMR-Spektrum bei 350 K. - 54 -
- Abbildung 8:** Koaleszenzphänomen im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **99**. - 65 -
- Abbildung 9:** NOE-Spektren des Komplexes **100**; **A**: ^1H -NMR-Spektrum von **100**, **B**: Einstrahlung in CH_3 , **C**: Einstrahlung in Ph, **D**: Einstrahlung in *t*-Bu₂. - 69 -

Tabellenverzeichnis:

| | | |
|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabelle 1: | Hydrosilylierung terminaler Alkine. | - 12 - |
| Tabelle 2: | Cyclisierungsprodukte. | - 13 - |
| Tabelle 3: | Hydrosilylierung symmetrischer interner Alkine. | - 17 - |
| Tabelle 4: | Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine. | - 20 - |
| Tabelle 5: | prochirale Dialkine. | - 23 - |
| Tabelle 6: | Methylierungsmethoden für Alkin 42 . | - 24 - |
| Tabelle 7: | Methylierung prochiraler Dialkine 39-42 . | - 25 - |
| Tabelle 8: | Benzylierung prochiraler Dialkine. | - 26 - |
| Tabelle 9: | Hydrosilylierungsprodukte 51-54 . | - 28 - |
| Tabelle 10: | <i>P</i> -chirale Cyclopentadienylethylliganden. | - 34 - |
| Tabelle 11: | Indenylliganden 79-81 . | - 39 - |
| Tabelle 12: | Entschützung von 79 . | - 41 - |
| Tabelle 13: | Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes 85 . | - 45 - |
| Tabelle 14: | Vergleich der Phosphane 86 anhand ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften. | - 50 - |
| Tabelle 15: | Vergleich der Komplexe 8 und 85 . | - 50 - |
| Tabelle 16: | Vergleich der IR- und ³¹ P-NMR-Daten der Komplexe 8 , 87 , 85 und 88 . | - 53 - |
| Tabelle 17: | Vergleich der ³¹ P-NMR und IR-Daten der Komplexe 89-92 . | - 57 - |
| Tabelle 18: | Vergleich der Komplexe 8 , 85 und 94 anhand der Basizität ihrer Phosphanliganden. | - 60 - |
| Tabelle 19: | Vergleich der Komplexe 98-100 anhand der Basizität ihrer Phosphanliganden. | - 66 - |

Abkürzungsverzeichnis:

| | |
|---------------------|-----------------------------------------------------|
| Abb. | Abbildung |
| abs. | absolutiert |
| APT | attached proton test |
| Aufl. | Auflage |
| Bd. | Band |
| ber. | berechnet |
| Bn | Benzyl |
| BuLi | Butyllithium |
| bzw. | beziehungsweise |
| ca. | circa |
| COD | 1,5-Cyclooctadien |
| COE | Cyclooctaen |
| ¹³ C-NMR | ¹³ C Nuclear Magnetic Resonance |
| COSY | Correlation Spectroscopy |
| Cp | Cyclopentadienyl C ₅ H ₅ |
| d | Dublett (NMR-Spektroskopie) |
| d | Tag |
| δ | chemische Verschiebung |
| DCE | 1,2-Dichlorethan |
| DCM | Dichlormethan |
| DABCO | 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan |
| dd | Dublett von Dublett (NMR-Spektroskopie) |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarization Transfer |
| ee | enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss |
| ESI | Electron Spray Ion (Massenspektrometrie) |
| Et | Ethyl |
| equiv. | Äquivalente |
| Ex. | Exakte |
| EXSY | Exchange Spectroscopy (NMR-Spektroskopie) |
| GC | Gaschromatographie |
| gef. | gefunden |
| h | Stunde |
| Hg. | Herausgeber |

| | |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| HMQC | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence |
| HMBC | Heteronuclear Multiple Bond Coherence |
| ¹ H-NMR | ¹ H Nuclear Magnetic Resonance |
| HRMS | High Resolution Mass Spectrometry, hochauflösende Massenspektrometrie |
| Hz | Hertz |
| IR | Infrarot-Spektroskopie |
| konz. | konzentriert |
| Kap. | Kapitel |
| ⁿ J | Kopplungskonstante (n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen) |
| L | Ligand |
| LAH | Lithiumaluminiumhydrid |
| M | molar [mol/l] |
| m | mittelstark (im IR Spektrum) |
| m | Multiplett (NMR-Spektroskopie) |
| M | Metall |
| M. | Masse |
| M ⁺ | Molekülion (Massenspektrometrie) |
| Me | Methyl |
| min | Minute |
| mL | Milliliter |
| mmol | Millimol |
| Mol. | Molekulare |
| MS | Massenspektrometrie |
| n | positive ganze Zahl |
| NIM | (1'R,2'R,5'R)-Neoisomenthyl |
| NM | (1'S,2'S,5'R)-Neomenthyl |
| NOESY | Nuclear Overhauser and Exchange Spectroscopy |
| TBME | <i>tert</i> -Butylmethylether |
| <i>m/z</i> | Masse / Ladungs-Verhältnis (Massenspektrometrie) |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl (IR-Spektroskopie) |
| PE | Petrolether |

| | |
|---------------------|--------------------------------------------|
| Ph | Phenyl |
| ³¹ P-NMR | ³¹ P Nuclear Magnetic Resonance |
| ppm | parts per million (NMR-Spektroskopie) |
| q | Quartett(NMR-Spektroskopie) |
| R | organischer Rest |
| ROESY | Rotating frame Nuclear Overhauser Effect |
| s | stark (IR-Spektroskopie) |
| s | Singulett (NMR-Spektroskopie) |
| s. | siehe |
| S. | Seite |
| Schmp. | Schmelzpunkt |
| t | Triplett (NMR-Spektroskopie) |
| THF | Tetrahydrofuran |
| w | schwach (IR-Spektroskopie) |
| Zers. | Zersetzung |

1. Einleitung

Im Verlauf der letzten 30 Jahre hat sich die metallorganische Katalyse zu einem der wichtigsten Gebiete der chemischen Forschung entwickelt.¹ Neben der heterogenen Metallkatalyse gewann vor allem die homogene Übergangsmetallkatalyse zur Darstellung hochwertiger Industrieprodukte an Bedeutung. Zu Beginn dieser Entwicklung stand 1938 die Darstellung von Aldehyden aus Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem löslichen Cobaltcarbonyl-Komplex von *Roelen* (Oxo-Prozess).² Weitere wichtige Beispiele sind die Oxidation von Ethen zu Acetaldehyd in Gegenwart eines Palladium-Komplexes (Wacker-Prozess),³ die Hydroformylierung mit Rhodium-Komplexen,⁴ die Polymerisation mit Nickel-Katalysatoren,⁵ und die Oligomerisation von Olefinen mit einem löslichen Ziegler-Natta-Katalysator.⁶ Durch diese Komplexe war es nun möglich, großtechnische Reaktionen der Industrie zu beschleunigen oder in ihrer Durchführung zu vereinfachen. Rasche Fortschritte in der theoretischen anorganischen Chemie anhand der Ligandenfeld-Theorie beeinflussten die Chemie der Übergangsmetallkomplexe.⁷ Zur Optimierung der katalysierten Reaktionen, vor allem in ihrer Geschwindigkeit und Selektivität, wurden Übergangsmetallkomplexe durch systematische Veränderung ihrer Liganden optimiert.

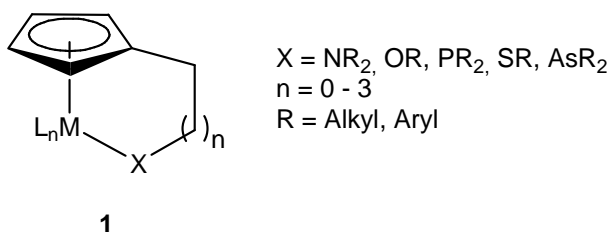
Ein Hauptziel der Forschung zur modernen Übergangsmetallkatalyse ist die Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen. Neben dem „chiral pool“ und der Trennung von Racematen ist die asymmetrische Katalyse die eleganteste Methode zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen.⁸ In der asymmetrischen Katalyse ist es möglich, aus einem geringen Anteil chiraler Information eine hohe Ausbeute enantiomerenreinen Materials zu erhalten (enantiomeric amplification).⁹ Dies wurde erstmals 1966 von *Noyori* mit der Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigester, *N*-(*R*)- α -(Phenylethyl)salicylaldimin und einem Kupferchelate-Komplex in 6 % ee erreicht.¹⁰ Bereits 1968 kombinierten *Knowles* und *Horner* unabhängig voneinander einen chiralen Phosphorliganden mit dem achiralen Wilkinson-Katalysator und waren nun in der Lage Olefine enantioselektiv zu hydrieren.^{11,12} Obwohl diese Hydrierung nur Selektivitäten von 15 % ee ergab, ist die asymmetrische Katalyse seither Gegenstand der Forschung. Heute ist es möglich, quantitative Ausbeuten mit Enantiomerenüberschüssen von mehr als 99 % zu

erreichen.¹³ Über die Optimierung eines Liganden am Übergangsmetall-Komplex ist es möglich, katalytische Reaktionen zu optimieren.

Die am ausführlichsten beschriebenen Liganden in der Organometallchemie sind die Phosphane. Phosphane sind formal neutrale Liganden. Sie zählen wie auch die Amine zu den „Zuschauer-Liganden“,¹⁴ welche am Metallzentrum eine gewisse Steuerung der Reaktivität ermöglichen. Zuschauer-Liganden sind jedoch an der eigentlichen Reaktion normalerweise nicht direkt beteiligt. Phosphane sind gute σ -Donoren und erhöhen daher die Elektronendichte am Metall. Das Phosphoratom hat jedoch zusätzlich durch das Heranziehen von d -Orbitalen die Möglichkeit der Oktetterweiterung und damit zur Ausbildung von π -Akzeptorbindungen. Die σ -Donor- π -Akzeptoreigenschaften von Phosphanliganden lassen sich bei der Optimierung katalytischer Reaktionen ausnutzen.¹⁵ Durch Variation der Substituenten lassen sich ihre Eigenschaften sowohl elektronisch als auch sterisch fein abstimmen. Es ist möglich die Reaktivität des Metalls abzustimmen und somit die Selektivität eines Komplexes zu erhöhen. 1977 veröffentlichte *Tolman* eine Arbeit, in der er die elektronischen und sterische Effekte der Phosphanliganden zusammenfasste.¹⁶ Zusätzlich führte er den „Tolman's Kegelwinkel“ (ligand cone angle) ein, der die Einflüsse von Phosphanliganden und ihre sterischen Ausmaße mit der Komplexstabilität verbindet. Der sphärische Kegelwinkel der Phosphane wird zur Optimierung von Katalysatoren (tailoring of catalysts) als sterischer Parameter eingesetzt.

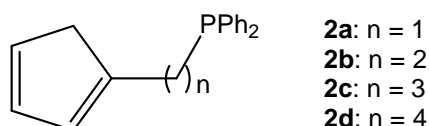
Werden nun Phosphane mit einem weiteren Liganden, z. B. dem Cyclopentadienylliganden, über einen Alkylrest verbunden, gelangt man zu heterobifunktionellen Liganden. Diese Liganden vereinen ein vergleichsweise schwach koordinierendes neutrales Phosphan mit einem stark koordinierenden Cyclopentadienyl-Anion. Der Cyclopentadienylrest komplexiert koordinativ und ionisch als negativ geladener π -Ligand an das Metall. Das Phosphan koordiniert zusätzlich als elektroneutraler σ -Donor und stabilisiert den Komplex durch den Chelat-Effekt, man bezeichnet dies als „intramolekulare Koordination“.¹⁷ Ein thermodynamischer Entropieeffekt begründet zusätzlich ihre Stabilität. Durch den Chelat-Effekt besitzen diese Komplexe, im Gegensatz zu reinen Cyclopentadienylkomplexen, einen Vorteil in ihrer Stabilität und veränderte chemische Eigenschaften. Zusätzlich ist die freie Rotation der Bindung des Metalles zum Cyclopentadienylliganden aufgrund der Chelatisierung gehindert.¹⁸ Ein weiterer Vorteil alkyilverbrückter Cyclopentadienylliganden besteht in der Möglichkeit der Dekomplexierung des Phosphans und damit der Freigabe einer

weiteren Koordinationsstelle.¹⁹ Wird z.B. in einem Katalysezyklus eine weitere Koordinationsstelle am Metallatom für ein Substrat benötigt, kann der Phosphor-Seitenarm abdissoziieren. Das Phosphan ist über die Alkylkette direkt an den Komplex gebunden und nicht frei in der umgebenden Lösung vorhanden. Wird die Koordinationsstelle vom Substrat nicht mehr benötigt, kann der Seitenarm zur Stabilisierung des Komplexes rekoordinieren. Der Komplex ist durch die intramolekulare Koordination stabil, gleichzeitig aber auch durch eine leicht freizusetzende Koordinationsstelle reaktiv.²⁰ Diese Eigenschaft ist ein bedeutender Vorteil in der Übergangsmetallkatalyse und kann im Katalysezyklus leicht untersucht werden.²¹ Die Eigenschaften der Seitenarm-verbrückten Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Komplexe sind eine hervorragende Voraussetzung für ihren Gebrauch in der Übergangsmetallkatalyse.^{22,23}



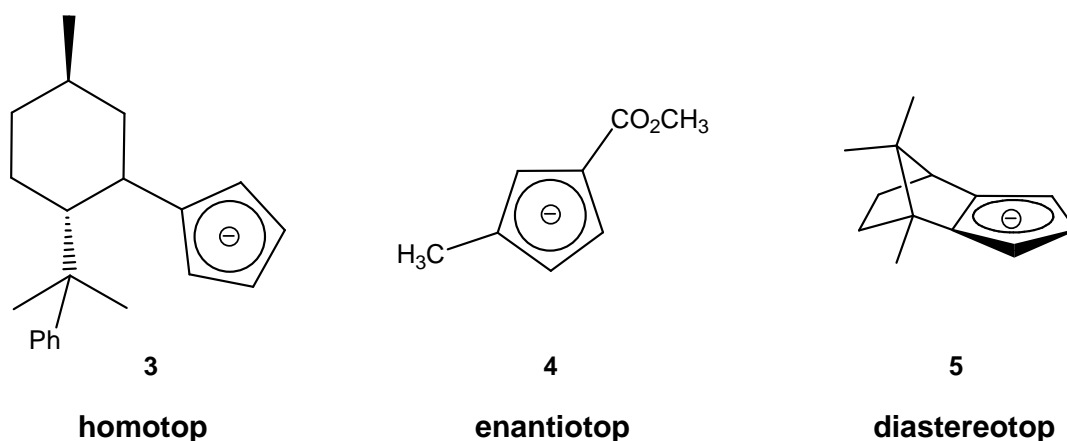
Chelatliganden des Types **1** sind nicht nur mit Phosphanen²⁴ als Donor (**X**) bekannt. Es sind zahlreiche Liganden mit Heteroatomen wie Stickstoff,²⁵ Sauerstoff,²⁶ Schwefel²⁷ und Arsen²⁸ sowie solche mit terminaler Doppelbindung²⁹ beschrieben. Das Koordinationszentrum (**M**) kann mit einer großen Anzahl an Haupt- und Nebengruppenmetallen (Mg, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Mo, Ru, Rh, In, Sn, W, Re, Ir) gebildet werden.^{20, 30, 31}

Würde der Phosphan-Teil ligand direkt an den Cyclopentadienylring gebunden sein, wären Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Cyclopentadienylrings und dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms zu erwarten.³² Zudem ermöglicht die Alkylkette eine vergleichsweise spannungsfreie Koordination des Chelatliganden an das Metallatom.



Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Liganden sind mit verschiedenen Alkylresten synthetisiert worden. *Mathey* et al. berichtete 1978 über die Synthese von (Diphenylphosphanylmethyl)cyclopentadien **2a**,³³ welches jedoch bei Raumtemperatur schnell polymerisierte. Die Alkylkette wurde über (Diphenylphosphanyl)ethylcyclopentadien **2b**³⁴ und (Diphenylphosphanyl)propylcyclopentadien **2c**,³⁵ bis hin zu (Diphenylphosphanylbutyl)cyclopentadien **2d**³⁶ verlängert.

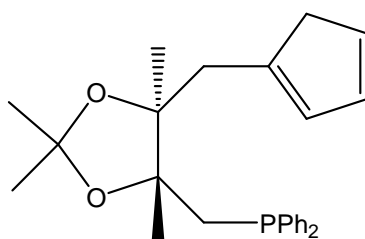
In der modernen Übergangsmetallkatalyse wird zunehmend der Einsatz chiraler Cyclopentadienylliganden etabliert. Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Liganden bieten an ihren drei verschiedenen Funktionalitäten (Cyclopentadienylring, Alkylkette und Phosphan) die Möglichkeit, einen chiralen Substituenten einzuführen. Der Cyclopentadienylring bietet zudem drei verschiedene Möglichkeiten als Träger der chiralen Information zu fungieren.³⁷



Der monosubstituierte Phenylmenthylcyclopentadienylligand **3** wurde von *Halterman* und *Vollhardt* 1988 aus Menthon synthetisiert und zu enantiomerenreinen substituierten Cyclopentadienylcobaltcarbonyl- und Titanocen-Komplexen umgesetzt.³⁸ Der enantiomerenreine Menthylligand wird durch die Komplexbildung mit einem Metall nur zu einem Stereoisomer umgesetzt. Ein weiteres Beispiel sind die beiden enantiotopen Seiten des π -Systems am Beispiel des prochiralen Ligand **4**.³⁹ Nach Substitution von Dimethylcarbonat an Methylcyclopentadienylnatrium kann **4** als prochiraler Ligand an ein Übergangsmetall koordiniert werden. Das dritte Beispiel zur Darstellung eines chiralen Cyclopentadienylligand ist der Ligand **5**, ebenfalls von *Halterman* und *Vollhardt*.⁴⁰ Der C_1 -symmetrische Ligand, aus (+)-Campher dargestellt, wurde mit $TiCl_3$ und $Co_2(CO)_8$ zu Komplexen umgesetzt, wobei die

Metallierung bevorzugt durch die Komplexbildung mit π -facialer Selektivität zu einem C_2 -symmetrischen Produkt führte. Dies wurde von *Paquette* 1989 in einer Studie mit Campher-Cyclopentadienylliganden zu Zirkoniumkomplexen bestätigt.⁴¹ Zusätzlich zur Chiralität, eingeführt durch den Cyclopentadienylliganden, sind zahlreiche Beispiele Metall-zentrierter Chiralität bekannt.⁴²

Die ersten Ergebnisse zur Reaktivität enantiomerenreiner Cyclopentadienyl-alkylphosphanyl-Liganden mit substituierter Seitenkette publizierte *Tani* 1995.⁴³ Mit Hilfe eines enantiomerenreinen Derivates des *L*-Threitol synthetisierten sie den Cyclopentadienylliganden **6**.

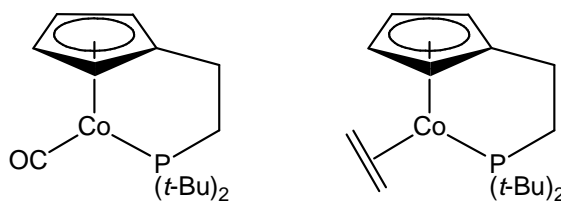


6

Die Umsetzung mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ergab in guten Ausbeuten enantiomerenreine Komplexe.⁴⁴ Der Austausch des Cyclopentadienylrestes gegen einen Indenylrest schuf zusätzlich planare Chiralität und daraus resultierend jedoch untrennbare Diastereomere.⁴⁵

Die Breite der Möglichkeiten, Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Liganden mit einer chiralen Information zu versehen, ist Anlass für weitere Forschungen an Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexen.

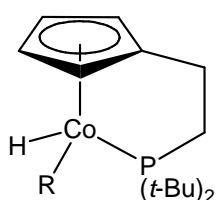
Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplexe wurden von *Butenschön* seit 1992 etabliert.⁴⁶ Die Komplexe **7** und **8** erwiesen sich als günstige Startverbindungen einer langen Reihe nachfolgender Komplexe.



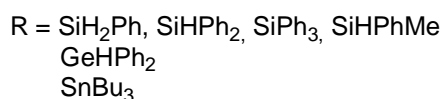
7

8

Die Reaktivität solcher Komplexe wurde hinsichtlich der [2+2+2]-Cyclisierung von Alkinen untersucht.⁴⁷ Der Ethen-Ligand des Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplexes **8** kann leicht durch einen anderen Liganden ausgetauscht werden. Somit war es möglich, interne sowie auch terminale Alkine im Austausch gegen Ethen bei tiefen Temperaturen zu Cyclopentadienylvinylidencobalt- und η^2 -Alkin-Komplexen einzusetzen.⁴⁸ Weitere Versuche von *Butenschön* am Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** ergaben 1998 Komplexe mit 3,3-Dimethylcyclopropen oder 3,3-Dimethoxycyclopropen als η^2 -Liganden unter Freisetzung des Ethens.⁴⁹ Während bei tiefen Temperaturen eine Synthese von η^2 -Alkin-Komplexen möglich war, konnte bei hohen Temperaturen eine [2+2+2]-Cyclisierung beobachtet werden. Es gelang Alkin-Cyclotrimerisierungen mit Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** als Katalysator in einem Wasser/ Ethanol Gemisch zu optimieren.⁵⁰ 2003 veröffentlichte *Butenschön* die oxidative Addition von Trimethylsilylazid, Trimethylsilylisocyanat und Trimethylsilylcyanid zu Cyclopentadienylcobalt(II)- und Cyclopentadienylcobalt(III)-Komplexen.⁵¹ Diese oxidative Addition führte zu Überlegungen, dass solche Komplexe als Intermediate in Katalysezyklen der Silylierungsreaktionen dienen können. Weitere Arbeiten führten dann unter Bildung Co-chiraler Komplexe zur oxidativen Addition von Silanen, Germanen und Stannanen an Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8**.⁵²



9



Die oxidative Addition von Hydrosilanen ist ein Schlüsselschritt im Katalysezyklus der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung von Alkenen, Alkinen, Aldehyden und Ketonen.⁵³ Somit können die Cyclopentadienylhydridocobalt(III)-Komplexe **9** von *Butenschön* mit einem Hydrido-Silyl-Intermediat innerhalb des Mechanismus der katalysierten Hydrosilylierung verglichen werden.

Anhand der Reaktion der Hydrosilylierung ist es möglich, zahlreiche funktionelle Gruppen über eine C-C Doppel- oder Dreifachbindung einzuführen.⁵⁴ Vor allem

Vinylsilane sind als bedeutungsvolle Intermediate der organischen Synthese hervorzuheben.⁵⁵ Die Entwicklung der katalytischen asymmetrischen Hydrosilylierung fand neben der Erforschung chiraler Phosphanliganden statt. Die ersten Ergebnisse ergaben sich mit einem Platinkomplex mit (*R*)-Benzylmethylphenylphosphan als chiralen Liganden.⁵⁶ Es folgten zahlreiche Palladium-katalysierte Hydrosilylierungen mit chiralen Phosphanliganden an prochiralen Olefinen.⁵⁷ Neomenthyl-diphenylphosphan^{47a}, Ferrocenylmonophosphan⁵⁸ und weitere Beispiele^{47d-f} von Liganden ergaben in der Hydrosilylierung von Styrenen moderate Enantioselektivitäten. Mit dem axial chiralen Phosphanliganden MeO-MOP [2-Methoxy-2'-diphenylphosphino-1,1'-binaphtyl] gelang es schließlich 1993 Enantioselektivitäten über 95 %*ee* bei Hydrosilylierungen von terminalen Alkenen⁵⁹ oder Styrenderivaten⁶⁰ zu erzielen. Neben der vorherig gezeigten Einführung der chiralen Information über die Seitenkette oder den Cyclopentadienylliganden ist es, wie in diesen Reaktionen gezeigt, ebenfalls möglich, eine chirale Information über die Donorfunktion einzubringen.

Die Möglichkeit der oxidativen Addition eines Silans an den Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplex **8** und der einfache Zugang zu chiralen Liganden am Gerüst des Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Liganden führten somit zur Katalyse von Hydrosilylierungsreaktionen. Mit Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplex **8** gelang es 2006 interne und terminale Alkine in guten *syn* und *anti* Stereoselektivitäten zu hydrosilylieren.⁶¹ Teile dieser Arbeit zeigen die Ergebnisse dieser katalytischen stereoselektiven Hydrosilylierung und präsentieren zudem neue Ergebnisse auf der Grundlage des Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplexes **8** zu weiteren Cobalt-Komplexen und neuen chiralen Phosphanylalkylcyclopentadienylliganden.

2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, den bekannten Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplex **8** als Katalysator in Hydrosilylierungsreaktionen mit terminalen, symmetrischen internen und unsymmetrischen internen Alkinen zu testen. Anschließend sollte die Veränderung des Katalysators zur Durchführung asymmetrischer Hydrosilylierungen erfolgen. Um zu chiralen Katalysatoren zu gelangen, sollte am Phosphanylalkylcyclopentadienylligand ein chiraler Substituent eingeführt oder ein prochiraler Indenylligand zu planar chiralen Komplexen umgesetzt werden. Chirale Katalysatoren sind für die asymmetrische Katalyse unerlässlich. Als Substrate wurden prochirale Alkine ins Auge gefasst, um eine Enantiodifferenzierung in der asymmetrischen Hydrosilylierung untersuchen zu können.

3. Ergebnisse und Diskussion

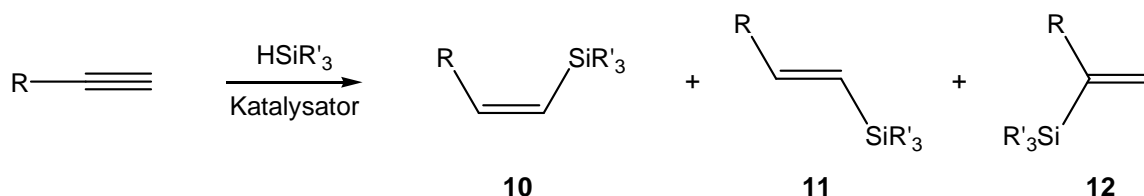
3.1. Alkine

3.1.1. Hydrosilylierung von Alkinen

3.1.1.1. Hydrosilylierung terminaler Alkine

Die Möglichkeit der oxidativen Addition eines Silanes an den Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** führte zur Katalyse von Hydrosilylierungsreaktionen.⁵² Die Katalyse der Hydrosilylierung mit Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** zur Darstellung von Vinylsilanen wurde somit Gegenstand der Forschung. Es gelang mit Hilfe des Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** terminale, symmetrische interne und auch unsymmetrische interne Alkine zu hydrosilylieren.⁶¹

Die Hydrosilylierung terminaler Alkine generiert drei isomere Produkte **10**, **11** und **12**. Die Produkte ergeben sich aus einer 1,2-(*anti*)-, 1,2-(*syn*)- oder 2,1-Addition.⁶²



Die Substituenten des Alkins, die Wahl des Silans, die Temperatur, der Katalysator und auch das Lösungsmittel beeinflussen die Bildung der drei Isomeren.⁶³ Der Einfluss der Temperatur wird anhand des Beispiels der Hydrosilylierung von 1-Hexin mit Triethylsilan und dem Katalysator H₂PtCl₆ deutlich. Bei 25 °C resultiert das thermodynamisch stabilere Isomer **11** aus einer 1,2-(*syn*)-Addition als Hauptprodukt,⁶⁴ während bei 100 °C hauptsächlich das 2,1-Addukt **12** zu beobachten ist.⁶⁵ Der Einfluss des Katalysators kann am Beispiel der Hydrosilylierung von Phenylethin mit Triethylsilan veranschaulicht werden. Die Umsetzung in Gegenwart des Katalysators H₂PtCl₆ ergab das 1,2-(*syn*)-Addukt **11**, die Reaktion an Komplex [RhCl(PPh₃)₃] resultiert dagegen in der Bildung des 1,2-(*anti*)-Adduktes **10** als Hauptprodukt.⁶⁶ Die Hydrosilylierung terminaler Alkine kann durch entsprechende Variationen des

Katalysators und der Reaktionsbedingungen zur stereoselektiven Darstellung eines der drei Isomeren **10**⁶⁷, **11**⁶⁸ oder **12**⁶⁹ optimiert werden.

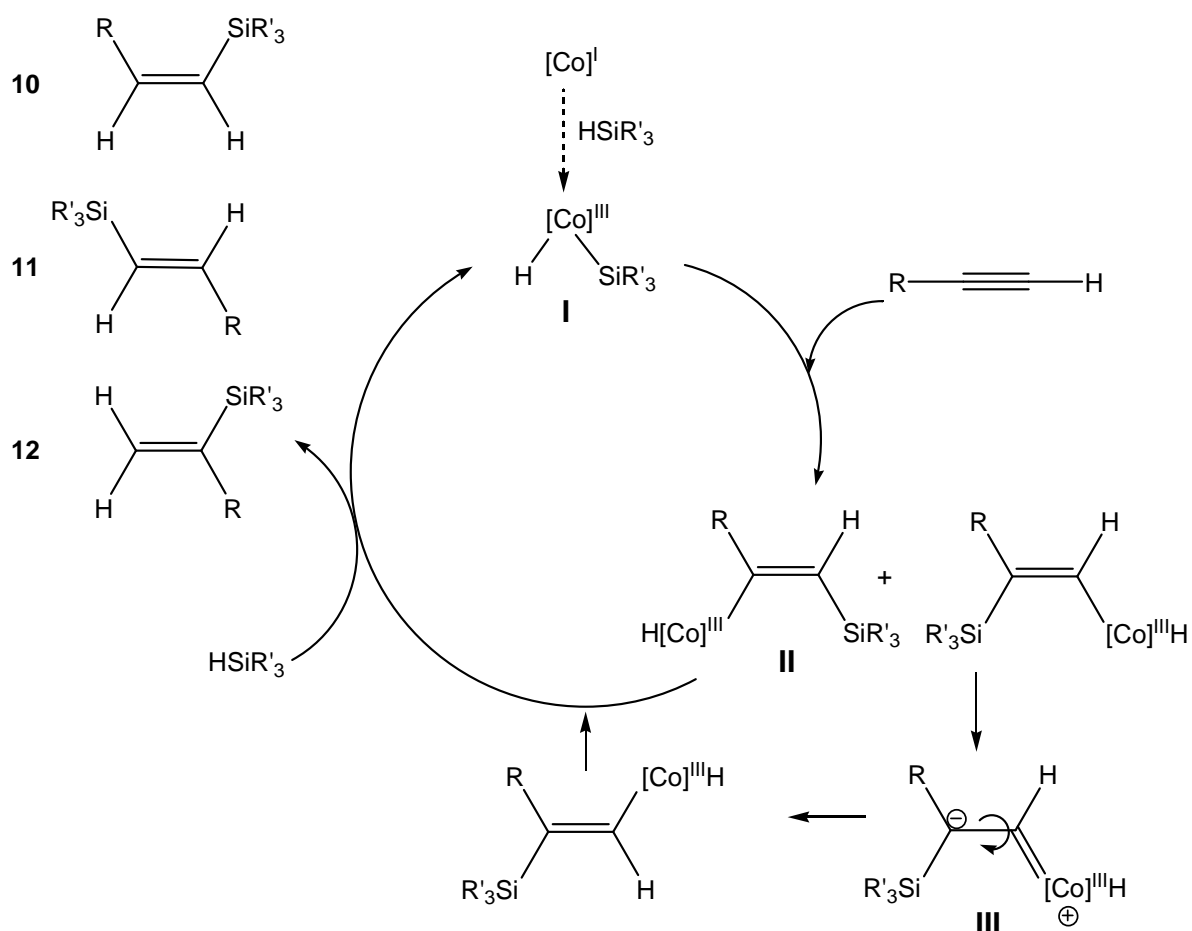
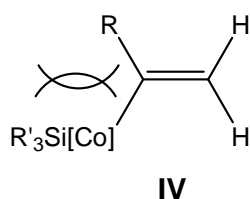


Abbildung 1: Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung terminaler Alkine.

Die Stereochemie der Hydrosilylierung in Gegenwart des Katalysators **8** lässt sich anhand des vorgeschlagenen Katalysezyklus in Abbildung 1 diskutieren. Die Hydrosilylierungsmechanismen nach *Chalk* und *Harrod*, sowie Untersuchungen von *Haszeldine* wurden zur Grundlage aller nachfolgend beschriebenen Katalysezyklen verwendet.^{70,71} *Ingallina* gelang es die Ergebnisse der Hydrosilylierung von 1-Hexin mit Triethylsilan in Gegenwart eines Übergangsmetallkatalysators anhand eines vorgeschlagenen Katalysezyklus in Bezug auf die Stereochemie der Reaktion aufzuklären.⁷² Anhand dieser Ergebnisse kann der Katalysezyklus (Abb. 1) unter Berücksichtigung der oxidativen Addition von Silanen an Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt (**8**) zur Diskussion nachfolgender Hydrosilylierungen herangezogen werden. Der Katalysezyklus (Abb. 1) beschreibt die aus früheren

Arbeiten bekannte oxidative Addition des Silans⁵² und den daraus resultierenden Hydrido-Silyl-Komplex (I). Der Hydrido-Silyl-Komplex (I) koordiniert anschließend das terminale Alkin und insertiert es in die Co-Si-Bindung. Das Addukt der 1,2-*syn*-Addition (II) gibt durch eine anschließende Isomerisierung über ein Carben-Intermediat (III) zusätzlich die Möglichkeit eines *trans*-Adduktes. Das gebildete Carbanion kann zusätzlich durch die Silylgruppe stabilisiert werden. Nach reduktiver Eliminierung der Hydrosilylierungsprodukte liefert die oxidative Addition eines weiteren Silan-Moleküls den aktiven Hydrido-Silyl-Komplex (I). Dieser Hydrido-Silyl-Komplex (I) kann anschließend einen neuen Katalysezyklus durchlaufen.

Ein alternativer Mechanismus wäre die Insertion des terminalen Alkins in die Co-H Bindung. Dieser Katalysezyklus wurde jedoch verworfen, da die Bildung des Intermediates (IV) aufgrund des sterisch anspruchsvollen Substituenten des Alkins wenig wahrscheinlich wäre. Die Bildung eines Hydrosilylierungsproduktes einer 2,1-Addition wäre somit erschwert.



Anhand des Katalysezyklus in Abbildung 1 ist es nun möglich, die nachfolgenden Ergebnisse der katalytische Hydrosilylierung terminaler Alkine zu erläutern. Die Cyclopentadienylnhydridocobalt(III)-Komplexe **9** von *Yong* können mit dem Hydrido-Silyl-Intermediat (I) innerhalb des Katalysezyklus der katalysierten Hydrosilylierung verglichen werden.⁵²

Verschiedene terminale Alkine konnten in guten Ausbeuten in Gegenwart des Katalysators **8** mit Triethylsilan zu Alkenylsilanen umgesetzt werden (Tabelle 1). Die Reaktionen (Tabelle 1) wurden in THF als Lösungsmittel und mit 5 mol% des Katalysators **8** durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 10 h bei einer Temperatur von 25 °C.

Eine doppelte Hydrosilylierung an Alkine wurde in keiner der nachfolgenden Hydrosilylierungen detektiert.

Die Umsetzung der terminalen Alkine mit Triethoxysilan unter identischen Reaktionsbedingungen führte unerwartet zu den Cyclisierungsprodukten **17-19** (Tabelle 2). Es konnten keine Hydrosilylierungsprodukte erhalten werden.

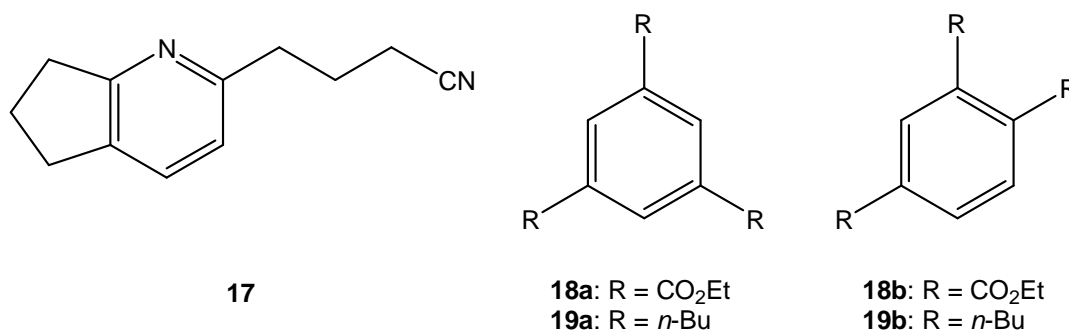
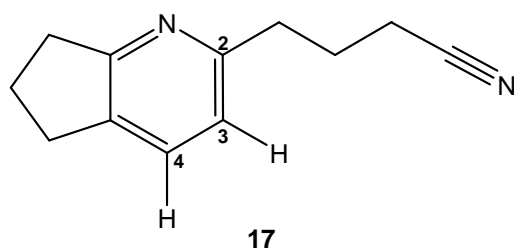


Tabelle 2: Cyclisierungsprodukte.

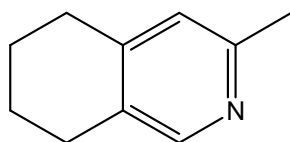
| Eintrag | R | Verhältnis a : b | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|------------------------------------|---------------------|-----------|-----------------|
| 1 | (CH ₂) ₃ CN | - | 17 | 34 |
| 2 | CO ₂ Et | 8 : 1 | 18 | 70 |
| 3 | <i>n</i> -Bu | 13 : 7 | 19 | 25 |

Die Cyclisierungsprodukte **18** und **19** konnten in guten Ausbeuten synthetisiert und über den Vergleich literaturbekannter Produkte identifiziert werden.⁷⁵ Die [2+2+2]-Cyclisierung von 5-Hexinnitril führte zu einem neuen Pyridinderivat **17**. Unter gleichen Reaktionsbedingungen, jedoch ohne die Zugabe von Triethoxysilan, war es möglich, das Cyclisierungsprodukt 5*H*-Cyclopenta[*b*]pyridin-2-butylnitril (**17**) in einer Ausbeute von 60 % zu erhalten. Es konnte kein Trimerisierungsprodukt einer [2+2+2]-Cyclisierung des Alkinds erhalten werden. Die Valenzschwingung der C=C- und C=N-Bindungen im Pyridinring zeigt im IR-Spektrum des Produktes **17** die erwartete Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1718 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande der C≡N-Valenzschwingung ist bei $\tilde{\nu} = 2245 \text{ cm}^{-1}$ und die CH₂-Valenzschwingungen sowie CH₂-Deformationsschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2930, 2901 \text{ und } 829 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten.



Die Bildung des Isomers *5H*-Cyclopenta[*b*]pyridin-3-butyl nitril konnte anhand der Kopplungsmuster des ¹H-NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Die Absorption der Protonen 3-H und 4-H liegt bei $\delta = 6.86$ und 7.38 ppm. Eine Absorption des aromatischen Protons 2-H wäre mit einer chemischen Verschiebung von ca. $\delta = 8.59$ ppm aufgrund der Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom Tieffeld-verschoben.⁷⁶ Die Signalmultipizitäten der Protonen 3-H und 4-H ergeben sich zu Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz. Diese Kopplungskonstante befindet sich im erwarteten Bereich vicinaler Kopplungen aromatischer Protonen in Pyridinderivaten.¹⁵ $^3J_{H,H}$ -Kopplungen der Protonen 3-H und 4-H und wären bei einer Bildung des Isomers *5H*-Cyclopenta[*b*]pyridin-3-propylcyanid nicht zu beobachten. Unter Ausschluss der Bildung des *5H*-Cyclopenta[*b*]pyridin-3-butyl nitril kann die Synthese selektiv zur Bildung des Pyridinderivates **17** genutzt werden.

Yong gelang es über die [2+2+2]-Cocyclisierung von 1,7-Octadiin und Acetonitril das Tetrahydroisochinolin **20** in Gegenwart des Katalysators **8** zu synthetisieren.⁵⁰



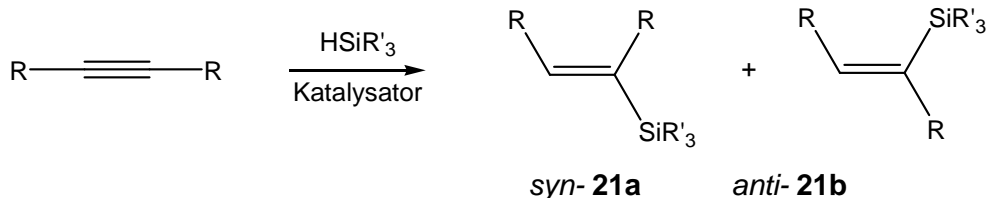
Schon seit 1974 wurde beschrieben, dass Cobaltkomplexe Alkine mit Nitrilen unter Bildung von Pyridinen cocyclisieren.⁷⁷

Die [2+2+2]-Cyclisierung⁷⁸ in Gegenwart des Katalysators **8** in einem Wasser/Ethanol-Gemisch wurde anhand zahlreicher Alkine schon 2002 von *Yong* untersucht.⁵⁰ Die Produkte **18a**, **18b**, **19a** und **19b** konnten dort ebenfalls in einer [2+2+2]-Cyclisierung erhalten werden. Die bevorzugte Bildung der 1,3,5-trisubstituierten Aromaten aufgrund sterischer Effekte konnte in den vorangegangenen Experimenten beobachtet und durch die Cyclisierungsprodukte **18** und **19** bestätigt werden (Tabelle

2). Die Cyclisierung mit 1-Hexin zeigt das annähernd gleiche Verhältnis der Produkte **19a/19b**, jedoch in schlechterer Gesamtausbeute (Eintrag 3). Die Bildung des symmetrischen Produktes **18a** nach einer Umsetzung von Ethyl-2-butinoat in abs. THF konnte mit dem Katalysator **8** im Gegensatz zur Arbeit von *Yong* in einem Wasser/Ethanol-Gemisch von einem Verhältnis von 1.5 : 1 auf 8 : 1 gesteigert werden (Eintrag 2). Die Gesamtausbeute der Reaktion ist sowohl in wässrigem Medium als auch in abs. Lösungsmittel mit 70 % vergleichbar.

3.1.1.2. Hydrosilylierung symmetrischer interner Alkine

Die Stereochemie der Hydrosilylierung interner Alkine wurde bereits 1961 von *Swisher* beschrieben.⁷⁹ Symmetrische interne Alkine werden in einer *syn*-Addition zu nur einem Isomer **21a** umgesetzt. Wird anstatt Triethylsilan jedoch Triethoxysilan eingesetzt, kann ein weiteres Regioisomer **21b** aus einer *anti*-Addition beobachtet werden.⁸⁰



Der Mechanismus der Übergangsmetall-katalysierten *anti*-Hydrosilylierung wurde noch nicht aufgeklärt. Es gibt Vermutungen über eine *syn*-Silylmetallierung mit anschließender Isomerisierung und nachfolgender reduktiver Eliminierung zu einem *anti*-Produkt **21b**.⁷¹ Der Mechanismus der katalytische Hydrosilylierung terminaler Alkine (Abb. 2) kann zur Diskussion der Hydrosilylierung interner Alkine herangezogen werden.

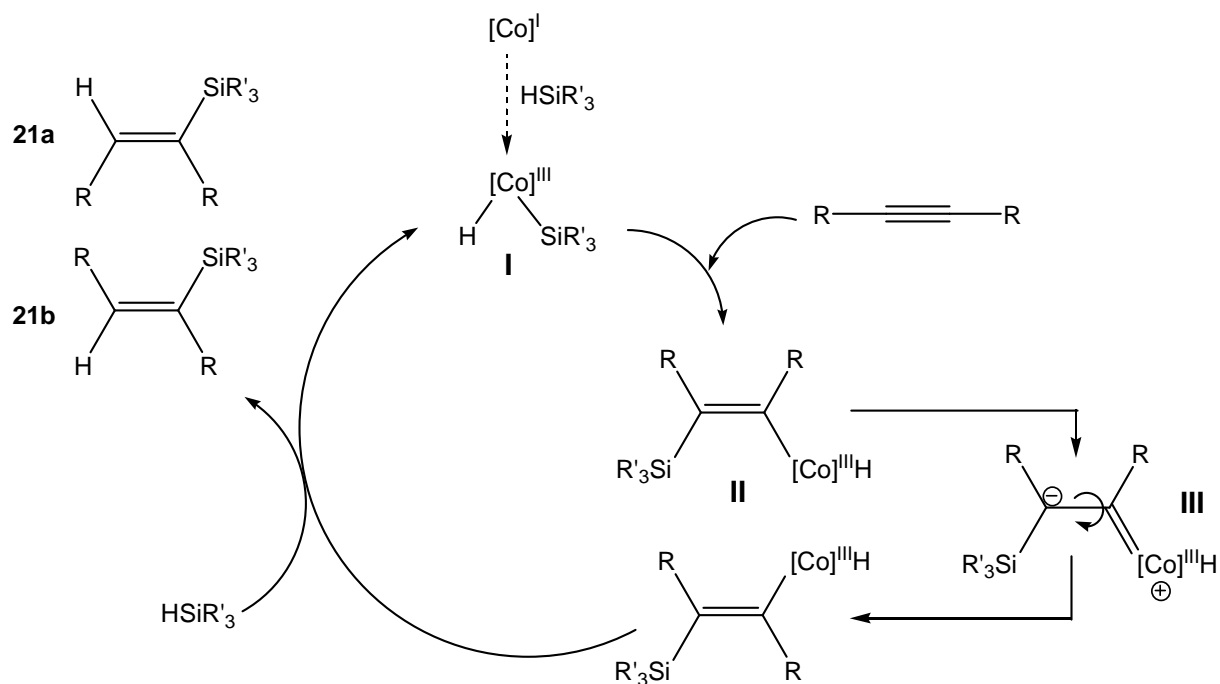
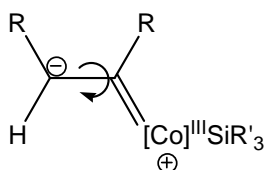


Abbildung 2: Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung interner symmetrischer Alkine.

Der Katalysezyklus (Abb. 2) beschreibt die oxidative Addition des Silans zu Hydrido-Silyl-Komplex (I). Der Hydrido-Silyl-Komplex (I) koordiniert das terminale Alkin und insertiert es in die Co-Si-Bindung. Die Möglichkeit eines *anti*-Produktes wird anhand der Isomerisierung über ein Carben-Intermediat (III) deutlich. Die negative Ladung kann daher die Silylgruppe stabilisiert werden. Nach reduktiver Eliminierung der Hydrosilylierungsprodukte liefert die oxidative Addition eines weiteren Silan-Moleküls den aktiven Hydrido-Silyl-Komplex (I). Der Hydrido-Silyl-Komplex (I) durchläuft anschließend einen weiteren Katalysezyklus.

Ein alternativer Mechanismus wäre die Insertion des Alkins in die Co-H Bindung. Die sterische Hinderung der Substituenten am Alkin ist während der Hydrosilylierung interner Alkine von geringerer Bedeutung, als bei der Betrachtung terminaler Alkine.

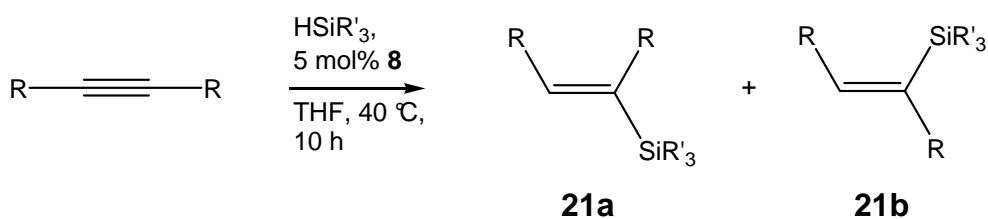


Die Stabilisierung des α -Silyl-Carbens (**III**) ist im alternativen Katalysezyklus nicht mehr vorhanden, sie wird jedoch zur Erläuterung der *anti*-Addition herangezogen. Der Mechanismus über die Insertion des Co-H kann somit ausgeschlossen werden.

Die Hydrosilylierung interner symmetrischer Alkine konnte in Gegenwart des Katalysators **8** mit Hilfe einer Temperaturerhöhung auf 40 °C erfolgreich durchgeführt werden. Die Reaktionsprodukte ergeben sich aus einer *syn*-Addition zu dem Isomer **21a** und aus einer *anti*-Addition zu dem Addukt **21b**.

Die Hydrosilylierungsprodukte **22-30** konnten in guten Ausbeuten synthetisiert und über den Vergleich literaturbekannter Produkte identifiziert werden (Tab. **3**).⁸¹ Das Isomerengemisch der Hydrosilylierungsprodukte **21a** und **21b** der Reaktionen mit Triethoxysilan konnten säulenchromatographisch nicht aufgetrennt werden.

Tabelle 3: Hydrosilylierung symmetrischer interner Alkine.



| Eintrag | R | R' | Verhältnis a : b | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|----------------------------------|-----|---------------------|-----------|------------------|
| 1 | Ph | Et | 1 : 0 | 22 | 60 ¹³ |
| 2 | Et | Et | 1 : 0 | 23 | 71 ¹³ |
| 3 | Pr | Et | 1 : 0 | 24 | 79 ¹³ |
| 4 | CH ₂ OMe | Et | 1 : 0 | 25 | 58 ¹³ |
| 5 | CO ₂ CMe ₃ | Et | 1 : 0 | 26 | 66 |
| 6 | Cyclopropyl | Et | 1 : 0 | 27 | 76 ¹³ |
| 7 | Ph | OEt | 1 : 10 | 28 | 69 ¹³ |
| 8 | Et | OEt | 1 : 12 | 29 | 77 ¹³ |
| 9 | CO ₂ CMe ₃ | OEt | 1 : 19 | 30 | 55 |

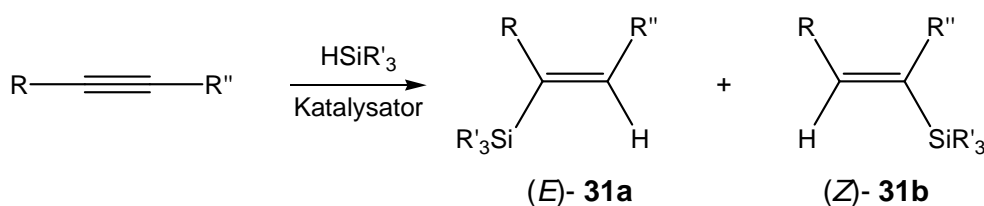
Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der einzelnen Produkte konnten jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Signalintensitäten den Produkten eindeutig zugeordnet werden. Die Verhältnisse der Addukte **21a** und **21b** wurden anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt (Einträge 7-9).

Die Hydrosilylierung von Dicyclopropylethin mit Cyclopentadienylcobalt-Komplex **8** widerspricht der ansonsten beobachteten Ringöffnung von Cyclopropanringen in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen.⁸² Die Toleranz des Cyclopentadienylcobalt-Komplexes **8** gegenüber der Cyclopropylgruppe zeigte sich schon in früheren Arbeiten.⁸³

Die Hydrosilylierung symmetrischer interner Alkine zeigte eine hohe Stereoselektivität. Die Addition erfolgte mit Triethylsilan ausschließlich zu den *syn*-Addukten **21a** (Einträge 1-6). Es konnten keine Reaktionsprodukte aus einer *anti*-Addition erhalten werden. Zusätzlich zur hohen Stereoselektivität der Reaktion wurden zudem Ether, Carbonsäureester und auch Cyclopropylringe (Einträge 1, 4 und 5) toleriert. Die Hydrosilylierung interner Alkine mit Triethoxysilan verlief unter einem Wechsel der Stereoselektivität. Die Reaktion mit Triethoxysilan zeigte hauptsächlich das Addukt **21b** einer *anti*-Addition an das Alkin. Neben der Bildung des *anti*-Adduktes **21b** wurde zusätzlich das Produkt der *syn*-Addition **21a** synthetisiert. Es ist eine deutlich verminderte Stereoselektivität (Einträge 7-9) erkennbar. Die Bildung des *anti*-Adduktes könnte anhand des Katalysezyklus in Abbildung 2 erklärt werden. Die elektronenschiebenden Methoxygruppen des Triethoxysilans stabilisieren das α -Carbanion des Carben-Intermediates und führen bevorzugt zu einem *anti*-Addukt **21b**.

3.1.1.3. Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine

Unsymmetrische interne Alkine setzen sich in einer *syn*-Addition zu den zwei Isomeren **31a** und **31b** um.⁸⁴



1995 veröffentlichte *Molander* einen Vorschlag für einen Katalysezyklus der Hydrosilylierung unsymmetrischer Alkine anhand des Organoyttrium-Komplexes $(C_5Me_5)_2YCH(TMS)_2$.⁸⁵ Angewendet auf die Katalyse mit dem Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** könnte folgender Katalysezyklus gelten (Abbildung 3). Die nachfolgenden Ergebnisse der katalytischen Hydrosilylierung in Gegenwart des Katalysators **8** (Tabelle 4) sollen anhand des vorgeschlagenen Katalysezyklus erläutert werden.

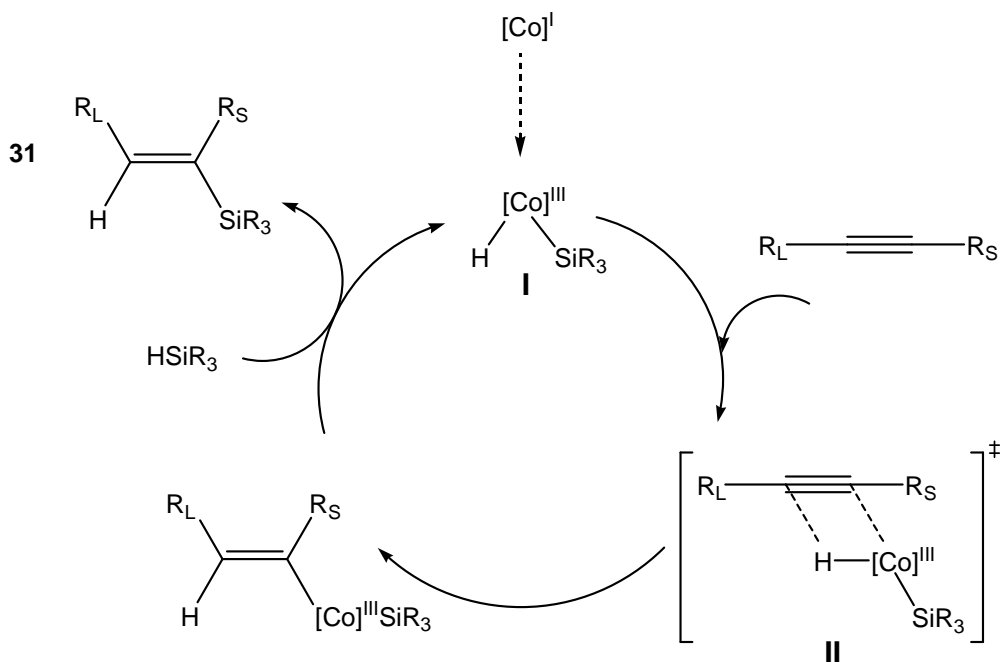


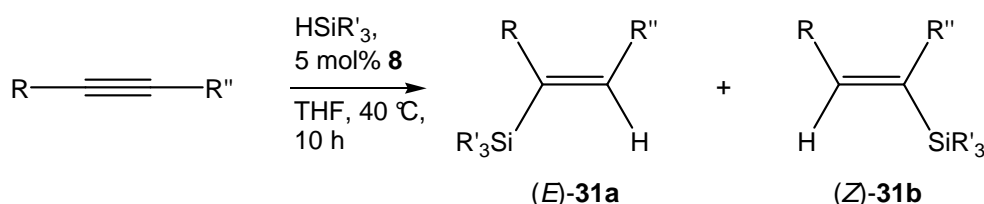
Abbildung 3: Möglicher Katalysezyklus der Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine mit Katalysator **8**.

Die oxidative Addition des Silans an das Metall führt zu einem Hydrido-Silyl-Komplex (I). Anschließend insertiert das Alkin in die Metall-Hydrid-Bindung. Über eine σ -Bindungsmetathese reagiert ein weiteres Silan-Molekül und regeneriert unter reduktiver Eliminierung der Silylierungsprodukte den aktiven Hydrido-Silyl-Komplex (I). Dieser Hydrido-Silyl-Komplex (I) kann anschließend einen neuen Katalysezyklus durchlaufen. In Abbildung 3 wird deutlich, dass sich der sterisch anspruchvollere Rest des Alkins (R_L) der Seite des Protons zuwendet, wohingegen der kleinere Rest des Alkins (R_S) sich der Seite des Cobalt-Silyl-Komplex (II) zuwendet.

Anhand des vorgeschlagenen Mechanismus (Abb. 3) können die Ergebnisse der Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine in Gegenwart des Katalysators **8** erklärt werden. Jedoch gibt es weitere Ansätze, die Hydrosilylierung anhand von

Katalysezyklen zu diskutieren. Die Dreifachbindung könnte im Gegensatz zum erläuterten Katalysezyklus in die Metall-Silicium-Bindung insertieren und regeneriert unter Abspaltung des Silylierungsproduktes ebenfalls den aktiven Hydrido-Silyl-Komplex (**I**).⁸⁶ Diese Betrachtung des Mechanismus wurde zur Erklärung der Hydrosilylierung terminaler und interner symmetrischer Alkine herangezogen (Abb. **1** und **2**). Eine weitere Möglichkeit zur Erläuterung der Stereochemie der Hydrosilylierungsprodukte gibt die schrittweise Addition an das Alkin im Gegensatz zu dem konzertierten Mechanismus der Hydrosilylierung in der Abbildung **3**.

Tabelle 4: Hydrosilylierung unsymmetrischer interner Alkine.



| Eintrag | R | R'' | R' | a : b | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|--------------------|-----|-----|-------|-----------|--------------|
| 1 | CO ₂ Me | Me | Et | - | - | 0 |
| 2 | Me | Pr | Et | 2 : 1 | 32 | 48 |
| 3 | Ph | Bu | Et | 3 : 1 | 33 | 35 |
| 4 | CO ₂ Me | Me | OEt | 1 : 2 | 34 | 10 |
| 5 | Me | Pr | OEt | 2 : 1 | 35 | 65 |
| 6 | Ph | Bu | OEt | - | 36 | Zers. |

Die Produkte **32** und **33** konnten in moderater (Eintrag 2 und 3), das Produkt **34** in schlechter Ausbeute erhalten werden (Eintrag 4). Die Hydrosilylierung von 2-Hexin mit Triethoxysilan führte in guten Ausbeuten zu Produkt **35** (Eintrag 5). Die Umsetzung mit Methyl-2-butanoat zeigte keine Umsetzung zu einem Hydrosilylierungsprodukt (Eintrag 1). Das Produkt **36** konnte anhand der Signale seiner olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum den Isomere **36a** und **36b** zugeordnet werden (Eintrag 6). Jedoch konnte schon nach einer weiteren Messung aufgrund einer Desilylierung das Produkt nicht mehr detektiert werden.

Die Verbindungen **32** und **34** konnten anhand der Literaturdaten identifiziert und zudem die fehlenden spektroskopischen Daten der Literaturstellen vervollständigt werden.⁸⁷ Die neuen Hydrosilylierungsprodukte **33** und **35** konnten spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Die isomeren Produkte **33a** und **33b** konnten anhand der Signalmultiplizitäten der olefinischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum unterschieden werden. Das olefinische Proton der Verbindung **33a** zeigt ein Triplett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.93$ ppm und besitzt eine vicinale Kopplung $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz zu den Methylenprotonen des Butylrestes. Die Verbindung **33b** hingegen zeigt ein Singulett des olefinischen Protons bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.72$ ppm. Die Isomere **35a** und **35b** konnten ebenfalls über die vicinalen Kopplungen ihrer ¹H-NMR-Spektren identifiziert werden. **35a** zeigt die vicinale Kopplung zu den Methylenprotonen des Butylrestes anhand eines Triplets mit $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz bei $\delta = 6.10$ ppm. Die Verbindung **35b** hingegen zeigt ein Quartett mit $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz bei $\delta = 6.21$ ppm für eine vicinale Kopplung zur Methylgruppe. Die Ergebnisse der Hydrosilylierung (Tabelle 4) stehen mit dem vorgeschlagenen Katalysezyklus von *Molander* in Einklang (Abb. 3), es konnte kein Produkt einer *anti*-Addition detektiert werden. Die sterisch anspruchsvollen Reste der Alkine stehen bevorzugt *anti* zur eingeführten Silylfunktion.

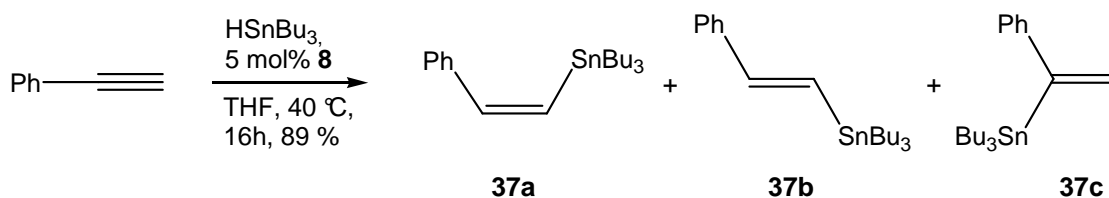
3.1.2. Hydrostannylierung von Alkinen

Die Hydrostannylierung von Alkinen wird häufig zur Synthese von Vinylstannanen eingesetzt, welche als Kupplungsreagenzien in Stille-Kupplungen sowie als Vorläufer von Alkenyllithium-Reagenzien eingesetzt werden können.⁸⁸ Übergangsmetall-katalysierte Hydrostannylierungen wurden mit den Metallen Palladium,⁸⁹ Rhodium,⁹⁰ und Molybdän⁹¹ publiziert.

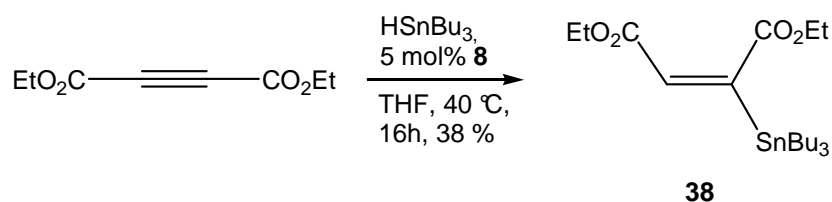
Die oxidative Addition von Tributylstannan an den Cyclopentadienylcobalt-Komplex **8** führte zu Überlegungen, dass neben Hydrosilylierungen auch Hydrostannylierungen katalysiert werden könnten.⁵² Das Hydrido-Stannyl-Intermediat innerhalb des Mechanismus der katalysierten Hydrostannylierung kann mit dem Cyclopentadienylstannyhydridocobalt(III)-Komplex aus unserer Arbeitsgruppe verglichen werden.

Unter den Standardbedingungen für die Hydrosilylierung von Alkinen mit Katalysator **8** wurden die Alkine Phenylethin und Diethylbutindioat mit Tributylzinnhydrid

umgesetzt. Die Reaktionen wurde in THF als Lösungsmittel und mit 5 mol% des Katalysators **8** durchgeführt. Die Reaktionsdauer beträgt 16 h bei einer Temperatur von 40 °C.



Die Ausbeute der Reaktion beträgt 89 % und das Verhältnis der Hydrostannylierungsprodukte **37a**, **37b** und **37c** 37 : 20 : 43.⁹² Das terminale Alkin Phenylethin wurde von *Leusink* in einer radikalischen Reaktion ohne Katalysator zu einem Isomergemisch von 70 : 30 : 0 umgesetzt.⁹³ Die Stereoselektivitäten der Hydrostannylierung mit Katalysator **8** sind auch bei einer guten Ausbeute sehr gering und reichen nicht an Stereoselektivitäten heran, die von anderen Arbeitsgruppen erzielt wurden.⁹⁴



Diethylbutindioat konnte mit Tributylzinnhydrid in einer Ausbeute von nur 38 % zu dem Hauptisomer **38** umgesetzt werden. Erhöhung der Reaktionstemperatur von 40 °C auf 65 °C und der Reaktionsdauer von 16 h bis zu 72 h zeigten keine Verbesserung der Ausbeute. Die Stereoselektivität der Reaktion ist gut, jedoch bei schlechter Ausbeute.

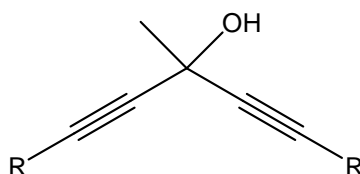
Die Hydrostannylierung von Alkinen mit Cyclopentadienylcobalt-Komplex **8** wurde aufgrund der schlechten Selektivitäten sowie geringen Ausbeuten nicht weiter vertieft. Vergleichbare Ergebnisse konnte *Leusink* ohne Katalysator und in nur 6 h erlangen. Die Arbeitsgruppen *Kazmeier* oder *Marshall* optimierten die Hydrostannylierung mit Katalysatoren zu sehr guten Stereoselektivitäten und sehr guten Ausbeuten.⁹⁵

3.1.3. Synthese prochiraler Alkine

Mit dem Cyclopentadienylethylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** gelang es, interne und terminale Alkine in guten *syn*- und *anti*- Stereoselektivitäten zu hydrosilylieren (Kap. 3.1.1). Die Synthese eines chiralen Katalysators war ein weiteres Ziel dieser Arbeit. Um den Einfluss eines chiralen Katalysators z.B. in einer Hydrosilylierungsreaktion untersuchen zu können, wurden prochirale Alkine dargestellt. Die Synthese solcher Alkine ist Gegenstand dieses Kapitels.

Terminale Alkine wurden nach ihrer Deprotonierung bei Raumtemperatur an Acetylchlorid nukleophil addiert, und prochirale Diinole **39-42** konnten in guten Ausbeuten isoliert werden. Die Diinole **39-42** wurden von *Shi*, *Cymerman* und *Komarov* beschrieben, jedoch wurden die Verbindungen über andere Synthesewege dargestellt.

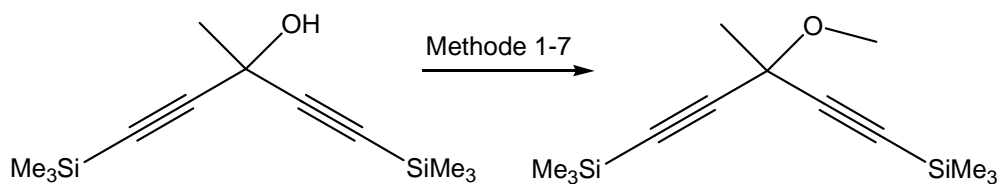
Tabelle 5: prochirale Dialkine.



| Eintrag | R | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|-------------------|-------------------------|--------------|
| 1 | Ph | 39 ⁹⁶ | 72 |
| 2 | Me | 40 ⁹⁷ | 38 |
| 3 | <i>n</i> -Bu | 41 ⁹⁸ | 61 |
| 4 | SiMe ₃ | 42 ⁹⁹ | 62 |

Die Verbindungen konnten anhand der Literaturdaten identifiziert und zudem die fehlenden spektroskopischen Daten der Literaturstellen vervollständigt werden.

Die Diinole **39-42** zeigen im IR-Spektrum charakteristische OH-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3470 - 3497 \text{ cm}^{-1}$ und Valenzschwingungen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung von $\tilde{\nu} = 2174 - 2200 \text{ cm}^{-1}$. Die Banden beider Valenzschwingungen sind vergleichbar zu allgemeinen Literaturwerten der OH- und C≡C-Valenzschwingungen.¹⁷ Die Diinole sind **39-42** sind aufgrund ihrer nahezu gleichen Molekülstruktur anhand ihrer ¹H-NMR, ¹³C-NMR- und IR-Spektren leicht zu identifizieren.

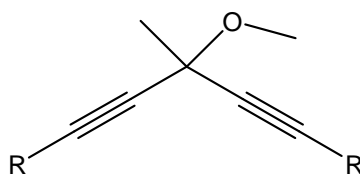
Tabelle 6: Methylierungsmethoden für Alkin **42**.

| Eintrag | Methode | Ausbeute [%] |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1 ¹⁰⁰ | NaH, MeI, THF, 24 °C, 4 h | 27 |
| 2 ¹⁰¹ | Cs ₂ CO ₃ , MeI, DMF, 23 °C, 2 h | 0 |
| 3 ¹⁰² | proton sponge, Me ₃ OBF ₄ , DCM, 23 °C, 23 h | 26 |
| 4 ¹⁰³ | CaSO ₄ , Ag ₂ O, MeI, 23 °C, 48 h | 82 |
| 5 ¹⁰⁴ | MeI, Ag ₂ O, DCM, 23 °C, 24 h | 81 |
| 6 ¹⁰⁵ | BaO, Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O, (CH ₃) ₂ SO ₄ , DMSO/DMF, 24°C, 24h | 39 |
| 7 | MeI, Ag ₂ O, DCM, μ W, 20 min, 150W | 32 |

Um eine Störung der Katalyse durch die Hydroxygruppe zu vermeiden, wurden die Diinole (Tabelle 5) in Methylether überführt. Die Hydrosilylierung des Diinols **39** in Gegenwart des Katalysators **8** mit Triethylsilan zeigte keine Umsetzung zu einem Hydrosilylierungsprodukt. Die prochiralen Diinole wurden über verschiedene Alkylierungsmethoden in Methylether überführt.¹⁰⁶ Das Diinol **42** wurde anhand der in Tab. 6 zusammengestellten Alkylierungsmethoden getestet. Die Alkylierung mit Methyljodid in Gegenwart von Silberoxid¹⁰⁷ (Eintrag 4) führte zu den höchsten Ausbeuten. Die Umsetzung mit Silberoxid ohne Zugabe von Calciumsulfat (Eintrag 5) gelang in ähnlicher Ausbeute aber in kürzerer Reaktionsdauer und wurde für die Methylierung weiterer Alkine verwendet.

Die prochiralen Alkohole **39-42** wurden anschließend unter den Bedingungen der Methylierung mit Silberoxid und Methyljodid (Eintrag 5) in die entsprechenden neuen Methylether überführt (Tabelle 7).

Tabelle 7: Methylierung prochiraler Dialkine **39-42**.

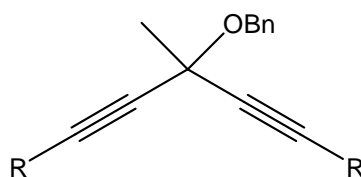


| Eintrag | R | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|-------------------|-----------|--------------|
| 1 | Ph | 43 | 87 |
| 2 | Me | 44 | 49 |
| 3 | <i>n</i> -Bu | 45 | 79 |
| 4 | SiMe ₃ | 46 | 81 |

Die Methylether **43-46** konnten in guten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden. Die Verbindungen **43-46** zeigen im IR-Spektrum charakteristische Valenzschwingungen der Methoxygruppe in einem Bereich von $\tilde{\nu} = 2843 - 2821 \text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung ist bei $\tilde{\nu} = 2173 - 2261 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Banden beider Valenzschwingungen sind vergleichbar zu allgemeinen Literaturwerten der OMe- und C \equiv C-Valenzschwingung.¹⁵ Die Signale des quartären Kohlenstoffatoms der Verbindungen **43-46** lassen sich mit $\delta = 66.6 - 67.5 \text{ ppm}$ im ¹³C-NMR-Spektrum gut zuordnen. Die chemische Verschiebung der Protonen der Methoxygruppe im ¹H-NMR-Spektrum zeigen ein erwartetes Singulett in einem Bereich von $\delta = 3.42 - 3.64 \text{ ppm}$. Die Methylether **43-46** lassen sich trotz der verschiedenen Substituenten am Alkin aufgrund ihrer ähnlichen Molekülstruktur gut zuordnen und durch ihre vergleichbaren Spektren leicht identifizieren.

Zusätzlich zu den Methylethern wurden auch Benzylether dargestellt. Die neuen Benzylether **47** und **48** wurden über Deprotonierung der Diionole **39**, **40** und anschließende Alkylierung mit Benzylchlorid in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumiodid dargestellt.

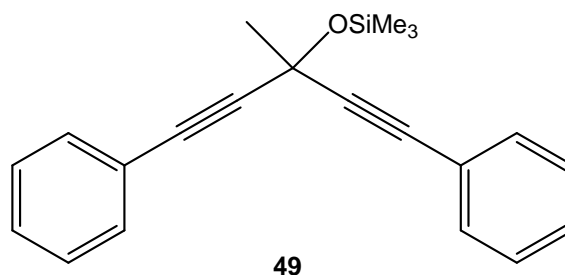
Tabelle 8: Benzylierung prochiraler Dialkine.



| Eintrag | R | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|----|-----------|--------------|
| 1 | Ph | 47 | 47 |
| 2 | Me | 48 | 45 |

Die Benzylether **47** und **48** konnten in moderaten Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden (Tabelle **8**). Die Valenzschwingungen der Verbindungen **47** und **48** zeigen im IR-Spektrum vergleichbare Signale der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung, des monosubstituierten Benzylrings und der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Ethers. Die Absorptionsbanden der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung befindet sich, vergleichbar zu der von Diinolen und Methylethern, bei $\tilde{\nu} = 2231$ und 2244 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen des monosubstituierten Aromaten der Benzylether **47** und **48** sind bei $\tilde{\nu} = 746$ und 735 cm^{-1} zu beobachten. Zusätzlich lassen sich die Valenzschwingungen der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des Alkylethers im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1081$ und 1089 cm^{-1} beobachten. Die Banden der Valenzschwingungen sind vergleichbar mit allgemeinen Literaturwerten und den Spektren der Verbindungen **39-42** bzw. **43-46**.¹⁵ Die Benzylether **47** und **48** lassen sich aufgrund ihrer ähnlichen Molekülstruktur anhand ihrer ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren gut zuordnen und durch ihre ähnlichen Signalsätze zu denen der Verbindungen **39-42** bzw. **43-46** leicht identifizieren.

Als weitere Testverbindungen sollten Trimethylsilyl-geschützte Diinole synthetisiert werden. Das Diinol **42** konnte nach Deprotonierung und anschließender Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid in einer Ausbeute von nur 23 % zum einem neuen Trimethylsilyether **49** umgesetzt werden.



Der Trimethylsilylether **49** konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Die Valenzschwingungen der Verbindung **49** zeigen im IR-Spektrum die erwarteten Signale der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung und des monosubstituierten Aromaten bei $\tilde{\nu} = 2234$ und 752 cm^{-1} . Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Trimethylsilylethers zeigt die Signale des quartären Kohlenstoffatoms aufgrund der verringerten Elektronendichte des Sauerstoffatoms Hochfeld-verschoben zu einer chemischen Verschiebung von $\delta = 61.8 \text{ ppm}$. Der Trimethylsilylether **49** lässt sich aufgrund seiner ähnlichen Molekülstruktur zu den Verbindungen **42** und **46** gut zuordnen und identifizieren.

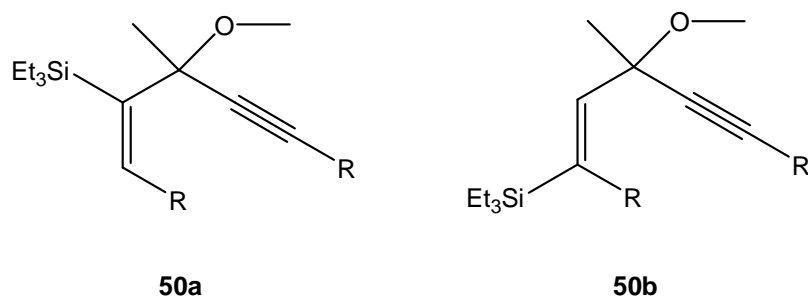
Versuche zur Einführung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe an die Diinole **39-41** schlugen fehl. Der Trimethylsilylether spaltete sich während der Aufarbeitungen leicht ab. Weitere Versuche zur Darstellung von Trimethylsilyl-geschützten Diinole wurden nicht unternommen.

3.1.4. Hydrosilylierung prochiraler Alkine

Die Synthese eines enantiomerenreinen chiralen Katalysators zur asymmetrischen Hydrosilylierung ist noch Gegenstand laufender Untersuchungen. Die asymmetrische Hydrosilylierung prochiraler Alkine sollte in Zukunft in Gegenwart eines enantiomerenreinen chiralen Katalysators möglich sein. Die Wirkung eines chiralen Katalysators auf die ee -Werte eines solchen Hydrosilylierungsproduktes sollte untersucht werden.

Mit dem Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplex **8** war es möglich, in Vorversuchen die dargestellten prochiralen Alkine in einer Hydrosilylierung auf ihre Aktivität zu testen. Es entstanden Isomergemische der (*Z/E*)-Verbindungen **50a** und **50b** (Tabelle **9**, Eintrag 1 und 2).

Tabelle 9: Hydrosilylierungsprodukte **51-54**.



| Eintrag | Edukt | R | Produkt | Verhältnis a / b | Ausbeute [%] |
|---------|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|
| 1 | 43 ²⁹ | Ph | 51 ²⁹ | 70 : 30 | 12 |
| 2 | 44 | Me | 52 | 47 : 53 | 14 |
| 3 | 45 | <i>n</i> -Bu | 53 | 100 : 0 | 22 |
| 4 | 46 | SiMe ₃ | 54 | 0 : 100 | 8 |

Die Reaktionen (Tabelle 9) wurden in THF als Lösungsmittel, mit 5 mol% des Katalysators **8** und in 3 d bei 65 °C durchgeführt. Veränderungen der Reaktionsbedingungen erzielten keine verbesserten Ausbeuten.

Um die Möglichkeit einer Addition an die zweite Alkinfunktion zu verhindern, wurde auf einen Überschuss des Silans verzichtet. In einer Testreaktion mit deutlichem Überschuss des Silans konnte keine doppelte Addition an ein prochirales Alkin detektiert werden.

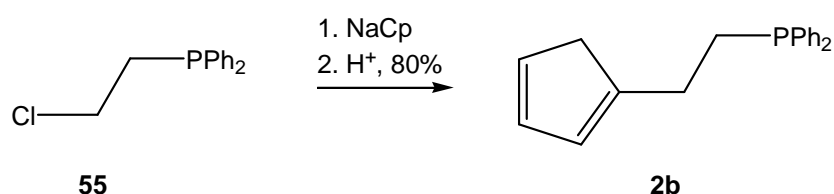
Die Hydrosilylierungsprodukte **51-54** konnten in nur geringen Ausbeuten isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden. Der Produkte **51-54** ließen sich aufgrund ihrer ähnlichen Molekülstruktur gut zuordnen und über ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR-Spektren vergleichbar zu denen der Verbindungen **43-46** identifizieren. Die Isomere der Hydrosilylierungsprodukte **51** und **52** ließen sich säulenchromatographisch nicht vollständig voneinander trennen. In einer zweiten Säulenchromatographie ließ sich das Hydrosilylierungsprodukt **52a** in geringer Menge aus dem Regioisomerenmisch abtrennen. Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Signale der Verbindungen **52a** und **52b** konnten somit zugeordnet werden. Die Isomere der Hydrosilylierungsprodukte **51a** und **51b** konnten über die Signalintensitäten des Verhältnisses **51a/51b** mit 70 : 30 im ¹H-NMR bestimmt und über HMQC-Messungen den Signalen des ¹³C-NMR Spektrums zugeordnet werden.

Die Addition des Triethylsilans an das unsymmetrische interne Alkin erfolgte ausschließlich in einer *syn*-Addition (Kap. 3.1.3). Die Konfiguration der Doppelbindung in den Hydrosilylierungsprodukten konnte aufgrund von 2D-NMR-Spektren eindeutig den Isomeren **50a** und **50b** zugeordnet werden.

3.2. Liganden

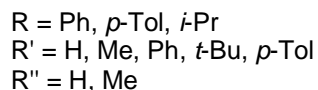
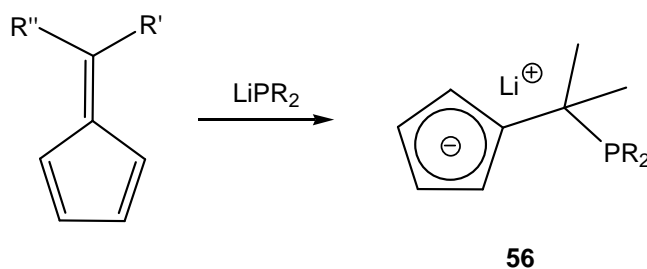
3.2.1. Cyclopentadienylliganden

Die Synthese neuer chiraler Komplexe anlehnend an den Cyclopentadienyl-alkylphosphanyl-cobalt-Komplex **8** erfordert die Synthese eines neuen Phosphanyl-alkylcyclopentadienylliganden. Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Liganden sind über drei verschiedene Syntheserouten zugänglich. Die erste Syntheseroute beinhaltet die nukleophile Substitution mit einem Cyclopentadienyl-Anion.¹⁰⁸



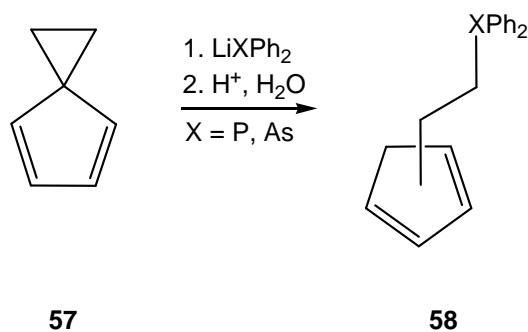
Als Beispiel sei hier die Reaktion eines Cyclopentadienylanions mit 1-Chlor-2-(diphenylphosphanyl)ethan gezeigt.³³ Über diese Synthese lassen sich Liganden mit verschieden langen Alkylresten darstellen (Kap. 1).

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung der Liganden ist die nukleophile Addition an Fulvene.¹⁰⁹

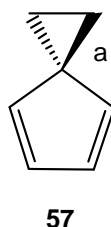


Kettenbach gelang es Fulvene, dargestellt über die Kondensation von Cyclopentadien mit Aceton oder Aldehyden, mit Lithiumdiphenylphosphid in guten Ausbeuten zu (Diphenylphosphinomethyl)cyclopentadienen **56** umzusetzen.¹¹⁰ Der substituierte Ligand ergab nach Umsetzung mit $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ einen Bis[(diarylphosphinomethyl)cyclopentadienyl]zirconiumdichlorid-Komplex.

Die erfolgreichste Methode zur Darstellung Ethylen-verbrückter Liganden ist die Ringöffnung spiro-annelierter Verbindungen. Die ersten Erfolge erzielte Kauffmann durch die Umsetzung von **57** Lithiumdiphenylphosphid oder Lithiumdiphenylarsenid:¹¹¹



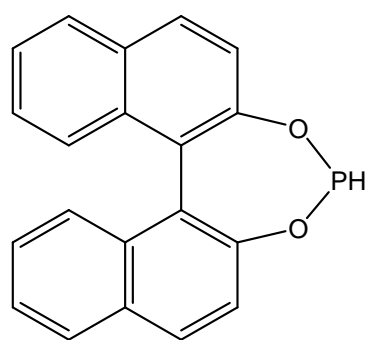
Der nukleophile Angriff findet bevorzugt am Cyclopropylring statt. Die Wechselwirkungen zwischen den Bindungsoberflächen einer Cyclopropylgruppe und den π -Orbitalen einer konjugierten C=C-Doppelbindung führt zu einer Anhebung des höchsten besetzten Molekülorbitals eines solchen Systems. Die elektronische Wechselwirkung des Dreiringes mit dem π -System des Cyclopentadiens führt zu einer Verteilung der negativen Partialladung auf den Fünfring und eine Verteilung der positiven Partialladung auf den Dreiring. Diese Ladungsverteilung wurde aufgrund Tieffeld-verschobener NMR-Signale der Cyclopropylprotonen in Gegensatz zu Signalen nicht konjugierter Cyclopropylprotonen angenommen.¹¹² Zusätzlich steigert die Ringspannung des Cyclopropans die Reaktivität.¹¹³ Der Cyclopropylring steht hinsichtlich seiner Reaktivität und seiner ähnlichen Bindungsverhältnisse der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sehr nahe und kann als „funktionelle Kohlenstoffgruppe“ beschrieben werden.¹¹⁴



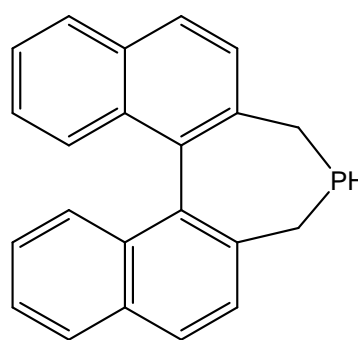
Die Öffnung der Bindung a in **57** ist zusätzlich thermodynamisch begünstigt, da ein aromatisches Cyclopentadienylanion gebildet wird. Nach Hydrolyse des Cyclopentadienylanions bilden sich aufgrund der unterschiedlichen Stellungen der Doppel-

bindungen im Cyclopentadienyling Isomere. In Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass sich bevorzugt nur ein Isomer als Produkt bildet. Zahlreiche Cyclopentadienylliganden konnten über die Öffnung der Spiroverbindung mit unterschiedlich substituierten Phosphanen erhalten werden.^{115a-c}

Die Ringöffnung spiro-annelierter Verbindungen sollte zur Synthese neuer chiraler Cyclopentadienylliganden herangezogen werden. Versuche zur Synthese chiraler Cyclopentadienylliganden über ein Binaphthyl-substituiertes Phosphan gelangen jedoch nicht.⁹⁷



59

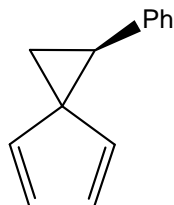


60

Die Verbindung **59** konnte zwar synthetisiert, jedoch nicht deprotoniert werden. Die Umsetzung verlief stattdessen unter Spaltung der Phosphor-Sauerstoff-Bindung zum 1,1'-Binaphthalen-2,2'-diol. Das Phosphan **60** konnte ebenfalls nicht synthetisiert und in der nukleophilen Ringöffnung eingesetzt werden. Die Reduktion des 1,1'-Binaphthyl-2,2'-methylenephosphochlorids der Verbindung **60** spaltete den Binaphthyl-substituenten in benzylicher Position ab. Die Verbindungen **59** und **60** sollten, nach einer gelungenen Synthese, deprotoniert und die spiro-annelierte Verbindung **57** nukleophil geöffnet werden. Die resultierenden Cyclopentadienylethylphosphanyl-liganden wären aufgrund der Atropisometrie der Binaphthylsubstituenten chiral und damit von Interesse als Ligand für die asymmetrische Katalyse.

Die Synthese Binaphthyl-substituierter Cyclopentadienylliganden scheiterte. Somit wurde die Substitution der Alkylseitenkette zur Einführung einer chiralen Information herangezogen. Auch eine Substitution der Alkylseitenkette in Cyclopentadienylethylphosphanyl-liganden führte nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Über die

nukleophile Ringöffnung von 1-Phenylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**61**) mit Di-*t*-butylphosphid sollte ein Ligand mit einem Phenylsubstituenten in der Alkylseitenkette dargestellt werden.



61

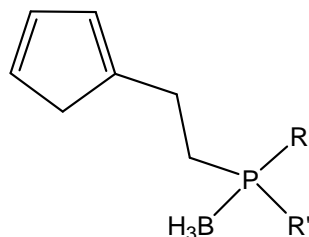
Die Ringöffnung von (*R*)-1-Phenylspiro[2.4]hepta-4,6-dien (**61**) ist mit Diphenylphosphid, Dicyclohexylphosphid und Di-*o*-tolylphosphid beschrieben.¹¹⁶ Die Synthese der Verbindung **61** gelang über die Reaktion von (*S*)-1-Phenylethan-1,2-dimethylsulfonsäureester mit dem Cyclopentadienyl-Anion. Die Ringöffnung von **61** konnte unter vollständiger Regioselektivität am substituierten Kohlenstoffatom des Cyclopropylrings beobachtet werden. Zudem führte die Ringöffnung zu einer Inversion der Konfiguration des stereogenen Zentrums. Die Ringöffnung mit Di-*t*-butylphosphid gelang trotz zahlreicher Versuche nicht. Der sterische Anspruch der *t*-Butylgruppen könnte die nukleophile Addition an das substituierte Kohlenstoffatom des Cyclopropylrings verhindern.

Die Synthese eines neuen chiralen Cyclopentadienylethylphosphanyl-Liganden ließ sich jedoch über die nukleophile Ringöffnung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) mit *P*-chiralen Verbindungen erreichen. *P*-chirale Verbindungen sind vor allem als Reagenzien in der Synthese chiraler Phosphanliganden von großer Bedeutung.¹¹⁷ Trotz schon beeindruckender Fortschritte im Bereich der asymmetrischen Katalyse während der letzten zehn Jahre hält die Nachfrage nach neuen *P*-chiralen Liganden an.¹¹⁸

Zur Synthese der Cyclopentadienylliganden wurden Phenyl-*t*-butylphosphan und Cyclohexyl-*t*-butylphosphan synthetisiert und anschließend mit Boran geschützt.^{119,120} Die Adduktbildung mit BH₃ ermöglicht die Aufarbeitung und Reinigung der Verbindungen ohne schützende Argonatmosphäre.¹²¹ Die Elektronenmangelverbindung BH₃ bindet das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms und verhindert eine Oxidation des Phosphans durch Luftsauerstoff. Nach Deprotonierung

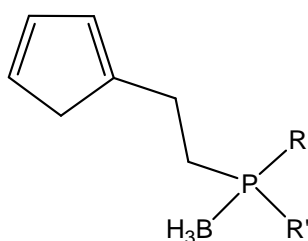
des Phosphans wurde Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) zugegeben und die Lösung 4-6 h bei 65 °C gerührt. Die vollständige Umsetzung von **57** ging meist mit einer Entfärbung der Lösung einher. Nach wässriger Aufarbeitung konnten die entsprechenden Cyclopentadienylliganden (Tabelle **10**) erhalten werden.

Tabelle 10: *P*-chirale Cyclopentadienylethylliganden.

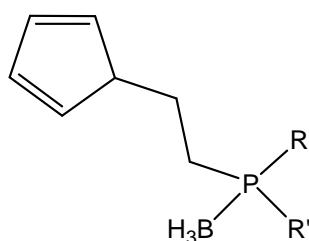


| Eintrag | R | R' | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|-----------------|-----------------|-----------|--------------|
| 1 | <i>t</i> -Butyl | <i>t</i> -Butyl | 62 | 84 |
| 2 | <i>t</i> -Butyl | Ph | 63 | 43 |
| 3 | <i>t</i> -Butyl | Cyclohexyl | 64 | 51 |

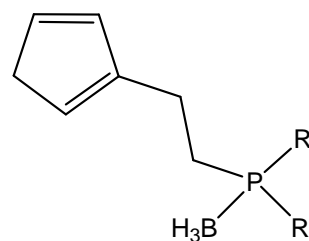
Die Verbindungen **62-64** wurden spektroskopisch charakterisiert. Die ³¹C- und ¹H-NMR-Daten wurden nur für das Hauptisomer **65a** aufgeführt. Die ³¹C- und ¹H-NMR-Spektren zeigten auch die Signale des Isomers **65c**, mit veränderter Konfiguration der Doppelbindung im Cyclopentadienylring und Intensitäten unter 10 %. Die Verbindung **65b** konnte nicht beobachtet werden.



65a



65b



65c

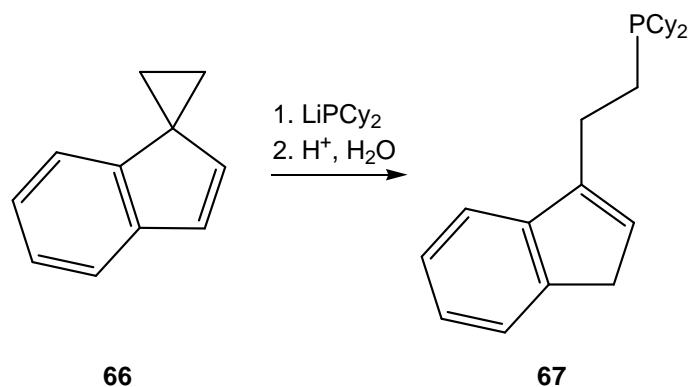
Es war nicht möglich die Isomere **65a** und **65c** säulenchromatographisch zu trennen. Das Hauptisomer **65a** und die damit verbundene Stellung der Doppelbindungen im

Cyclopentadienylring konnte eindeutig über die 2D-NMR-Spektren (HMQC, HMBC) identifiziert und über die vicinale Kopplung der Methylenprotonen im Cyclopentadienylring zu nur einem olefinischen Proton des Cyclopentadienylrings bewiesen werden. Die ^{31}P -NMR Signale der Verbindungen liegen im Bereich von $\delta = 32 - 45$ ppm. Die Signale sind im Gegensatz zu den Verbindungen ohne BH_3 -Schützung wie erwartet Tieffeld-verschoben. Die BH_3 -Phosphor-Kopplung zu einem Quartett kann bei **62** sehr gut beobachtet werden. **63** und **64** zeigen nur ein breites Dublett. Die Kopplungskonstanten liegen wie erwartet in einem Bereich von $^1J_{\text{B,P}} = 59 - 71$ Hz.¹²² Die chemischen Verschiebungen sowie die Verbreiterung der Signale und deren Signalmultiplizitäten stehen in Einklang mit den Daten beschriebener Phosphor-Bor-Verbindungen. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten einer Bindung zwischen ^{31}P - und einem ^{11}B -Kern liegen im Bereich von $^1J_{\text{B,P}} = 10 - 180$ Hz. Die Signale sind aufgrund des Quadrupolmoments der ^{11}B -Kerne breit, da die Ladungsverteilung im Kern nicht kugelsymmetrisch ist.¹²³

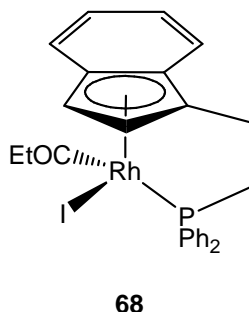
Die C-H-Valenzschwingungen der Verbindungen **62**, **63** und **64** lassen sich bei $\tilde{\nu} = 2951$ und 2868 cm^{-1} beobachten. Die Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppen zeigen eine erwartete Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1475$ cm^{-1} . Die charakteristische Schwingungsbande der *t*-Butylgruppe zeigt sich bei allen drei Verbindungen bei $\tilde{\nu} = 1368$ cm^{-1} und die Bande der CH-Schwingungen des Cyclopentadienylrings im erwarteten Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 790$ und 840 cm^{-1} . **63** zeigt bei $\tilde{\nu} = 1435$ cm^{-1} die charakteristische Bande der Phosphor-Phenyl-Schwingung. Die Massenspektren der Liganden zeigen anhand ihres Fragmentierungsmusters das Molekül-Ion und die Abspaltung des Borans mit anschließender Abspaltung der Substituenten des Phosphans.

3.2.2. Indenylliganden

Die nukleophile Ringöffnung von [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) gelang *Tani* 1997 mit Lithiumdicyclohexylphosphid zum ethylenverbrückten Indenylliganden **67**.⁴⁵



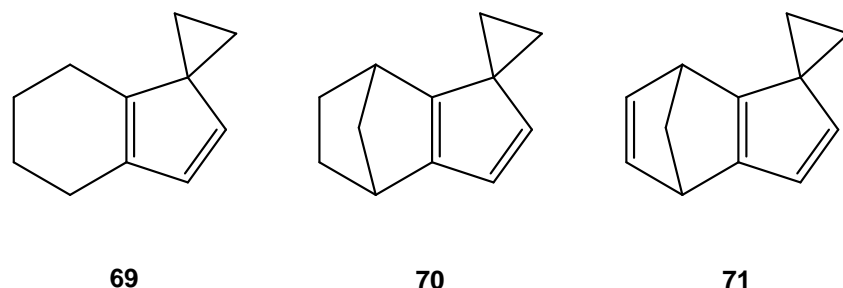
Die Komplexierung eines Alkylphosphanylindenylliganden generiert nach der Komplexierung an das Metall planare Chiralität. *Tani* gelang es durch planare Chiralität, eingeführt über einen Indenylliganden, die stereospezifische Addition an Carbonylrhodium(III)komplexe zu steuern.^{124,125} Carbonyl $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-(diphenylphosphanyl)ethyl}]\text{indenyl}\}$ rhodium(I) wurde mit Ethyliodid zum Hauptdiastereomer **68** umgesetzt. Die oxidative Addition des Ethyliodids verlief diastereoselektiv mit 92 % *de*. Die planare Chiralität des Indenylliganden beeinflusst die Stereoselektivität einer oxidativen Addition und somit die Metall-zentrierte Chiralität am Rhodiumatom.



Der starke Einfluss des Indenylliganden auf die Diastereoselektivität Seitenarmverbrückter Rhodiumkomplexe sollte auf die Chemie der Cyclopentadienylalkylphosphanylcobalt-Komplexe übertragbar sein.

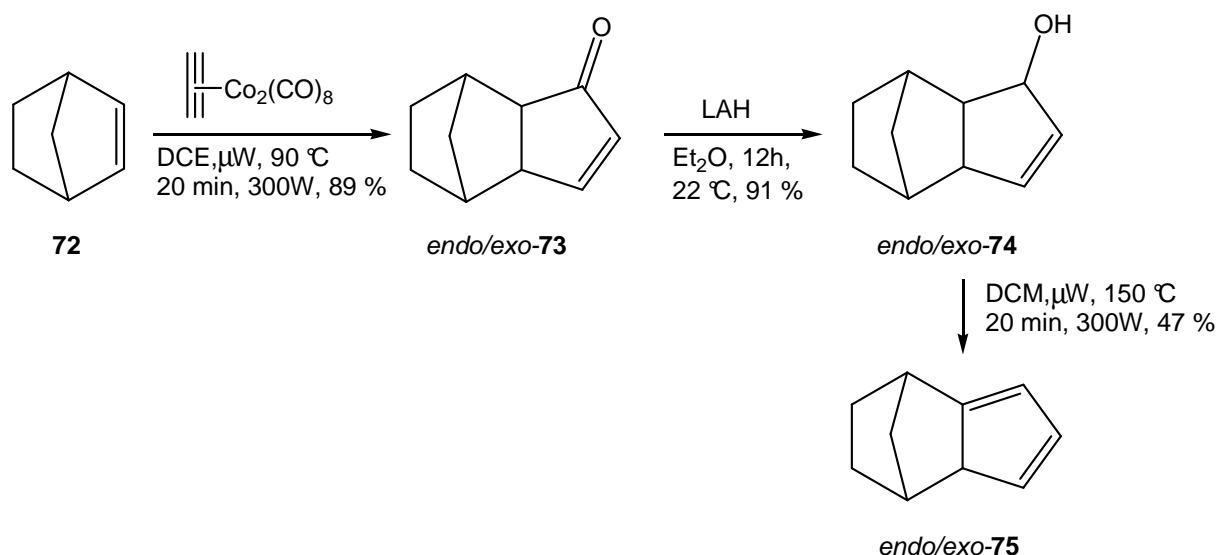
Die nukleophile Ringöffnung von [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) mit Di-*t*-butylphosphid zu dem neuen Indenylliganden Di-*t*-butyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)-ethyl]-phosphan gelang *Hussain* 2006.¹²⁶ Der Ligand Di-*t*-butyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)-ethyl]-phosphan konnte trotz zahlreicher Versuche leider nicht erfolgreich zu einem chiralen Indenylalkylphosphanylcobalt-Komplex umgesetzt werden (s. Kap. 3.3). Die Komplexierung des Liganden gelang jedoch mit NiCl₂ zu Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-(di-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl}]\text{indenyl}\}$ nickel.²²

Eine weitere Möglichkeit zur Einführung planarer Chiralität zu chiralen Cyclopentadienylliganden wäre die Synthese der spiro-annelierten Verbindungen **69**, **70** und **71**.



Über eine Mikrowellen-unterstützte intermolekulare Pausen-Khand-Reaktion wurde aus zuvor dargestelltem Ethin-Dicobaltoctacarbonyl-Komplex und Cyclohexen Bicyclo[4.3.0]non-3-en-2-on als mögliche Vorstufe für **69** synthetisiert.¹²⁷ Die Ausbeuten lagen jedoch unter 10 % und verwehrten daher den Zugang zu **69**.¹²⁸ Die Literatursausbeute in einer vergleichbaren Reaktion mit Phenylethin-Dicobaltoctacarbonyl-Komplex und Cyclohexen liegt bei 20 %.²⁰

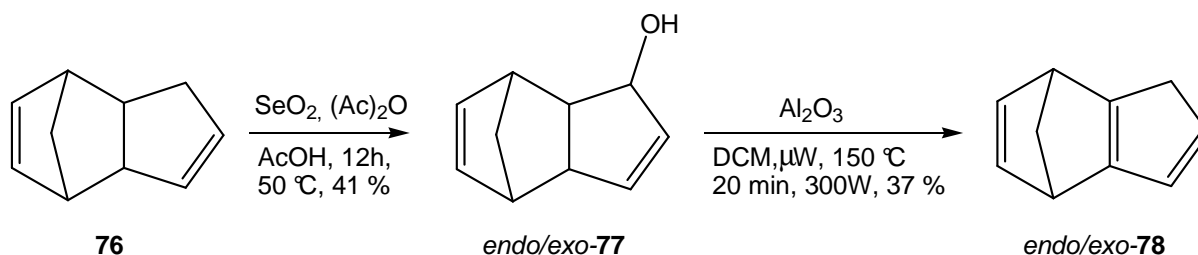
Der Wechsel des Olefins von Cyclohexen zu Norbornen (**72**) erlaubte die erfolgreichen Synthese von Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4-en-3-on (**73**). Die Darstellung erfolgte ebenfalls unter Mikrowellenbestrahlung in Ausbeuten von 89 %.¹²⁹



Die Carbonylgruppe wurde anschließend mit LAH zum Tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]deca-4-en-3-ol (**74**) reduziert. Die Eliminierung der Hydroxygruppe zu Isodicyclopentadien **75** gelang über die Umsetzung mit saurem Al₂O₃ allein nicht,¹³⁰ jedoch konnte die

Reaktion unter Mikrowellenbestrahlung mit saurem Al_2O_3 in DCM erfolgreich durchgeführt werden. Die anschließende Umsetzung zur spiro-annelierten Verbindung **70** gelang nicht. Isodicyclopentadien **75** polymerisierte bei Raumtemperatur sehr leicht und konnte selbst bei tiefen Temperaturen nicht zu einer spiro-annelierten Verbindung umgesetzt werden.

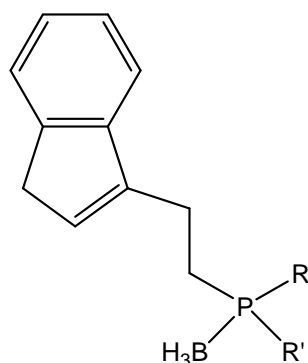
Ein weiterer Versuch zur Darstellung spiro-annelierter Verbindungen erfolgte über die Oxidation von Dicyclopentadien **76** mit Selendioxid zu Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-4,8-dien-3-ol (**77**).¹³¹



Eine anschließende Eliminierung der Hydroxygruppe mit saurem Al_2O_3 unter Mikrowellenbestrahlung gelang in mäßigen Ausbeuten zu Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-deca-2,5,8-trien (**78**). Auch Dehydroisodicyclopentadien **78** polymerisierte bei einer Temperatur von 40 °C. Verbindung **78** konnte bei Temperaturen bis zu 40 °C nicht zu einer spiro-annelierten Verbindung **71** umgesetzt werden.

Die erfolgreiche Ringöffnung von [4,5]Benzospiro-[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) mit Phosphenen führte zu *P*-chiralen Indenylliganden. Zur Synthese *P*-chiraler Indenylliganden wurden Phenyl-*t*-butylphosphan und Cyclohexyl-*t*-butylphosphan synthetisiert und zu neuen Alkylphosphanylindenylliganden umgesetzt. Die Adduktbildung mit BH_3 ermöglichte die Aufarbeitung und Reinigung der Verbindungen ohne schützende Argonatmosphäre. Nach Deprotonierung des Phosphans wurde [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) zugegeben und die Lösung 1-3 d bei 65°C gerührt. Die vollständige Umsetzung von **64** ging mit einem Wechsel der Farbe der Lösung von Gelb nach Rot einher. Nach wässriger Aufarbeitung konnten die entsprechenden Indenylliganden (Tabelle 11) erhalten werden.

Tabelle 11: Indenylliganden **79-81**.



| Eintrag | R' | R'' | Produkt | Ausbeute [%] |
|---------|-----------------|-----------------|-----------|--------------|
| 1 | <i>t</i> -Butyl | <i>t</i> -Butyl | 79 | 59 |
| 2 | <i>t</i> -Butyl | Ph | 80 | 32 |
| 3 | <i>t</i> -Butyl | Cyclohexyl | 81 | 24 |

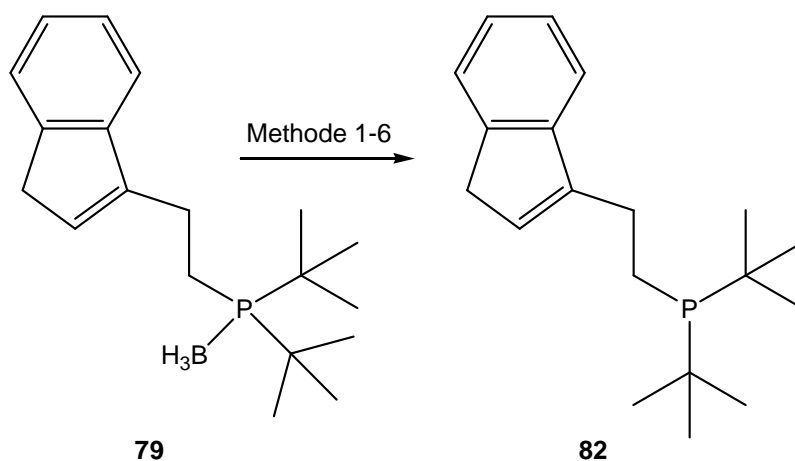
Die Verbindungen **79**, **80** und **81** und die damit verbundene Stellung der Doppelbindungen im Cyclopentadienring konnte eindeutig über 2D-NMR-Spektren (HMQC, HMBC) identifiziert und durch die vicinale Kopplung der Methylenprotonen im Cyclopentadienylring zu dem olefinischen Proton des Cyclopentadienylrings bewiesen werden. Ein Isomer mit veränderter Lage der Doppelbindungen im Cyclopentadienylring konnte nicht detektiert werden. Die ^{31}P -NMR Signale der Verbindungen liegen im Bereich von $\delta = 33 - 46$ ppm. Auch bei diesen Verbindungen sind die Signale im Gegensatz zu den Verbindungen ohne BH_3 -Schützung Tieffeldverschoben. Die Signale sind aufgrund des Quadrupolmoments der ^{11}B -Kerne ebenfalls sehr breit. Die BH_3 -Phosphor-Kopplung zu einem Quartett kann bei der Verbindung **79** sehr gut beobachtet werden. Die Verbindung **80** zeigt ein breites Dublett. Im Fall der Verbindung **81** konnte wegen einer starken Verbreiterung des Signals keine Kopplungskonstante ermittelt werden. Die Kopplungskonstanten der Verbindungen **79** und **80** liegen wie erwartet in einem Bereich von $^1J_{\text{B,P}} = 50 - 72$ Hz.¹⁷ Die IR-Spektren der Liganden **79**, **80** und **81** zeichnen sich durch zahlreiche Übereinstimmungen aus. Die C-H-Valenzschwingungen der Verbindungen lassen sich bei $\tilde{\nu} = 2928$ und 2870 cm^{-1} beobachten. Die Deformationsschwingung der CH_2 -Gruppen zeigen eine erwartete Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1462 \text{ cm}^{-1}$. Die charakteristische Schwingungsbande der *t*-Butylgruppe zeigt sich bei allen drei

Verbindungen bei $\tilde{\nu} = 1367 \text{ cm}^{-1}$. Die Bande der C-H-Schwingungen des Cyclopentadienylrings können im erwarteten Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 770$ und 816 cm^{-1} beobachtet werden. Der Ligand **80** zeigt bei $\tilde{\nu} = 1436 \text{ cm}^{-1}$ die charakteristische Bande der Phosphor-Phenyl-Schwingung. Die Massenspektren der Liganden zeigen vergleichbar zu den Cyclopentadienylliganden ebenfalls das Molekül-Ion und die Abspaltung des Borans mit anschließender Abspaltung der Substituenten des Phosphans.

Die Liganden **62-64** und **79** wurden zudem ohne Boran-Schützung *in situ* dargestellt und erfolgreich zur Komplexierung eingesetzt werden (s. Kap. 3.3 und 3.4). Die Handhabung der Phosphane und der Liganden ist jedoch weitaus einfacher, wenn eine Boran-Schützung vorliegt. Die Entschützung der Boran-Phosphanliganden wurde anhand zahlreicher Methoden und der Beispielverbindung **79** getestet (Tabelle **12**).

Die Entschützung des Phosphanliganden **79** mit Diethylamin (Eintrag 1 und 2, Tabelle **12**) gelang nicht.¹³² Es konnten im ^{31}P -NMR Spektrum keine Signale der Verbindung **82** und nur die Signale von **79** detektiert werden. Der Wechsel der Base zu DABCO resultierte in einer Entschützung von 50 % der Verbindung **82** (Eintrag 3).¹³³ Eine Erhöhung der Reaktionsdauer und auch der Reaktionstemperatur führte zu keiner Verbesserung zugunsten der entschützten Verbindung. Der Wechsel des Lösungsmittels von THF auf das weniger polare Lösungsmittel Toluol (Eintrag 4) zeigte eine Erhöhung des Anteils von **79**, jedoch kein zufrieden stellendes Ergebnis.¹³⁴ Die Erhöhung des Einsatzes an Base (Eintrag 5) führte zu einer vollständigen Entschützung des Phosphanliganden **82**. Es gelang jedoch nicht, die Base vollständig vom Produkt abzutrennen. Zur weiteren Komplexierung war es notwendig die Verunreinigung des Liganden durch Spuren der Base vollständig zu beseitigen. Auch nach wiederholter Aufarbeitung und zusätzlicher Säulenchromatographie waren Spuren der Base vorhanden. Der Einsatz von nur 1.5 Äquivalenten Base (Eintrag 6) führte schließlich in quantitativer Ausbeute zu einem guten Ergebnis.

Tabelle 12: Entschützung von **79**.

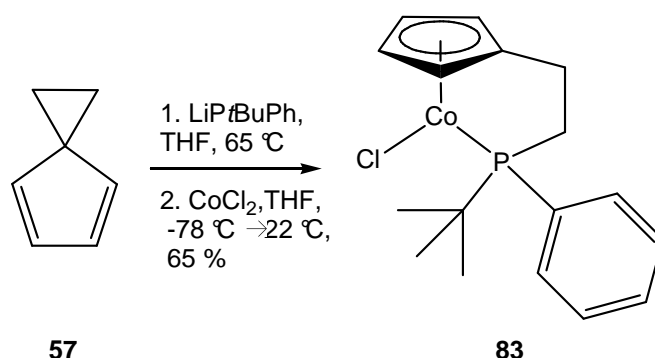


| Eintrag | Methode | Verhältnis ¹³⁵ 79 : 82 |
|---------|-------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 1 | 4 eq Et ₂ NH, THF, 12 h, 35 °C | 100 : 0 |
| 2 | Et ₂ NH, 12 h, 60 °C | 100 : 0 |
| 3 | 1 equiv. DABCO, THF, 12 h, 40 °C | 50 : 50 |
| 4 | 1 equiv. DABCO, Toluol, 12 h, 40 °C | 40 : 60 |
| 5 | 3 equiv. DABCO, Toluol, 12 h, 40 °C | 0 : 100 ¹³⁶ |
| 6 | 1.5 equiv. DABCO, Toluol, 12 h, 40 °C | 0 : 100 |

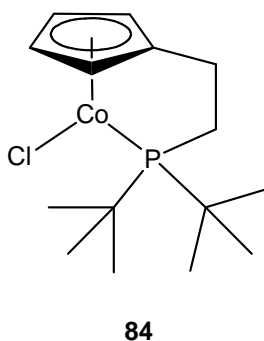
3.3. (Cyclopentadienylethylphosphanyl)cobalt-Komplexe

3.3.1. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-cobalt(II)}$ (**86**)

Die Synthese eines *P*-chiralen Komplexes gelang angelehnt an die des Komplexes **8**. Die Darstellung des paramagnetischen Komplexes **83** konnte erfolgreich durch die Ringöffnung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) durch *t*-Butylphenylphosphid und anschließender Komplexierung mit CoCl_2 durchgeführt werden.



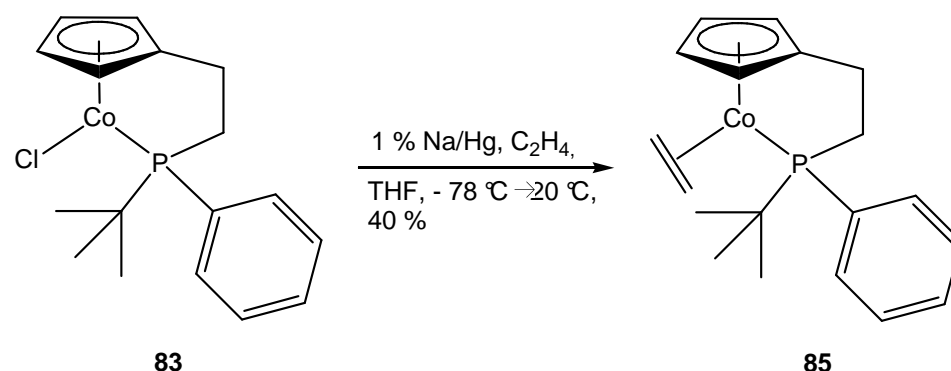
Das paramagnetische Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{t}\text{-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}\text{-cobalt(II)}$ (**83**) konnte unter Argon säulenchromatographisch gereinigt und aus einer Lösung aus MTBE / PE (40:60) in Form violetter Kristalle bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ in 65 % Ausbeute erhalten werden. Aufgrund des Paramagnetismus des Komplexes **83** war eine spektroskopische Charakterisierung über ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR nicht möglich. Die Konstitution des Komplexes konnte über IR-, MS-, HRMS- und CHN-Analysen belegt werden. Die IR-Daten lassen sich mit denen des Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}\textit{t}\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}\text{-cobalt(II)}$ (**84**) vergleichen.⁴⁶



Die C-H-Valenzschwingungen des Cyclopentadienylliganden sind bei $\tilde{\nu} = 3078$ und 806 cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische C-H-Banden

bei $\tilde{\nu} = 2940$ und 2863 cm^{-1} . Die Valenzschwingung im Bereich $\tilde{\nu} = 1365$ und 1023 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die Valenzschwingung der Phosphor-Phenyl-Schwingung ist im IR-Spektrum des Komplexes **83** bei $\tilde{\nu} = 1437 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Die MS-Daten zeigen deutlich das Molekül-Ion und die Abspaltung des Co-Cl Fragmentes vom Phosphanliganden. Der paramagnetische Komplex **83** zeigte in Bezug auf seine Löslichkeit und Stabilität gegenüber Luftsauerstoff und Wasser starke Ähnlichkeit zu Komplex **84**.

Anschließend wurde der Komplex **83** bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit Natriumamalgam reduziert und mit Ethen zu **85** komplexiert.



Die Reinigung des Ethen-Komplexes **85** gestaltete sich sehr schwierig, da er sich in halogenfreien Lösungsmitteln löst. Halogenhaltige Lösungsmittel wurden aufgrund der raschen Bildung des Chloro-Komplexes **83** vermieden. Geeignete Kristalle zur Kristallstrukturanalyse und spektroskopischen Analyse konnten nach längerem Lagern bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ in Hexan erhalten werden. Der braune Feststoff konnte in 40 % Ausbeute erhalten werden.

Die Kristallstruktur der Verbindung **85** (Abb. 5) zeigt Übereinstimmungen mit der Kristallstruktur des Ethen-Komplexes **8**.¹³⁷ D1 bezeichnet den geometrischen Schwerpunkt des Cp-Liganden und D2 ist die Mitte der Strecke C14-C15. Die Verdrillung der Ethylenbrücke ist, wie im Fall von Cobalt(I)komplex **8**, auch anhand der Diederwinkel des Kristalls der Verbindung **85** zu erkennen. Die Diederwinkel C1-C6-C7-P = $\pm 43.1^\circ$ (**8**: $\pm 36^\circ$) und C6-C7-P-Co = $\pm 41.8^\circ$ (**8**: $\pm 29.3^\circ$) zeigen sogar eine stärkere Verdrillung als in Komplex **8**. Dies zeigt sich ebenso in der kürzeren Bindung Co-P = 215.76(9) (**8**: 220.0(1)) pm. Der Bindungswinkel C7-P-Co = 103.08(10) (**8**: $\pm 102.2(1)^\circ$) ist größer, als im vergleichbaren Komplex **8**, jedoch ist der Bindungswinkel C6-C7-P = 105.43(19) $^\circ$ (**8**: $\pm 110.9(2)^\circ$) der Alkylbrücke kleiner. Die Bindungslängen vom Cobaltatom zu den Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatomen

liegt zwischen $\text{Co-C1} = 205.2(3)$ (**8**: $205.7(3)$) pm und $\text{Co-C4} = 209.1(3)$ (**8**: $209.5(3)$) pm.

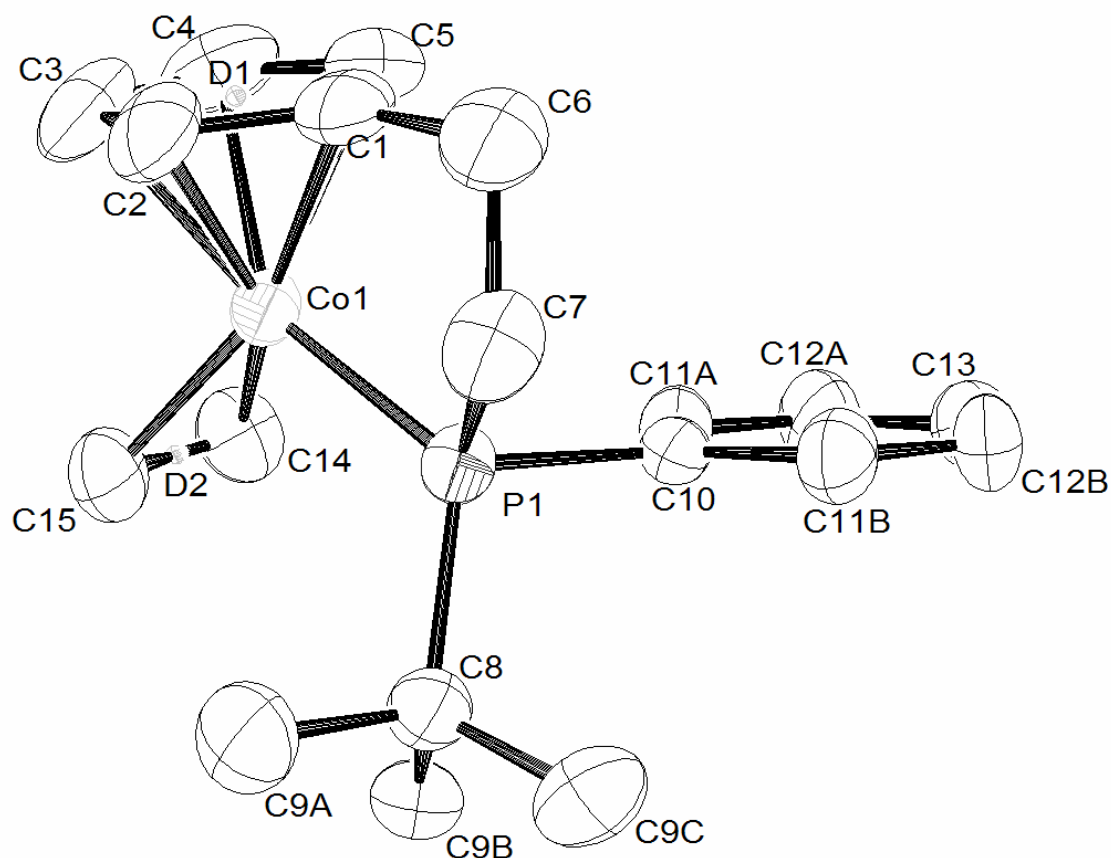


Abbildung 4: Struktur von **85** im Kristall.

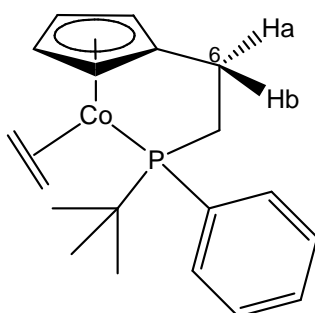
Die im Vergleich kürzeste Bindung Co-C1 weist auf eine Neigung von C1 aus der Ebene des Cyclopentadienylliganden zum Cobaltatom hin. Die Abweichung kann durch den chelatisierenden Seitenarm erklärt werden. Die Bindungslängen der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen im Cyclopentadienylring weisen eine Alternanz auf. Die Bindungen $\text{C1-C2} = 142.5(3)$ (**8**: $141.8(4)$) pm und $\text{C1-C5} = 142.3(4)$ (**8**: $142.5(4)$) pm sind die längsten Bindungen im Cyclopentadienylring. Alternierend folgen die kürzesten Bindungen C2-C3 und C4-C5 mit jeweils $140.0(4)$ (**8**: $140.3(5)$) pm. Mit der Bindung $\text{C3-C4} = 141.4(4)$ (**8**: $140.1(5)$) pm folgt wieder eine vergleichsweise längere Bindung im Cyclopentadienylring. Die η^2 -Ethen-Metall-Bindung liegt mit ihrer Länge von $\text{C14-C15} = 140.1(4)$ (**8**: $139.6(5)$) pm im Bereich zwischen den Werten einer Einfach- (154 pm) und einer Doppelbindung (134 pm).

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes **85**.

| Diederwinkel (°) | | Bindungslängen (pm) | |
|------------------|---------|---------------------|----------|
| C1-C6-C7-P | ± 43.1 | Co-P | 257.6(9) |
| C6-C7-P-Co | ± 41.8 | Co-C1 | 205.2(3) |
| H6a-C6-C7-P | ± 163.7 | Co-C2 | 208.3(3) |
| H6b-C6-C7-P | ± 77.6 | Co-C3 | 207.4(3) |
| | | Co-C4 | 209.1(3) |
| | | Co-C5 | 208.8(3) |
| | | Co-C14 | 200.8(3) |
| | | Co-C15 | 200.8(3) |
| | | Co-D1 | 169.5 |
| | | Co-D2 | 188.2 |
| | | P-C7 | 185.6(3) |
| | | P-C8 | 187.7(3) |
| | | P-C10 | 184.4(2) |
| | | C1-C6 | 150.8(4) |
| | | C1-C2 | 142.5(3) |
| | | C1-C5 | 142.3(4) |
| | | C2-C3 | 140.0(4) |
| | | C3-C4 | 141.4(4) |
| | | C4-C5 | 140.0(4) |
| | | C6-C7 | 152.7(4) |
| | | C8-C9A | 153.8(3) |
| | | C8-C9B | 154.1(4) |
| | | C8-C9C | 152.9(3) |
| | | C14-C15 | 140.1(4) |

Der Abstand D2-Co = 188.2 (**8**: 188.2) pm entspricht dem gleichen Wert, wie im Fall des Komplexes **8**. Die geringere Basizität des Phosphans in Gegensatz zum Di-*t*-butylphosphan besitzt keinen Einfluss auf die Länge der Bindung des Ethenliganden zum Metall, wie es zu erwarten wäre.¹³⁸ Im Vergleich zu Komplex **8** ist der Abstand

des Schwerpunktes des Cp-Liganden und dem Cobaltatom mit $\text{Co-D1} = 169.5 \text{ pm}$ (**8**: 170.0) vergleichsweise geringer.



85

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **85** zeigt eine Aufspaltung der Signale an C-6. Die Protonen 6-Ha und 6-Hb sind diastereotop, damit chemisch nicht äquivalent und besitzen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Das Proton 6-Hb steht in einem Winkel von 163.7° zur C7-Phosphor-Bindung (s. Tab. **13** und Abb. **4**).

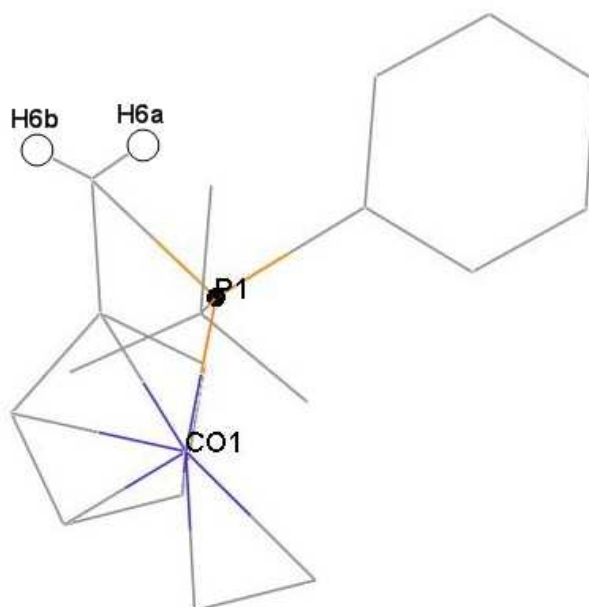


Abbildung 5: Darstellung des Komplexes **85** entlang der C-6/C-7-Achse.

Die Kopplungskonstante der 6-Hb-Phosphor-Kopplung ist somit größer als die Kopplung des Protons 6-Ha in einem Winkel von 77.6° . Die Signale der beiden Protonen lassen sich nicht eindeutig zu einer Signalmultiplizität zuordnen, jedoch lassen sich die Protonen-Phosphor-Kopplungen ($^3J_{\text{P,H}}$) im Gesamtsignal erkennen. Das Signal des Protons 6-Hb zeigt deutlich größere Kopplungskonstanten und lässt

sich somit zuordnen. Die Signale des Ethenliganden konnten durch ein HMQC Experiment eindeutig den Signalen bei $\delta = 2.44$ und 2.73 ppm zugeordnet werden. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkylseitenarm bei $\delta = 3.81$ und 5.05 ppm und in die Signale der beiden Protonen abgewandt vom Seitenarm bei $\delta = 3.54$ und 5.55 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes **85** lässt sich die Tieffeld-Verschiebung der Signale im Gegensatz zu dem Liganden einhergehend mit einer Koordination an ein Übergangsmetall sehr gut beobachten.¹³⁹ Im Gegensatz zum freien Liganden tritt eine Entschirmung des Phosphoratoms durch die Koordination auf. Der Ligand *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 46.6$ ppm auf. Nach der Komplexbildung und anschließender Reduktion zu Komplex **85** verschiebt sich das ^{31}P -NMR-Signal auf $\delta = 79.9$ ppm. Die Signale der Chelat-Cobaltkomplexe sind aufgrund des Quadrupolmoments des ^{59}Co -Kernes und einer vorhandenen Co-P-Bindung stark verbreitert.¹⁴⁰

Der Ethenligand des $\{\eta^5:\eta^1[2-(t\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-cobalt(I)}$ (**85**) wird in seiner Rotation um die η^2 -Ethen-Metall-Achse gehindert. Diese gehinderte Rotation lässt sich durch dynamische NMR-Messungen nachweisen. Die temperaturabhängige Konformationsumwandlung eines Moleküls kann somit detektiert werden. Dieses Koaleszenzphänomen wurde bereits früher auch an anderen η^2 -Ethen-Komplexen untersucht.¹⁴¹

Die Signale des Ethenliganden im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **85** verbreitern sich bis zu einer Koaleszenztemperatur von $T_c = 350$ K und bilden bei weiterer Temperaturerhöhung ein Singulett Signal. Diese Änderung des Resonanzsignals lässt sich anhand einer stufenweisen Anhebung der Temperatur in den ^1H -NMR-Spektren deutlich erkennen. Der Ethenligand ist ab einer Koaleszenztemperatur $T_c = 350$ K nicht weiter in seiner Rotation um die η^2 -Ethen-Metall-Achse gehindert und kann um diese rotieren.

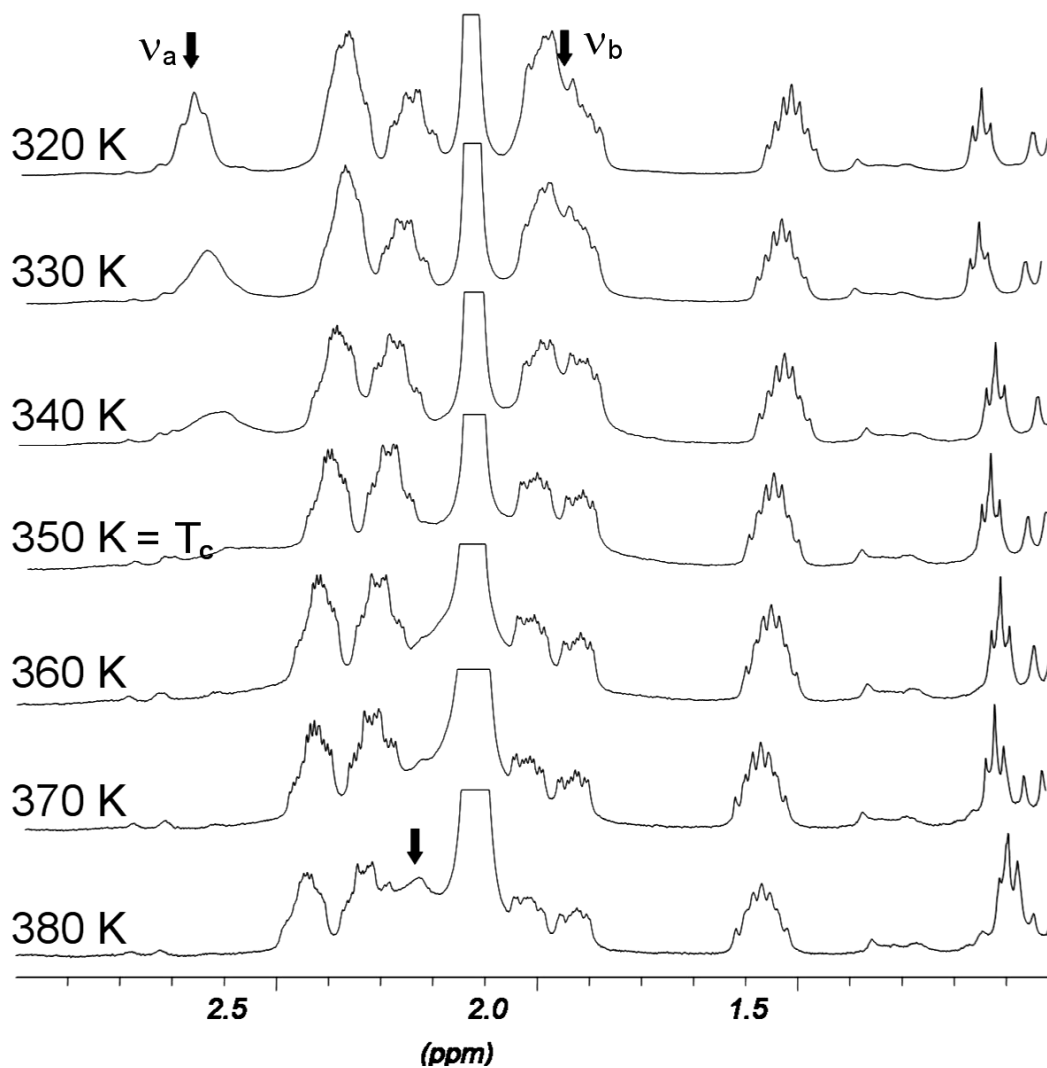


Abbildung 6: Koaleszenzphänomen im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz) des Komplexes **85**.

In Abbildung 5 ist deutlich zu erkennen, dass bei einer schrittweisen Erhöhung der Temperatur im ¹H-NMR-Spektrum die Rotationsbarriere bei $T_c = 350$ K überschritten ist, und der Ethenligand frei rotieren kann. Das Singulett ist neben dem starken Signal des unvollständig deuterierten Toluols bei $\delta = 2.22$ ppm zu erkennen. Anhand der Koaleszenztemperatur ist es nun auch möglich die Aktivierungsenergie der Rotation ΔG^\ddagger abzuschätzen.⁵ Bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c = 350$ K ergibt sich mit Hilfe der Eyring-Gleichung aus der Formel:

$$\Delta G^\ddagger = 19.13 \cdot T_c [9.97 + \log T_c - \log |\nu_A - \nu_B|] [\text{Jmol}^{-1}]$$

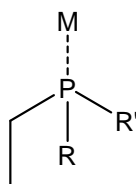
die Aktivierungsenergie für den Cobaltkomplex **85** von $\Delta G^\ddagger = 68.7 \text{ kJmol}^{-1}$.

Kettenbach untersuchte dieses Phänomen anhand des Komplexes **8** und konnte eine Koaleszenztemperatur von $T_c = 326 \text{ K}$ und einer Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 62 \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmen.

1977 veröffentlichte *Tolman* eine Arbeit, in der er die elektronischen und sterischen Effekte der Phosphanliganden zusammenfasste.¹⁶ Er führte den „Tolman's Kegelwinkel“ (ligand cone angle) ein. Der Kegelwinkel θ wird definiert durch den Öffnungswinkel eines Kegels, welcher sich aus einem Metallatom an seiner Spitze und den van-der-Waals-Grenzen der Substituenten zusammensetzt. Der Kegelwinkel ist somit ein Maß für den sterischen Anspruch eines Liganden am Metallzentrum. Zur quantitativen Beschreibung der elektronischen Effekte der Phosphanliganden führte er den Parameter χ ein. Der Parameter χ ist definiert als Unterschied der IR-Frequenzen von CO-Streckschwingungen in $\text{NiL}(\text{CO})_3$ -Komplexen. Als Referenzwert diente die Streckschwingung des Komplexes $\text{Ni}(\text{P}(t\text{-Bu})_3)(\text{CO})_3$. Elektronenziehende Substituenten verschieben die Wellenzahl der CO-Streckschwingung zu höheren Wellenzahlen. Anhand der elektronischen und sterischen Parameter für Phosphanliganden konnten die Werte der Tabelle **14** berechnet werden. Zur Beschreibung der Cyclopentadienylphosphanliganden in Übergangsmetallkomplexen (M) wurden die Werte θ und χ anhand der Beispielverbindung Ethylphosphan **86** berechnet.

Die Phosphane in Tabelle **14** zeigen einen zunehmenden Kegelwinkel von Eintrag 1 zu 5. Mit zunehmenden Kegelwinkel werden die Substituenten sterisch anspruchsvoller und dies führt zu Erhöhung der Basizität des Elektronenpaares, Zunahme der P-M-Bindungslänge, Abnahme der Kopplungskonstante $^1J_{\text{M,P}}$ und eine Tieffeld-Verschiebung der ^{31}P -NMR Signale. Der elektronische Parameter χ nimmt von Eintrag 1 zu Eintrag 5 ab. Die Abnahme des Wertes χ bedeutet einen zunehmend elektronenschiebenden Effekt der Liganden.

Tabelle 14: Vergleich der Phosphane **86** anhand ihrer elektronischen und sterischen Eigenschaften.



86

| Eintrag | R | R' | θ [°] | χ |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 1 | Ph | Ph | 140 | 10.4 |
| 2 | Ph | Cy | 149 | 6.2 |
| 3 | Ph | <i>t</i> -Bu | 153 | 6.1 |
| 4 | <i>t</i> -Bu | Cy | 161 | 1.9 |
| 5 | <i>t</i> -Bu | <i>t</i> -Bu | 165 | 1.8 |

Die Beobachtungen von *Tolman* aus Tabelle **14** können zur Diskussion der Ergebnisse von **85** und einem Vergleich der Komplexe **8** und **85** herangezogen werden.

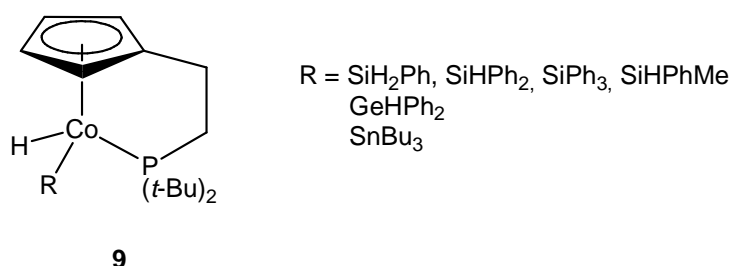
Tabelle 15: Vergleich der Komplexe **8** und **85**.

| Eintrag | | 85 | 8 |
|---------|-------------------------------------------|--------------|--------------|
| 1 | R | Ph | <i>t</i> -Bu |
| 2 | R' | <i>t</i> -Bu | <i>t</i> -Bu |
| 3 | θ [°] ¹⁴² | 153 | 165 |
| 4 | χ ⁸ | 6.1 | 1.8 |
| 5 | ΔG^\ddagger [Jmol ⁻¹] | 68.7 | 62 |
| 6 | ³¹ P-NMR δ [ppm] | 79.9 | 96.4 |
| 7 | Co-P-Bindung [pm] | 215.76(9) | 220.0(1) |
| 8 | Ethen-M-Bindung [pm] | 140.1(4) | 139.6(5) |

Der Phosphanligand des Komplexes **85** ist ein vergleichsweise schlechterer Elektronendonator als der Ligand des Komplexes **8**. Der Ligand wird zu einem π -Akzeptor, die Elektronendichte der überlappenden Atomorbitale zwischen Metall und Ethenligand ist geringer. Der Abstand der Ethen-Metall-Bindung von **85** ist aufgrund der geringeren Elektronendichte der Atomorbitale länger im Vergleich zu Komplex **8** (Eintrag 8, Tabelle 15). Die Erhöhung des Kegelwinkels θ führt zu einer Verlängerung der Phosphor-Metall-Bindung (Eintrag 7) und einer Tieffeld-Verschiebung der ^{31}P -NMR Signale (Eintrag 6). Diese Ergebnisse können auch anhand der Beobachtungen von *Tolman* in Tabelle 14 belegt werden. Die höhere Aktivierungsenergie der freien Drehung des Ethenliganden für den Cobaltkomplex **85** im Vergleich zu **8** kann damit nicht erklärt werden. Die Erhöhung der Rückbindung zum Liganden und die verminderte sterische Hinderung in **85** spricht gegen eine Erhöhung der Aktivierungsenergie zu Komplex **8**.

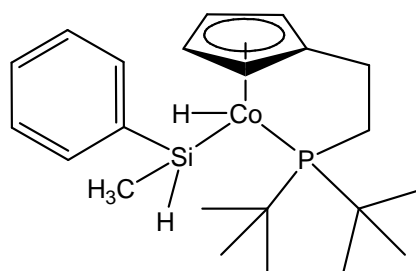
3.3.2. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ - (hydrido)-(methylphenylsilyl)-cobalt(III) (**78**)

Die oxidative Addition eines Silans, Germans und auch Stannans an den Cyclopentadienylcobalt-Komplex **8** und die daraus folgende Bildung Co-chiraler Komplexe **9** wurde 2003 von *Yong* beschrieben.⁵²



Die oxidative Addition von Hydrosilanen zu einem Hydrido-Silyl-Intermediat wurde als Schlüsselschritt im Katalysezyklus der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung in Kapitel 3.1 diskutiert.

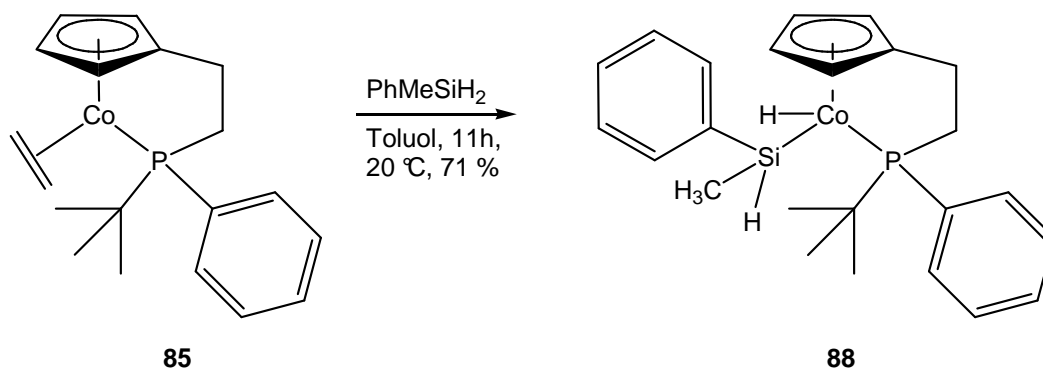
Die Synthese der Verbindung **87** durch die oxidativen Addition des prochiralen Methylphenylsilans an Komplex **8** zeigte ein Diastereomerenverhältnis von 16 : 10, bestimmt anhand der Co-*H*-Signale im ^1H -NMR-Spektrum.



87

Die Diastereopie der *t*-Butylgruppen aufgrund Metall-zentrierten Chiralität am Cobaltatom ließ sich bei 240 K im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum anhand zweier verschiedener Signale der Methylgruppen belegen. Eine Temperaturerhöhung auf 340 K zeigte den Verlust der Diastereotopie und eine Racemisierung der Metall-zentrierten Chiralität. Anhand dieses Koaleszenzphänomens konnte eine freie Enthalpie von $\Delta G^\ddagger = 62.4$ kJ/mol berechnet werden. Die Konfigurationsumkehr des Komplexes am Cobaltatom wurde über die Dekomplexierung des Phosphorseitenarms erklärt. Der Phosphorseitenarm dissoziiert bei höherer Temperatur, und der Komplex verliert die quasi-tetraedrische Koordination am Cobaltatom. Der Hydrido-Silyl-Komplex kann unter Verlust der intramolekularen Koordination racemisieren. Nach einer Rekomplexierung des Seitenarms regeneriert die quasi-tetraedrische Struktur, stabilisiert durch den Chelat-Effekt des Seitenarms. Eine Konfigurationsumkehr über die reduktive Eliminierung und erneute Addition des Hydrosilans konnte in einem Kreuzexperiment durch die Zugabe eines anderen Hydrosilans ausgeschlossen werden.

Der Komplex **88** konnte durch Umsetzung von prochiralem Methylphenylsilan mit **85** in 71 % Ausbeute erhalten werden. Der Komplex **75** zeigte ein Diastereomerenverhältnis von 1 : 0.95 : 0.56 : 0.48, bestimmt anhand einer Dekonvolutions-Berechnung der Co-*H*-Signale im ¹H-NMR-Spektrum.



88 konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Anhand von DEPT-, HMQC-, H,H-COSY- und NOE-NMR-Experimenten konnten alle Signale der Verbindung **88** zugeordnet werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes **88** zeigte bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 93.7$ und 95.5 ppm zwei breite Signale, die den zwei überwiegenden Diastereomeren zugeordnet werden konnten. Experimente über ^1H -gekoppelte ^{31}P -NMR-Experimente zeigte keine weitere Aufspaltung der Signale.

Tabelle 16: Vergleich der IR- und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **8**, **87**, **85** und **88**.

| Komplex | ^{31}P -NMR δ [ppm] | IR (Co-H) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] | IR (Si-H) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] |
|-----------|----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 8 | 96.4 | | |
| 87 | 117.9, 118.1 | 2052 | 1931, 816 |
| 85 | 79.9 | | |
| 88 | 93.7, 95.5 | 2043 | 1946, 816 |

Die Tieffeld-Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe **87** und **88** nach oxidativer Addition des Methylphenylsilans lässt sich anhand der Tabelle **16** deutlich erkennen. Zusätzlich zeigen beide Komplexe deutlich die IR-Schwingungsbanden der Co-H-Bindung bei $\tilde{\nu} = 2052$ und 2043 cm^{-1} . Die IR-Schwingungsbanden der Si-H-Bindung bei $\tilde{\nu} = 1946$ und 816 cm^{-1} sind ebenso vergleichbar mit denen im Komplex **87** von *Yong*.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **88** zeigte vier Dubletts bei $\delta = -16.89$, -16.85 , -16.58 und -16.50 ppm für die Protonen am Cobaltatom mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{H,P}} = 45.1 - 53.8$ Hz. Nach einer Erhöhung der Temperatur von 294

K auf 350 K konnte die Koaleszenz von 4 Dublettsignalen auf 2 Dublettsignale (**B**) beobachtet werden (Abb. 6). Dieses Signal wurde bei 350 K zusätzlich ^{31}P -entkoppelt dargestellt (**A**). Erneut wurden die beiden überwiegenden Diastereomere als überlagerte Singulets in einem Verhältnis¹⁴³ 1.5 : 1 erkennbar (Abb. 6, (**A**)).

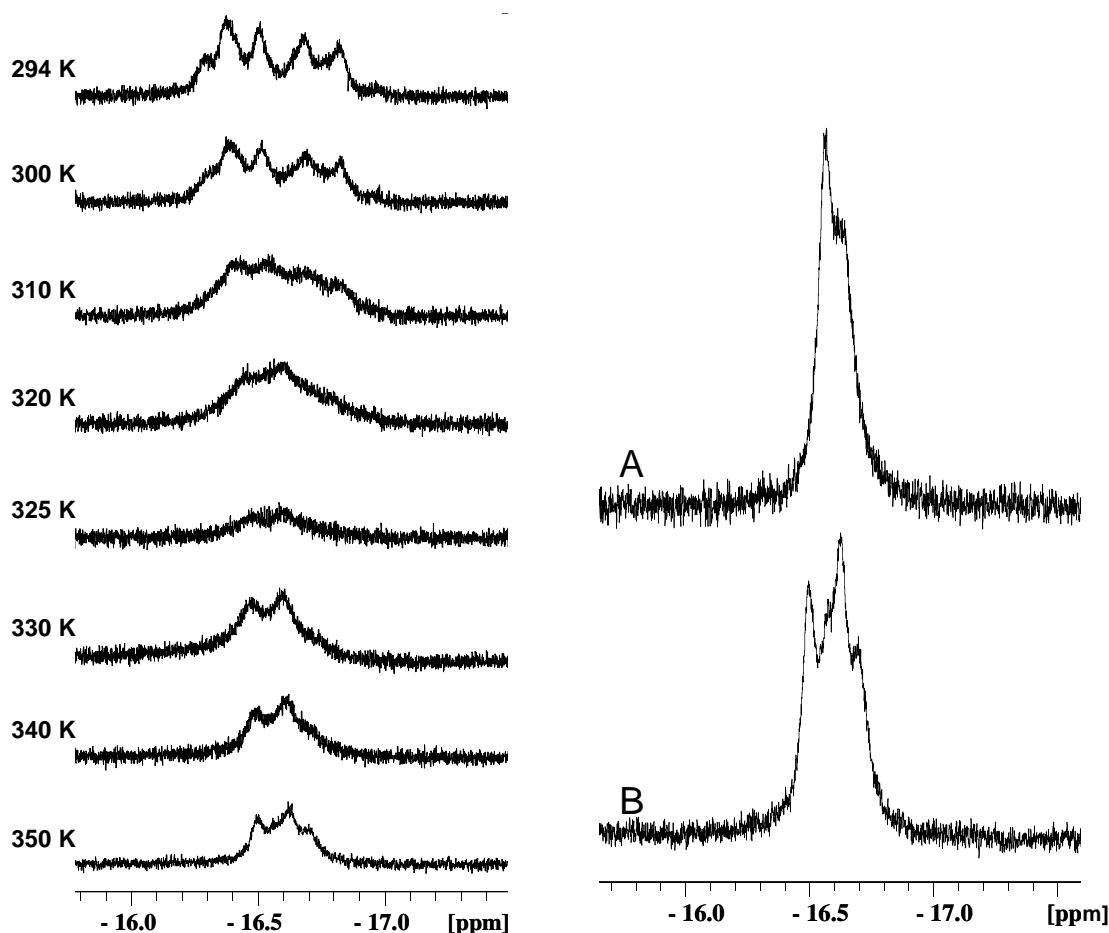
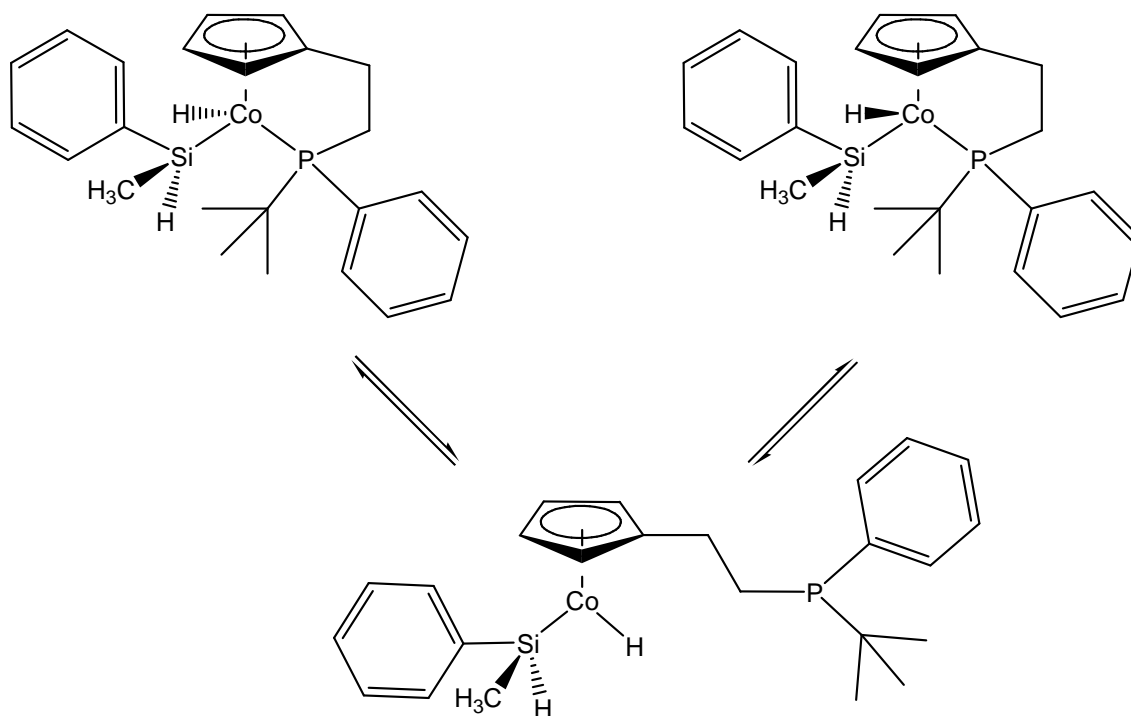


Abbildung 7: Koaleszenzphänomen der Co-*H*-Signale von **88** und ^{31}P -gekoppeltes (**B**) und ^{31}P -entkoppeltes (**A**) ^1H -NMR-Spektrum bei 350 K.

Die beiden Dubletts der Hauptdiastereomere führten ohne Protonen-Phosphor-Kopplung zu zwei Singulets. Anhand des Koaleszenzphänomeres der Co-*H*-Signale im ^1H -NMR-Spektrum von **88** konnte eine freie Enthalpie von $\Delta G^\ddagger = 64.9 \text{ kJ/mol}$ für eine Koaleszenztemperatur von $T_c = 325 \text{ K}$ berechnet werden. Eine Temperaturerhöhung auf 350 K im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **88** zeigt den Verlust der Diastereotopie und eine Konfigurationsumkehr der Metall-zentrierten Chiralität. Das Diastereomerenverhältnis der Komplexe stellt sich nach dem Aufheizen auf 350 K bei 294 K wieder auf den ursprünglichen Wert ein. Die Konfigurationsumkehr des

Komplexes wird über die Dekomplexierung des Phosphor-Seitenarms erklärt. Der Phosphor-Seitenarm dissoziiert bei höherer Temperatur ab und der Hydrido-Silyl-Komplex kann unter Verlust der intramolekularen Koordination racemisieren. Nach einer Rekomblexierung des Seitenarms regeneriert der Komplex zurück in eine quasi-tetraedrische Struktur, stabilisiert durch den Chelat-Effekt.



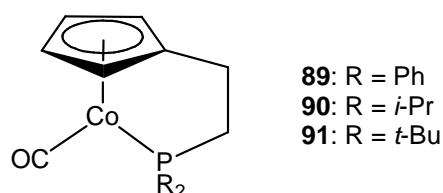
Die Konfigurationsumkehr während der Temperaturerhöhung erfolgte am Cobaltatom. Die pyramidale Inversion des Phosphoranliganden am Phosphoratom wurde ausgeschlossen.¹⁴⁴ Es konnten Diastereomerenverhältnisse ermittelt, jedoch die einzelnen Verhältnisse keiner genauen Struktur zugeordnet werden. Es wurden zwei überwiegende Diastereomere beobachtet, aber keine Differenzierung in Bezug auf die Molekülstruktur getroffen werden.

3.3.3. Carbonyl{ η^5 : η^1 [2-(*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-cobalt(I) (92)

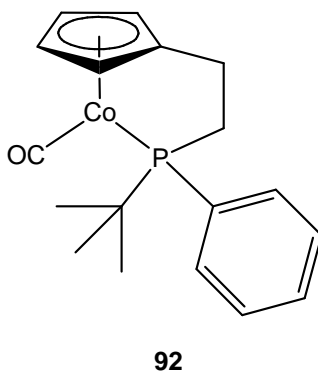
Die Darstellung von Carbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(I)-Komplexen wurde bereits von *Rausch* beschrieben.¹⁴⁵ Die Synthese von Co(I)-Komplexen in Gegenwart einer Lösung aus Dicobaltoctacarbonyl und Iod wurde 1988 von *Palyi* modifiziert.¹⁴⁶

Dicobaltoctacarbonyl wird in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelöst und unter Lichtausschluss mit einer äquivalenten Menge einer Lösung aus Iod in THF versetzt. Die Lösung wird 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und der zu komplexierende Cyclopentadienylligand zugegeben. Mit dieser Methode ist es möglich, unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten Carbonylcobalt(I)-Komplexe *in situ* darzustellen.

Kettenbach synthetisierte durch der Umsetzung der entsprechenden Lithium-cyclopentadienylliganden mit $\text{ICo}(\text{CO})_4$ die ethylenverbrückten Chelatkomplexe **89-91**.²



Mit dem neuen Cyclopentadienylliganden **63** gelang die Umsetzung mit $\text{ICo}(\text{CO})_4$ zu dem Komplex **92**. Der Komplex konnte über IR-, NMR-, MS- und HRMS-Analysen charakterisiert und in 65 % erhalten werden.



Der Carbonylkomplex **92** ist ähnlich den Komplexen **89-91** von Kettenbach sehr oxidationsempfindlich und ebenfalls in allen halogenfreien Lösungsmitteln löslich. Kristallisierungsversuche des Komplexes **92** schlugen fehl.

Das IR-Spektrum des Komplexes **92** zeigt charakteristische Schwingungsbanden der Carbonylcyclopentadienylcobalt-Komplexe. Die Carbonylbande der Komplexe ist sehr charakteristisch, sie liegt bei allen vier Komplexen um $\tilde{\nu} = 1893\text{ cm}^{-1}$. Es zeigt sich kein eindeutiger Trend der Carbonylschwingung in Bezug auf die π -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen Phosphanliganden (Tabelle **17**).

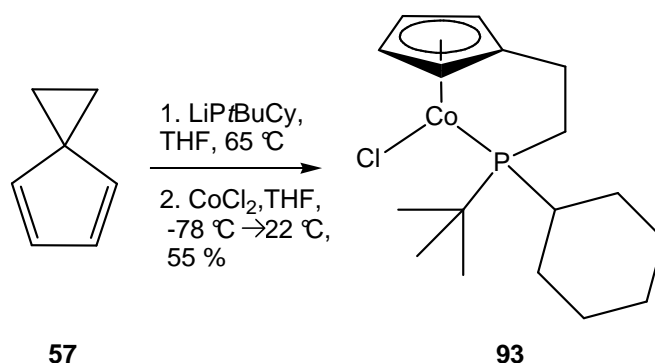
Tabelle 17: Vergleich der ^{31}P -NMR und IR-Daten der Komplexe **89-92**.

| Komplex | ^{31}P -NMR δ [ppm] | ^{13}C -NMR (CO) δ [ppm] | IR (CO) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] | χ^{147} nach <i>Tolman</i> |
|-----------|----------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| 89 | 85.2 | 206.6 | 1897 | 10.4 |
| 90 | 113.2 | 206.6 | 1885 | 3.8 |
| 91 | 128.9 | 208.0 | 1898 | 1.8 |
| 92 | 108.7 | 207.1 | 1894 | 6.1 |

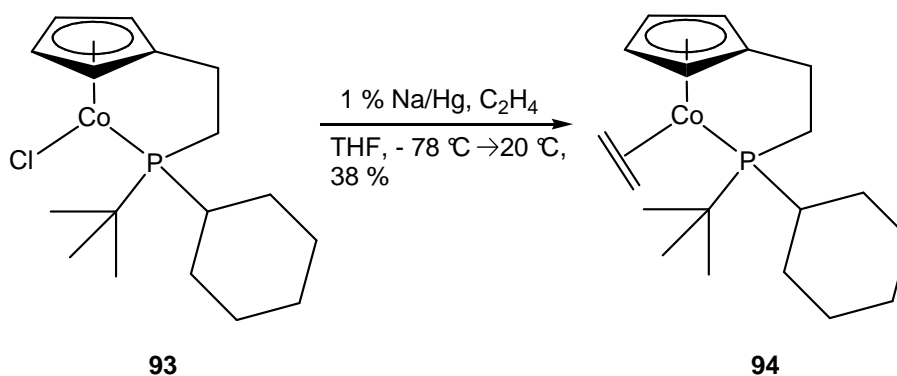
Das ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 108.7$ ppm liegt im Vergleich wie bei den Komplexen **89-91** im erwarteten Bereich. Die ^{31}P -NMR-Signale der Carbonylkomplexe sind im Vergleich zu denen ihrer Liganden Tieffeld-verschoben und zeigen ebenfalls aufgrund des Quadropolmoments breite Signale. Der Vergleich der Signale wird durch die Wahl verschiedener Lösungsmittel (d_8 -THF, d_8 -Toluol und d_6 -Benzol) erschwert. Der Wechsel des deuterierten Lösungsmittels geht meist mit einer leichten Veränderung der chemischen Verschiebung der Signalsätze einher. Die Einflüsse der elektronenschiebenden *t*-Butylgruppe zusammen mit dem elektronenziehenden Phenylsubstituenten am Phosphoratom lässt das Signal aufgrund der veränderten Basizität im Mittel der beiden ^{31}P -NMR-Signale von **89** und **91** vermuten. Mit abnehmendem Parameter χ werden die Substituenten sterisch anspruchsvoller und dies führt zu Erhöhung der Basizität des Elektronenpaares und einer Tieffeld-Verschiebung der ^{31}P -NMR Signale (Tabelle 14). Es zeigt sich ein eindeutiger Trend der ^{31}P -NMR-Signale in Bezug auf die π -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen Phosphanliganden. Die Basizität der Liganden nimmt in einer Reihe von $\text{RPPH}_2 < \text{RP}^i\text{BuPh} < \text{RP}^i\text{Pr}_2$ zu RP^iBu_2 hin zu. Eine geringere Basizität führt zu einer Tieffeld-Verschiebung des entsprechenden ^{31}P -NMR-Signals (Tabelle 17).

3.3.4. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-$ $(\eta^2\text{-ethen})\text{-cobalt(II)}$ (**93**)

Angelehnt an die Darstellung des Cyclopentadienylkomplexes **83** konnte der Komplex **93** mit *t*-Butylcyclohexyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan synthetisiert werden. Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{t}\text{-butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -cobalt(II) (**93**) ist paramagnetisch und wurde durch IR-, MS-, HRMS- und CHN-Analysen charakterisiert.



Das paramagnetische Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{t}\text{-butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -cobalt(II) (**93**) konnte in Form violetter Kristalle bei -25 °C in 55 % Ausbeute erhalten werden. Aufgrund des Paramagnetismus des Komplexes war die spektroskopische Charakterisierung über ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR nicht möglich. Die IR-Daten lassen sich mit denen der Komplexe **83** und **84** vergleichen. Die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden ist bei $\tilde{\nu} = 796\text{ cm}^{-1}$ und die Schwingung des Ethylen-Seitenarms bei $\tilde{\nu} = 2922$ und 2851 cm^{-1} zu beobachten. Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1365$ und 1016 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen und sind vergleichbar zu denen der Komplexe **83** und **84**. Die MS-Daten zeigen das Molekül-Ion und die gleiche Fragmentierung und Abspaltung des Co-Cl Fragmentes vom Phosphanliganden wie bei Komplex **83**. Der paramagnetische Komplex **83** zeigte in Lösung eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Wasser als die Komplexe **83** und **84**.



In einer anschließenden Reduktion wurde der Komplex **93** mit Natriumamalgam versetzt und mit Ethen komplexiert. $\{\eta^5\text{-}\eta^1[2\text{-}(t\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]}\text{-cyclopentadienyl}\}\text{-}(\eta^2\text{-ethen})\text{-cobalt(I)}$ (**94**) konnte in einer Ausbeute von 38 % erhalten werden. Die Aufarbeitung des Ethen-Komplexes gestaltete sich auch in diesem Fall sehr schwierig. Der Komplex löste sich in halogenfreien Lösungsmitteln und reagierte mit chlorierten Lösungsmitteln zu **93**. Es konnten trotz zahlreicher Reinigungsversuche kein Feststoff bzw. keine Kristalle des Komplexes erhalten werden. Die $^1\text{H-NMR}$ Daten des Komplexes zeigen ein breites Multiplett bei $\delta = 1.87$ ppm. Die Signale der Cyclohexylring-Protonen überlagern die Signale der Alkylkette (C-6 und C-7), sowie zwei Signale des Ethenliganden. Anhand eines HMQC-Experimentes konnten die breiten Signale bei $\delta = 2.34$ und 2.64 ppm der überlagerten zwei Protonen des Ethenliganden zugeordnet werden. Das breite $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal des Komplexes liegt mit $\delta = 93.2$ ppm in dem charakteristischen Bereich der Chelat-Cobalt-Komplexe.

In Tabelle **18** können die Einflüsse der σ -Donor- π -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen Phosphanliganden in den Cyclopentadienylkomplexe **8**, **85** und **94** anhand der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale beobachtet werden. Mit abnehmendem Kegelwinkel werden die Substituenten sterisch weniger anspruchsvoll und dies führt zu abnehmender Basizität des Elektronenpaares am Phosphoratom, zur Abnahme der P-M-Bindungslänge und einer Hochfeld-Verschiebung der $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale (Tabelle **14**).

Tabelle 18: Vergleich der Komplexe **8**, **85** und **94** anhand der Basizität ihrer Phosphanliganden.

| Komplex | ³¹ P-NMR δ [ppm] ¹⁴⁸ | χ ¹⁴⁸ nach <i>Tolman</i> | θ [°] ¹⁶ nach <i>Tolman</i> |
|-----------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 8 | 96.4 | 1.8 | 165 |
| 94 | 93.2 | 1.9 | 161 |
| 85 | 79.9 | 6.1 | 153 |

Der elektronische Parameter χ nimmt von Komplex **8** zu **85** zu und beschreibt den abnehmend elektronenschiebenden Effekt der Liganden. Die Abnahme des Kegelwinkels und die daraus resultierende Hochfeld-Verschiebung der ³¹P-NMR-Signale von **8**, **85** und **94** kann gut beobachtet werden (Tabelle **18**).

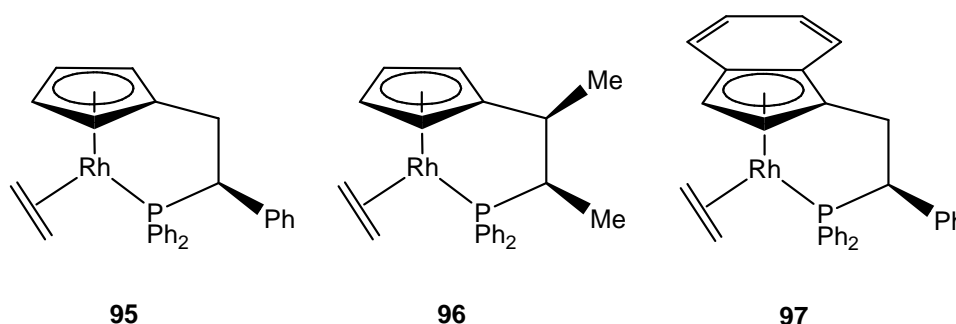
3.4. Cyclopentadienylkomplexe anderer Metalle

Durch Öffnung der Cyclopropanringe des Spiro[2.4]hepta-4,6-diens (**57**) und des [4,5]Benzospiro[2.4]-hepta-4,6-diens (**66**) mit verschiedenen *P*-chiralen Phosphiden wurden neue Cyclopentadienylliganden dargestellt (s. Kap. 3.2). Die erfolgreiche Synthese *P*-chiraler Cyclopentadienylliganden ermöglichte die Darstellung neuer chiraler Cyclopentadienyl-Cobaltchelate (s. Kap. 3.3). Mit den neuen *P*-chiralen Indenyl- und Cyclopentadienylliganden konnten auch neue Chelatkomplexe der Metalle Nickel, Rhodium, Chrom und Iridium dargestellt werden.

3.4.1. Cyclopentadienyl-Rhodium-Komplexe

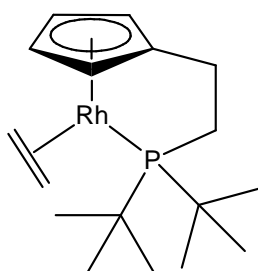
3.4.1.1. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}i\text{-tert-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{rhodium(I)}$ (**98**)

Der Arbeitsgruppe *Salzer* gelang die Substitution der Alkylseitenkette zur Einführung einer chiralen Information mit Cyclopentadienyl-Rhodiumkomplexen (siehe Kapitel 3.2.1).¹⁴⁹ Die Ringöffnung von 1-Phenylspiro[2.4]hepta-4,6-dien, 1,2-Dimethylspiro[2.4]hepta-4,6-dien und *trans*-2-Phenylspiro(cyclopropan-1,1'-inden) mit Diphenylphosphid führte nach einer Komplexierung zu den Komplexen **95**, **96** und **97**.^{117,150}



Die anschließende Umsetzung des Komplexes **95** mit Methyljodid zeigte Stereoselektivitäten von 86 % *de*. Die oxidative Addition ebenfalls mit Methyljodid an Komplex **96** führte zu einem Diastereomerenverhältnis von 80 % *de*. Über die Einführung eines chiralen Substituenten an der Alkylseitenkette gelang es, moderate Diastereoselektivitäten zu erlangen. Der Vergleich der Diastereoselektivitäten von substituierten Cyclopentadienylliganden mit denen von Indenylliganden zeigt einen

höheren Einfluss der planaren Chiralität. Der starke Einfluss des Indenylliganden auf die Diastereoselektivität von Seitenarm-verbrückten Rhodiumkomplexen konnte von *Tani* bis hin zu 100 % de anhand der diastereoselektiven Addition von Alkylhalogeniden an Carbonyl{ $\eta^5:\eta^1$ [2-(diphenylphosphanyl)ethyl]indenylrhodium(I)} beobachtet werden (s. Kap. 3.2.2).¹⁵¹ *Salzer* vereinte chirale Substituenten an der Alkyseitenkette mit Indenylliganden zu dem Komplex **97** und konnte mittels der oxidativen Addition mit Methyljodid die Diastereoselektivität auf 98 % de erhöhen. Angelehnt an die Syntheseroute für den Cyclopentadienylkomplex **8** konnte mit Di-*t*-butyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan der neue Rhodiumkomplex **98** synthetisiert werden. Nach Ringöffnung der Verbindung **57** wurde die Lösung mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ versetzt und der neue Komplex **98** konnte in 72 % Ausbeute als braunes Öl erhalten werden. Der Komplex wurde spektroskopisch vollständig charakterisiert, Kristallisierungsversuche schlugen jedoch fehl. Der Komplex **98** ist weniger oxidationsempfindlich als der vergleichbare Cobaltkomplex **8** und ebenfalls in allen halogenfreien Lösungsmitteln löslich.



98

Die Signale des Ethenliganden im ^1H -NMR-Spektrum konnten den Signalen bei $\delta = 2.40$ und 2.78 ppm zugeordnet werden. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkyseitenarm bei $\delta = 5.51$ ppm und in die Signale der beiden Protonen abgewandt vom Seitenarm bei $\delta = 4.72$ ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes **98** lässt sich die Tieffeld-Verschiebung des Signals zum Liganden einhergehend mit der Koordination an ein Übergangsmetall bei $\delta = 99.3$ ppm beobachten.¹⁴⁰ Die ^{31}P -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen Phosphor-Rhodium-Kopplungen von $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.1 - 4.2$ Hz und $^1J_{\text{P,Rh}} = 210$ Hz, welche mit Literaturwerten sehr gut in Einklang stehen.¹⁵²

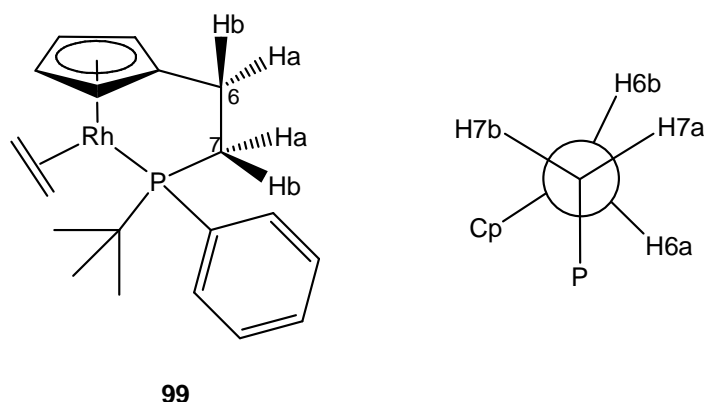
Die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum des Komplexes **98** ist bei $\tilde{\nu} = 809$ cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt

charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2958$ und 2896 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1366$ und 1019 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die MS-Daten zeigen das Molekül-Ion und die Abspaltung des Ethenliganden im Fragmentierungsmuster.

Die Bildung des Komplexes **98** zeigt, dass auch mit Di-*t*-butylphosphanliganden ein guter Zugang zu Cyclopentadienyl-Rhodiumkomplexen möglich ist.

3.4.1.2. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen)rhodium(I) (99)$:

Der neue *P*-chirale Cyclopentadienylligand *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienyl-ethyl)phosphan konnte mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ umgesetzt und der neue Komplex **99** in 85 % Ausbeute als braunes Öl erhalten werden. Der Komplex **99** ist bedeutend stabiler gegenüber Luftsauerstoff als **85**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindung **99** zeigen aufgrund der Diastereotopie eine Aufspaltung der Protonensignale an C-6. Diese Beobachtung erfolgte schon bei Komplex **85** (Kap. 3.3.1).



Die Signale der beiden Protonen lassen sich anhand eines NOE-Spektrums bei $\delta = 1.59 \text{ ppm}$ dem Proton 6-Ha und bei $\delta = 2.03 \text{ ppm}$ dem 6-Hb-Protonen zuordnen. Das Signal des Proton 6-Hb zeigt deutlich größere Kopplungskonstanten und lässt sich wie bei **85** beobachtet in einem Winkel von ca. 163° zur Kohlenstoff-Phosphor-Bindung vermuten. Die Protonen an C-7 zeigen ebenfalls eine diastereotopie Aufspaltung ihrer Signale. Sie zeigen eine unterschiedliche chemische Verschiebung bei $\delta = 2.24$ (7-Hb) und 2.54 (7-Ha) ppm und konnten über ein H,H-COSY Experiment zugeordnet werden. Der Ethenligand konnte den Signalen bei $\delta = 2.31$,

2.50, 2.93 und 3.11 ppm zugeordnet werden. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkylseitenarm bei $\delta = 4.70$ und 4.99 ppm und in die Signale der beiden vom Seitenarm abgewandten Protonen bei $\delta = 5.23$ und 5.60 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes **99** lässt sich die Tieffeld-Verschiebung des Signals bei $\delta = 79.7$ ppm beobachten.¹⁴⁰ Das ^{31}P -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigten die erwarteten Phosphor-Rhodium-Kopplungen mit $^1J_{\text{C,Rh}} = 1.5 - 4.2$ Hz und $^1J_{\text{P,Rh}} = 215$ Hz, welche sich mit den Literaturwerten vergleichen lassen.¹⁵³

Die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum von **99** ist bei $\tilde{\nu} = 3045$ und 809 cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2941$ und 2861 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1362$ und 1028 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die Valenzschwingung der Phosphor-Phenyl-Schwingung ist im IR-Spektrum des Komplexes **99** bei $\tilde{\nu} = 1434$ cm^{-1} zu beobachten. Die MS-Daten zeigen das Molekülion und die Abspaltung des Ethenliganden.

Der Ethenligand des Komplexes **99** wird in seiner Rotation um die η^2 -Ethen-Metall-Achse gehindert. Diese gehinderte Rotation lässt sich über dynamische NMR-Messungen zeigen (s. Kap. 3.3.1). Die Änderung des Resonanzsignals kann über eine stufenweise Anhebung der Temperatur in dem ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Der Ethenligand ist ab einer Koaleszenztemperatur $T_c = 325$ K nicht weiter in seiner Rotation um die η^2 -Ethen-Metall-Achse gehindert und kann um diese frei rotieren. Über die Koaleszenztemperatur ist es nun auch möglich, die Aktivierungsenergie der Rotation des Ethenliganden ΔG^\ddagger abzuschätzen (s. Kap. 3.3.1).⁵ Bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c = 325$ K ergibt sich eine Aktivierungsenergie für den Rhodiumkomplex **99** von $\Delta G^\ddagger = 62.6$ kJmol^{-1} . Die Aktivierungsenergie der Rotation ist vergleichbar zu Cobaltkomplex **8** mit $\Delta G^\ddagger = 62$ kJmol^{-1} und geringer als im Vergleich zu Komplex **85** mit $\Delta G^\ddagger = 68.7$ kJmol^{-1} .

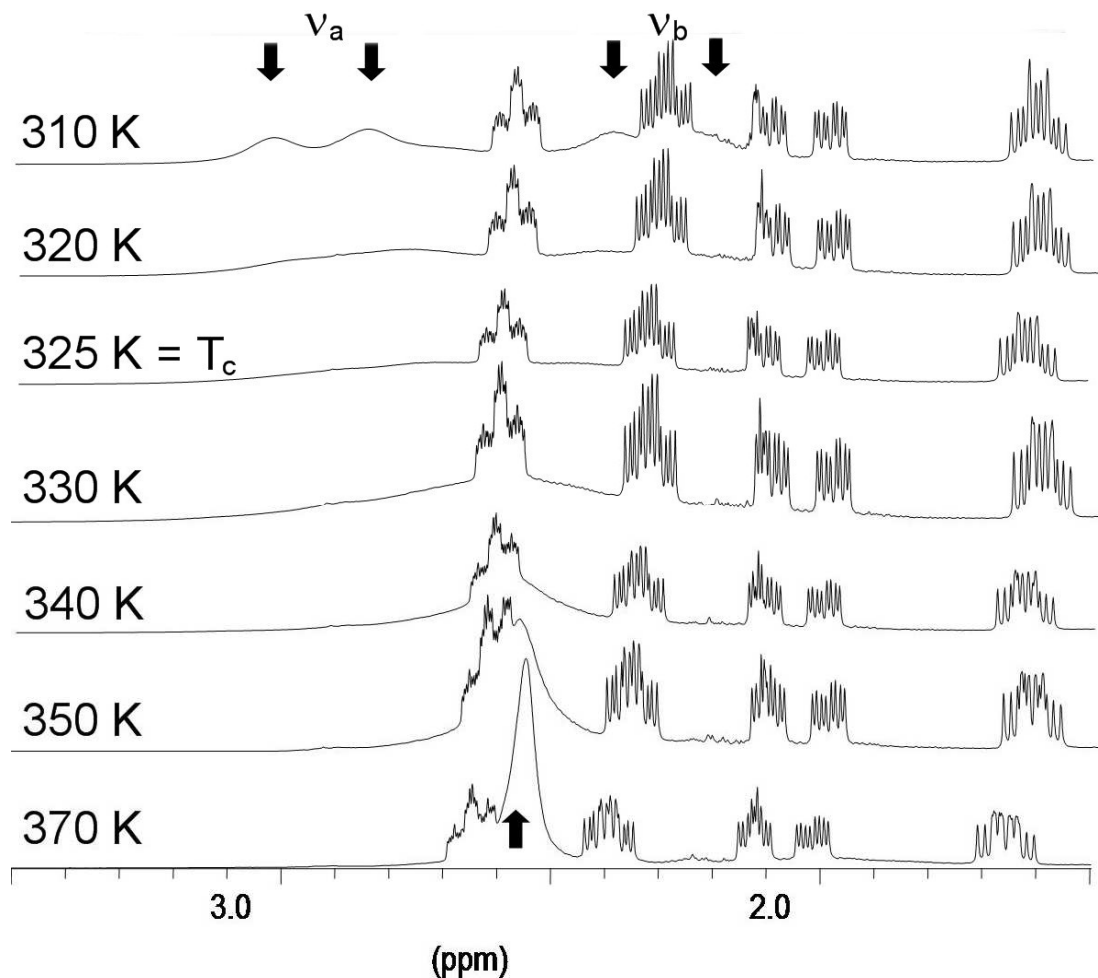
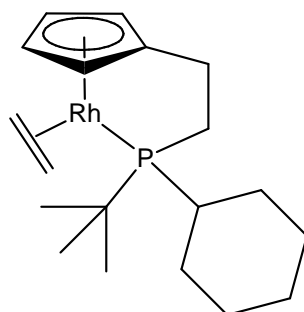


Abbildung 8: Koaleszenzphänomen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **99**.

**3.4.1.3. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{tert-Butylcyclohexylphosphanyl})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}-$
 $(\eta^2\text{-ethen})\text{rhodium(I)}$ (**100**)**

Cyclohexylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan konnte mit $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ zum neuen Komplex **100** umgesetzt werden. **100** konnte in 55 % Ausbeute als braunes Öl erhalten werden.



100

Der Komplex **100** wurde spektroskopisch charakterisiert, jedoch schlugen Kristallisierungsversuche fehl. **100** ist weniger oxidationsempfindlich als der vergleichbare Cobaltkomplex **94** und oxidationsempfindlicher als der Rhodiumkomplex **99**. Das Signal des Ethenliganden konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der chemischen Verschiebung von $\delta = 2.86$ ppm zugeordnet werden. Die Signale des Cyclohexylringes überlagern die Protonensignale des Ethens. In einem breiten Multipllett bei $\delta = 1.81$ ppm sind die Signale der Alkylkette, des Ethens und der Methylenprotonen des Cyclohexylrings zu beobachten. Eine dynamische NMR-Messung zur Darstellung der gehinderte Rotation des Ethenliganden war somit nicht möglich. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkylseitenarm bei $\delta = 4.71$ und 5.00 ppm und in die Signale der beiden Protonen abgewandt vom Seitenarm bei $\delta = 5.54$ und 5.60 ppm. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **100** zeigt ein Signal bei $\delta = 91.5$ ppm. Das $^{31}\text{P-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigte Phosphor-Rhodium-Kopplungen von $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.0 - 4.2$ Hz und $^1J_{\text{P,Rh}} = 209.6$ Hz, welche sich mit den Literaturwerten vergleichen lassen.¹⁵³ Die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum des Komplexes **100** ist bei $\tilde{\nu} = 769$ cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm und die Methylenprotonen des Cyclohexylrings zeigen charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2920$, 2849 und 1447 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1363$ und 1012 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die Schwingungsbande bei $\tilde{\nu} = 1268$ cm^{-1} schließt auf einen komplexierten Ethenliganden. Die MS-Daten zeigen das Molekül-Ion und deutlich die Abspaltung des Ethenliganden vom Komplex.

Die Rhodiumkomplexe **98-100** können anhand der sterischen und elektronischen Eigenschaften ihrer Phosphanliganden in Tabelle **19** diskutiert werden.

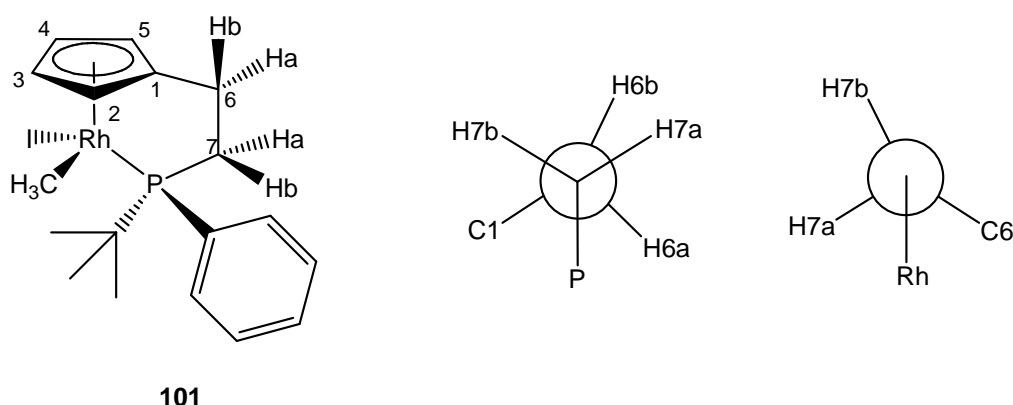
Tabelle 19: Vergleich der Komplexe **98-100** anhand der Basizität ihrer Phosphanliganden.

| Komplex | $^{31}\text{P-NMR}$ δ [ppm] ¹⁴⁹ | $^1J_{\text{P,Rh}}$ [Hz] | χ^{148} nach <i>Tolman</i> | θ [°] ¹⁶ nach <i>Tolman</i> |
|------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 98 | 99.3 | 211.7 | 1.8 | 165 |
| 100 | 91.5 | 209.6 | 1.9 | 161 |
| 99 | 79.7 | 215 | 6.1 | 153 |

In Tabelle **19** können die Einflüsse der σ -Doner- π -Akzeptoreigenschaften der verschiedenen Phosphanliganden in den Cyclopentadienylkomplexen **98-100** beobachtet werden. Mit abnehmendem Kegelwinkel des Phosphans werden die Substituenten sterisch weniger anspruchsvoll, und dies führt zu abnehmender Basizität des Elektronenpaares am Phosphoratom und einer Hochfeld-Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale (Tabelle **14**). Der elektronische Parameter χ nimmt von Komplex **98** zu **100** hin zu und beschreibt den abnehmend elektronenschiebenden Effekt der Liganden. Mit zunehmendem Kegelwinkel soll nach *Tolman* eine Abnahme der Kopplungskonstante $^1J_{\text{M,P}}$ beobachtet werden können. Die Abnahme der Kopplungskonstante $^1J_{\text{P,Rh}}$ von Komplex **99** zu **98** einhergehen mit der Zunahme des Kegelwinkels ist in Tabelle **19** erkennbar, jedoch ist die Kopplungskonstante des Komplexes **100** nicht eindeutig in diese Tendenz einzuordnen.

3.4.1.4. Iodo- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{tert-butylphenylphosphanyl})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ -methylrhodium(II) (**101**)

Die oxidative Addition von Methyljodid an den *P*-chiralen Rhodiumkomplex **99** lieferte zwei Diastereomere des Komplexes **101**. Zusätzlich zur *P*-Chiralität des Liganden weist das Rhodiumatom nach der Addition Metall-zentrierte Chiralität auf. Der Komplex **101** besitzt vergleichbar zu **86** und **99** diastereotopie Protonen an der Alkylseitenkette.



Der neue Komplex **101** konnte in 72 % Ausbeute in Form roter Kristalle erhalten werden. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte ein Diastereomerenverhältnis von 100 : 10 (81 % de) bestimmt werden. Nach einer Umkristallisation in DCM/Hexan

konnte das Diastereomenverhältnis ebenfalls bestimmt anhand des ^1H -NMR-Spektrums auf 100 : 1 (95 % de) gesteigert werden. Die ^{13}C -NMR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Signale wurden nur für das Hauptdiastereomer beschrieben (Spektrum **A**, Abb. **8**).

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann das Signal des Komplexes **101** bei $\delta = 75.7$ ppm mit einer Kopplung von $^1J_{\text{P,Rh}} = 167$ Hz beobachtet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ebenfalls Rhodium-Kopplungen von $^1J_{\text{C,Rh}} = 0.5 - 10.4$ Hz. Die starke Hochfeld-Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals der Methylgruppe zu $\delta = -13.5$ ppm und eine Kohlenstoff-Rhodium-Kopplung von $^1J_{\text{C,Rh}} = 10.4$ Hz wurde auch in den Arbeiten von *Salzer* beschrieben.¹¹⁷ Im IR-Spektrum des Komplexes **101** ist die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden bei $\tilde{\nu} = 797$ cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2958$ und 2893 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1015$ cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die Valenzschwingung der Phosphor-Phenyl-Schwingung ist im IR-Spektrum des Komplexes **101** bei $\tilde{\nu} = 1432$ cm^{-1} zu beobachten. Die MS-Daten zeigen deutlich den Molekül-Ion, die Abspaltung der Methylgruppe und die des Iodids. Anhand von H,H-COSY- und NOE-Spektren konnte die Struktur des Hauptdiastereomers eindeutig der Struktur **101** zugeordnet werden (Abb. **8**). In einem Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums (**A**) mit verschiedenen Spektren unterschiedlicher Einstrahlfrequenzen (**B**, **C** und **D**) können Aussagen über die räumliche Stellung einzelner Protonen und ihrer Kopplungspartner getroffen werden. Die selektive Einstrahlung auf die Resonanzfrequenz der Protonen der Methylgruppe (Spektrum **B**, Abb. **8**) am Rhodiumatom zeigte Signale der Cyclopentadienylprotonen bei $\delta = 4.50$ und 5.15 ppm. Diese Signale ließen sich nach einer Betrachtung aller NMR-Experimente den Signalen der Protonen an C-4 und C-5 zuordnen. Die Methylgruppe steht zur gleichen Seite wie die Protonen 4-H und 5-H. Zusätzlich konnten leichte Kopplungen zu den Alkylprotonen 6-Hb und 7-Hb beobachtet werden (Spektrum **B**, Abb. **8**). Die Methylgruppe steht somit innerhalb der Molekülstruktur des Komplexes **101** auf der Seite des Phenylrests. Nach einer Einstrahlung der Resonanzfrequenz der *t*-Butylprotonen (Spektrum **D**, Abb. **8**) konnten Wechselwirkungen der Protonen an C-6a, C-7a und C-2 beobachtet werden. Diese Ergebnisse bestätigen das Hauptdiastereomer **101**, da sich die *t*-Butylgruppe auf der Seite des Iodids befindet muss und mit den Protonen an C-6a, C-7a und C-2 wechselwirken kann.

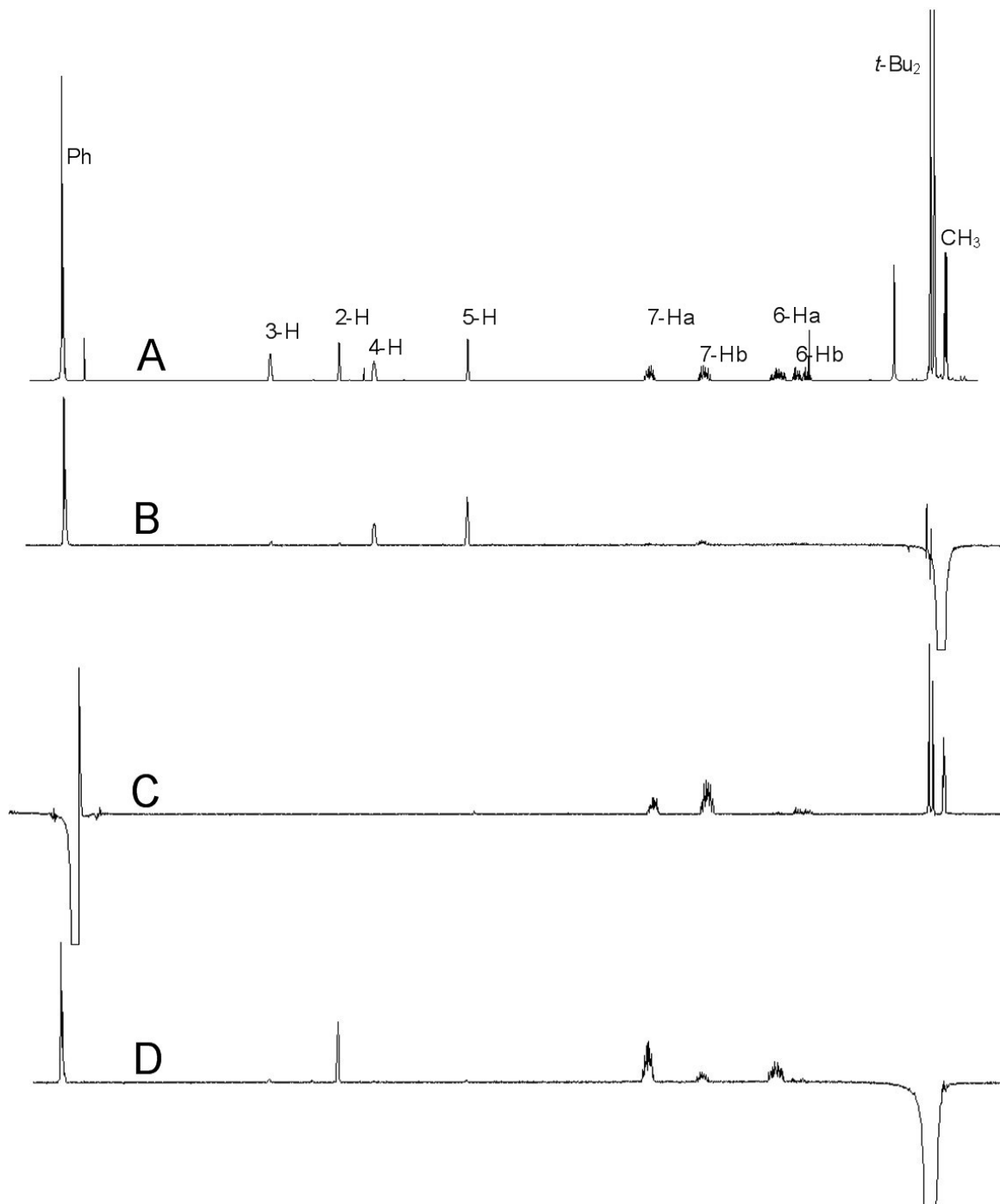


Abbildung 9: NOE-Spektren des Komplexes **100**; **A:** ^1H -NMR-Spektrum von **100**, **B:** Einstrahlung in CH_3 , **C:** Einstrahlung in Ph, **D:** Einstrahlung in $t\text{-Bu}_2$.

Die selektive Einstrahlung in die Resonanzfrequenz der Protonen der Phenylgruppe (Spektrum **C**, Abb. **8**) zeigte wie erwartet ein Signal der Protonen an C-7b, C-6b und der Methylgruppe. Ein sehr schwaches Signal zeigte zusätzlich das Proton an C-5. Die Struktur des abgebildeten Komplexes **101** als Hauptdiastereomer konnte anhand der NOE-Spektren eindeutig bewiesen werden (Abb. **8**). Mittels der H,H-COSY-

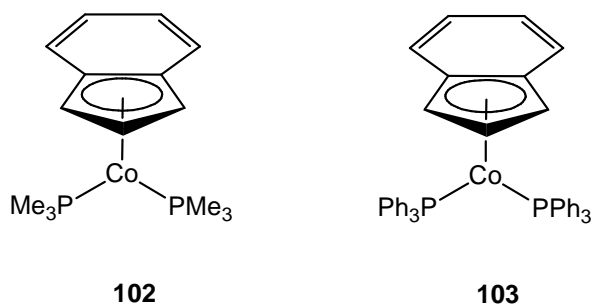
Spektren des Komplexes konnten zudem die einzelnen Kopplungskonstanten $^3J_{H,H}$, $^2J_{H,H}$, $^2J_{H,P}$, $^3J_{H,P}$ und $^3J_{H,Rh}$ zugeordnet werden (s. Kap. 5).

Die Position der Methylgruppe am Rhodiumatom ist aufgrund der sterisch anspruchsvollen *t*-Butylgruppe des Phosphanliganden auf der Seite des Phenylrestes zu erwarten. Dies kann durch die Betrachtung der NOE- und H,H-COSY-Spektren belegt werden. Anhand der Kristallstruktur des Komplexes **85** ist erkennbar, dass die Molekülseite der Phenylgruppe des Phosphanliganden sterisch weniger abgeschirmt ist und somit der Angriff der Methylgruppe leichter erfolgen kann.

Die Kristallstruktur des Komplexes **101** ist noch Gegenstand laufender Untersuchungen.¹⁵³

3.4.1.5. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-rhodium(I)}$ (**104**)

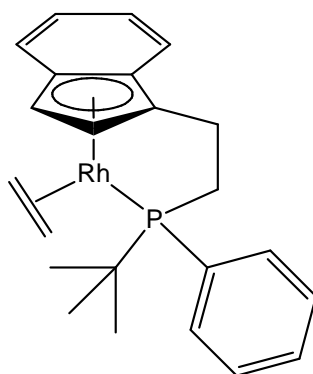
Neben der Darstellung neuer *P*-chiraler Cyclopentadienylliganden konnten *P*-chirale Indenylliganden ebenso erfolgreich dargestellt werden (siehe Kapitel 3.2.2). Die Synthese eines $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{cobalt(I)}$ -Komplexes konnte unter verschiedensten Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Indenylkomplexe **102** und **103** wurden von *Liebeskind* und *Werner* beschrieben.^{154,155}



Der Komplex **102** wies eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff auf und konnte unter Schutzgas und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ nur kurzzeitig aufbewahrt werden.⁸ Der Indenylcobalt-Komplex **103** insertiert in Cyclobutenon und kann in Vinylketen-Komplexe überführt werden.⁹ *Bönnemann* berichtete 1985 über die Reaktivitätssteigerung der Komplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{COD}) < (\text{C}_5\text{H}_4\text{X})\text{Co}(\text{COD})$ ($\text{X} = \text{CHO}, \text{COPh}$,

CO₂Me) < C₉H₇Co(COD) in der katalytischen [2+2+2]-Cocyclisierung von Alkinen und Nitrilen zur Pyridinsynthese. Indenylkomplexe zeigte eine viermal höhere Aktivität in der katalytischen Pyridinsynthese als Cyclopentadienylkomplexe.⁷⁷ Indenylcobalt-Komplexe mit chelatisierendem Seitenarm wurden bis heute nicht publiziert.

Die Darstellung des Komplexes {η⁵:η¹[2-(*t*-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl}-(η²-ethen)rhodium(I) (**104**) war hingegen erfolgreich.



104

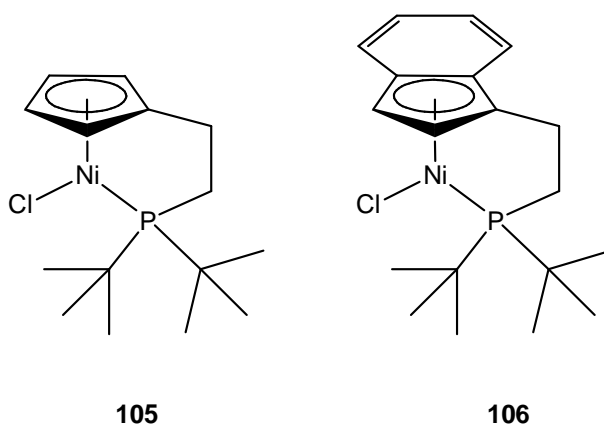
Der neue *P*-chirale Indenylligand *t*-Butylphenyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)ethyl]phosphan konnte mit [Rh(C₂H₄)₂Cl]₂ zu **104** in 71 % Ausbeute umgesetzt werden. Der Komplex **104** ist empfindlicher gegen Luftsauerstoff als Cyclopentadienylkomplex **99**. Die Reinigung des Komplexes und die Abtrennung des unkomplexierten Liganden blieben erfolglos. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums konnte jedoch ein Diastereomerenverhältnis von 1 : 0.1 (81 % de) bestimmt werden.

Die Signale der ¹³C-NMR-, ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren wurden nur für das Hauptdiastereomer aufgeführt. Die Diastereotopie der Protonen an C-6 und C-7 konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Die Protonen des Ethenliganden wurden den Signalen bei δ = 2.47 und 3.02 ppm zugeordnet. Die Signale des Indenylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Fünfringprotonen mit δ = 5.36 und 6.13 ppm, und die Signale der Sechsringprotonen mit den chemischen Verschiebungen für die endständigen Protonen des Indenylsystems bei δ = 6.77 und 7.03 ppm und für die mittleren Protonen bei δ = 6.41 und 6.93 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum des Komplexes **104** lässt sich die Tieffeld-Verschiebung des Signales im Gegensatz zu dem freien Liganden bei δ = 84.0 ppm beobachten.¹⁴⁰ Das ³¹P-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum zeigte Phosphor-Rhodium-Kopplungen von ¹J_{C,Rh} = 1.3 – 4.7 Hz und ¹J_{P,Rh} = 227.7 Hz. Diese Werte sind vergleichbar mit Literaturwerten.¹⁵⁶

Die C-H-Valenzschwingung der Phosphor-Phenyl-Schwingung im IR-Spektrum des Komplexes **104** ist bei $\tilde{\nu} = 1430 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2961 \text{ cm}^{-1}$. Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1017 \text{ cm}^{-1}$ sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die MS-Daten zeigen das Molekül-Ion und die Abspaltung des Ethenliganden.

3.4.2. Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -nickel(II) (**107**)

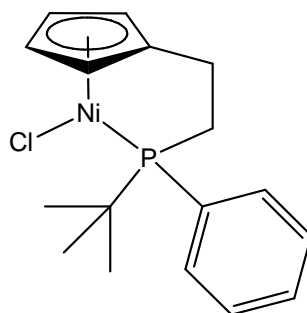
Die ersten Cyclopentadienylalkylphosphanylnickel-Chelatkomplexe wurden von *Hussain* 2006 dargestellt.³¹ Über die Ringöffnung der Verbindungen Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) und [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) mit Di-*t*-butylphosphid wurden Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{di}\text{-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -nickel(II) (**105**) und der planar chirale Komplex Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{di}\text{-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]indenyl\}$ -nickel(II) (**106**) dargestellt.¹²⁷



Hussain synthetisierte zahlreiche Derivate der Cyclopentadienylnickel-Chelatkomplexe und konnte Alkynyl- und Methyl-Chelat-Komplexe als Katalysatoren in Hydrosilylierungsreaktionen einsetzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Möglichkeit zur Komplexierung des neuen Cyclopentadienylliganden *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienyl-ethyl)phosphan getestet. Untersuchungen zur Synthese weiterer Nickel-Chelatkomplexe mit den Liganden *t*-Butylcyclohexyl-(2-cyclopenta-1,3-dienyl-ethyl)phosphan, *t*-Butylphenyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)-ethyl]phosphan und *t*-Butylcyclohexyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)-ethyl]phosphan sind Gegenstand laufender Untersuchungen.¹⁵⁷ Der Cyclopentadienyl-

Nickelkomplex **107** konnte erfolgreich in einer Ausbeute von 70 % und in Form violetter Kristalle erhalten werden.



107

Der Komplex **107** wurde spektroskopisch vollständig charakterisiert. Die Kristalle des Komplexes liegen in feinen Nadeln vor, deren Größe zur kristallographischen Vermessung nicht ausreichte. Der Komplex **107** ist als Feststoff gegenüber Luftsauerstoff stabil, in Lösung zersetzt er sich binnen 3 h. **107** konnte unter Argon säulenchromatographisch gereinigt werden.

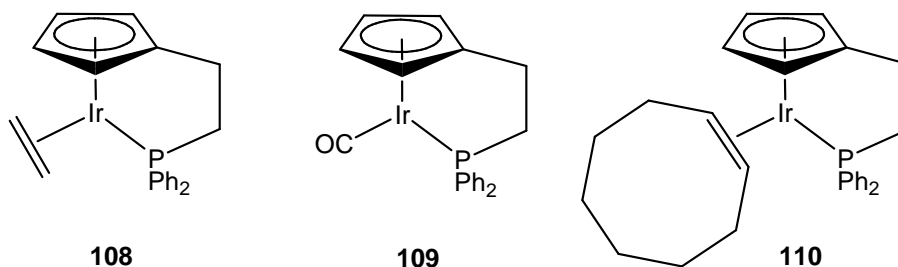
Die Diastereotopie der Alkylkettenprotonen konnte auch anhand des Nickelkomplexes **107** beobachtet werden. Anhand von 2D-NMR-Experimenten ließ sich im ^1H -NMR-Spektrum das Multiplett bei $\delta = 1.39$ ppm dem Proton 6-Ha zuordnen. Das Proton 6-Hb zeigte ein Multiplett bei $\delta = 1.45$ ppm. Die Signale der Alkylprotonen an C-7 zeigten ebenfalls keine deutliche Signalmultiplizität. Sie konnten jedoch den Signalen bei $\delta = 2.44$ ppm für 7-Ha und bei $\delta = 2.69$ ppm für 7-Hb zugeordnet werden. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkylseitenarm bei $\delta = 5.55$ und 5.76 ppm und in die Signale der beiden Protonen abgewandt vom Seitenarm bei $\delta = 5.82$ und 5.96 ppm. Der Komplex **107** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 99.3$ ppm und kann mit den Signalen bekannter Nickel-Chelat-Komplexe verglichen werden.¹⁷

Die C-H-Valenzschwingungen des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum des Komplexes **107** sind bei $\tilde{\nu} = 847$ und 785 cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2945$ und 2862 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1361$ und 1022 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die MS-Daten zeigen das Molekül-Ion, die Abspaltung des Chlorids und die Abspaltung des Metalls.

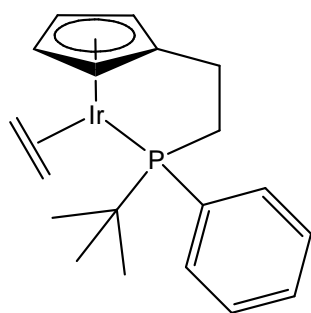
Über die Synthese des *P*-chiralen Nickel-Chelatkomplexes **107** eröffnet sich ein breites Spektrum neuer Nickel-Chelatkomplexe und ihrer katalytischen Anwendung z.B. in Hydrosilylierungen.¹⁵⁸

3.4.3. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-cycloocten})\text{-iridium(I)}$ (**112**)

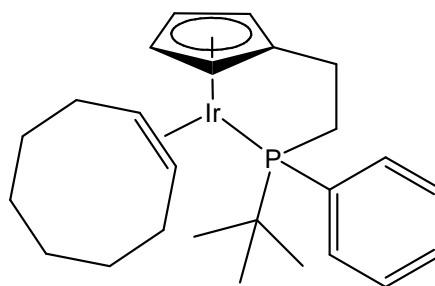
Iridiumkomplexe mit Cyclopentadienylalkylphosphan-Liganden wurden seit 1997 von *Tani*, *Salzer* und *Poiblanc* beschrieben.^{159,125,160}



Die Synthese des Cyclopentadienylkomplexes **108** wurde 1994 von *Poiblanc* beschrieben, jedoch konnte aufgrund rascher Zersetzung keine vollständige Analyse des Komplexes erhalten werden.¹⁶¹ Die Iridiumkomplexe **109** und **110** konnten mit den Liganden CO oder Cyclooctaen zu stabileren Komplexen umgesetzt werden.¹⁹ Die nukleophile Ringöffnung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) mit Lithium-*t*-butylphenylphosphid und anschließender Komplexierung mit $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ zeigte ein ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 35.4$ ppm. Dieser Wert ist vergleichbar mit Literaturwerten.¹⁶² Das Spektrum zeigte eine hohe Intensität des unkomplexierten Liganden, und der Komplex **111** zersetzte sich sehr schnell. Es konnten keine weiteren Spektren vermessen werden, die Bildung des Iridiumkomplexes **111** in einer sehr geringen Ausbeute kann nur über das ³¹P-NMR-Signal bei $\delta = 35.4$ ppm vermutet werden.



111



112

Aufgrund der raschen Zersetzung des vermuteten Komplexes **111** wurde die Komplexierung mit $\text{IrCl}(\text{coe})_2]_2$ als Komplexierungsreagenz durchgeführt. Der Cyclopentadienyl-Iridiumkomplex **112** konnte in 21 % Ausbeute erhalten werden. Der Komplex wurde spektroskopisch charakterisiert, jedoch konnte er nicht von Spuren des Cyclooctaens befreit werden. Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **112** zeigt ein breites Multiplett bei $\delta = 1.36 - 2.07$ ppm der Cyclooctaensignale. Die Signale der Alkylseitenkette konnten der chemischen Verschiebung von $\delta = 2.64$ ppm für die Protonen an C-6 und von $\delta = 2.86$ ppm für die Protonen an C-7 zugeordnet werden. Die Diastereotopie dieser Protonen ist nicht erkennbar. Die Signale des Cyclopentadienylliganden lassen sich unterteilen in die Signale der Protonen benachbart zum Alkylseitenarm bei $\delta = 4.70$ und 4.86 ppm und in die Signale der beiden Protonen abgewandt vom Seitenarm bei $\delta = 5.02$ und 5.28 ppm. Das Signal des Komplexes **112** im ^{31}P -NMR-Spektrum lässt sich bei $\delta = 35.3$ ppm beobachten und ist vergleichbar mit der chemischen Verschiebung anderer Cyclopentadienyl-Iridiumkomplexe.¹⁶²

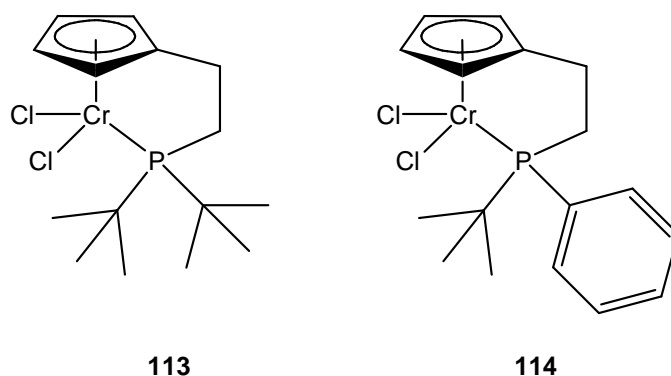
Die C-H-Valenzschwingung des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum des Komplexes **112** ist bei $\tilde{\nu} = 745$ und 805 cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm und die Methylenprotonen des Cyclooctens zeigen charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2918$, 2855 und 1463 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1361$ und 1015 cm^{-1} sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe zuzuordnen. Die MS-Daten des Iridiumkomplexes **112** zeigen das Molekül-Ion und die Abspaltung des Cyclooctens anhand des Fragmentierungsmusters.

t-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan ist nicht nur ein guter Ligand zur Darstellung *P*-chiraler Cobalt-, Rhodium, und Nickel-Komplexe, sondern kann auch zu Iridiumkomplexen umgesetzt werden.

3.4.4. Dichlor- $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-butylphenylphosphanyl})ethyl]cyclopentadienyl\}$ -chrom(III) (**114**)

Cyclopentadienylchrom(III)-Komplexe mit Phosphor-Seitenarm wurden 2001 von *Jolly* beschrieben.²¹ Über die Ringöffnung der beiden Verbindungen **57** und **66** mit verschiedenen Lithiumphosphiden (LiPR_2 , R = Me, Et, Pr, *i*-Pr, *i*-Bu, *t*-Bu, Hexyl, Cy, Ph) konnten zahlreiche paramagnetische Cyclopentadienyl- und Indenyl-Komplexe dargestellt werden. Diese Komplexe wurden auf ihre katalytische Aktivität gegenüber der Oligomerisation und Polymerisation von Ethen mit Methylalumoxan getestet. Die katalytische Aktivität von Amino-substituierten Cyclopentadien-Chromkomplexen mit Methylalumoxan wurde schon 2000 diskutiert.¹⁶³

Nach einer nukleophilen Ringöffnung von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) mit Lithium-*t*-Butylphenylphosphid und Lithumdi-*t*-butylphosphid gelang die Komplexierung mit $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{THF})_3$ ¹⁶⁴ zu den Komplexen **113** und **114**. Die analytischen Daten des Komplexes **113** konnten vervollständigt und die Ausbeute des Komplexes von 22 % auf 62 % erhöht werden.²¹



Der neue Komplex **114** konnte in Form blauer Nadeln in 48 % Ausbeute erhalten werden. Aufgrund des Paramagnetismus des Komplexes **114** war eine spektroskopische Charakterisierung über ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR nicht möglich. Die Konstitution des Komplexes konnte jedoch über IR-, MS-, HRMS- und CHN-Analysen belegt werden.

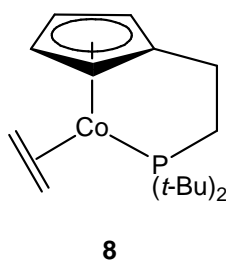
Die IR-Daten des Komplexes **114** zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit den Schwingungsbanden der Komplexe von *Jolly*.²⁸ Die C-H-Valenzschwingungen des Cyclopentadienylliganden im IR-Spektrum des Komplexes **114** sind bei $\tilde{\nu} = 810$ und

747 cm^{-1} zu beobachten. Der Ethylen-Seitenarm zeigt charakteristische Banden bei $\tilde{\nu} = 2959$ und 1474 cm^{-1} . Die Valenzschwingungen im Bereich $\tilde{\nu} = 1366 \text{ cm}^{-1}$ sind der Schwingung der *t*-Butylgruppe und bei $\tilde{\nu} = 1435 \text{ cm}^{-1}$ der Phosphor-Phenyl-Schwingung zuzuordnen. Die Kristallstruktur des Komplexes **114** ist noch Gegenstand laufender Untersuchungen.¹⁶⁵

Die neuen *P*-chiralen Liganden aus Kapitel 3.2 konnten erfolgreich zur Darstellung neuer Cyclopentadienyl- und Indenylkomplexen in Kapitel 3.3 und 3.4 eingesetzt werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

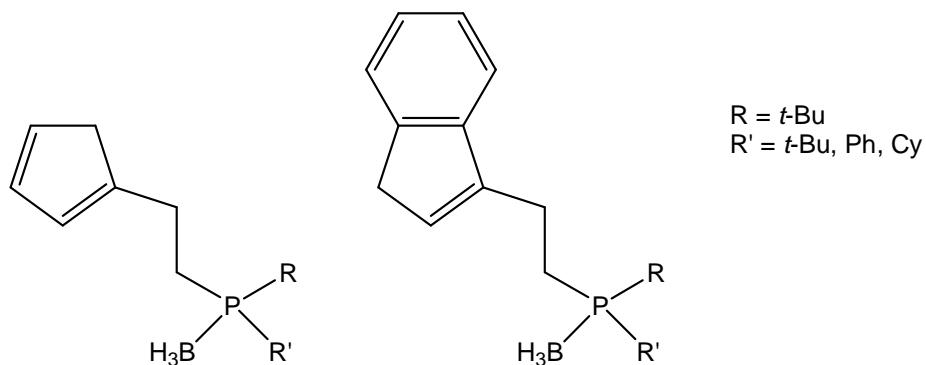
Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Hydrosilylierung terminaler, symmetrisch interner und auch unsymmetrisch interner Alkine in Gegenwart des Katalysators Cyclopentadienylethylphosphanylcobalt-Komplex **8**.



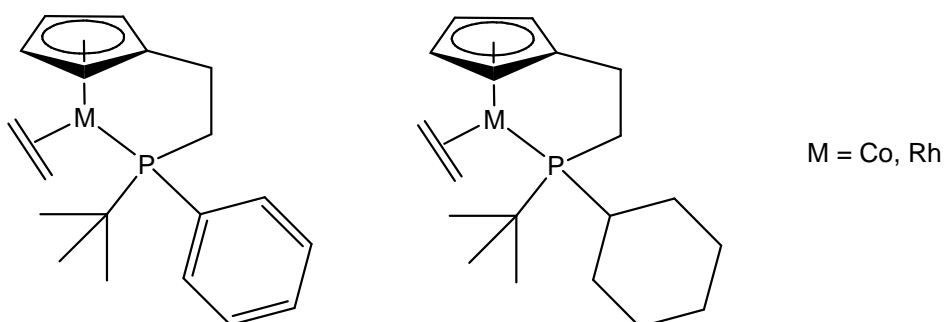
Terminale Alkine konnten mit Triethylsilan zu Hydrosilylierungsprodukten aus einer 1,2-*syn*- und einer 2,1-Addition umgesetzt werden. Die Reaktion mit Triethoxysilan verlief dagegen unter Bildung von Cyclisierungsprodukten aus einer [2+2+2]-Cyclisierung. Die [2+2+2]-Cyclisierung von 5-Hexinnitril führte zu einem neuen Pyridinderivat 5*H*-Cyclopenta[*b*]pyridin-2-butylnitril (**17**). Die Hydrosilylierung interner symmetrischer Alkine konnte in Gegenwart des Katalysators **8** stereoselektiv mit Triethylsilan in einer *syn*-Addition umgesetzt werden. Die Reaktion mit Triethoxysilan kehrte die Stereoselektivität um, und es konnte hauptsächlich die Bildung des *anti*-Produktes beobachtet werden. Interne unsymmetrische Alkine zeigten in einer *syn*-Addition den Einfluss sterischer Effekte zur Umsetzung eines Hauptproduktes, in dem die sterisch anspruchsvollen Substituenten meist *trans* zur eingeführten Silylgruppe stehen.

Die anschließende Veränderung des Katalysators zur Durchführung asymmetrischer Hydrosilylierung erfolgte über die Einführung *P*-chiraler Cyclopentadienylliganden zu neuen chiralen Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen.

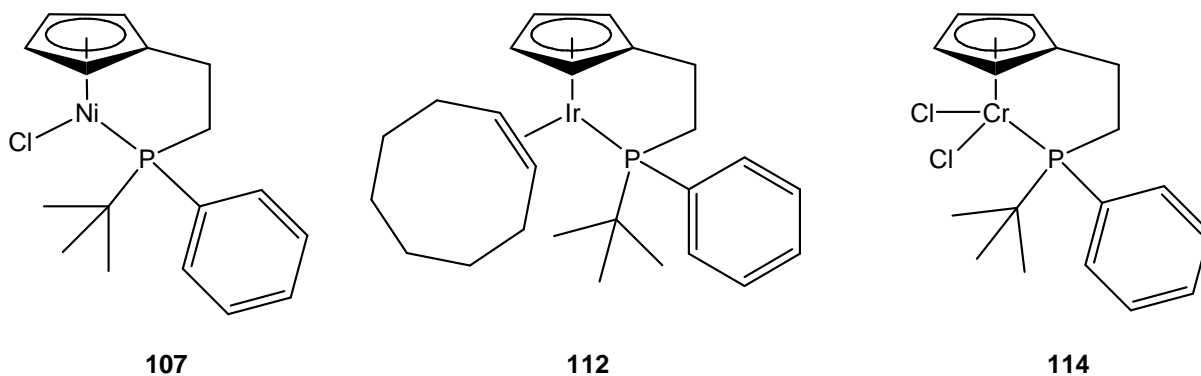
Mittels der Öffnung der Cyclopropanringe des Spiro[2.4]hepta-4,6-diens (**57**) und des [4,5]Benzospiro [2.4]-hepta-4,6-diens (**66**) mit verschiedenen Phosphiden wurden neue *P*-chirale Cyclopentadienyl- und Indenylliganden anhand einer einfachen Synthese dargestellt.



Die neuen *P*-chiralen Cyclopentadienylliganden *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan und *t*-Butylcyclohexyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan konnten mit Cobalt und Rhodium in guten Ausbeuten zu neuen Cyclopentadienylkomplexen umgesetzt werden.



Die Syntheser neuer Cyclopentadienyl-Komplexe mit *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan gelang ebenfalls mit den Metallen Nickel, Iridium und Chrom.



Neben der Synthese der Cyclopentadienylkomplexe gelang es, einen Indenyl-Rhodiumkomplex zu synthetisieren. Vor allem aber die Synthese der weniger

oxidationsempfindlichen *P*-chiralen Cyclopentadienyl- und Indenyl-Nickelkomplexe verspricht erfolgreiche Anwendungen als Katalysator in Hydrosilylierungsreaktionen.

Die enantioselektive Synthese eines neuen Cyclopentadienylcobalt-Komplexes konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Eine alternative Vorgehensweise könnte die Synthese über eine Diastereomerentrennung der Komplexe oder den Ligandenaustausch mit enantiomerenreinen Olefinen zu enantiomerenreinen Katalysatoren darstellen. Das stereochemische Verhalten der Hydrosilylierung in Bezug auf den Chiralitätstransfer könnte somit anhand der in dieser Arbeit synthetisierten prochiralen Alkine untersucht werden.

Artikel I. 5. Experimenteller Teil

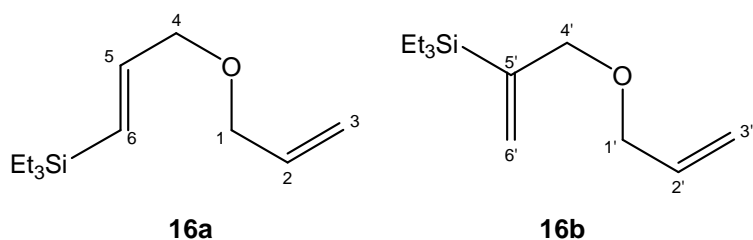
Allgemeines: Bei allen Reaktionen wurden zum Schutz der luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen mit Hilfe der Schlenk-Technik unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Die benutzten Apparaturen wurden, falls nicht anders beschrieben, durch Ausheizen mit einem Heissluftgebläse im Hochvakuum von Luft- und Feuchtigkeitsspuren befreit und unter Argon gesetzt. Die Lösungsmittel THF, Diethylether, Toluol und d_6 -Benzol wurden über Natrium bis zur Blaufärbung des zugesetzten Benzophenons unter Rückfluß erhitzt und unter Argon abdestilliert. Pentan, Hexan und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid getrocknet und unter Argon abdestilliert. d_1 -Chloroform und Petrolether wurden über CaCl_2 unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. Die zur Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittelgemische wurden durch einen durchgeleiteten Argonstrom mit Argon gesättigt. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Acros als stationäre Phase verwendet. Das Kieselgel wurde für luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen dreimal im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon gesetzt. Ausgangsverbindungen wurden, falls nicht anders beschrieben, nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt oder käuflich erworben. Die Nummerierung der Atome erfolgte nicht gemäß den IUPAC Regeln. Die Zuordnung der Signale erfolgte standartgemäß anhand der $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR-DEPT}$ und HMQC - Spektren.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (200.1 MHz), AVS 400 (400.1 MHz) und DPX 400 (400.1 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die gemessenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die jeweiligen Signale unvollständig deuterierter Lösungsmittel als interner Standard ($\delta = 7.16$ ppm bei C_6D_6 oder $\delta = 7.26$ ppm bei CDCl_3). In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden Signalmultiplizitäten wie folgt abgekürzt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Multiplett = m. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit den Geräten AVS 200 (50.3 MHz), AVS 400 (100.6 MHz) und DPX 400 (100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Lösungsmittelsignale deuterierter Lösungsmittel wurden als interner Standard verwendet ($\delta = 128.06$ ppm bei C_6D_6 oder $\delta = 77.16$ ppm bei CDCl_3). Die Signalmultiplizitäten werden durch ATP-Experimente oder durch Anwendung der DEPT-Pulsfolge bestimmt. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden ^1H -entkoppelt mit dem Gerät AVS 400 (162 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als externer Standard diente 85 %ige wss. Phosphorsäure. **IR-**

Spektren wurden mit einem Bruker Vektor 22 Spektrometer mit Hilfe einer Attenuated Total Reflexion (ATR) Methode gemessen. Die Signale werden gemäß ihrer Intensität in stark (s), mittel (m) und schwach (w) unterschieden. Massenspektren (**MS**) wurden mit den Spektrometern MAT 112 und MAT 312 der Firma Finningen aufgenommen. Die Untersuchungen erfolgten unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei angegebenem Ionisierungspotential sowie angegebener Temperatur. LC-TOF-MS (**ESI**)-Spektren wurden mit einer LCTTM gemessen. Als Lösungsmittel für die Proben wurde Acetonitril benutzt. **GC/MS**-Analysen wurden mit einem Shimadzu GC-17A Gaschromatographen, welcher mit einem Shimadzu QP-5000 Massenspektrometer ausgestattet ist, durchgeführt. Elementaranalysen (**CHN**) wurden mit einer CHN-Rapid der Firma Haraeus mit Acetanilid als Standard gemessen. Schmelzpunkte (**Schmp.**) wurden mit einem Schmelzpunktbestimmer Serie IA9000 von Electrothermal bestimmt.

5.1. Alkine (Kap. 3.1)

5.1.1. (*E*)-3-(2-Propenoxy)-1-(triethylsilyl)propen (16a) und 3-(2-Propenoxy)-2-(triethylsilyl)propen (16b)



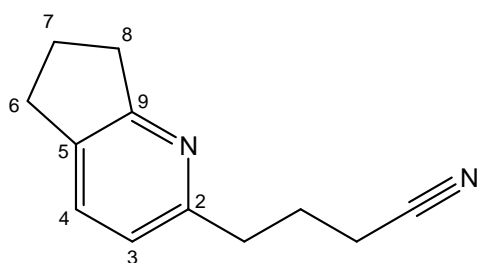
C₁₂H₂₄O_{Si}
 Ex. M.: 212.1596
 Mol. M.: 212.4039

In THF (40 mL) wurde der Katalysator **8** (32 mg, 0.1 mmol) mit Triethylsilan (232 mg, 2 mmol) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden 3-Propenoxy-1-propin (192 mg, 2 mmol) in THF (3 mL) zugegeben und 12 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (30 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukte **16a/16b** (53:47 (NMR), 110 mg, 0.52 mmol, 26 %), hellgelbes Öl.

16a + 16b: IR: $\tilde{\nu}$ = 2980 (m), 2940 (m), 2850 (w), 1820 (m), 1709 (s), 1456 (w), 1394 (w), 1369 (s), 1281 (s), 1257 (s, C-O), 1230 (m), 1217 (w), 1145 (s), 1047 (m), 1009 (m), 834 (s), 768 (m), 752 (s), 671 (w) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.65 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 12H, SiCH_2CH_3), 0.88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 18H, SiCH_2CH_3), 4.03 (m, 4H, 4-H, 4'-H), 4.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 4H, 1-H, 1'-H), 4.38 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2H, 2-H, 2'-H), 5.16 (m, 4H, 3-H, 3'-H), 5.33 (m, 2H, 6'-H), 5.78 (m, 6-H), 6.12 (m, 5-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 3.1 (SiCH_2CH_3), 7.4 (SiCH_2CH_3), 66.9 (C-1 u. C-1'), 74.9 (C-4), 76.2 (C-4'), 117.3 (C-3 u. C-3'), 124.0 (C-2 u. C-2'), 125.9 (C-6'), 131.2 (C-6), 145.1 (C-5), 146.4 (C-5') ppm. - MS: m/z (%) = 183 (100) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 154 (47) [$\text{M}^+ - \text{Et} - \text{Et}$], 133 (66), 131 (44), 124 (66), 115 (28), 105 (34), 96 (57). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_8\text{H}_{19}\text{OSi}$, $\text{M}^+ - \text{Et}$) ber. 183.1205, gef. 183.1206. - CHN ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{OSi}$) ber. C 67.86 H 11.39, gef. C 67.65 H 11.76.

5.1.2. 5H-Cyclopenta[b]pyridin-2-butylnitril (**17**)



17

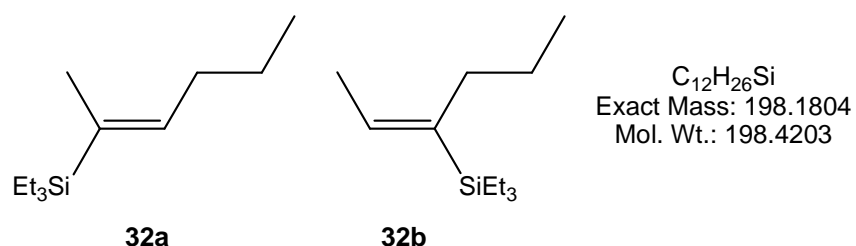
$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$
Ex. M.: 186.1157
Mol. M.: 186.2530

In THF (40 mL) wurde der Katalysator **8** (32 mg, 0.1 mmol) mit 5-Hexinnitril (0.2 mL, 2 mmol) versetzt und 12 h bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (20 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Cyclisierungsprodukt **17** (223 mg, 1.2 mmol, 60 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2930 (m, C-H), 2901 (w, C-H), 2245 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1718 (w, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$), 1583 (s), 1453 (s, C-H), 1430 (s, C-H), 1415 (s), 1235 (w), 1143 (w), 1095 (w), 829 (s, C-H)

cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.06 (m, 4H, 7-H, 11-H), 2.33 (t, ³J_{H,H} = 7.21 Hz, 2H, 12-H), 2.85 (m, 4H, 6-H, 10-H), 2.93 (t, ³J_{H,H} = 7.65 Hz, 2H, 8-H), 6.86 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, 3-H), 7.38 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, 4-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 16.5 (C-12), 23.1 (C-7), 25.5 (C-11), 30.3 (C-6), 34.2 (C-8), 36.3 (C-10), 119.6 (C-13), 120.3 (C-3), 132.5 (C-4), 134.7 (C-5), 157.2 (C-2), 165.5 (C-9) ppm. - MS: *m/z* (%) = 186 (20) [M⁺], 146 (30) [M⁺ – CH₂CN], 133 (100) [M⁺ – CH₂CN – CH], 91 (10). - HRMS (M⁺ = C₁₂H₁₅N₂) ber. 186.1157, gef. 186.1156. - CHN (C₁₂H₁₄N₂) ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04, gef. C 77.68 H 7.48 N 14.70.

5.1.3. (E)-2-(Triethylsilyl)-2-hexen (32a) und (E)-3-Triethylsilyl-2-hexen (32b)⁸⁸

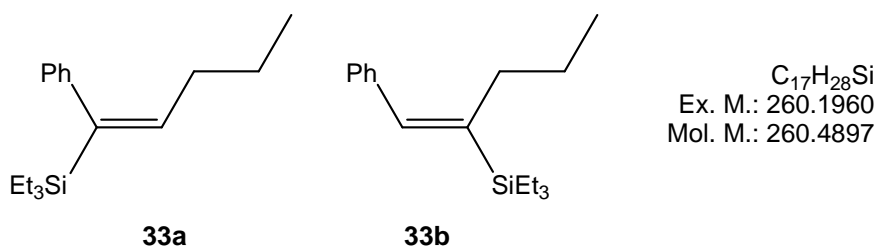


In THF (60 mL) wurde der Katalysator **8** (66 mg, 4 mmol) mit Triethylsilan (0.9 mL, 4 mmol) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden 2-Hexin (0.45 mL, 4 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und 12 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (30 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukte **32a/32b** (1:2 (NMR), 382 mg, 1.9 mmol, 48 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **32a**: δ = 0.56 (q, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 6H, SiCH₂), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.30 (dt, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 1.63 (m, 3H, =CCH₃), 2.11 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, =C-CH₂), 5.81 (qt, ³J_{H,H} = 6.5, 0.9 Hz, 1H, =CH) ppm; **32b**: δ = 0.56 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, SiCH₂), 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 0.95 (t, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.39 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 1.60 (d, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 3H, =CCH₃), 2.12 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 2H,

=CCH₂), 5.68 (tq, ³J_{H,H} = 6.8, 1.7 Hz, 1H, =CH) ppm - **32a** + **32b**: HRMS (M⁺ = C₁₂H₂₆Si, M⁺) ber. 198.1804, gef. 198.1803.

5.1.4. (E)-1-Phenyl-1-(triethylsilyl)-1-hexen (**33a**) und (E)-1-Phenyl-2-(triethylsilyl)-1-hexen (**33b**)

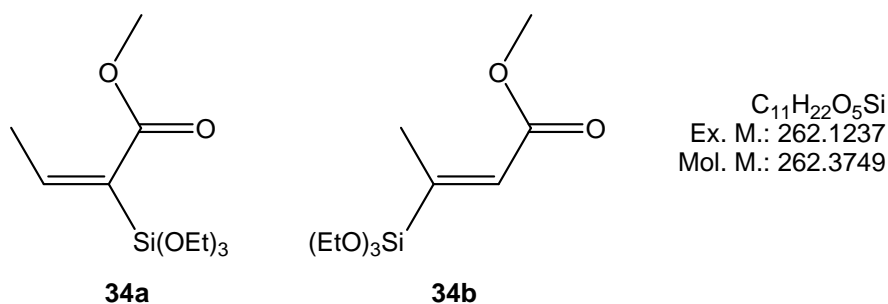


In THF (60 mL) wurde der Katalysator **8** (66 mg, 4 mmol) mit Triethylsilan (0.9 mL, 4 mmol) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden 1-Phenylhexin (632 mg, 4 mmol) in THF (4 mL) zugegeben und 12 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (30 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukte **33a/33b** (1:3 (NMR), 383 mg, 1.4 mmol, 35 %), farbloses Öl.

33a + **33b**: IR (film): $\tilde{\nu}$ = 2953 (m), 2873 (m), 1606 (w), 1457 (w), 1416 (w), 1236 (w), 1005 (m), 728 (m), 714 (s), 698 (s) cm⁻¹. - **33a**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.55 (q, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 6H, SiCH₂), 0.82 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3H, CCH₃), 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.28 (m, 4H, CH₂CH₂), 1.94 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, =CHCH₂), 5.93 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 1H, =CH), 6.93 (m, 1H, Ph-CH), 7.28 (m, 4H, Ph-CH) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 2.9 (CH₂Si), 7.4 (CH₃CH₂Si), 14.1 (CH₂CH₂CH₃), 22.4 (CH₂), 29.8 (=CHCH₂), 31.9 (CH₂), 125.1 (*p*-CH), 127.8 (*m*-CH), 128.6 (*o*-CH), 141.2 (=C_q), 143.2 (*ipso*-C), 143.2 (=CH) ppm; **33b**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.70 (q, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 6H, SiCH₂), 0.83 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₃), 0.99 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 9H, SiCH₂CH₃), 1.42 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 2.18 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 2H, =CHCH₂), 6.72 (s, 1H, =CH), 6.93 (m, 1H, Ph-CH), 7.28 (m, 4H, Ph-CH) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 3.4 (CH₂Si), 7.6 (CH₃CH₂Si), 14.0 (CH₂CH₂CH₃), 23.2 (CH₂), 31.1 (=CHCH₂), 32.2 (CH₂), 126.5 (*p*-CH), 128.0 (*m*-CH), 128.7 (*o*-CH), 138.8

(*ipso*-C), 139.0 (=CH), 142.5 (=C_q) ppm. - **33a** + **33b**: MS: *m/z* (%) = 274 (28) [M⁺], 245 (100) [M⁺-Et], 217 (44), 189 (18), 163 (44), 135 (45), 87 (57), 59 (59). - HRMS (C₁₈H₃₀Si, M⁺) ber. 274.21168, gef. 274.21152. - CHN (C₁₈H₃₀Si) ber. C 78.75 H 11.02, gef. C 78.28 H 10.76.

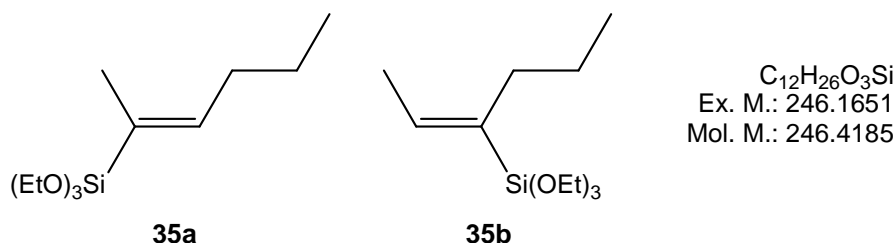
5.1.5. Methyl-(*E*)-2-(triethoxysilyl)-2-butenolat (**34a**) und Methyl-(*E*)-3-(triethoxysilyl)-2-butenolat (**34b**)⁸⁰



In THF (60 mL) wurde der Katalysator **8** (66 mg, 0.2 mmol) mit Triethoxysilan (0.9 mL, 4 mmol) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden 2-Methyl-2-butenolat (392 mg, 4 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und bei 40 °C 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (30 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydro-silylierungsprodukte **34a/34b** (1:2 (NMR), 105 mg, 0.4 mmol, 10 %), farbloses Öl.

34a: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 1.91 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 3H, =CHCH₃), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 3.89 (q, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 6.25 (q, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, =CH) ppm. - **34b**: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 2.30 (s, 3H, =CCH₃), 3.72 (s, 3H, OCH₃), 3.91 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 6.03 (s, 1H, =CH) ppm.

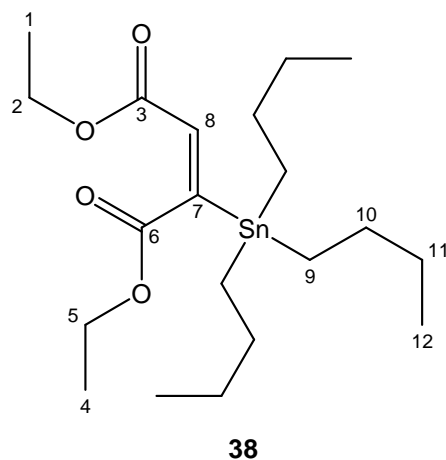
5.1.6. (E)-2-(Triethoxysilyl)-2-hexen (35a) und (E)-3-Triethoxysilyl)-2-hexen (35b)



In THF (60 mL) wurde der Katalysator **8** (66 mg, 0.2 mmol) mit Triethoxysilan (0.9 mL, 4 mmol) versetzt und 1 h bei 40 °C gerührt. Dann wurden 2-Hexin (0.45 mL, 4 mmol) in THF (5 mL) zugegeben und 12 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (40 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (30 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukte **35a/35b** (1:2 (NMR), 639 mg, 2.6 mmol, 65 %), farbloses Öl.

35a + 35b: IR: $\tilde{\nu}$ = 2973 (m), 2929 (m), 2883 (m), 1444 (w), 1391 (w), 1168 (m), 1103 (s), 1079 (s), 957 (m), 779 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **35a:** δ = 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.22 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 1.40 (dq, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₃), 1.69 (m, 3H, =C-CH₃), 2.09 (q, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, =CHCH₂), 3.80 (q, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, OCH₂), 6.10 (t, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 1H, =CH) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.0 (CH₂CH₃), 17.3 (CH₃CH₂O), 21.2 (CH₂CH₂), 29.5 (CH₂CH₂), 57.5 (OCH₂), 126.4 (=C_q), 144.9 (=CH) ppm; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **35b:** δ = 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.21 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 1.40 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.69 (d, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 3H, =CCH₃), 2.02 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, =CHCH₂), 3.79 (q, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 6H, OCH₂), 6.21 (q, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, =CH) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.3 (CH₂CH₃), 17.4 (CH₃CH₂O), 21.7 (CH₂CH₃), 30.0 (=CHCH₂), 57.4 (OCH₂), 133.0 (C_q), 139.1 (=CH) ppm - **35a + 35b:** MS: *m/z* (%) = 246 (15) [M⁺], 200 (38) [M⁺-OEt], 163 (100), 135 (65), 119 (76), 107 (44), 91 (45), 79 (60), 63 (46) - HRMS (M⁺ = C₁₂H₂₆O₃Si, M⁺) ber. 246.1651, gef. 246.1651. - CHN (C₁₂H₂₆O₃Si) ber. C 58.49 H 10.63, gef. C 58.63 H 11.01.

5.1.7. Diethyl-*E*-(2-tributylstannyl)butendioat (**38**)¹⁶⁶

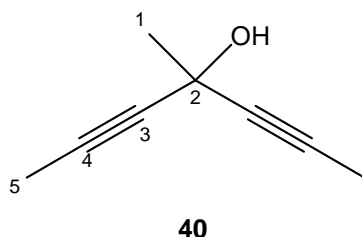


$C_{20}H_{38}O_4Sn$
Ex. M.: 462.1792
Mol. M.: 461.2233

Zu einer Lösung von Diethylbutindioat (1 g, 6 mmol) in THF (10 mL) wurden Bu_3SnH (1.7 g, 6 mmol) und Katalysator **8** (80 mg, 0.3 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 16 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Essigester (10 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4 × 20 cm, PE). Hydrostannylierungsprodukt **38** (1068 mg, 1.9 mmol, 32 %), farbloses Öl.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 9H, 12-H), 1.04 (m, 6H, 10-H), 1.26 (t, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 6H, 1-H, 4-H), 1.29 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 6H, 11-H), 1.46 (m, 6H, 9-H), 4.20 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, 2-H), 4.22 (q, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, 5-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.0 (C-10), 13.8 (C-12), 14.3 (C-1), 14.4 (C-4), 27.3 (C-11), 29.0 (C-9), 61.1 (C-2), 61.1 (C-5), 134.8 (C-8), 161.6 (C-7), 167.3 (C-6), 172 (C-3) ppm. - HRMS (M^+ = $C_{20}H_{38}O_4Sn_1$) ber. 462.1792, gef. 462.1797.

5.1.8. **4-Methylhepta-2,5-diin-4-ol (40)**¹⁶⁷

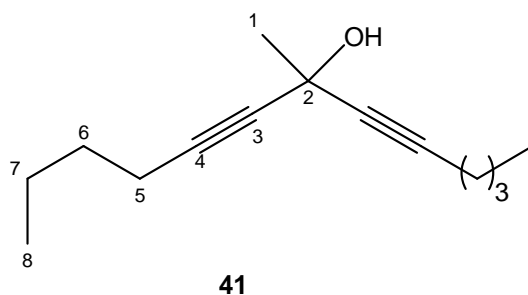


$C_8H_{10}O$
 Ex. M.: 122.0732
 Mol. M.: 122.1644

Zu einer Lösung von 1-Brompropen (1.75 mL, 20 mmol) in THF (15 mL) wurden bei – 78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (18.7 mL, 30 mmol, 1.6 M) gegeben. Die Lösung wurde 2 h bei – 78 °C gerührt. Es wurde dann bei – 78 °C Acetylchlorid (0.78 g, 10 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde 1 h bei – 78 °C gerührt und auf 21 °C erwärmt. Die Lösung wurde mit TBME (10 mL) verdünnt und mit gesättigter wss. NH_4Cl -Lösung (5 mL) hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit H_2O (5 mL) und mit gesättigter wss. $NaCl$ -Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (20 × 4 cm, PE/TBME 60:1). Dialkin **40** (490 mg, 3.8 mmol, 38 %), oranges Öl.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.69 (s, 3H, 1-H), 1.84 (s, 6H, 5-H), 2.36 (s, 1H, OH) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.7 (C-5), 32.4 (C-1), 60.2 (C-2), 78.7 (C-4), 81.2 (C-3) ppm. - Reinheit (GC): 99 %. - MS (GC-MS): m/z (%) = 122 (66) [M^+], 107 (100) [$M^+ - CH_3$], 77 (39) [$M^+ - CH_3 - CH_3 - CH_3$], 67 (49), 51 (27).

5.1.9. **7-Methyltrideca-5,8-diin-7-ol (41)**¹⁶⁸



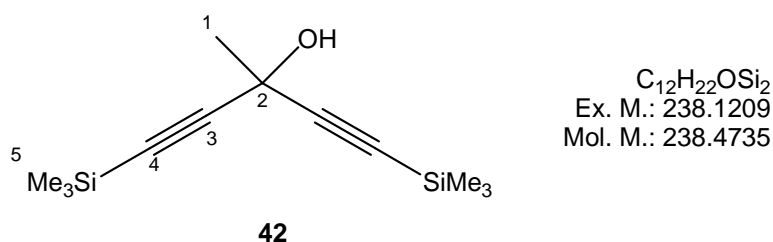
$C_{12}H_{18}O$
 Ex. M.: 178.1358
 Mol. M.: 178.2707

Zu einer Lösung von 1-Hexin (4.6 mL, 40 mmol) in THF (40 mL) wurde bei – 78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (28 mL, 45 mmol, 1.6 M) gegeben. Die

Lösung wurde auf 23 °C erwärmt und 4 h gerührt. Es wurde dann bei 0 °C Acetylchlorid (1.4 mL, 20 mmol) in THF (5 mL) vorgelegt und die Lösung des deprotonierten 1-Hexins hinzugegeben. Die Lösung wurde 10 h bei 23 °C gerührt und dann mit TBME (10 mL) verdünnt und mit H₂O (10 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase dreimal mit Wasser (5 mL) und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (20 × 4 cm, PE/TBME 10:1). **41** (2.5 g, 12.1 mmol, 61 %) gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6H, 8-H), 1.41 (m, 4H, 7-H), 1.49 (m, 4H, 6-H), 1.71 (s, 3H, 1-H), 2.21 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 4H, 5-H), 2.40 (s, 1H, OH) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 (C-8), 18.5 (C-5), 22.1 (C-7), 30.6 (C-6), 32.7 (C-1), 60.3 (C-2), 82.3 (C-3), 83.0 (C-4) ppm. - MS: m/z (%) = 206 (46) [M⁺], 191 (25) [M⁺ - CH₃], 139 (23) [M⁺ - CH₃ - C≡CCOH], 121 (100), 69 (30).

5.1.10. 3-Methyl-1,5-bis(trimethylsilyl)penta-1,4-diin-3-ol (**42**)¹⁶⁹

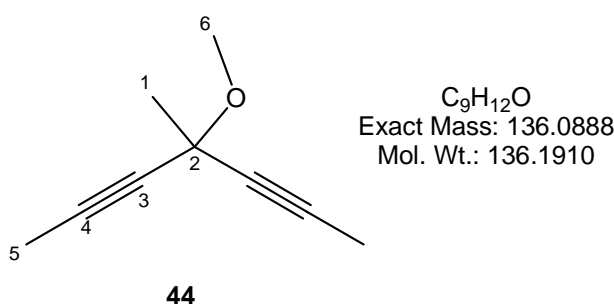


Zu einer Lösung von Ethynyltrimethylsilan (5.6 mL, 40 mmol) in THF (40 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (28 mL, 45 mmol, 1.6 M) gegeben. Die Lösung wurde auf 24 °C erwärmt und 2 h gerührt. Es wurde dann bei 0 °C Acetylchlorid (1.57 g, 20 mmol) in THF (5 mL) vorgelegt und die Lösung des deprotonierten Ethynyltrimethylsilans hinzugegeben. Das Gemisch wurde nun 4 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit TBME (15 mL) verdünnt und mit H₂O (10 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser (5 mL) und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4

× 40 cm, PE/TBME 5:1). Alkohol **42** (2.97 g, 12.5 mmol, 62 %), gelber Feststoff, Schmp. 45 °C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3470 (w, O-H), 2960 (w), 2900 (w), 2174 (w, C≡C), 1360 (m), 1250 (m), 1179 (m), 1135 (m), 1067 (m), 952 (m), 931 (m), 834 (s), 758 (s), 699 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.18 (s, 18H, 5-H), 1.73 (s, 3H, 1-H), 2.50 (s, 1H, OH) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = - 0.1 (C-5), 32.0 (C-1), 60.5 (C-2), 87.2 (C-4), 106.1 (C-3) ppm.

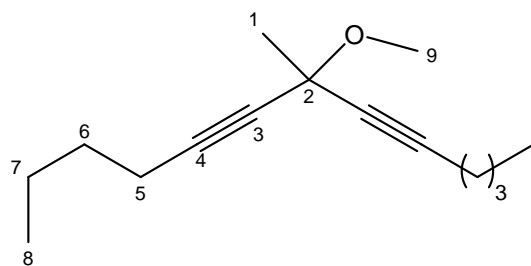
5.1.11. 4-Methoxy-4-methylhepta-2,5-diin (**44**)



Zu einer Lösung von **40** (0.23 g, 1.8 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurden Mel (2.2 mL, 36 mmol) und $\text{Ag}_2\text{O}^{170}$ (7.48 g, 32.3 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 22 °C gerührt. Die Lösung wurde durch Kieselgel abfiltriert und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE/TBME 40:1). Dialkin **44** (60 mg, 0.4 mmol, 24 %), oranges Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2993 (m), 2937 (m), 2823 (w, O-CH₃), 2261 (m, C≡C), 1682 (m), 1603 (m), 1446 (m), 1260 (m), 1228 (s), 1099 (s), 1067 (m), 855 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.67 (s, 3H, 1-H), 1.86 (s, 6H, 5-H), 3.42 (s, 3H, 6-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 3.6 (C-5), 31.2 (C-1), 52.8 (C-6), 66.6 (C-2), 78.6 (C-4), 80.0 (C-3) ppm. - Reinheit (GC): 97%. - MS (GC-MS): m/z (%) = 135 (39) [M^+], 121 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 105 (85) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$], 91 (23) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$], 77 (58). - CHN ($\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$) ber. C 79.37 H 8.88, gef. C 79.09 H 8.86.

5.1.12. 7-Methoxy-7-methyltrideca-5,8-diin (45)



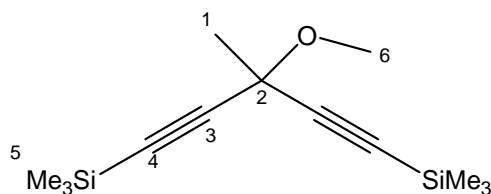
45

$C_{13}H_{20}O$
Ex. M.: 192.1514
Mol. M.: 192.2973

Zu einer Lösung von NaH (0.68 g, 16.0 mmol) in THF (10 mL) wurden **41** (2.5 g, 12 mmol) bei 0 °C gegeben. Die Lösung wurde auf 23 °C erwärmt und 1 h gerührt. Dann wurde MeI (3.4 g, 24 mmol) in THF (5 mL) hinzugegeben und weitere 10 h gerührt. Die Lösung wurde mit TBME (10 mL) verdünnt und dann mit H₂O (5 mL) hydrolysiert. Die organische Phase wurde dreimal mit H₂O (5 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (20 × 4 cm, PE/TBME 20:1). Dialkin **45** (1.23 g, 6.0 mmol, 49 %), gelbe Flüssigkeit.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2933 (m), 2863 (m), 2821 (m, O-CH₃), 2236 (w, C≡C), 1464 (m), 1327 (w), 1221 (s), 1158 (w), 1096 (s), 853 (m), 737 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.90 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 6H, 8-H), 1.41 (m, 4H, 7-H), 1.49 (m, 4H, 6-H), 1.67 (s, 3H, 1-H), 2.22 (t, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 4H, 5-H), 3.42 (s, 3H, 9-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 13.7 (C-8), 18.4 (C-5), 22.0 (C-7), 30.7 (C-6), 31.4 (C-1), 52.7 (C-9), 66.7 (C-2), 79.6 (C-3), 84.4 (C-4) ppm. - MS: m/z (%) = 220 [M⁺] (10), 205 [M⁺ - CH₃] (95), 189 [M⁺ - OCH₃] (50), 181 (100), 165 [M⁺ - C≡COCH₃] (82), 139 [M⁺ - CH₂C≡CCOCH₃] (65), 91 (66). - Reinheit (GC): 99 %. - CHN (C₁₅H₂₄O) ber. C 81.76 H 10.98, gef. C 81.29 H 11.14.

5.1.13. **3-Methoxy-3-methyl-1,5-bis(trimethylsilyl)penta-1,4-diin (46)**



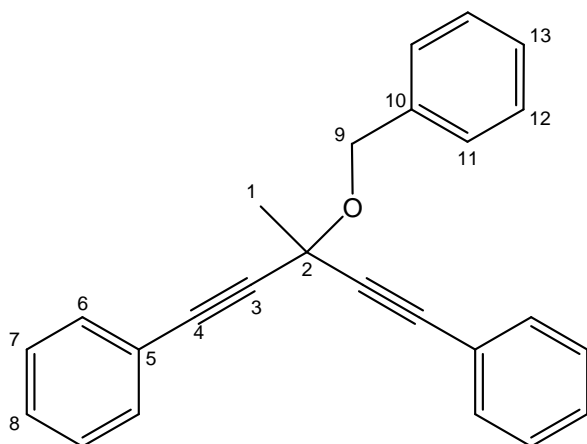
$C_{13}H_{24}OSi_2$
 Ex. M.: 252.1366
 Mol. M.: 252.5001

46

Zu einer Lösung von **42** (126 mg, 0.53 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wurde Mel (0.66 mL, 10.6 mmol) und Ag_2O (2.21 g, 9.6 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 23 °C gerührt. Die Lösung wurde über Kieselgel abfiltriert und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm PE/TBME 10:1). Dialkin **46** (107 mg, 0.4 mmol, 79 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2960 (m), 2824 (w, O-CH₃), 2173 (w, C≡C), 1683 (w), 1449 (w), 1251 (s), 1183 (m), 1137 (m), 1100 (s), 956 (m), 891 (m), 841 (s), 759 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.18 (s, 18H, 5-H), 1.69 (s, 3H, 1-H), 3.44 (s, 3H, 6-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = - 0.1 (C-5), 30.8 (C-1), 53.1 (C-6), 67.1 (C-2), 88.7 (C-4), 103.7 (C-3) ppm. - MS: m/z (%) = 252 (8) [M⁺], 237 (65) [M⁺ - CH₃], 179 (48), 148 (82), 117 (45), 89 (56), 73 (100). - Reinheit (GC): 99 %. - CHN (C₁₃H₂₄OSi₂) ber. C 61.84 H 9.58, gef. C 61.18 H 9.16.

5.1.14. **3-Benzyloxy-3-methyl-1,5-diphenylpenta-1,4-diin (47)**



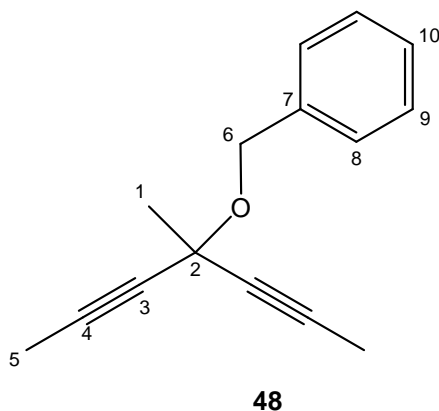
$C_{25}H_{20}O$
 Ex. M.: 336.1514
 Mol. M.: 336.4257

47

Zu einer Lösung von NaH (1.46 g, 36.0 mmol) in THF (25 mL) wurden **39** (4.5 g, 18 mmol) bei 0 °C gegeben. Die Lösung wurde auf 23 °C erwärmt und 1 h gerührt. Es wurden anschließend Bu₄Ni (1.05 g, 2.8 mmol) und Benzylbromid (6.3 g, 36.6 mmol) hinzugegeben und weitere 12 h gerührt. Die Lösung wurde danach mit TBME (20 mL) verdünnt und mit H₂O (10 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase dreimal mit Wasser (5 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten, wässrigen Phasen wurden noch einmal mit TBME (5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4 × 40 cm, PE/TBME 10:1). Dialkin **47** (2.83 g, 8.42 mmol, 47 %), farblosen Feststoff, Schmp. 100 °C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2991 (w), 2932 (m), 2231 (w, C≡C), 1598 (w), 1489 (m), 1444 (m), 1380 (w), 1274 (m), 1140 (s), 1081 (s, O-C), 1024 (s), 900 (m), 746 (s, Ph), 690 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (s, 3H, 1-H), 4.95 (s, 2H, 9-H), 7.35 (m, 15H, arom. H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 31.2 (C-1), 67.1 (C-2), 68.5 (C-9), 84.3 (C-4), 88.3 (C-3), 122.3 (C-5), 127.7 (C-11), 128.2 (C-13), 128.4 (C-7), 128.4 (C-8), 128.7 (C-12), 132.0 (C-6), 138.5 (C-10) ppm. - MS: *m/z* (%) = 336 (37) [M⁺], 259 (35) [M⁺ - C₆H₅], 245 (33) [M⁺ - C₆H₅ - CH₂], 229 (100) [M⁺ - C₆H₅ - CH₂ - CH₃], 192 (51), 76 (63), 50 (52). - HRMS (M⁺ = C₂₅H₂₀O₁) ber. 336.1514, gef. 336.1512. - CHN (C₁₅H₂₄O) ber. C 88.25 H 5.99, gef. C 88.13 H 5.78.

5.1.15. 4-Benzyloxy-4-methylhepta-2,5-diin (**48**)

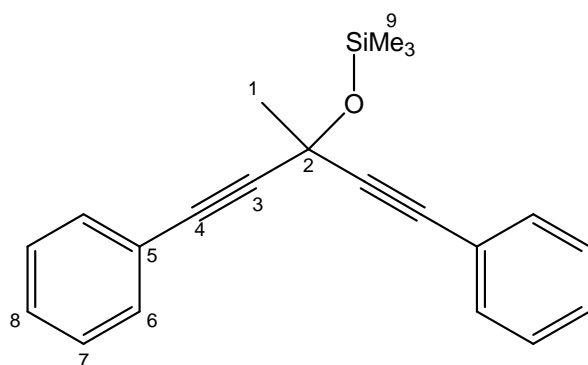


C₁₅H₁₆O
Ex. M.: 212.1201
Mol. M.: 212.2869

Zu einer Lösung von NaH (1.68 g, 42 mmol) in THF (25 mL) wurden **40** (2.6 g, 21 mmol) bei 0 °C gegeben. Die Lösung wurde auf 21 °C erwärmt und 1 h gerührt. Es wurden anschließend Bu₄Ni (1.24 g, 1.24 mmol) und Benzylbromid (10.3 g, 42 mmol) hinzugegeben und weitere 12 h gerührt. Die Lösung wurde danach mit TBME (25 mL) verdünnt und mit H₂O (20 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden noch einmal mit TBME (5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 40 cm, PE/TBME 60:1). Dialkin **48** (2.01 g, 9.5 mmol, 45 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2934 (m), 2873 (w), 2244 (w, C≡C), 1705 (w), 1497 (w), 1454 (m), 1366 (w), 1225 (m), 1185 (w), 1089 (s, O-C), 1053 (m), 892 (m), 735 (s, Ph), 697 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (s, 3H, 1-H), 1.91 (s, 6H, 5-H), 4.76 (s, 2H, 6-H), 7.28-7.42 (m, 5H, arom. H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 3.7 (C-5), 31.5 (C-1), 66.2 (C-2), 67.8 (C-6), 79.1 (C-4), 80.1 (C-3), 127.4 (C-10), 128.0 (C-8), 128.3 (C-9), 138.7 (C-7) ppm. - MS: *m/z* (%) = 212 (14) [M⁺], 197 (41) [M⁺ - CH₃], 182 (18) [M⁺ - CH₂ - CH₃], 105 (100), 91 (74), 77 (57). - HRMS (M⁺ - CH₃ = C₁₄H₁₃O) ber. 197.0965, gef. 197.0965. - CHN (C₁₅H₁₆O) ber. C 84.87 H 7.60, gef. C 84.28 H 7.71.

5.1.16. 3-Methyl-1,5-diphenyl-3-(trimethylsilyloxy)penta-1,4-diin (**49**)



C₂₁H₂₂OSi
 Ex. M.: 318.1440
 Mol. M.: 318.4843

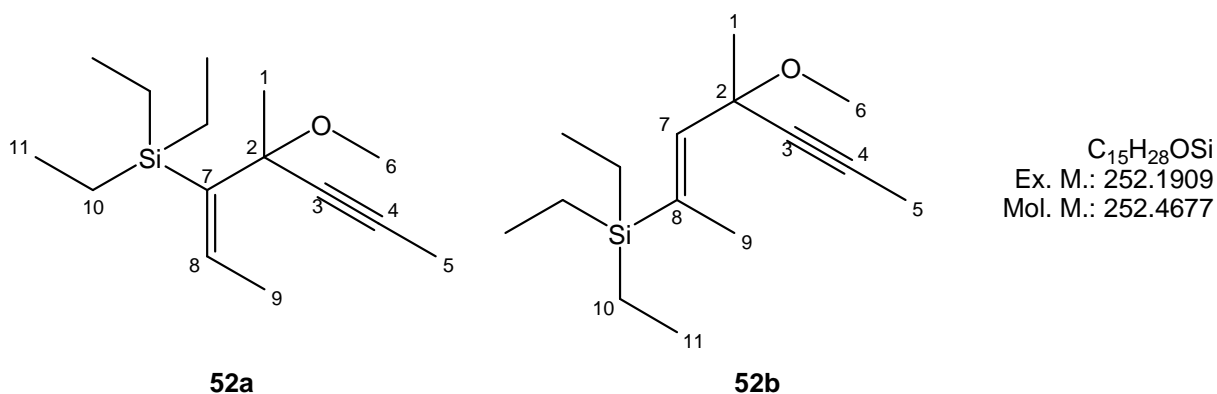
49

Zu einer Lösung von Alkohol **39** (0.15 g, 0.6 mmol) in THF (3 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (0.75 mL, 1.2 mmol, 1.6 M) gegeben. Die

Lösung wurde auf 22 °C erwärmt und 1 h gerührt. Es wurde anschließend bei 0 °C Trimethylsilylchlorid (0.3 g, 2.4 mmol) zugegeben und weitere 12 h bei 22 °C gerührt. Die Lösung wurde dann mit TBME (10 mL) verdünnt und mit H₂O (5 mL) hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit Wasser (5 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE/TBME 10:1). Dialkin **49** (45 mg, 0.14 mmol, 23 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2957 (m), 2234 (w, C≡C), 1598 (m), 1277 (m), 1128 (m), 873 (s), 752 (s, Ph), 688 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.35 (s, 9H, 9-H), 1.96 (s, 3H, 1-H), 7.33 (m, 6H, 7-H, 8-H), 7.48 (m, 4H, 6-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.7 (C-9), 34.6 (C-1), 61.8 (C-2), 82.7 (C-4), 91.2 (C-3), 122.7 (C-5), 128.4 (C-7), 128.6 (C-8), 131.8 (C-6) ppm. - MS *m/z* (%) = 318 (72) [M⁺], 303 (85) [M⁺ - CH₃], 229 (74) [M⁺ - CH₃ - SiMe₃], 159 (56), 129 (83), 73 (100). - HRMS (M⁺ = C₂₁H₂₂O₁Si₁) ber. 318.1440, gef. 318.1440. - CHN (C₂₁H₂₂O₁Si₁) ber. C 79.20 H 6.96, gef. C 78.98 H 7.06.

5.1.17. Triethyl-(3-methoxy-1,3-dimethylhex-1-en-4-ynyl)silan (**52**)

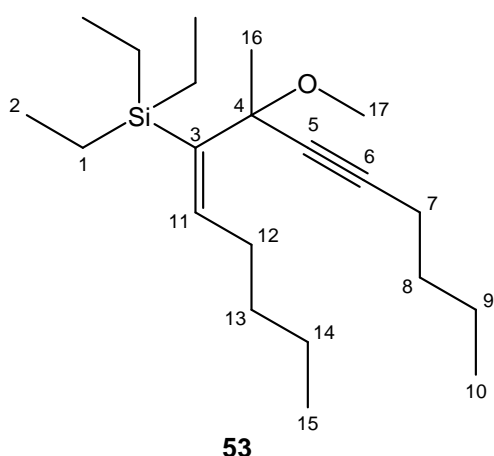


Zu einer Lösung von **44** (0.44 g, 3.3 mmol) in THF (30 mL) wurden Et₃SiH (0.4 mL, 3.3 mmol) und Katalysator **8** (53 mg, 0.2 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 48 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (20 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt.

Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2 × 20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukte **52a** und **52b** (Regioisomerengemisch¹⁷¹, 116 mg, **a/b** = 47/53 (GC), 0.5 mmol, 14 %), farbloses Öl.

52a, 52b: IR: $\tilde{\nu}$ = 2955 (s), 2924 (s), 2873 (s), 2855 (s, O-CH₃), 1702 (m), 1599 (m), 1459 (m), 1378 (m), 1260 (w), 1212 (w), 1090 (s), 1018 (s), 906 (w), 803 (w), 733 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **52a**: δ = 0.64 (q, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 6H, 10-H), 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 9H, 11-H), 1.47 (s, 3H, 1-H), 1.86 (s, 3H, 5-H), 1.92 (d, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, 9-H), 3.26 (s, 3H, 6-H), 5.8 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 1H, 8-H) ppm; **52b**: δ = 0.66 (q, ³J_{H,H} = 8.1 Hz, 6H, 10-H), 1.00 (t, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 9H, 11-H), 1.51 (s, 3H, 1-H), 1.85 (s, 3H, 5-H), 1.97 (s, 3H, 9-H), 3.30 (s, 3H, 6-H), 5.6 (s, 1H, 7-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): **52a**: δ = 3.7 (C-5), 4.5 (C-10), 7.8 (C-11), 16.7 (C-9), 27.2 (C-1), 50.3 (C-6), 76.2 (C-2), 81.1 (C-4), 81.2 (C-3), 137.3 (C-8), 144.0 (C-7) ppm; **52b**: δ = 3.1 (C-5), 4.5 (C-10), 7.9 (C-11), 14.2 (C-9), 25.5 (C-1), 51.7 (C-6), 64.1 (C-2), 71.5 (C-4), 82.6 (C-3), 141.6 (C-8), 128.3 (C-7) ppm. - GC-MS **52a**: *m/z* (%) = 237 (12) [M⁺ - CH₃], 191 (13) [M⁺ - 4 · CH₃ - 1], 115 (5), 97 (100) [M⁺ - Si(Et)₃ - CCH₃ - 1], 87 (32), 59 (19); GC-MS **52b**: *m/z* (%) = 222 (3) [M⁺ - 2 · CH₃], 123 (100) [M⁺ - Et₃Si - CH₃], 115 (12), 103 (18), 87 (95), 59 (47). - **52a, 52b**: CHN (C₁₅H₂₈OSi) ber. C 71.36 H 11.18, gef. C 71.38 H 11.89.

5.1.18. Triethyl-(2-methoxy-2-methyl-1-pentenylidenoct-3-ynyl)silan (**53**)



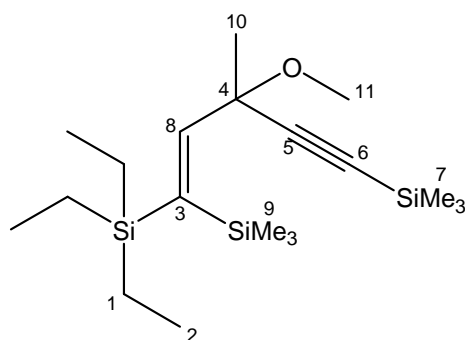
C₂₁H₄₀OSi
Ex. M.: 336.2848
Mol. M.: 336.6272

Zu einer Lösung von **45** (0.79 g, 3.6 mmol) in THF (35 mL) wurden bei 22 °C Et₃SiH (0.55 mL, 3.6 mmol) und Katalysator **8** (58 mg, 0.18 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 72 h bei 65 °C gerührt und anschließend über Kieselgel abfiltriert. Das

Lösungsmittel wurde abgezogen und das Produkt säulenchromatographisch (20 × 4 cm, PE) gereinigt. Hydrosilylierungsprodukt **53**¹⁷² (272 mg, 0.8 mmol, 22 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3856 (w), 3651 (w), 3404 (w), 2956 (s), 2933 (s), 2873 (s), 2823 (m, O-CH₃), 2731 (w), 2239 (m, C≡C), 1604 (s), 1460 (m), 1378 (w), 1365 (w), 1261 (w), 1237 (w), 1158 (m), 1088 (s), 1006 (m), 806 (w), 728 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.70 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 6H, 1-H), 0.92 (m, 15H, 15-H u. 10-H u. 2-H), 1.30 (s, 3H, 16-H), 1.41 (m, 4H, 8/9-H), 1.46 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, 14-H), 2.13 (q, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, 13-H), 2.19 (t, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H, 7-H), 2.33 (dd, ³J_{H,H} = 60.1, 13.2 Hz, 2H, 12-H), 3.28 (s, 3H, 17-H), 6.21 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, 11-H) ppm. - ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 4.9 (C-1), 7.9 (C-2), 13.7 (C-10), 14.1 (C-15), 18.6 (C-7), 22.1 (C-9), 23.2 (C-14), 25.9 (C-16), 31.0 (C-8), 34.7 (C-13), 48.4 (C-12), 50.9 (C-17), 74.9 (C-4), 81.9 (C-6), 86.5 (C-5), 131.5 (C-3), 149.3 (C-11) ppm. - Reinheit (GC): 99 %. - GC-MS: *m/z* (%) = 336 (2) [M⁺], 275 (5) [M⁺ - (CH₃)₄], 117 (24) [M⁺ - CH₃ - C₄H₉ - Et₃Si], 87 (69), 59 (32). - CHN (C₂₁H₄₀OSi) ber. C 74.93 H 11.98, gef. C 74.57 H 11.67.

5.1.19. (E)-3-Methoxy-3-methyl-2-triethylsilyl-1,5-bis(trimethylsilyl)pent-1-en-4-in (**54**)



C₁₉H₄₀OSi₃
 Ex. M.: 368.2387
 Mol. M.: 368.7768

54

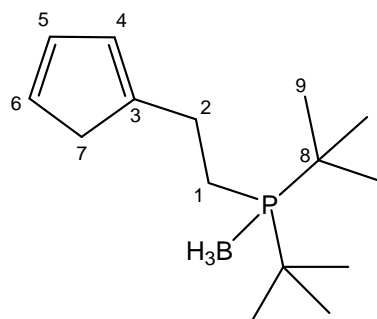
Zu einer Lösung von **46** (0.45 g, 1.8 mmol) in THF (15 mL) wurden Et₃SiH (0.28 mL, 1.8 mmol) und Katalysator **8** (30 mg, 0.09 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 48 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in TBME (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (10 mL) ausgeschüttelt und mit gesättigter wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Anschließend wurde die

organische Phase über MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (2×20 cm, PE). Hydrosilylierungsprodukt **54**¹⁷⁴ (39 mg, 0.1 mmol, 8 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 2954$ (m), 2825 (w, O-CH₃), 2168 (w, C≡C), 1717 (w), 1562 (w), 1463 (w), 1251 (m), 1099 (m), 840 (s), 761 (m), 698 (m) cm^{-1} . - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.14$ (s, 9H, 7-H), 0.16 (s, 9H, 9-H), 0.63 (q, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 6H, 1-H), 0.89 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 9H, 2-H), 1.46 (s, 3H, 10-H), 3.33 (s, 3H, 11-H), 6.50 (s, 1H, 8-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.0$ (C-7), 3.4 (C-9), 4.6 (C-1), 7.6 (C-2), 50.9 (C-11), 75.5 (C-4), 91.1 (C-6), 106.0 (C-5), 136.1 (C-3), 158.7 (C-8) ppm. - Reinheit (GC): 96 %. - GC-MS: m/z (%) = 353 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 339 (3) [$\text{M}^+ - 2 \cdot \text{CH}_3$], 307 (5) [$\text{M}^+ - 4 \cdot \text{CH}_3$], 185 (32), 115 (100), 86 (47), 59 (48).

5.2. Liganden (Kap. 3.2)

5.2.1. Di-*t*-butyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (62)



$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{BP}$
 Ex. M.: 252.2178
 Mol. M.: 252.1835

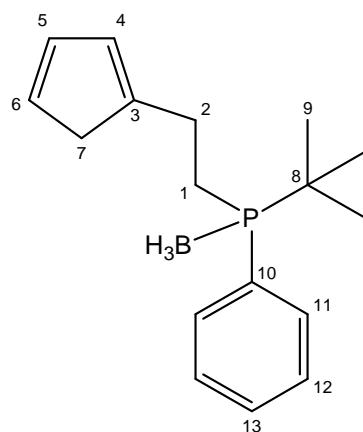
62

Zu einer Lösung von Di-*t*-butylphosphan-Boran-Addukt¹⁷³ (0.56 g, 3.5 mmol) in THF (20 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (2.6 mL, 4.2 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**)¹⁷⁴ (0.354 g, 3.85 mmol) versetzt. Nach 6 h bei 65 °C wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Dichlor-methan (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wurde anschließend über MgSO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt.

Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4 × 20 cm, PE/EE 100:1), Phosphanligand **62** (741 mg, 2.9 mmol, 84 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2951 (s, C-H), 2870 (m, C-H), 2372 (s), 1476 (m, C-H), 1393 (m), 1368 (m, *t*-Bu), 1258 (w), 1189 (w), 1140 (w), 1069 (s, *t*-Bu), 1022 (m), 936 (w), 815 (s), 757 (m), 631 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (d, $^3J_{\text{H,P}}$ = 12.4 Hz, 18H, 9-H), 1.83 (m, 2H, 1-H), 2.73 (m, 2H, 2-H), 2.96 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 11.0 Hz, 2H, 7-H), 6.05 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.27 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.40 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 17.7 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 13.5 Hz, C-2), 17.4 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 28.1 Hz, C-1), 27.9 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 1.3 Hz, C-9), 32.2 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 27.2 Hz, C-8), 41.3 (C-7), 125.8 (Cp), 131.1 (Cp), 134.2 (Cp), 149.6 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 13.7 Hz, C-3) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ = 44.6 (q, $^1J_{\text{B,P}}$ = 59.0 Hz) ppm. - MS: m/z (%) = 252 (7) [M^+], 238 (7) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$], 220 (84), 178 (42), 164 (77), 106 (27), 89 (24), 77 (12), 57 (100) [*t*-Bu $^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_1\text{P}_1$) ber. 252.2178, gef. 252.2178.

5.2.2. *t*-Butylphenyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (**63**)



63

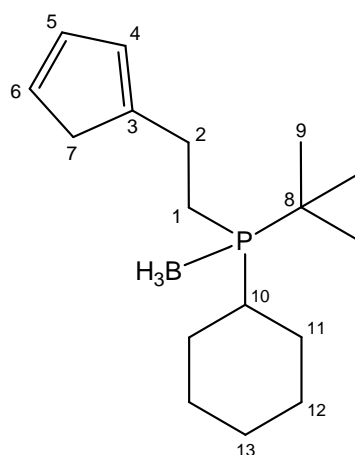
$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BP}$
 Ex. M.: 272.18652
 Mol. M.: 272.17310

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan-Boran-Addukt (0.765 g, 4.2 mmol) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (3.2 mL, 5.1 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (426 mg, 4.6 mmol) versetzt. Nach 5 h bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in DCM (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen. Die Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet

und im Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4 × 20 cm, PE/EE 100:1). Phosphanligand **63** (498 mg, 1.8 mmol, 43 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2956 (m, C-H), 2868 (w, C-H), 2371 (s), 1475 (w, C-H), 1462 (w), 1435 (m, P-Ph), 1365 (w, *t*-Bu), 1108 (w), 1066 (s), 1017 (w, *t*-Bu), 1000 (w), 897 (w), 814 (m), 792 (m), 740 (s), 697 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.12 (d, $^3J_{\text{H,P}}$ = 13.6 Hz, 9H, 9-H), 2.13 (m, 1H, 1-H), 2.40 (m, 2H, 2-H), 2.74 (m, 1H, 1-H), 2.91 (d, $^3J_{\text{H,H}}$ = 11.2 Hz, 2H, 7-H), 6.13 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.27 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.42 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 7.48 (m, 3H, 12-H, 13-H), 7.71 (m, 2H, 11-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 18.2 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 32.9 Hz, C-2), 18.7 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 32.7 Hz, C-1), 25.5 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 2.1 Hz, C-9), 29.2 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 32.7 Hz, C-8), 41.4 (C-7), 125.9 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 44.2 Hz, C-10), 126.2 (Cp), 126.6 (Cp), 128.4 (d, $^2J_{\text{C,P}}$ = 9.2 Hz, C-11), 131 (d, $^4J_{\text{C,P}}$ = 2.4 Hz, C-13), 132.3 (Cp), 133.5 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 7.8 Hz, C-12), 146.6 (d, $^3J_{\text{C,P}}$ = 14.1 Hz, C-3) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ = 32.6 (d, $^1J_{\text{B,P}}$ = 66.8 Hz) ppm. - MS: m/z (%) = 272 (23) [M^+], 258 (24) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$], 231 (48), 175 (31) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3 - \text{Ph} - t\text{-Bu}$], 124 (52), 109 (33), 85 (34), 77 (32) [Ph], 57 (100) [$t\text{-Bu}^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{B}_1\text{P}_1$) ber. 272.1863, gef. 272.1865.

5.2.3. *t*-Butylcyclohexyl-(2-cyclopenta-1,3-dienylethyl)phosphan-Boran-Addukt (**64**)



64

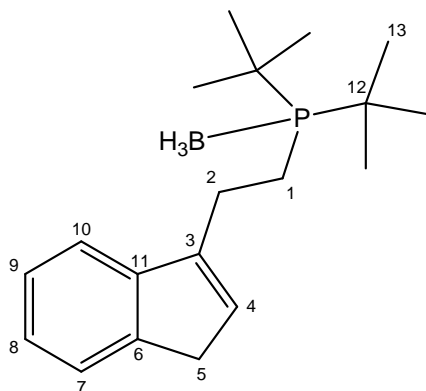
$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BP}$
 Ex. M.: 278.2335
 Mol. M.: 278.2207

Zu einer Lösung von *t*-Butylcyclohexylphosphan (1.014 g, 5.9 mmol) in THF (7 mL) wurde bei 20 °C eine Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in THF (5.9 mL, 5.9 mmol, 1 M) gegeben

und 2 h gerührt. Bei -78°C wurden dann nach einer Zugabe von THF (13 mL) eine Lösung von Butyllithium in Hexan (4.05 mL, 6.5 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20°C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.596 g, 6.5 mmol) versetzt. Nach 4 h bei 65°C wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in DCM (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt und das Produkt säulenchromatographisch (4×20 cm, PE) gereinigt. Ligand **64** (829 mg, 2.9 mmol, 51 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 2931$ (s, C-H), 2855 (m, C-H), 2378 (s), 1463 (m, C-H), 1449 (m), 1368 (m, *t*-Bu), 1260 (m), 1125 (m), 1066 (s), 1020 (m, *t*-Bu), 930 (w), 898 (m), 790 (m), 734 (m), 700 (w) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.21$ (d, $^2J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, 9H, 9-H), 1.72 (m, 11H, 10-H u. 11-H u. 12-H u. 13-H), 1.91 (m, 2H, 1-H), 2.65 (m, 2H, 2-H), 2.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 19.7$ Hz, 2H, 7-H), 6.11 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.35 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H), 6.45 (m, 1H, 4-H o. 5-H o. 6-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.1$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 29.7$ Hz, C-2), 18.6 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 29.4$ Hz, C-1), 26.0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 1.3$ Hz, C-13), 27.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.3$ Hz, C-9), 28.2 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, C-12), 29.0 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.5$ Hz, C-11), 32.3 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 28.7$, C-10), 41.4 (C-7), 126.1 (C-4 o. C-5 o. C-6), 132.4 (C-4 o. C-5 o. C-6), 134.5 (C-4 o. C-5 o. C-6), 146.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 13.2$ Hz, C-3) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.6$ (d, $^1J_{\text{B,P}} = 71.2$ Hz) ppm. - Reinheit (NMR) $\geq 95\%$. - MS: m/z (%) = 278 (26) [M^+], 264 (27) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$], 273 (70), 196 (50), 182 (100), [$\text{M}^+ - \text{Cyclohexyl} - \text{BH}_3$], 172 (35), 126 (48), 116 (45), 83 (51), 57 (92) [*t*-Bu $^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BP}$) ber. 278.2334, gef. 278.2333.

5.2.4. Di-*t*-butyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)-ethyl]phosphan (**79**)



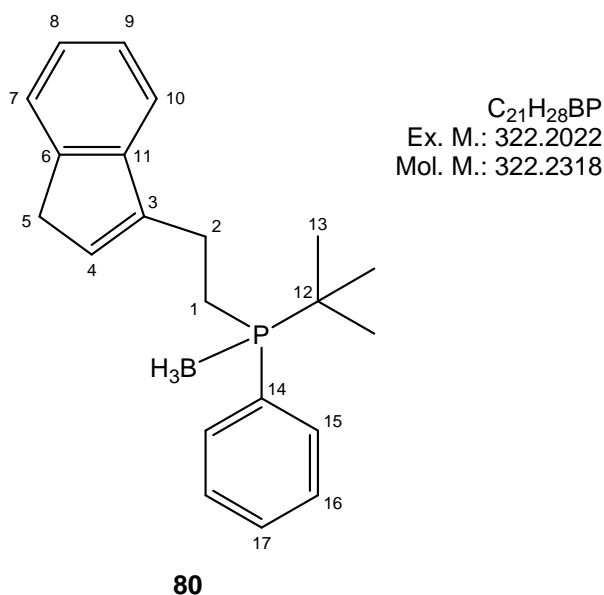
$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{BP}$
 Ex. M.: 302.2335
 Mol. M.: 302.2421

79

Zu einer Lösung von Di-*t*-butylphosphan-Boran-Addukt (0.5 g, 3.1 mmol) in THF (10 mL) wurde bei 0 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (1.88 mL, 3.1 mmol, 1.6 M) gegeben. Die Lösung wurde 1 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wurde bei 0 °C [4,5]Benzo-spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) (0.44 g, 3.1 mmol) zugegeben und die Lösung wurde 24 h bei 65 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H₂O (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung gewaschen (5 mL). Die organische Phase wurde anschließend über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch (4 × 40 cm, PE/TBME 70:1). Phosphanligand **79** (0.55 g, 1.81 mmol, 59 %), weißer Feststoff, Schmp. 99.3 °C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2960 (m, C-H), 2903 (s), 2870 (m, C-H), 2366 (m), 2343 (w), 2281 (m), 1462 (m, C-H), 1393 (m), 1368 (m, *t*-Bu), 1124 (w), 1061 (s), 1021 (w), 779 (s), 720 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (d, ³J_{H,P} = 12.4 Hz, 18H, 13-H), 1.88 (m, 2H, 1-H), 2.84 (m, 2H, 2-H), 3.27 (d, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, 2H, 5-H), 6.19 (s, 1H, 4-H), 7.14 (t, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 1H, 8-H), 7.24 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 1H, 7-H), 7.33 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, 9-H), 7.39 (d, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, 10-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 17.2 (d, ¹J_{C,P} = 27.8 Hz, C-1), 23.7 (C-2), 28.0 (d, ²J_{C,P} = 1.3 Hz, C-13), 32.3 (d, ¹J_{C,P} = 27.0 Hz, C-12), 37.8 (C-5), 119.1 (C-9), 124.0 (C-10), 124.9 (C-8), 126.3 (C-7), 128.0 (C-4), 144.6 (C-6), 144.8 (C-11), 144.9 (d, ³J_{C,P} = 13.4 Hz, C-3) ppm. - ³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 45.3 (q, ¹J_{B,P} = 50.0 Hz) ppm. - HRMS (ESI) (M⁺ = C₁₉H₃₂B₁P₁ - H) ber. 301.2259, gef. 301.2256. - CHN (C₁₉H₃₂B₁P₁) ber. C 75.50 H 10.67, gef. C 75.11 H 10.27.

5.2.5. *t*-Butylphenyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)ethyl]phosphan-Boran-Addukt (**80**)

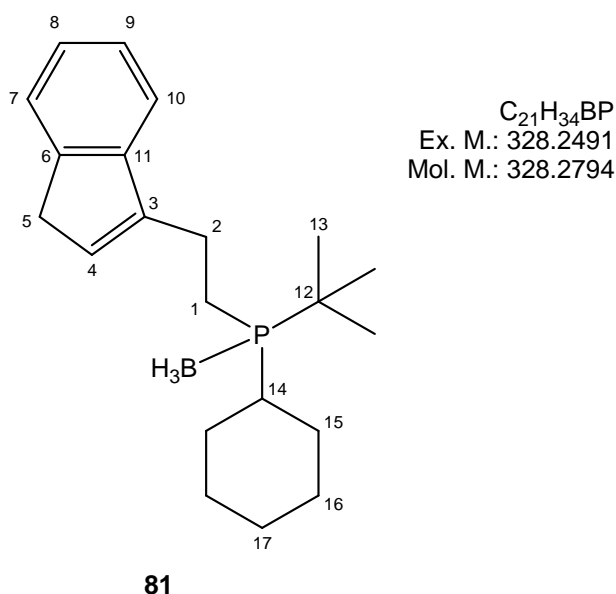


Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan-Boran-Addukt (0.765 g, 4.25 mmol) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (3.19 mL, 5.1 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) (0.603 g, 4.25 mmol) versetzt. Nach 3 d bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit DCM (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (10 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Reinigung erfolgte säulenchromatographisch ($4 \times 20\text{ cm}$, PE). Phosphanligand **80** (296 mg, 0.92 mmol, 32 %), farbloser Feststoff, Schmp. $109.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR: $\tilde{\nu} = 3062\text{ (w, C-H)}, 2928\text{ (m, C-H)}, 2378\text{ (m)}, 2111\text{ (w)}, 1710\text{ (w)}, 1607\text{ (w)}, 1461\text{ (m, C-H)}, 1436\text{ (m, P-Ph)}, 1395\text{ (w)}, 1365\text{ (w, } t\text{-Bu)}, 1108\text{ (m)}, 1067\text{ (m)}, 1017\text{ (w)}, 816\text{ (w)}, 743\text{ (s)}, 720\text{ (m)}, 698\text{ (s)}, 630\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$. - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13\text{ (d, } ^3J_{\text{H,P}} = 13.6\text{ Hz, 9H, 13-H)}, 2.21\text{ (m, 1H, 1-H)}, 2.47\text{ (m, 2H, 2-H)}, 2.95\text{ (m, 1H, 1-H)}, 3.30\text{ (s, 2H, 5-H)}, 6.26\text{ (s, 1H, 4-H)}, 7.21\text{ (dt, } ^2J_{\text{H,P}} = 1.0, 6.9\text{ Hz, 1H, 8-H)}, 3.32\text{ (m, 2H, H-9, 7-H)}, 7.47\text{ (m, 4H, 10-H, 15-H, 17-H)}, 7.74\text{ (t, } ^3J_{\text{H,P}} = 8\text{ Hz, 2H, 16-H)}$ ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.8\text{ (d, } ^1J_{\text{C,P}} = 32.9\text{ Hz, C-1)}, 21.6\text{ (C-2)}, 25.6\text{ (d, } ^2J_{\text{C,P}} = 2.3\text{ Hz, C-13)}, 29.2\text{ (d, } ^1J_{\text{C,P}} = 32.7\text{ Hz, C-12)}, 37.8\text{ (C-5)}, 119.1\text{ (C-9)}, 123.9\text{ (C-10)}, 124.9\text{ (C-8)}, 125.9\text{ (d, } ^1J_{\text{C,P}} = 49.0\text{ Hz, C-14)}, 126.3\text{ (C-7)}, 128.4\text{ (C-4)}, 128.5\text{ (d, } ^2J_{\text{C,P}} = 9.2\text{ Hz, C-15)}, 131.3\text{ (d, } ^4J_{\text{C,P}} = 22.4\text{ Hz, C-17)}, 133.5\text{ (d, } ^3J_{\text{C,P}} = 7.8$

Hz, C-16), 144.2 (d, $J_{C-P} = 13.8$ Hz, C-3), 144.5 (C-6), 144.6 (C-11) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.0$ (m) ppm. - MS: m/z (%) = 322 (7) [M^+], 308 (6) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$], 231 (16) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3 - \text{Ph}$], 149 (19), 124 (15), 109 (14), 85 (74), 71 (46), 57 (100) [$t\text{-Bu}^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{BP}$) ber. 322.2021, gef. 322.2021.

5.2.6. *t*-Butylcyclohexyl-[2-(1*H*-inden-1-yl)ethyl]phosphan (**81**)



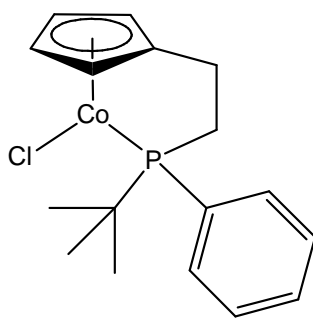
Zu einer Lösung von *t*-Butylcyclohexylphosphan (1.011 g, 5.9 mmol) in THF (7 mL) wurde bei 20 °C eine Lösung von $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ in THF (5.9 mL, 5.9 mmol, 1M) gegeben und 2 h gerührt. Nach Zugabe von THF (13 mL) wurde dann bei – 78°C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (4.04 mL, 6.5 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) (0.917 g, 6.5 mmol) versetzt. Nach 3 d bei 65 °C wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in DCM (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit H_2O (15 mL) und gesättigter wss. NaCl-Lösung (7 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt und das Produkt säulenchromatographisch (4 × 20 cm, PE) gereinigt. Ligand **81** (462 mg, 1.4 mmol, 24 %), farbloses Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 2930$ (s, C-H), 2854 (m, C-H), 2372 (s), 1610 (w), 1475 (w, C-H), 1462 (m), 1449 (m), 1397 (m), 1367 (m, *t*-Bu), 1068 (s), 1018 (m, *t*-Bu), 818 (m), 770 (s), 719 (m) cm^{-1} . - ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.25$ (d, $^2J_{\text{H,P}} = 12.6$ Hz, 9H, 13-H), 1.97

(m, 11H, 14-H u. 15-H u. 16-H u. 17-H), 2.01 (m, 2H, 1-H), 2.81 (m, 2H, 2-H), 3.35 (d, $^3J_{H,H} = 1.6$ Hz, 2H, 5-H), 6.27 (s, 1H, 4-H), 7.23 (m, 1H, 8-H), 7.33 (m, 1H, 9-H), 7.41 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, 1H, 7-H), 7.48 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H, 10-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 17.6$ (d, $^1J_{C,P} = 29.7$ Hz, C-1), 22.5 (C-2), 26.0 (d, $^4J_{C,P} = 1.3$ Hz, C-17), 26.9 (d, $^2J_{C,P} = 1.5$ Hz, C-13), 28.2 (d, $^3J_{C,P} = 2.6$ Hz, C-16), 29.0 (C-15), 29.7 (d, $^1J_{C,P} = 30.2$ Hz, C-12), 32.4 (d, $^1J_{C,P} = 28.5$ Hz, C-14), 37.8 (C-5), 119.0 (C-7), 123.9 (C-10), 124.9 (C-8), 126.2 (C-9), 128.0 (C-4), 144.4 (d, $^3J_{C,P} = 13.0$ Hz, C-3), 144.5 (C-6), 144.6 (C-11) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.2$ (d, $^1J_{B,P} = 71.1$ Hz) ppm. - Reinheit (NMR) ≥ 95 %. - MS: m/z (%) = 328 (62) [M^+], 326 (98), 314 (58) [$\text{M}^+ - \text{BH}_3$], 237 (83), 211 (58), 175 (58), 143 (44), 129 (71). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{BP}$) ber. 328.2481, gef. 328.2479.

5.3. (Cyclopentadienylethylphosphanyl)cobalt-Komplexe (Kap. 3.3)

5.3.1. Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{tert-butylphenylphosphanyl})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ -cobalt(II) (83):



$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClCoP}$
Ex. M.: 351.0480
Mol. M.: 351.7165

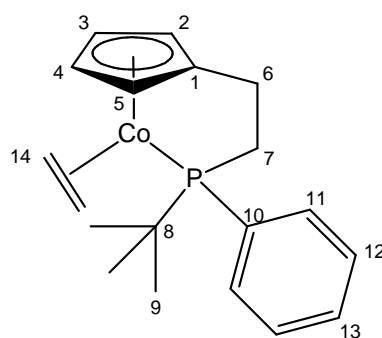
83

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (4.314 g, 25.9 mmol) in THF (100 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (19.4 mL, 31.2 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (2.484 g, 27.0 mmol) versetzt. Nach 4 h bei 65 °C wurde bei -78 °C CoCl_2 (4.05 g, 31.2 mmol) zugegeben und die Lösung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 1 h Rühren bei 20 °C wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Et_2O aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete Schutzgasfritte abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung

säulenchromatographisch (3 × 20 cm, TBME). Chlorocobalt(II)komplex **83** (5.96 g, 16.9 mmol, 65 %), violetter Feststoff, Schmp. 106.1 °C.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3406 (w), 3078 (m), 2940 (s, C-H), 2863 (w, C-H), 2360 (w), 1630 (m), 1473 (w, C-H), 1461 (m), 1437 (w, P-Ph), 1365 (w, *t*-Bu), 1183 (m), 1163 (w), 1101 (w), 1035 (m), 1023 (s, *t*-Bu), 934 (m), 848 (w), 806 (s, Cp), 755 (m), 700 (s), 621 (m) cm⁻¹. - MS: m/z (%) = 351 (20) [M⁺], 259 (54) [M⁺-CoCl], 182 (17), 160 (40), 126 (65), 110 (62), 79 (76), 57 (19) [*t*-Bu⁺]. HRMS (M⁺ = C₁₇H₂₂ClCoP) ber. 351.0482, gef. 351.0479. – CHN (C₁₇H₂₂ClCoP) Ber. C 50.01 H 7.27, gef. C 50.14 H 7.19

5.3.2. { η^5 : η^1 [2-(*tert*-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl)-(η^2 -ethen)-cobalt(I) (**85**)



C₁₉H₂₆CoP
Ex. M.: 344.1104
Mol. M.: 344.3167

85

Zu einer Lösung von Chlorocobalt(II)komplex **83** (0.765 g, 4.25 mmol) in THF (15 mL) wurde bei – 78 °C ein 1 % Natrium-Amalgam (3.2 mL, 5.1 mmol) zugegeben und Ethen eingeleitet. Nach langsamem Erwärmen auf 20 °C wurde die Lösung weitere 4 h gerührt. Die organische Phase wurde von der Quecksilberphase getrennt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation bei – 25°C gekühlt. Cobalt(I)komplex **85** (1.19 g, 3.5 mmol, 40 %), braun-schwarzer Feststoff, Schmp. 73.0 °C.

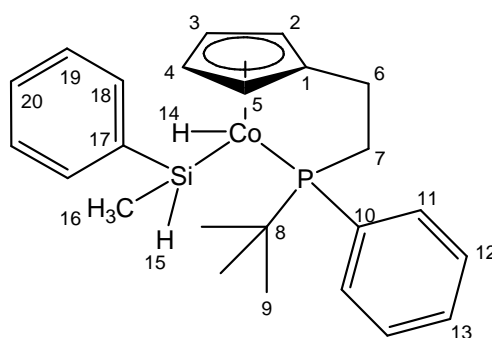
IR: $\tilde{\nu}$ = 3052 (m, kompl. C₂H₄), 2959 (s, C-H), 2862 (m, C-H), 2364 (w), 1474 (m, C-H), 1461 (m), 1434 (m, P-Ph), 1362 (m, *t*-Bu), 1261 (m, kompl. C₂H₄), 1164 (m), 1095 (m), 1027 (m, *t*-Bu), 895 (w), 800 (s, Cp-R), 745 (m), 699 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.76 (d, ³J_{H,P} = 12.7 Hz, 9H, 9-H), 1.46 (m, 1H, 6-Ha), 1.79-1.96 (m,

1H, 6-Hb), 2.03 (m, 2H, 7-H) 2.05 (m, 2H, CH₂=CH₂), 2.44 (m, 1H, CH₂=CH₂), 2.73 (m, 1H, CH₂=CH₂), 3.54 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 3.81 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 5.05 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 5.55 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 7.15 (d, ²J_{H,P} = 6.0 Hz, 3H, 11-H, 13-H), 7.98 (t, ³J_{H,P} = 7.5 Hz, 2H, 12-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 22.1 (d, ²J_{C,P} = 5.5 Hz, C-6), 22.9 (C-14), 26.5 (d, ²J_{C,P} = 3.7 Hz, C-9), 31.2 (d, ¹J_{C,P} = 14.1 Hz, C-8), 38.8 (d, ¹J_{C,P} = 24.9 Hz, C-7), 77.7 (C-3 o. C-4), 79.1 (d, ⁴J_{C,P} = 5.1 Hz, C-2 o. C-5), 82.4 (C-3 o. C-4), 83.0 (d, ⁴J_{C,P} = 5.3 Hz, C-2 o. C-5), 108.8 (d, ³J_{C,P} = 6.3 Hz, C-1), 127.6 (d, ²J_{C,P} = 8.3 Hz, C-11), 129 (C-13), 134.0 (d, ³J_{C,P} = 9.1 Hz, C-12), 135.4 (d, ¹J_{C,P} = 20.3 Hz, C-10) ppm. - ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 79.9 ppm. - Reinheit (NMR) ≥ 95 %. - MS: *m/z* (%) = 344 [M⁺] (11), 316 [M⁺ - CH₂=CH₂] (100), 259 (86), 180 (43), 136 (61), 91 (24), 57 (41). - HRMS (M⁺ = C₁₉H₂₆CoP) Ber. 344.1104, gef. 344.1102. - T_c = 350 K¹⁷⁵ (d₈-Toluol), ΔG[‡] = 66.79 kJmol⁻¹.

Kristallstrukturanalyse von **85**:

C₁₉H₂₆CoP, Molekulargewicht 344.11, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P21/n, a = 11.070(5) Å, b = 11.504(4) Å, c = 14.202(6) Å, α = 90.00 °, β = 104.47(5) °, γ = 90.00 °, V = 1751.3(12) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1.306 gcm⁻¹, F(000) = 727.9, μ = 1.063 mm⁻¹, Stoe IPDS Diffraktometer, T = 293(2) K, Mo_{Kα} = 0.71073 Å, θ_{min} = 2.10 °, θ_{max} = 26.23 °, 24898 gemessene Reflexe (-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17), 3479 unabhängige und 2070 beobachtete Reflexe, R(int) = 0.1095, R = 0.0653, wR = 0.0301, Restelektronendichte 0.240 und - 0.290, Gof = 0.804, Verfeinerungsprogramm: SHELXL-97, N_{ref} = 3478, N_{par} = 202.

5.3.3. {η⁵:η¹[2-(*tert*-Butylphenylphosphanyl)-ethyl]cyclopentadienyl}-(hydrido)-(methylphenylsilyl)-cobalt(III) (**88**)



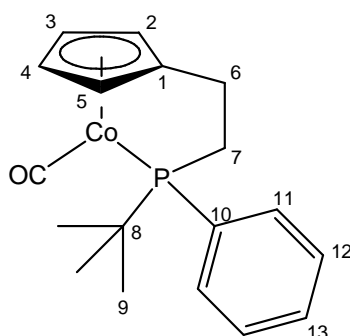
C₂₄H₃₂CoPSi
Ex. M.: 438.1343
Mol. M.: 438.5033

88

Zu einer Lösung von Cobalt(I)ethenkomplex **85** (465 mg, 1.35 mmol) in Toluol (14 mL) wurde Methylphenylsilan (0.5 mL, 4 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 11 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation bei – 25 °C gekühlt. Cobalt(III)silylkomplex **88** (4 Diastereomere 1:0.95:0.56:0.48 (NMR¹⁷⁶), 420 mg, 0.96 mmol, 71 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3060 (w), 2956 (m, C-H), 2043 (m, Co-H), 1946 (w, Si-H), 1461 (w, C-H), 1426 (m, P-Ph), 1392 (w), 1363 (w, *t*-Bu), 1310 (w), 1260 (m), 1232 (w), 1181 (w), 1123 (w), 1095 (m, C-H), 1014 (s), 996 (m), 878 (m), 816 (s, Si-H), 730 (m), 696 (s) cm^{-1} . - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = – 16.89 (d, ²J_{H,P} = 53.8 Hz, ¼ H, 14-H), – 16.85 (d, ²J_{H,P} = 45.1 Hz, ¼ H, 14-H), – 16.58 (d, ²J_{H,P} = 53.1 Hz, ¼ H, 14-H), – 16.50 (d, ²J_{H,P} = 46.1 Hz, ¼ H, 14-H), 0.37 (s, 3H, 16-H), 0.87 (m, 9H, 9-H), 1.66 – 2.07 (m, 2H, 6-H), 1.42 – 2.58 (m, 2H, 7-H), 4.26 – 5.15 (m, 4H, 2-H o. 3-H o. 4-H o. 5-H), 5.59 (s, 1H, Si-H), 7.07 – 7.58 (m, 10H, 11-H, H-12, 13-H, 18-H, 19-H, 20-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): (es wurde nur das Hauptdiastereomer beschrieben) δ = 1.4 (C-16), 22.5 (d, ²J_{C,P} = 5.2 Hz, C-6), 26.5 (d, ²J_{C,P} = 3.6 Hz, C-9), 31.9 (d, ¹J_{C,P} = 9.5 Hz, C-8), 40.5 (d, ¹J_{C,P} = 24.7 Hz, C-7), 80.2 (Cp), 80.8 (Cp), 80.9 (Cp), 84.2 (Cp), 116.0 (d, ³J_{C,P} = 6.7 Hz, C-1), 127.6 (d, ²J_{C,P} = 5.3 Hz, C-11), 127.9 (C-18 o. C-19 o. C-20), 129.4 (C-13), 132.7 (C-18 o. C-19 o. C-20), 133.5 (d, ³J_{C,P} = 9.1 Hz, C-12), 134.7 (C-18 o. C-19 o. C-20), 135.0 (C-10) 148.6 (C-17) ppm. - ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 93.7, 95.5 ppm. - Reinheit (NMR) \geq 95 %. - MS: *m/z* (%) = 437 (32) [M⁺ – H], 436 (100) [M⁺ – 2 H], 358 (31), 258 (42), 121 (58), 105 (39), 78 (70), 57 (78) [*t*-Bu⁺]. - HRMS (M⁺ – 2 H = C₂₄H₃₀CoPSi) ber. 436.1186, gef. 436.1182.

5.3.4. Carbonyl{ η^5 : η^1 [2-(*tert*-butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl}-cobalt(I) (92**)**



C₁₈H₂₂CoOP
 Ex. M.: 344.0740
 Mol. M.: 344.2736

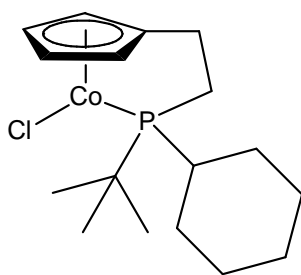
92

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (719 mg, 4.3 mmol) in THF (15 mL) wurde bei – 78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (3.2 mL, 5.1 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.45 mL, 4.5 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 65 °C wurde diese Lösung bei – 78 °C zu einer weiteren Lösung gegeben, welche wie folgt dargestellt wurde: bei – 78 °C wurde Co₂(CO)₈ (1.00 g, 2.9 mmol) in THF (15 ml) mit I₂ (0.74 g, 2.9 mmol) in THF (25 ml) versetzt und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt.¹⁷⁷ Nach langsamem Erwärmen auf 20 °C wurde die Lösung weitere 4 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert. Carbonylcobalt(I)-Komplex **92** (667 mg, 1.9 mmol, 45 %), braun-schwarzes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 2961 (m, C-H), 2077 (w), 2015 (s), 1946 (s), 1894 (CO, s), 1620 (w), 1474 (w, C-H), 1435 (w, P-Ph), 1166 (w), 1099 (w), 1015 (w, *t*-Bu), 815 (w, Cp), 746 (w), 697 (m) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.9 (d, ³J_{H,P} = 14.3 Hz, 9-H), 1.37 (m, 1H, 6-Ha), 1.72 (m, 1H, 6-Hb), 2.30 (m, 2H, 7-H), 4.62 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 5.81 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 4.89 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 4.97 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 7.08 (m, 3H, 11-H, 13-H), 7.79 (t, ³J_{H,P} = 9.5 Hz, 2H, 12-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 23.2 (d, ²J_{C,P} = 6.5 Hz, C-6), 26.7 (d, ²J_{C,P} = 4.7 Hz, C-9), 32.1 (d, ¹J_{C,P} = 25.1 Hz, C-8), 39.5 (d, ¹J_{C,P} = 24.7 Hz, C-7), 78.6 (d, ⁴J_{C,P} = 3.6 Hz, C-2 o. C-5), 80.5 (d, ⁵J_{C,P} = 1.1 Hz, C-3 o. C-4), 81.1 (d, ⁴J_{C,P} = 3.6 Hz, C-2 o. C-5), 83.8 (d, ⁵J_{C,P} = 1.1 Hz, C-3 o. C-4), 108.7 (d, ³J_{C,P} = 6.5 Hz, C-1), 127.8 (d, ²J_{C,P} = 5.1 Hz, C-11), 129.7 (d, ⁴J_{C,P} = 2.3 Hz, C-13), 133.7 (d, ³J_{C,P} = 10.1 Hz, C-12), 134.2 (d, ¹J_{C,P} = 31.2 Hz, C-10), 207.1

(CO) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 108.7$ ppm. - Reinheit (NMR) ≥ 90 %. - MS: m/z (%) = 344 (34) [M^+], 316 (96) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 260 (100), 259 (65), 180 (28), 136 (44), 58 (24). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CoOP}$) ber. 344.0740, gef. 344.0741.

5.3.5. Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\textit{tert}\text{-butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -cobalt(II) (**93**)



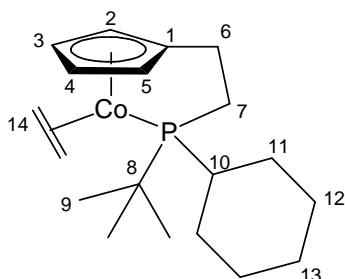
$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClCoP}$
 Ex. M.: 357.0949
 Mol. M.: 357.7642

93

Zu einer Lösung von *t*-Butylcyclohexylphosphan (1.489 g, 8.7 mmol) in THF (30 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (6.4 mL, 10.2 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.9 mL, 9 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 65 °C wurde bei -78 °C (1.35 g, 10.4 mmol) CoCl_2 zugegeben und die Lösung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation bei -25 °C gekühlt. Chlorocobalt(II)komplex **93** (1.717 g, 4.8 mmol, 55 %), violetter Feststoff, Schmp. 113°C .

IR: $\tilde{\nu} = 2922$ (s, C-H), 2851 (m, C-H), 2357 (w), 1693 (w), 1446 (m), 1394 (w), 1365 (m, *t*-Bu), 1262 (w), 1103 (m), 1031 (m), 1016 (m, *t*-Bu), 936 (w), 888 (w), 851 (w), 828 (m), 796 (s, Cp), 735 (w) cm^{-1} . - MS: m/z (%) = 357 (100) [M^+], 263 (82) [$\text{M}^+ - \text{CoCl}$], 258 (49), 182 (90), 163 (44), 57 (34). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{ClCoP}$) ber. 357.0949, gef. 357.0949.

5.3.6. $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-$
 $(\eta^2\text{-ethen})\text{-cobalt(I)}$ (**94**)



94

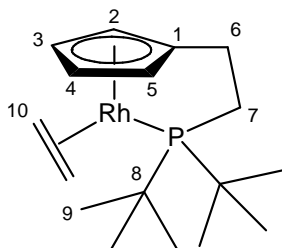
$C_{19}H_{32}CoP$
 Ex. M.: 350.1574
 Mol. M.: 350.3643

Zu einer Lösung von Chlorocobalt(II)komplex **93** (1.717 g, 4.8 mmol) in THF (80 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein 1 % Natrium-Amalgam (6.3 mL, 3.7 mmol) zugegeben und Ethen eingeleitet. Nach langsamem Erwärmen auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Lösung weitere 6 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Et_2O aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde einkonzentriert und anschließend mit Hexan über eine mit 5 cm Al_2O_3 beschichtete Schutzgasfritte gegeben. Das Lösungsmittel wurde abgezogen. Cobalt(I)komplex **94** (637 mg, 1.8 mmol, 38 %), rotes Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 2921$ (s, C-H), 2850 (s, C-H), 1447 (m, C-H), 1364 (w, *t*-Bu), 1266 (w, kompl. C_2H_4), 1161 (m), 1013 (w, *t*-Bu), 890 (w), 816 (m), 793 (m, Cp), 681 (m) cm^{-1} . - ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.02$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 12.1$ Hz, 9H, 9-H), 1.87 (m, 17H, 6-H u. 7-H u. 10-H u. 11-H u. 12-H u. 13-H u. 14-H), 2.34 (m, 1H, 14-H), 2.64 (m, 1H, 14-H), 3.36 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 4.29 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 5.47 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 5.54 (s, 1H, 2-H o. 5-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.5$ (C-14), 23.5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 4.6$ Hz, C-13), 25.1 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 6.9$ Hz, C-6), 27.5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 6.3$ Hz, C-12), 28.7 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 3.4$ Hz, C-9), 29.4 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 5.9$ Hz, C-11), 31.0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, C-8), 34.8 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 10.5$ Hz, C-10), 36.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 21.2$ Hz, C-7), 77.2 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 6.5$ Hz, C-2 o. C-5), 79.2 (C-3 o. C-4), 80.9 (C-3 o. C-4), 83.5 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 4.6$ Hz, C-2 o. C-5), 109.3 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 6.7$ Hz, C-1) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 93.2$ ppm. - Reinheit (NMR) $\geq 95\%$. - MS: m/z (%) = 350 (10) [M^+], 322 (59) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CH}_2$], 263 (73) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CH}_2 - \text{Co}$], 240 (30), 183 (69), 136 (55), 83 (61), 57 (100) [$t\text{-Bu}^+$], 55 (73). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{CoP}$) ber. 350.1573, gef. 350.1571.

5.4. Cyclopentadienylkomplexe anderer Metalle (Kap. 3.4)

5.4.1. $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{Di-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-rhodium(I)}$ (**98**)



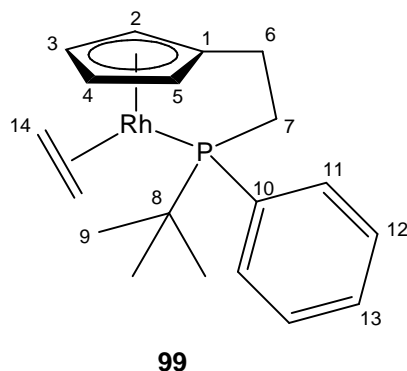
$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{PRh}$
Ex. M.: 368.1140
Mol. M.: 368.2994

98

Zu einer Lösung von Di-*t*-butylphosphan (0.61 g, 4.2 mmol) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (2.9 mL, 4.6 mmol, 1.6 M) langsam zutropft. Die Lösung wurde 2 h bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.46 mL, 4.64 mmol) versetzt. Nach 2 h bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2]$ (982 g, 2.5 mmol) zugegeben und langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und es wurde ein braunes Öl **98** (1.12 g, 3.04 mmol, 72 %) erhalten.

IR: $\tilde{\nu} = 2958$ (m, C-H), 2896 (m, C-H), 1471 (m, C-H), 1386 (w), 1366 (m, *t*-Bu), 1167 (s), 1019 (m, *t*-Bu), 928 (w), 809 (m), 772 (m), 661 (w) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 12.2$ Hz, 9-H), 1.88 (m, 2H, 6-H), 2.02 (m, 2H, 7-H), 2.40 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 2.78 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$), 4.72 (m, 2H, 3-H o. 4-H), 5.51 (m, 2H, 2-H o. 5-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.5$ (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{C,Rh}} = 2.4$ Hz, C-6), 30.1 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.9$ Hz, C-9), 35.5 (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 9.5$ Hz, $^2J_{\text{C,Rh}} = 2.4$ Hz, C-8), 37.9 (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 13.4$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.1$ Hz, C-14), 42.4 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19.5$ Hz, C-7), 82.9 (dd, $J_{\text{C,P}} = 4.0$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.0$ Hz, C-2 u. C-5 o. C-3 u. C-4), 86.2 (dd, $J_{\text{C,P}} = 8.4$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.8$ Hz, C-2 u. C-5 o. C-3 u. C-4). 113.6 (dd, $J_{\text{C,P}} = 6.4$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 4.2$ Hz, C-1) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.3$ (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 211.7$ Hz) ppm. - Reinheit (NMR) $\geq 95\%$. - MS: m/z (%) = 368 (18) [M^+], 340 (60) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CH}_2$], 284 (100), 227 (45), 224 (56), 180 (30), 57 (76) [$t\text{-Bu}^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{RhP}$) ber. 368.1137, gef. 368.1140.

5.4.2. $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-rhodium(I) (99)}$



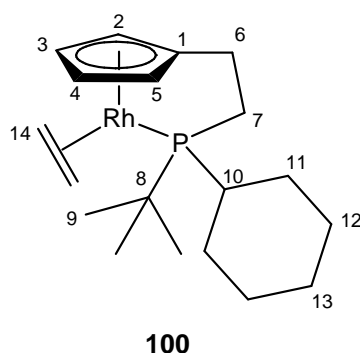
$C_{19}H_{26}PRh$
 Ex. M.: 388.0827
 Mol. M.: 388.2890

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (1.438 g, 8.7 mmol) in THF (30 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (6.4 mL, 10.2 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.9 mL, 9 mmol) versetzt. Nach 2 h bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden anschließend bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4\text{Cl}_2]$ (2.02 g, 5.2 mmol) zugegeben und die Lösung wurde langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Et_2O aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und in Toluol zur Kristallisation bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Rhodium(I)komplex **99** (2.85 g, 7.36 mmol, 85 %), braunes Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 3045$ (w, kompl. C_2H_4), 2941 (m, C-H), 2861 (w, C-H), 1474 (w, C-H), 1433 (m, P-Ph), 1416 (w), 1390 (w), 1362 (m, *t*-Bu), 1308 (m), 1266 (w, kompl. C_2H_4), 1167 (w), 1095 (s), 1028 (m, *t*-Bu), 1013 (w), 929 (w), 841 (m, Cp), 809 (s, Cp), 772 (m), 744 (m), 697 (s), 668 (m), 620 (s) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.87$ (d, $^3J_{\text{H,P}} = 13.6$ Hz, 9H, 9-H), 1.59 (m, 1H, 6-Hb), 2.03 (dddd, $^2J_{\text{H,P}} = 45.6, 13.5, 6.6, 2.4$ Hz, 1H, 6-Ha), 2.24 (m, 1H, 7-Hb), 2.31 (m, 1H, 14-H), 2.50 (m, 1H, 14-H), 2.54 (m, 1H, 7-Ha), 2.93 (m, 1H, 14-H), 3.11 (m, 1H, 14-H), 4.70 (d, $^4J_{\text{H,P}} = 2.7$ Hz, 1H, 2-H o. 5-H), 4.99 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 2.0$ Hz, 1H, 2-H o. 5-H), 5.23 (d, $^5J_{\text{H,P}} = 1.0$ Hz, 1H, 3-H o. 4-H), 5.60 (d, $^5J_{\text{H,P}} = 1.3$ Hz, 1H, 3-H o. 4-H), 7.17 (m, 3H, 11-H, 13-H), 7.89 (m, 2H, 12-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.7$ (d, $^2J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, C-6), 25.9 (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 15.1$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.4$ Hz, C-14), 26.5 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 4.7$ Hz, C-9), 32.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 16.7$ Hz, $^2J_{\text{C,Rh}} = 2.7$ Hz, C-8), 42.2 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 24.5$ Hz, C-7), 80.8 (dd, $^5J_{\text{C,P}} = 4.2$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 2.6$ Hz, C-3 o. C-4), 84.8 (dd, $^5J_{\text{C,P}} = 3.8$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.0$ Hz, C-3 o. C-4), 85.3 (dd,

$^4J_{C,P} = 8.8$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 2.8$ Hz, C-2 o. C-5), 88.9 (dd, $^4J_{C,P} = 8.4$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 2.7$ Hz, C-2 o. C-5), 112.0 (dd, $^3J_{C,P} = 5.5$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 4.2$ Hz, C-1), 127.5 (d, $^2J_{C,P} = 8.8$ Hz, C-11), 129.4 (d, $^4J_{C,P} = 2.3$ Hz, C-13), 134.1 (d, $^3J_{C,P} = 10.5$ Hz, C-12), 136.3 (dd, $^1J_{C,P} = 25.1$ Hz, $^2J_{C,Rh} = 1.5$ Hz, C-10) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 79.7$ (d, $^1J_{P,Rh} = 215$ Hz) ppm. - Reinheit (NMR) ≥ 95 %. - MS: m/z (%) = 388 (47) $[M^+]$, 360 (99) $[M^+ - CH_2=CH_2]$, 304 (100), 223 (34), 180 (50), 57 (39) $[t-Bu^+]$. - HRMS ($M^+ = C_{19}H_{26}RhP$) ber. 388.0827, gef. 388.0828. - $T_c = 330$ K¹⁷⁸ (d_6 -Benzol). $\Delta G^\ddagger = 62.98$ kJmol⁻¹. $T_c = 325$ K (d_8 -Toluol), $\Delta G^\ddagger = 62.5$ kJmol⁻¹.

5.4.3. $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-Butylcyclohexylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}-(\eta^2\text{-ethen})rhodium(I)$ (**100**)



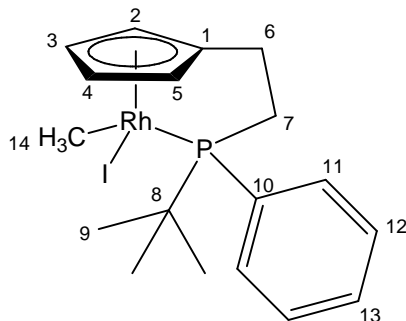
$C_{19}H_{32}PRh$
 Ex. M.: 394.1297
 Mol. M.: 394.3366

Zu einer Lösung von (0.726 g, 4.2 mmol) *t*-Butylcyclohexylphosphan in THF (15 mL) wurde bei -78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (2.9 mL, 4.6 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.9 mL, 9 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 65 °C wurden bei -78 °C $[Rh_2(C_2H_4)_4Cl_2]$ (982 mg, 2.5 mmol) zugegeben und die Lösung wurde langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 12 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Pentan aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Rhodium(I)komplex **100** (910 mg, 2.3 mmol, 55 %), braunes Öl.

IR: $\tilde{\nu} = 2920$ (s, C-H), 2849 (s, C-H), 1944 (m), 1782 (w), 1447 (m, C-H), 1415 (w), 1391 (w), 1363 (m, *t*-Bu), 1268 (w, kompl. C_2H_4), 1184 (m), 1168 (s), 1026 (m), 1012 (m, *t*-Bu), 930 (m), 887 (w), 850 (w), 810 (m), 769 (s, Cp), 730 (m) cm^{-1} . - 1H -NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ (d, $^3J_{H,P} = 12.1$ Hz, 9H, 9-H), 1.81 (m, 17H, 10-H, 11-H, 12-H, 13-H, 6-H, 7-H, 14-H), 2.86 (m, 2H, 14-H), 4.71 (d, $^4J_{H,P} = 2.4$ Hz, 1H, 2-H o.

5-H), 5.00 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 5.54 (d, $^5J_{H,P} = 1.0$ Hz, 1H, 3-H o. 4-H), 5.60 (d, $^5J_{H,P} = 1.4$ Hz, 1H, 3-H o. 4-H) ppm. - ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 25.3$ (d, $^2J_{C,P} = 2.8$ Hz, C-6), 26.6 (d, $^4J_{C,P} = 1.3$ Hz, C-13), 27.6 (d, $^3J_{C,P} = 8.0$ Hz, C-12), 28.0 (d, $^2J_{C,P} = 13.2$ Hz, C-14), 28.4 (d, $^2J_{C,P} = 4.2$ Hz, C-9), 29.3 (d, $^2J_{C,P} = 3.2$ Hz, C-11), 32.1 (dd, $^1J_{C,P} = 15.5$ Hz, $^2J_{C,Rh} = 2.3$ Hz, C-8), 35.8 (dd, $^1J_{C,P} = 13.3$ Hz, $^2J_{C,Rh} = 2.0$ Hz, C-10), 41.1 (d, $^1J_{C,P} = 21.0$ Hz, C-7), 81.7 (dd, $^5J_{C,P} = 4.1$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 2.5$ Hz, C-3 o. C-4), 82.6 (dd, $^5J_{C,P} = 4.0$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 3.0$ Hz, C-3 o. C-4), 85.2 (dd, $^4J_{C,P} = 9.2$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 2.6$ Hz, C-2 o. C-5), 88.1 (dd, $^4J_{C,P} = 7.4$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 2.8$ Hz, C-2 o. C-5), 113.1 (dd, $^3J_{C,P} = 6.3$ Hz, $^1J_{C,Rh} = 4.2$ Hz, C-1) ppm. - ^{31}P -NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 91.5$ (d, $^1J_{P,Rh} = 209.6$ Hz) ppm. - MS: m/z (%) = 394 (12) [M^+], 366 (41) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2=\text{CH}_2$], 284 (34), 224 (33), 166 (24), 82 (100), 57 (57) [$t\text{-Bu}^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{RhP}$) ber. 394.1296, gef. 394.1298.

5.4.4. Iodo- $\{\eta^5:\eta^1[2-(\text{tert-butylphenylphosphanyl})\text{ethyl}]\text{cyclopentadienyl}\}$ -methyl-rhodium(II) (101)



$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{IPRh}$
 Ex. M.: 501.9794
 Mol. M.: 502.1748

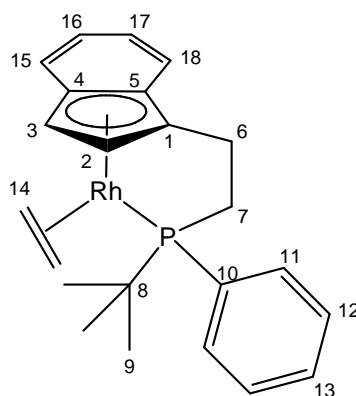
101

Zu einer Lösung von Rhodium(I)komplex **99** (767 mg, 1.9 mmol) in THF (120 mL) wurde bei 22 °C Mel (0.56 mL, 9 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei 22 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann abgezogen und der Rückstand mit Hexan gewaschen und mit DCM aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und zur Kristallisation in DCM/ Hexan bei – 25°C gekühlt. Iodorhodium(II)komplex **101** (Diastereomerenmischung 100:0.7 (NMR), 593 mg, 1.2 mmol, 60 %) roter Feststoff.

Diastereomerenmischung: IR: $\tilde{\nu} = 2958$ (m, C-H), 2893 (m, C-H), 1460 (m, C-H), 1432 (m, P-Ph), 1260 (m), 1168 (w), 1125 (m), 1096 (s), 1015 (s, $t\text{-Bu}$), 840 (m, Cp), 797

(s, Cp), 746 (m), 698 (s) cm^{-1} . - Hauptdiastereomer: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 1.06 (dd, $^2J_{\text{H,P}} = 5.4, 2.3$ Hz, 3H, 14-H), 1.15 (d, $^3J_{\text{H,P}} = 14.8$ Hz, 9H, 9-H), 2.17 (d, $^3J_{\text{H6b,H7b}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H6b,H7a}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{H6b,P}} = 34.7$ Hz, $^2J_{\text{H6b,H6a}} = 14.1$ Hz, 1H, 6-Hb), 2.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H6a,H7a}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{H6a,H7b}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H6a,P}} = 20.6$ Hz, $^2J_{\text{H6a,H6b}} = 14.1$ Hz, 6-Ha), 2.84 (d, $^3J_{\text{H7b,H6a}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H7b,H6b}} = 6.9$ Hz, $^2J_{\text{H7b,P}} = 9.8$ Hz, $^3J_{\text{H7b,H7a}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H7b,Rh}} = 0.6$ Hz, 1H, 7-Hb), 3.23 (d, $^3J_{\text{H7a,H6a}} = 6.0$ Hz, $^3J_{\text{H7a,H6b}} = 6.0$ Hz, $^2J_{\text{H7a,P}} = 9.0$ Hz, $^3J_{\text{H7a,H7b}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H7a,Rh}} = 1.2$ Hz, 1H, 7-Ha), 4.50 (m, 1H, 5-H), 5.15 (m, 1H, 4-H), 5.40 (m, 1H, 2-H), 5.89 (m, 1H, 3-H), 7.28 (m, 5H, 11-H, 12-H, 13-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = -13.5 (dd, $^2J_{\text{C,P}} = 20.9$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 10.4$ Hz, C-14), 23.3 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 1.3$ Hz, C-6), 27.9 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 3.4$ Hz, C-9), 35.0 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 19.1$ Hz, $^2J_{\text{C,Rh}} = 0.5$ Hz, C-8), 42.5 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 24.9$ Hz, C-7), 81.7 (dd, $J_{\text{C,P}} = 6.9$ Hz, $^1J_{\text{C,Rh}} = 3.1$ Hz, C-5), 84.9 (dd, $J_{\text{C,P}} = 3.2$ Hz, C-2), 87.2 (dd, $J_{\text{C,P}} = 11.3$ Hz, $J_{\text{C,Rh}} = 3.6$ Hz, C-4), 102.7 (dd, $J_{\text{C,P}} = 5.7$ Hz, $J_{\text{C,Rh}} = 2.3$ Hz, C-3), 118.3 (dd, $^3J_{\text{C,P}} = 7.7$ Hz, $J_{\text{C,Rh}} = 5.0$ Hz, C-1), 127.8 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9.0$ Hz, C-11), 130.0 (d, $^4J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, C-13), 132.9 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 7.2$ Hz, C-12), 133.9 (dd, $^1J_{\text{C,P}} = 8.4$ Hz, C-10) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): δ = 75.7 (d, $^1J_{\text{P,Rh}} = 167$ Hz) ppm. - Diastereomereingemisch: Reinheit (NMR) ≥ 95 %. - MS: m/z (%) = 501 (14) [M^+], 486 (61) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 360 (61) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{I}$], 302 (100), 180 (40), 68 (24), 57 (40) [$t\text{-Bu}^+$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{PRhI}$) ber. 501.9793, gef. 501.9791.

5.4.5. $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(tert\text{-Butylphenylphosphanyl)ethyl]indenyl\}-(\eta^2\text{-ethen})\text{-rhodium(I)}$ (104)



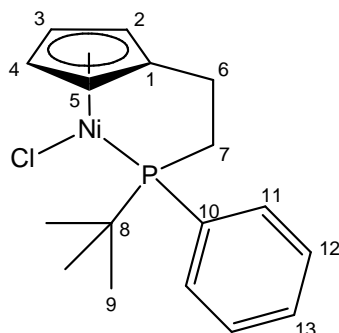
$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{PRh}$
 Ex. M.: 438.0984
 Mol. M.: 438.3477

104

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (0.159 g, 3.1 mmol) in THF (15 mL) wurde bei – 78 °C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (2.3 mL, 3.7 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei 20 °C gerührt und anschließend mit [4,5]Benzospiro[2.4]hepta-4,6-dien (**66**) (0.44 g, 3.1 mmol) versetzt. Nach 3 d bei 65 °C wurde anschließend bei – 78 °C [Rh₂(C₂H₄)₄Cl₂] (0.72 g, 1.9 mmol) zugegeben und die Lösung wurde langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Et₂O aufgenommen. Es wurde über eine P4-Schutzgasfritte (beschichtet mit 3 cm Celite) abfiltriert. Das Filtrat wurde einkonzentriert und in Pentan aufgenommen. Es wurde erneut über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Rhodium(II)komplex **104** (Diastereomerengemisch 1:0.1 (NMR), 963 mg, 2.2 mmol, 71 %), braunes Öl.

Diastereomerengemisch: IR: $\tilde{\nu}$ = 3050 (w, kompl. C₂H₄), 2961 (m, C-H), 2356 (w), 2130 (w), 1948 (w), 1592 (w), 1430 (w, P-Ph), 1327 (w), 1260 (s, kompl. C₂H₄), 1124 (m), 1091 (s), 1017 (s, *t*-Bu), 922 (w), 842 (m, Cp), 797 (s, Cp), 731 (m), 697 (s) cm⁻¹. - Hauptdiastereomer: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.74 (d, ³J_{H,P} = 13.3 Hz, 9H, 9-H), 2.11 (m, 2H, 6-H), 2.47 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 2H, 14-H), 2.75 (m, 2H, 7-H), 3.02 (dt, ³J_{H,H} = 7.9, 2.0 Hz, 2H, 14-H), 5.36 (d, ³J_{H,H} = 2.9 Hz, 1H, 3-H), 6.13 (d, ³J_{H,H} = 2.6 Hz, 1H, 2-H), 6.41 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, 15-H o. 18-H), 6.77 (t, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, 16-H o. 17-H), 6.93 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, 15-H o. 18-H), 7.03 (t, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, 1H, 16-H o. 17-H), 7.19 (m, 3H, 11-H u. 13-H), 7.52 (m, 2H, 12-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 19.3 (d, ²J_{C,P} = 2.4 Hz, C-6), 26.3 (d, ²J_{C,P} = 4.7 Hz, C-9), 32.0 (d, ¹J_{C,P} = 16.7 Hz, ²J_{C,Rh} = 3.7 Hz, C-8), 35.2 (dd, ²J_{C,P} = 13.9 Hz, ¹J_{C,Rh} = 1.3 Hz, C-14), 42.5 (d, ¹J_{C,P} = 23.7 Hz, C-7), 77.0 (dd, ⁵J_{C,P} = 13.2 Hz, ¹J_{C,Rh} = 2.6 Hz, C-3), 90.2 (dd, ⁵J_{C,P} = 5.7 Hz, ¹J_{C,Rh} = 3.2 Hz, C-2), 102.6 (dd, ⁴J_{C,P} = 6.3 Hz, ¹J_{C,Rh} = 4.7 Hz, C-4 o. C-5), 109.2 (d, ³J_{C,P} = 2.5 Hz, C-1), 113.6 (d, ⁴J_{C,P} = 2.1 Hz, C-4 o. C-5), 115.9 (C-15 o. C-18), 118.0 (C-15 o. C-18), 119.3 (C-16 o. C-17), 123.4 (C-16 o. C-17), 127.7 (d, ²J_{C,P} = 9.2 Hz, C-11), 129.5 (d, ⁴J_{C,P} = 2.1 Hz, C-13), 133.9 (dd, ¹J_{C,P} = 22.2 Hz, C-10), 134.1 (d, ³J_{C,P} = 11.3 Hz, C-12) ppm. - ³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 84.0 (d, ¹J_{P,Rh} = 227.7 Hz) ppm. - Diastereomerengemisch: Reinheit (NMR) \geq 95 %. - MS: *m/z* (%) = 438 (16) [M⁺], 410 (100) [M⁺ – CH₂=CH₂], 354 (62), 231 (18), 197 (25), 135 (30), 57 (12) [*t*-Bu⁺]. - HRMS (M⁺ = C₂₃H₂₈PRh) ber. 438.0984, gef. 438.0987.

5.4.6. Chloro- $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-butylphenylphosphanyl})ethyl]cyclopentadienyl\}$ -nickel(II) (**107**)



$C_{18}H_{25}ClNiP$
 Ex. M.: 365.0736
 Mol. M.: 366.5113

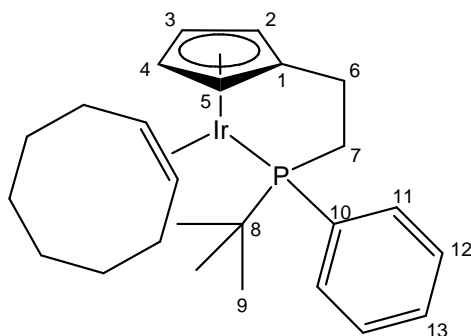
107

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (1.438 g, 8.7 mmol) in THF (30 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (6.4 mL, 10.2 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.9 mL, 9 mmol) versetzt. Nach 2 h bei $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ $NiCl_2$ (1.35 g, 10.3 mmol) zugegeben, und die Lösung wurde langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach 1 h Rühren bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Et_2O aufgenommen und über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte die Reinigung säulenchromatographisch ($3 \times 20\text{ cm}$, TBME). Chloronickel(II)komplex **107** (2.122 g, 6.1 mmol, 70 %), violetter Feststoff, Schmp. 105.5°C .

IR: $\tilde{\nu} = 3077$ (w), 2945 (m, C-H), 2916 (m), 2862 (m, C-H), 1610 (w), 1460 (m, C-H), 1437 (m, P-Ph), 1394 (w), 1361 (m, *t*-Bu), 1183 (m), 1162 (m), 1102 (m), 1022 (m, *t*-Bu), 847 (m, Cp), 785 (s, Cp), 755 (s), 688 (s), 617 (m) cm^{-1} . - $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.43$ (d, $^3J_{H,P} = 15.1\text{ Hz}$, 9H, 9-H), 1.39 (m, 1H, 6-Ha), 1.45 (m, 2H, 6-Hb), 2.44 (m, 1H, 7-Ha), 2.69 (m, 1H, 7-Hb), 5.55 (dd, $^3J_{H,P} = 1.3, 2.2\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 5-H), 5.76 (d, $^3J_{H,P} = 2.1\text{ Hz}$, 1H, 2-H o. 5-H), 5.82 (dt, $^3J_{H,P} = 1.5, 3.3\text{ Hz}$, 1H, 3-H o. 4-H), 5.96 (t, $^3J_{H,P} = 1.7\text{ Hz}$, 1H, 3-H o. 4-H), 7.62 (t, $^2J_{H,P} = 2.6\text{ Hz}$, 3H, 13-H, 11-H), 8.30 (ddd, $^3J_{H,P} = 1.6, 7.9, 10.1\text{ Hz}$, 2H, 12-H) ppm. - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 22.2$ (d, $^2J_{C,P} = 4.4\text{ Hz}$, C-6), 25.5 (d, $^2J_{C,P} = 3.8$, C-9), 30.7 (d, $^1J_{C,P} = 21.2\text{ Hz}$, C-8), 33.4 (d, $^1J_{C,P} = 27.0$, C-7), 93.7 (C-3 o. C-4), 94.6 (d, $^3J_{C,P} = 7.0\text{ Hz}$, C-1), 96.6 (d, $^4J_{C,P} = 6.3\text{ Hz}$, C-2 o. C-5), 98.1 (C-3 o. C-4), 99.6 (d, $^4J_{C,P} = 5.5\text{ Hz}$, C-2 o. C-5), 127.4 (d, $^2J_{C,P} = 9.3\text{ Hz}$, C-11), 127.8 (d, $^1J_{C,P} = 32.5$, C-10), 130.0 (d, $^4J_{C,P} = 2.3\text{ Hz}$, C-13), 132.6 (d, $^3J_{C,P} = 10.1\text{ Hz}$, C-12) ppm. - $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 69.4$ ppm. - Reinheit (NMR) $\geq 95\%$. - MS: m/z (%) = 350 (76) [M^+], 358 (100) [$M^+ - NiCl$],

182 (50), 126 (59), 91 (11), 79 (10), 57 (13) [*t*-Bu⁺]. - HRMS (M⁺ = C₁₇H₂₂NiPCl) ber. 350.0501, gef. 350.0499.

5.4.7. { η^5 : η^1 [2-(*tert*-Butylphenylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl)-(η^2 -cycloocten)-iridium(I) (112)



C₂₅H₃₆IrP
 Ex. M.: 560.2184
 Mol. M.: 559.7441

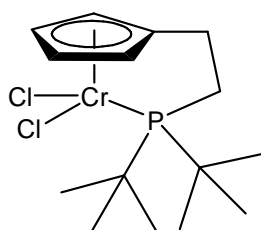
112

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (0.269 g, 1.6 mmol) in THF (10 mL) wurde bei – 78°C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (1.1 mL, 1.7 mmol, 1.6 M) langsam zutropft. Die Lösung wurde 2 h bei 22 °C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.15 mL, 1.6 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 65 °C wurde anschließend bei – 78°C [Ir(coe)₂Cl]₂ (0.871 g, 1.0 mmol) zugegeben und die Lösung langsam auf 20 °C erwärmt. Nach 12 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Et₂O aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasritze abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Cycloocteniridium(I)komplex **112**¹⁷⁹ (187 mg, 0.3 mmol, 21 %), gelbes Öl.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2918 (s, C-H), 2855 (m, C-H), 2321 (w), 2104 (w), 1947 (w), 1623 (m), 1463 (m, C-H), 1435 (s, P-Ph), 1392 (w), 1361 (w, *t*-Bu), 1261 (m), 1156 (w), 1100 (s), 1015 (s, *t*-Bu), 920 (w), 805 (s, Cp), 745 (s, Cp), 687 (s) cm⁻¹. - ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 0.93 (d, ²J_{H,P} = 13.0 Hz, 9H, 9-H), 1.23 - 2.07 (m, 14H, COE-H), 2.64 (m, 2H, 6-H), 2.86 (m, 2H, 7-H), 4.70 (d, J_{H,P} = 2.4 Hz, 1H, 2-H o. 5-H), 4.86 (s, 1H, 2-H o. 5-H), 5.02 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 5.28 (s, 1H, 3-H o. 4-H), 7.14 (m, 3H, 11-H, 13-H), 7.93 (t, ³J_{H,P} = 8.2 Hz, 2H, 12-H) ppm. - ¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 21.6 (d, ²J_{C,P} = 0.7 Hz, C-6), 27.0 (d, ²J_{C,P} = 4.0 Hz, C-9), 31.6 (d, ¹J_{C,P} = 23.9 Hz, C-8), 33.2 (C-COE), 34.8 (C-COE), 36.6 (C-COE), 36.8 (C-COE), 46.4 (d, ¹J_{C,P} = 46.5 Hz, C-7), 72.0 (d, J_{C,P} = 1.9 Hz, C-3 o. C-4), 76.8 (d, J_{C,P} = 2.4 Hz, C-3 o. C-4), 83.7 (d,

$J_{C,P} = 9.5$ Hz, C-2 o. C-5), 89.8 (d, $J_{C,P} = 8.2$ Hz, C-2 o. C-5), 105.1 (d, $^3J_{C,P} = 5.9$ Hz, C-1), 127.4 (d, $^2J_{C,P} = 9.0$ Hz, C-11), 129.3 (d, $^4J_{C,P} = 2.3$ Hz, C-13), 134.4 (d, $^3J_{C,P} = 9.7$ Hz, C-12), 136.5 (d, $^1J_{C,P} = 34.1$ Hz, C-10) ppm. - ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.3$ ppm. - MS: m/z (%) = 560 (12) [M^+], 450 (12) [$\text{M}^+ - \text{COE}$], 392 (47), 366 (100), 257 (19) [$\text{M}^+ - \text{Ir} - \text{COE}$]. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{IrP}$) ber. 560.2184, gef. 560.2180.

5.4.8. Dichlor- $\{\eta^5:\eta^1[2\text{-}(\text{di-}t\text{-butylphosphanyl)ethyl]cyclopentadienyl\}$ -chrom(III) (**113**)²¹



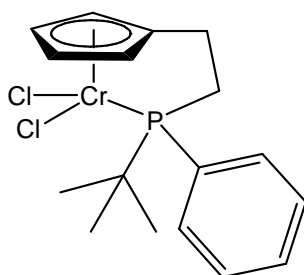
$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrP}$
 Ex. M.: 359.0554
 Mol. M.: 360.2428

113

Zu einer Lösung von Di-*t*-butylphosphan (1.26 g, 8.7 mmol) in THF (30 mL) wurde bei -78°C eine Lösung von Butyllithium in Hexan (6.4 mL, 10.2 mmol, 1.6 M) langsam zutropft. Die Lösung wurde 2 h bei 21°C gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.9 mL, 9 mmol) versetzt. Nach 2 h bei 65°C wurden der Lösung bei -78°C (3.23 g, 8.7 mmol) $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ zugegeben und die Lösung langsam auf 20°C erwärmt. Nach 12 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen und in siedendem Toluol aufgenommen. Es wurde über eine mit 3 cm Celite beschichtete P4-Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wurde konzentriert und bei -25°C zur Kristallisation gekühlt. Chromkomplex **113** (1.92 g, 5.37 mmol, 62 %) blauer Feststoff, Schmp. 263.4°C .

IR: $\tilde{\nu} = 2988$ (w), 2963 (w, C-H), 2869 (w, C-H), 2322 (m), 1474 (m, C-H), 1390 (w), 1371 (m), 1361 (m, *t*-Bu), 1175 (m), 1023 (m, *t*-Bu), 931 (m), 920 (m), 878 (m), 822 (s) cm^{-1} . - MS: m/z (%) = 359 (50) [M^+], 324 (32) [$\text{M}^+ - \text{Cl}$], 267 (83) [$\text{M}^+ - \text{CoCl}$], 237 (63) [$\text{M}^+ - \text{CoCl} - \text{CH}_3 - \text{CH}_3$], 210 (71), 174 (30), 164 (52), 57 (100) [$t\text{-Bu}^+$], 51 (37). - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrP}$) ber. 359.0554, gef. 359.0556. - CHN ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{CrP}$) ber. C 50.01 H 7.27, gef. C 50.14 H 7.19.

5.4.9. Dichlor- $\{\eta^5:\eta^1[2-(tert\text{-butylphenyl})\text{phosphanyl}]\text{ethyl}\}$ cyclopentadienyl-chrom(III) (**114**)



$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrP}$
Ex. M.: 379.0241
Mol. M.: 380.2324

114

Zu einer Lösung von *t*-Butylphenylphosphan (0.518g, 3.12 mmol) in THF (15 mL) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von Butyllithium in Hexan (2.9 mL, 3.68 mmol, 1.6 M) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 2 h bei $21\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**57**) (0.33 mL, 3.3 mmol) versetzt. Nach 2 h bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (1.16 g, 3.12 mmol) zugegeben und die Lösung wurde langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach 12 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Der Rückstand wurde in siedendem Toluol aufgenommen und über eine P4-Schutzgasfritte (beschichtet mit 3 cm Celite) abfiltriert. Das Filtrat wurde einkonzentriert und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation eingekühlt. Dichlorchrom(III)komplex **114** (570 mg, 1.5 mmol, 48 %), blauer Feststoff, Schmp. $239.9\text{ }^\circ\text{C}$.

IR: $\tilde{\nu} = 3092$ (w), 3055 (w), 2959 (w, C-H), 2361 (w), 1474 (m, C-H), 1435 (m, P-Ph), 1366 (m, *t*-Bu), 1172 (m), 1100 (m), 1053 (w), 892 (w), 819 (m), 810 (s, Cp), 747 (s, Cp), 699 (s) cm^{-1} . - MS: m/z (%) = 379 (30) $[\text{M}^+]$, 288 (54), 286 (100), 202 (44), 124 (26), 109 (37), 91 (36), 57 (76) $[\text{t-Bu}^+]$. - HRMS ($\text{M}^+ = \text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrP}$) ber. 379.0241 , gef. 379.0242 . - CHN ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrP}$) ber. C 52.86 H 7.30, gef. C 52.90 H 7.03.

6. Literaturverzeichnis:

- 1 B. Cornils, W.A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- 2 O. Roelen, *Angew. Chem.* **1948**, *60*, 57-74.
- 3 J. Smith, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93-102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 80-88.
- 4 D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 3133-3142.
- 5 G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polymer Sci.* **1969**, *6*, 421-434.
- 6 H. Bestian, K. Clauss, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 1068-1079; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 704-714.
- 7 B.N. Figgis, M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, VCH, Weinheim, **2000**,
- 8 S. Kotha, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3639-3662; I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- 9 E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, New York, **2003**; T. Satyanarayana, B. Ferber, H.B. Kagan, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 251-253.
- 10 H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 5239-5244.
- 11 L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034-1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 942-942.
- 12 W.S. Knowles, M.J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- 13 X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272-3296.
- 14 L.S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, **1995**, 1-11.
- 15 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953-2956.
- 16 C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- 17 A.F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, 1221-1224; R.L. Fanshawe, A. Mobinikhaledi, C.R. Clark, A.G. Blackman, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *307*, 27-32.
- 18 C. Müller, D. Vos, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127-143.
- 19 U. Siemeling, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1135-1136.

- 20 P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 702-722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 680-699.
- 21 A. Döhning, V.R. Jensen, P.W. Jolly, W. Thiel, J.C. Weber, *Organometallics* **2001**, 20, 2234-2245.
- 22 J.C. Flores, J.C.W. Chien, M.D. Rausch, *Organometallics* **1994**, 13, 4140-4142.
- 23 H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143-1170.
- 24 H. Butenschön, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1527-1564.
- 25 H. Adams, N.A. Bailey, M. Colley, P.A. Schofield, C. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1445-1451.
- 26 R. Fandos, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1991**, 10, 59-60.
- 27 A. A. H. van der Zeijden, J. Jimenez, C. Mattheis, C. Wagner, K. Merzweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1919-1930.
- 28 T. Kauffmann, K. Berhus, J. Ennen, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3736-3742.
- 29 J. Okuda, K.H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1641-1648.
- 30 T.F. Wang, C.Y. Lai, C.C. Hwu, Y.S. Wen, *Organometallics* **1997**, 16, 1218-1223; P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H.G. Stammler, *J. Organom. Chem.* **1995**, 499, 7-10; P. Jutzi, T. Redeker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 6, 663-674.
- 31 M. Mazhar, D. Albert, R. Wartchow, H. Butenschön, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 783-792.
- 32 K.S. Gan, T.S.A. Hor in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, A. Togni and T. Hayashi, Ed.; VCH, Weinheim, **1995**, 2-104.
- 33 C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 2407-2410.
- 34 C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 170, C41-C43.
- 35 S.O. Grim, R.C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 327-332.
- 36 B.M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1055-1069.
- 37 R.L. Halterman, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965-994.
- 38 R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, 7, 883-982.
- 39 R. Boese, D. Bläser, R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 592-594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 553-555.

- 40 R.L. Halterman, K.P.C. Vollhardt, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1461-1464.
- 41 L.A. Paquette, J.K. Moriarty, J.A. McKinney, R.D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 1707-1713; H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905-912.
- 42 H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 250-257; Y. Morimoto, K. Ando, M. Uno, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **1997**, 1795-1796.
- 43 Y. Kataoka, Y. Sato, K. Nagata, K. Kitamura, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1995**, 24, 833-834.
- 44 Y. Kataoka, Y. Sato, K. Nagata, K. Kitamura, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1996**, 25, 577.
- 45 Y. Kataoka, Y. Sato, A. Shibahara, K. Tani, *Chem. Lett.* **1997**, 26, 621-622.
- 46 R.T. Kettenbach, C. Krüger, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1992**, 8, 1052-1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1066-1068.
- 47 K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525-541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539-556; N. Agenet, V. Gandon, K.P.C. Vollhardt, M. Malacria, C. Aubert, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 8860-8871.
- 48 J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 319-325.
- 49 J. Foerstner, A. Kakoschke, D. Stellfeldt, H. Butenschön, *Organometallics* **1998**, 17, 893-896.
- 50 L. Yong, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **2002**, 2852-2853.
- 51 J. Foerstner, A. Kakoschke, R. Goddard, J. Rust, R. Wartchow, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 117, 412-422.
- 52 L. Yong, E. Hofer, R. Wartchow, H. Butenschön, *Organometallics* **2003**, 17, 5463-5467.
- 53 B. Marciniec in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; B. Cornils, W.A. Herrmann, Hg., VCH, Weinheim, Bd. 1, **1996**, 487-506.
- 54 B. Marciniec, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Pergamon Press, Oxford, **1992**.
- 55 E. Langkopf, D. Schinzer, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1375-1408.
- 56 K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5301-5307.

- 57 (a) K. Yamamoto, Y. Kiso, R. Ito, K. Tamao, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *210*, 9-17. (b) T. Hayashi, K. Tamao, Y. Katsuro, I. Nakae, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1871-1874. (c) W.R. Cullen, N.F. Han, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 269-280. (d) T. Okada, T. Morimoto, K. Achiwa, *Chem. Lett.* **1990**, *19*, 999. (e) A. Marinetti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5861-5864. (f) A. Marinetti, L. Ricard, *Organometallics* **1994**, *13*, 3956-3962.
- 58 T. Hayashi in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, A. Togni and T. Hayashi, Hg.; VCH, Weinheim, **1995**, 105-142.
- 59 Y. Uozumi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7185-7187; Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2335-2336.
- 60 Y. Uozumi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *Tetrahedron Asym.* **1993**, *4*, 2419-2420.
- 61 L. Yong, K. Kirleis, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 833-836.
- 62 I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Wiley, New York, **1998**, 1687-1792.
- 63 T. Hiyama, T. Kusumoto, *Comprehensive Organic Synthesis*, (B.M. Trost, I. Fleming, Ed.), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Vol. 8, 763-791.
- 64 V.B. Pukhnarevich, L.I. Kopylowa, B.A. Trofimov, M.G. Voronkov, *J. Gen. Chem. USSR* **1975**, *45*, 2600-2602.
- 65 M.G. Voronkov, V.B. Pukhnarevich, I.I. Tsykhanskaya, N.I. Ushakova, Y.L. Gaft, I.A. Zakharova, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 103-105.
- 66 V.B. Pukhnarevich, L.I. Kopylowa, M. Capka, J. Hetflejš, E.N. Satsuk, M.V. Sigalov, V. Chvalovsky, M.G. Voronkov, *J. Gen. Chem. USSR* **1980**, *50*, 1259-1261.
- 67 M. Martin, E. Sola, F.J. Lahoz, L.A. Oro, *Organometallics* **2002**, *21*, 4027-4029; V.S. Sridevi, W.Y. Fan, W.K. Leong, *Organometallics* **2007**, *26*, 1157-1160.
- 68 W. Wu, C.J. Li, *Chem. Commun.* **2003**, 1668-1669.
- 69 Y. Kawanami, Y. Sonoda, T. Mori, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2825-2827.
- 70 A.J. Chalk, J.F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16-21.

- 71 H.M. Dickers, R.N. Haszeldine, A.P. Mather, R.V. Parish, *J. Organom. Chem.* **1978**, *161*, 91-95.
- 72 I. Ojima, N. Clos, R.J. Donovan, P. Ingallina, *Organometallics* **1990**, *9*, 3127-3133.
- 73 Experimentelle Arbeiten von Dr. Li Yong.
- 74 M. Chauhan, B.J. Hauck, L.P. Keller, P. Boudjouk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1-13; Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonada, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3890-3895.
- 75 C. Breschi, L. Piparo, P. Pertici, A.M. Carporusso, G. Vitelli, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 57-63; K.C. Eapen, C. Tamborski, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5564-5567.
- 76 M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organische Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1995**, 106.
- 77 H. Bönemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264-279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *24*, 248-262.
- 78 K.P.C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525-541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539-556.
- 79 R.A. Benkeser, M.L. Burrows, L.E. Nelson, J.V. Swisher, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4385-4389.
- 80 B.M. Trost, Z.T. Ball, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12726-12727.
- 81 M. Chauhan, B.J. Hauck, L.P. Keller, P. Boudjouk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 1-13; M. Brockmann, H.T. Dieck, J. Klaus, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 209-226; A.J. Cornish, M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 153-168.
- 82 R.I. Khusnutdinov, U.M. Dzhemiley, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 1-18.
- 83 J. Foerstner, S. Kozhushkov, P. Binger, P. Wedemann, M. Noltemeyer, A. de Meijere, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **1998**, 239-240; S.I. Kozhushkov, J. Foerstner, A. Kakoschke, D. Stellfeldt, L. Yong, R. Wartchow, A. de Meijere, H. Butenschön, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5642-5647.
- 84 W.J. Ryan, J.L. Speier, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2698-2699.
- 85 G.A. Molander, W.H. Retsch, *Organometallics* **1995**, *14*, 4570-4575.
- 86 M. Brookhart, B.E. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2151-2154.
- 87 C.A. Tsipis, *J. Oganomet. Chem.* **1980**, *187*, 427-446;⁸⁰.

- 88 R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis* **1995**, Academic, New York.
- 89 H.X. Zhang, F. Guibe, G. Balavoine, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1857-1867.
- 90 K. Kikukawa, H. Umekawa, F. Wada, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1988**, *17*, 881-884.
- 91 M. Pohlman, D. Schauß, U. Kazmeier, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2761-2766.
- 92 Das Verhältnis wurde über das ¹H-NMR Spektrum des Isomerengemisches bestimmt.
- 93 A.J. Leusink, H.A. Budding, J.W. Marsman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 285-294.
- 94 D. Schauss, M. Pohlmann, U. Kazmeier, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1017-1019.
- 95 A.O. Wesquet, S. Dörrenbächer, U. Kazmaier, *Synlett* **2006**, *7*, 1105-1109; M.P. Bourbeau, J.A. Marshall, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 1087-1089.
- 96 K. Kirleis, *Diplomarbeit*, Universität Hannover **2003**.
- 97 X. Shi, F.X. Webster, J. Kallmerten, J. Meinwald, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7197-7200.
- 98 J. Cymerman, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1944**, 144-147.
- 99 N.V. Komarov, O.G. Yarosh, *J. Gen. Chem. USSR* **1967**, *37*, 247-250.
- 100 T.W. Greene, P.G.M. Wuts, *Protecting Groups in Organic Synthesis* **1991**, Wiley, New York.
- 101 T. Flessner, S. Doye, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 186-190.
- 102 G.R. Pettit, S.B. Singh, D.L. Herald, P. Lloyd-Williams, D. Kantoci, D.D. Burkett, J. Barkoczy, F. Hogan, T.R. Wardlaw, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6287-6295.
- 103 B.A. Pearlman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6404-6408.
- 104 M. Tanaka, R.H. Peters, *Org. Synth. Coll.*, J.P. Freeman, Hg, Wiley, New York, **1990**, Vol. 7, 386-392.
- 105 J.T.A. Reuvers, A. De Groot, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4594-4599.
- 106 P.J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- 107 Patent: Brockmeyer, Taruttis, **1982** (GWXXAW DE 3125892C1).
- 108 S.O. Grim, R.C. Barth, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 327-332; B.M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1055-1069; C. Charrier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *170*, C41-C43.

- 109 R.T. Kettenbach, W. Bonrath, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1657-1669; J.X. Wang, Z.J. He, S.S. Chen, X.K. Wang, H.G. Wang, *Chem. J. Chinese Univ.* **1994**, *15*, 854-858; S. Bredeau, G. Altenhoff, K. Kunz, S. Döring, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2004**, *23*, 1836-1844.
- 110 B. Bosch, G. Erker, R. Fröhlich, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 446-458; R.T. Kettenbach, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum **1991**.
- 111 T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 321-323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 328-329.
- 112 R.A. Clark, R.A. Fiato, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4737-4738.
- 113 A. de Meijere, *Chem. Unserer Zeit* **1982**, *16*, 13-22.
- 114 A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867-884; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809-826.
- 115 a) T.F. Wang, J.P. Juang, Y.S. Wen, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 117-128; b) H.H. Karsch, V. Graf, M. Reisky, E. Witt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1403-1406; c) A.H. Gowley, C.S. King, A. Decken, *Organometallics* **1995**, *14*, 20-23.
- 116 S. Ciruelos, A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 183-191.
- 117 K.M. Pietrusiewicz, M. Zablocka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1357-1411; K.V.L. Crépy, T. Imamoto, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 79-101; K.V.L. Crépy, T. Imamoto, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *229*, 1-40.
- 118 R.G. Arrayas, J. Adrio, J.C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836-7878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674-7715.
- 119 H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 692-693.
- 120 B.S. Williams, P. Dani, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3519-3530.
- 121 H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 287-306.
- 122 L.J. Higham, K. Heslop, P.G. Pringle, A.G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2975-2978; B. Join, O. Delacroix, A.C. Gaumont, *Synlett* **2005**, *12*, 1881-1884.
- 123 S. Berger, S. Braun, H.O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Thieme, Stuttgart, **1993**, 164-167.

- 124 Y.Kataoka, A. Shibahara, Y. Saito, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1998**, *17*, 4338-4340.
- 125 Y.Kataoka, Y. Iwato, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1999**, *18*, 5423-5425.
- 126 M. Hussain, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover **2006**.
- 127 M. Iqbal, N. Vyse, J. Dauvergne, P. Evans, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7859-7862.
- 128 Die Literatursausbeute²⁰ mit Phenylethin-Dicobaltoctacarbonyl-Komplex liegt bei 20 %.
- 129 Vergleichbar zur Literatursausbeute²⁰ (DCE, 90 °C, 20 min, 300 W, 89 %).
- 130 T.J. Katz, M. Rosenberger, R.K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 249-252; Pyrolyse bei 320°C und 0.02 bar in 74 % Ausbeute.
- 131 M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3179-3181.
- 132 T. Shimada, H. Kurushima, Y.H. Cho, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8854-8858.
- 133 A. Monsees, S. Laschat, *Synlett* **2002**, *6*, 1011-1013.
- 134 S.T. Cacatian, P.L. Fuchs, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2407-2410.
- 135 Das Verhältnis der Verbindungen wurde über ³¹P-NMR Spektren ermittelt.
- 136 Die Base lässt sich nicht vollständig vom Produkt abtrennen.
- 137 R.T. Kettenbach, *Dissertation*, Ruhr-Universität Bochum **1991**.
- 138 G.H. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 121-154; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1971**, *10*, 105-115.
- 139 C.A. McAuliffe, W. Levasen, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, New York, **1979**.
- 140 C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 3. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1998**, 225f.
- 141 R. Benn, *Org. Magn. Reson.* **1983**, *21*, 723-726.
- 142 Werte der Beispielverbindung **86**¹⁶.
- 143 Erhalten über Dekonvolution-Berechnungen der beiden Co-H Signale im ¹H-NMR(500 MHz)-Spektrum bei 350 K.
- 144 R.D. Maechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090-3093.
- 145 M.D. Rausch, W.P. Hart, *Organometallic Synthesis*, Elsevier, Oxford, **1986**, Bd. 3, 50-51.

- 146 M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi, *Organometallic Synthesis*, Elsevier, Oxford, **1988**, Bd. 4, 262.
- 147 Werte der Beispielverbindung **86**¹⁶.
- 148 Alle ³¹P-NMR-Messungen erfolgten in C₆D₆ und bei 295 K.
- 149 A. Doppiu, U. Englert, A. Salzer, *Chem. Commun.* **2004**, 2166-2167.
- 150 A. Doppiu, U. Englert, V. Peters, A. Salzer, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 4495-4505.
- 151 Y. Kataoka, A.i Shibahara, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **2004**, 23, 2095-2099.
- 152 S. Ciruelos, U. Englert, A. Maischak, C. Bolm, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, 19, 2240-2242.
- 153 Aufgrund zahlreicher Stromausfälle verzögert sich die kristallographische Untersuchung des Komplexes **100** und steht bis zur Abgabe dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung.
- 154 H. Werner, J. Mahr, G. Hörlin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 283-292.
- 155 M.A. Huffman, L.S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8617-8618.
- 156 Y. Kataoka, Y. Iwato, T. Yamagata, K. Tani, *Organometallics* **1999**, 20, 5423-5425.
- 157 S. Kohser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 158 S. Kohser, persönliche Mitteilung.
- 159 A. Doppiu, U. Englert, V. Peters, A. Salzer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1773-1780.
- 160 I. Lee, F. Dahan, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *J. Organom. Chem.* **1997**, 532, 159-170.
- 161 I. Lee, F. Dahan, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *Organometallics* **1994**, 13, 2743-2750.
- 162 Die Reaktionslösung wurde einkonzentriert und ein ³¹P-NMR-Spektrum der Rohlösung wurde gemessen.
- 163 A. Döhring, J. Göhre, P.W. Jolly, K.J. Borge, *Organometallics* **2000**, 19, 388-402 ; V.R. Jensen, K. Angermund, P.W. Jolly, K.J. Borge, *Organometallics* **2000**, 19, 403-410.
- 164 A. Segnitz, *Methoden der Organischen Chemie*; E. Müller, Hg.; Thieme, Stuttgart, **1975**, Bd. 7, 410.

- 165 Aufgrund zahlreicher Stromausfälle verzögert sich die kristallographische Untersuchung des Komplexes **114** und steht bis zur Abgabe dieser Arbeit leider nicht zur Verfügung.
- 166 A.J. Leusink, H.A. Budding, J.W. Marsman, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 285-294.
- 167 X. Shi, F.X. Webster, J. Kallmerten, J. Meinwald, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7197-7200.
- 168 J. Cymerman, I.M. Heilbron, E.R.H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1944**, 144-147.
- 169 N.V. Komarov, O.G. Yarosh, *J. Gen. Chem. USSR* **1967**, *37*, 247-250.
- 170 Ag₂O wurde nach dem Patent von Brockmeyer, Taruttis, 1982 (GWXXAW DE 3125892C1) vor der Reaktion frisch hergestellt. J.P. Freeman, *Organic Syntheses* **1990**, Vol. 7, Wiley, New York, 386.
- 171 In einer zweiten Säulenchromatographie (2 × 40 cm, PE) ließ sich Hydrosilylierungsprodukt **52a** in geringer Menge aus dem Regioisomerengemisch abtrennen. Die NMR-Signale konnten somit zugeordnet werden. Die Konfiguration der Doppelbindung wurde über HMBC-NMR-Experimente bestimmt.
- 172 Die Konfiguration der Doppelbindung wurde über ein HMBC-NMR-Experiment bestimmt.
- 173 K. Heslop, P.G. Pringle, A.G. Orpen, L.J. Higham, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2975-2978.
- 174 C. F. Wilcox, R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3866-3871.
- 175 Siehe Kapitel 3.3.
- 176 Erhalten über Dekonvolution-Berechnungen der Co-H Signale im ¹H-NMR-(500 MHz)-Spektrum bei 280 K.
- 177 M. Tasi, T. Ranga, G. Palyi, *Organometallic Syntheses* **1988**, Elsevier, New York, Bd. 3, 50ff.
- 178 Siehe Kapitel 3.4.1.
- 179 Der Komplex **112** konnte nicht vollständig von Cycloocten-Verunreinigungen befreit werden.

Curriculum Vitae

| | |
|---------------------|-------------------|
| Name | Karin Kirleis |
| Geburtsdatum | 24.11.1978 |
| Geburtsort | Troisdorf-Sieglar |
| Staatsangehörigkeit | deutsch |
| Familienstand | ledig |

Ausbildung

| | |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 12 / 2003 – 10 / 2007 | Doktorarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Butenschön, Universität Hannover, Thema: „Untersuchungen zur Synthese und Anwendung von Cyclopentadienylcobalt-Chelatkomplexen mit Phosphor-Seitenarm“ |
| 11 / 2003 | Ernennung zur Diplom-Chemikerin (gut) |
| 04 / 2003 – 10 / 2003 | Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Butenschön, Universität Hannover Thema: “Phosphanylalkylcyclopentadienyl-Co-Komplexe mit chiralem Chelatliganden“ |
| 04 / 2003 | Diplom-Prüfung |
| 10 / 1998 | Immatrikulation im Studiengang Chemie Diplom, Universität Hannover |
| 07 / 1998 – 09 / 1998 | Aushilfstätigkeit bei der Stadt Rheinbach |
| 02 / 1990 – 05 / 1998 | Privates Mädchengymnasium St. Joseph, Rheinbach/ Nordrhein-Westfalen, allg. Hochschulreife |
| 09 / 1985 – 01 / 1990 | Städtisches Gymnasium Meßstetten, Meßstetten/ Baden-Württemberg Grundschule Völkhoven, Völkhoven / Baden-Württemberg |

Studienbegleitende Tätigkeiten

- 12 / 2003 – 10 / 2004 Leitung des Praktikums "Organische Chemie I" am Institut für Organische Chemie, Universität Hannover
- Praktikumsassistentin von Fortgeschrittenenpraktikanten/innen im Organisch-Chemischen Praktikum, Institut für Organische Chemie, Universität Hannover
- Leitung des Praktikums "Fortgeschrittenenpraktikum für Studierende Lehramt", Institut für Organische Chemie, Universität Hannover
- Beratend im Vorstand als wissenschaftliche Mitarbeiterin des Institutes für Organische Chemie, Universität Hannover
- 01.12.2001 – 30.04.2003 Studentische Hilfskraft am Institut für Lebensmittelchemie, Universität Hannover

Publikationen

Li Yong, Karin Kirleis and Holger Butenschön

Stereodivergent Formation of Alkenylsilanes: syn or anti Hydrosilylation of Alkynes Catalyzed by a Cyclopentadienylcobalt(I) Chelate Bearing a Pendant Phosphane Tether

Advanced Synthesis & Catalysis **2006**, 348, 833-836.