

**Experimentelle und theoretische Studien  
zu Eigenschaften des  
Dibenzo[*c,g*]fluorenid-Liganden**

Dissertation zur Erlangung  
des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)

Vorgelegt im Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
(D 386)

von

**Dipl. Chem. Frank Pammer**

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache 30.07.2009



Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am  
30.07.2009 als Dissertation angenommen.

|                                      |                         |
|--------------------------------------|-------------------------|
| Dekan:                               | Prof. Dr. W. E. Trommer |
| Vorsitzender der Prüfungskommission: | Prof. Dr. W. E. Trommer |
| 1. Berichterstatter:                 | Prof. Dr. W. R. Thiel   |
| 2. Berichterstatter:                 | Prof. Dr. H. Sitzmann   |



Die vorliegende Arbeit wurde von August 2006 bis Juni 2009 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel, im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.



## Für Doreen

Evans boldly put 50 atm. of ethylene in a cell with 25 atm. of O<sub>2</sub>. The apparatus subsequently blew up, but luckily not before he had obtained the spectra shown in Figure 8.

A. J. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 639-656, page 645.

## Abkürzungen

|                   |   |
|-------------------|---|
| <sup>4</sup> Cp   | (1,2,3,4-Tetraisopropyl)cyclopentadienyl-                       |
| 9-BBN             | 9-Borabicyclo[3,3,1]nonan                                       |
| B3LYP             | Becke 3-Parameter (Austausch), Lee, Yang und Parr (Korrelation) |
| BuLi              | n-Butyllithium  |
| BMS               | Borandimethylsulfidkomplex, H <sub>3</sub> B-SMe <sub>2</sub>   |
| <sup>t</sup> Bu   | <i>tert</i> -Butyl-   |
| DFT               | Dichtefunktionaltheorie   |
| Dbf               | 9 <i>H</i> -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl-                     |
| DbfLi             | 9 <i>Li</i> -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenid                     |
| Cp                | Cyclopentadienyl-   |
| Cp'''             | (1,2,4-Tri- <i>tert</i> -Butyl)cyclopentadienyl-                |
| dba               | Dibenzylidenaceton, C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O           |
| DDQ               | 2,3-Dichlor-5,6-dicyanoparachinon                               |
| DDHQ              | 2,3-Dichlor-5,6-dicyanoparahydrochinon                          |
| DEG               | Diethylenglycol, 2,2'-Dihydroxydiethylether                     |
| DME               | 1,2-Dimethoxyethan  |
| DMF               | <i>N,N</i> -Dimethylformamid                                    |
| DMSO              | Dimethylsulfoxid  |
| DPPE              | 1,2-Bisdiphenylphosphinoethan                                   |
| DPPP              | 1,3-Bisdiphenylphosphinopropan                                  |
| Et                | Ethyl-  |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether  |
| Flu               | Fluorenyl-  |
| GC                | Gaschromatographie  |
| GC/MS             | Gaschromatographie/Massenspektrometrie                          |
| GIAO              | Gauge-Independent Atomic Orbital                                |
| <i>HH-COSY</i>    | <i>Hydrogen-Hydrogen</i> -Correlated Spektroskopie              |
| <i>HMBC</i>       | Heteronuclear Multiple Bond Coherence                           |
| <i>HMQC</i>       | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence                        |
| Ind               | Indenyl-  |
| KZ                | Koordinationszahl   |
| NICS              | Nucleus-Independent Chemical Shift                              |



|                     |   |
|---------------------|---|
| NMR                 | Kernresonanzspektroskopie                                   |
| NMP                 | <i>N</i> -Methylpyridon                                     |
| MALDI-TOF           | Matrix Assited Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight |
| Mbp                 | 3,3'-Methano-4,4'-biphenanthrenyl                           |
| Me                  | Methyl-   |
| MeLi                | Methylithium  |
| Mes                 | Mesyl-, Methansulfonyl-                                     |
| MeSO <sub>3</sub> H | Methansulfonsäure   |
| NOE                 | Nuclear Overhauser Effekt                                   |
| NOESY               | Nuclear Overhauser Effekt Correlated Spectroscopy           |
| Ph                  | Phenyl-   |
| PP                  | Polypropylen  |
| Tbf                 | Tetrabenzo[ <i>a,c,g,i</i> ]fluorenyl-                      |
| THF                 | Tetrahydrofuran   |
| TFA                 | Trifluoressigsäure  |
| Tf                  | Trifluormethylsulfonyl-                                     |
| Tos                 | <i>p</i> -Toluolsulfonyl-                                   |
| RSA                 | Röntgenstrukturanalyse                                      |
| R.T.                | Raumtemperatur  |

## Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b> .....   | <b>1</b>  |
| 1.1      | <b>Metallocene des Cyclopentadienids und seiner benzanellierten Derivate</b> .....  | <b>1</b>  |
| 1.2      | <b>Katalytisch aktive Metallocene</b> .....   | <b>2</b>  |
| 1.3      | <b>Wie wir auf dieses Forschungsthema aufmerksam wurden</b> .....   | <b>4</b>  |
| 1.4      | <b>Ziele und Aufgabenstellung</b> .....   | <b>6</b>  |
| <b>2</b> | <b>Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen</b> .....   | <b>8</b>  |
| 2.1      | <b>Aromatische Grenzstrukturen und CH-Acidität</b> .....  | <b>8</b>  |
| 2.2      | <b>Abschätzung von Aromatizität durch Berechnung von NICS-Indices</b> .....   | <b>12</b> |
| 2.2.1    | Kenntnisstand.....  | 12        |
| 2.2.2    | NICS-Indices polycyclischer Aromaten.....   | 16        |
| 2.2.3    | NICS-Indices benzanellierter Cp-Anionen und deren Lithiumkomplexe.....  | 19        |
| 2.2.4    | NICS-Indices von Dbf- und Tbf-Anionen und deren Lithiumkomplexe.....  | 22        |
| 2.3      | <b>Schlussfolgerung</b> .....   | <b>27</b> |
| <b>3</b> | <b>Ligandsynthesen und Derivatisierungen</b> .....  | <b>29</b> |
| 3.1      | <b>Synthese und Charakterisierung von 9H-Dibenzo[c,g]fluoren</b> .....  | <b>29</b> |
| 3.1.1    | Kenntnisstand.....  | 29        |
| 3.1.2    | Eigene Beiträge zur Synthese von DbfH.....  | 32        |
| 3.1.3    | Zusammenfassung und Ausblick.....   | 49        |
| 3.2      | <b>Synthese von ansa-Dbf-Liganden</b> .....   | <b>51</b> |
| 3.2.1    | C <sub>1</sub> -verbrückte ansa-Dbf-Liganden.....   | 51        |
| 3.2.2    | C <sub>2</sub> -verbrückte ansa-Dbf-Liganden.....   | 55        |
| 3.2.3    | Dimethylsilylverbrückte ansa-Dbf-Liganden.....  | 64        |
| 3.3      | <b>Beiträge zur Synthese von Dbf-Derivaten</b> .....  | <b>73</b> |
| 3.3.1    | Motivation und Kenntnisstand.....   | 73        |
| 3.3.2    | Synthese von 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin ( <b>42</b> ) und 2-Brom-5,8-dimethyl-3,4-dihydronaphthalin, ( <b>45</b> )..... | 78        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.3.3      | Synthese von 8,8'-Dimethyl-1,1'-Binaphthalin-2,2'-bistrifluor-<br>methansulfonsäureester, ( <b>50</b> ) .....  | 80         |
| 3.3.4      | Versuche zur Carbomethoxylierung von 8,8'-Dimethyl-2,2'-bistri-<br>fluormethansulfonsäureester ( <b>50</b> ) .....   | 88         |
| 3.3.5      | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 91         |
| <b>4</b>   | <b>Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetallen.....</b>  | <b>92</b>  |
| <b>4.1</b> | <b>Dibenzofluorenyl-eisen- und -cobaltkomplexe .....</b>   | <b>92</b>  |
| 4.1.1      | Kenntnisstand .....  | 92         |
| 4.1.2      | Bisdibenzo[c,g]fluorenyl-eisen(II), $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ .....  | 94         |
| 4.1.3      | $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ und $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp}''')$ .....  | 96         |
| 4.1.4      | Dibenzo[c,g]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocenium-<br>(III)hexafluorophosphat, $[(\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{PF}_6$ , ( <b>80</b> ) ..... | 107        |
| <b>4.2</b> | <b>Reaktivitätsstudien an Dbf-Ferrocenen .....</b>   | <b>113</b> |
| 4.2.1      | Selektive Hydrierung von $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ .....   | 114        |
| 4.2.2      | Selektive Cyclopropanierung von $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ , $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ und<br>$(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$ .....                         | 125        |
| 4.2.3      | Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....   | 139        |
| <b>4.3</b> | <b>Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe mit Metallen der Gruppen VI<br/>und VII.....</b>  | <b>141</b> |
| 4.3.1      | $\eta^5$ -Dibenzo[c,g]fluorenylmangan(I)tricarbonyl,<br>$(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ , ( <b>88</b> ) .....  | 141        |
| 4.3.2      | $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mo}(\text{CO})_2$ , ( <b>93</b> ) und $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-Dbf})\text{W}(\text{CO})_2$ , ( <b>95</b> ) .....       | 145        |
| 4.3.3      | $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ , ( <b>98</b> ) .....   | 150        |
| 4.3.4      | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 156        |
| <b>4.4</b> | <b>Komplexe mit katalytisch aktiven Metallen der Gruppe IV.....</b>  | <b>157</b> |
| 4.4.1      | Kenntnisstand .....  | 157        |
| 4.4.2      | Versuche zur Darstellung von <i>ansa</i> -Metallocenen.....  | 159        |
| 4.4.3      | $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , ( <b>105</b> ) .....  | 161        |
| 4.4.4      | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 167        |
| <b>4.5</b> | <b>Dbf-Rutheniumkomplexe .....</b>   | <b>170</b> |
| 4.5.1      | $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ , ( <b>112</b> ) .....   | 171        |
| 4.5.2      | $[(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]^+[\text{SbF}_6]^-$ , ( <b>113</b> ) .....   | 177        |
| 4.5.3      | Zusammenfassung und Ausblick .....   | 184        |
| <b>4.6</b> | <b>Generelle Charakteristika von Dbf-Komplexen .....</b>   | <b>185</b> |
| <b>5</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>  | <b>189</b> |

|       |   |            |
|-------|---|------------|
| 5.1   | <b>Weitere Entwicklungsmöglichkeiten der Ligandsynthese .....</b>   | <b>189</b> |
| 5.2   | <b>Offene Fragen in Koordinationschemie und Katalysatorentwicklung.....</b>   | <b>193</b> |
| 6     | <b>Experimenteller Teil .....</b>   | <b>195</b> |
| 6.1   | <b>Allgemeines.....</b>   | <b>195</b> |
| 6.1.1 | Erläuterungen .....   | 195        |
| 6.1.2 | Materialien und Arbeitstechniken.....   | 196        |
| 6.1.3 | Instrumentelle Analytik.....  | 197        |
| 6.1.4 | Quantenchemische Rechnungen.....  | 199        |
| 6.2   | <b>Organische Synthesen .....</b>   | <b>201</b> |
| 6.2.1 | Oxidation von 1-Brom-2-methylnaphthalin zu 1-Brom-2-naphthoesäure, <b>(10)</b> .....  | 201        |
| 6.2.2 | Darstellung von 1-Brom-2-naphthoesäure, <b>(10)</b> , durch Oxidation von 1-Brom-2-naphthaldehyd, <b>(9)</b> .....  | 202        |
| 6.2.3 | Synthese von 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin, <b>(42)</b> .....  | 203        |
| 6.2.4 | Synthese von 2-Brom-3,4-dihydro-5,8-dimethylnaphthalin, <b>(45)</b> .....   | 208        |
| 6.2.5 | Beiträge zur Synthese von 8,8'-Dimethyl-9 <i>H</i> -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluoren (8,8'-Me <sub>2</sub> -DbfH).....  | 213        |
| 6.2.6 | Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorensynthesen.....  | 223        |
| 6.2.7 | <i>Ansa</i> -Dbf-Ligandsynthesen.....   | 230        |
| 6.2.8 | Durchführung von Diels-Alder-Katalyseexperimenten .....   | 239        |
| 6.3   | <b>Dibenzofluorenylkomplexe mit Übergangsmetallen.....</b>  | <b>241</b> |
| 6.3.1 | Charakterisierung von Bis( $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl)eisen(II), Dbf <sub>2</sub> Fe.....   | 241        |
| 6.3.2 | Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe( <sup>4</sup> Cp), <b>(78)</b> .....                                     | 242        |
| 6.3.3 | Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe(Cp'''), <b>(79)</b> .....   | 243        |
| 6.3.4 | Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocinium(III)hexafluorophosphat, [(Dbf)Co(Cp*)]PF <sub>6</sub> , <b>(80)</b> .....                              | 245        |
| 6.3.5 | Darstellung von Bis( $\eta^5$ -3,3',4,4'-tetrahydrodibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl)eisen(II), (H <sub>4</sub> -Dbf) <sub>2</sub> Fe, <b>(82)</b> .....   | 247        |
| 6.3.6 | Darstellung von $\eta^5$ -3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), (H <sub>4</sub> -Dbf)Fe( <sup>4</sup> Cp), <b>(83)</b> ..... | 249        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| 6.3.7      | Darstellung von $\eta^5$ -( <i>meso</i> -3a,3',3a',4,4'-Hexahydro-dibenzo[ <i>c,g</i> ]di-cyclopropa[ <i>a,</i> ]fluorenyl)- $\eta^5$ -((1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl)-eisen(II), ( <b>85</b> ) ..... | 250        |
| 6.3.8      | Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyltricarbonylmangan(I), (Dbf)Mn(CO) <sub>3</sub> , ( <b>88</b> ) .....  | 253        |
| 6.3.9      | Darstellung von $\eta^3$ -Allyl- $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyldicarbonylmolybdän(II), ( <b>93</b> ).....   | 254        |
| 6.3.10     | Darstellung von $\eta^3$ -Allyl- $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyldicarbonylwolfram(II), ( <b>95</b> ) .....   | 256        |
| 6.3.11     | Darstellung von $\eta^6$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorentricarbonylchrom(0), ( $\eta^6$ -DbfH)Cr(CO) <sub>3</sub> , ( <b>98</b> ).....  | 258        |
| 6.3.12     | Darstellung von $\eta^5$ - $\eta^1$ -Bisdibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyltitan(IV)diisopropylat, ( <b>105</b> ).....   | 259        |
| 6.3.13     | Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenylbistriphenylphosphanruthenium(II)chlorid, ( <b>112</b> ).....   | 260        |
| 6.3.14     | Darstellung von (Acetonitril)( $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl)bistriphenylphosphanruthenium(II)hexafluoroantimonat, ( <b>113</b> ) .....  | 263        |
| 6.3.15     | Darstellung von Tetrakistriphenylphosphitruthenium(II)dichlorid, (P(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Ru(II)Cl <sub>2</sub> .....  | 265        |
| <b>7</b>   | <b>Anhang</b> .....   | <b>266</b> |
| <b>7.1</b> | <b>Kristallstrukturdaten</b> .....  | <b>266</b> |
| 7.1.1      | 9 <i>H</i> -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluoren, DbfH, ( <b>6</b> ).....   | 266        |
| 7.1.2      | 9,9'-Bisdibenzo[ <i>c,g</i> ]fluoren, Dbf <sub>2</sub> .....  | 267        |
| 7.1.3      | 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzo[ <i>c,g</i> ]fluoren-9-on, H <sub>4</sub> -Dbf=O .....  | 268        |
| 7.1.4      | (9-Dibenzofluorenyl)(9-fluorenyl)dimethylsilan, (Dbf)(Flu)SiMe <sub>2</sub> , ( <b>14</b> ).....  | 268        |
| 7.1.5      | 9,9'-Bis(dibenzofluorenyl)dimethylsilan, Dbf <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> , ( <b>15</b> ) .....   | 269        |
| 7.1.6      | 2-Phenylspiro[cyclopropan-1,9'-[9 <i>H</i> ]fluoren], ( <i>rac</i> - <b>27</b> ) .....  | 270        |
| 7.1.7      | 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol, ( <b>49</b> ) .....  | 270        |
| 7.1.8      | 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester, ( <b>50</b> ) .....   | 271        |
| 7.1.9      | $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe( <sup>4</sup> Cp), ( <b>78</b> ).....  | 272        |
| 7.1.10     | $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe(Cp'''), ( <b>79</b> ) .....   | 272        |
| 7.1.11     | $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocenium(III)hexafluorophosphat, [( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp*)]PF <sub>6</sub> , ( <b>80</b> ) .....                                      | 273        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 7.1.12     | Bis( $\eta^5$ -3,3',4,4'-tetrahydrodibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl)eisen(II),<br>(H <sub>4</sub> -Dbf) <sub>2</sub> Fe, ( <b>82</b> ).....  | 274        |
| 7.1.13     | $\eta^5$ -( <i>meso</i> -3a,3',3a',4,4'-Hexahydro-dibenzo[ <i>c,g</i> ]dicyclopropa[ <i>a,l</i> ]-<br>fluorenyl)- $\eta^5$ -((1,2,4-tri- <i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl)eisen(II), ( <b>85</b> )..... | 275        |
| 7.1.14     | $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenylmangan(I)tricarbonyl,<br>( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO) <sub>3</sub> , ( <b>88</b> ).....  | 275        |
| 7.1.15     | $\eta^3$ -Allyl- $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyldicarbonylmolybdän(II), ( <b>93</b> ).....  | 276        |
| 7.1.16     | $\eta^6$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorentricarbonylchrom(0), ( $\eta^6$ -DbfH)Cr(CO) <sub>3</sub> , ( <b>98</b> ).....   | 277        |
| 7.1.17     | $\eta^5$ - $\eta^1$ -Bisdibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyltitan(IV)diisopropylat, ( <b>105</b> ).....  | 277        |
| 7.1.18     | $\eta^5$ -Dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenylbistriphenylphosphanruthenium(II)chlorid,<br>( $\eta^5$ -Dbf)Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl, ( <b>112</b> ).....  | 278        |
| 7.1.19     | (Acetonitril)( $\eta^5$ -dibenzo[ <i>c,g</i> ]fluorenyl)bistriphenylphosphan-<br>ruthenium(II)hexafluoroantimonat, ( <b>113</b> ).....   | 279        |
| <b>7.2</b> | <b>Eidesstattliche Erklärung</b> .....   | <b>281</b> |
| <b>7.3</b> | <b>Danksagung</b> .....  | <b>283</b> |
| <b>7.4</b> | <b>Lebenslauf</b> .....  | <b>284</b> |
| <b>7.5</b> | <b>Literaturverzeichnis</b> .....  | <b>286</b> |

### 1.1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war es, die physikalischen und metallorganischen Eigenschaften des 9*H*-Dibenzo[*c,g*]fluorens (DbfH), eines intrinsisch chiralen benzanellierten Cyclopentadienderivats, zu untersuchen. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen der Organometallchemie des Cyclopentadiens zusammengefasst und potentielle Anwendungsfelder von Dbf-Komplexen aufgezeigt.

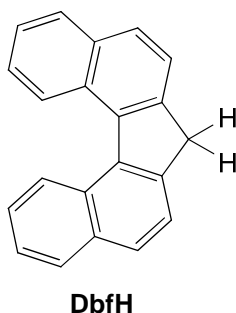


Abbildung 1: Struktur von 9*H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH).

### 1.2 Metallocene des Cyclopentadienids und seiner benzanellierten Derivate

Die strukturelle Charakterisierung des Ferrocens in den Jahren 1951/52<sup>[1]</sup> legte den Grundstein für die Entwicklung der reichhaltigen Chemie der Metallocenverbindungen in den folgenden Jahrzehnten. Der Cyclopentadienylligand (Cp) und seine alkylierten Derivate nehmen in diesem Forschungsgebiet eine herausragende Stellung ein.<sup>[2]</sup> Mit der Darstellung des Bisindenyleisen (Ind<sub>2</sub>Fe) im Jahr 1954, folgte bereits kurz nach der Strukturaufklärung des Ferrocens (Cp<sub>2</sub>Fe) der erste Komplex eines ringanellierten Cp-Derivats.<sup>[3]</sup> Die bedeutendsten Vertreter polycyclischer Cp-Derivate sind seither Inden und Fluoren, wobei Stabilität und Zugänglichkeit der gebildeten Komplexe in der Reihenfolge Cp<sup>-</sup> > Ind<sup>-</sup> > Flu<sup>-</sup> abnehmen.<sup>[4]</sup> Ein Beispiel für diese Reaktivität stellen η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyltricarboxylmangan(I),<sup>[5]</sup> Trivialname Cymantren, und seine Indenyl-<sup>[6, 7]</sup> und Fluorenylderivate<sup>[6, 8]</sup> dar (Abbildung 2). Fluorenyltricarboxylmangan ist, im Gegensatz zu seinen leichteren Homologen, nur in geringen Ausbeuten zugänglich und nur mäßig beständig gegenüber Wasser und

Luftsauerstoff. Dementsprechend folgte auch die Synthese eines fluorenylhaltigen Eisenkomplexes erst mehr als 25 Jahre nach der Isolierung des Ferrocens. Im Jahr 1977 gelang Johnson und Treichel die Darstellung von  $(\text{Flu})\text{Fe}(\text{Cp})$ ,<sup>[9]</sup> das symmetrische Ferrocenäquivalent Bisfluorenylisen ( $\text{Flu}_2\text{Fe}$ ) ist dagegen bislang unbekannt.

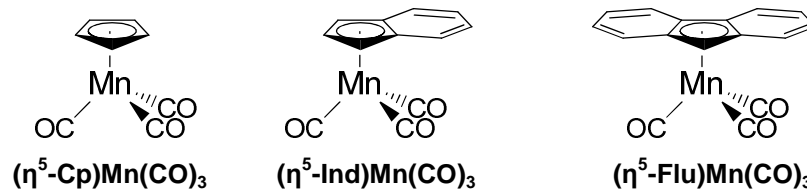


Abbildung 2: Cymantren sowie Indenyl- und Fluorenyltricarboxylmangan(I).

### 1.3 Katalytisch aktive Metallocene

Die Substanzklasse der Metallocene gewann mit der Entdeckung katalytisch aktiver Cyclopentadienylkomplexe des Titans entscheidend an Bedeutung. Bereits 1957 fanden Breslow und Newberg, dass Biscyclopentadienyltitandichlorid ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) in Verbindung mit Alkylaluminiumverbindungen die Ethylenpolymerisation katalysiert.<sup>[10]</sup> Seither wurden der Anwendungsbereich der Gruppe IV Metallocene intensiv beforscht und diese Chemie auch auf die Lanthanide ausgeweitet. Dies führte zur Entwicklung einer Vielzahl von katalytisch aktiven Systemen für die Polymerisation, Hydrierung, Hydroaminierung und Hydrosilylierung.<sup>[11]</sup> Der aktivste Forschungsbereich blieb jedoch weiterhin die Olefinpolymerisation.<sup>[4, 12]</sup> Ein entscheidender Durchbruch auf diesem Gebiet gelang im Jahr 1982 Brintzinger et al.<sup>[13]</sup> mit der Entwicklung des ersten *ansa*-Metallocens  $(\text{Ind-C}_2\text{H}_4\text{-Ind})\text{TiCl}_2$  (analoge Zr-Verbindung dargestellt in Abbildung 3).

Die Verknüpfung zweier Cp-Liganden durch eine kovalente Brücke erhöht die Komplexstabilität und somit die Lebensdauer des Katalysators. Die derart vorgegebene Ligandstruktur hat jedoch vor allem entscheidenden Einfluss auf die Stereochemie der Polymerisation. So liefert Brintzingers Katalysator ausschließlich isotaktisches Polypropylen, mit dem von Rheingold entwickelten, isopropylidenverbrückten *ansa*-Fluorenylkomplex  $(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$  wird dagegen ein syndiotaktisches Polymer erhalten.<sup>[14]</sup>



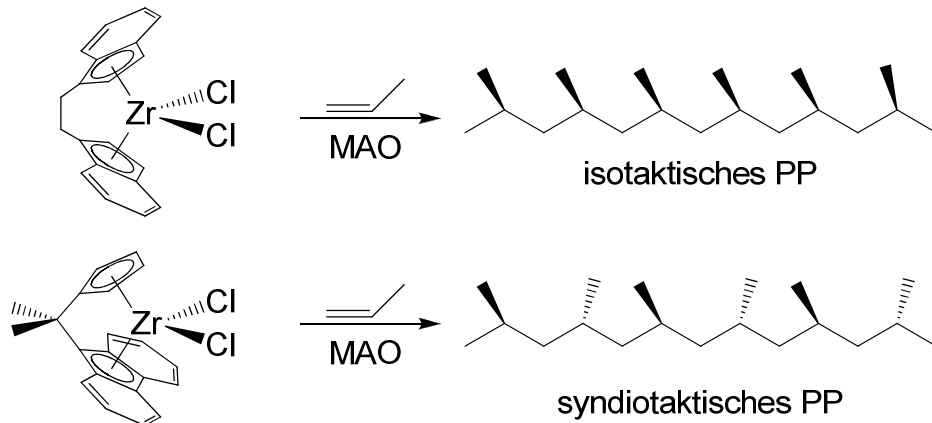


Abbildung 3:  $(\text{Ind-CH}_2\text{H}_4\text{-Ind})\text{ZrCl}_2$  (oben) und  $(\text{Cp-CMe}_2\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$  (unten) und deren Verhalten bei der Propenpolymerisation. MAO = Methylalumoxan,  $(\text{AlMeO})_n$ . PP = Polypropylen

Neben Metallocenkatalysatoren der Gruppe IV stellen die entsprechenden Komplexe der Lanthanide eine besonders vielseitige Klasse katalytisch aktiver Verbindungen bei Hydrierung, Hydroaminierung und Hydrosilylierung dar. Bei gleicher Oxidationszahl (+III) und sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften sinkt der Ionenradius der Seltenerdmetalle von Lanthan (1.172 Å) bis Lutetium (1.001 Å) kontinuierlich ab. Dies ermöglicht die gezielte Optimierung eines Katalysators bei gleich bleibendem Ligand durch Variation des Zentralatoms.<sup>[12a, 15]</sup>

Eine neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Metallocenkatalyse stellen kationische Halbsandwichkomplexe der Gruppe VIII-Metalle Eisen und Ruthenium dar. In den letzten Jahrzehnten wurde eine Reihe dieser Lewisäurekatalysatoren mit chiralen Phosphanliganden synthetisiert, die enantioselektive Diels-Alder-Reaktionen ermöglichen (Abbildung 4, Schema 1).<sup>[16]</sup>

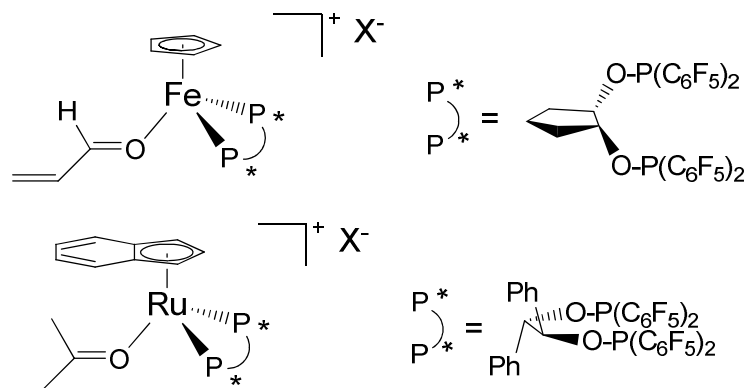
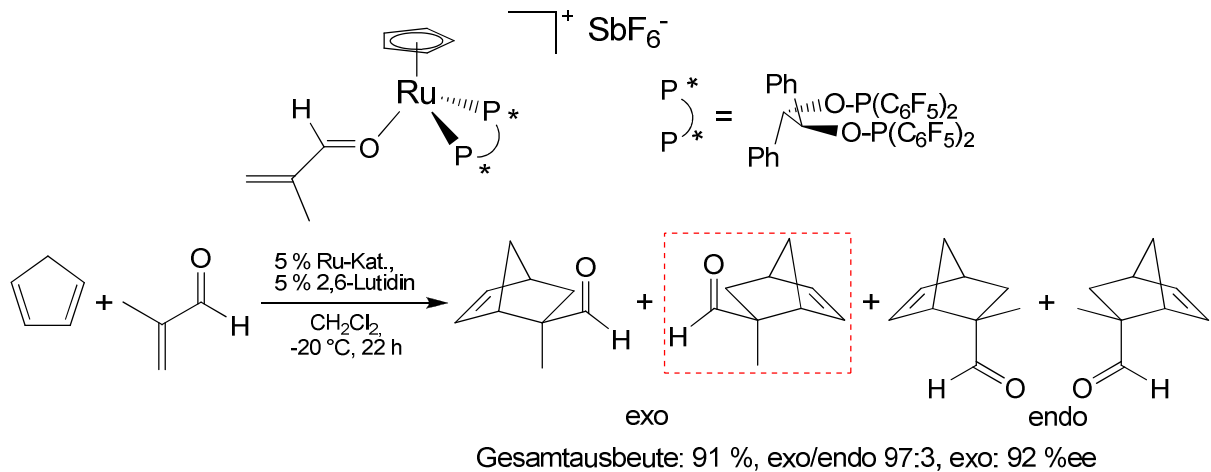


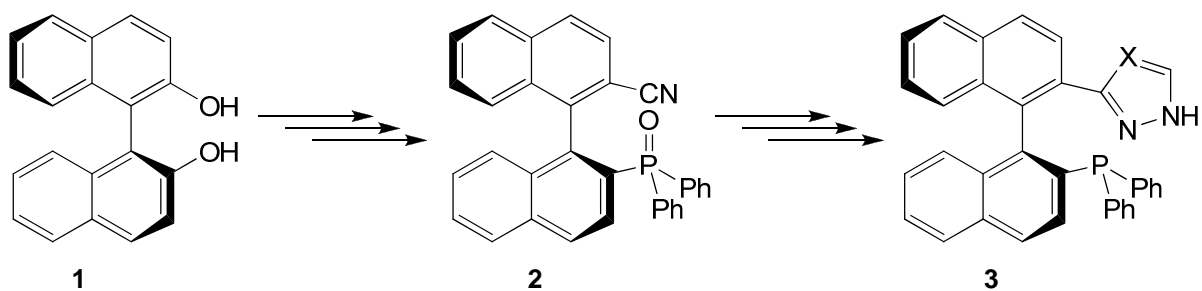
Abbildung 4: Chirale Lewisäurekatalysatoren. Eisenkomplex nach Kündig 1994,<sup>[16i]</sup> Rutheniumkomplex nach Kündig 2001.<sup>[16e]</sup>  $\text{X}^-$ :  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ .



**Schema 1:** Assymetrisch katalysierte Cycloaddition von Methacrolein an Cyclopentadien nach Kündig.<sup>[16g]</sup> Oben: Rutheniumkatalysator, unten: die vier möglichen Diastereomere, das Hauptprodukt ist rot markiert.

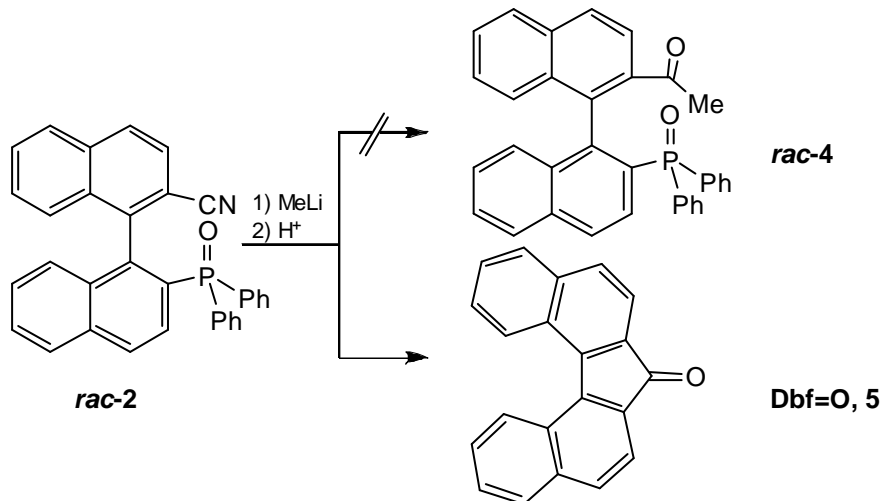
## 1.4 Wie wir auf dieses Forschungsthema aufmerksam wurden

Den ursprünglichen Anstoß zur Untersuchung der Organometallchemie des Dibenzofluorens gaben die Isolation und strukturelle Charakterisierung eines unbeabsichtigt auftretenden Produkts. Dr. Claudia May verfolgte im Arbeitskreis Thiel ein Promotionsthema zur Entwicklung axial chiraler *P,N*-Liganden ausgehend von 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diol (**1**), (Schema 2).<sup>[17]</sup>



**Schema 2:** Synthese binaphthalinbasierter *P,N*-Liganden nach C. May.<sup>[17]</sup> X: CH, N.

Das in Schema 2 abgebildete Nitril **2** sollte durch Alkylierung zur Acetylverbindung **rac-4** umgesetzt werden. Dies gelang jedoch zunächst nicht. Statt dessen wurde bei der Reaktion von racemischem **2** mit Methyllithium eine tiefrot gefärbte, sehr gut kristallisierende Substanz isoliert, die als Dibenzo[*c,g*]fluorenon (Dbf=O, **5**) identifiziert wurde (Schema 3).



Schema 3: Bildung von von Dibenzo[*c,g*]fluorenon (Dbf=O, 5) bei Umsetzung von 2 mit MeLi.<sup>[17]</sup>

Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von Dbf=O zeigte, dass das Kohlenstoffgerüst des Moleküls aufgrund sterischer Wechselwirkung der Protonen in 8- und 8'-Position helikal verdrillt ist und damit axiale Chiralität aufweist.

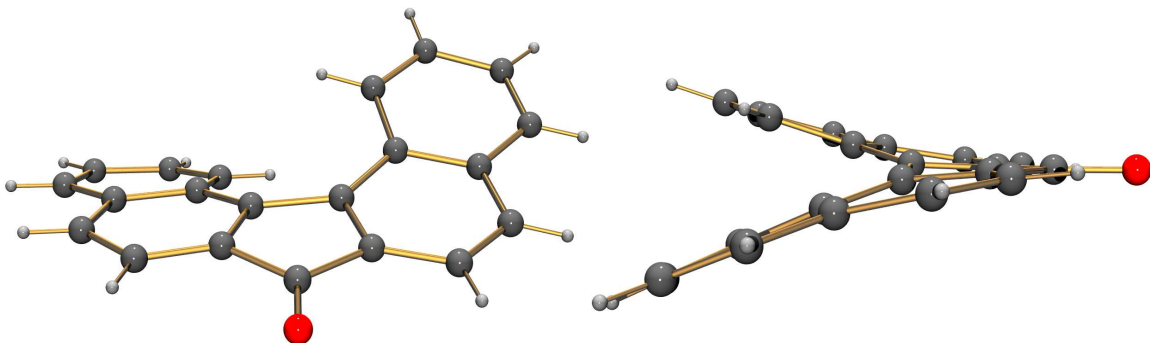
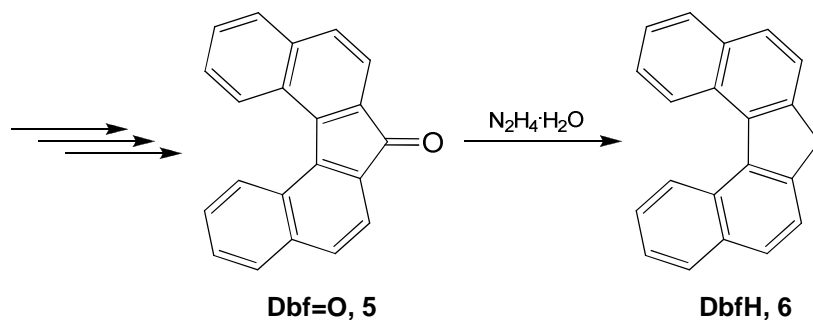


Abbildung 5: Festkörperstruktur von Dbf=O nach C. May.<sup>[17]</sup>

Das Keton 5 wurde bereits 1941 auf einem anderen Weg synthetisiert und von Martin et al.<sup>[18]</sup> als Zwischenprodukt der Synthese von 9*H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH, 6) beschrieben (Schema 4, siehe Abschnitt 3.1).



Schema 4: Synthese von DbfH aus Dbf=O nach Martin.<sup>[18]</sup>

Die für **5** nachgewiesene axiale Chiralität kann demnach auch für DbfH erwartet werden. Das auf Cyclopentadien basierende Grundgerüst von **6** ließ zudem vermuten, dass sich die Organometallchemie des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens auf DbfH übertragen lassen würde. Dies würde den Zugang zu einer neuen Klasse chiraler Metallocene eröffnen, deren Chiralität im Gerüst des Cp-Liganden selbst begründet ist.

Diese Annahme gab zunächst Anlass zu ersten Untersuchungen des Dbf-Anions (Dbf<sup>-1</sup>) im Rahmen meiner Diplomarbeit.<sup>[19]</sup> Die dabei erhaltenen viel versprechenden Ergebnisse ließen die Fortführung des Projekt im Rahmen der Promotion als aussichtsreich erscheinen.

### 1.5 Ziele und Aufgabenstellung

Wie sich bereits durch die Synthese von Dbf<sub>2</sub>Fe zeigte (siehe auch Abschnitt 4.1),<sup>[19]</sup> weist Dbf<sup>-1</sup> gegenüber dem homologen Fluorenid deutliche Unterschiede in Bezug auf seine Ligandeneigenschaften auf. Die im Rahmen der Diplomarbeit zusammengefassten theoretischen Betrachtungen zur elektronischen Situation in Dbf<sup>-1</sup> sollten daher fortgeführt und durch Analyse literaturbekannter Daten, sowie quantenchemische Rechnungen detailliert untersucht und beurteilt werden (siehe Abschnitt 2).

Parallel dazu wurden die in Abschnitt 2 gemachten Aussagen durch die Synthese einer Reihe von Modellkomplexen mit Übergangsmetallen experimentell erhärtet. Hierbei wurden zunächst Metallocenverbindungen ins Auge gefasst, deren Fluorenyl-analoga bekannt sind, um auf den gewonnenen Erkenntnissen kontinuierlich aufbauen zu können (siehe Abschnitt 4).

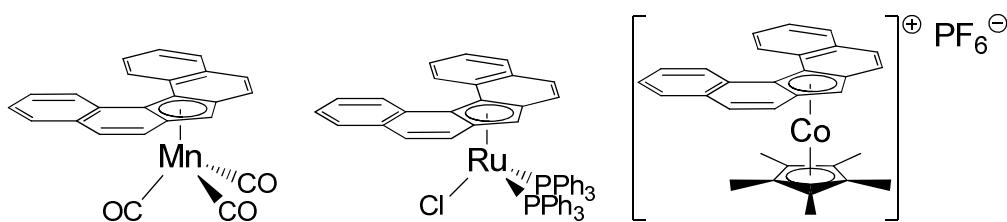
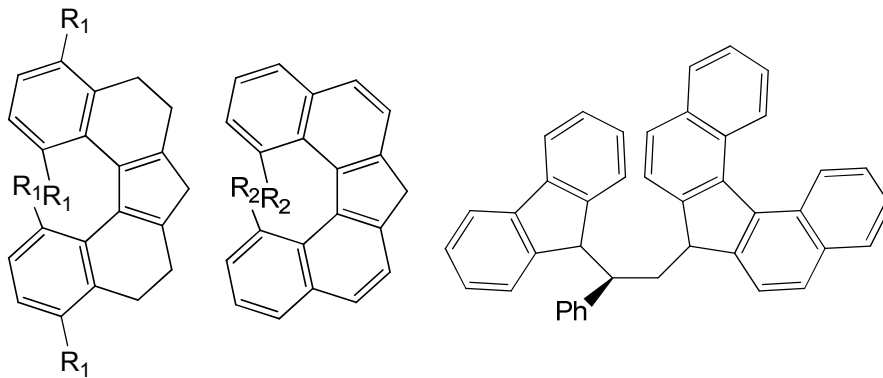


Abbildung 6: Beispiele für Dbf-Übergangsmetallkomplexe.

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

---

An dieser Stelle ist anzumerken, dass  $\text{DbfH}$  und  $\text{Dbf}^{-1}$  nicht konfigurationsstabil sind (siehe auch Abschnitt 3.1.1.2).<sup>[19, 20]</sup> Ein besonderes Anliegen war somit die Synthese von  $\text{Dbf}$ -Derivaten mit deutlich erhöhter Racemisierungsbarriere bzw. die Darstellung diastereomerer Verbindungen durch Verknüpfung des  $\text{Dbf}$ -Grundkörpers weiteren Chiralitätszentren (Abbildung 7, Abschnitte 3.1.2 und 3.2).



**Abbildung 7:**  $\text{Dbf}$ -Derivate mit erhöhter Racemisierungsbarriere ( $\text{R}_1$ : H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2$ : F,  $\text{CH}_3$ , Links und Mitte). Beispiel eines chiral verbrückten *ansa*- $\text{Dbf}$ -Liganden (rechts)

## 2 Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

Aromatizität ist ein fundamentales chemisches Konzept. Als Maß für das Vorliegen von Aromatizität in einem konjugierten  $\pi$ -System können strukturelle Aspekte wie Bindungslängenausgleich, die experimentell ermittelbare aromatische Stabilisierungsenergie oder Effekte des aromatischen Ringstroms auf die NMR-Spektren der betrachteten Kerne gelten. Im Fall von Cp-Derivaten stellt auch die CH-Acidität eine Möglichkeit dar, die Stabilisierung des bei Deprotonierung entstehenden  $\pi$ -Systems abzuschätzen.<sup>[21, 22]</sup>

### 2.1 Aromatische Grenzstrukturen und CH-Acidität

Dibenzo[*c,g*]fluoren ist ein benzanelliertes Fluorenderivat und sollte als solches als Ligand in Metallocenkomplexen eingesetzt werden. Von Fluoren ist jedoch bekannt, dass dessen Übergangsmetallkomplexe wesentlich schwieriger zugänglich sind und eine geringere Stabilität aufweisen als die homologen Cyclopentadienyl- und Indenylverbindungen. Der Hauptgrund hierfür liegt in der besonderen elektronischen Situation des Fluorenylanions.

Im Cp-Anion sind die sechs  $\pi$ -Elektronen vollständig delokalisiert. In den benzanellierten Derivaten stellt sich die Situation jedoch anders dar, da  $\pi$ -Elektronen, die Teil eines aromatischen Systems sind, nicht einfach mit benachbarten Ringen geteilt werden können (Abbildung 8).<sup>[21, 22, 23]</sup> Wird im Indenyl- oder Fluorenylanion die negative Ladung im Fünfring cyclisch delokalisiert, führt dies zur Störung der aromatischen Systeme in den angrenzenden Ringen. Betrachtet man die möglichen aromatischen Grenzstrukturen des Indenylanions, so zeigt sich, dass die Ausbildung eines aromatischen Systems im Sechsring zu einer Lokalisierung der negativen Ladung in einem Allylfragment des Fünfrings führt. Eine Folge davon ist die Tendenz von Indenylkomplexen  $\eta^5 \rightarrow \eta^3$ -Haptizitätshiffts einzugehen. Dieser Indenyleffekt hat entsprechende Auswirkungen auf die Komplexstabilität und -reaktivität.<sup>[24]</sup>

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

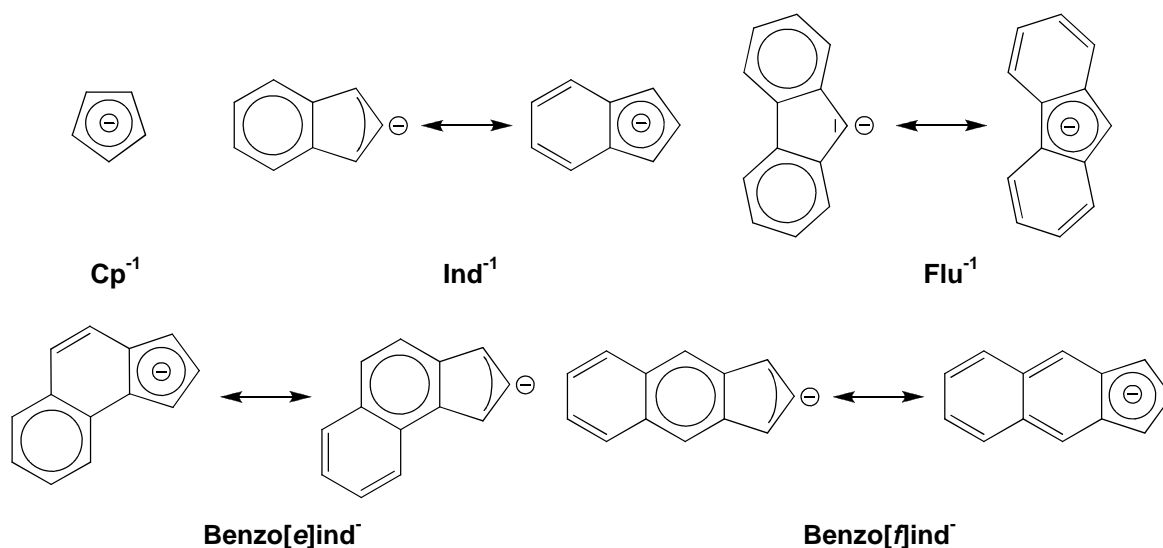


Abbildung 8: Aromatische Grenzstrukturen von  $\text{Cp}^{-1}$ ,  $\text{Ind}^{-1}$ , und  $\text{Flu}^{-1}$ , sowie der Fluorenyl-isomere  $\text{Benzo}[e]\text{ind}^{-1}$  und  $\text{Benzo}[f]\text{ind}^{-1}$ .

Im Fall des Fluorenylanions ist prinzipiell die Ausbildung aromatischer Systeme in zwei Sechsringen möglich, was jedoch eine Konzentration der negativen Ladung an C9 zur Folge hat. Umgekehrt führt Ladungsdelokalisation im zentralen Fünfring zu Störung beider aromatischer Systeme in den angrenzenden Sechsringen. Die Ladungskonzentration am C9 wirkt sich in Fluorenylkomplexen deutlich nachteiliger aus, als in den entsprechenden Indenylverbindungen. Ein  $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^1$ -Haptizitätsschift findet hier noch bereitwilliger statt und führt zu einer geringeren Stabilität von Fluorenylverbindungen.<sup>[24]</sup>

Wird das Konzept der aromatischen Grenzstrukturen auf die zu Fluorenid isomeren Carbanionen  $\text{Benzo}[e]\text{ind}^{-1}$  und  $\text{Benzo}[f]\text{ind}^{-1}$  angewendet, so ergibt sich ein anderes Bild. Für  $\text{Benzo}[f]\text{ind}^{-1}$  können Grenzstrukturen formuliert werden, die eher einem Indenylsystem entsprechen. Im  $\text{Benzo}[e]\text{ind}$ -Anion ist die gleichzeitige Ausbildung aromatischer Systeme im Fünfring und dem terminalen Sechsring möglich, während im internen Ring die Bindungsordnung der C4=C5-Bindung ansteigt. Das Molekül kann somit als metallorganisches Analogon zum isoelektronischen Phenanthren aufgefasst werden.

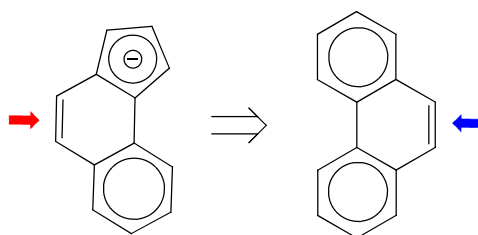
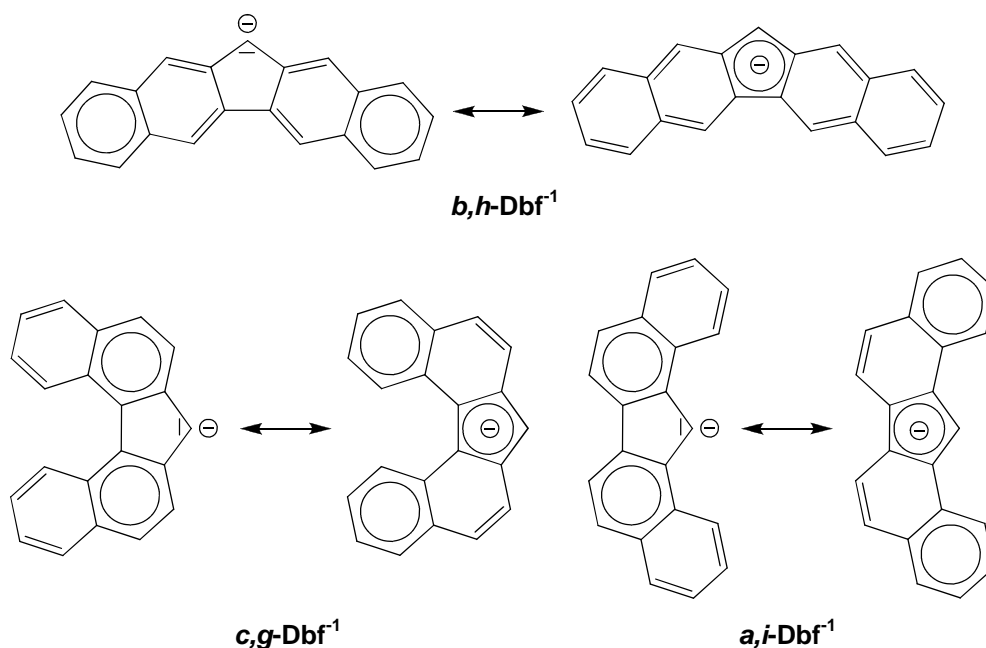


Abbildung 9: Analogie von  $\text{Benzo}[e]\text{ind}^{-1}$  zu Phenanthren.  $\rightarrow$  olefinische Doppelbindung,  $\rightarrow$  vermutete olefinische Doppelbindung.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

Eine Betrachtung der aromatischen Grenzstrukturen isomerer Dbf-Anionen zeigt ebenfalls die Auswirkungen der Molekülstrukturen auf die elektronischen Eigenschaften. Die in Abbildung 10 dargestellten Isomere Dibenzo[*a,i*]fluorenid (*a,i*-Dbf<sup>-1</sup>) Dibenzo[*b,h*]fluorenid (*b,h*-Dbf<sup>-1</sup>) und Dibenzo[*c,g*]fluorenid (*c,g*-Dbf<sup>-1</sup>) weisen signifikant unterschiedliche Möglichkeiten auf, aromatische  $\pi$ -Systeme zu bilden.



**Abbildung 10:** Aromatische Grenzstrukturen von Dibenzo[*a,i*]fluorenid (*a,i*-Dbf<sup>-1</sup>), Dibenzo[*b,h*]fluorenid (*b,h*-Dbf<sup>-1</sup>) und Dibenzo[*c,g*]fluorenid (*c,g*-Dbf<sup>-1</sup>). Aus Gründen der Verständlichkeit wird im Folgenden den Bezeichnungen isomerer Dbf-Verbindungen die entsprechende Abkürzung des Anellierungsmusters vorangestellt.

In Dibenzo[*b,h*]fluorenid ist maximal die Ausbildung zweier Ringe mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen möglich. Dies geht jedoch einher mit der Konzentration der negativen Ladung an der CH-Gruppe des zentralen Fünfrings. In den Carbanionen *a,i*-Dbf<sup>-1</sup> und *c,g*-Dbf<sup>-1</sup> führt die cyclische Delokalisation der negativen Ladung im Fünfring ebenfalls zum Verlust der Aromatizität in den angrenzenden, internen Sechsringen. In diesen beiden Fällen erlaubt die Molekülstruktur jedoch einen „Shift“ der benzoiden Systeme in die terminalen Ringe, was die Ausbildung von drei lokalen Arylringen ermöglicht. *a,i*-Dbf<sup>-1</sup> und *c,g*-Dbf<sup>-1</sup> sind somit eher mit Cp<sup>-1</sup> und Benzo[*e*]ind<sup>-1</sup> verwandt, während *b,h*-Dbf<sup>-1</sup> mit Flu<sup>-1</sup> vergleichbar ist.

Ein experimentell zugängliches Maß für die Stabilisierung der negativen Ladung in einem Cp-Anion ist die CH-Acidität des korrespondierenden Kohlenwasserstoffs. Diese Größe ermöglicht eine quantitative Verifizierung der hier dargestellten Über-



## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

---

legungen. So ist CpH mit einem  $pK_a$  von 16.0 bis 18.1<sup>[21]</sup> eine relativ starke CH-Säure, während Fluoren um mehrere Größenordnungen weniger acide ist ( $pK_a(\text{FluH}) = 22.6\text{-}22.9$ , Tabelle 1).<sup>[21]</sup>

**Tabelle 1: Vergleich der  $pK_a$ -Werte von benzanellierten Cp-Derivaten**

|                              | $pK_a$    | $pK_a$                           |      |
|------------------------------|-----------|----------------------------------|------|
| CpH <sup>[21]</sup>          | 16.0-18.1 | <i>a,i</i> -DbfH <sup>[26]</sup> | 17.5 |
| IndH <sup>[21]</sup>         | 19.9-22.9 | <i>b,h</i> -DbfH <sup>[26]</sup> | 21.4 |
| FluH <sup>[21]</sup>         | 22.6-22.9 | <i>c,g</i> -DbfH <sup>[26]</sup> | 16.8 |
| Benzo[e]indH <sup>[25]</sup> | 18.0      | Benzo[f]indH <sup>[25]</sup>     | 20.1 |

**Die Einträge Benzo[e]indH und Benzo[f]indH stammen aus einer DFT-Studie, die übrigen wurden experimentell bestimmt.**

Für Benzo[e]inden und Benzo[f]inden stehen keine experimentell bestimmten Daten zur Verfügung, die in Tabelle 1 angegebenen Werte stammen aus einer DFT-Studie und sind somit nicht direkt mit den übrigen, experimentell bestimmten  $pK_a$ -Werten vergleichbar.<sup>[25]</sup> Ein Vergleich der beiden Werte bestätigt jedoch die Vermutung, dass das Benzo[e]indenylanion deutlich besser stabilisiert wird und somit Benzo[e]inden stärker acide sein sollte als Benzo[f]inden.

Die CH-Acidität der in Abbildung 10 dargestellten Dbf-Derivate wurde bereits 1967 von Kuhn et al. untersucht.<sup>[26]</sup> Auch hier bestätigen sich die bei Betrachtung der aromatischen Grenzstrukturen gezogenen Schlussfolgerungen: Die geringe aromatische Stabilisierung des *b,h*-Dbf-Anions korreliert mit einem  $pK_a$ -Wert des *b,h*-DbfH von 21.4. *b,h*-DbfH ist somit um ca. 4 Größenordnungen weniger acide als die anderen beiden Isomere *a,i*-DbfH und *c,g*-DbfH. Die Anionen dieser beiden Verbindungen weisen vergleichbare elektronische Strukturen auf, die sich auch in ähnlichen  $pK_a$ -Werten von 17.5 bzw. 16.8 widerspiegeln. *a,i*-DbfH und *c,g*-DbfH zeigen eine Acidität, die mit der von CpH vergleichbar ist.

### 2.2 Abschätzung von Aromatizität durch Berechnung von NICS-Indices

Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung der Aromatizität eines Systems ist die Berechnung von *Nucleus-Independent Chemical Shifts* (NICS), die im Folgenden kurz erläutert werden soll. Zur weiteren Charakterisierung des Dbf-Anions wurden NICS-Werte polycyclischer Aromaten als Vergleichssystemen und einer Reihe benzannelierter Cp-Derivate und isomerer Dbf-Anionen sowie von deren Lithiumkomplexen berechnet.

#### 2.2.1 Kenntnisstand

Das von Schleyer et al. 1996 eingeführten System der NICS<sup>[27]</sup> beschreibt die Berechnung von absoluten magnetischen Abschirmungen an bestimmten Messpunkten in aromatischen Systemen mit Hilfe quantenchemischer Programme. Die Ergebnisse werden als chemische Verschiebung in ppm erhalten, wobei das Vorzeichen der ermittelten Werte umgekehrt wird, um der allgemeinen Konvention zu entsprechen: negative NICS-Werte zeigen Aromatizität an, positive Werte Antiaromatizität, für nicht aromatische Systeme werden Werte nahe Null erwartet.

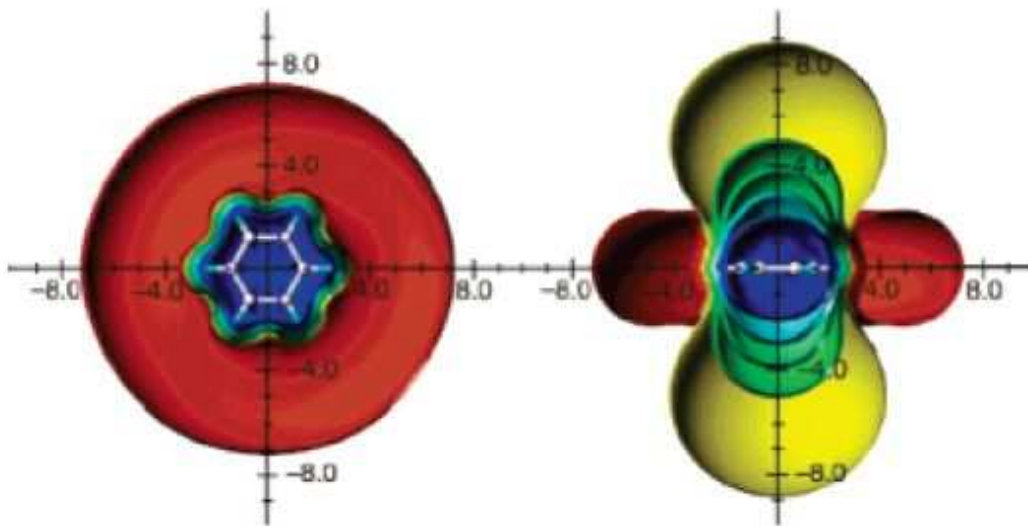
Die ursprüngliche Arbeit von Schleyer<sup>[27]</sup> verwendete die durch NMR-Rechnungen ermittelte, isotrope magnetische Abschirmung im Ringmittelpunkt – den sogenannten  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ . Die ‚0‘ steht hierbei für die Entfernung des Messpunkts von der Ringebene,  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  wird somit in der Ringebene berechnet. In den letzten Jahren wurde eine Reihe weiterer, NICS-basierter Methoden entwickelt, die den Anteil der durch den aromatischen Ringstrom hervorgerufenen magnetischen Abschirmung eindeutiger wiedergeben und störende Einflüsse minimieren. So tragen auch Elektronen in C-H und C-C  $\sigma$ -Bindungen zur Elektronendichte am Messpunkt bei, was zum Beispiel im Fall von Adamantan und Cyclohexan zu  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Werten von -1.1 bzw. -2.2 ppm<sup>[27, i]</sup> führt, obwohl in diesen Molekülen kein Ringstrom vorliegt. Mit zunehmender Entfernung von der Ringebene wird die Elektronendichte dagegen von  $\pi$ -Elektronen dominiert. Der  $\text{NICS}(1)_{\text{iso}}$ -Index (1 Å über dem Ringmittelpunkt) stellt

[i] NMR: GIAO/HF/6-31G\*, Geometrie: B3LYP/6-31G\*, Benzol liefert mit der gleichen Methode -9.7 ppm.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

somit eine verbesserte Größe zur Abschätzung der Aromatizität dar.<sup>[28]</sup> Weiterhin hat sich die separate Berechnung der isotropen Beiträge von Elektronen in  $\pi$ -Orbitalen zum NICS-Wert ( $\text{NICS}(0)_{\pi}$ ,  $\text{NICS}(1)_{\pi}$ ) als vorteilhaft erwiesen, weil nur diese zum aromatischen Ringstrom beitragen.<sup>[29]</sup>

Die isotrope magnetische Abschirmung ist unabhängig von der Raumrichtung. Das durch den Ringstrom der Elektronen in  $\pi$ -Orbitalen induzierte Magnetfeld hat dagegen am Ringmittelpunkt eine Orientierung senkrecht zur Ringebene, laut Konvention entlang der z-Achse (Abbildung 11). Der mittels *GIAO* ermittelte magnetische Abschirmungstensor erlaubt die Ermittlung der Abschirmungskomponente in z-Richtung, den  $\text{NICS}(0)_{zz}$  bzw.  $\text{NICS}(1)_{zz}$ .<sup>[30]</sup>



**Abbildung 11:** Berechnete Ringstromeffekte in Benzol. Blickrichtung senkrecht auf die Ringebene (links) und seitlich in die Ringebene (rechts). Flächen gleicher Magnetischer Abschirmung: Gelb 0.1 ppm, Grün 0.5 ppm, Blaugrün 1 ppm, Cyan 2 ppm, Blau 5 ppm. Magnetische Entschirmung: Rot 0.1 ppm. Abbildung entnommen aus Schleyer, *Chem. Rev.* 2005.<sup>[22]</sup>

Nach Schleyer sind die Methoden, die die beste Korrelation von experimentell zugänglicher aromatischer Stabilisierungsenergie und NICS-Wert ergeben, Kombinationen aus  $\pi$ - und  $zz$ -NICS:  $\text{NICS}(0)_{\pi zz}$ <sup>[31, 30c]</sup> und  $\text{NICS}(0)_{4e\pi zz}$ <sup>[30d]</sup>. Alle diese Methoden wurden nur auf planare und zentrosymmetrische (Adamantan,  $\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ <sup>[27]</sup>) Systeme angewendet.

Die Wahl des Basissatzes hat auf die erzielten Ergebnisse, anders als bei NMR-Berechnungen an real existierenden Atomkernen, nur geringen Einfluss. Die erhaltenen Werte unterscheiden sich jedoch sehr stark je nach verwendeter Rechenmethode. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, ist es daher notwendig, eine Reihe von Vergleichssystemen mit gleicher Methode und gleichem Basissatz zu berechnen.

### 2.2.1.1 Zur Wahl der verwendeten NICS-Methoden

Da einige der in diesem Projekt zu berechnenden Moleküle intrinsisch nicht planar sind (*c,g*-Dbf) und auch die korrespondierenden Lithiumkomplexe untersucht werden sollten, wurden NICS(1)- und NICS $_{\pi}$ -Methoden als unvorteilhaft eingestuft. NICS(1)-Methoden scheiden für eine einfache Wiedergabe der elektronischen Verhältnisse aus, da die magnetischen Situationen zu beiden Seiten der Ringebene in einem Cp-Lithiumkomplexes nicht äquivalent sind und auch nicht planare Systeme (z.B. *c,g*-Dbf) untersucht werden sollten. Weiterhin konnten NICS $_{\pi}$ -Methoden nicht herangezogen werden, da  $\pi$ -Molekülorbitale nur für planare Verbindungen zweifelsfrei ermittelt werden können, weil sie in derartigen Systemen eine in der Molekülebene liegende Knotenebene aufweisen.

Es wurden daher Berechnungen sowohl nach NICS(0)<sub>iso</sub> als auch nach NICS(0)<sub>zz</sub> durchgeführt und die Ergebnisse beider Rechnungen gegenübergestellt. Einer vergleichenden Gegenüberstellung von Schleyer zufolge, geben beide Indices die Aromatizität in planaren Systemen mit vergleichbarer Qualität wieder,<sup>[32]</sup> die Spanne der effektiv erhaltenen Zahlenwerte ist bei NICS(0)<sub>zz</sub> (-40 bis +60) jedoch deutlich größer als bei NICS(0)<sub>iso</sub> (-20 bis +10).

### 2.2.1.2 Berechnung und Auswertung der Ergebnisse

Zur Bestimmung der NICS(0)<sub>iso</sub>-Werte wurden mit dem Programm Gaussian03 zunächst Strukturoptimierungen der betrachteten Verbindungen unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31+G(d) vorgenommen. Anschließend wurden die Strukturdaten ausgelesen, in kartesischen Koordinaten gespeichert und in die so erhaltenen Molekülgeometrien, mit Hilfe des Kristallstrukturanalyseprogramms Diamond,<sup>[ii]</sup> nach der *least-squares*-Methode Dummyatome in die Mittelpunkte (Atomsymbol ‚Bq‘) gesetzt und die zugehörigen Ringebengleichungen bestimmt. Die so erhaltenen, modifizierten Geometrien wurden

[ii] *Diamond Version 3.1f*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1997-2008**.

schließlich als Startpunkt für *single point* NMR-Rechnungen mit *GIAO/B3LYP/6-31+G(d)* verwendet.

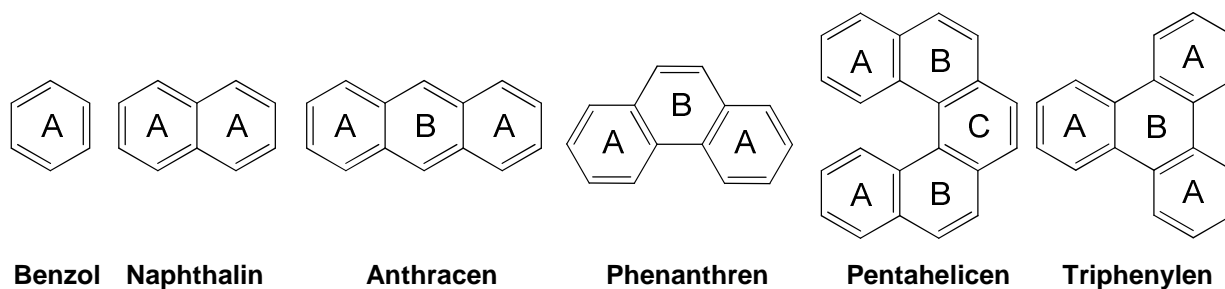
NICS(0)<sub>iso</sub>-Werte sind in den Ausgabedateien explizit als isotrope chemische Verschiebung enthalten, die automatisch als  $1/3$  der Summe der Spur des magnetischen Abschirmungstensors ( $\vec{\sigma}$ ) berechnet wird. Die NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte wurden durch Auswertung der enthaltenen magnetischen Abschirmungstensoren ermittelt. Das Produkt des Tensors  $\vec{\sigma}$  und des Normalenvektors  $\vec{n}$  der Ebenengleichung des betrachteten Rings ergibt einen Vektor  $\vec{\delta}$  dessen negativer Betrag dem NICS(0)<sub>zz</sub>-Wert entspricht. In planaren Molekülen, die parallel zur xy-Ebene liegen, ist  $\vec{n}=(0, 0, \pm 1)$ ,  $a_{zx}$  und  $a_{zy}$  werden 0. Der NICS(0)<sub>zz</sub>-Wert entspricht somit dem Negativen des Elements  $a_{zz}$  des Tensors  $\vec{\sigma}$ .

$$\text{NICS}(0)_{zz} = -|\vec{\delta}| = -|\vec{\sigma} \cdot \vec{n}| = -\left| \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{yx} & a_{zx} \\ a_{xy} & a_{yy} & a_{zy} \\ a_{xz} & a_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \right| = -\left| \begin{pmatrix} a_{xx}n_x + a_{yx}n_y + a_{zx}n_z \\ a_{xy}n_x + a_{yy}n_y + a_{zy}n_z \\ a_{xz}n_x + a_{yz}n_y + a_{zz}n_z \end{pmatrix} \right|$$

In antiaromatischen Systemen treten stark negative Matrixelemente auf, die das Ergebnis dominieren. Da bei Bildung des Betrags von  $\vec{\delta}$  die Vorzeicheninformation verloren geht, wurden die erhaltenen NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte in insgesamt sieben Fällen, in denen negative Elemente des Tensors  $\vec{\sigma}$  auftraten, als positiv bzw. antiaromatisch interpretiert (*vide infra*).

### 2.2.2 NICS-Indices polycyclischer Aromaten

Zunächst wurden  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  und  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werte von Benzol und einer Reihe polycyclischer Aromaten berechnet, um Vergleichswerte zu erhalten (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Polycyclische, aromatische Vergleichssysteme. Als chemisch äquivalent eingestufte Ringe sind mit gleichen Buchstaben bezeichnet.**

Die für die Vergleichssysteme erhaltenen  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Werte bestätigen die von Schleyer angegebenen Tendenzen (Tabelle 2):<sup>[27]</sup> Als generelle Kriterien für das Vorliegen von Aromatizität gelten die NICS-Werte des Benzols, welche mit  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}} = -8.0 \text{ ppm}$  bzw.  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}} = -13.2 \text{ ppm}$  bestimmt wurden. In Übereinstimmung mit Schleyer<sup>[27]</sup> zeigt Naphthalin einen geringfügig stärker negativen  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  ( $-8.4 \text{ ppm}$ ) als Benzol, während der  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}} = -12.4 \text{ ppm}$  der Lehrmeinung entspricht, dass in diesem Molekül beide Ringe geringfügig weniger aromatisch sind als in Benzol.

Anthracen zeigt gegenüber Benzol eine verstärkte Aromatizität im zentralen Ring, während in Phenanthren die beiden terminalen Ringe benzoide Systeme ausbilden. Besonders in den  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werten des Phenanthrens wird deutlich, dass die A-Ringe in Bezug auf ihre Aromatizität mit Naphthalin und Benzol vergleichbar sind, während der interne B-Ring mit einem  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Wert von  $-1.4 \text{ ppm}$  praktisch nicht aromatisch erscheint.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

**Tabelle 2:** NICS(0)<sub>iso</sub>- und NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte der Vergleichssysteme aus Abbildung 12. Die Tabelle zeigt die einzeln berechneten NICS-Werte, sowie die arithmetisch gemittelten Werte äquivalenter Ringe. Angaben in ppm.

| NICS(0) <sub>iso</sub> | Sechsringe |      |       | NICS(0) <sub>zz</sub> | Sechsringe |       |      |
|------------------------|------------|------|-------|-----------------------|------------|-------|------|
|                        | A          | B    | C     |                       | A          | B     | C    |
| Benzol                 | -8.0       |      |       | -13.2                 |            |       |      |
| Naphthalin             | -8.4       | -8.4 |       | -12.3                 | -12.4      |       |      |
|                        | -8.4       |      |       | -12.4                 |            |       |      |
| Anthracen              | -7.4       | -7.4 | -11.1 | -8.6                  | -8.7       | -18.1 |      |
|                        | -7.5       |      |       | -8.9                  |            |       |      |
| Phenanthren            | -8.4       | -8.5 | -5.4  | -11.7                 | -11.7      | -1.4  |      |
|                        | -8.5       |      |       | -11.7                 |            |       |      |
| Pentahelicen           | -8.2       | -8.3 | -5.7  | -10.4                 | -10.5      | -3.4  | -3.6 |
|                        | -8.4       | -6.1 | -5.9  | -10.6                 | -3.8       | -4.3  |      |
| Triphenylen            | -7.4       |      |       | -8.1                  |            |       |      |
|                        | -7.6       | -7.5 | -2.5  | -8.4                  | -8.3       | 12.5  |      |
|                        | -7.6       |      |       | -8.5                  |            |       |      |

Das zu *c,g*-Dbf<sup>1</sup> analoge Pentahelicen zeigt in den terminalen A-Ringen benzoiden Charakter, die internen Ringe lassen sich dagegen nicht direkt einordnen. Es fällt jedoch auf, dass sowohl im NICS(0)<sub>zz</sub>- als auch im NICS(0)<sub>iso</sub>-Wert für den zentralen C-Ring geringfügig negativere Werte gefunden werden, als für die B-Ringe. Dies legt in gewisser Weise eine Betrachtung von Pentahelicen als erweitertem Phenanthrensystem nahe. Die Ausbildung lokaler aromatischer Systeme erscheint jedoch nicht sehr ausgeprägt.

Für Triphenylen wurden in den endständigen Ringen aromatische NICS(0)<sub>iso</sub>- und NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte ermittelt, im zentralen B-Ring werden jedoch zunächst widersprüchlich erscheinende Werte gefunden. Der NICS(0)<sub>iso</sub>-Wert zeigt mit -2.5 ppm die Abwesenheit von Aromatizität an, die noch stärker ausgeprägt erscheint als im B-Ring des Phenanthrens. Der NICS(0)<sub>zz</sub>-Wert an dieser Position ist allerdings positiv (12.5 ppm). Wie eine Betrachtung des Tensors  $\bar{\sigma}$  bzw. des entsprechenden Abschnitts im Gaussian-.out-File zeigt, unterscheiden sich die Elemente  $a_{xx}$ ,  $a_{yy}$  und  $a_{zz}$  deutlich voneinander (Abbildung 13).

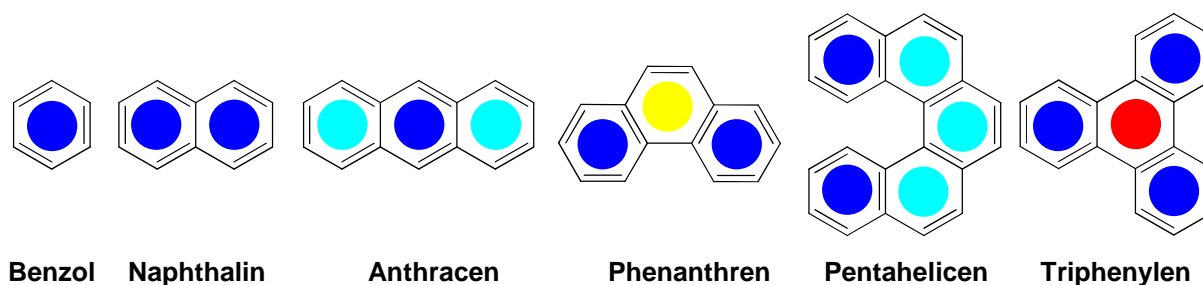
## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

```
32 Bq Isotropic = 2.4875 Anisotropy = 11.3425
XX= 9.9858 YX= -0.0492 ZX= 0.0007
XY= -0.0579 YY= 10.0038 ZY= -0.0001
XZ= 0.0029 YZ= -0.0016 ZZ= -12.5271
Eigenvalues: -12.5271 9.9405 10.0491
```

**Abbildung 13: Ausschnitt aus dem Gaussian-.out-File der NMR-Berechnung von Triphenylen. Der gezeigte Ausschnitt entspricht den berechneten NMR-Daten am Messpunkt im Zentrum des B-Rings (Messpunkt 32Bq).**

Bei Berechnung des  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert gleichen die Elemente  $a_{xx}$  und  $a_{yy}$  den negativen Wert von  $a_{zz}$  aus und es ergibt sich eine schwach positive, isotrope magnetische Abschirmung. Der  $\text{NICS}(0)_{zz}$ -Wert wird jedoch ausschließlich von  $a_{zz}$  widergespiegelt. Da der B-Ring parallel zur xy-Ebene liegt ( $\vec{n} = (0, 0, -1)$ ) gilt  $a_{zz} = -\text{NICS}(0)_{zz}$ . Positive  $\text{NICS}(0)_{zz}$ -Werte wurden ebenfalls bei vergleichbaren, benzanellierten Cp-Systemen ermittelt. Die hier dargelegte Diskussion des Ergebnisses kann daher problemlos auf die entsprechenden Abschnitte übertragen werden.

Zusammenfassend gestalten sich die magnetischen Eigenschaften der untersuchten kondensierten Aromatensysteme wie in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14: Vergleich der bezoiden Systeme in den untersuchten kondensierten Aromaten. Blau: aromatisch, Cyan: vermindert aromatisch, Gelb: nicht aromatisch, Rot: ,antiaromatisch'.**



### 2.2.3 NICS-Indices benzanellierter Cp-Anionen und deren Lithiumkomplexe

Als nächstes wurde die benzanellierten Cp-Derivate untersucht, deren aromatische Grenzstrukturen und  $pK_a$ -Werte in Abschnitt 2.1 diskutiert wurden. In den folgenden Tabellen sind die jeweils betrachteten Ringe entsprechend ihrer Position im Molekül nach Abbildung 15 indiziert.

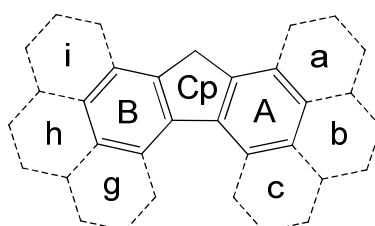


Abbildung 15: Schema zur Bezeichnung der Ringe in Cp-Anionen.  $c,g$ -Dbf<sup>-1</sup> besteht beispielsweise aus den Ringen Cp, A, B, c und g, Benzo[f]ind<sup>-1</sup> aus den Ringen Cp, A und b.

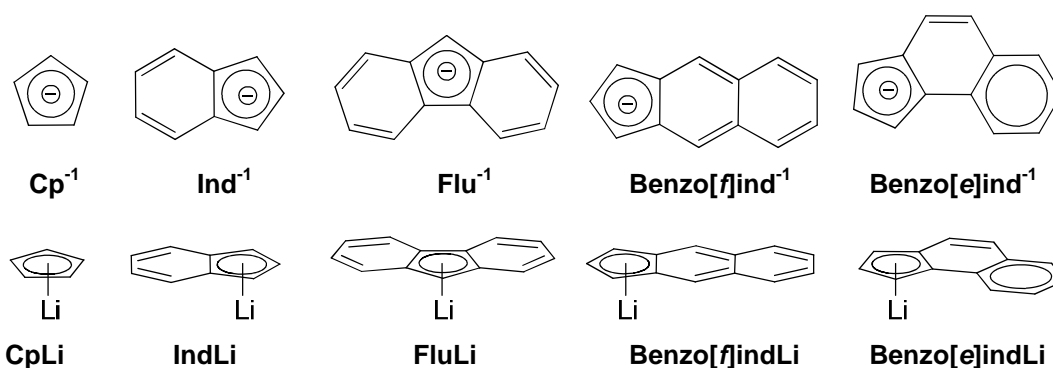
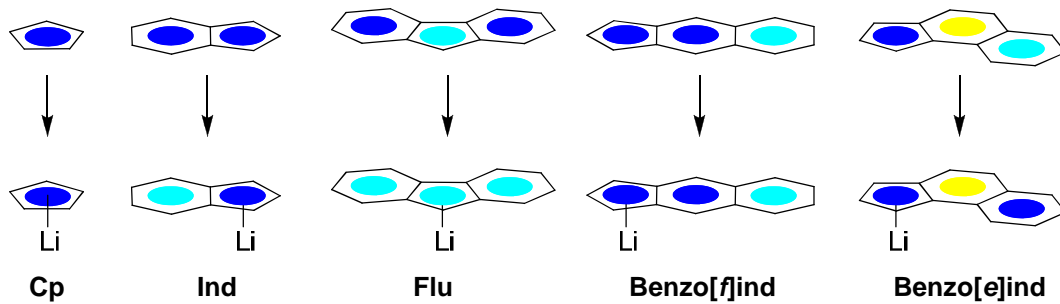


Abbildung 16: Strukturen der untersuchten Cp-Anionen und deren korrespondierende Lithiumkomplexe.

Ein Vergleich der elektronischen Situation in den Cp-Anionen mit derjenigen in den Lithiumkomplexen zeigt generell eine verstärkte Lokalisierung des  $\pi$ -Systems in den einzelnen Ringen und eine stärkere Ausprägung bereits vorhandener Tendenz (Abbildung 17). Die in Abbildung 17 getroffene Bewertung der einzelnen Ringe als aromatisch (Blau), vermindert aromatisch (Cyan) und nicht aromatisch (Gelb) erfolgt hierbei sowohl anhand der jeweils vorliegenden absoluten NICS-Werte, als auch anhand der beobachteten Veränderungen der NICS-Werte bei Übergang vom Anion zum Lithiumkomplex. Eine folgende Diskussion der einzelnen, ermittelten NICS(0)-Werte soll die dargestellte Zuordnung begründen.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen



**Abbildung 17:** Elektronische Situationen benzanellierter Cp-Derivate im Anion (oben) und beim Übergang zum Lithiumkomplex (unten). Blau: aromatisch, Cyan: vermindert aromatisch, Gelb: nicht aromatisch.

Als Maß für die Aromatizität eines anionischen Fünfrings können die NICS-Werte von  $\text{Cp}^{-1}$  bzw.  $\text{CpLi}$  angesehen werden (Tabelle 3 und Tabelle 4). Das Anion und der Lithiumkomplex zeigen einen  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert von  $-12.7$  ppm bzw.  $-14.5$  ppm. Die entsprechenden  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werte unterscheiden sich mit  $-14.9$  ppm und  $-14.7$  ppm deutlich weniger voneinander. Für die übrigen benzanellierten Cp-Anionen und -Lithiumkomplexe werden – mit Ausnahme von  $\text{Flu}^{-1}/\text{FluLi}$  – für die Cp-Ringe  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Werte im gleichen Bereich gefunden.

Betrachtet man die Sechsringe der acht benzanellierten Moleküle, so fallen einige markante Muster auf. Bei Koordinierung des Fünfrings an das Metallzentrum nimmt die Aromatizität in den angrenzenden Sechsringen in der Regel geringfügig ab. Bei  $\text{Benzo}[e]\text{IndLi}$  wird für den internen A-Ring die stärkste auftretende Zunahme des  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wertes, von  $-6.0$  ppm auf  $-4.8$  ppm, beobachtet. Der terminale a-Ring gewinnt dagegen an Aromatizität, was sich darin äußert, dass der  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert von  $-7.3$  ppm auf  $-8.2$  ppm absinkt.

Ein Vergleich der  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Parameter zeigt diesen Effekt noch deutlicher: Im  $\text{Benzo}[e]\text{ind}$ -Anion weist der interne A-Ring einen  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Wert von  $-2.7$  ppm auf, der a-Ring einen  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Wert von  $-7.7$  ppm. Der terminale Ring ist somit deutlich aromatischer, der Ringstrom ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Der interne Ring tendiert dazu nicht aromatisch zu sein. Koordiniert das Carbanion an das Metall, steigt der  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Wert des A-Rings auf  $-0.7$  ppm, der Ring wird somit nicht aromatisch. Der terminale a-Ring wiederum zeigt ein Absinken des  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Wertes um nahezu 3 ppm auf  $-10.6$  ppm und bildet damit faktisch ein benzoides System aus.  $\text{Benzo}[e]\text{indenid}$  stellt sich somit als anionisches Analogon zu Phenanthren dar, wobei vor allem im Lithiumkomplex die Ausbildung lokaler aromatischer Ringe deutlich ausgeprägter ist, als in dem ungeladenen Kohlenwasserstoff.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

**Tabelle 3: NICS(0)<sub>iso</sub>-Werte von Cp und benzanellierten Cp-Derivaten in ppm.**

| NICS(0) <sub>iso</sub>    | Cp    | Sechsringe |      |      |      |
|---------------------------|-------|------------|------|------|------|
|                           |       | A          | B    | a    | b    |
| Cp <sup>-1</sup>          | -12.7 |            |      |      |      |
| CpLi                      | -14.5 |            |      |      |      |
| Ind <sup>-1</sup>         | -14.5 | -7.9       |      |      |      |
| IndLi                     | -15.3 | -7.2       |      |      |      |
| Flu <sup>-1</sup>         | -12.8 | -8.5       | -8.7 |      |      |
| FluLi                     | -14.5 | -7.9       | -7.7 |      |      |
| Benzo[e]ind <sup>-1</sup> | -14.5 | -6.0       |      | -7.3 |      |
| Benzo[e]indLi             | -14.9 | -4.8       |      | -8.2 |      |
| Benzo[f]ind <sup>-1</sup> | -15.3 | -11.2      |      |      | -6.3 |
| Benzo[f]indLi             | -15.2 | -10.6      |      |      | -6.3 |

**Tabelle 4: NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte von Cp und benzanellierten Cp-Derivaten in ppm.**

| NICS(0) <sub>zz</sub>     | Cp    | Sechsringe |       |       |      |
|---------------------------|-------|------------|-------|-------|------|
|                           |       | A          | B     | a     | b    |
| Cp <sup>-1</sup>          | -14.9 |            |       |       |      |
| CpLi                      | -14.7 |            |       |       |      |
| Ind <sup>-1</sup>         | -19.1 | -10.4      |       |       |      |
| IndLi                     | -16.9 | -8.6       |       |       |      |
| Flu <sup>-1</sup>         | -12.5 | -10.4      | -10.9 |       |      |
| FluLi                     | -13.8 | -9.1       | -9.1  |       |      |
| Benzo[e]ind <sup>-1</sup> | -18.0 | -2.7       |       | -7.7  |      |
| Benzo[e]indLi             | -14.1 | -0.7       |       | -10.6 |      |
| Benzo[f]ind <sup>-1</sup> | -21.9 | -17.6      |       |       | -4.2 |
| Benzo[f]indLi             | -17.3 | -16.2      |       |       | -4.7 |

Cp und Flu zeigen eine überraschende Übereinstimmung in ihren NICS(0)<sub>iso</sub>-Werten (Cp<sup>-1</sup>/CpLi: -12.7/-14.5 ppm, Flu<sup>-1</sup>/FluLi: -12.8/-14.5 ppm), die von den bekannten chemischen Eigenschaften nicht gestützt wird. Eine Betrachtung des NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte relativiert diese Beobachtung jedoch wieder. FluLi zeigt, mit einem NICS(0)<sub>zz</sub>-Wert von -12.5 ppm, einen nur wenig ausgeprägten Ringstrom im Fünfring, der jedoch bei Koordination des Lithiumions auf -13.8 ppm zunimmt. Im

Gegenzug steigen die NICS-Werte der Sechsringe um 1.3 – 1.8 ppm, diese Ringe verlieren somit Aromatizität.

Im A-Ring des Benzo[*f*]indenid zeigen sich stark negative NICS-Werte sowohl im Anion wie auch im Lithiumkomplex. Betrachtet man Benzo[*f*]indenid als anionisches Analogon zu Anthracen, so wird diese Beobachtung plausibel, da Anthracen im zentralen Ring ebenfalls sehr stark negative NICS-Wert aufweist. Die NICS(0)<sub>iso</sub>- und NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte des Cp-Rings liegen im Bereich von Ind<sup>-</sup>/IndLi, für den b-Ring werden dagegen nur schwach ausgeprägte Ringströme gefunden. Auch hat der Übergang vom Anion zum Lithiumkomplex auf diesen Ring nur geringen Einfluss.

### 2.2.4 NICS-Indices von Dbf- und Tbf-Anionen und deren Lithiumkomplexe

Um weitere, repräsentative Vergleichswerte zu erhalten wurden, neben *c,g*-Dbf und den beiden Isomeren *a,i*-Dbf und *b,h*-Dbf, zwei weitere benzanellierte Cp-Derivate, sowie Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl (*a,c,g,i*-Tbf) und die korrespondierenden Lithiumkomplexe untersucht (Abbildung 18).

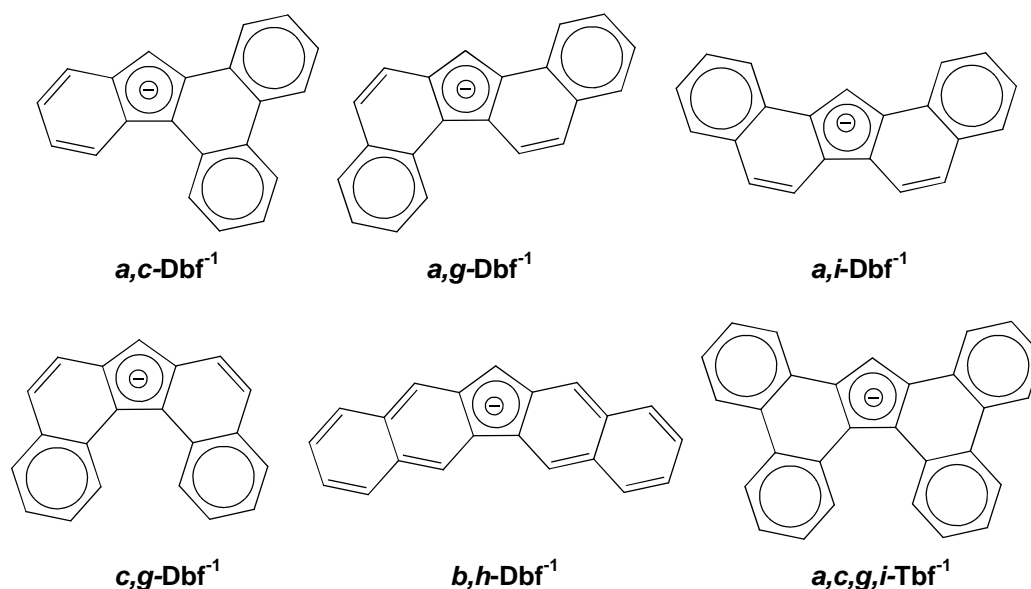


Abbildung 18: Strukturen der untersuchten Dbf- und Tbf-Anionen.

Sowohl *a,c*-Dbf<sup>1</sup> als auch *a,g*-Dbf<sup>1</sup> erlauben die Formulierung dreier lokaler, benzoider Systeme und sollten somit einen Abgleich mit den übrigen Carbanionen ermöglichen. Weiterhin wurden die NICS-Werte des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyl-

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

anions ( $a,c,g,i\text{-Tbf}^{-1}$ ) berechnet. Diese Verbindung besitzt, wie  $c,g\text{-Dbf}^{-1}$ , helikale Chiralität und wurde bereits als Ligand in Metallocenkomplexen eingesetzt.<sup>[33]</sup> In diesem Kontext war ein Vergleich der elektronischen Situation dieses Moleküls mit  $c,g\text{-Dbf}^{-1}$  von besonderem Interesse.

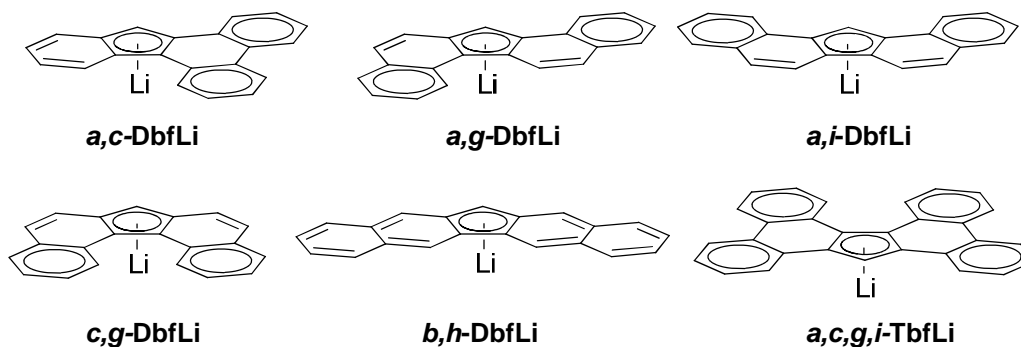


Abbildung 19: Strukturen der untersuchten Lithiumkomplexe von Dbf- und Tbf-Anionen.

Eine Übersicht über die elektronischen Situationen in den untersuchten Dbf- und Tbf-Anionen sowie den entsprechenden Lithiumkomplexen zeigt eindeutige Tendenzen, wie sie bereits bei den leichteren Homologen beobachtet wurden. Auch hier wird deutlich, dass der Übergang vom Anion zum Lithiumkomplex die Ausbildung lokaler benzoider Systeme fördert (Abbildung 20). Die folgende Diskussion der ermittelten Werte soll die in Abbildung 20 dargestellte Bewertung begründen.

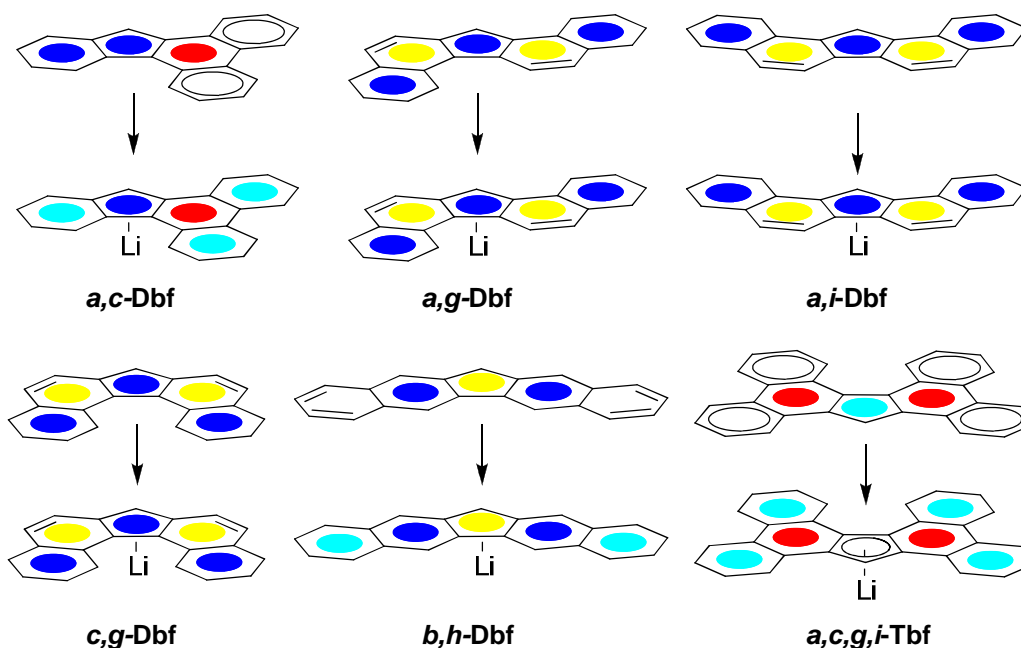


Abbildung 20: Vergleich der elektronischen Situationen in Dbf- und Tbf-Anionen (jeweils oben) sowie beim Übergang zum Lithiumkomplex (jeweils unten). Blau: aromatisch, Cyan: vermindert aromatisch, Gelb: nicht aromatisch, Rot: 'antiaromatisch'. Für nicht farblich markierte Ringe konnte keine abschließende Beurteilung getroffen werden.

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

Die Cp-Ringe von *a,g*-, *a,i*- und *c,g*-Dbf<sup>-1</sup> zeigen stark negative NICS-Werte vergleichbarer Größe. Gleichzeitig hat die Bildung des Lithiumkomplexes nur sehr geringen Einfluss auf die chemische Verschiebung im Fünfring. Für die benachbarten A- und B-Ringe wurden für die Anionen NICS(0)<sub>iso</sub>-Werte um -6.2 bis -6.5 ppm ermittelt, was geringfügig stärker negativ ist, als die entsprechenden Werte in Benzo[e]Ind<sup>-1</sup> (-6.0 ppm) und Phenanthren (-5.4 ppm). Bei Koordination an Lithium steigt dieser Wert in allen Fällen an, auf Werte zwischen -5.4 und -5.0 ppm, wie dies auch bei Benzo[e]IndLi beobachtet wurde (Anstieg auf -4.8 ppm). Die verbleibenden terminalen Sechsringe zeigen ausnahmslos benzoide Aromatizität mit Werten um -8.0 ppm (vgl. Benzol: -8.0 ppm). Die *a*- und *i*-Ringe weisen hierbei nur einen geringen Einfluss der Komplexbildung auf, in den *c*- und *g*-Ringen ist die Verschiebung dagegen deutlich ausgeprägter.

**Tabelle 5: NICS(0)<sub>iso</sub>-Werte von Tbf und Dbf-Derivaten in ppm.**

| NICS(0) <sub>iso</sub>            | Cp    | Sechsringe |       |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------------------|-------|------------|-------|------|------|------|------|------|------|
|                                   |       | A          | B     | a    | b    | c    | g    | h    | i    |
| <i>a,c</i> -Dbf <sup>-1</sup>     | -12.7 | -2.4       | -9.3  | -7.2 |      | -6.1 |      |      |      |
| <i>a,c</i> -DbfLi                 | -13.6 | -2.1       | -7.7  | -7.5 |      | -7.5 |      |      |      |
| <i>a,g</i> -Dbf <sup>-1</sup>     | -14.2 | -6.7       | -6.4  | -8.1 |      |      | -7.7 |      |      |
| <i>a,g</i> -DbfLi                 | -14.6 | -5.4       | -5.0  | -8.3 |      |      | -8.4 |      |      |
| <i>a,i</i> -Dbf <sup>-1</sup>     | -13.7 | -6.6       | -6.5  | -8.0 |      |      |      |      | -7.9 |
| <i>a,i</i> -DbfLi                 | -14.0 | -5.3       | -5.2  | -8.1 |      |      |      |      | -8.1 |
| <i>b,h</i> -Dbf <sup>-1</sup>     | -7.3  | -9.7       | -9.3  |      | -6.8 |      |      | -7.1 |      |
| <i>b,h</i> -DbfLi                 | -10.3 | -10.4      | -10.3 |      | -7.6 |      |      | -7.4 |      |
| <i>c,g</i> -Dbf <sup>-1</sup>     | -14.1 | -6.3       | -6.2  |      |      | -7.4 | -7.5 |      |      |
| <i>c,g</i> -DbfLi                 | -14.6 | -5.1       | -5.0  |      |      | -8.3 | -8.2 |      |      |
| <i>a,c,g,i</i> -Tbf <sup>-1</sup> | -11.0 | -2.8       | -2.7  | -6.8 |      | -6.2 | -6.3 |      | -6.7 |
| <i>a,c,g,i</i> -TbfLi             | -11.7 | -1.5       | -1.6  | -7.2 |      | -6.8 | -7.2 |      | -7.0 |

In *a,c*-Dbf<sup>-1</sup> fällt der NICS(0)<sub>iso</sub>-Wert im Fünfring weniger stark negativ aus, nimmt aber bei Komplexbildung von -12.7 ppm auf -13.6 ppm deutlich ab. Die terminalen Sechsringe zeigen betragsmäßig kleinere Werte als in *a,g*-, *a,i*- und *c,g*-Dbf. Hier hat der Übergang zum Lithiumkomplex jedoch einen stärkeren Einfluss auf den *c*- als auf den *a*-Ring. Der in diesem Isomer endständige B-Ring weist im Anion einen NICS(0)<sub>iso</sub> von -9.3 ppm auf, der für *a,c*-DbfLi auf -7.7 ppm zunimmt. Anders stellt

sich die Situation in dem von drei Ringen flankierten A-Ring dar. Hier wird ein  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert von nur -2.4 ppm gefunden, der bei Komplexbildung auf -2.1 ppm zunimmt. Somit ist an dieser Position der Ringstrom schwächer als Benzo[e]indLi, das System zeigt dagegen deutliche Übereinstimmungen mit dem zentralen Ring in Triphenylen.

Eine ähnliche Situation wird auch für  $a,c,g,i\text{-Tbf}^{-1}$  gefunden. Der Cp-Ring zeigt hier einen noch schwächer negativ ausgeprägten  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert als  $a,c\text{-Dbf}^{-1}$ , die endständigen Sechsringe liefern chemische Verschiebungen gleicher Größenordnung um -7 ppm, wobei sich auch hier die Bildung des Lithiumkomplexes stärker auf die c- und g-Ringe auswirkt als auf die a- und i-Ringe. Allgemein bewirkt die Komplexbildung in den endständigen Ringen immer eine stärkere Angleichung der NICS-Werte in verschiedenen Sechsringen. In  $a,c,g,i\text{-Tbf}^{-1}$  befinden sich A- und B-Ring in einer elektronischen Situation vergleichbar mit dem A-Ring in  $a,c\text{-Dbf}^{-1}$  bzw. Triphenylen. Dem entsprechend werden auch für diese Ringe sehr geringe  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$  Werte ermittelt, was auf fehlende Aromatizität hinweist. Für das Anion werden Werte von -2.8 und -2.7 ppm gefunden, im Lithiumkomplex steigen sie sogar auf -1.5 bzw. -1.6 ppm an.

Für  $b,h\text{-Dbf}^{-1}$  haben bereits die Betrachtung der aromatischen Grenzstrukturen und der sehr hohe experimentell ermittelte  $\text{pK}_a$  Wert eine elektronische Situation nahegelegt, die sich von den bisher untersuchten Systemen deutlich unterscheidet. Der  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert im Fünfring ist der betragsmäßig geringste aller untersuchten Cp-Derivate. Die benachbarten A und B-Ringe zeigen dagegen stark negative Werte von -9.7 bzw -9.3 ppm, die bei Bildung des Lithiumkomplexes auf -10.4 und -10.3 ppm absinken. Ein Absinken des  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wertes in einem internen Sechsring bei Koordination an den Lithiumkern wurde für keines der übrigen Moleküle beobachtet. Die stark negativen NICS-Werte im A und B-Ring deuten jedoch auf gewisse Parallelen zu Benzo[f]ind<sup>-1</sup> und Anthracen hin. In allen fünf Ringen nimmt der  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Wert bei der Komplexbildung ab, die b- und h-Ringe erreichen schließlich Werte im Bereich der entsprechenden endständigen Positionen in  $a,c\text{-DbfLi}$  und  $a,c,g,i\text{-TbfLi}$ .

Die aus den NMR-Rechnungen ermittelten  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werte bestätigen die bereits bei den  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Werten gefundenen Tendenzen, es deuten sich jedoch auch komplexere Zusammenhänge an. Wie zuvor, zeigen  $a,g$ -,  $a,i$ - und  $c,g\text{-Dbf}^{-1}$  ähnliche

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

Eigenschaften: Für  $c,g$ -Dbf<sup>-1</sup> werden im Fünfring die am stärksten negativen NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte für Anion und Lithiumkomplex gefunden. Von  $a,g$ -Dbf über  $a,i$ -Dbf bis zu  $a,c$ -Dbf erscheint die Aromatizität im Cp-Ring jedoch immer weniger ausgeprägt. Die terminalen Sechsringe in  $a,g$ -,  $a,i$ - und  $c,g$ -Dbf<sup>-1</sup> zeigen deutlichen aromatischen Charakter. Für die Anionen wurden NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte von -8.7 bis -9.6 ppm ermittelt, die beim Übergang zum Lithiumkomplex auf -10.2 bis -10.7 ppm absinken, was den für Benzo[e]ind<sup>-1</sup> gemachten Beobachtungen entspricht. Wie schon bei Phenanthren und Benzo[e]ind<sup>-1</sup> festgestellt, zeichnen sich die internen A- und B-Ringe durch einen sehr geringen Ringstrom aus, der bei Koordination an Lithium nahezu völlig zusammenbricht. Werden für die Anionen  $a,g$ -Dbf<sup>-1</sup>,  $a,i$ -Dbf<sup>-1</sup> und  $c,g$ -Dbf<sup>-1</sup> noch NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte von -2.6 bis -3.9 ppm gefunden, so beträgt die Spanne in den korrespondierenden Lithiumkomplexen nur -0.3 bis -1.2 ppm. Nur für den B-Ring in  $a,g$ -DbfLi wird ein schwach positiver NICS(0)<sub>zz</sub> von 1.2 ppm gefunden, womit dieser ebenfalls als nicht aromatisch gelten kann.

Tabelle 6: NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte von Tbf und Dbf-Derivaten in ppm.

| NICS(0) <sub>zz</sub>        | Cp    | Sechsringe |       |       |      |       |       |      |       |
|------------------------------|-------|------------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|
|                              |       | A          | B     | a     | b    | c     | g     | h    | i     |
| $a,c$ -Dbf <sup>-1</sup>     | -10.0 | 10.7       | -12.4 | -6.7  |      | -3.0  |       |      |       |
| $a,c$ -DbfLi                 | -9.7  | 13.0       | -9.0  | -7.7  |      | -7.6  |       |      |       |
| $a,g$ -Dbf <sup>-1</sup>     | -14.8 | -3.9       | -2.6  | -9.6  |      |       | -8.7  |      |       |
| $a,g$ -DbfLi                 | -12.8 | -0.3       | 1.2   | -10.7 |      |       | -10.9 |      |       |
| $a,i$ -Dbf <sup>-1</sup>     | -13.2 | -2.6       | -2.9  | -9.3  |      |       |       |      | -9.2  |
| $a,i$ -DbfLi                 | -11.2 | -0.9       | -1.2  | -10.4 |      |       |       |      | -10.2 |
| $b,h$ -Dbf <sup>-1</sup>     | 3.2   | -11.8      | -11.6 |       | -5.3 |       |       | -6.2 |       |
| $b,h$ -DbfLi                 | -3.5  | -13.6      | -13.9 |       | -8.0 |       |       | -7.6 |       |
| $c,g$ -Dbf <sup>-1</sup>     | -16.3 | -3.4       | -2.8  |       |      | -8.1  | -8.5  |      |       |
| $c,g$ -DbfLi                 | -13.3 | -0.8       | -1.2  |       |      | -10.5 | -10.3 |      |       |
| $a,c,g,i$ -Tbf <sup>-1</sup> | -5.3  | 10.1       | 10.5  | -5.4  |      | -4.1  | -4.2  |      | -5.2  |
| $a,c,g,i$ -TbfLi             | -3.3  | 13.6       | 13.6  | -7.0  |      | -6.5  | -7.3  |      | -6.5  |

Der Cp-Ring von  $b,h$ -Dbf<sup>-1</sup> zeichnet sich ebenfalls durch geringe NICS(0)<sub>zz</sub>-Werte im Anion (3.2 ppm) und im Lithiumkomplex (-3.5 ppm) aus. Wie schon im Fall des NICS(0)<sub>iso</sub>-Wertes nehmen alle chemischen Verschiebungen im Zuge der Komplexbildung ab. Während die terminalen b- und h-Ringe verglichen mit den übrigen Dbf-



Derivaten verminderte Aromatizität zeigen, erreichen die internen A- und B-Ringe stark negative Werte.

Einige der schon bei Betrachtung der  $\text{NICS}(0)_{\text{iso}}$ -Werte festgestellten Gemeinsamkeiten von  $a,c\text{-Dbf}^{-1}$  und  $a,c,g,i\text{-Tbf}^{-1}$  zeigen sich in den  $\text{NICS}(0)_{\text{zz}}$ -Werten noch deutlicher. Beide Verbindungen weisen im Anion, in den internen Sechsringen stark positive chemische Verschiebungen auf, die beim Übergang zum Lithiumkomplex noch zunehmen. Hier zeigen sich somit erneut die Analogien beider Systeme zu Triphenylen. Der Cp-Ring von  $a,c\text{-Dbf}^{-1}$  zeigt im Vergleich zu den übrigen Dbf-Derivaten einen verminderten Ringstrom, während der endständige B-Ring benzoiden Charakter aufweist. Für die a- und c-Sechsringe werden ebenfalls nur betragsmäßig geringe Werte von bis zu -3.0 ppm gefunden, die auch nach Komplexbildung nicht an diejenigen des  $a,i$ -,  $a,g$ - und  $c,g\text{-Dbf}^{-1}$  heranreichen.

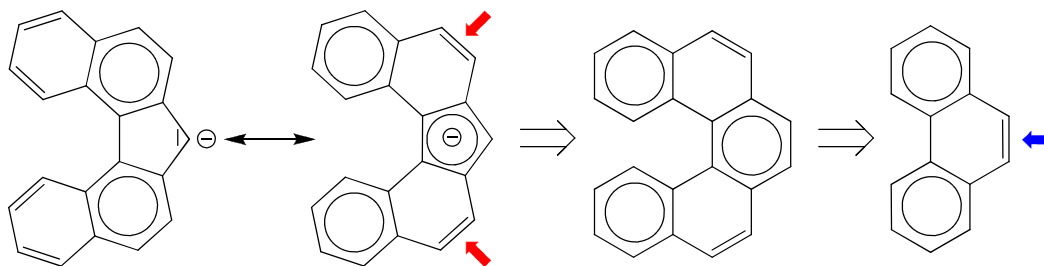
Die terminalen Sechsringe des  $a,c,g,i\text{-Tbf}^{-1}$  liefern ähnliche Ergebnisse wie die korrespondierenden Positionen in  $a,c\text{-Dbf}^{-1}$  mit -4.1 bis -5.4 ppm im Anion und -6.5 bis -7.0 ppm im Lithiumkomplex. Unerwartet gering fallen die Aromatizitätsindices des Cp-Rings mit -5.3 bzw. -3.3 ppm aus.

### 2.3 Schlussfolgerung

Als Fazit der Analysen in diesem und dem vorangegangenen Abschnitt ergibt sich, dass sich das im Zuge dieses Projektes untersuchte  $c,g\text{-DbfH}$  (DbfH, **6**) in seinen Ligandeneigenschaften deutlich von seinem leichteren Homologen Fluoren unterscheiden sollte. Sowohl aromatische Grenzstrukturen als auch  $\text{pK}_a$ -Wert legen nahe, dass im Dbf-Anion diejenige aromatische Grenzstruktur an Bedeutung gewinnt, die eine cyclische Delokalisation der negativen Ladung im Fünfring erlaubt. Die gleichförmigere Ladungsverteilung erlaubt wiederum eine symmetrischere Koordination an das Zentralatom in Metallocenkomplexen. Eine weitere Folge ist der Verlust an Aromatizität in den internen Sechsringen, die durch die NICS-Rechnungen sowohl für  $c,g\text{-Dbf}^{-1}$  als auch für  $a,i$ - und  $a,g\text{-Dbf}^{-1}$  vorhergesagt wird. Dies hat eine weniger ausgeprägte Konjugation der Doppelbindungen in 3,4- bzw. 3'4'-Position zur Folge. Aufgrund der Parallelen dieses Systems zu Phenanthren lässt dies eine partielle olefinische Reaktivität dieser Bindungen erwarten (Abbildung 21).

## 2. Aromatizität von Cp- und Dbf-Anionen

---



**Abbildung 21:** Aromatische Grenzstrukturen des Dbf-Anions und seine Analogie zu Pentahelicen und Phenanthren. Olefinische Doppelbindung in Phenanthren  $\rightarrow$  und vermutete olefinische Doppelbindungen im Dbf-Anion  $\rightarrow$ .

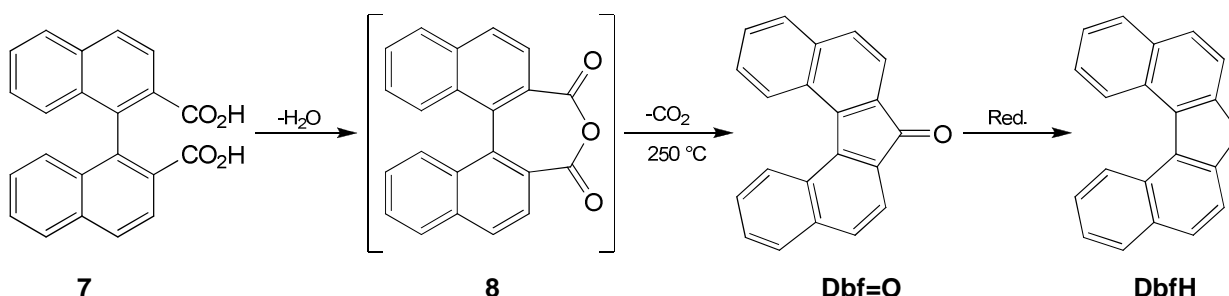
### 3 Ligandsynthesen und Derivatisierungen

#### 3.1 Synthese und Charakterisierung von 9H-Dibenzo[c,g]fluoren

##### 3.1.1 Kenntnisstand

##### 3.1.1.1 Bekannte Synthesen

Wie erwähnt, wurde DbfH bereits 1941 von Martin et al. synthetisiert.<sup>[18]</sup> Die von Martin verfolgte Synthesestrategie beinhaltet als entscheidenden Schritt zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts die Synthese des Dibenzo[c,g]fluoren-9-on (Dbf=O) ausgehend von 1,1'-Binaphthalin-2,2'-dicarbonsäure (**7**). Die Carbonsäure wird zunächst in das cyclische Anhydrid **8** überführt, welches thermisch zu **5** decarboxyliert und das erhaltene Keton zu DbfH reduziert wird.

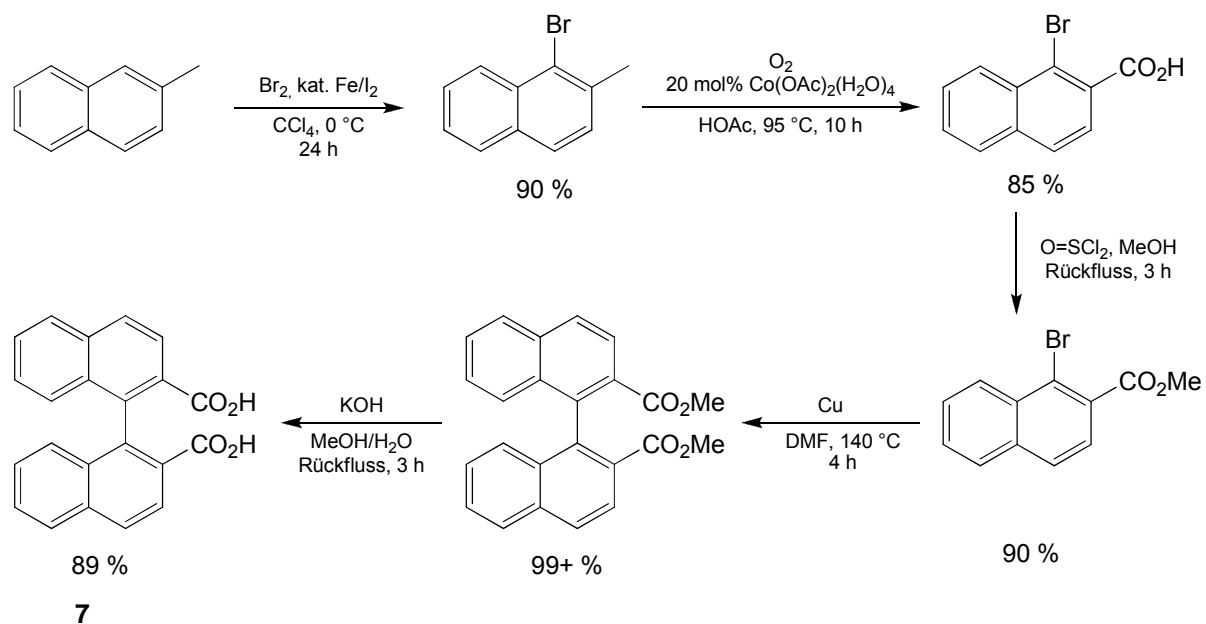


Schema 5: Synthese von Dbf=O und DbfH nach Martin.<sup>[18]</sup>

Ein signifikanter Nachteil dieser Synthese sind die harschen Bedingungen der Decarboxylierung. Weder Dbf=O noch DbfH sind konfigurationsstabil, die hohen Reaktionstemperaturen in diesem Reaktionsschritt würden jedoch auch ein 8,8'-disubstituiertes Derivat unweigerlich racemisieren lassen. Eine Racematspaltung kann somit bei dieser Herangehensweise erst auf der Stufe des Ketons erfolgen.

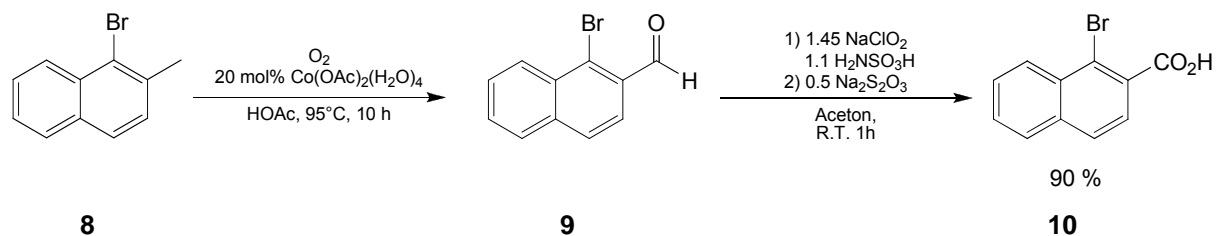
Als besonders geeignet zur Synthese der Dicarbonsäure **7** hat sich eine Vorschrift von Seki erwiesen (Schema 6).<sup>[34, 19]</sup>

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen



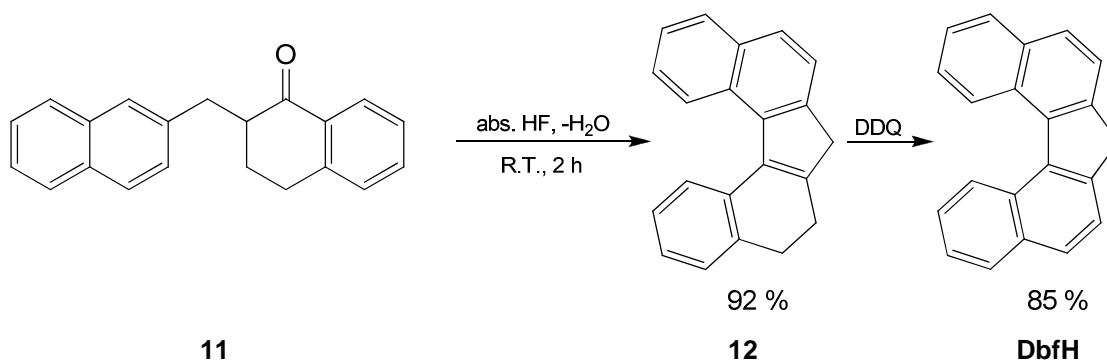
**Schema 6:** Synthese von **7** nach Seki. <sup>[34, 19]</sup>

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die cobaltvermittelte Oxidation von 1-Brom-2-Methylnaphthalin (**8**) wiederholt auf der Stufe des Aldehyds **9** stehen blieb, und nicht bis zu Carbonsäure **10** verlief. 1-Brom-2-naphthalanal kann jedoch mit Natriumchlorit in hohen Ausbeuten zu **10** oxidiert werden (Schema 7). <sup>[35]</sup>



**Schema 7:** Oxidation von 1-Brom-2-naphthalanal zu 1-Brom-2-naphthoesäure.

Versuche, eine alternative Syntheseroute nach Harvey <sup>[36]</sup> nachzuarbeiten scheiterten im Zuge meiner Diplomarbeit an der Cyclisierung des (Naphthylmethyl)-tetralons **11** zum 3,4-Dihydrodibenzo[*c,g*]fluoren (**12**) (Schema 8).

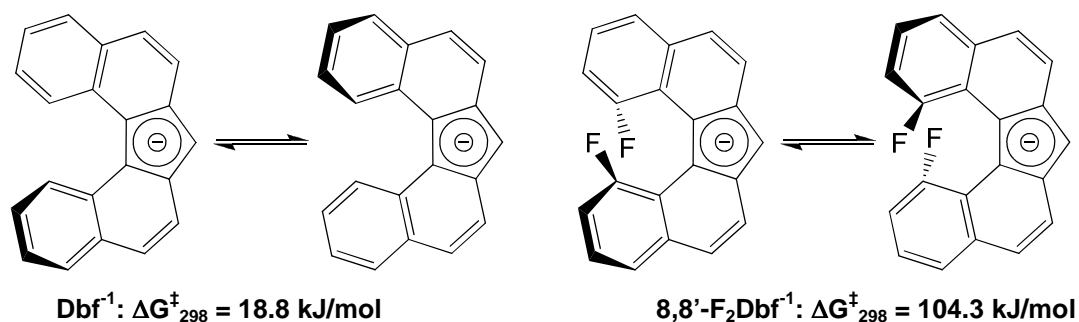


**Schema 8: Synthese von DbfH nach Harvey.** <sup>[36]</sup>

Die Cyclisierung ist offenbar in wasserfreiem Fluorwasserstoff unter milden Bedingungen und in hoher Ausbeute möglich. Eine alternative Reaktionsführung unter Vermeidung des stark toxischen und korrosiven HF war jedoch nicht erfolgreich, weshalb dieser Syntheseansatz nicht weiter verfolgt wurde. <sup>[19]</sup>

#### 3.1.1.2 Chiralität von DbfH und Dbf<sup>1</sup>

Die durch quantenchemische Rechnungen ermittelte Racemisierungsbarriere von Dbf<sup>1</sup> liegt bei ca.  $\Delta G^\ddagger_{298} = 18.8$  kJ/mol, kann jedoch bereits durch Einführung von Fluoratomen in 8,8'-Position hinreichend erhöht werden, um die entsprechenden Derivate in enantiomerenreiner Form zugänglich zu machen (Abbildung 22). <sup>[19, 20]</sup>

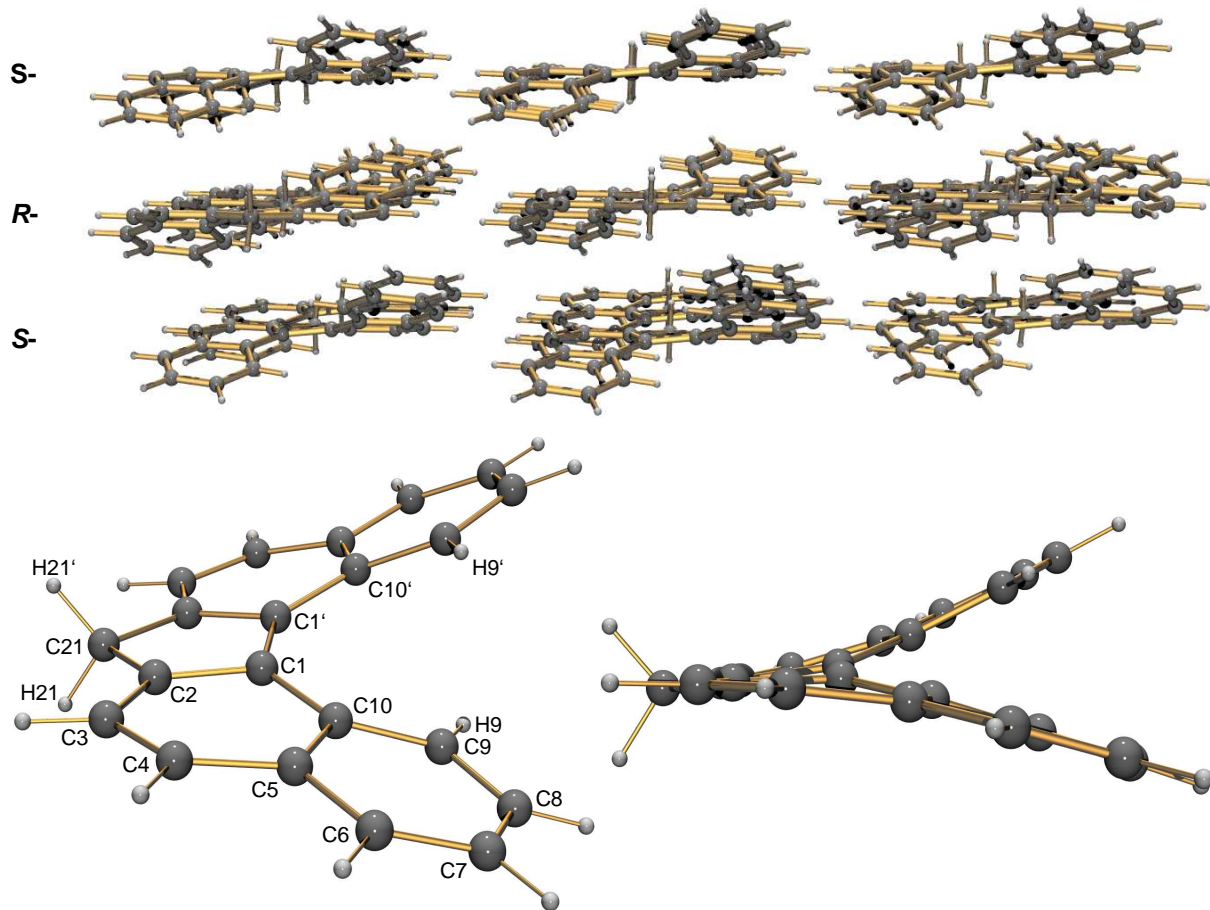


**Abbildung 22: Racemisierungsbarrieren des Dbf-Anions und des 8,8'-F<sub>2</sub>-Dbf-Anions, einem konfigurationsstabilen Dbf-Derivat.**

#### 3.1.2 Eigene Beiträge zur Synthese von DbfH

DbfH konnte bereits im Zuge meiner Diplomarbeit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Später wurden jedoch weitere analytische Daten gewonnen, die hier ebenfalls vorgestellt werden sollen. In den NMR-Spektren zeigt die 9-CH<sub>2</sub>-Gruppe von DbfH deutliche Lösungsmiteleinflüsse. In CDCl<sub>3</sub> werden die 9-H-Kerne bei 4.14 ppm detektiert, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> treten sie dagegen bei 3.61 ppm in Resonanz. Ähnliche Effekte traten ebenfalls bei einer Reihe von Dbf-Komplexen auf (siehe z.B. Abschnitt 4.3.2). Auf die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome hat das Lösungsmittel dagegen praktisch keinen Einfluss: In CDCl<sub>3</sub> werden die C-Atome der Methylengruppe bei 39.00 ppm detektiert, in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> tritt das entsprechende Signal bei 38.85 ppm auf. In Benzol sind die aromatischen <sup>1</sup>H-NMR-Signale weiter separiert und treten zwischen 7.31 ppm und 8.88 ppm auf, in CDCl<sub>3</sub> erstrecken sich die Resonanzen nur von 7.58 bis 8.77 ppm. Als Signale höchster chemischer Verschiebung wird jeweils ein Dublett gefunden, das zwei Protonen entspricht und deutlich von den übrigen Signalen abgesetzt ist. Das *HH-COSY*-NMR zeigt, dass diese Signale den endständigen Ringen zuzuordnen sind. Es handelt sich hierbei um die Protonen in 8,8'-Position, da diese, aufgrund der helikalen Struktur des Moleküls, durch den aromatischen Ringstrom des jeweils gegenüberliegenden Naphthylarms eine zusätzliche magnetische Abschirmung erfahren. Im IR-Spektrum (KBr) von DbfH dominieren zwei Gruppen scharfer Banden der aromatischen Gerüstschwingungen bei  $\nu = 793$  (s), 760 (s), 740 (s) cm<sup>-1</sup> und  $\nu = 525$  (s), 504 (s), 481 (s).

Gleich zu Beginn meiner Promotion gelang es, Einkristalle von DbfH zu erhalten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung von DbfH in Toluol kristallisiert der Ligand in Form roter, würfelförmiger Kristalle in der Raumgruppe C2/c. Im Festkörper bilden die Moleküle abwechselnd enantiomerenreine Schichten mit regelmäßig gestapelten DbfH-Einheiten (Abbildung 23).

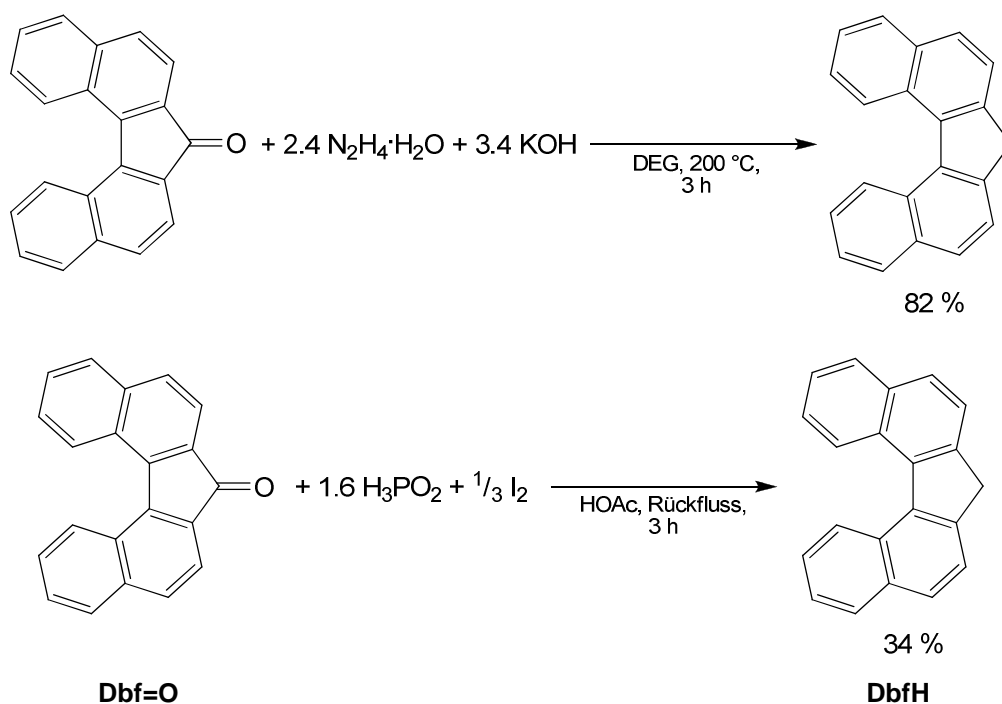


**Abbildung 23: Packungsstruktur und Molekülstruktur von DbfH im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen und -winkel: H9-H9 2.1103 Å, C3-C4 1.3627(18) Å, C10-C1-C1-C10 -23.957(2)°. C1-C2-C21 110.207(1)°, C2-C1 -C1 107.895(1)°, C2-C21-C2 102.931(1)°.**

Wie aus der Raumgruppe, hervorgeht besitzt das Molekül im Festkörper  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die kleinste assymmetrische Einheit besteht daher nur aus einem Naphthylsystem, sowie C21 und einem der beiden Methylenwasserstoffe. Die zweite Hälfte des Moleküls wird durch Rotation um die  $C_2$ -Achse, die durch C21 und den Mittelpunkt der C1-C1'-Bindung verläuft, abgebildet. Vier assymmetrische Einheiten in der Elementarzelle bilden somit insgesamt zwei enantiomere DbfH-Moleküle. Die Verdrillung des Binaphthylsystems in DbfH, beschrieben durch den Torsionswinkel C10-C1-C1'-C10', beträgt -23.957(2)°. Die sterische Spannung des Moleküls spiegelt sich auch im Abstand der 8,8'-Wasserstoffkerne wieder, die sich auf 2.1103 Å annähern.

3.1.2.1 Bildung von Dbf<sub>2</sub>

Die Syntheseroute nach Martin<sup>[18]</sup> und Seki<sup>[34]</sup> hat sich im Zuge meiner Arbeiten als verlässliche Methode zum Aufbau des Dbf-Gerüsts erwiesen. Als problematisch erwies sich jedoch der letzte Syntheseschritt, die Reduktion des Ketons Dbf=O zum Liganden DbfH (Schema 9).



**Schema 9:** Reduktion von Dbf=O zu DbfH als Wolff-Kishner-Reaktion<sup>[37]</sup> und nach Hicks.<sup>[38]</sup> Reaktionsbedingungen und Ausbeuten nach.<sup>[19]</sup>

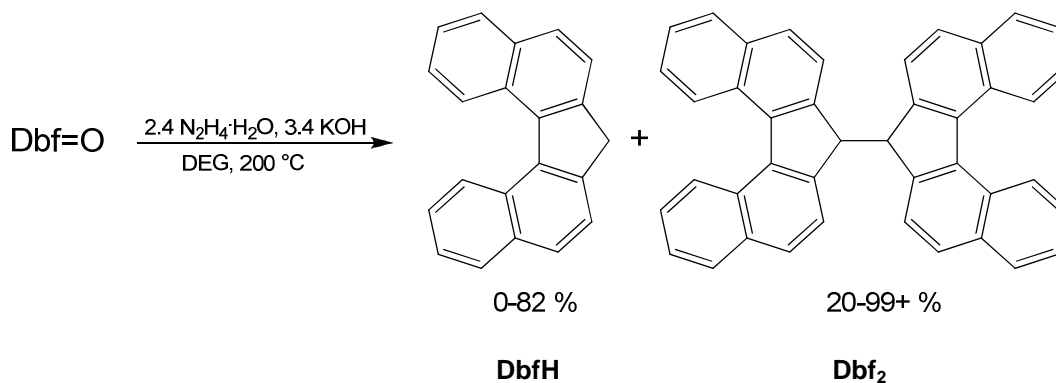
Die Synthese nach Hicks<sup>[38]</sup> zeichnet sich durch geringe Ausbeuten und schlechte Skalierbarkeit aufgrund der geringen Löslichkeit des Ketons Dbf=O im Reaktionsmedium (Essigsäure) aus. Die Wolff-Kishner-Reduktion nach Huang-Minlon<sup>[37]</sup> liefert im 1 mmol-Maßstab bei exakt kontrollierbaren Reaktionsbedingungen sehr gute Ausbeuten, bei größeren Ansätzen bricht jedoch auch hier die Ausbeute aufgrund von Nebenreaktionen dramatisch ein.

Aus mechanistischen Gründen wird bei der Wolff-Kishner-Reaktion ein Überschuss an KOH zur Deprotonierung des intermediär gebildeten Hydrazons zugegeben. Da DbfH selbst eine stark C-H-azide ist, wird im Reaktionsverlauf gebildetes DbfH zu DbfK deprotoniert. Im kleinen Maßstab zeigt die smaragdgrüne Färbung der Lösung die Bildung von DbfK und damit das Ende der Reaktion an, die



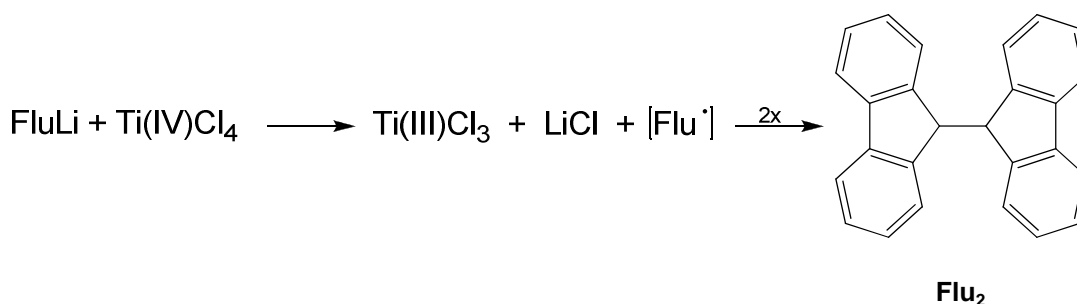
### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

dann umgehend abgebrochen werden muss. Bei größeren Ansätzen lassen sich die Reaktionsbedingungen jedoch offenbar nicht hinreichend genau kontrollieren und es tritt eine spezifische Nebenreaktion auf: Bei einer Reihe von Versuchen wurde in variierenden Proportionen eine Kupplung der Dbf-Gruppen zu 9,9'-Bisdibenzo-[c,g]fluoren (Dbf<sub>2</sub>) beobachtet, in Anteilen von 20-99+% (Schema 10).<sup>[iii]</sup>



Schema 10: Bildung von Dbf<sub>2</sub> bei der Reduktion von Dbf=O.

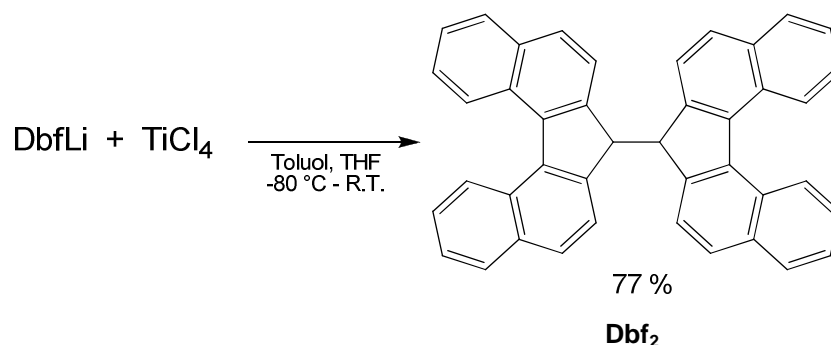
Zu Dbf<sub>2</sub> analoge Kupplungsprodukte werden bei Oxidation des Fluorenylanions und des homologen Tetrabenzofluorens (Tbf) erhalten. Die Reaktion von FluLi bzw. TbfLi mit TiCl<sub>4</sub> führt zur Bildung von 9,9'-Difluoren (Flu<sub>2</sub>)<sup>[39]</sup> und Bistetrabenzofluoren (Tbf<sub>2</sub>)<sup>[33]</sup> (Schema 11).



Schema 11: Bildung von Flu<sub>2</sub> bei Oxidation von FluLi durch TiCl<sub>4</sub>.<sup>[33]</sup>

Diese Reaktivität konnte bei Dbf<sup>-1</sup> ebenfalls experimentell nachgewiesen werden. Wird DbfLi bei tiefer Temperatur mit TiCl<sub>4</sub> umgesetzt, so wird das Dbf-Anion zum Dbf<sup>•</sup>-Radikal oxidiert und kuppelt in 77 %iger Ausbeute zu Dbf<sub>2</sub> (Schema 12).

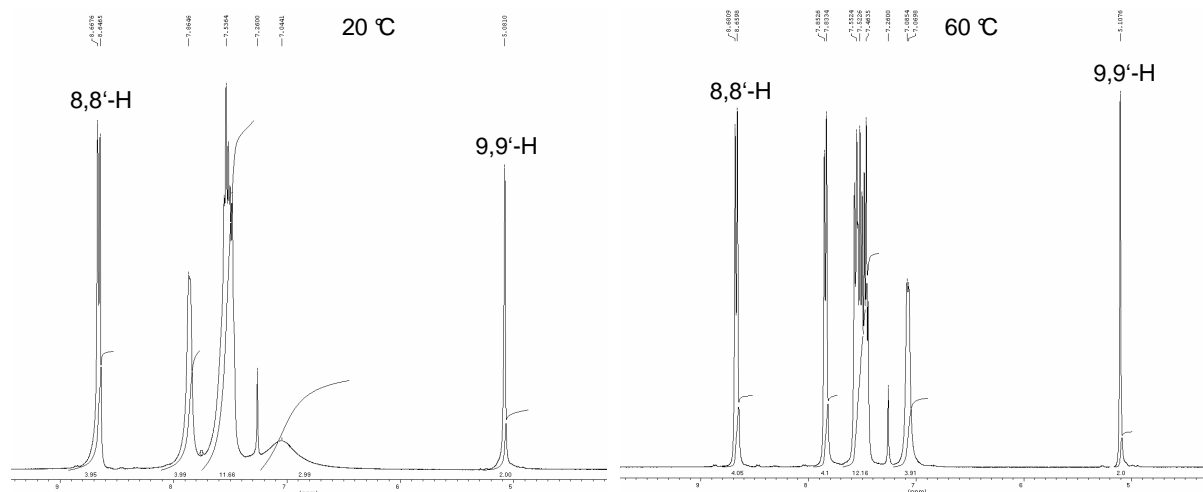
[iii] Abgeschätzt anhand von <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Rohprodukte, keine isolierten Ausbeuten.



**Schema 12:** Synthese von Dbf<sub>2</sub> durch Oxidation von DbfLi mit TiCl<sub>4</sub>.

Wieso jedoch unter den reduktiven Bedingungen der Wolff-Kishner-Reaktion eine oxidative Kupplung auftritt, konnte bislang nicht abschließend geklärt werden.

Dbf<sub>2</sub> ist ein hochschmelzender, farbloser Feststoff (Smp. 237-238.5°C) und kristallisiert bereitwillig. Die Reinigung des Rohproduktes kann durch Lösen des Reaktionsrückstandes in Toluol oder Dichlormethan, gefolgt von Diffusion mit Pentan erreicht werden, wodurch Dbf<sub>2</sub> in Form farbloser Nadeln auskristallisiert. Bei Kristallisation aus Dichlormethan wird dieses in den Kristallverband eingebaut. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> zeigt bei Raumtemperatur starke Linienverbreiterung möglicherweise aufgrund von gehinderter Rotation um die C9-C9'-Achse oder durch π-Stapelung der Dbf<sub>2</sub>-Moleküle. Bei erhöhter Temperatur können <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit deutlich verbesserter Auflösung erhalten werden (Abbildung 24). Da keine signifikanten Signalverlagerungen bei Temperaturerhöhung beobachtet wurden, werden im Folgenden die Ergebnisse der 60°C-Messung diskutiert und mit entsprechenden Werten für DbfH bei 20°C verglichen.



**Abbildung 24:** Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Dbf<sub>2</sub> bei 20°C (links) und 60°C (rechts) in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz).

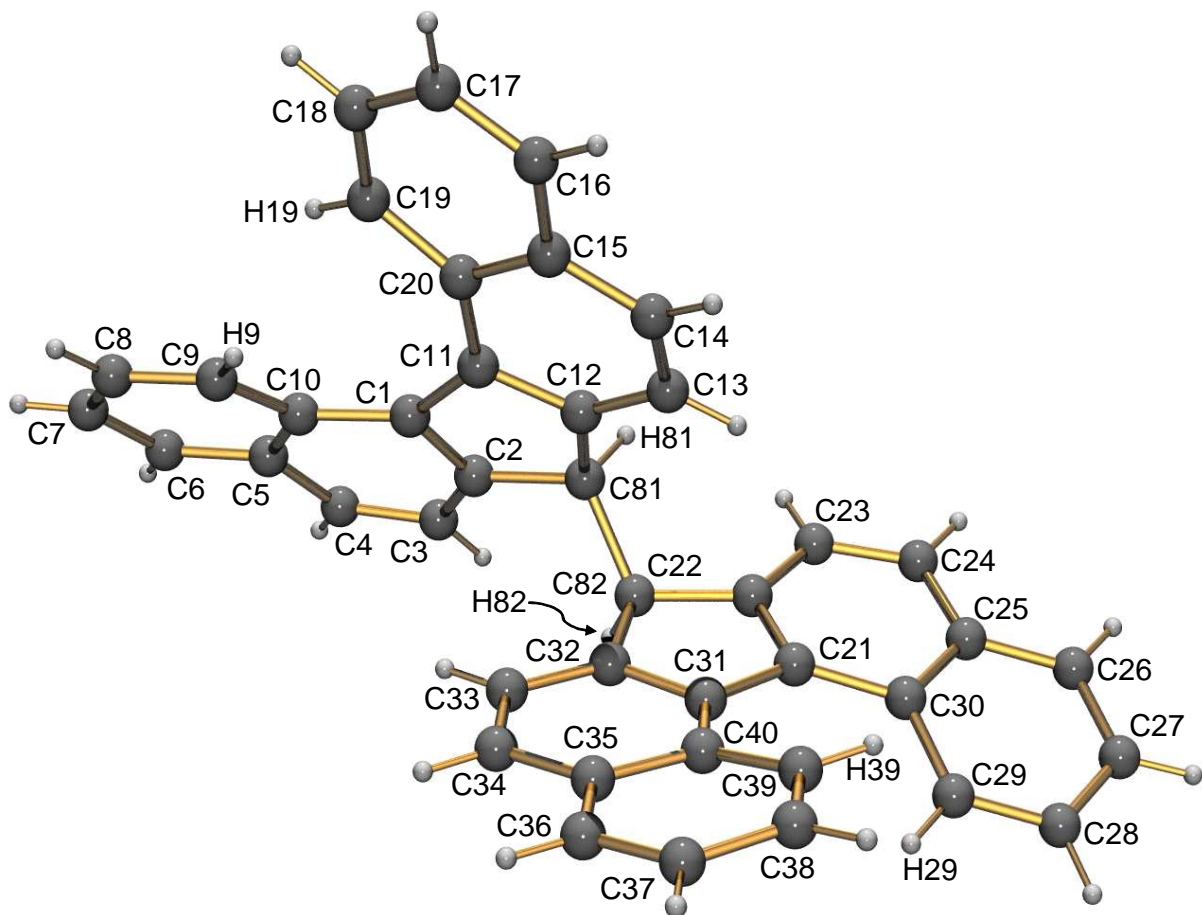
Die Signale der 9,9'-CH-Gruppen erscheinen gegenüber dem entsprechenden Signal des DbfH im gleichen Lösungsmittel deutlich verschoben. Im  $^1\text{H-NMR}$  wird ein Singulett bei 5.11 ppm (60°C,  $\text{CDCl}_3$ ) detektiert, gegenüber 4.14 ppm für DbfH (20°C,  $\text{CDCl}_3$ ). Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt sich der Unterschied noch deutlicher mit 50.78 ppm für  $\text{Dbf}_2$  verglichen mit 39.00 ppm bei DbfH.  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz liegen damit im Bereich von 9,9'-Bifluoren das Signale bei 4.80 ppm und 49.80 ppm zeigt.<sup>[42]</sup>

Die 8,8'-Protonen können einem Dublett bei 8.67 ppm (4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz) zugeordnet werden, die damit bei ähnlicher chemischer Verschiebung auftreten wie in DbfH (8.77 ppm). Aus dem *HH-COSY*-NMR-Spektrum ist eindeutig abzulesen, dass die stark verbreiterten, bei Erwärmung zu Dubletts aufspaltenden Signale bei 7.86 und 7.04 ppm nicht benachbart sind. Es handelt sich somit in einem Fall um die 5,5'-Protonen, im anderen Fall um eine Signalgruppen der 3,3'/4,4'-Wasserstoffkerne, eine zweifelsfreie Identifizierung ist jedoch nicht möglich. Die zweite Signalgruppe der 3,3'/4,4'-Protonen fällt mit den 6,6'- und 7,7'-Protonen zu einem Multipllett zwischen 7.39 und 7.67 ppm zusammen.

$\text{Dbf}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe Cc mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Es treten zwei kristallographisch verschiedene Molekülstrukturen auf, die sich jedoch nicht grundsätzlich unterscheiden. Die Binaphthylsysteme in einem betrachteten Molekül sind jeweils gegensätzlich konfiguriert. Vermutlich aufgrund von Packungseffekten, ist in jedem Molekül einer der beiden Diederwinkel, die die Verdrillung des Binaphthylsystem beschreiben, mit  $15.8^\circ$  bis  $16.6^\circ$  gegenüber freiem DbfH ( $23.69^\circ$ ) deutlich verkleinert, während der zweite Diederwinkel annähernd im Bereich von DbfH liegt. In der abgebildeten Struktur betragen die Winkel  $\text{C10-C1-C11-C20} = -15.770(5)^\circ$  und  $\text{C30-C21-C31-C40} = 22.716(5)^\circ$ , sowie  $\text{C50-C41-C51-C60} = 16.633(5)^\circ$  und  $\text{C70-C61-C71-C80} = -24.325(4)^\circ$  für die zweite Molekülstruktur. Die Abstände der 8,8'-Protonen korrelieren mit den jeweiligen Diederwinkel. So werden in den Systemen mit reduzierter Verdrillung (C1 bis C20 und C41 bis C60) auch die kürzesten Abstände gemessen:  $\text{H9-H19} = 1.9722 \text{ \AA}$ ,  $\text{H49-H59} = 2.0205(1) \text{ \AA}$ . Bei einem Torsionswinkel von  $22.716(5)^\circ$  erreicht das System C21 bis C40 den größten Abstand mit  $\text{H29-H39} = 2.232 \text{ \AA}$ , der auch deutlich größer ist als der  $\text{H9-H9}$ -Abstand in DbfH ( $2.1103 \text{ \AA}$ ). Auffallend gering ist dagegen die Entfernung der Protonen H69 und H79 mit  $2.0584 \text{ \AA}$ , obwohl das hier betrachtete Binaphthylsystem mit über  $24^\circ$

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

die größte Verdrillung aufweist. Die Dbf-Einheiten sind in beiden Molekülen gegeneinander verdreht, was sich in einem Winkel zwischen den CH-Gruppen der Fünfringe von H81-C81-C82-H82  $-80.083(3)^\circ$  bzw. H83-C83-C84-H84  $76.466(3)^\circ$  zeigt. Die Bindungen zwischen den  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffkernen der Fünfringe sind gegenüber einer üblichen C-C-Einfachbindung (z.B. in Ethan:  $1.522 \text{ \AA}$ ) leicht aufgeweitet: C81-C81  $1.545(2) \text{ \AA}$  bzw. C83-C84  $1.546(2) \text{ \AA}$ . Sie erreichen jedoch nicht die Bindungslängen des sterisch noch stärker belasteten Tbf<sub>2</sub> ( $1.615(2) \text{ \AA}$ ).<sup>[33b]</sup>



**Abbildung 25:** Festkörperstruktur von Dbf<sub>2</sub>. Raumgruppe Cc, zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Charakteristische Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C81-C82  $1.545(2)$ , C83-C84  $1.546(2)$ , H83-C83-C84-H84  $76.466(3)$ , H81-C81-C82-H82  $-80.083(3)$ , C10-C1-C11-C20  $-15.770(5)$ , C30-C21-C31-C40  $22.716(5)$ , C50-C41-C51-C60  $16.633(5)$ , C70-C61-C71-C80  $-24.325(4)$ , H9-H19  $1.9722$ , H29-H39  $2.232$ , H49-H59  $2.0205(1)$ , H69-H79  $2.0584$ .<sup>[iv]</sup>

[iv] Anders als bei den übrigen Dbf-Verbindungen wurden die vier Binaphthylsysteme fortlaufend mit C1 bis C80 nummeriert und die vier 9-CH Gruppen als C81 bis C84 ans Ende gestellt.

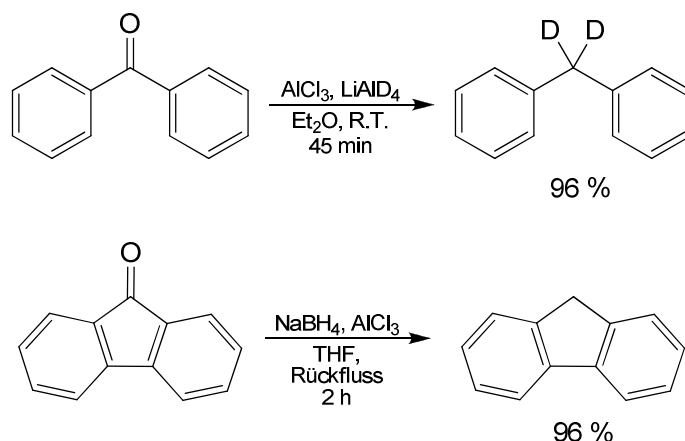
Die gezielte Synthese von  $\text{Dbf}_2$  durch Oxidation von  $\text{DbfLi}$  legt nahe, dass ein ähnlicher Mechanismus auch für die Bildung des Kupplungsprodukts im Zuge der Wolff-Kishner-Reduktion verantwortlich sein könnte. Die Arbeiten wurden generell unter Luftausschluss durchgeführt, somit scheidet Luftsauerstoff als Oxidationmittel aus. Es ist davon auszugehen, dass bei vergrößertem Reaktionsansatz intermediär gebildetes  $\text{DbfK}$  neben  $\text{Dbf=N-NH}_2$ ,  $\text{Dbf=N=NH}$  und  $\text{Dbf=O}$  vorliegt, was komplexe Reaktionsabläufe ermöglicht, über deren Natur hier nur spekuliert werden könnte.

#### 3.1.2.2 Methoden zur Reduktion von $\text{Dbf=O}$

Ein unvermeidbarer Nachteil der Wolff-Kishner-Reduktion ist die hohe Reaktionstemperatur von ca.  $200^\circ\text{C}$ . In meiner Diplomarbeit gelang es bereits  $\text{Dbf=O}$  mit einem chiralen Amin zum korrespondierenden Imin zu koppeln ( $\text{Dbf=O} + \text{H}_2\text{N-R}^* \rightarrow \text{Dbf=N-R}^*$ ), was prinzipiell die Aufspaltung der Enantiomere auf der Stufe des Ketons ermöglicht. Die hohen Temperaturen im folgenden Reduktionsschritt würden jedoch auch bei einem unter Normalbedingungen konfigurationsstabilen  $\text{Dbf=O}$ -Derivat unweigerlich erneute Racemisierung bewirken. Es musste daher eine alternative Reduktionsmethode entwickelt werden, die eine mildere Reaktionsführung und bessere Skalierbarkeit des Reaktionsansatzes ermöglicht.

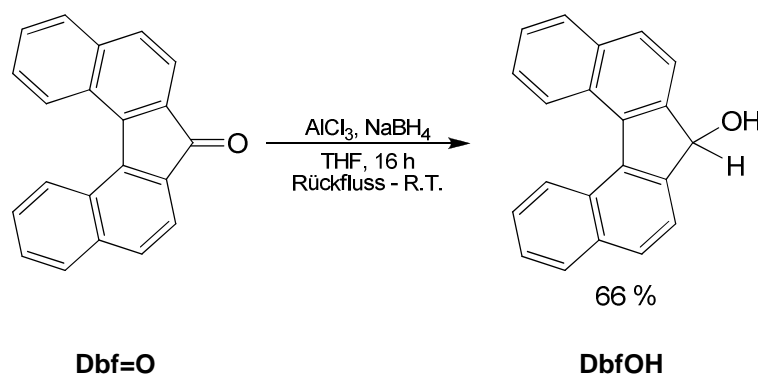
##### 3.1.2.2.1 Reduktion von $\text{Dbf=O}$ mit $\text{AlCl}_3 / \text{LiAlH}_4$ und $\text{AlCl}_3 / \text{NaBH}_4$

In der Literatur wurde die Reduktion einer Reihe von Diaryl- und Arylalkylketonen mit  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$  in Verbindung mit  $\text{AlCl}_3$  in nahezu quantitativen Ausbeuten beschrieben. Laut Stock et al. erlaubt die Reduktion von Benzophenon mit  $\text{AlCl}_3/\text{LiAlD}_4$  die Erzeugung von selektiv deuteriertem Diphenylmethan.<sup>[40a]</sup> Eine ähnliche Vorgehensweise führt nach Ono ausgehend von Fluorenon unter Verwendung von  $\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4$  zur Bildung von Fluoren (Schema 13).<sup>[41]</sup>



**Schema 13:** Deuterierung von Benzophenon nach Stock<sup>[40]</sup> und Reduktion von Fluorenon nach Ono.<sup>[41]</sup>

Die Anwendung dieser Methoden auf Dibenzofluorenon führte dagegen nicht zum gewünschten Ergebnis. Stattdessen wurde in beiden Fällen der Alkohol Dibenzofluorenol (DbfOH) erhalten. Im Fall der Reduktion nach Stock wurde, aufgrund der geringen Löslichkeit des Ketons  $\text{Dbf=O}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF als Lösungsmittel verwendet, was einen Einfluss auf die beobachtete Reaktivität gehabt haben könnte.



**Schema 14:** Reduktion von  $\text{Dbf=O}$  nach Ono.<sup>[41]</sup> Zur Reduktion nach Stock wurde nur Testansatz durchgeführt und via GC/MS überprüft.

DbfOH wird als beigefarbenes Pulver erhalten, anders als andere Dbf-Derivate ( $\text{DbfH}$ ,  $\text{Dbf=O}$ ,  $\text{Dbf=NR}^*$ ,  $\text{Dbf}_2$ ) kristallisiert der Alkohol nicht. Dies ermöglicht jedoch die bequeme Reinigung und Abtrennung von verbleibenden Spuren von  $\text{Dbf=O}$ , da bei Überschichten einer Lösung des Alkohols mit Pentan dieser langsam als Pulver ausfällt, während  $\text{Dbf=O}$  millimetergroße Einkristalle bildet. Der Alkohol kann dann einfach durch Schwenken suspendiert und von den Kristallen abdekantiert werden.

Das Vorliegen eines Alkohols wurde im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch ein Austauschexperiment mit  $\text{D}_2\text{O}$  nachgewiesen: Die OH-Gruppe zeigt in  $\text{CDCl}_3$  ein nur wenig verbreitertes Singulett bei 2.01 ppm, das bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  verschwindet (Abbildung 26). Das entsprechende Signal des Fluorenol wird bei 1.98 ppm detektiert.

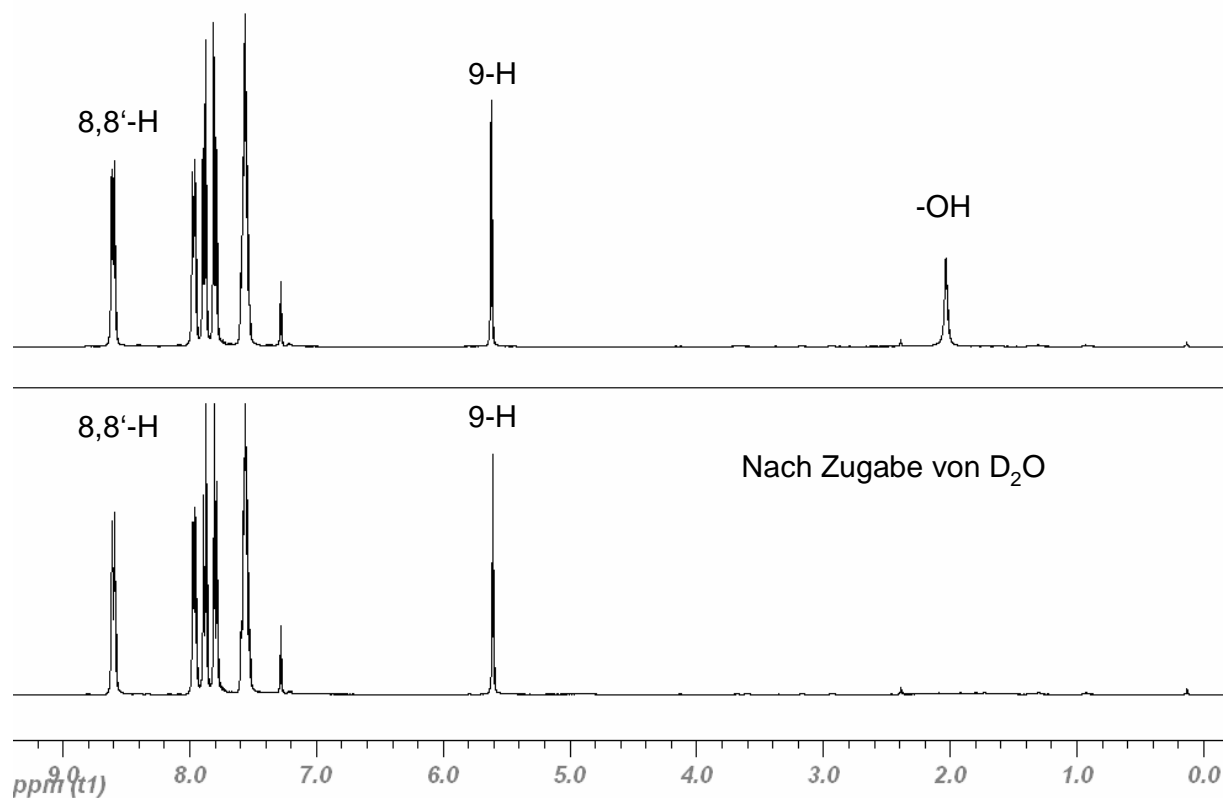


Abbildung 26:  $^1\text{H-NMR}$  von DbfOH in  $\text{CDCl}_3$  (oben), und nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$  (unten).

Die 9-CH-Gruppe zeigt eine  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz bei 76.04 ppm und ein Singulett bei 5.60 ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – die  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung des alkoholischen Protons über den Sauerstoff hinweg ist somit nicht aufgelöst. Beide Werte korrelieren gut mit denen von Fluorenol (Fluorenol-9-CH: 5.52 ppm, 75.20 ppm) <sup>[42]</sup>.

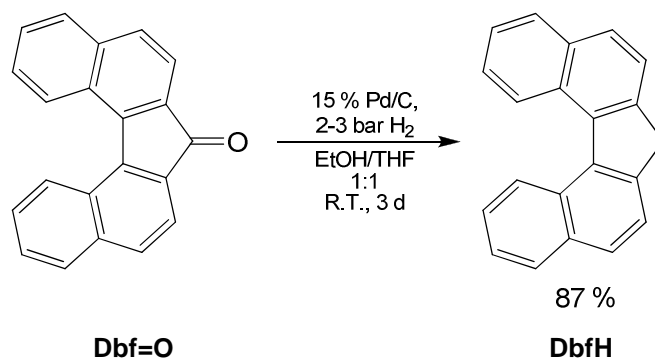
#### 1.1.1.1.1 Reduktion mit molekularem Wasserstoff

Als erfolgreichste und mildeste Methode zur Reduktion von  $\text{Dbf=O}$  zu  $\text{DbfH}$  hat sich schließlich die Hydrierung mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle erwiesen. <sup>[43]</sup> Mehrfach wurde in der Literatur bei der Durchführung dieser Reaktion die Zugabe starker Säuren wie Perchlorsäure <sup>[44b]</sup> und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>[44c]</sup> oder Reaktionsführung in Essigsäure <sup>[40b]</sup> empfohlen, im vorliegenden Fall konnte unter diesen Bedingungen jedoch kein Umsatz beobachtet werden.

In der Regel werden EtOH oder MeOH als Lösungsmittel angegeben. <sup>[44]</sup> Dies stellte sich, aufgrund der geringen Löslichkeit des Ketons  $\text{DBF=O}$  in diesen Alkoholen, als unvorteilhaft heraus und schränkte die Skalierbarkeit der Reaktion ein.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

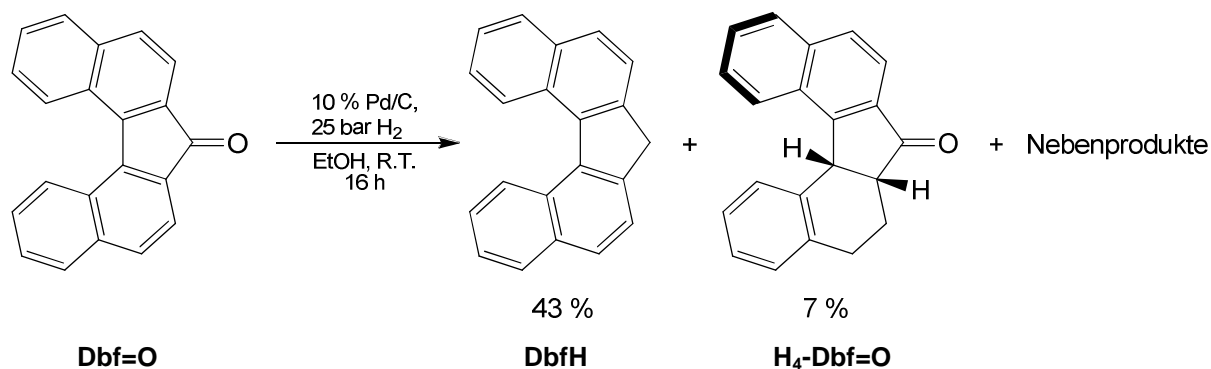
Verwendung eines 1:1-Gemisches von Ethanol und THF bei einem Wasserstoffdruck von 2-3 bar erlaubt jedoch die glatte Reduktion des Ketons zum Kohlenwasserstoff in sehr guten Ausbeuten (Schema 15).



**Schema 15:** Reduktion von **Dbf=O** mit H<sub>2</sub>.

Die Reinigung des Produktes kann bequem durch Abfiltrieren des Katalysators, Abdestillieren des Lösungsmittels und Waschen des Rückstands mit Ethanol erfolgen. Auch ist der Reaktionsansatz beliebig skalierbar, bei Substanzmengen von mehreren Gramm Keton müssen jedoch längere Reaktionszeiten von 3 bis 4 Tagen in Kauf genommen werden.

Im Zuge der vorangegangenen Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde ein unerwartetes Nebenprodukt isoliert (Schema 16). Die Hydrierung kann auch in reinem Ethanol durchgeführt werden, die schlechte Löslichkeit des Ketons in Alkoholen schränkt die Ansatzgröße allerdings stark ein. Unter Verwendung eines hinreichenden Lösungsmittelvolumens und erhöhtem Druck läuft die Reaktion jedoch unter Bildung eines Produktgemisches ab (Schema 16).

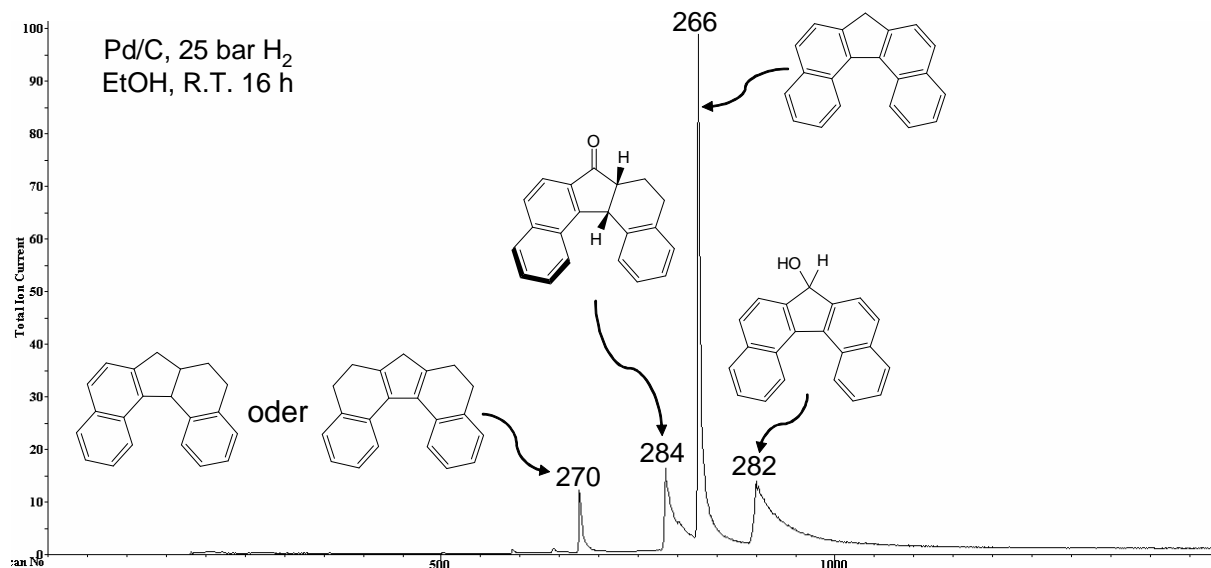


**Schema 16:** Reduktion von **Dbf=O** mit H<sub>2</sub> in EtOH.



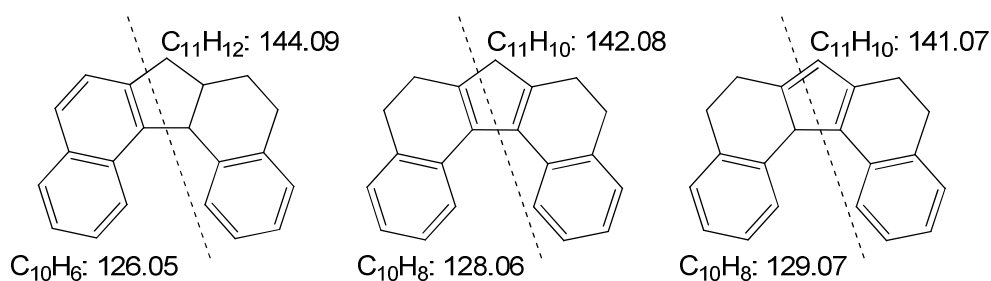
### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Neben dem abgebildeten Hauptprodukt DbfH und dem Keton 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluoren-9-on ( $H_4$ -Dbf=O) zeigt das Gaschromatogramm die Bildung des Alkohols DbfOH und eines weiteren Kohlenwasserstoffs an (Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Gaschromatogramm der Reduktion von Dbf=O bei 25 bar  $H_2$ -Druck. Es sind die Massen der Molpeaks als  $m/z$  sowie die korrespondierenden Molekülstrukturen angegeben.

Anhand der Retentionszeit und der Massenspektren können DbfH und DbfOH direkt identifiziert werden. Die Verbindung mit der kürzesten Retentionszeit zeigt im Massenspektrum einen Molpeak bei  $m/z = 270$ , was einer Summenformel von  $C_{21}H_{18}$  bzw. einem Tetrahydrodibenzofluoren ( $H_4$ -DbfH, **13**) entspricht. Ausgehend vom Dbf-Gerüst sind drei  $H_4$ -DbfH-Isomere mit hydrierten internen Bindungen möglich: 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzofluoren sowie zwei tautomere Formen von 3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzofluoren (Abbildung 28).

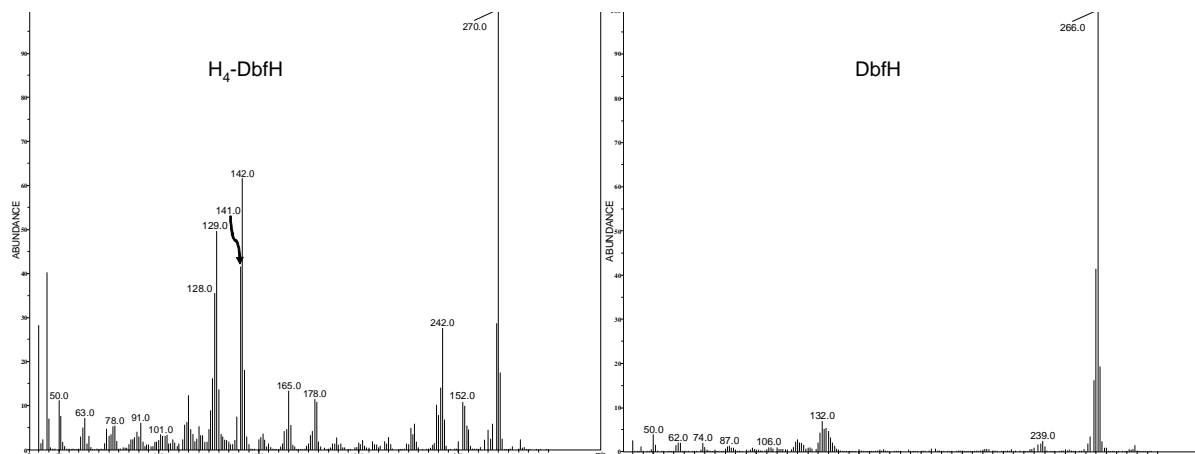


**Abbildung 28:** Struktur und mögliche Fragmentierung von 9-*H*-1,2,3,4-Tetrahydrodibenzofluoren (links) und der zwei Tautomere 9-*H*-3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzofluoren (Mitte) und 1-*H*-3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzofluoren (Mitte und rechts).

Bei einem Vergleich der Massenspektren von **13** und DbfH fällt auf, dass DbfH nur eine sehr geringe Fragmentierung zeigt. Im Spektrum von **13** treten dagegen neben

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

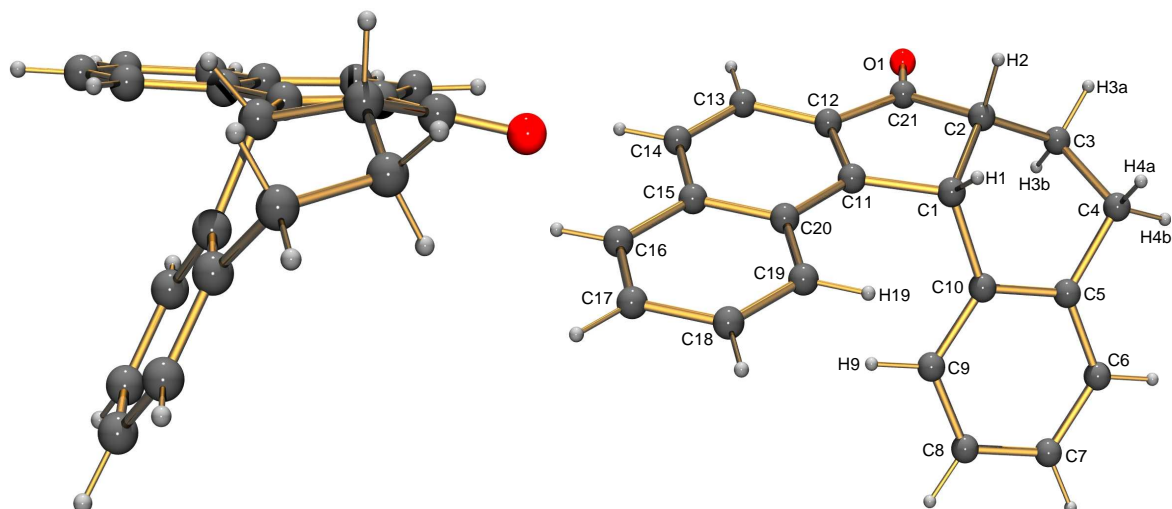
dem Molpeak zwei intensive Doppelpeaks bei Massen von  $m/z = 128.0/129.0$  und  $m/z = 141.0/142.0$  auf. Die Massen entsprechen der in Abbildung 28 gezeigten Fragmentierung der 3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzofluorentautomere.



**Abbildung 29: Vergleich der Massenspektren des vermuteten H<sub>4</sub>-DbfH und DbfH. Massenspektren erhalten mittels GC/MS.**

Da das Nebenprodukt **13** nicht isoliert werden konnte, ist diese Frage, ob es sich tatsächlich um die 3,3',4,4'-Tetrahydroderivate handelt, nicht abschließend geklärt. Für die Bildung des 1,2,3,4-Tetrahydroderivats spricht aus mechanistischer Sicht das verbleibende, vierte Produkt H<sub>4</sub>-Dbf=O. Dieses Nebenprodukt konnte mittels Säulenchromatographie neben dem in 43 %iger Ausbeute erhaltenen DbfH in einer Ausbeute von 7 % isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 16). DbfOH konnte ebenfalls nicht isoliert werden, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass der Alkohol unter den sauren Bedingungen der Säulenchromatographie Wasser abspaltet und sich zersetzt.

H<sub>4</sub>-Dbf=O ist ein farbloser Feststoff und sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Zweifelsfrei identifiziert werden konnte das Keton mittels Röntgenstrukturanalyse. Durch Verdunsten einer Lösung des Ketons in Aceton kristallisierte dieses in Form orangefarbener Prismen in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 30). Wie die Molekülstruktur zeigt, wurden zwei Bindungen des internen Sechsrings C1-C2-C3-C4-C5-C10 hydriert, die aromatischen Systeme des zugehörigen endständigen Phenylenrings (C5 bis C10) sowie des zweiten Naphthylarms (C11 bis C20) sind jedoch noch intakt, ebenso wie die Carbonylgruppe am C21.



**Abbildung 30:** Festkörperstruktur von  $H_4\text{-Dbf=O}$  in Seitenansicht und Aufsicht. Raumgruppe  $P2_1/c$ . Charakteristische Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: C=O 1.2196(14), C1-C2 1.5620(15), H9-H19 2.6146, H1-H9 3.2618(1), H1-H19 2.5385, H1-H4a 2.739, C2-H4a 2.7859(1), H4a-H6 3.2527(1), H4b-H6 2.4085, H9-H18 4.0710(1), C10-C1-C11-C20 70.878(2), C11-C1-C2-C21 -19.120(1), C10-C1-C11 115.782(1), C2-C1-C10 111.564(1), C2-C1-C11 102.876(1), C1-C2-C3 116.143(1), C1-C2-C21 104.424(1), 115.616(1).

An der neu gebildeten Einfachbindung C1-C2 liegt *cis*-Konfiguration vor, die Wasserstoffkerne H1 und H2 weisen daher über die Molekülebene hinaus, während der zugehörige Tetrahydronaphthylrest (C1 bis C10) in die entgegengesetzte Richtung abgewinkelt wird. Formal handelt es sich bei dem partiell hydrierten internen Sechsring um ein Cyclohexensystem, die Verknüpfung des C1 und C2 zu dem starren, zentralen Cyclopentenon (C1-C2-C21-C12-C11) erlaubt jedoch nicht die Einnahme einer *half-chair*-Konformation<sup>[21]</sup> durch Rotation der  $sp^3$ -Kohlenstoffkerne aus der Ringebene. Stattdessen wird der Fünfring merklich verzerrt, was sich an einem ringinternen Torsionswinkel C11-C1-C2-C21 von  $-19.120(1)^\circ$  und einer deutlich aufgeweiteten C1-C2 Bindung (1.5620(15) Å) zeigt. Der flexiblere, partiell hydrierte Sechsring ermöglicht eine wesentliche stärkere Abwinklung des entsprechenden Naphthylarms als in Dbf-Verbindungen mit vollständig konjugierten  $\pi$ -Systemen und erlaubt einen Torsionswinkel C10-C1-C11-C20 von  $70.878(2)^\circ$ . Die Bindungslänge von C21 zum Carbonylsauerstoff entspricht mit 1.2196(14) Å dem erwarteten Wert für ein Arylalkylketon (1.221 Å<sup>[45]</sup>). Gegenüber Dbf=O (1.2238(14) Å<sup>[17]</sup>) ist die Bindung geringfügig verkürzt.

Die starre Molekülstruktur ermöglichte die Bestimmung mehrerer H-H-Abstände zur nachfolgenden Analyse des Moleküls mittels *NOESY*-NMR. Das H1 nimmt zu H19 einen Abstand von 2.5385 Å ein, das im gleichen Naphthylsystem befindliche H9 ist dagegen mit 3.2618(1) Å weiter entfernt. Sowohl H1 als auch H2 nehmen mit

2.739 Å bzw. 2.7859(1) Å vergleichsweise geringe Abstände zum pseudoaxialen H4a ein. Dieses wiederum nähert sich auf 3.2527(1) Å dem H6 an, das pseudoäquatoriale H4b ist sogar nur 2.4085(1) Å von H6 entfernt.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann das 1-H des  $\text{H}_4\text{-Dbf=O}$  einem Dublett bei 5.10 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz) zugeordnet werden. Dieser hohe Wert ist offenbar auf die Ringströme der benachbarten aromatischen Ringe zurückzuführen, ähnlich starke chemische Verschiebungen werden auch für die aliphatischen Protonen in  $\text{Dbf}_2$  (5.11 ppm, siehe Abschnitt 3.1.2.1) und  $\text{Flu}_2$  (4.80 ppm<sup>[42]</sup>) gefunden. Bei Triphenylmethan (5.34 ppm<sup>[42]</sup>) und Trypticen (5.43 ppm<sup>[46]</sup>) zeigen sich die Auswirkungen der Ringströme noch deutlicher. Die Zuordnung von 1-H erlaubt die drei verbleibenden aliphatischen Signale via  $HH\text{-COSY-NMR}$  zu identifizieren: Das Proton 2-H zeigt ein Quartet bei 3.43 ( $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz), bei 2.14-2.21 wird ein Multiplett der Methylengruppe an C3 detektiert und die 4- $\text{CH}_2$ -Gruppe wird als zentrosymmetrisches Multiplett bei 2.64 ppm beobachtet.

Im Aromatenbereich treten für den Phenylring des hydrierten Naphthylarms, den entständigen Ring der zweiten Naphthylgruppe sowie für die 3',4'-Doppelbindung drei getrennte Signalsätze auf. Das Signal des 8'-Protons wird bei 8.38 ppm detektiert. Mittels  $HH\text{-COSY-NMR}$  können die zugehörigen Kerne 7'-H, 6'-H und 5'-H identifiziert werden. Eine Unterscheidung, welches der beiden duplettierten Triplets bei 7.66 ppm und 7.62 ppm zu 6'-H bzw. 7'-H gehört, war jedoch aufgrund nicht hinreichender Auflösung des  $HH\text{-COSY-NMR}$  nicht möglich. Die 3'- und 4'-Protonen werden als Dubletts bei 7.86 ppm und 7.78 ppm gefunden, 8-H zeigt ebenfalls ein Dublett bei 7.34 ppm. Die Kerne 5-H, 6-H und 7-H können aufgrund der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung zu 8-H dem überlagerten Multiplett bei 7.07 bis 7.14 ppm zugeordnet, jedoch nicht einzeln identifiziert werden. Auf den ersten Blick scheint es sich bei dieser Signalgruppe um ein Dublett, das dann 5-H zuzuordnen wäre, und um ein Multiplett zu handeln. Das Integral des Pseudodubletts entspricht jedoch zwei Protonen, womit 5-H ausscheidet.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

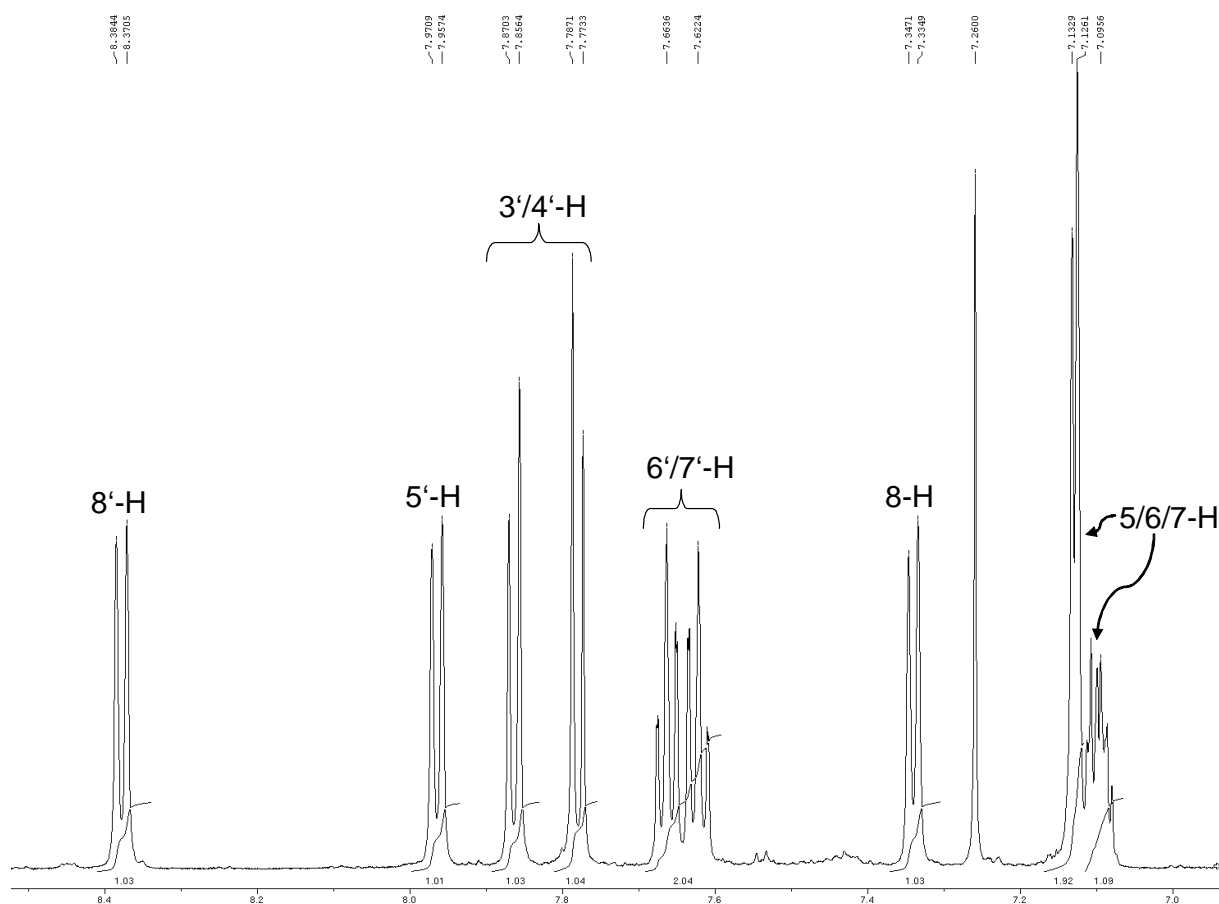


Abbildung 31: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{H}_4\text{-Dbf=O}$ .

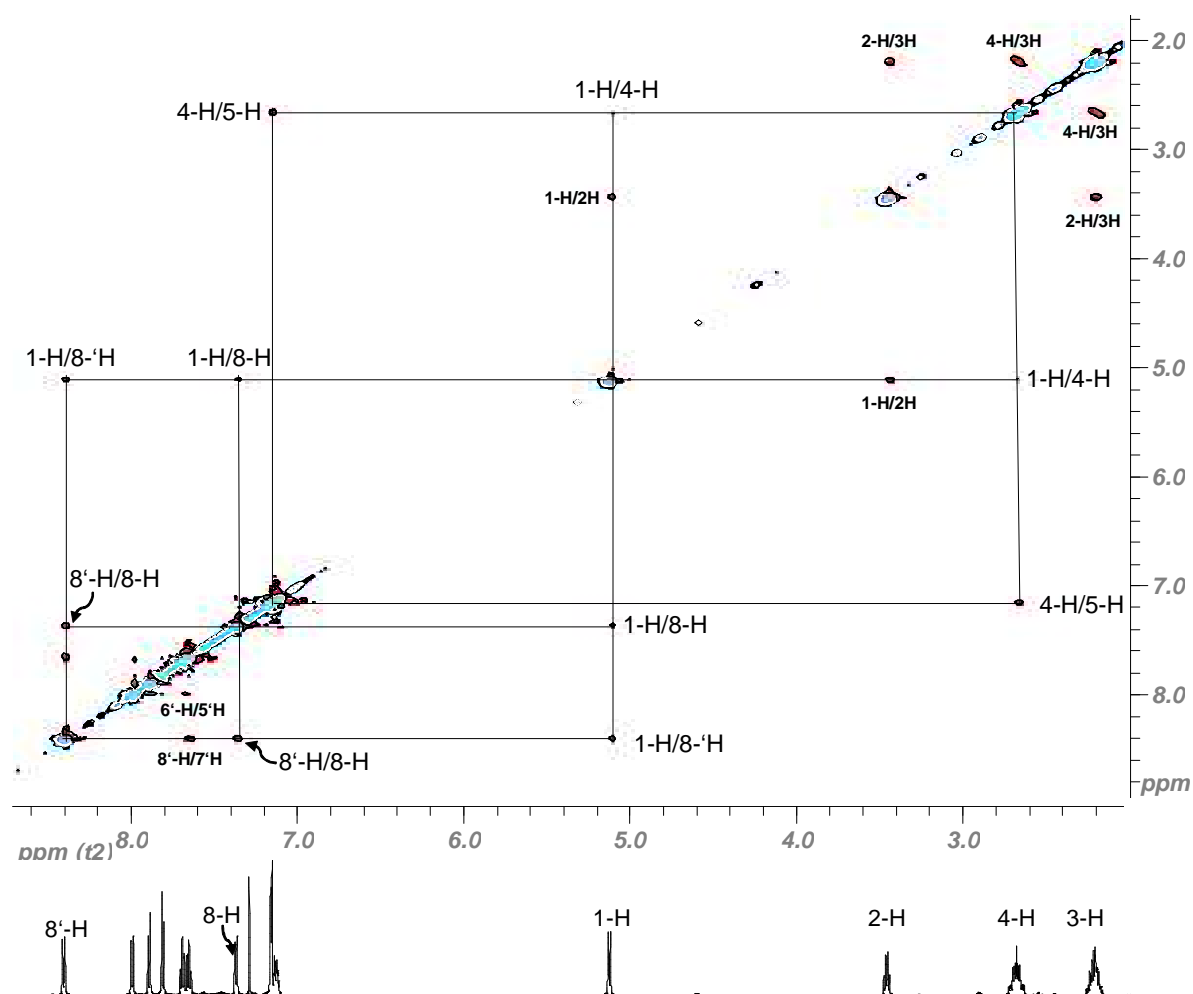
Die getroffene Zuordnung konnte durch das *NOESY-NMR*-Experiment verifiziert werden, wie die starre Konformation des Kohlenstoffgerüsts in  $\text{H}_4\text{-Dbf=O}$  und in die aus der Kristallstruktur gewonnenen Strukturdaten erwarten ließen (Abbildung 32).

Im *NOESY-NMR*-Spektrum wird eine Reihe von intensiven Crosspeaks beobachtet, die den Wechselwirkungen der benachbarten Kerne 1-H/2-H, 2-H/3-H, 3-H/4-H, 8'-H/7'-H sowie 6'-H/5'-H zuzuordnen sind. Echte Nuklear-Overhauser-Effekte treten jedoch zwischen einer Reihe weiterer Kerne auf.

Das 1-H zeigt *NOE*-Wechselwirkungen mit dem axialen 4a-H und den Protonen 8-H und 8'-H. In Ergänzung zum *HH-COSY-NMR* können hier die Signalsätze des 8-H und 8'-H differenziert werden, da die 1-H/8-H Wechselwirkung aufgrund des größeren Abstandes ( $\text{H1-H8}$  3.2618(1) Å gegenüber  $\text{H1-H8'}$  2.5385 Å) schwächer ist als die 1-H/8'-H Korrelation.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Diese Schlussfolgerung ist aufgrund der generell geringen Intensität der *NOE*-Peaks mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, kann jedoch auf anderem Weg bestätigt werden. 4-H zeigt eine starke Wechselwirkung mit einem aromatischen Proton, wobei es sich um das 5-H handeln muss. Das Multiplett bei 7.07 bis 7.14 ppm erlaubt zwar nicht die Identifizierung eines einzelnen 5-H-Signals, aus dem *HH-COSY-NMR* folgt aber, dass das benachbarte Dublett zum selben Signalsatz gehört und daher 8-H zugeordnet werden kann.



**Abbildung 32:** *NOESY-NMR* von  $H_4\text{-Dbf=O}$ . Es sind die Signale der diskutierten Kerne sowie die identifizierten *NOE*-Wechselwirkungen eingetragen. Zwischen benachbarten aliphatischen Kernen, sowie innerhalb des Aromatenbereichs treten ebenfalls Wechselwirkungen auf, die entsprechend ausgewiesen sind. Kern-Kern Abstände der ausgewiesenen *NOE*-Korrelationen laut RSA [Å]: H1-H8 3.2618(1), H1-H8' 2.5385, H1-H4a 2.739, H4b-H5 2.4085, H8-H8' 2.6146,

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt vier aliphatische Kohlenstoffkerne bei 49.86, 42.40, 28.77 und 25.67 ppm die mittels *HMQC-NMR* der 2-CH, 1-CH, 4-CH<sub>2</sub> und 3-CH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet werden können. Das Carbonylkohlenstoffatom tritt bei

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

208.09 ppm in Resonanz, die aromatischen Kohlenstoffkerne zeigen 16 einzeln aufgelöste Signale zwischen 119.7 und 156.2 ppm.

Im IR-Spektrum (KBr) werden neben der intensiven Absorption der Carbonylgruppe bei  $\nu = 1704 \text{ cm}^{-1}$  auch aromatische Gerüstschwingungen beobachtet. Sie sind allerdings weniger markant als in DbfH und teilweise deutlich verschoben:

H<sub>4</sub>-Dbf=O : 833 (s), 765(m), 744 (s)

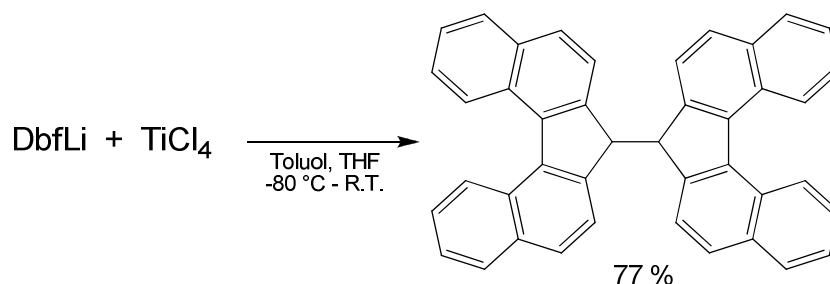
DbfH : 794 (s), 760 (s), 740 (s)

Die neu gebildeten Alkylgruppen zeigen eine Reihe scharfer Banden zwischen 2800 und 3100  $\text{cm}^{-1}$ . Den bei 1350-1470  $\text{cm}^{-1}$  erwarteten CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen kann zumindest eine markante Bande bei 1453  $\text{cm}^{-1}$  (s) explizit zugeordnet werden.

#### 3.1.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Tatsache, dass das Dbf-Anion leicht oxidiert und zu Dbf<sub>2</sub> gekuppelt werden kann, stellte eine wichtige Erkenntnis in Bezug auf spätere Komplexsynthesen dar, da die Bildung von Dbf<sub>2</sub> bei einer Reihe von Komplexierungsversuchen mit Gruppe IV-Metallen beobachtet wurde.

In Dbf<sub>2</sub> beträgt das Verhältnis der 9-H-Kerne zu den 8,8'-H, ebenso wie im Dbf<sup>-1</sup> 1:2. Das tieffeldverschobene 9-H-Signal des Dbf<sub>2</sub> bei 5.11 ppm lies daher in einigen Fällen zunächst fälschlich die Bildung eines Komplexes vermuten, was jedoch durch Vergleich mit den Spektren von Dbf<sub>2</sub> aufgeklärt werden konnte (siehe Abschnitt 4.4).

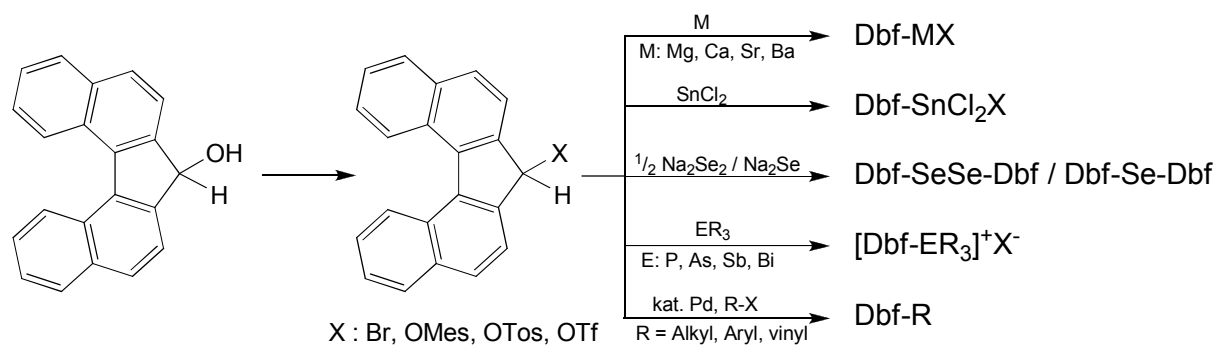


Schema 17: Gezielte Synthese von Dbf<sub>2</sub> durch Oxidation von DbfLi

Der Alkohol DbfOH stellt, obwohl unbeabsichtigt synthetisiert, eine vielseitige Ausgangsverbindung für eine umfangreiche Folgechemie dar. Wird die OH-Gruppe in

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

eine Abgangsgruppe umgewandelt, sind über das resultierende Dbf-X durch oxidative Addition bzw. nukleophile Substitution eine Reihe von Dbf-Elementverbindungen zugänglich (Schema 18).<sup>[47]</sup> Alternativ kann Dbf-X auch dazu verwendet werden das Dbf-Fragment über palladiumkatalysierte Kreuzkupplung auf andere organische Reste zu übertragen.



**Schema 18:** Überführung von der OH-Gruppe von Dbf-OH in eine Abgangsgruppe und mögliche Folgereaktionen



### 3.2 Synthese von *ansa*-Dbf-Liganden

Wie in der Einleitung angesprochen, ermöglichen *ansa*-Liganden eine gezielte Modifizierung der katalytischen Eigenschaften von Metallocenkomplexen der Gruppe IV-Metalle und der Lanthaniden. <sup>[12]</sup> In Analogie zu bekannten Fluorenylliganden sollten *ansa*-Dibenzofluorenylliganden mit Kohlenstoff- und Siliziumbrücken synthetisiert und im Anschluss die entsprechenden Komplexe mit Gruppe IV-Metallen und Lanthaniden dargestellt werden (Abbildung 33). Der Ligand ***rac*-17** konnte aus Gründen, die in Abschnitt 3.2.2 erläutert werden, nicht realisiert werden.

Eine abschließende Zusammenfassung dieses Kapitels und Ausblick auf weitere Entwicklungsmöglichkeiten wird im Zusammenhang mit den unternommenen Komplexsynthesen in Abschnitt 4.4 gegeben.

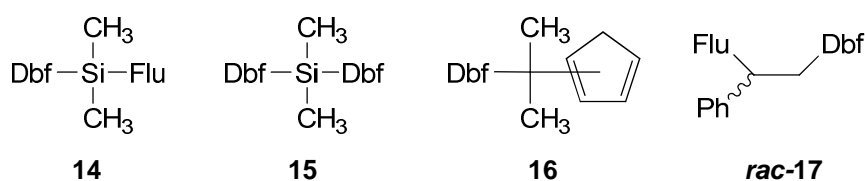
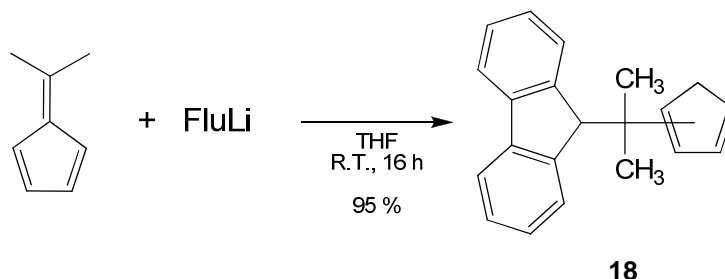


Abbildung 33: Zielverbindungen der *ansa*-Ligandsynthesen.

#### 3.2.1 C<sub>1</sub>-verbrückte *ansa*-Dbf-Liganden

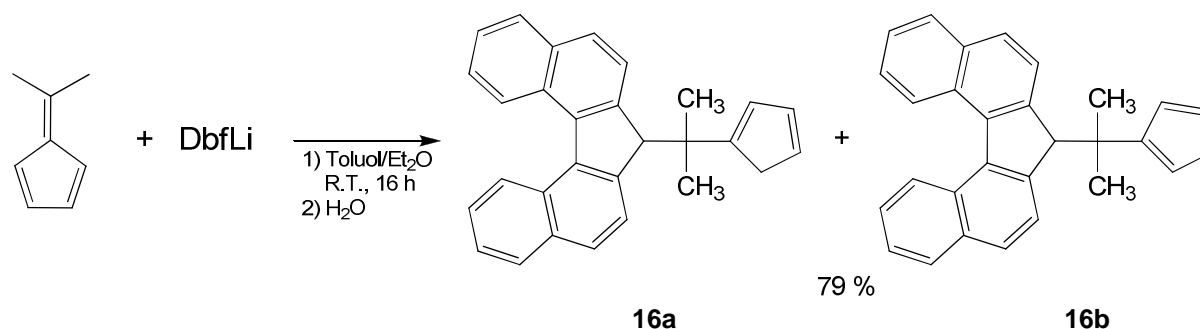
Eine einfache Methode zur Synthese von C<sub>1</sub>-verbrückten *ansa*-Liganden ist die Umsetzung eines Fulvens mit einem Cp-Salz. Ausgehend von CpH und einer entsprechenden Carbonylverbindung ist eine Vielzahl von 6,6-disubstituierten Fulvenen zugänglich, <sup>[48]</sup> was eine systematische Variation des Substitutionsmusters am verbrückenden Kohlenstoffkern ermöglicht.

Ein Beispiel für den hohen Wert dieser Methode ist die Synthese von 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan (**18**) nach Ferrara. Die Reaktion von 6,6-Dimethylfulven mit Fluorenyllithium führt in nahezu quantitativer Ausbeute zur Bildung des isopropylidenverbrückten Liganden **18**. <sup>[49]</sup>



**Schema 19:** Synthese von 2-Cyclopentadienyl-2-fluorenylpropan (**18**) nach Ferrara. <sup>[49]</sup> Es entsteht ein Isomergemisch.

Analog zu diesen Arbeiten konnte der entsprechende Dbf-Ligand **16** durch Umsetzung von DbfLi mit 6,6-Dimethylfulven in guten Ausbeuten hergestellt werden (Schema 19). Die Verbindung wird nach Reinigung mittels Säulenchromatographie als amorpher Feststoff erhalten und ist über längere Zeit nicht stabil, da vermutlich Polymerisation durch Cycloaddition des Cp-Rings eintritt.



**Schema 20:** Synthese von (Dbf)(Cp)CMe<sub>2</sub> (**16**).

Der Ligand liegt als Gemisch zweier, am Cp-Ring vinylsubstituierter Tautomere im Verhältnis von ca. 45 zu 55 % vor. Eine Zuordnung, welches der beiden der beiden abgebildeten Isomere das häufigere ist konnte jedoch nicht getroffen werden. Das dritte mögliche Isomer, mit Alkylierung des Cp-Rings am aliphatischen Kohlenstoffatom, tritt aus sterischen und elektronischen Gründen – 109.5° Tetraederwinkel am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen gegenüber 120° an den sp<sup>2</sup>-hybridisierten vinylicischen Kohlenstoffkernen, sowie wegen der energetisch begünstigten Substitution der Doppelbindungen aufgrund von Hyperkonjugation – nicht auf. <sup>[21]</sup>

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 34) zeigt das Vorliegen zweier Signalsätze α und β für die oben abgebildeten Tautomere (Schema 20). <sup>[v]</sup> Besonders deutlich wird

[v] Eine Zuordnung der Signalsätze zu einem bestimmten Isomer 3a oder 3b ist nicht möglich. Die Indizierung mit α für das Hauptisomer und β für das in geringerer Konzentration vorliegende Isomer dient nur der Veranschaulichung und ist davon unabhängig.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

das Vorliegen zweier Spezies bei den Protonen des Cp-Rings. Die Resonanzen der CH<sub>2</sub>-Gruppen sind für  $\alpha$  und  $\beta$  um 0.12 ppm gegeneinander verschoben ( $\alpha$ : 3.12 ppm,  $\beta$ : 3.24 ppm), die Signale der vinylichen Wasserstoffkerne zeigen ebenfalls deutlich unterschiedliche chemische Verschiebungen. Anhand der Integrale können die jeweiligen Signalsätze identifiziert werden, eine genauere Zuordnung ist jedoch nicht möglich, da die Signale ein für Cp-Ringe typisches, komplexes Kopplungsmuster aufweisen.

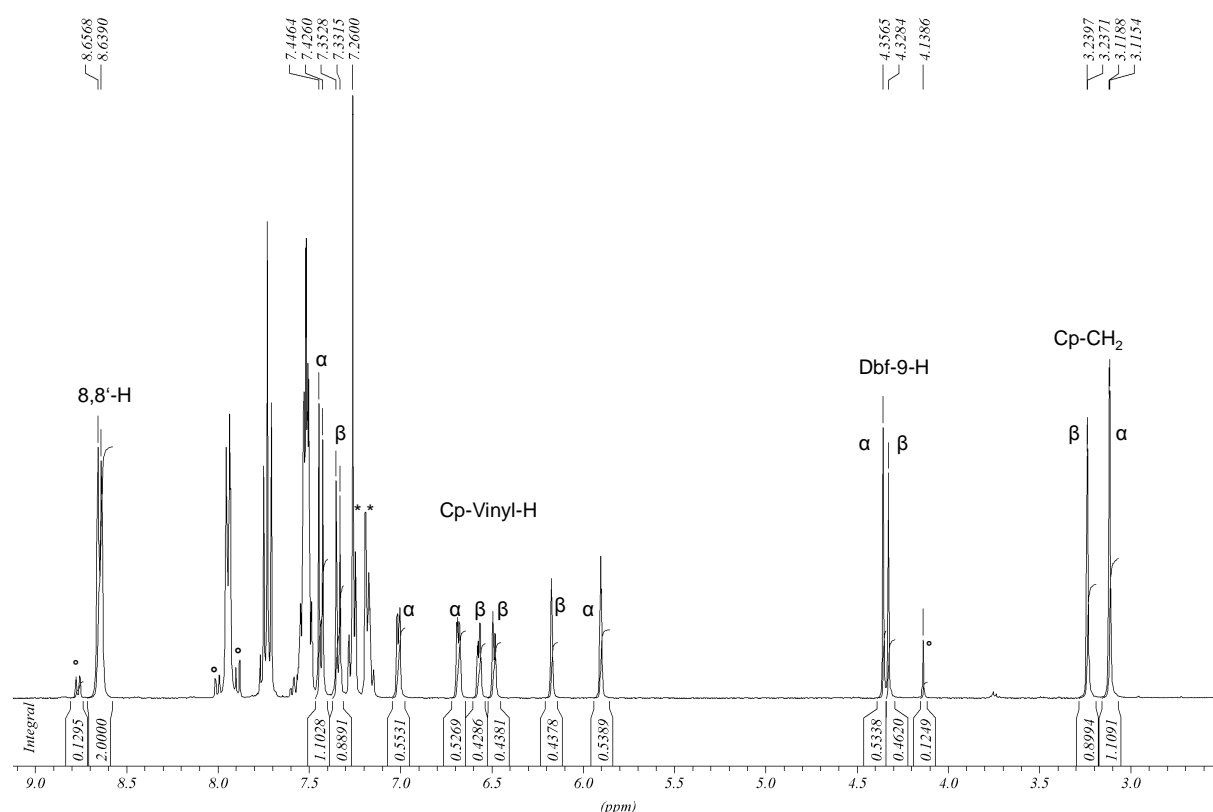


Abbildung 34: Ausschnitt des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von **16** in CDCl<sub>3</sub>. Die Signalgruppen der Tautomere sind mit  $\alpha$  und  $\beta$  gekennzeichnet. Weitere Signale stammen von Spuren von DbfH (\*) sowie Toluol (\*).

So werden im *HH*-COSY-NMR-Spektrum für die Methylengruppen jeweils Kopplungen vergleichbarer Intensität mit allen drei zugehörigen olefinischen Wasserstoffatomen gefunden, obwohl der Signalsatz von **16a** eigentlich eindeutig zu identifizieren sein müsste, da hier eine <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplung nur zu einem einzigen Proton auftreten sollte.

Die Methylgruppen der Isopropylideneinheit (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet) werden von der Tautomerie nur wenig beeinflusst ( $\alpha$ : 1.08 ppm,  $\beta$ : 1.09 ppm), die Verschiebungen der verbliebenen Fünfringprotonen des Dbf sind dagegen etwas stärker ausgeprägt ( $\alpha$ : 4.36 ppm,  $\beta$ : 4.33 ppm). Im Aromatenbereich

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

können anhand der Integrale je eine Signalgruppe bei 7.44 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz) und 7.34 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz) dem  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Signalsatz zugeordnet werden, die übrigen Resonanzen überlagern einander.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt im Aliphatenbereich für die beiden Signalsätze von je vier Kernen insgesamt nur sieben Signale (Abbildung 35), sowohl die Resonanzen des Dbf-9-C als auch die der Methylgruppen sind deutlich gegeneinander verschoben, die chemischen Verschiebungen der Methylengruppen unterscheiden sich nur minimal (41.13 bzw. 41.09 ppm), während die quartären, verbrückenden Kohlenstoffkerne offenbar bei 40.11 ppm zusammenfallen.

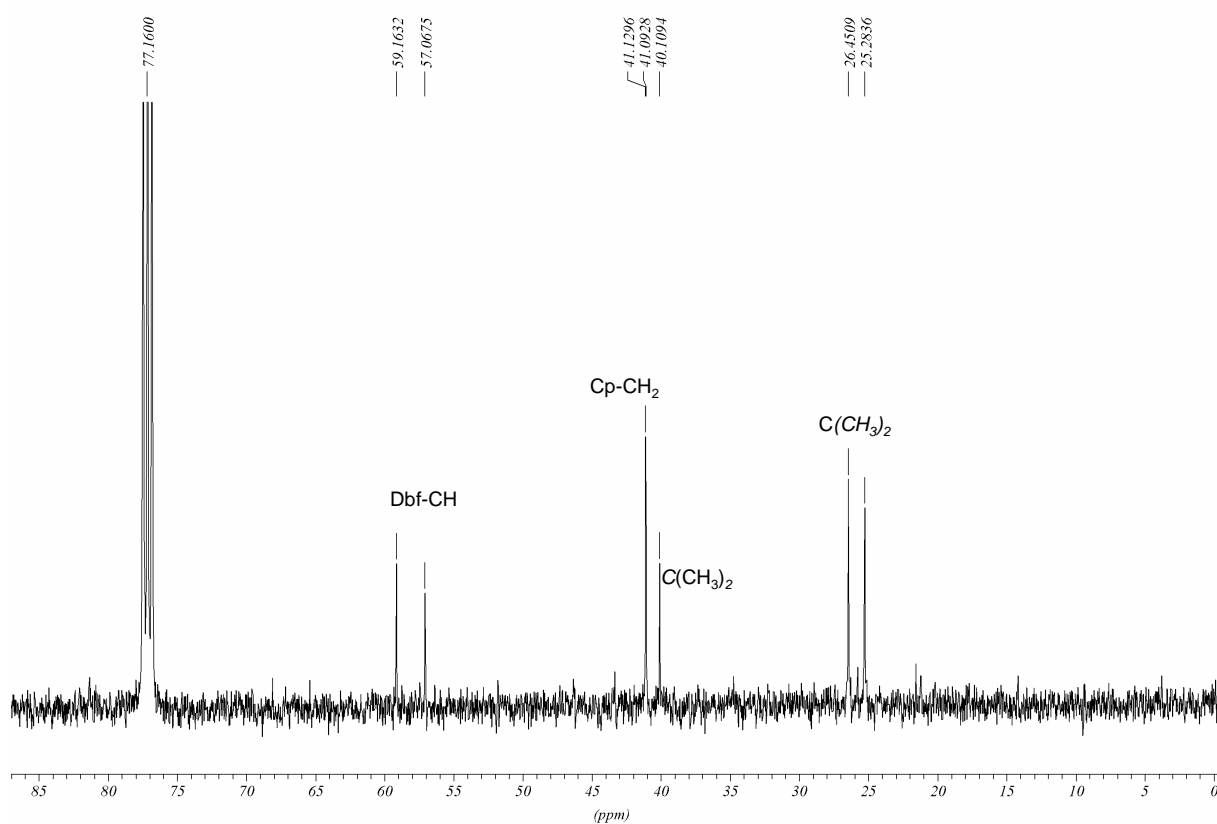


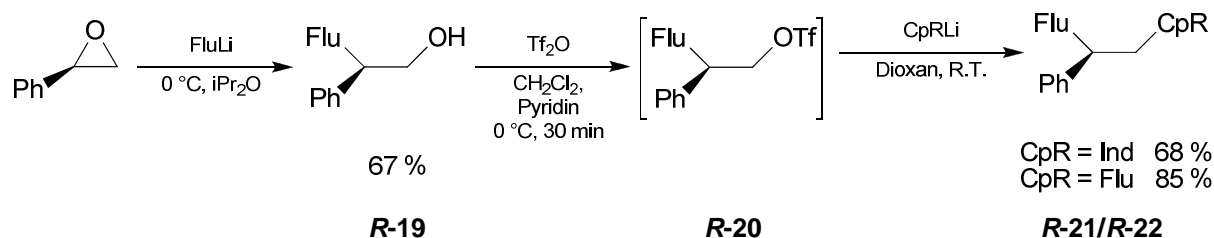
Abbildung 35: Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16**, Isomerengemisch.

$\text{C}_1$ -verbrückte *ansa*-Liganden wie **16** weisen gegenüber ihren  $\text{Si}_1$ -,  $\text{C}_2$ - oder  $\text{Si}_2$ -verbrückten Homologen den größten „Bisswinkel“ in *ansa*-Metallocenen auf, was zu geringerer Komplexstabilität führt. <sup>[12c]</sup> Da Versuche mit **16** Komplexe mit Gruppe IV Metallen herzustellen zunächst erfolglos blieben, wurde diese Synthese bislang nicht weiter verfolgt. Sobald jedoch im Zuge zukünftiger Arbeiten ein Zugang zu *ansa*-Dbf-Metallocenen etabliert ist, stellen die hier dargestellten Vorarbeiten eine wichtige Arbeitsgrundlage dar, da 6,6-dialkylierte Pentafulvene leicht zugänglich sind <sup>[48]</sup> und

somit das Substitutionsmuster am verbrückenden C-Atom systematisch verändert werden kann.

### 3.2.2 C<sub>2</sub>-verbrückte *ansa*-Dbf-Liganden

Rieger et al. veröffentlichten eine Reihe von Arbeiten zur Entwicklung chiraler *ansa*-Liganden ausgehend von Styroloxid (Schema 21).<sup>[50]</sup> Die Öffnung des enantiomerenreinen Epoxids mit Fluorenyllithium liefert zunächst den chiralen Alkohol **R-19**. Wird die OH-Funktion des Alkohols **R-19** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in eine Abgangsgruppe überführt, können durch Umsetzung mit Fluorenyl- bzw. Indenyllithium die entsprechenden *ansa*-Liganden mit einem definierten Stereozentrum in der Ethylenbrücke und im Anschluss die entsprechenden *ansa*-Zirconocene und -Hafnocene erhalten werden.<sup>[50a,b]</sup>



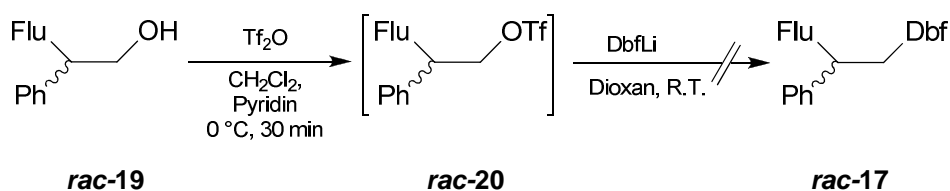
Schema 21: Synthese chiraler, ethylenverbrückter *ansa*-Liganden nach Rieger et al.<sup>[50a,b]</sup>  
**R-21: CpR=Ind, R-22: CpR=Flu.**

Da DbfH bei Raumtemperatur nicht konfigurationsstabil ist, würde neben den bekannten Vorteilen eines *ansa*-Liganden für die Komplexstabilität (siehe Abschnitt 1.3), die Einführung eines weiteren Stereozentrums eine spektroskopische Unterscheidung der beiden dann diastereotopen Naphthylgruppen des Dbf und somit die Bestimmung der Racemierungsbarriere mittels Tieftemperatur-NMR sowohl am freien Liganden als auch im Komplex ermöglichen.

Die Synthese wurde wie von Rieger et. al. beschrieben, ausgehend von racemischem Styroloxid, in Angriff genommen.<sup>[50]</sup> Der Alkohol **rac-19** konnte erhalten werden, die Überführung von **rac-19** in den korrespondierenden Trifluormethansulfonsäureester **rac-20** bereitete jedoch Schwierigkeiten, da das Produkt, wie bereits von Rieger<sup>[50a]</sup> beschrieben, thermisch labil ist und sich bereits bei Raum-

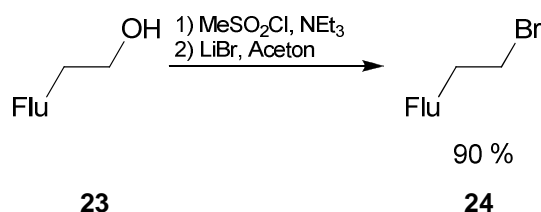
### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

temperatur zersetzt (Schema 22). Es gelang daher nicht, **rac-20** zu isolieren, auch direkte Umsetzungen des Rohproduktes mit **DbfLi** blieben ohne Erfolg. [vi]



Schema 22: Versuchte Synthese von **rac-17** über **rac-20**.

Da die gewünschte *ansa*-Verbindung über das instabile Triflat nicht erhalten werden konnte, wurde ein alternativer Syntheseweg in Anlehnung an die Darstellung eines ethylenverbrückten *ansa*-Liganden nach Youngkyu Do [51] in Betracht gezogen. Fluorenylethanol **23** kann über zwei Schritte in 90-%iger Ausbeute in das entsprechende Fluorenylethylbromid **24** überführt werden (Schema 24). Der intermediär gebildete Methylsulfonsäureester (**23**-Mes) wurde von Youngkyu Do nicht direkt verwendet, da er deutlich weniger reaktiv ist als das Bromid und zu Nebenreaktionen neigt (vide infra sowie [51, 50b]).



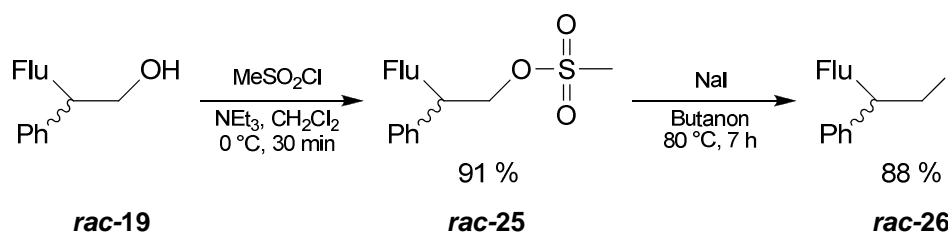
Schema 23: Synthese von 2-(9-Fluorenyl)-1-bromethan (**24**) nach Youngkyu Do. [51]

Diesen Vorarbeiten folgend wurde zunächst **rac-19** mit Methylsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Triethylamin in den korrespondierenden Methylsulfonsäureester **rac-25** überführt (Schema 24). Die nachfolgende Finkelsteinreaktion war jedoch erneut schwierig. Ein Problem ist offenbar, dass Lithiumbromid stark hygroskopisch ist und eingeschleppte Feuchtigkeit die Reaktion inhibiert. Nachdem die Reaktion unter den bei Youngkyu Do angegebenen Bedingungen nicht erfolgreich war, wurde das Experiment unter typischen Finkelstein-Bedingungen wiederholt. [52] Die Verwendung von Natriumiodid in Butanon war umgehend erfolgreich und es zeigte

[vi] Um Zersetzung des Triflats **rac-20** zu vermeiden, wurde **rac-19** nach Rieger [50a] bei  $0^\circ\text{C}$  mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  in Gegenwart von Pyridin umgesetzt, in der Kälte aufgearbeitet und das Lösungsmittel unter Eiskühlung im Vakuum entfernt. Der erhaltene farblose, pastöse Feststoff wurde bei der folgenden Umsetzung direkt eingesetzt.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

sich, dass 2-(9-Fluorenyl)2-phenyl-1-iodethan (**rac-26**) auf diesem Weg in sehr guter Ausbeute zugänglich ist (Schema 24).



**Schema 24:** Synthese des Methansulfonsäureesters **rac-25** und des 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-1-iodids **rac-26**.

Im Gegensatz zu **rac-20** sind die Derivate **rac-25** und **rac-26** stabil, können in Substanz isoliert werden und sind bei Raumtemperatur über Monate lagerbar – im Fall von **rac-26** unter Lichtausschluss. Diese Synthese eröffnet somit einen einfachen Zugang zu der Ligandvorstufe **rac-26**.

Das Fluorenylphenylethylgerüst des Sulfonsäureesters **rac-25** unterscheidet sich spektroskopisch nur geringfügig von der Ausgangsverbindung **rac-19** (Tabelle 7). Die Verbindung kann jedoch eindeutig an den Resonanzen der SO<sub>2</sub>Me-Gruppe im <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 2.77 bzw. 37.4 ppm, sowie an den charakteristischen S=O-Schwingungsbanden im Infrarotspektrum bei  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 1450 (s), 1356 (s), 1174 (s) und 957 (s) identifiziert werden.

**Tabelle 7:** <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen der Alkylkohlenstoffatome von **rac-19** (X = OH), **rac-25** (X = OSO<sub>2</sub>Me) und **rac-26** (X = I).

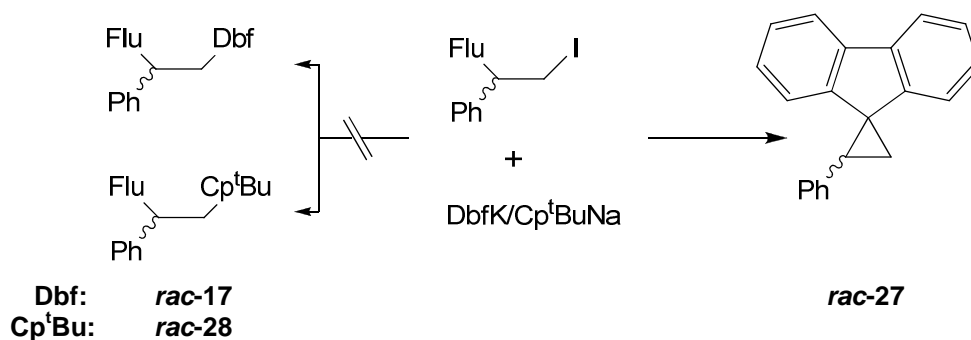
|               | CH   | CH <sub>2</sub> -X | SO <sub>2</sub> Me |
|---------------|------|--------------------|--------------------|
| <b>rac-19</b> | 50.2 | 51.3               | 63.7               |
| <b>rac-25</b> | 50.0 | 47.9               | 69.4               |
| <b>rac-26</b> | 52.9 | 52.1               | 7.8                |

Unter CH sind die Flu-9-CH-Gruppe und die FluPhCH-Gruppe aufgeführt.

Die CH<sub>2</sub>I-Gruppe von **rac-26** zeigt eine für Alkyliodide charakteristische zu hohem Feld verschobene Resonanz im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 7.8 ppm (CDCl<sub>3</sub>, vgl. Ethyliodid in CDCl<sub>3</sub>: -1.0 ppm), während die diastereotopen Methylenprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Signale bei 3.40 und 3.47 ppm liefern.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Im nächsten Syntheseschritt sollte das Iodid **rac-26** durch Reaktion mit Dibenzofluorenid- und Cyclopentadienidsalzen zu den entsprechenden, gemischt substituierten *ansa*-Liganden umgesetzt werden, was jedoch nicht gelang (Schema 25). Mit Dibenzofluorenyllithium konnte keine Reaktion beobachtet werden, beim Übergang zum aktiveren Kaliumsalz zeigte sich ebenfalls nicht die gewünschte Reaktivität. Stattdessen wurde **rac-26** offenbar nahezu quantitativ in 2-Phenylspiro[cyclopropan-1,9'-[9*H*]fluoren] (**rac-27**) überführt. Das literaturbekannte Spirocyclopropan<sup>[53]</sup> wurde durch Vergleich mit den von Dötz angegebenen spektroskopischen Daten,<sup>[53b]</sup> sowie durch Röntgenstrukturanalyse identifiziert. Ein alternatives Experiment unter Verwendung von Natrium-*tert*-butylcyclopentadienid lieferte das gleiche Ergebnis.



Schema 25: Umsetzung von **rac-26** mit DbfK und Cp<sup>t</sup>BuNa.

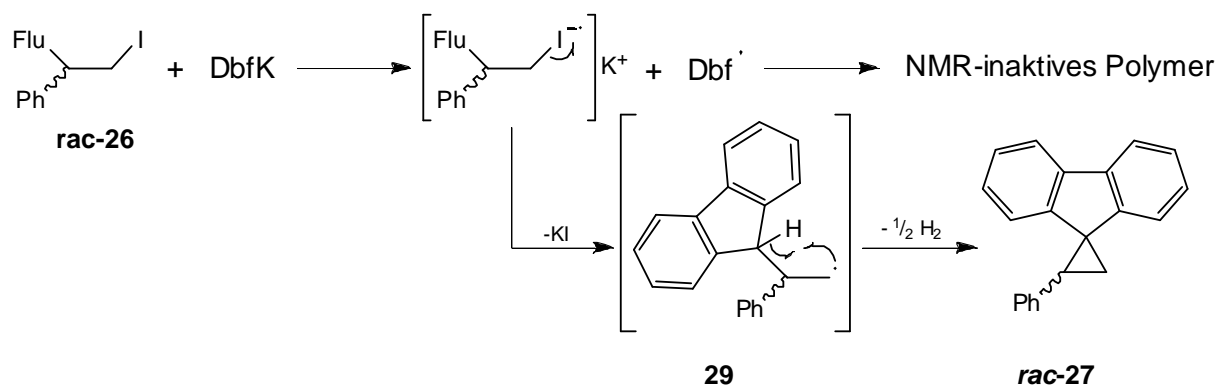
Bei der Umsetzung mit DbfK fiel auf, dass die Masse des durch Extraktion erhaltenen Rohprodukts, unter Berücksichtigung geringer Verluste bei der Aufarbeitung, einem 1:1-Gemisch des eingesetzten DbfH und des Produkts **27** entspricht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt jedoch ausschließlich die Signale der Spiroverbindung **27**, obwohl beide Verbindungen zu gleichen Teilen vorliegen müssten. Dies deutet darauf hin, dass das eingesetzte Dbf-Anion durch komplexe Redoxprozesse polymerisierte.

Der Grund hierfür könnte die Verwendung des Alkyljodids **rac-26** sein, da organische Iodide vergleichsweise leicht Radikalanionen bilden (Schema 26). Wird zunächst **rac-26** durch DbfK zum Radikalanion reduziert, kann dieses Radikal Kaliumiodid abspalten. Das zurückbleibende primäre Radikal **29** lagert sich wiederum unter Freisetzung von Wasserstoff zu **rac-27** um. Das gebildete Dbf-Radikal stabilisiert sich zunächst durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in das aromatische System und polymerisiert schließlich. Dieser Mechanismus klärt



### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

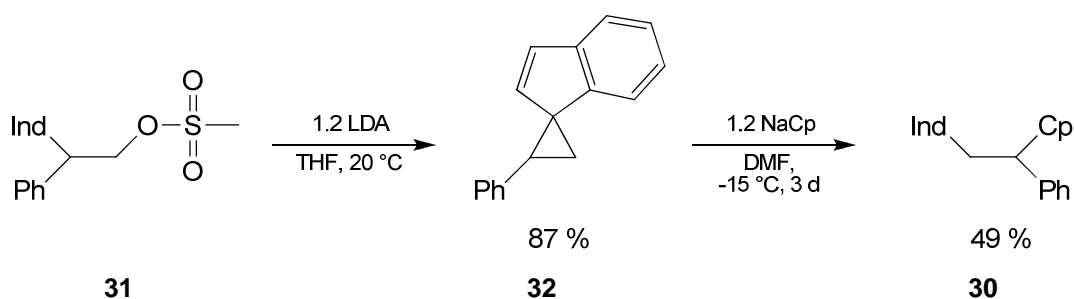
jedoch nicht die Frage, warum das Dbf-Radikal nicht, wie unter anderen Bedingungen beobachtet (siehe Abschnitt 3.1.2.1), einfach zu  $\text{Dbf}_2$  dimerisiert.



**Schema 26:** Möglicher Mechanismus zur Bildung von *rac-27*.

Die Bildung von Spirocyclopropanen durch direkte Umsetzungen von Fluorenyllithium mit bifunktionellen Alkylierungsreagenzien wie Dibrommethan<sup>[54]</sup> und Ethylensulfat<sup>[55]</sup>, ebenso wie durch intramolekulare Reaktion entsprechender 9-(Haloalkyl)fluorene<sup>[56]</sup> sind bekannte Reaktionen. Von Rieger wurde diese Eigenschaft gezielt zur Synthese des *ansa*-Indenyl-Liganden **30** eingesetzt (Schema 27).<sup>[50b]</sup> Der zu *rac-25* analoge Methansulfonsäureester **31** bildet bei Deprotonierung mit LDA Spiro-[(2-phenylcyclopropan)-1,1'-inden], **32**. Dieses kann durch Umsetzung mit NaCp in mäßigen Ausbeuten zu **30** geöffnet werden.

Ähnliche Reaktionen bei der Ringöffnung von Spirocyclopentadieniden mit Lithiumalkylen wurden auch von Kauffmann beschrieben.<sup>[57]</sup> Die Öffnung von *rac-27* mit DbfNa unter den von Rieger angewendeten Versuchsbedingungen<sup>[vii]</sup> gelang jedoch nicht.



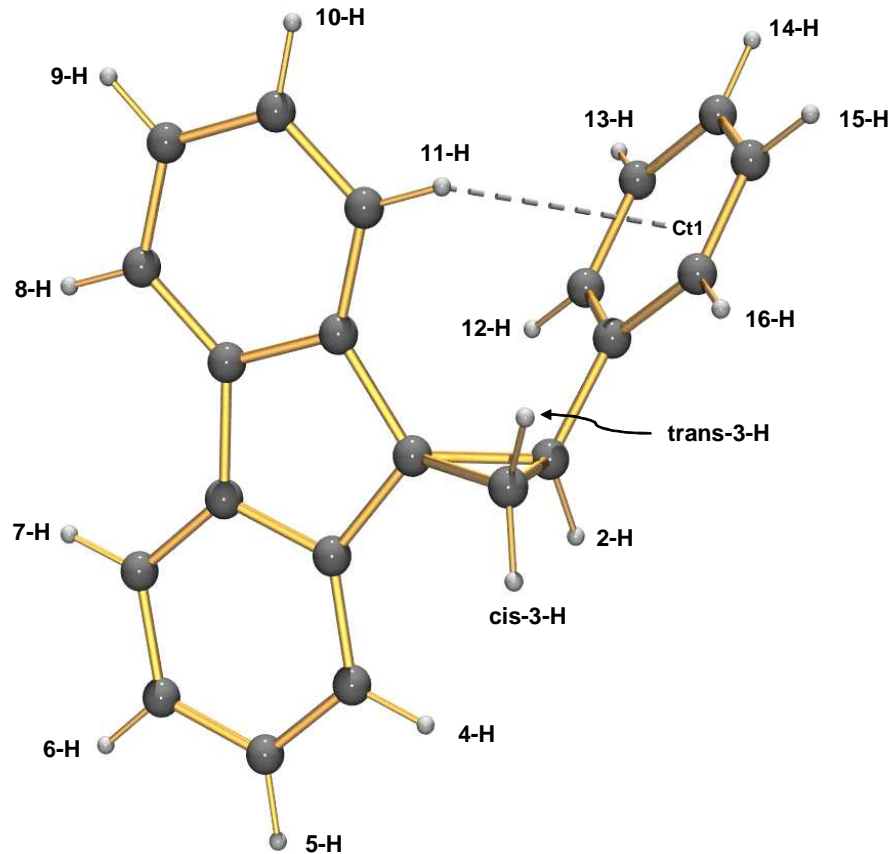
[vii] *rac-27* + DbfNa, DMF, -20°C, 10 d  $\rightarrow$  keine Reaktion.

**Schema 27: Synthese von 1-Cyclopentadienyl-1-phenyl-2-(1-indenyl)-ethan (30) ausgehend von 1-(1-Indenyl)(1-phenyl)2-methylsulfonat (31) nach Rieger.** <sup>[50b]</sup>

Wie bereits erwähnt ist 2-Phenylspirocyclopropan-1,9'-[9H]fluoren, **rac-27** seit geraumer Zeit literaturbekannt <sup>[53]</sup> und konnte anhand der von Dötz angegebenen spektroskopischen Daten identifiziert werden. Es wurde von Dötz jedoch keine genaue Zuordnung der sich gegenseitig stark überlagernden aromatischen Signale gegeben. Durch Kombination der Daten aus 1D-, *HH-COSY*- und *NOESY*-NMR-Experimenten mit der erhaltenen Kristallstruktur war jedoch eine detaillierte Auswertung möglich.

Das tertiäre Proton am Cyclopropylring tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 3.40 ppm in Resonanz (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz), die diastereotopen Methylenprotonen *cis*-3-H und *trans*-3-H ergeben ein gemeinsames Signal bei 2.24 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz). Weiterhin fällt ein deutlich zu hohem Feld hin verschobenes Signal eines aromatischen Protons bei 6.19 ppm auf, das anhand seiner Kopplungen im *HH-COSY*-NMR dem Fluorenylrest zugeordnet werden kann. Aus der Festkörperstruktur ist ersichtlich, dass ein Proton des Fluorenylrests auf das Zentrum des Phenylrings hin ausgerichtet ist (Abbildung 36). Die durch den Wasserstoffkern 11-H und den Ringmittelpunkt festgelegte Gerade schneidet die Ringebene nahezu im rechten Winkel (85.35°). Der Abstand des Protons vom Ring b beträgt 3.15 Å und liegt damit in der Größenordnung der Van-der-Waals-Radien der beteiligten Kerne. <sup>[viii]</sup> Die Nähe des Protons zum Ringstrom der Phenylgruppe führt offenbar zur beobachteten Verschiebung der Resonanz. Die Signale der übrigen drei Protonen, des zur Phenylgruppe *cis*-ständigen Rings, ergeben sich aus dem *HH-COSY*-NMR-Spektrum: 10-H: 6.95 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.0 Hz) – dupletiertes Triplet aufgrund von <sup>4</sup>J<sub>HH</sub>-Fernkopplung zu 8-H, 9-H: 7.28 (m<sub>c</sub>), 8-H: 7.83 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz).

[viii] Summe der Van-der-Waals-Radien für intermolekulare WW von C und H: 1.7 Å + 1.4 Å = 3.1 Å. Quelle: N. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, 1995.



**Abbildung 36:** Festkörperstruktur von 2-Phenylspiro[cyclopropan-1,9'-9H]fluoren], (27). Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $H11-Ct1$ : 3.1465 Å,  $(H11-Ct1)/(Ph\text{-Ring})$  85.352°.

Das Signal von 7-H wird analog zu 8-H bei 7.87 ppm detektiert ( $d$ ,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz). Ausgehend von diesem Signal können auch die Resonanzen des zum Phenylring in *trans*-Position stehenden Rings zugeordnet werden. Zwei duplettierte Triplets bei 7.42 (dt, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.1$  Hz) und 7.38 ppm (dt, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz) können 6-H und 5-H zugeordnet werden. Die Auflösung des *HH*-COSY-NMR ist jedoch nicht hinreichend um den Peaks eine eindeutige Reihenfolge zuzuweisen. Dass die Signale zu miteinander wechselwirkenden Peaks gehören, wird aber sowohl an den übereinstimmenden Kopplungskonstanten als auch an einem auftretenden Dacheffekt deutlich. Die Duppletierung der Triplets ist auf die  $^4J_{HH}$ -Fernkopplung von 5-H zu 7-H bzw. von 6-H zu 4-H zurückzuführen. Die Crosspeaks des folgenden 4-H-Kerns sind dagegen wieder deutlich abgesetzt und zeigen eine Resonanz im Bereich der überlagerten Signale bei 7.19 - 7.23 ppm an.

Es verbleiben drei nicht zugeordnete Protonen von insgesamt vier unter dem zentrierten Multipllett bei 7.28 ppm, sowie Signalintensität von zwei nicht zugeordneten Protonen unter dem Multipllett bei 7.19 - 7.23 ppm. Die fünf Protonen zeigen starke Kopplungen untereinander und können damit dem Phenylring

zugeordnet werden. Aufgrund der gegebenen, starren Geometrie am Cyclopropanring und den aus der Röntgenstruktur ableitbaren Abständen der Wasserstoffatome zueinander (Tabelle 8), schien es angebracht, die Verbindung mit einem NOESY-NMR-Experiment zu untersuchen.

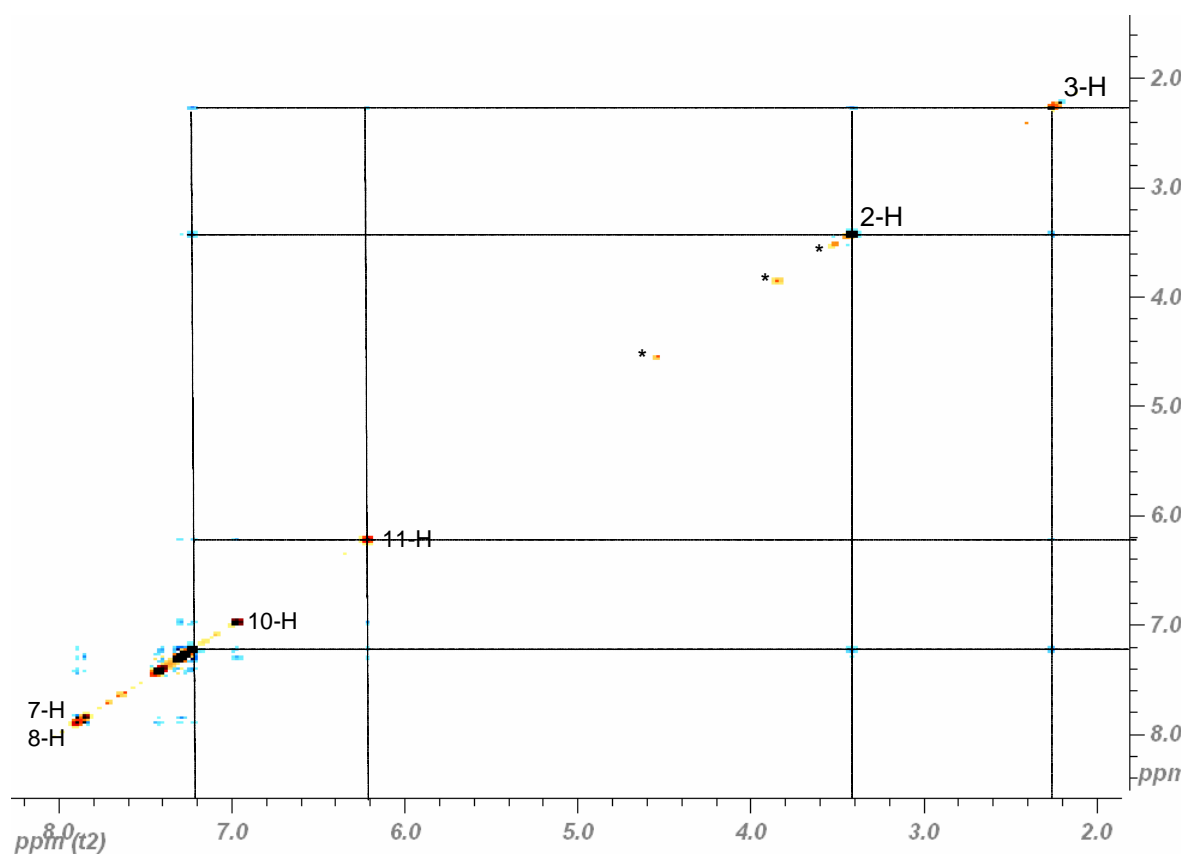


Abbildung 37: Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum von *rac*-27. Signale von Verunreinigungen sind mit (\*) gekennzeichnet.

Zwischen 11-H und *trans*-3-H tritt, aufgrund der räumlichen Nähe (2.661 Å) eine messbare Wechselwirkung auf, die *cis*-3- und 2-H-Kerne sind dagegen zu weit entfernt (4.0709 Å bzw. 4.1931 Å).

Weitere starke NOE-Wechselwirkungen treten zwischen den Protonen 2-H und 3-H Protonen mit einem oder mehreren Kernen um 7.23 ppm auf. In diesem Bereich werden sowohl das Atom 4-H als auch zwei Kerne des Phenylrings detektiert.

Wie Tabelle 8 zeigt, sind die Abstände zwischen dem Kern 4-H und den 2-H und 3-H-Protonen hinreichend kurz, um eine NOE-Wechselwirkung messbar werden zu lassen. Der Kern 12-H kann über eine Distanz von 2.8346 Å nur mit 2-H wechselwirken, 16-H hat mit einer Entfernung von nur 2.4768 Å zu *trans*-3-H die bei weitem größte Nähe zu einem der aliphatischen Kerne. Da, wie oben bereits erwähnt, die Signale von *cis*-3-H und *trans*-3-H nicht einzeln aufgelöst sind,

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

---

überlagern die *NOE*-Resonanzen von 16-H und *trans*-3-H diejenige von 4-H und *cis*-3-H. Die Entfernung von 16-H zu 2-H und *cis*-3-H von 3.3156 bzw. 3.5227 Å erlaubt ebenfalls den Nachweis einer *NOE*-Wechselwirkung. [ix, 58]

**Tabelle 8:** Abstände zwischen *NOE*-aktiven Kernen in Å. Potentiell starke Wechselwirkungen 2.50-2.85 Å grau hinterlegt, schwächere Wechselwirkungen 3.30-3.50 Å hellblau hinterlegt.

|      | 2-H    | <i>cis</i> -3-H | <i>trans</i> -3-H |
|------|--------|-----------------|-------------------|
| 4-H  | 2.5918 | 2.6094          | 4.0235            |
| 11-H | 4.1931 | 4.0709          | 2.661             |
| 12-H | 2.8346 | 4.7253          | 4.3996            |
| 16-H | 3.3156 | 3.5227          | 2.4768            |

Das *NOE*-Experiment erlaubt somit Schlussfolgerungen, die eine genauere Zuordnung der beobachteten Resonanzen gestatten: Es tritt ein *NOE* zwischen den aliphatischen Wasserstoffen und dem 11-H-Kern sowie zwischen den aliphatischen Wasserstoffen und der Signalgruppe bei 7.23 ppm auf. Diese Signalgruppe umfasst das 4-H-Proton und zwei weitere Kerne. Sowohl die Protonen 4-H, 12-H und 16-H sind in hinreichender räumlicher Nähe zu den Kernen 2-H und *cis/trans*-3-H, um eine *NOE*-Wechselwirkung zuzulassen.

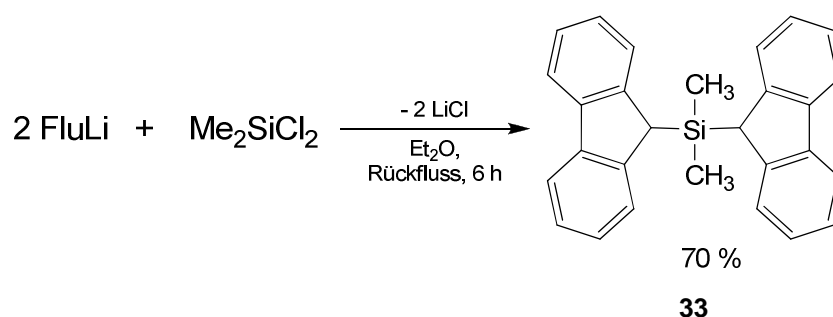
Da außer zu der Signalgruppe bei 7.23 ppm keine weiteren *NOE*-Resonanzen zwischen Aromaten- und Alkylbereich detektiert werden, umfasst diese Signalgruppe die Kerne 4-H, 12-H und 16-H, die drei übrigen nicht zugeordneten Intensitäten bei 7.28 ppm können somit den *meta*- und *para*-Wasserstoffatomen des Phenylrings 13-H, 14-H und 15-H zugewiesen werden.

[ix] *NOE*-Wechselwirkung sind nachweisbar bis auf ca. 4 Å. Abhängigkeit vom Abstand:  $\sim r^{-6}$ .

3.2.3 Dimethylsilylverbrückte *ansa*-Dbf-Liganden

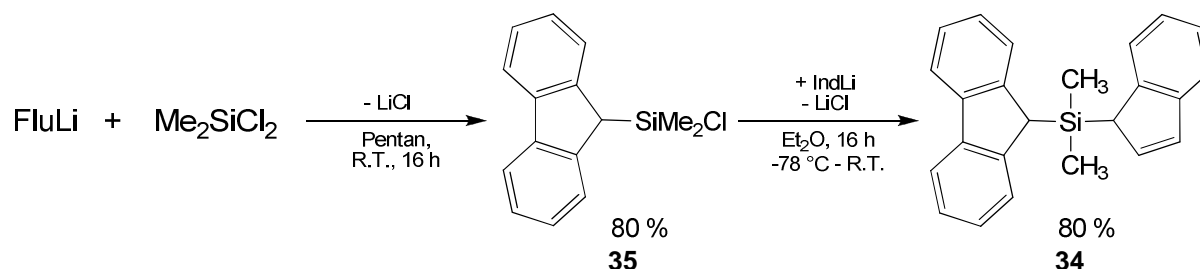
Symmetrische silanverbrückte *ansa*-Liganden können direkt durch Umsetzung von Lithiumalkylen mit entsprechenden Dichlorsilanen erhalten werden. So führt nach Chien et al. <sup>[59]</sup> die Reaktion von Fluorenyllithium mit Dichlorodimethylsilan in einer Ausbeute von 70 % zu Difluorenyldimethylsilan (**33**) (Schema 28).

Durch Verwendung des Fluorenisomers Benzo[*e*]inden wurde von Brintzinger et al. auch Bisbenzo[*e*]indenyl dimethylsilan erhalten, jedoch in deutlich geringerer Ausbeute. <sup>[60]</sup>



Schema 28: Synthese von Difluorenyldimethylsilan nach Chien et al. <sup>[59]</sup>

Unsymmetrisch substituierte *ansa*-Fluorenylsilane sind über eine zweistufige Synthese in analoger Weise zugänglich. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von *ansa*-9-Fluorenyl-1-indenyldimethylsilan (**34**) aus 9-Fluorenyldimethylchlorosilan (**35**, Schema 29). <sup>[59, 61]</sup> Über diese Synthesemethode konnten unter Verwendung verschiedener kommerziell erhältlicher Dichlorsilane ( $\text{Ph}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{PhMeSiCl}_2$ , 1-(Hex-5-enyl) $\text{MeSiCl}_2$ ) und Cp-Derivate eine Reihe von *ansa*-Silanliganden erhalten werden. <sup>[59, 61, 62]</sup>

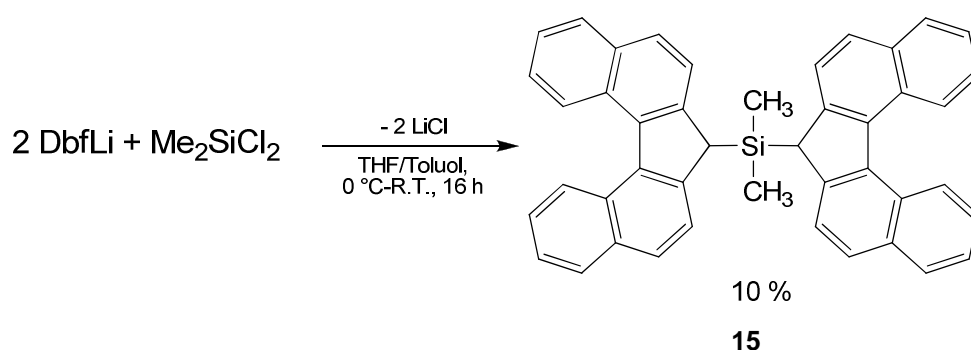


Schema 29: Synthese von *ansa*-9-Fluorenyl-1-indenyldimethylsilan (**34**) nach Alt und Milius et al. <sup>[61]</sup>

Ausgehend von den oben genannten Arbeiten sollte dimethylsilanverbrücktes Bis-dibenzofluoren ( $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$ , **15**) und (Dibenzofluorenyl)(Fluorenyl)dimethylsilan ( $(\text{Dbf})(\text{Flu})\text{SiMe}_2$ , **14**) synthetisiert werden.

#### 3.2.3.1 Synthese von 9,9'-Bis(dibenzo[c,g]fluorenyl)dimethylsilan, $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$

Bereits in meiner Diplomarbeit gelang es  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  (**15**) zu synthetisieren.<sup>[19]</sup> Im Zuge der folgenden Arbeiten konnten jedoch weitere spektroskopische Daten, sowie eine Festkörperstruktur erhalten werden, die hier diskutiert werden sollen. Die Reaktion von  $\text{DbfLi}$  mit einem halben Äquivalent Dichlorodimethylsilan lieferte, nach Reinigung mittels Säulenchromatographie gefolgt von Kristallisation, **15** in Form farbloser Kristalle (Schema 30).

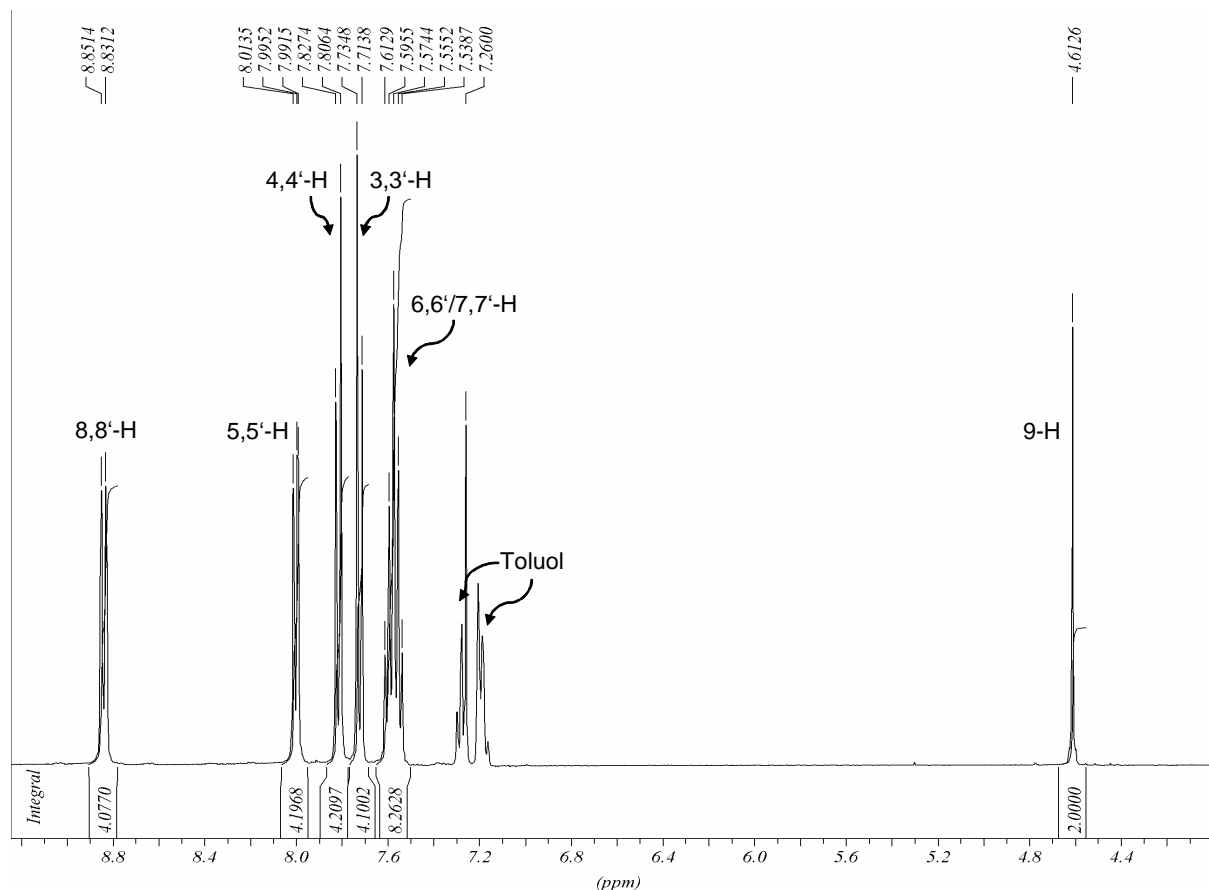


Schema 30: Synthese von  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$ .

Die sechs H-Atome der Methylgruppen am Siliciumatom zeigen im  $^1\text{H}$ -Spektrum eine chemische Verschiebung von  $-0.52 \text{ ppm}$  ( $400 \text{ MHz}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) und liegen damit im gleichen Bereich wie in Difluorenyldimethylsilan (**33**,  $-0.58 \text{ ppm}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ).<sup>[59]</sup> Die verbleibenden Protonen der Fünfringe treten bei  $4.62 \text{ ppm}$  in Resonanz und sind somit gegenüber den analogen Signalen in **33** ( $4.20 \text{ ppm}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ) zu tiefem Feld verschoben (Abbildung 38). Die 8,8'-Protonen werden bei  $8.84 \text{ ppm}$  detektiert und erlauben die Zuordnung der Wasserstoffkerne 7,7'-H und 6,6'-H zu Signalgruppen bei  $7.57 \text{ ppm}$  ( $m_c$ , überlagernd), sowie 5,5'-H bei  $8.00 \text{ ppm}$  ( $d$ ,  $4 \text{ H}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ ) via  $HH\text{-COSY-NMR}$ . Weiterhin zeigen  $HH\text{-COSY-}$  und  $NOESY\text{-NMR}$  einen schwachen Crosspeak zwischen dem 9-H bei  $4.62 \text{ ppm}$  und der Signalgruppe bei  $7.72 \text{ ppm}$  ( $d$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0 \text{ Hz}$ ). Die  $HH\text{-COSY-Resonanz}$  kann als Fernkopplung des 9-H zu den

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

nächstliegenden 3- und 3'-Protonen, der beobachtete Nuclear-Overhauser-Effekt als *through space*-Wechselwirkung zu eben diesen Wasserstoffkernen gedeutet werden. Dies erlaubt die Zuordnung der Signale bei 7.72 ppm und 7.82 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz) zu den 3,3'-bzw. 4,4'-Protonen.



**Abbildung 38:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  (**15**) in  $\text{CDCl}_3$ . Toluol stammt als Kristalllösungsmittel aus den vermessenen Einkristallen.

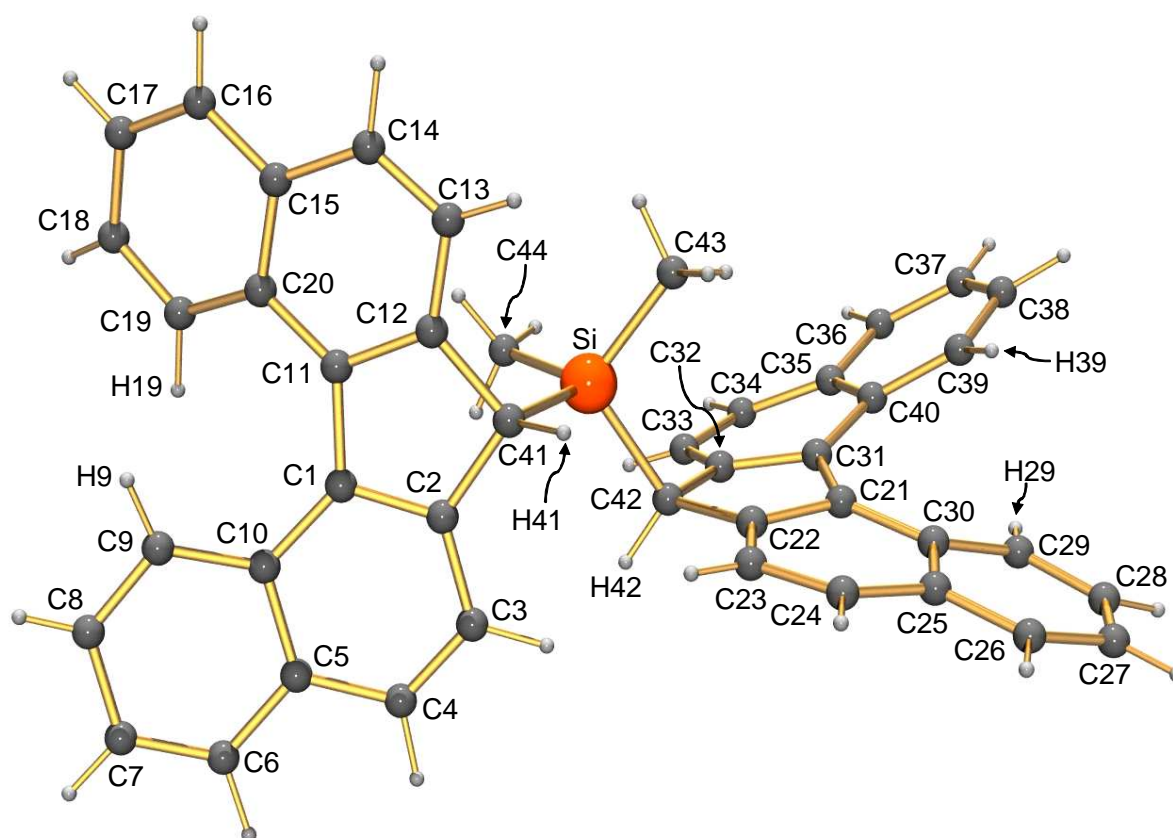
Durch die vollständige Zuordnung der Wasserstoffkerne können via *HMQC*-NMR auch die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen identifiziert werden. Die beiden Methylgruppen werden bei -5.6 ppm detektiert, die C-H-Gruppe im Fünfring bei 43.6 ppm. Die Kohlenstoffkerne in 8,8'-Position treten bei 126.5 ppm in Resonanz, im gleichen Bereich wie die übrigen aromatischen CH-Gruppen. Im Gegensatz zu den in 8,8'-Position gebundenen Protonen, werden die Kohlenstoffkerne somit nicht messbar vom Ringstrom des jeweils gegenüber liegenden Naphthylarms beeinflusst.

Durch Übersichten einer Lösung der Verbindung in Toluol mit Hexan konnte **15** in Form farbloser Einkristalle isoliert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 39). **15** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die



### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Elementarzelle enthält zwei enantiomere Moleküle des Liganden in der *meso*-Form – die beiden Dbf-Reste haben entgegengesetzte Konfiguration –, sowie zwei Moleküle Toluol. Anders als in den vorangegangenen NMR-Experimenten sind die beiden Dbf-Gruppen im Festkörper aufgrund von Packungseffekten nicht äquivalent, was besonders an der unterschiedlichen Verdrillung der Dbf-Reste von  $24.707(61)^\circ$  bzw.  $29.231(59)^\circ$  deutlich wird (vgl. DbfH:  $23.957(2)^\circ$ ; s. siehe Abschnitt 3.1.2). Aus diesem Grund werden auch für die Abstände der Protonen in 8- und 8'-Position verschiedene Werte gemessen (H9/H19, H29/H39 in Abbildung 39). Die Distanzen betragen  $2.2070(8) \text{ \AA}$  und  $2.3451(7) \text{ \AA}$ , unterscheiden sich somit um fast 14 pm voneinander, und sind um 9 bzw. 23 pm größer als der entsprechende Wert in DbfH ( $2.1103 \text{ \AA}$ )



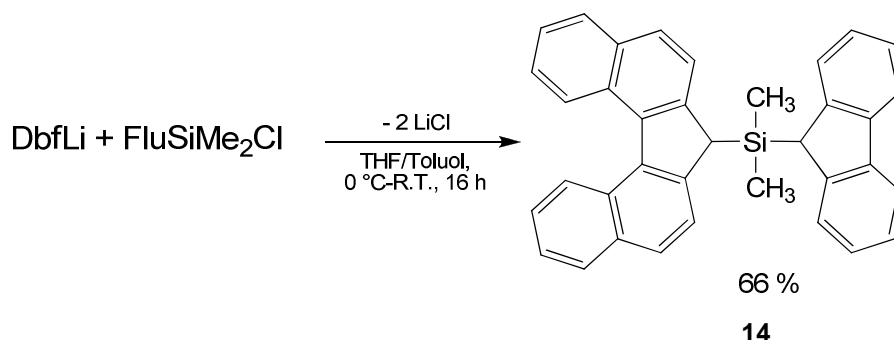
**Abbildung 39:** Festkörperstruktur von  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$ , 15. Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Charakteristische Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: (H9-H19)  $2.2070(8)$ , (H29-H39)  $2.3451(7)$ , (Si1-C41)  $1.9119(5)$ , (Si1-C42)  $1.9179(6)$ , (Si1-C43)  $1.8565(5)$ , (Si1-C44)  $1.8534(6)$ , (C10-C1-C11-C20)  $24.707(61)$ , (C30-C21-C31-C40)  $29.231(59)$ , (H41-C41-C42-H42)  $108.721(35)$ . Ein im Kristall enthaltenes Toluolmolekül ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Die Winkel am tetraedrisch koordinierten Siliziumkern, zwischen den beiden Dbf-Einheiten (C41-Si-C42) bzw. zwischen den Methylgruppen (C43-Si-C44), sind gegenüber dem idealen Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ) mit  $110.018(19)^\circ$  bzw.

112.865(23)° geringfügig aufgeweitet. Weiterhin fällt auf, dass die Bindungen zwischen dem Siliziumkern und den Dbf-Kohlenstoffatomen (Si1-C41: 1.9119(5) Å, Si1-C42: 1.9179(6) Å) deutlich länger sind, als die entsprechenden Bindungen zu den Methylgruppen (Si1-C43: 1.8565(5) Å, Si1-C44: 1.8534(6) Å). Derart signifikant unterschiedliche Bindungslängen werden auch in der Festkörperstruktur von  $\text{Flu}_2\text{SiMe}_2$  gefunden (Si-C(Flu): 1.91-1.92 Å, Si-C(Me): 1.85-1.86 Å).<sup>[63]</sup> Zur Vermeidung sterischer Spannung sind die beiden Dbf-Gruppen gegeneinander verdrillt. Durch die Fünfringe (C1-C2-C41-C12-C11) und (C21-C22-C42-C32-C31) gelegte Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 79.302(12)°, der Diederwinkel zwischen den C-H-Bindungen der Fünfringe (H41-C41-C42-H42) beträgt 108.721(35)°.

#### 3.2.3.2 Synthese von (9-Dibenzo[c,g]fluorenyl)(9-fluorenyl)dimethylsilan, (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub>

Die Darstellung des symmetrischen **15** gelang, wie oben beschrieben, nur in unbefriedigender Ausbeute. Das unsymmetrische Dbf-Derivat (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub> (**14**) ist dagegen wesentlich besser zugänglich. Nach Umsetzung von DbfLi mit  $\text{FluSiMe}_2\text{Cl}$ <sup>[59, 61]</sup> kann **14** aus einer Lösung des Rohprodukts in Toluol durch Diffusion von Pentan in 66-%iger Ausbeute, in Form blass gelber Kristalle gewonnen werden (Schema 31).

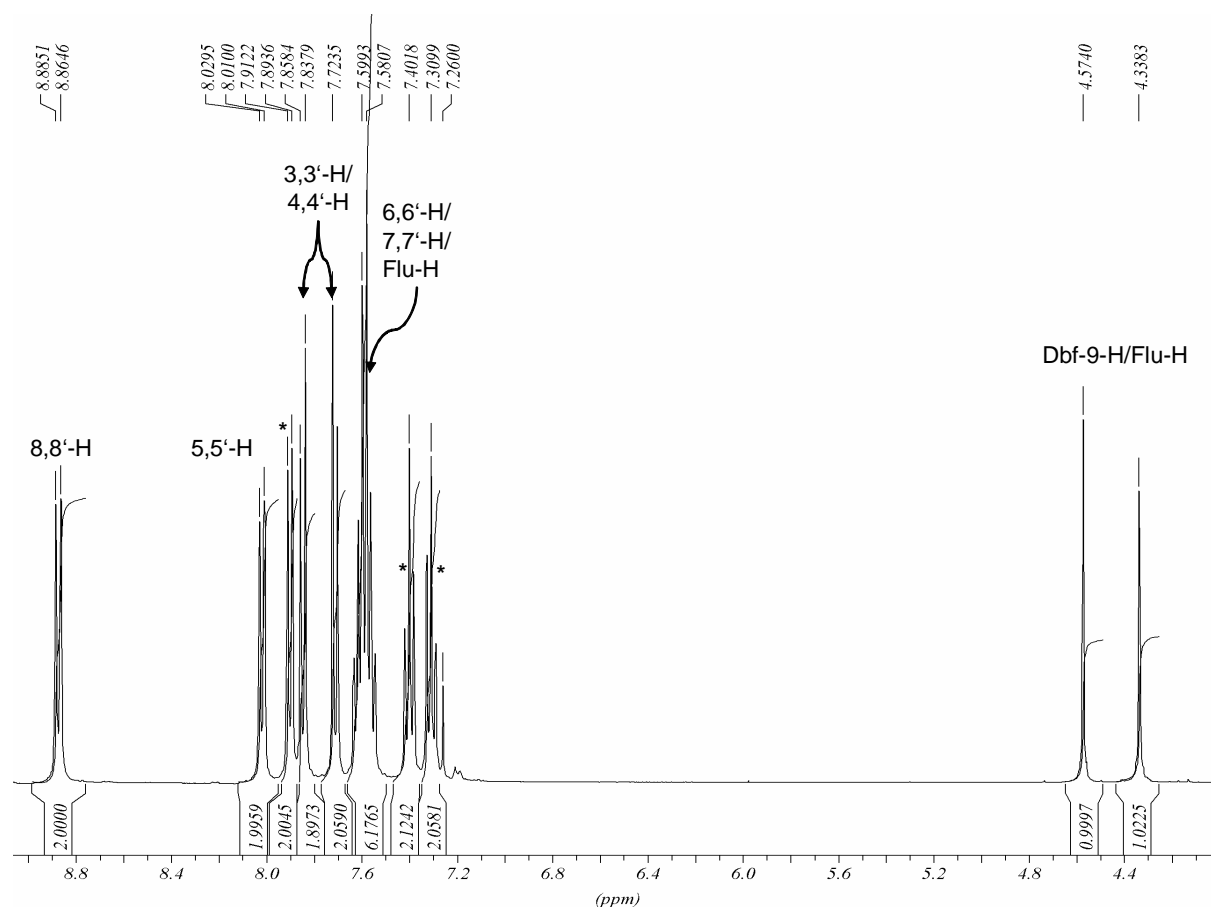


Schema 31: Synthese von **14**.

Die Kernresonanzspektren der Verbindung zeigen typische Signale für die Methylgruppen der SiMe<sub>2</sub>-Einheit bei -0.50 ppm im <sup>1</sup>H-NMR- und -5.98 ppm im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. Die CH-Gruppen der Fünfringe zeigen Resonanzen bei 4.34 bzw.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

4.57 ppm. Via *HMQC*-NMR können die korrespondierenden  $^{13}\text{C}$ -Peaks bei 41.1 ppm bzw. 43.3 ppm identifiziert werden. Eine genaue Zuordnung welche Signalgruppe zum Dbf- und welche zum Flu-Rest gehört war aufgrund der spektroskopischen Daten nicht möglich. Die entsprechenden Daten für  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  (4.62 und 43.7 ppm) bzw.  $\text{Flu}_2\text{SiMe}_2$  (4.20 ppm, <sup>[59]</sup> keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten angegeben) sprechen jedoch dafür, dass die stärker entschirmte Signalgruppe dem Dbf-Rest zuzuordnen ist.



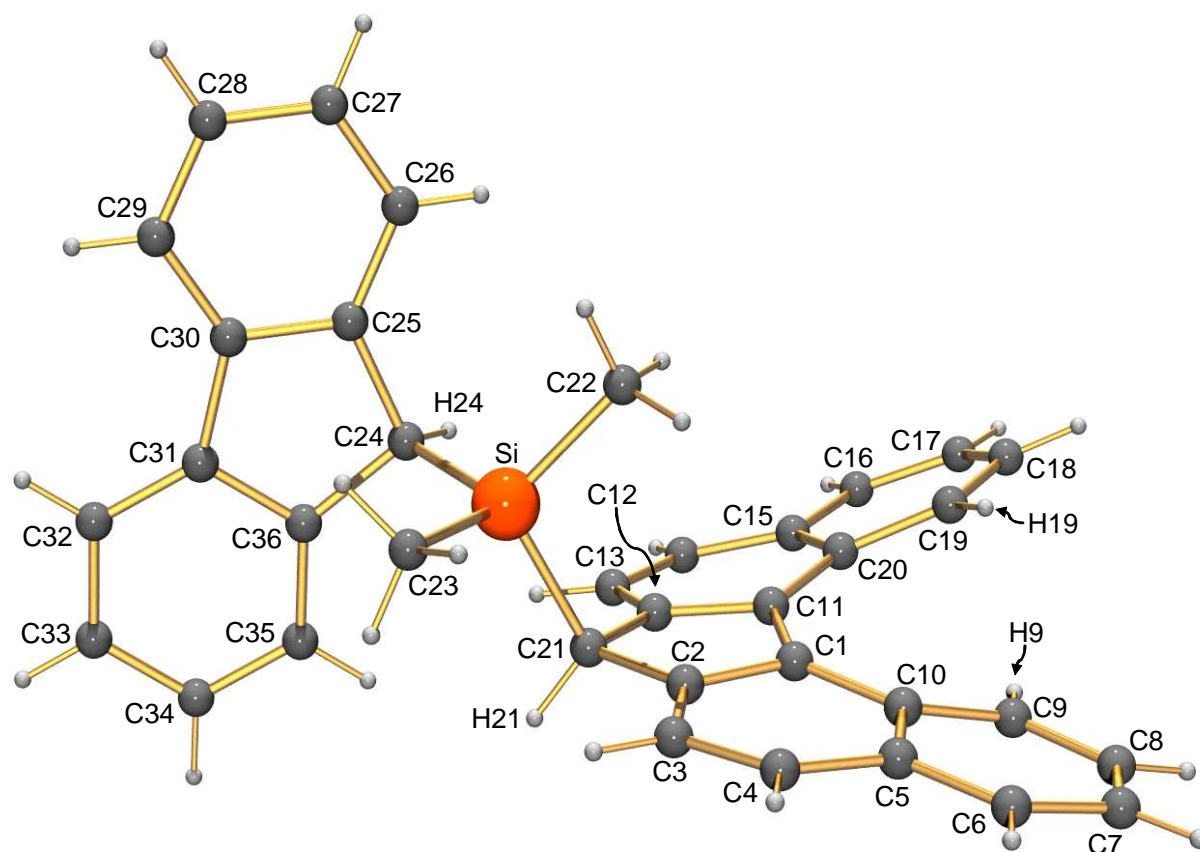
**Abbildung 40:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 14 in  $\text{CDCl}_3$ . Mit (\*) sind nicht näher zugeordnete Signale des Fluorenylrests gekennzeichnet.

Im Aromatenbereich überlagern die Signale des Dbf- und des Flu-Rests einander stark. Im *HH*-COSY-NMR können die Dubletts der 3,3'/4,4' Protonen bei 7.85 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,) und 7.71 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz) identifiziert werden, da diese Kerne keine weiteren Kopplungen eingehen. Ausgehend von den Resonanzen der 8,8'-Protonen bei 8.87 ppm können auch die übrigen Signale des Dbf identifiziert werden. Dem Kopplungsmuster folgend, findet man die Signale der 6,6'- und 7,7'-Protonen sowie zweier Protonen des Fluorenylrests unter einem zentrierten Multipllett bei 7.59 ppm, ein weiterer Crosspeak führt zu den 5,5'-Protonen bei 8.02 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz). Die Fluorenylprotonen wiederum bilden ausgehend von besagtem

Multipllett vier Signalgruppen bei 7.59 ppm ( $m_c$ ), 7.31 (t,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz), 7.40 ppm (t,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz) und 7.90 ppm (d,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz). Die Triplets stellen hierbei die „internen“ C-H-Gruppen dar, die verbleibenden Signale die „terminalen“ Protonen, eine nähere Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR zeigen die quartären Kerne sechs Signale zwischen 129.2 und 145.0, die aromatischen C-H-Gruppen liefern weitere zehn Peaks zwischen 120.4 und 128.8 ppm und sind somit alle einzeln aufgelöst, eine genauere Zuordnung wurde jedoch nicht vorgenommen.

Die durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von **14** in Toluol wurden Einkristalle erhalten die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Das Silan kristallisiert in Form blass gelber Prismen in der Raumgruppe  $Pbca$ . Der Torsionswinkel des Binaphthylsystems im Dbf-Rest ist mit  $18.704(1)^\circ$  deutlich kleiner als in DbfH ( $23.957(2)^\circ$ ) und  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  ( $24.707(61)^\circ$  und  $29.231(59)^\circ$ ), ebenso wie der Abstand der 8,8'-Protonen  $2.0587 \text{ \AA}$  (vgl. DbfH:  $2.1103 \text{ \AA}$ ). Auch hier sind wie bei  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  die Tetraederwinkel am Silizium aufgeweitet. C21-Si1-C24:  $111.50(6)^\circ$ ; C22-Si1-C23:  $111.00(7)^\circ$ .

Die Bindungslängen zwischen dem Siliziumatom und den Methylgruppen sind wieder gegenüber den anderen beiden Si-C-Bindungen verkürzt: Si-C21:  $1.9180(14) \text{ \AA}$ , Si-C24:  $1.9026(14) \text{ \AA}$ , Si-C22:  $1.8619(15) \text{ \AA}$ , Si-C23:  $1.8640(15) \text{ \AA}$ . Dbf- und Flu-Rest stehen nahezu senkrecht zueinander, der Winkel zwischen den Ebenen der Fünfringe beträgt  $89.654^\circ$ , der Diederwinkel zwischen den C-H-Gruppen der Fünfringe (H21-C21-C24-H24) ist mit  $104.712(1)^\circ$  kleiner als in  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$ .



**Abbildung 41:** Festkörperstruktur von (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub>, **14**. Charakteristische Abstände [Å] und Winkel [°]: H9-H19 2.0587, Si-C21 1.9189(14), Si-C24 1.9026(14), Si-C22 1.8619(15), Si-C23 1.8640(15), C10-C1-C11-C20 18.704(1), H21-C21-C24-H24 104.712(1).

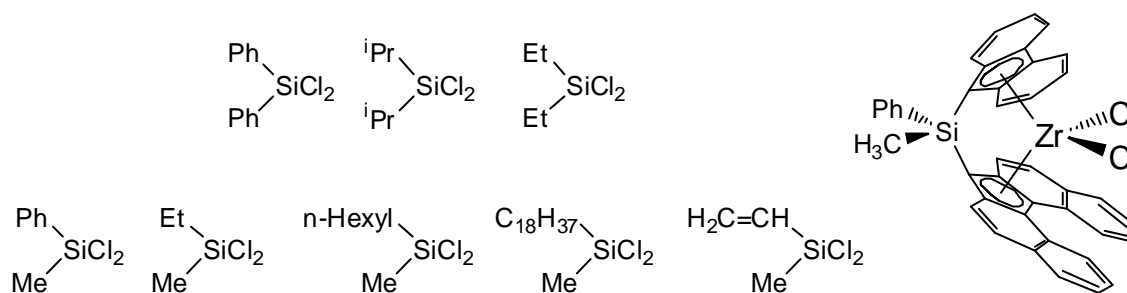
Versuche, Metallocenkomplexe von **14** mit Zirkoniumtetrachlorid zu erhalten waren bislang nicht erfolgreich. Ein Grund hierfür könnte das hohe Oxidationspotential von Zr(IV)-Spezies sein. So scheiterte die Synthese Ti(IV)-Dbf-Komplexen zunächst an eben diesem Problem. Näheres hierzu in Abschnitt 4.4.3. In Kooperation mit Prof. Dr. Rainer Anwander<sup>[x]</sup> sollen daher stattdessen *ansa*-Komplexe von **14** mit Lanthaniden<sup>[12a]</sup> dargestellt werden, erste Ergebnisse hierzu stehen jedoch noch aus.

Sobald eine präparativer Zugang zu **14-ansa**-Metallocenen ausgearbeitet ist, eröffnet jedoch die im Liganden vorhandene Grundstruktur (Dbf)(Flu)Si(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>) weitere Modifikationsmöglichkeiten.

[x] Prof. Dr. Rainer Anwander, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Neben Dimethyldichlorsilan ist eine Reihe von Dichlorsilanen kommerziell erhältlich (Abbildung 42).<sup>[xi]</sup> Die Verwendung symmetrisch dialkylierter Dichlorsilane (Abbildung 42, oben) erlaubt die elektronischen Eigenschaften und die Löslichkeit des Liganden zu modifizieren. Gleiches gilt für unsymmetrisch substituierte Dialkyldichlorsilane, jedoch sind diese auch prochiral. Durch Aufbau des Ligandgerüsts (Dbf)(Flu)Si(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>) würde somit ein weiteres Stereozentrum am Siliziumbrückenatom geschaffen, das auch die Konfiguration des Dbf-Binaphthylsystems beeinflussen könnte.



**Abbildung 42:** Kommerziell erhältliche symmetrische (oben) und unsymmetrische, prochirale (unten) Dichlorsilane. Beispiel für *ansa*-Metallocene mit asymmetrischer SiR<sub>2</sub>-Brücke (rechts) ((Dbf)(Flu)Si(Ph)(Me))ZrCl<sub>2</sub>.

[xi] Sigma-Aldrich Chemikalienkatalog 2009-2010.

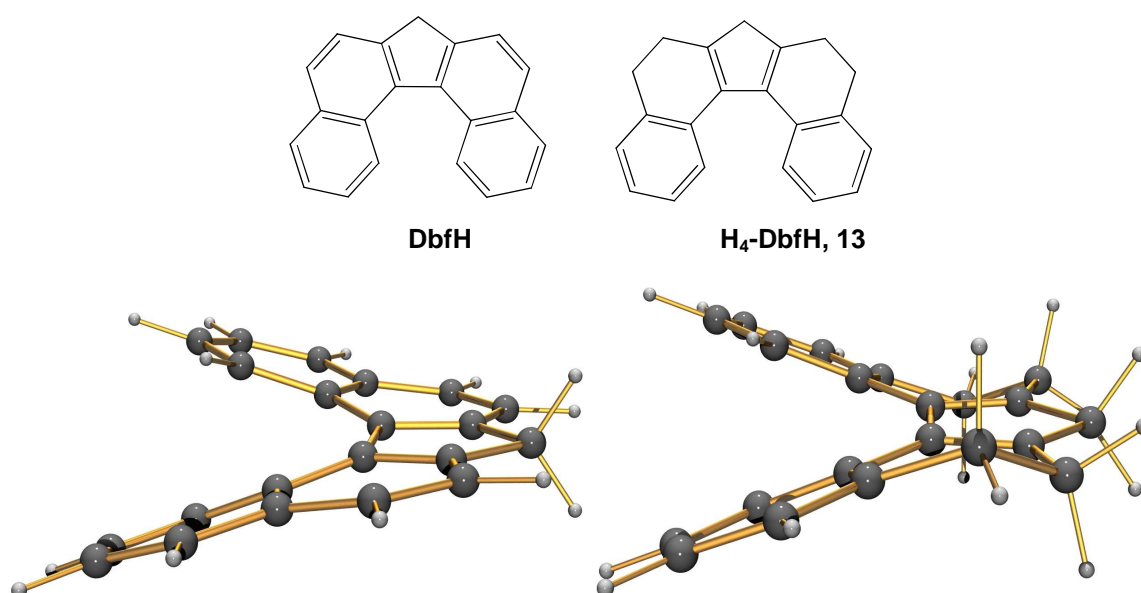
## 3.3 Beiträge zur Synthese von Dbf-Derivaten

### 3.3.1 Motivation und Kenntnisstand

#### 3.3.1.1 Partiiell hydrierte Dbf-Derivate

Ein ungelöstes Problem in der Chemie des Dbf ist die geringe Racemisierungsbarriere von nur ca.  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 18.8$  kJ/mol für das Dbf<sup>-1</sup>.<sup>[19, 20]</sup> Dies hat zur Folge, dass das Molekül zwar intrinsisch chiral, aber bei Raumtemperatur nicht konfigurationsstabil ist und nicht enantiomerenrein isoliert werden kann. Somit stellte die Synthese von Dbf-Derivaten mit höherer Racemisierungsbarriere einen besonderen Schwerpunkt in meiner Forschungstätigkeit dar.

Eine einfache Möglichkeit die freie Racemisierungsenthalpie  $\Delta G^{\ddagger}_{298}$  zu erhöhen besteht in partieller Hydrierung des Ligandgerüsts in 3,4- und 3'4'-Position, was zum Abbau sterischer Spannung unter Beibehaltung der chiralen Grundstruktur führt. In DbfH wird das Kohlenstoffgerüst des eigentlich planaren, konjugierten, aromatischen Systems helikal verzerrt (Abbildung 43, links). In dem hydrierten Derivat 3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[c,g]fluoren (H<sub>4</sub>-DbfH, **13**, Abbildung 43, rechts) ist dagegen eine Rotation der Methylengruppen um die neu gebildeten Einfachbindungen möglich. Wie eine einfache AM1-Berechnung zeigt, nimmt H<sub>4</sub>-DbfH eine Konformation mit gestaffelten CH<sub>2</sub>-Gruppen an. Dies führt zum einen zum Abbau von Gerüstspannung, da keine internen, aromatischen Ringe deformiert werden müssen. Zum Anderen vergrößert sich der Abstand der 8,8'-Protonen, wodurch ebenfalls die sterische Spannung reduziert wird. In Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen liefern quantenchemische Rechnungen für H<sub>4</sub>-Dbf<sup>-1</sup> eine gegenüber Dbf<sup>-1</sup> deutlich erhöhte Racemisierungsbarriere von  $\Delta G^{\ddagger}_{298} = 32.5$  kJ/mol.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 43:** oben: Strukturformeln von 9H-Dibenzo[*c,g*]fluoren (DbfH) und 9H-3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluoren, H<sub>4</sub>-DbfH, 13. unten: Berechnete Molekülstrukturen von DbfH und H<sub>4</sub>-DbfH (AM1).

Ein weiterer wesentlicher Unterschied der beiden Liganden ist, dass H<sub>4</sub>-DbfH kein vollständig konjugiertes  $\pi$ -System mehr besitzt, sondern als Tetraalkylcyclopentadienylligand betrachtet werden kann. Dies sollte sich positiv auf Komplexstabilität und Koordinationseigenschaften auswirken, da Dbf einige auf das aromatische System zurückzuführende Nachteile aufweist, wie etwa leichte Oxidierbarkeit des Anions (siehe Abschnitt 3.1.2.1), Haptizitätsshift in Übergangsmetallkomplexen (siehe Abschnitte 4.3.2 und 4.4.3) und schlechte Löslichkeit (siehe Abschnitt 4.1.2).

Die Synthese von H<sub>4</sub>-DbfH wurde im Prinzip bereits durchgeführt, durch Reduktion von Dbf-Metallocenen zu den korrespondierenden H<sub>4</sub>-Dbf-Komplexen mit Pd/C und H<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 4.2.1). Diese Herangehensweise ist jedoch sehr ineffizient, da ausgehend von der achtstufigen Ligandsynthese, gefolgt von Deprotonierung, Komplex Synthese, Reduktion und schließlich Isolierung von H<sub>4</sub>-DbfH durch saure Hydrolyse des H<sub>4</sub>-Dbf-Metallkomplexes insgesamt 12 Reaktionsschritte nötig wären.

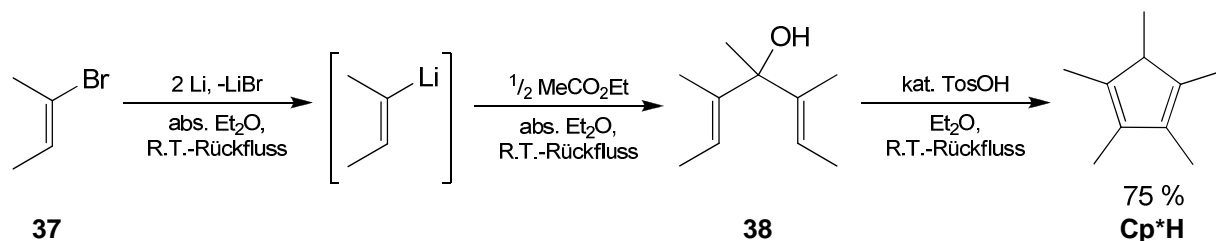
Im Zuge weiterer Forschungen sollte daher ein direkter Syntheseweg ausgearbeitet werden. In der Literatur sind zwei sehr geradlinige, etablierte Syntheserouten für Cp-Derivate beschrieben, die hierbei als Grundlage dienen.

Die Synthese von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (Cp\*H) nach Bercaw<sup>[65]</sup> geht von *cis*-2-Brom-2-buten aus (**37**). Dieses wird zunächst in die korrespondierende Vinylolithiumverbindung überführt und durch Reaktion mit einem halben Äquivalent



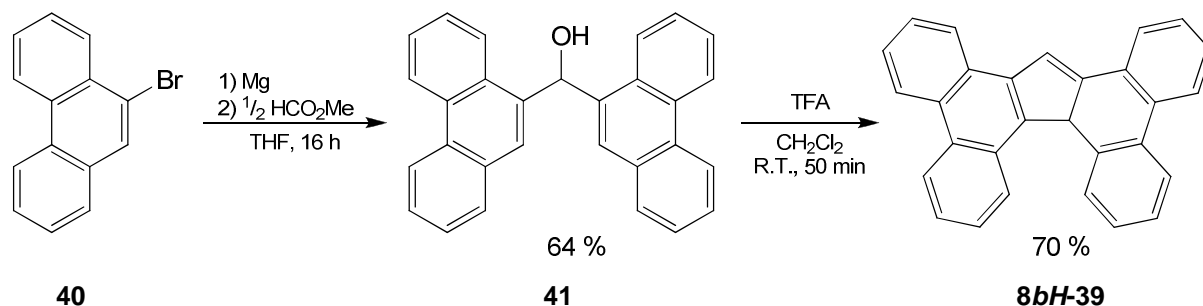
### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Essigsäureethylester der Allylalkohol **38** erhalten. Der Alkohol **38** cyclisiert in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure unter Wasserabspaltung zu Cp\*H. Die Synthese liefert Cp\*H in einer Gesamtausbeute von 75 % bezogen auf **37**. Werden sterisch anspruchsvollere Carbonsäureester eingesetzt, sinkt die Ausbeute jedoch erheblich. So kann bei Verwendung von Ethylbenzoat das entsprechende Phenyltetramethylcyclopentadien nur noch in 29 %iger Ausbeute isoliert werden. <sup>[65]</sup>



**Schema 32:** Synthese von Cp\*H nach Bercaw. <sup>[65]</sup> 75 % Gesamtausbeute bezogen auf **37** (Cp\*H: 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien).

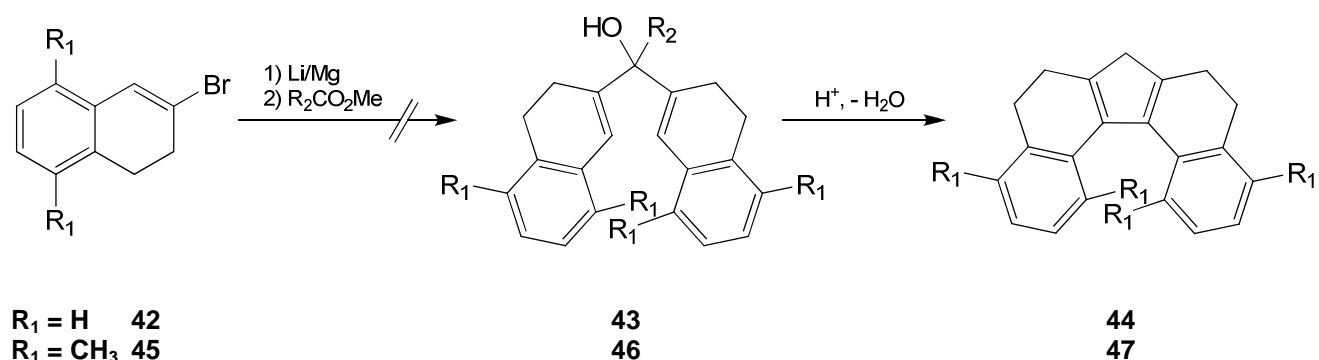
Eine mechanistisch ähnlich Synthese ist die Darstellung des zu DbfH strukturverwandten Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren nach Hay <sup>[66]</sup> und Beckhaus <sup>[33b]</sup> (TbfH, **39**, Schema 33).



**Schema 33:** Synthese von Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (TbfH) nach Beckhaus. <sup>[33b]</sup> Aus mechanistischen Gründen entsteht zunächst das abgebildete *8bH*-Tautomer.

Zunächst wird aus 9-Bromphenanthren (**40**) über eine Grignardreaktion und Umsetzung mit Ameisensäuremethylester Bisphenanthrenylmethanol (**41**) generiert. Da sich die 9,10-Doppelbindung in Phenanthren ebenfalls partiell wie ein Olefin verhält, <sup>[21]</sup> kann der Alkohol analog der Synthese von Cp\*H mit TFA sauer katalysiert unter Dehydratisierung cyclisiert werden. Die besagte strukturelle Verwandtschaft von TbfH und DbfH verleiht dieser Synthese besonderes Gewicht, da TbfH wie DbfH eine helikale Konformation annimmt und axial chiral ist. Somit muss bei der Bildung von **39** ebenfalls sterische Spannung aufgebaut werden.

Den beiden oben dargestellten Synthesevorschriften folgend wurde die Darstellung von H<sub>4</sub>-DbfH ausgehend von 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin (**42**) in Betracht gezogen. Durch Halogen-Metall-Austausch an **42** oder einem alkylierten Derivat dieser Verbindung (z.B. **45**), sollten die entsprechenden Bisdihydronaphthalinylalkohole **43** bzw. **46** durch Umsetzung mit Carbonsäureestern zugänglich sein. Ausgehend von **43** und **46** könnten auf diesem Weg die Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorene **44** und **47** erhalten werden (Schema 34).



Schema 34: Mögliche Direktsynthese von 1H-3,3',4,4'-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenen (H<sub>4</sub>-DbfH,

Leider ist festzustellen, dass die oben dargestellte Synthese nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, da die Isolierung der Alkohole **43** und **46** nicht gelang.

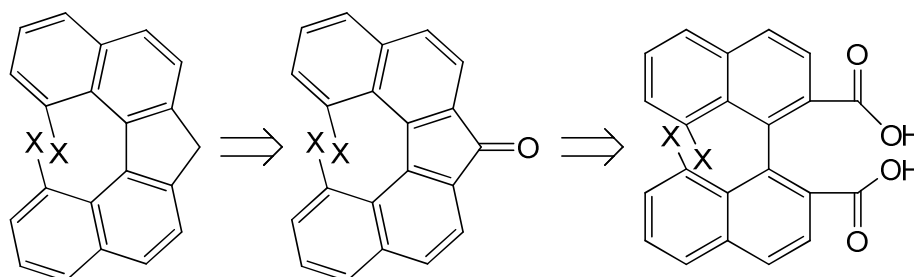
Die Synthese von Brom-3,4-dihydronaphthalin (**42**) ist literaturbekannt,<sup>[67, 68]</sup> die angegebenen spektroskopischen Daten waren jedoch unvollständig, bzw. Details zu Reaktionsführung und Aufarbeitung fehlen. Aus diesem Grund sollen die Ergebnisse der Eduktsynthesen in Abschnitt 3.3.2 zusammenhängend dargestellt werden, um ein späteres Wiederaufgreifen dieser Syntheseroute zu ermöglichen.

### 3.3.1.2 8,8'-Disubstituierte Dbf-Derivate

Wie quantenchemische Rechnungen gezeigt haben, erhöht bereits die Einführung von Fluoratomen in 8,8'-Position des Dbf-Gerüsts die sterische Hinderung hinreichend, um konfigurationsstabile Dbf-Derivate zu erhalten.<sup>[20]</sup> Eines unserer Hauptforschungsinteressen war daher die Synthese entsprechend funktionalisierter Verbindungen. Der Syntheseroute nach Martin<sup>[18]</sup> folgend (siehe auch Abschnitt 3.1),

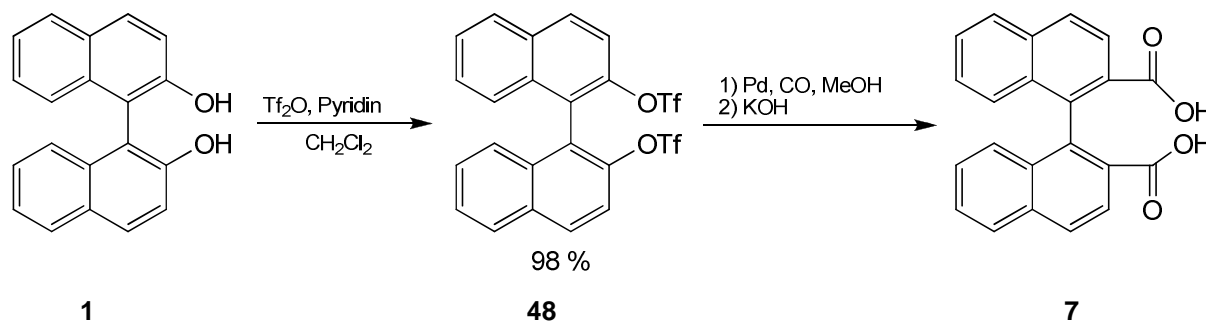
### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

sollten diese Dbf-Derivate über die korrespondierenden 8,8'-disubstituierten 1,1'-Binaphthalindicarbonsäuren zugänglich sein (Schema 35).



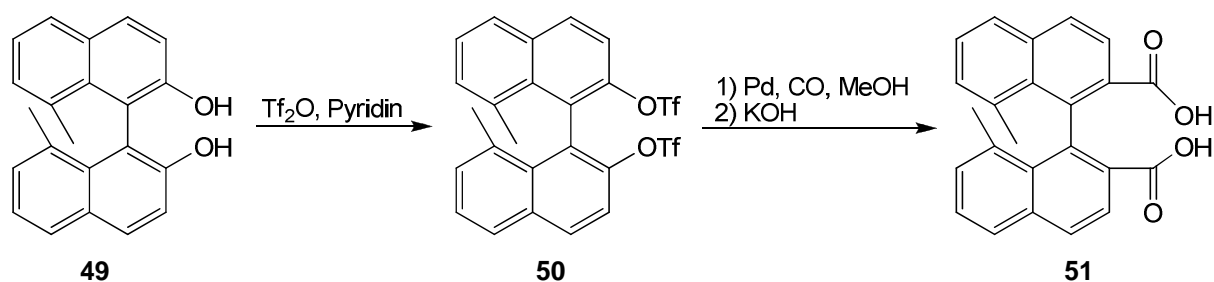
**Schema 35:** Retrosynthese von 8,8'-disubstituierten Dbf-Derivaten. X: F, CH<sub>3</sub>.

Aus synthesechemischen Gründen wurde zunächst die Einführung einer Methylgruppe an 8,8'-Position als aussichtsreicher erachtet und eine entsprechende Syntheseroute ausgearbeitet. Einen sehr guten Zugang zur Einführung von Carbonsäuregruppen in Biaryle bietet die palladiumkatalysierte Carbomethoxylierung der korrespondierenden Biaryl-bistrifluormethansulfonsäureester. So kann etwa 1,1'-Binaphthalin-2,2'-dicarbonsäure (**7**) aus 1,1'-Binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester (**48**) erhalten werden.<sup>[34, 69]</sup> Das Bistriflat **48** wiederum ist aus dem korrespondierenden Binaphthol (**1**) in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich (Schema 36).



**Schema 36:** Geplante Synthese von 8,8'-Dimethyl-1,1'-Binaphthalin-2,2'-dicarbonsäure (**7**) aus 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol (**1**).

Die Synthese von 8,8'-Dimethyldibenzo[*c,g*]fluoren sollte dem entsprechend über 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol (**49**) zu 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-dicarbonsäure (**51**) verlaufen (Schema 37).



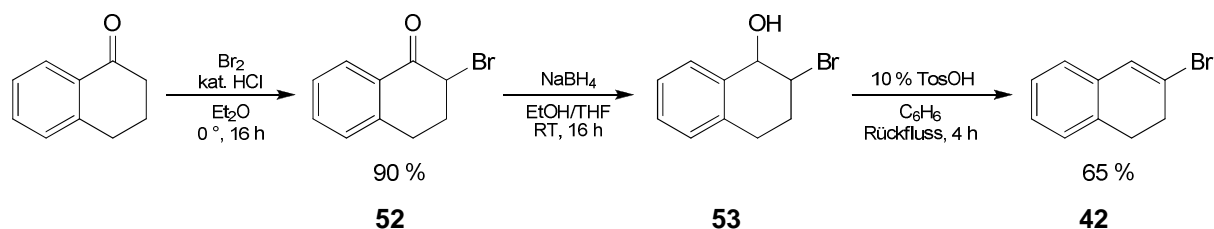
**Schema 37:** Geplante Synthese von 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-dicarbonsäure (**51**).

Die Synthese von **50** gelang in einer achtstufigen Synthese. Das Bistriflat stellte sich jedoch als unreaktiv, gegenüber Carbomethoxylierung heraus, weshalb die Synthese von 8,8'-Me<sub>2</sub>DbfH nicht fortgeführt werden konnte. Die bislang erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt, um eine spätere Fortführung des Projekts zu ermöglichen. Die im Zuge der Synthese auftretenden, literaturbekannten Zwischenprodukte wurden spektroskopisch charakterisiert und die analytischen Daten im Experimentellen Teil aufgeführt.

#### 3.3.2 Synthese von 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin (**42**) und 2-Brom-5,8-dimethyl-3,4-dihydronaphthalin, (**45**)

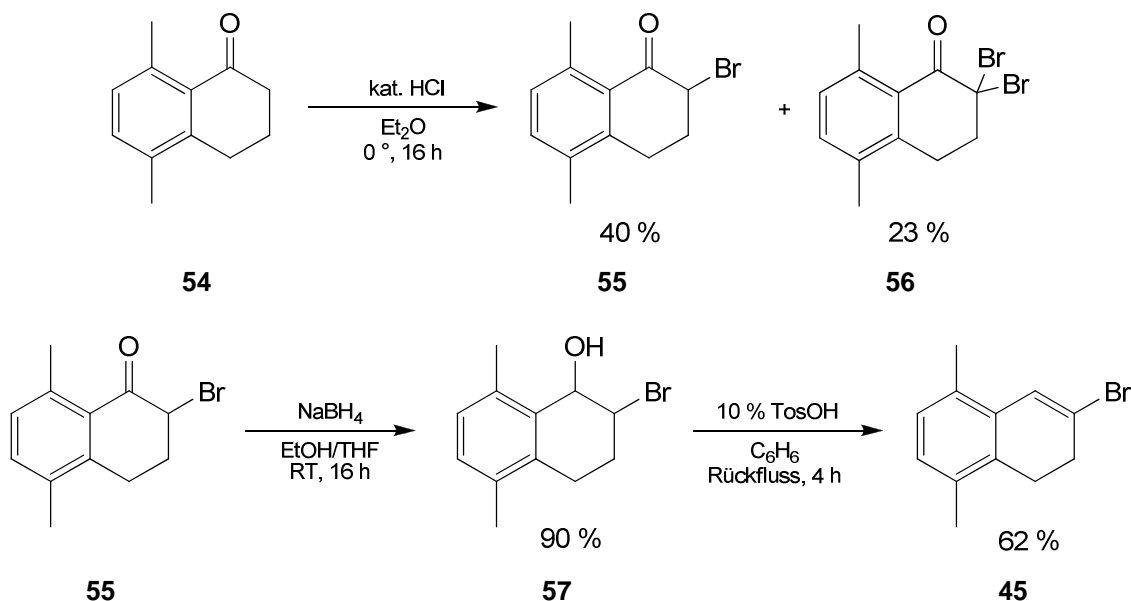
2-Brom-3,4-dihydronaphthalin kann ausgehend von  $\alpha$ -Tetralon in einer dreistufigen Synthese im mol-Maßstab erhalten werden. Hierzu wird zunächst  $\alpha$ -Tetralon in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ\text{C}$  bromiert <sup>[70, 71]</sup> und das erhaltene Bromtetralon **52** mit Natriumborhydrid zum Alkohol **53** reduziert. Das Tetralol **53** kann schließlich Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zum Endprodukt **42** dehydratisiert werden. Benzol ist in diesem Reaktionsschritt Toluol vorzuziehen, da es mildere Reaktionsbedingungen ermöglicht und das leicht polymerisierende Produkt **42** weniger angegriffen wird. Das Rohprodukt der Entwässerung wird durch Vakuumdestillation aufgereinigt (Sdp.  $92\text{-}97^\circ\text{C}$  bei  $2\text{-}3\text{ mbar}$ ).

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen



**Schema 38:** Synthese von **42** aus  $\alpha$ -Tetralon. Ausbeute an **42** über zwei Stufen.

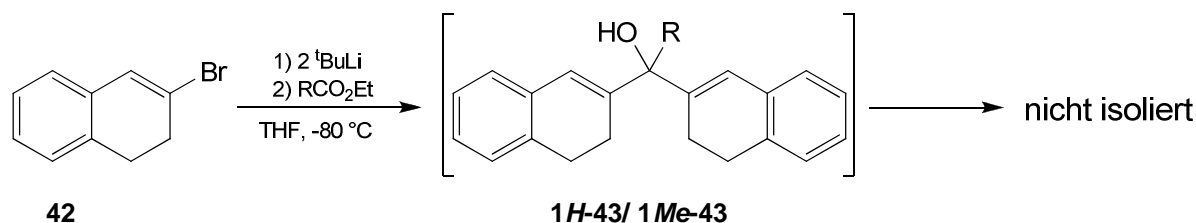
Die Darstellung von 2-Brom-3,4-dihydro-5,8-dimethylnaphthalin (**45**) gestaltet sich ähnlich geradlinig. 5,8-Dimethyl- $\alpha$ -tetralon (**54**) ist nach Standardvorschriften zugänglich <sup>[72]</sup> und kann nach der gleichen Methode wie  $\alpha$ -Tetralon bromiert werden. Die Ausbeuten fallen in diesem Schritt jedoch geringer aus als bei dem unsubstituierten **52**, was vor allem auf Verluste durch geminale Dibromierung zurückzuführen ist (Schema 39). Das Keton **55** kann ebenfalls mit  $\text{NaBH}_4$  zum Tetralol **57** reduziert werden. Abschließend erfolgt sauer katalysierte Dehydratisierung. Das Bromdihydro-naphthalin **33** kann schließlich durch Vakuumdestillation bei 100-101°C (0.2 mbar) gereinigt werden.



**Schema 39:** Synthese von 2-Brom-3,4-dihydro-5,8-dimethylnaphthalin (**33**) aus 5,8-Dimethyl- $\alpha$ -tetralon (**54**).

Wie bereits erwähnt, gelang die Synthese des Alkohols **43** aus **42** nicht. Umsetzung des Vinylbromids **42** sowohl mit metallischen Lithium, als auch mit Magnesium führten nicht zum Erfolg. Das gewünschte Produkt konnte zwar in der Regel via GC/MS nachgewiesen werden, es entsteht jedoch stets ein komplexes Gemisch. Als aussichtsreichste Methode erwies sich der Halogen-Metall-Ausstausch

mit *tert*-Butyllithium bei  $-80^{\circ}\text{C}$ . Hier konnte der Alkohol **43** als Hauptprodukt im Gaschromatogramm nachgewiesen werden, die Reinigung via Säulenchromatographie gelang jedoch nicht.

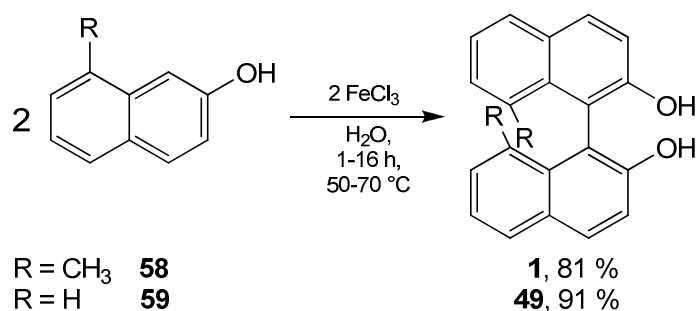


**Schema 40:** Syntheseversuch des Alkohols **43**. R = H: **1H-42**, R = Me: **1Me-43**.

Die Tatsache, dass **43** *in situ* nachgewiesen, aber nicht isoliert werden kann, deutet darauf hin, dass der Alkohol intrinsisch instabil ist. Die Konjugation mit zwei  $\pi$ -Systemen macht das System bereits im Zuge der Aufarbeitung anfällig für Dehydratisierung und nachfolgende kationische Polymerisation.

#### 3.3.3 Synthese von 8,8'-Dimethyl-1,1'-Binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester, (**50**)

Das Dimethylbinaphthol **49** wurde bereits in einer Veröffentlichung von Riesche aus dem Jahr 1968 beschrieben und als Ausgangsverbindung für Reaktivitätsstudien verwendet. <sup>[73]</sup> Die angegebenen analytischen Daten sind jedoch nach heutigen Maßstäben unvollständig, Informationen über die Herstellung der Vorstufen von **49** fehlen ebenfalls. Nach Riesche kann **49** ähnlich wie **1** durch oxidative Kupplung des korrespondierenden Naphthols erhalten werden (Schema 41). <sup>[74]</sup>

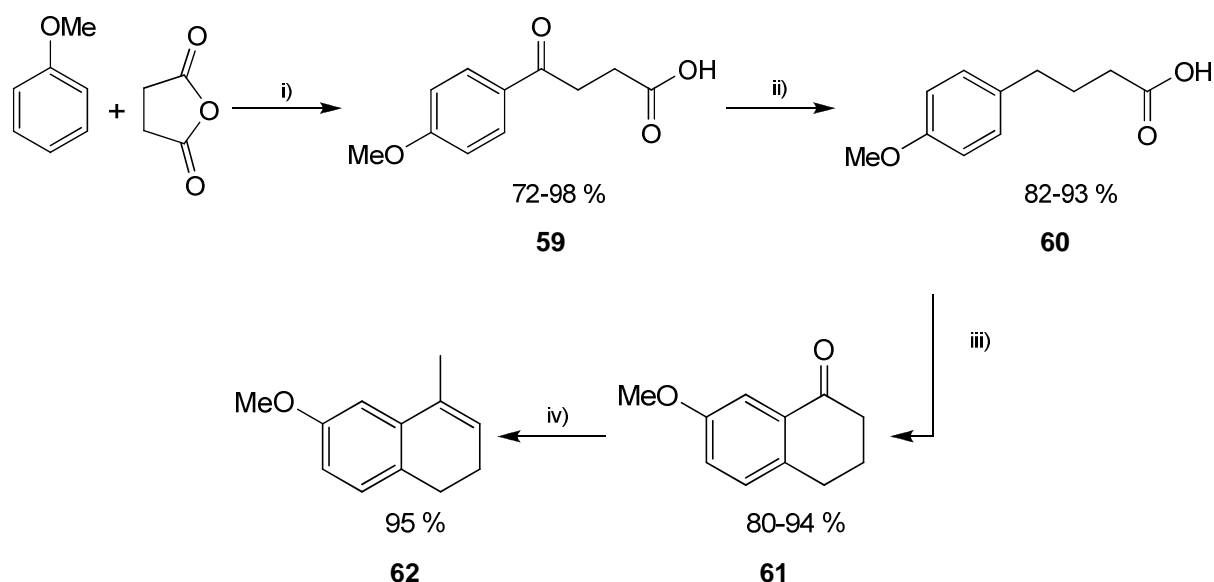


**Schema 41:** Kupplung von 2-Naphthol und 8-Methyl-2-naphthol zu den entsprechenden Binaphtholen **1** (R = H) <sup>[74]</sup> und **49** (R = CH<sub>3</sub>). <sup>[73], [74]</sup>

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Zur Darstellung des benötigten 8-Methyl-2-naphthols wurde zunächst ausgehend von Anisol und Bernsteinsäureanhydrid 8-Methyl-2-methoxy-naphthalin <sup>[75]</sup> synthetisiert. Die ersten Syntheseschritte wurden nach Standardmethoden durchgeführt (Schema 42).

Zu diesen Syntheseschritten ist zu sagen, dass vor allem bei der Reduktion der  $\gamma$ -(*p*-Methoxy)benzoylbuttersäure (**59**) zur  $\gamma$ -(*p*-Methoxy)phenylbuttersäure (**60**) die in der Literatur angegebenen Ausbeuten deutlich unterschritten wurden. Ältere Arbeiten empfehlen eine Clemmensen-Reduktion der  $\gamma$ -Oxocarbonsäure **59**. Die hier gewählte Wolff-Kishner-Reduktion führte, aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen und des stark basischen Milieus, teilweise zur Abspaltung der Methoxymethylgruppe (ca. 20 %) und isolierten Ausbeuten der Carbonsäure **60** von 35-55 %.

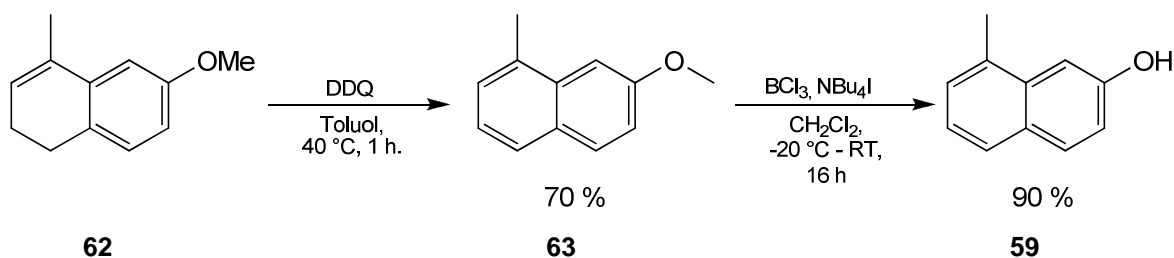


**Schema 42:** **Synthese von 7-Methoxy-3,4-dihydro-1-methylnaphthalin (62).** i)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  <sup>[76, 77]</sup> ii)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$  <sup>[77]</sup> iii)  $(\text{HPO}_3)_x$  <sup>[77, 78]</sup> iv) 1)  $\text{MeMgX}$ , THF, 2)  $\text{H}^+$ . <sup>[79]</sup> Es sind die Bereiche der jeweils in der Literatur erzielten Ausbeuten angegeben. Im Experimentellen Teil dieser Arbeit sind nur die analytischen Daten der einzelnen Produkte aufgeführt.

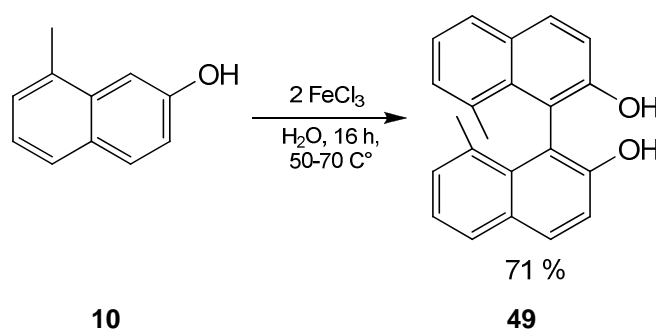
Rearomatisierung des Dihydronaphthalins **62** konnte in 70 %iger Ausbeute mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) erreicht werden. <sup>[80]</sup> Zur folgenden Entschützung der Methoxygruppe standen eine Vielzahl von Methoden zu Verfügung. <sup>[81]</sup> Eine neuere Versuchsvorschrift von Coe <sup>[82]</sup> stellte sich hierbei als besonders erfolgreich heraus.  $\text{BCl}_3$  spaltet den Methylether in Gegenwart von Tetra-butylammoniumiodid unter milden Bedingungen in Ausbeuten von 90 %. Als Standardreagenz zur Spaltung von Methylether dient allgemein das reaktivere  $\text{BBr}_3$ .

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

Bei Umsatz mit 2-Naphtholethern werden hiermit jedoch nur Ausbeuten unter 70 % erzielt (Schema 44).<sup>[83]</sup>



**Schema 43:** Rearomatisierung von 62 zu 2-Methoxy-8-methylnaphthalin (63) und Etherspaltung zu 8-Methoxy-2-naphthol (59).



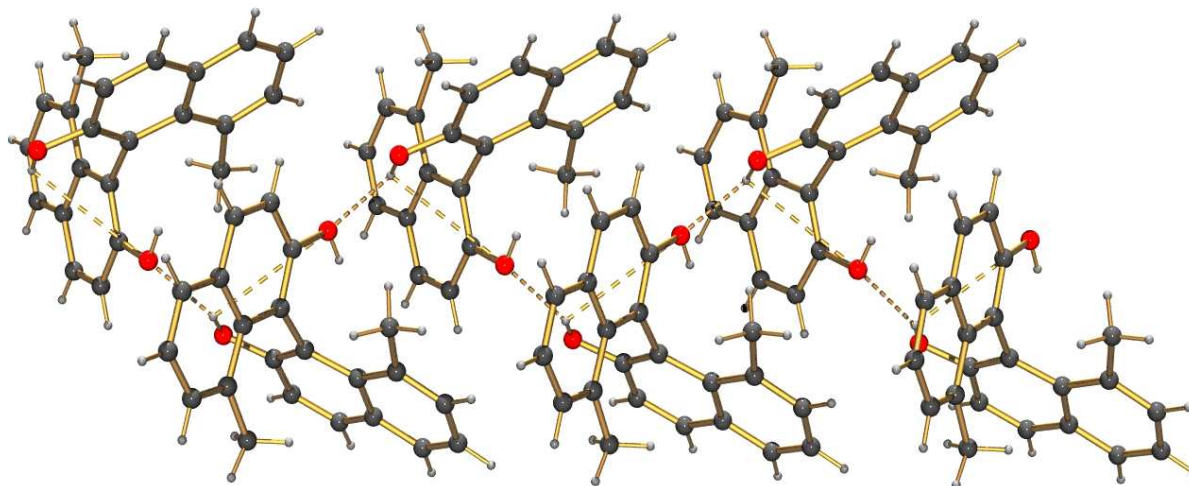
**Schema 44:** Oxidative Kupplung von 59 zum Binaphthol 49.

Das Dimethylbinaphthol **49** zeichnet sich durch ein ungewöhnliches Löslichkeitsverhalten und einer sehr hohen Schmelzpunkt ( $\approx 235^\circ\text{C}$ ) aus. In Chloroform ist es wenig, in Dichlormethan nahezu unlöslich, was eine einfache Reinigung des Rohproduktes der oxidativen Kupplung erlaubt: Wird das Rohprodukt mit wenig kaltem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen bleibt **49** als analysenreiner, mikrokristalliner Feststoff zurück. Die Kerne der Methylgruppen treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als Singulett bei 1.85 ppm in Resonanz, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum werden sie bei 22.7 ppm detektiert. Vor allem die Signale der Protonen sind damit deutlich zu hohem Feld verschoben, verglichen mit dem Edukt **59** (2.61 ppm, 19.5 ppm). Dies ist auf den Einfluss des aromatischen Ringstroms zurückzuführen, da die Methylgruppen über den jeweils gegenüberliegenden Naphthylrest ragen (vide infra). Die alkoholischen Protonen werden bei 5.05 ppm beobachtet, im gleichen Bereich wie in 8-Methyl-2-naphthol (5.24 ppm). Im Aromatenbereich treten fünf Singalgruppen gleicher Intensität auf, wobei zwei Dubletts bei 7.94 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz) und 7.30 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz) anhand der übereinstimmenden Kopplungskonstanten und *HH*-COSY-NMR den 3,3'- und 4,4'-Wasserstoffatomen zuzuordnen sind. Die übrigen Signale (7.74 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 7.22-7.28 ppm, m, 7.19 ppm, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz), stammen von den



Kernen in 5,5'- 6,6'- und 7,7'-Position, können jedoch nicht einzeln zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten neun Signale aromatischer Kohlenstoffkerne zwischen 113.82 und 134.08 ppm auf, die 2,2'-COH-Gruppen treten bei 153.34 ppm in Resonanz.

Verdunsten einer Lösung von **49** in Aceton liefert farblose Prismen in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Im Festkörper bilden das racemisch vorliegende Binaphthol enantiomerenreine Ketten aus (Abbildung 44). Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden OH-Gruppen eines Moleküls, sind mit 3.4363(3) Å und 3.3886(3) Å deutlich länger als die entsprechende intermolekularen -O...H-Abstände mit 2.1404(2) Å, die auch für die Kettenbildung verantwortlich sind.



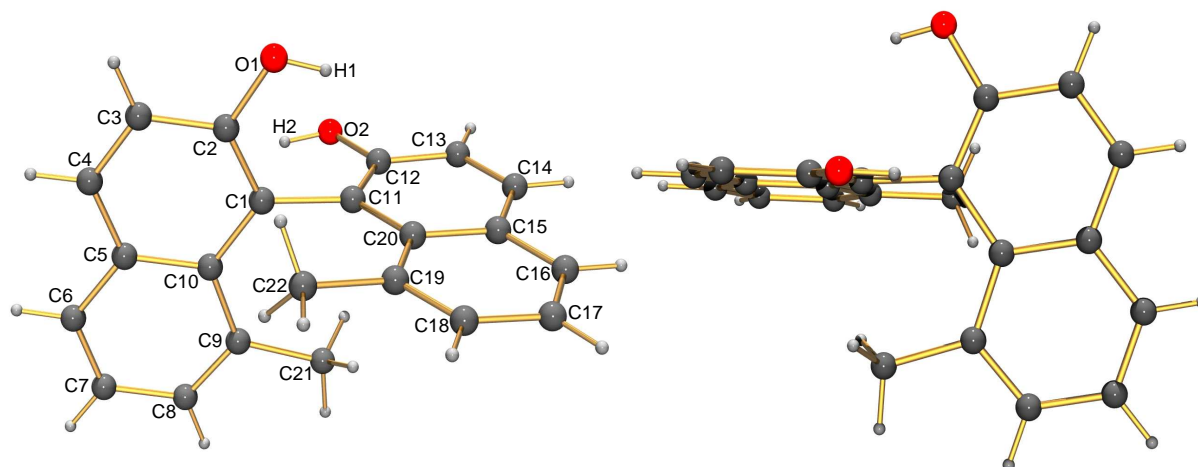
**Abbildung 44:** Kettenstruktur von Molekülen des S-Enantiomers von **49** im Festkörper. O...H-Abstände der Wasserstoffbrückenbindungen: intramolekular 3.4363(3) Å und 3.3886(3) Å, intermolekular 2.1404(2) Å.

Wie bei der vorliegenden Molekülgeometrie erwartet, ragen die Protonen der 8,8'-Methylgruppen über den jeweils gegenüberliegenden aromatischen Ring (Abbildung 45 rechts) hinweg. Dies erklärt die beobachtete diatrophe Verschiebung der Methylresonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR. Weiterhin fällt der Einfluss der 8,8'-Methylgruppen auf das gesamte Kohlenstoffgerüst auf. Mit einem Diederwinkel C10-C1-C11-C20 von  $-91.772(9)^\circ$  stehen die beiden Naphthylgruppen fast senkrecht zueinander, der Wert entspricht jedoch nahezu dem entsprechenden Torsionswinkel in der Festkörperstruktur des unsubstituierten, racemischen Binaphthols ( $1, -91.900(264)^\circ$ ).<sup>[84]</sup> In der Aufsicht auf eines der Ringsysteme ist zu erkennen, dass die Naphthylarme, durch sterische Interaktion der Methylgruppen mit dem jeweils gegenüberliegenden Naphthylrest, deformiert und auseinandergedrückt werden. Quantitativ deutlich wird dies bei Betrachtung einer Reihe von Bindungswinkeln. Die „inneren“

Bindungswinkel an der C1-C11-Bindungsachse, C10-C1-C11 sowie C1-C11-C20 sind mit  $124.548(6)^\circ$  bzw.  $125.053^\circ$  deutlich aufgeweitet, die entsprechenden äußeren Winkel sind dagegen verkleinert (C1-C11-C12  $116.123(7)$ , C2-C1-C11  $115.969(6)^\circ$ ). In **1** weichen diese Winkel deutlich weniger vom theoretischen Idealwert von  $120^\circ$  ab (Innenwinkel:  $121.05$ - $121.50^\circ$ ; Außenwinkel:  $119.72$ - $119.95^\circ$ ).<sup>[84]</sup>

Das diese Abweichung auf den Einfluss der Methylgruppen zurückzuführen ist zeigt sich daran, dass auch die inneren Bindungswinkel der CH<sub>3</sub>-Gruppen zum Naphthylsystem (C10-C9-C21 und C20-C19-C22) Werte von  $124.548(6)^\circ$  bzw.  $124.351(6)^\circ$  annehmen, während die äußeren Winkel C8-C9-C21 und C18-C19-C22 auf  $116.019(6)^\circ$  und  $116.369(6)^\circ$  komprimiert werden. Auch stehen die C-C-Bindungen der Methylgruppen nicht ekplatisch zur C1-C11-Bindung, was sich an den Diederwinkeln C1-C11-C9-C21 ( $-5.858(6)^\circ$ ) und C1-C11-C19-C22 ( $2.200(6)^\circ$ ) zeigt.

Die Bindungen der Methylgruppen an das Naphthylsystem, C19-C22  $1.5101(2)$  Å, C9-C21  $1.5205(2)$  Å, sind länger als für eine C<sub>sp3</sub>-C<sub>Aryl</sub>-Bindung ( $1.506$  Å<sup>[45]</sup>) erwartet. Die C1-C11-Achse ist mit  $1.5056(2)$  Å gegenüber **1** ebenfalls geringfügig aufgeweitet ( $1.5003(26)$ ).<sup>[84]</sup>

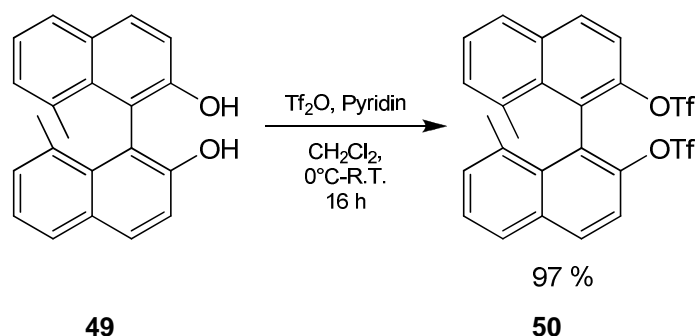


**Abbildung 45:** Festkörperstruktur von **49** seitlich und in der Aufsicht. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C9-C21  $1.5205(2)$ , C19-C22  $1.5101(2)$ , C1-C11  $1.5056(2)$ , C18-C19-C22  $116.369(6)$ , C20-C19-C22  $124.351(6)$ , C10-C9-C21  $124.184(6)$ , C8-C9-C21  $116.019(6)$ , C10-C1-C11  $124.548(6)$ , C1-C11-C20  $125.053$ , C1-C11-C12  $116.123(7)$ , C2-C1-C11  $115.969(6)$ , C10-C1-C11-C20  $-91.772(9)$ .

Umsetzung von **49** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O) nach einer Standardvorschrift<sup>[69b]</sup> liefert 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester (**50**) in nahezu quantitativer Ausbeute. Im Gegensatz zu dem Dimethylbi-

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

naphthol **49** ist sehr gut löslich und schmilzt bereits bei 114-115°C, was trotz des hohen Molekulargewichts (578.50 g/mol) die Charakterisierung via GC/MS erlaubt. Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak bei  $m/z = 578$  zwei charakteristische Fragmentierungsprodukte bei  $m/z = 445$  und  $m/z = 296$ , die der Abspaltung einer Triflatgruppe ( $\text{SO}_2\text{CF}_3$ ) bzw. von Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) entsprechen.

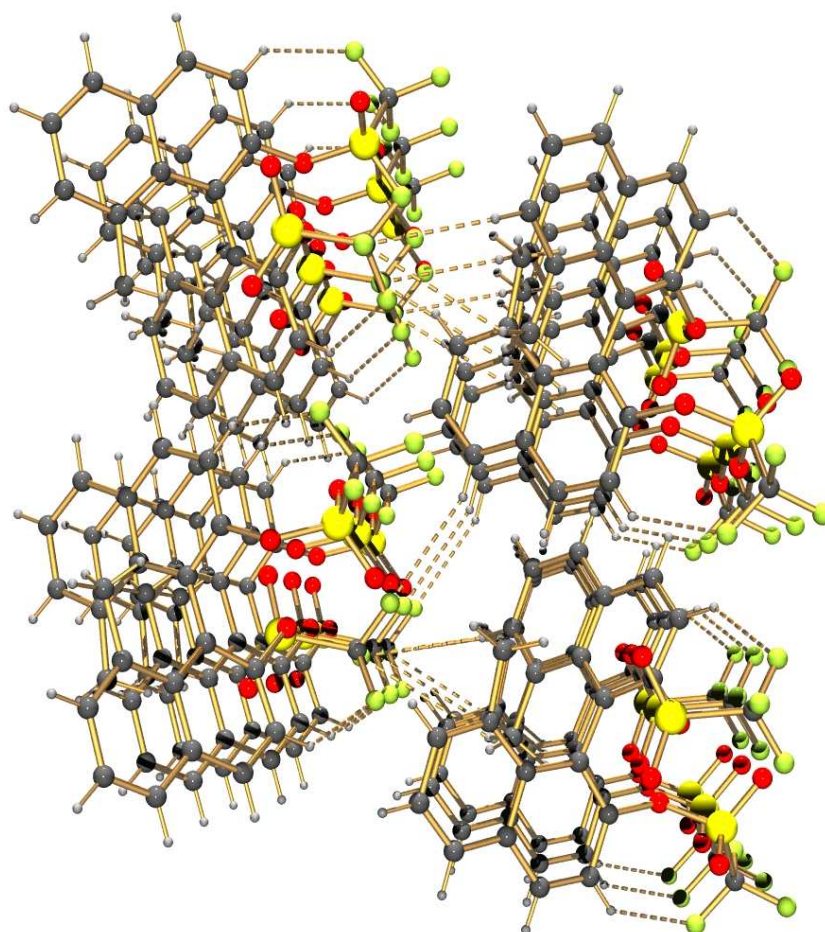


**Schema 45:** Überführung des Dimethylbinaphthols **49** in den korrespondierenden Trifluormethansulfonsäureester **50**.

Im Vergleich zum Edukt werden die Methylgruppen nahezu unverändert bei 1.88 ppm im  $^1\text{H}$ - und 23.3 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gefunden (**49**: 1.85 ppm, 22.7 ppm), die aromatischen Signale treten dagegen um 0.1-0.15 ppm tieffeldverschoben auf. Die Signalgruppen der 3,3'/4,4'-Protonen können anhand des  $HH$ -COSY-NMR als Dubletts bei 8.01 und 7.53 ppm identifiziert werden. Die übrigen aromatischen Kerne treten bei 7.86 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz), 7.48 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz) und 7.33 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz) auf. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR werden die Fluoratome bei -74.97 ppm detektiert, im  $^{13}\text{C}$ -NMR bewirkt die  $^1J_{\text{CF}}$ -Kopplung eine Aufspaltung des Peaks des  $\text{CF}_3$ -Kohlenstoffkerns zu einem Quartett bei 118.11 ppm ( $^1J_{\text{CF}} = 319.9$  Hz), neun weitere C-Atome treten zwischen 118.21 und 135.98 ppm in Resonanz. Das Signal der 2,2'-COH-Gruppen tritt - trotz der stark Elektronen ziehend wirkenden Triflatgruppe - bei 146.10 ppm auf, im Gegensatz zu 153.34 ppm in **49**.

Im IR-Spektrum (KBr) zeigt die Verbindung eine Reihe intensiver Banden der  $\text{CF}_3$ -Gruppe und der S=O-Doppelbindungen zwischen 1250 und  $1130\text{ cm}^{-1}$ : 1248 (s), 1216 (vs), 1173 (s), 1139 (s).

Kristallisation des Triflats durch Verdunsten einer Lösung in Chloroform lieferte farblose Prismen der orthorombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . Im Festkörper bildet die racemische Mischung enantiomerenreine Stapel, die untereinander durch Fluor-Wasserstoffbrücken verknüpft sind (Abbildung 46). Hierbei handelt es sich um die erste Festkörperstruktur eines 1,1'-Binaphthol-2,2'-bistriflats. Bislang wurde weder die Kristallstruktur des unsubstituierten **48**, noch eines anderen, am Kohlenstoffgerüst substituierten Binaphtholderivats veröffentlicht. <sup>[xii]</sup> Als einziges Vergleichssystem kann die Festkörperstruktur von 2-Tosyl-2'-Trifluormethansulfonyl-substituiertem 1,1'-Binaphthol gelten (**64**). <sup>[85]</sup>

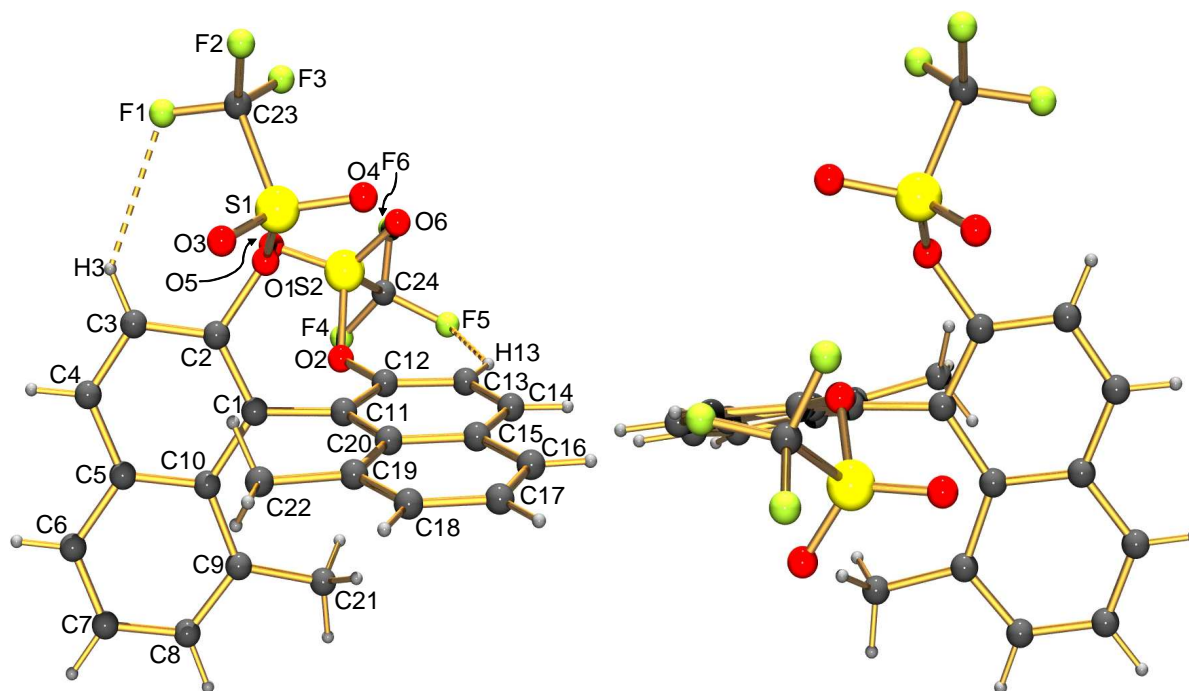


**Abbildung 46:** Packungsstruktur von **50** im Festkörper. H...F-Brücken [Å]: intramolekular: H3...F1 2.6104, H13...F5 2.5131, intermolekular H17...F4 2.8127, F6...H21c 2.7651, F6...H7 2.8461.

Ein Fluoratom jeder  $CF_3$ -Gruppe bildet eine intramolekulare H...F-Brücke zu H3 bzw. H13 aus (H3...F1 2.6104 Å, H13...F5 2.5131 Å). Die intermolekulare H...F-Kontakte sind deutlich weniger eng und werden nur von einer der beiden  $CF_3$ -Gruppen

[xii] Recherche in der CSD-Datenbank, Mai 2009.

ausgebildet. Die Entfernung von F4 und H17 beträgt 2.8127 Å, das Fluoratom F6 wechselwirkt mit zwei Wasserstoffatomen im Abstand von 2.8461 Å (H7) und 2.7651 Å (H21c). Eine entsprechende intramolekulare H...F-Brücke mit einem Abstand von 2.7422(30) Å tritt auch in **64** auf, vergleichbar enge intermolekulare Wechselwirkungen dagegen nicht.

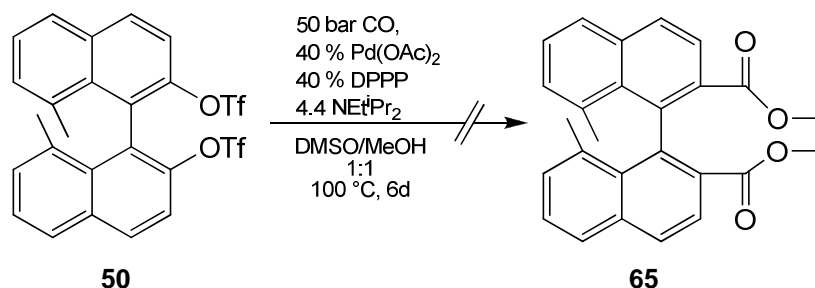


**Abbildung 47:** Molekülstruktur von **50** im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C2-C1-C11-C12 -77.744(1), C10-C1-C11-C20 -76.881(2), C19-C22 1.5094(16), C9-C21 1.507(2), C1-C11 1.5001(16), C18-C19-C22 116.181(1), C20-C19-C22 124.497(1), C1-C11-C20 124.051(1), C1-C11-C12 117.667(1), C8-C9-C21 117.643(1), C10-C9-C21 124.120(1), C10-C1-C11 124.865(1), C2-C1-C11 117.277(1), O1-S1 1.5707(10), O3-S1 1.4100(12), O4-S1 1.4159(12), O2-S2 1.5703(10), O5-S2 1.4129(11), O6-S2 1.4146(11), C23-F1 1.3135(18), C23-F2 1.3115(19), C23-F3 1.3127(19), C24-F4 1.3121(19), C24-F5 1.3133(19), C24-F6 1.3149(17).

Die Schwefel-Sauerstoffbindungen zeigen deutlich den jeweils vorliegenden Bindungscharakter. Die O-S Einfachbindungen weisen Abstände von O1-S1 = 1.5707(10) Å und O2-S2 = 1.5703(10) Å auf, die O=S-Doppelbindungen sind deutlich kürzer (O3-S1 1.4100(12) Å, O4-S1 1.4159(12) Å, O5-S2 1.4129(11) Å, O6-S2 1.4146(11) Å). In beiden Fällen werden geringere O-S-Abstände gefunden, als für einen Sulfonsäureester erwartet (C-O-SO<sub>2</sub>-C: 1.577 Å, 1.423 Å<sup>[45]</sup>), was auf den Elektronen ziehenden Einfluss der CF<sub>3</sub>-Gruppe zurückzuführen ist und durch die entsprechenden Bindungslängen im Triflatrest von **64** bestätigt wird (S=O: 1.4075(21) Å, 1.3978(19) Å, S-O: 1.5659(17) Å).

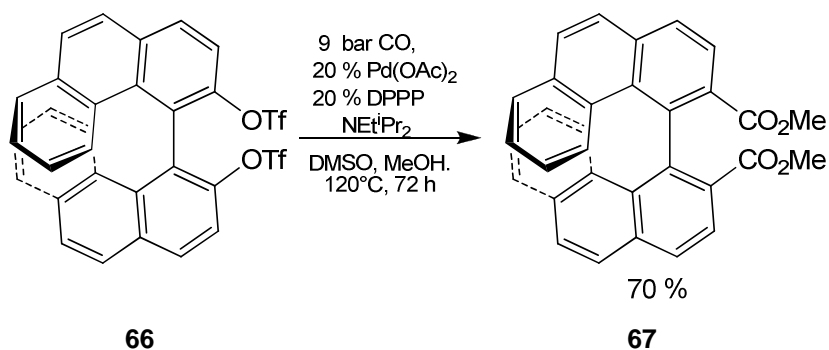
### 3.3.4 Versuche zur Carbomethoxylierung von 8,8'-Dimethyl-2,2'-bistri-fluormethansulfonsäureester (**50**)

Im nächsten Schritt sollte die Umsetzung des Triflats **50** zum Dicarbonsäureester **65** erfolgen. Bei den zur Carbomethoxylierung von unsubstituiertem Binaphthol benötigten Reaktionsbedingungen <sup>[69b, xiii]</sup> wurde jedoch kein Umsatz festgestellt. Auch bei erhöhter Reaktionstemperatur, 50 bar CO-Druck und Verlängerung der Reaktionszeit auf bis zu 6 Tage, konnte mittels GC/MS immer noch **50** nachgewiesen werden während das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes keinen Methyl-ester zeigte.



**Schema 46:** Versuchte Carbomethoxylierung von **50**. Mildere Reaktionsbedingungen und geringere Katalysatormengen waren ebenfalls nicht erfolgreich.

Ob Gründe für das inerte Verhalten von **50** sterischer oder elektronischer Natur sind, konnte nicht abschließend geklärt werden. Für sterische Aspekte spricht, dass in der Literatur keine Carbonylierung eines 8,8'-substituierten Binaphthalins beschrieben wird. Die Carbonylierung eines benzanellierten Derivats von **48**, des 4,4'-Biphenanthryltriflats **66** ist jedoch möglich (Schema 47). <sup>[86]</sup> Durch das erweiterte Ringsystem liegt in **66** allerdings eine veränderte elektronische Situation vor. Zudem ist der sterische Anspruch der anellierten Ringe nicht mit dem einer Methylgruppe vergleichbar.

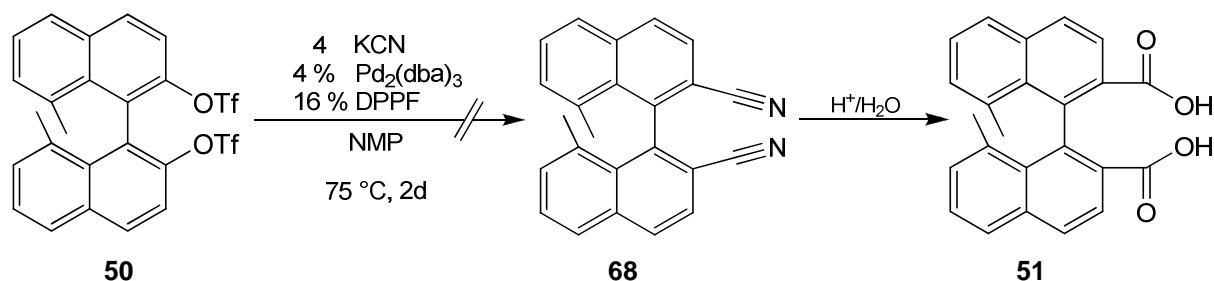


[xiii] 1-2 bar CO, 15 % Pd(OAc)<sub>2</sub>, 4.4 NEt<sup>t</sup>Pr<sub>2</sub>, 15 % DPPP, 70°C, Ausbeute 83 %.

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

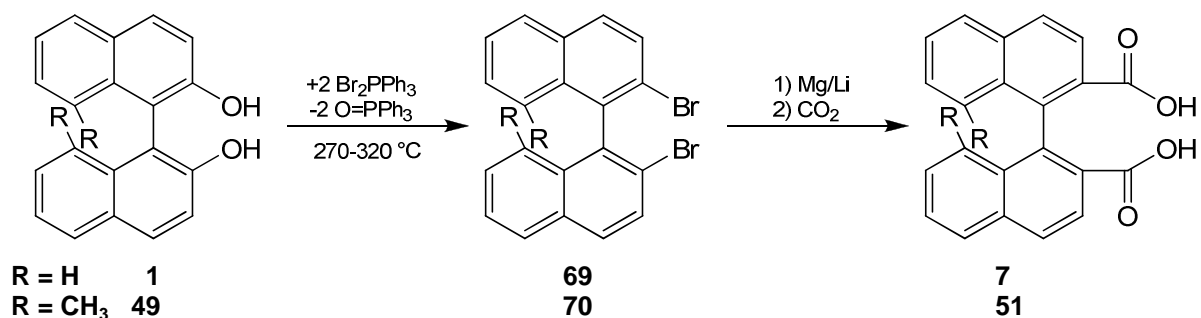
#### Schema 47: Carbomethoxylierung des 4,4'-Biphenanthryl-3,3'-bistriflats **66** nach Collins. <sup>[86]</sup>

Als alternative Reaktion wurde eine palladiumkatalysierte Cyanierung in Betracht gezogen, da die Nitrilgruppen als Syntheseäquivalente zu den Carbonsäureestern in **65** anzusehen sind. <sup>[87]</sup> Auch hier konnte jedoch kein Produkt isoliert werden.



#### Schema 48: Versuchte Cyanierung von **50**.

Es steht jedoch noch ein weiterer Syntheseweg offen, dessen prinzipielle Durchführbarkeit gezeigt werden konnte: Die OH-Gruppen in 1,1'-Binaphthol (**1**) können durch Schmelzen mit Br<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub> bei 270 bis 320 °C durch Bromatome substituiert werden. <sup>[88]</sup> Das 2,2'-Dibrom-1,1'-binaphthalin kann im Anschluss durch eine Umsetzung mit Lithium oder Magnesium, gefolgt von Einleiten von CO<sub>2</sub> zur 2,2'-Dicarbonsäure umgewandelt werden (Schema 49). <sup>[89]</sup>



#### Schema 49: Substitution der OH-Gruppen in **1** nach Noyori, <sup>[88]</sup> Ausbeute an **7** für R = H: 45 %.

Wie mittels GC/MS nachgewiesen werden konnte, ist ausgehend von 8,8'-Dimethylbinaphthol der Austausch der OH-Gruppen in **49** möglich. Anhand der Massenspektren konnte das Produkt **70**, sowie das Intermediat 8,8'-Dimethyl-2-brom-2'-hydroxybinaphthalin (**71**) identifiziert werden, die Reaktion war somit nicht vollständig (Abbildung 48 und Abbildung 49).

### 3. Ligandsynthesen und Derivatisierungen

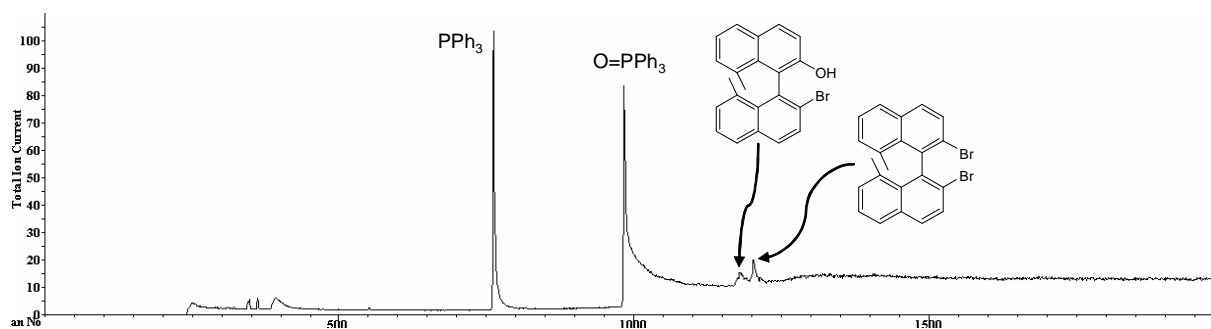


Abbildung 48: Gaschromatogramm des Rohprodukts der OH/Br-Substitution.

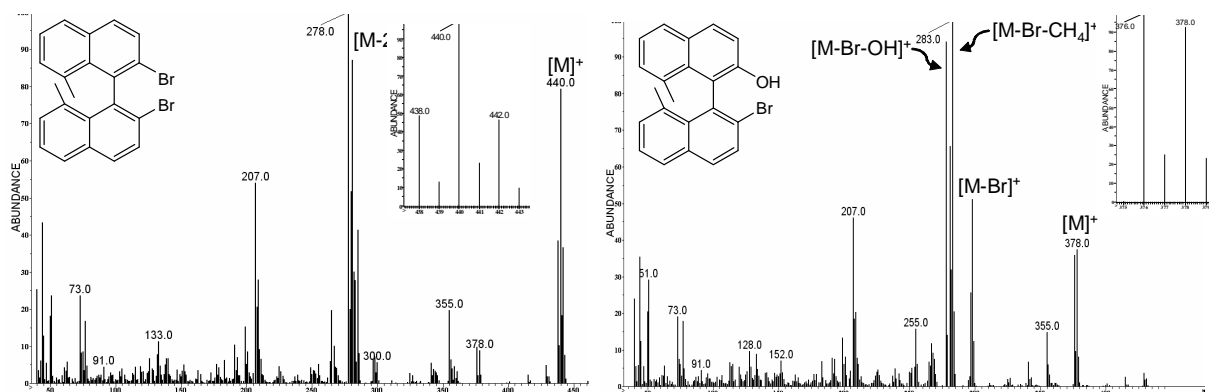


Abbildung 49: Massenspektren von 70 und 71. Die Isotopenmuster der Molpeaks sind vergrößert dargestellt.

Ein Hauptproblem, weshalb das Produkt nicht isoliert werden konnte, ist die Abtrennung der großen Mengen des entstehenden Triphenylphosphanoxids ( $\text{O=PPh}_3$ ) und des überschüssigen Triphenylphosphans ( $\text{PPh}_3$ ), wie das das Gaschromatogramm zeigt. Von Noyori wurde bei dieser Reaktion mit Binaphthol, bei Durchführung im 1-mol-Maßstab, nur eine Ausbeute von 45 % erzielt. Die Reaktionsführung in der Schmelze ist allgemein nur für größere Ansätze geeignet. Da die Synthese von **49** jedoch bereits sieben Stufen beinhaltet, ist eine Durchführung dieser Reaktion mit mehr als 1 bis 2 g Dimethylbinaphthol kaum möglich. Es bietet sich allenfalls eine Reaktionsführung in einem inerten, hochsiedenden Medium wie Parafinöl oder langkettigen Alkanen an (z.B. Octadecan: Sdp. =  $317^\circ\text{C}$ ). Die schwierige Reinigung und die damit verbundene, zu erwartende geringe Ausbeute lassen diesen Weg daher wenig aussichtsreich erscheinen.



## 3.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Wie die Synthese des Alkohols **43** nicht gelang konnte nicht abschließend geklärt werden, es konnten jedoch die Synthesen der Bromdihydronaphthaline **42** und **45** ausgearbeitet werden (Abbildung 50). Somit steht ein etablierter Zugang zu diesen Edukten zur Verfügung, sollte diese Syntheseroute erneut aufgegriffen werden.

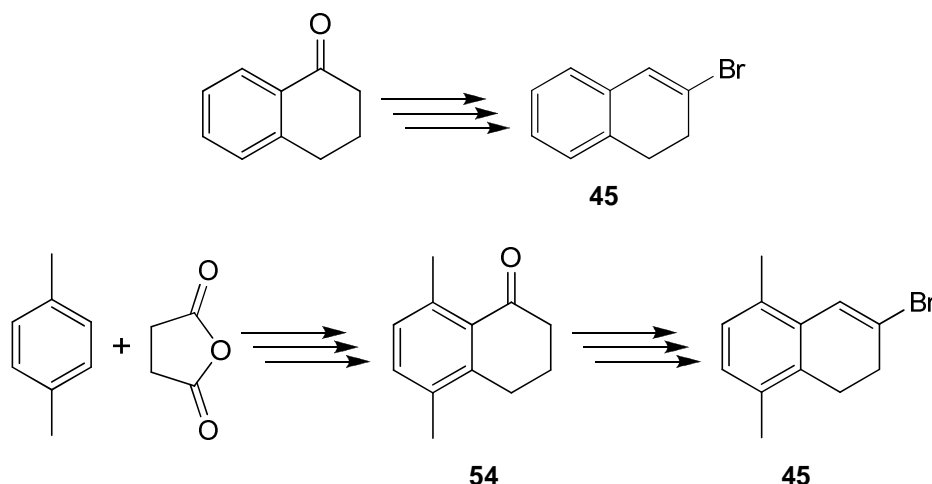
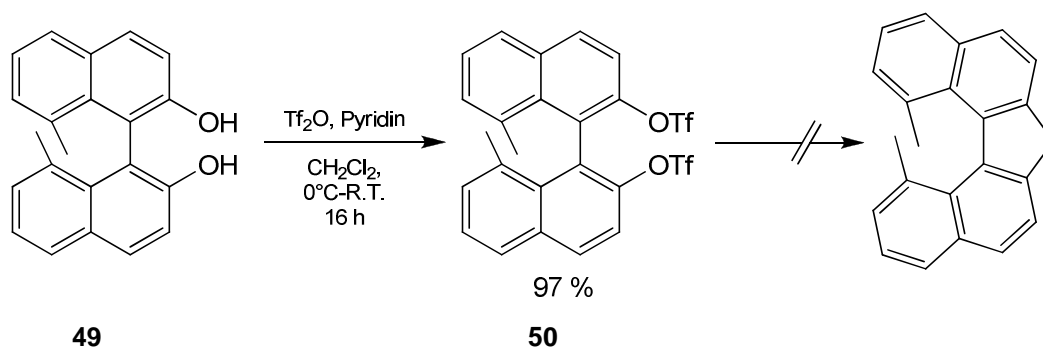


Abbildung 50: 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin (**42**) und 2-Brom-5,8-dimethyl-3,4-dihydronaphthalin (**45**).

Die Synthese von 8,8'-Dimethyl-Dbf gelang ebenfalls bislang nicht, der Zugang zu dem 8,8'-Dimethylbinaphthol **49** und dem korrespondierenden Triflat **50** kann jedoch als gesichert gelten. Sollte keine Methode ausgearbeitet werden können, das bislang unreaktive Triflat **50** weiter umzusetzen, so steht mit der Vorstufe **49** immerhin ein gut zugängliches Binaphtholderivat für alternative Ligandsynthesen, beispielsweise zur Darstellung von Phosphonitliganden durch Umsetzung mit  $\text{RPCl}_2$ , zur Verfügung.



Schema 50: Synthese des Binaphthols **49** und des Triflats **50**.

## 4 Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetallen

### 4.1 Dibenzofluorenyleisen- und –Cobaltkomplexe

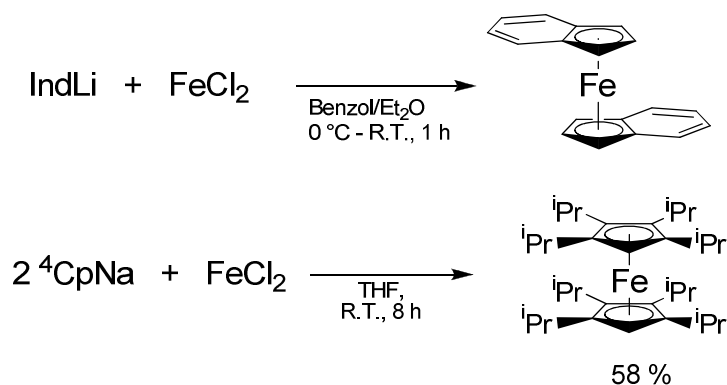
Die prinzipielle Eignung von Dbf als Ligand in Metallocenen konnte bereits in meiner Diplomarbeit <sup>[19]</sup> durch die Synthese des Bisdibenzofluorenyleisen(II) (Dbf<sub>2</sub>Fe) gezeigt werden. Da seit dem Jahr 2006 weitere analytische Daten zu dieser Verbindung erhalten wurden, soll an dieser Stelle nochmals eine umfassende Diskussion der Eigenschaften dieses Komplexes erfolgen. Dies ist insofern notwendig, da ausgehend von Dbf<sub>2</sub>Fe und den gemischten Ferrocenen (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) (**71**) und (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) (**72**, siehe Abschnitt 4.1.3) eine umfangreiche Folgechemie erschlossen werden konnte, die nachstehend erläutert werden soll.

#### 4.1.1 Kenntnisstand

Um die Eignung von Dbf als Komplexligand zu untersuchen, sollte zunächst in Analogie zu Ferrocen der entsprechende Bisdibenzofluorenyleisen-Komplex Dbf<sub>2</sub>Fe dargestellt werden. Als Vorlage für die Synthese dieses symmetrischen Komplexes dienten sowohl die Darstellung von Bisindenyleisen(II) nach Pauson und Wilkinson, <sup>[NOTEREF\_Ref231575576 \f \h 3]</sup> als auch Arbeiten von Sitzmann et al. zur Darstellung sterisch anspruchsvoll substituierter Ferrocene. <sup>[90]</sup> Symmetrische Ferrocene können direkt durch Umsetzung eines Cyclopentadienylalkalimetallsalzes mit Eisen(II)halogeniden erhalten werden (Schema 51).

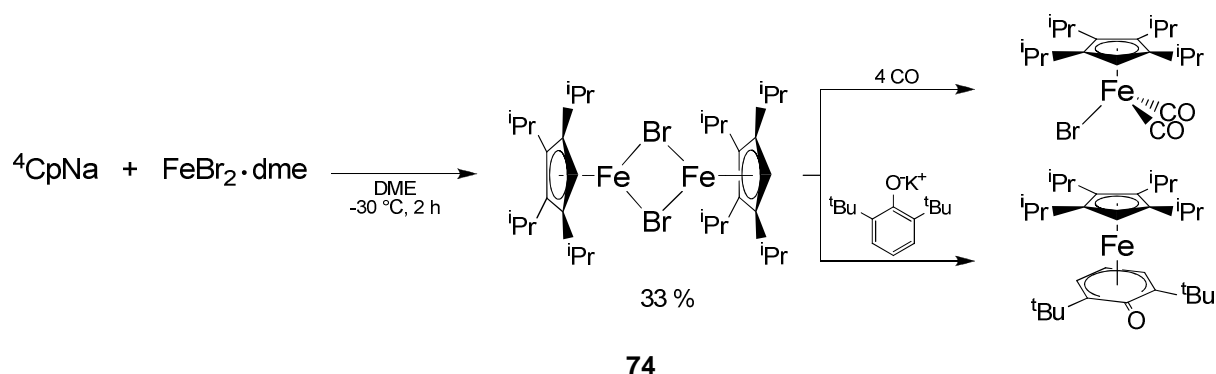
Von Kölle et al. wurde ein präparativer Zugang zur Synthese gemischt substituierter Ferrocene erschlossen. Bei tiefer Temperatur in-situ generierte Halbsandwichkomplexe vom Typ [(Cp<sup>\*</sup>)MBr]<sub>2</sub> (**73**, Cp<sup>\*</sup>: 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl, M: Fe, Co, Ni) bilden bei Zugabe eines weiteren Äquivalentes Cyclopentadienid das entsprechende gemischte Ferrocen vom Typ (Cp<sup>\*</sup>)Fe(Cp) <sup>[91]</sup> bzw. die analoge Cobalt- <sup>[92]</sup> und Nickelverbindungen. <sup>[91]</sup>

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 51:** Synthese von Bisindenyleisen nach Pauson und Wilkinson <sup>[3]</sup> (oben) sowie die Darstellung sterisch anspruchsvoll substituierter Ferrocene nach Sitzmann <sup>[90]</sup> (unten), am Beispiel von Oktaisopropylferrocen. <sup>4</sup>Cp = 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl.

In der Arbeitsgruppe Sitzmann gelang es erstmals durch Verwendung sterisch anspruchsvoll substituierter Alkylcyclopentadienide die hochreaktiven, aber kinetisch stabilisierten, dimeren Eisenhalbsandwichkomplexe in Substanz zu isolieren.<sup>[93]</sup> Die Dimere können durch Zugabe von koordinierenden Lösungsmitteln wie Acetonitril, oder Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid gespalten werden.<sup>[93b]</sup> Umsetzungen mit  $\pi$ -Arylendonoren <sup>[93a]</sup> oder Cp-Salzen <sup>[94]</sup> erlauben die Übertragung des [CpFe]<sup>+</sup>-Fragments und erschließen derart den Zugang zu den korrespondierenden Sandwichkomplexen (Schema 52).

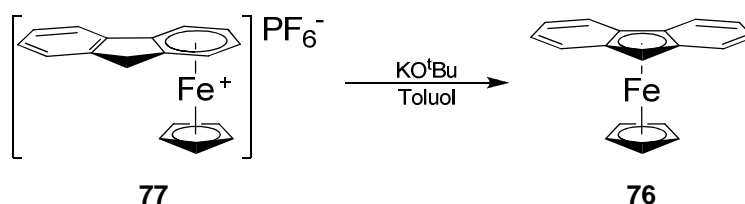


**Schema 52:** Beispiele für Reaktivität der dimeren Eisenhalbsandwichkomplexe: Spaltung von [<sup>4</sup>CpFeBr]<sub>2</sub> mit Kohlenstoffmonoxid und die Synthese eines <sup>4</sup>Cp-Fe-Arylsandwichkomplexes.<sup>[93]</sup>

Gemäß dieser Arbeiten und den Ergebnissen von Kölle sollten, durch Umsetzung von DbfLi mit Eisenkomplexen vom Typ [<sup>4</sup>CpFeBr]<sub>2</sub> (**74**) und [Cp<sup>'''</sup>FeBr]<sub>2</sub> (**75**, Cp<sup>'''</sup>: 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienyl) auch die entsprechenden gemischt substituierten Dbf-Ferrocene zugänglich sein. Eine umfassende spektroskopische und strukturelle Charakterisierung von Dbf<sub>2</sub>Fe war bislang aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit

dieser Verbindung nicht möglich. <sup>[20]</sup> Komplexe alkylierter Cp-Derivate sind im Allgemeinen sehr gut löslich. Daher erhofften wir uns von der Darstellung der gemischten Ferrocene Zugang zu Dbf-Ferrocenen, die eine vollständige Charakterisierung erlauben.

Metallorganische Eisenkomplexe mit  $\eta^5$ -koordiniertem Fluoren als Metallocenligand sind weit weniger zahlreich als die oben gezeigten Verbindungen mit alkylierten Cp-Derivaten. Als einzige vollständig charakterisierte Verbindung kann das gemischte Ferrocen Fluorenylcyclopentadienyleisen(II) ( $\eta^5$ -Flu)Fe( $\eta^5$ -Cp) (**76**) <sup>[95]</sup> gelten, das durch Umlagerung des kationischen  $[(\eta^6\text{-FluH})\text{Fe}(\eta^5\text{-Cp})]\text{PF}_6$  (**77**) erhalten werden kann (Schema 53). Das homologe Bisfluorenyleisen(II)  $\text{Flu}_2\text{Fe}$  ist dagegen bislang unbekannt. <sup>[xiv]</sup> Zwar liegt eine Veröffentlichung vor, welche die elektrochemische Synthese von  $\text{Flu}_2\text{Fe}$  beschreibt, <sup>[96]</sup> die spektroskopischen Daten der Verbindung sind jedoch widersprüchlich und lassen den Schluss, das es sich um Bisfluorenylferrocen handelt nicht zu. <sup>[xv]</sup>



Schema 53: Synthese von ( $\eta^5$ -Flu)Fe( $\eta^5$ -Cp) aus ( $\eta^6$ -FluH)Fe( $\eta^5$ -Cp). <sup>[95]</sup>

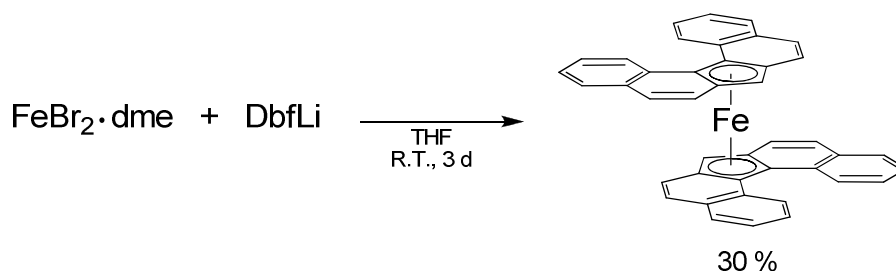
#### 4.1.2 Bisdibenzo[*c,g*]fluorenyleisen(II), $\text{Dbf}_2\text{Fe}$

Das Ferrocen  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  wurde durch Umsetzung von Dibenzofluorenyllithium ( $\text{DbfLi}$ ) mit  $\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}$  <sup>[90b]</sup> erhalten (Schema 54). Der moosgrüne Komplex zeichnet sich durch eine sehr geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und hohe Stabilität gegenüber Luft und Wasser aus. In chlorierten Lösungsmitteln tritt langsame Zersetzung ein.

[xiv] Recherche in der SciFinder-Datenbank, Juni 2009.

[xv] NMR-Daten von  $\text{Flu}_2\text{Fe}$  laut: <sup>[96]</sup>  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 3.37 (d), 1.86 (s), 1.5 (d), 1.25 (s), 1.024 (t), Angaben möglicherweise in der „10- $\delta$ “-Skala, das geht aber aus der Veröffentlichung nicht hervor und ist bei den übrigen angegebenen Verbindungen nicht der Fall.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 54: Synthese von Bisdibenzofluorenyleisen(II) (23).**

Die Verbindung konnte mittels Elementaranalyse, MALDI-TOF-Massenspektrometrie und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Die geringe Löslichkeit verhinderte jedoch bislang das Züchten von Einkristallen sowie eine Untersuchung mittels  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie. Im Anschluss an meine Diplomarbeit konnten jedoch noch weitere Analysen durchgeführt und die vorhandenen Daten detaillierter interpretiert werden, die hier deshalb berichtet werden sollen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die Signale des 9-H Wasserstoffs sowie die der 8,8'-Protonen eindeutig identifiziert werden:

|                                 | 9-H               | 8,8'-H            |
|---------------------------------|-------------------|-------------------|
| $\text{Dbf}_2\text{Fe}^{[a]}$ : | 4.71 ppm (s, 2 H) | 8.72 ppm (d, 4 H) |
| $\text{DbfH}^{[b]}$ :           | 3.61 ppm (s, 2 H) | 8.88 ppm (d, 2 H) |

$^{[a]}$   $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )       $^{[b]}$   $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Das 9-H Signal ist gegenüber dem freien Liganden um mehr als 1 ppm zu niedrigerem Feld verschoben. Die 8,8'-Protonen sind gegenüber den übrigen aromatischen Wasserstoffkernen um mehr als 1.2 ppm stärker entschirmt und treten bei 8.72 ppm in Resonanz. Das Infrarotspektrum von  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  wird dominiert von den Gerüstschwingungen des kondensierten Aromatensystems zwischen  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $800\text{ cm}^{-1}$ : 791 (s), 759 (s), 754 (m) (KBr). Zur weiteren Charakterisierung wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Markus Pagels<sup>[xvi]</sup> das Oxidationspotential des Komplexes mittels Festkörpercyclovoltametrie<sup>[97]</sup> bestimmt. Die Verbindung zeigt im Cyclovoltammogramm eine reversible Oxidation bei  $E_0 = 0.046\text{ V}$ . Somit wird  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  leichter

[xvi] Dr. M. Pagels, Schlumberger Cambridge Research High Cross, Madingley Road, Cambridge, CB30EL, Großbritannien.

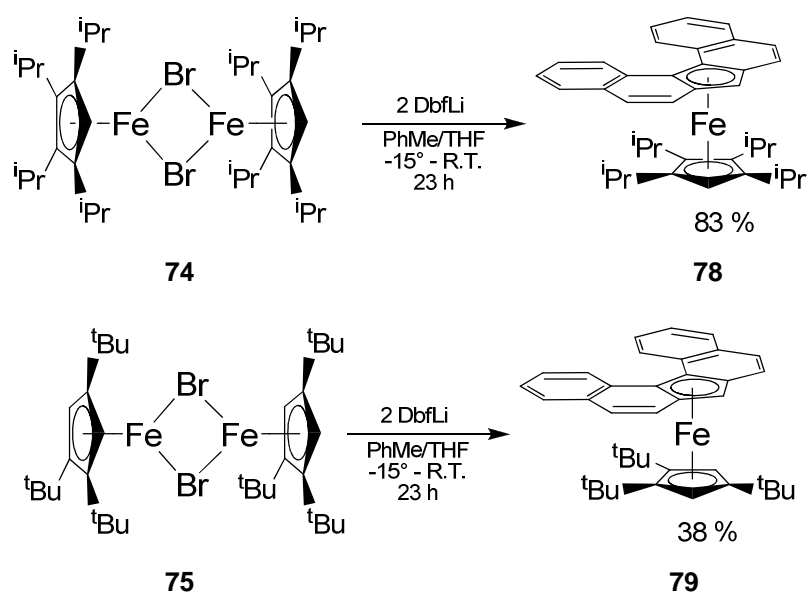
oxidiert als Ferrocen, sein Redoxpotential ist vergleichbar mit elektronenreichen Hexaalkylferrocenen. <sup>[98]</sup>

Eine Untersuchung des Komplexes mittels Mößbauerspektroskopie bei 150 K ergaben eine Isomerieverschiebung von 0.626(5) mm\*s<sup>-1</sup> und eine Quadrupolaufspaltung von 2.376(9) mm\*s<sup>-1</sup>. Beide Werte korrelieren gut mit den Daten von Ferrocen und Ferrocenderivaten. <sup>[99]</sup>

### 4.1.3 (η<sup>5</sup>-Dbf)Fe(η<sup>5</sup>-<sup>4</sup>Cp) und (η<sup>5</sup>-Dbf)Fe(η<sup>5</sup>-Cp''')

#### 4.1.3.1 Komplexsynthesen

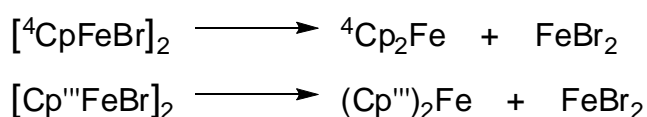
Wie zu Beginn dieses Kapitels dargelegt, sollte versucht werden, durch Reaktion mit dimeren Eisenkomplexen des Typs [<sup>4</sup>CpFeBr]<sub>2</sub> und [Cp''']FeBr]<sub>2</sub> die korrespondierenden Dbf-Ferrocene zu erhalten. Dies gelang für die beiden angeführten Komplexe bei analoger Reaktionsführung in sehr guter bzw. befriedigender Ausbeute. Zunächst wird jeweils DbfH mit Butyllithium in Toluol deprotoniert und das ausgefallene DbfLi durch Zugabe eines Milliliters THF wieder in Lösung gebracht. Gibt man unter Kühlung eine Lösung des jeweiligen Eisenbromiddimers tropfenweise innerhalb von 15-20 Minuten zu, so bildet sich das gemischte Ferrocen (Schema 55).



Schema 55: Darstellung von (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) und (Dbf)Fe(Cp''') durch Spaltung von [<sup>4</sup>CpFeBr]<sub>2</sub> bzw. [Cp''']FeBr]<sub>2</sub> mit DbfLi.

Beide Verbindungen sind von dunkelroter, als Einkristall fast schwarz erscheinender Farbe und in den aprotischen Lösungsmitteln THF, Et<sub>2</sub>O und Toluol sehr gut, in Pentan etwas weniger gut löslich. (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) zeigt eine deutlich bessere Löslichkeit und geringere Tendenz zur Kristallisation. Als Feststoffe sind sie an Luft begrenzt stabil, in Lösung tritt bei Sauerstoffkontakt jedoch Zersetzung ein.

Ausbeuteverluste ergeben sich offenbar durch Dismutation der Dimere zu den symmetrischen Ferrocenen <sup>4</sup>Cp<sub>2</sub>Fe und (Cp<sup>'''</sup>)<sub>2</sub>Fe, den nachstehenden Reaktionsgleichungen entsprechend:



Beide Nebenprodukte wurden mittels MALDI-TOF Massenspektrometrie nachgewiesen, jedoch nicht isoliert (Abbildung 51). Da diese hochalkylierten Ferrocene in unpolaren, nicht aromatischen Lösungsmitteln wesentlich besser löslich sind als die analogen Dbf-Komplexe, können sie entweder durch Waschen des Reaktionsrückstands mit Pentan entfernt (<sup>4</sup>Cp<sub>2</sub>Fe), oder der Dbf-Komplex, selektiv aus einer Lösung in Pentan auskristallisiert werden ((Cp<sup>'''</sup>)<sub>2</sub>Fe).

Im Infrarotspektrum der Komplexe (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) und (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) treten die typischen, scharfen Gerüstschwingungsbanden des aromatischen Dbf-Systems um 800 bis 750 cm<sup>-1</sup> (KBr) auf:

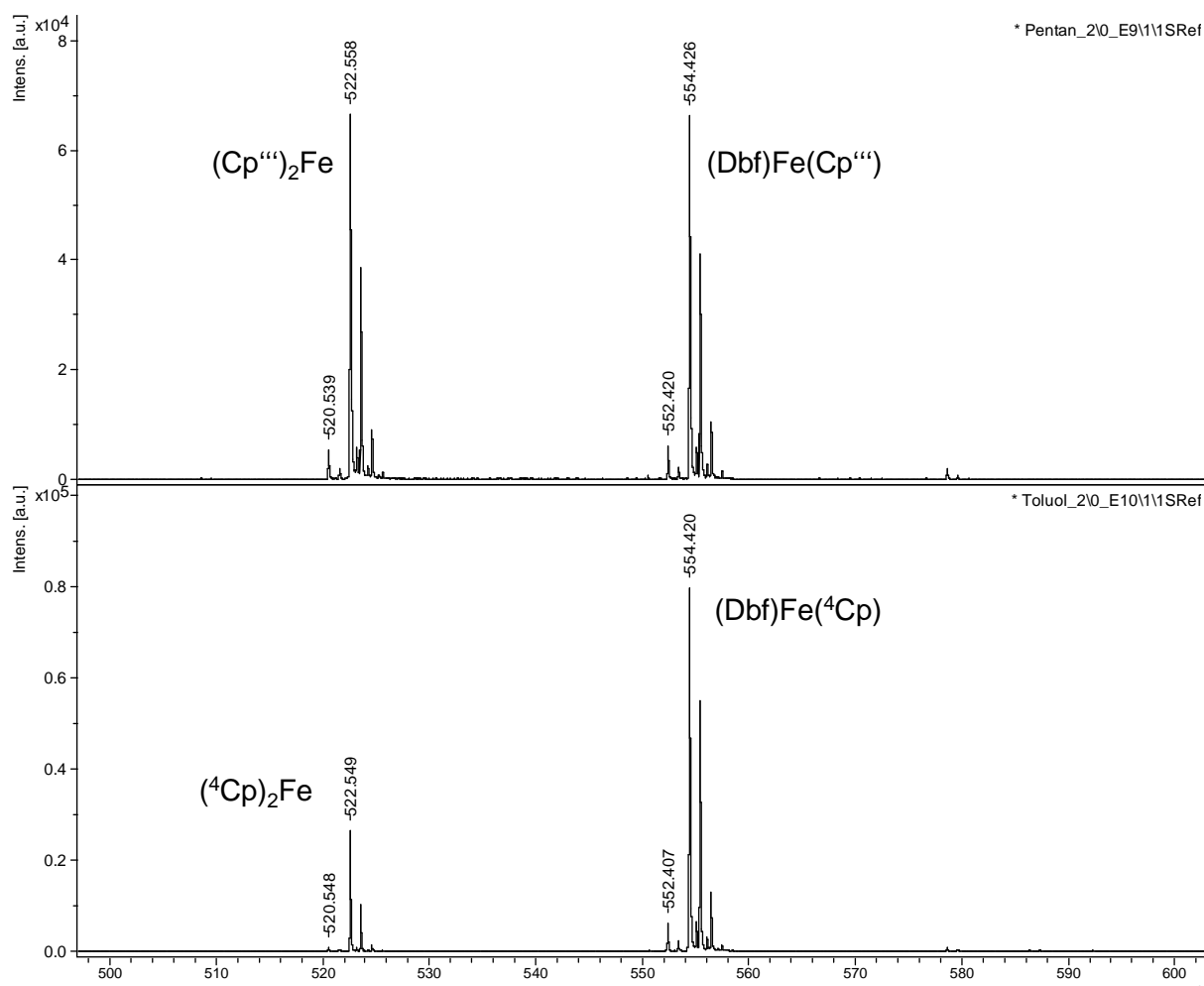
(Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp): 795 (s), 760 (s), 744 (s)

(Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>): 793 (s), 761 (s), 751 (s)

Ebenso können die Alkylgruppen der Cp-Liganden durch ihre starke Absorption zwischen 2960 und 2860 cm<sup>-1</sup>, sowie die Banden der Deformationsschwingungen bei 1460 bis 1360 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden:

(Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp): 2955 (s), 2922 (s), 2867 (m), 1446 (s), 1381 (m), 1360 (s)

(Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>): 2953 (vs), 2901 (s), 2867 (s), 1458 (s), 1449 (s), 1355 (s)



**Abbildung 51: MALDI-TOF-MS von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  und  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$  direkt aus der Reaktionslösung.  $\text{Cp}'''$  und  $\text{}^4\text{Cp}$  sind Isomere, daher zeigen die entsprechenden Komplexe identische Massenspektren.**

#### 4.1.3.2 $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\eta^5\text{-}^4\text{Cp})$ , (78)

Wie bereits für  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  beschrieben wurde auch  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  elektrochemisch durch Cyclovoltammetrie untersucht, <sup>[xvi]</sup> wobei eine reversible Oxidation bei  $E_0 = 0.040\text{ V}$  gefunden wird. Dies bestätigt die bereits bei  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  ( $E_0 = 0.046\text{ V}$ , siehe Abschnitt 4.1.2) beobachtete, leichtere Oxidierbarkeit von Dbf-Ferrocenen gegenüber  $\text{Cp}_2\text{Fe}$ .

Das in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  zeigt zwei Singulets bei 3.21 und 5.02 ppm, die jeweils dem Ringproton des  $\text{}^4\text{Cp}$  bzw. dem 9-H des Dbf-Liganden zugeordnet werden können (Abbildung 52). Im Aromatenbereich tritt ein Signal gegenüber der nächstliegenden Resonanz um 1.68 ppm zu niedrigem



#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Feld hin verschoben auf (9.27 ppm, d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$  Hz). Dieses Dublett kann den Protonen in 8- und 8'-Position zugeordnet werden, die durch das  $\pi$ -System des jeweils gegenüberliegenden Naphthylflügels einem zusätzlichen aromatischen Ringstrom ausgesetzt sind. Weitere Effekte des Dbf Ringstroms werden bei den Resonanzen der Isopropylsubstituenten beobachtet.

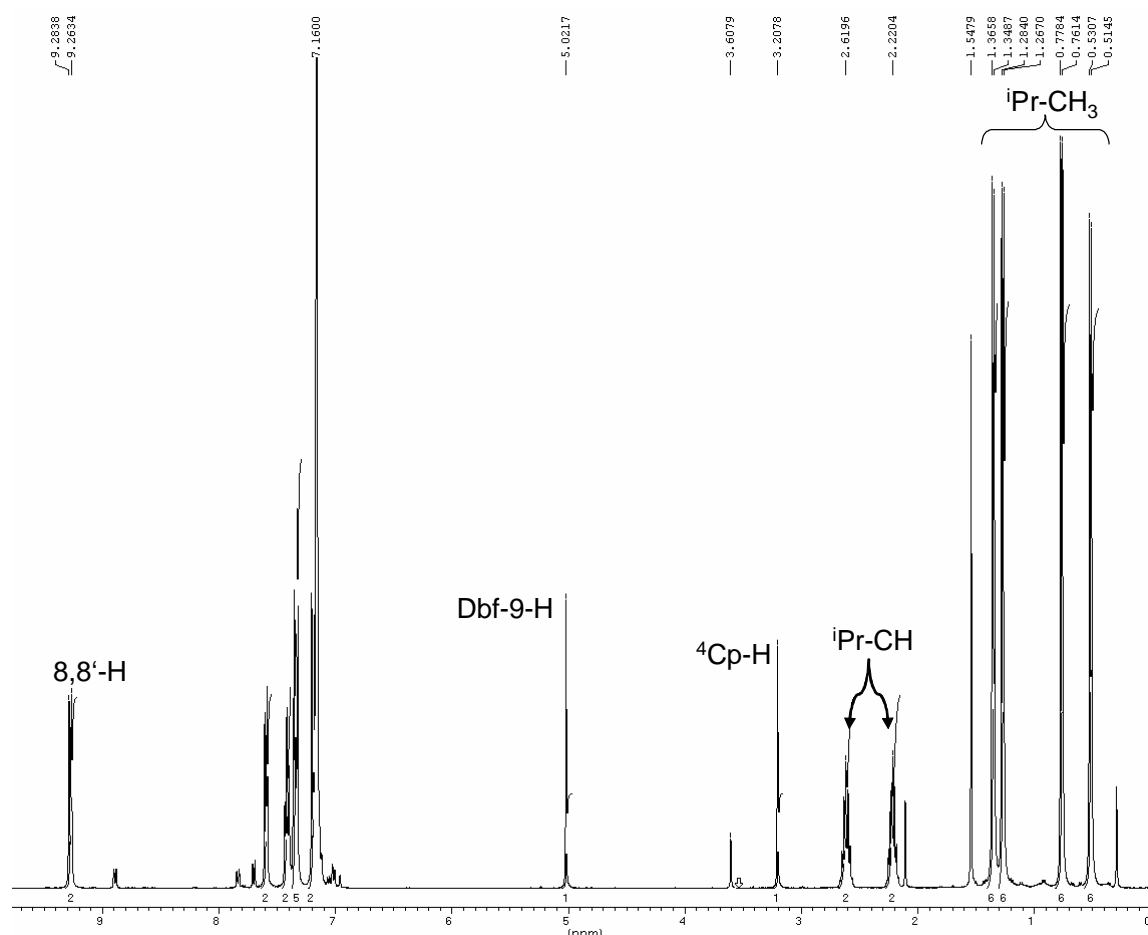


Abbildung 52:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

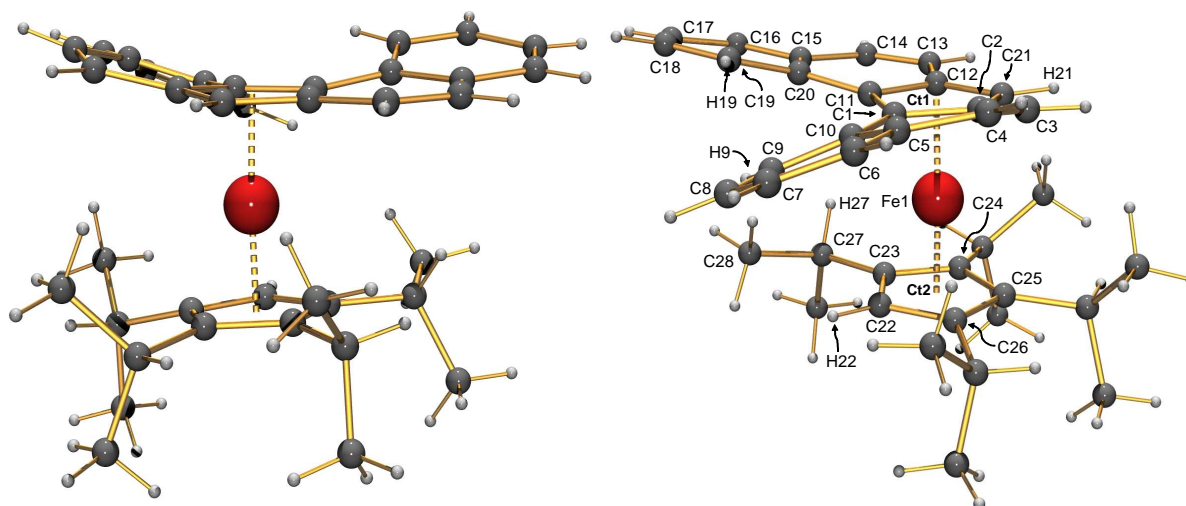
Die Methyleinheiten liefern vier Dubletts bei 1.36, 1.28, 0.77 und 0.52 ppm, die im Vergleich zu den Resonanzen der  $-\text{CH}(\text{Me})_2$  Gruppen in  ${}^4\text{Cp}_2\text{Fe}$  (1.53, 1.38, 1.31, 1.05) <sup>[90]</sup> um bis zu 0.6 ppm zu höheren Feld verschoben sind. Für die beiden deutlich diatrop (0.5-0.6 ppm) verschobenen Signale bei 0.77 und 0.52 ppm ist zu vermuten, dass es sich hier um die „aufwärts“, in Richtung auf dem Dbf-Ligand, gerichteten Methylgruppen handelt. Der gleiche Effekt wird bei den Methinprotonen beobachtet auf, deren Septetts bei 2.62 und 2.22 ppm detektiert werden, während die analogen Signale in  ${}^4\text{Cp}_2\text{Fe}$  bei 2.83 ppm auftreten (die Signale der zwei Signalgruppen überlagern einander). Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Komplexes zeigt, statt der erwarteten sechs, nur fünf Signale aliphatischer Kohlenstoffkerne zwischen

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

21.48 und 26.33 ppm. Mittels *HMQC*-NMR können die Resonanzen bei 25.33 und 24.88 den  $-\text{CHMe}_2$ -Kernen und die übrigen den  $-\text{CHMe}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Wie das Experiment zeigt, resultiert das fehlende Signal offenbar aus Überlagerung einer Methyl- und Methinkohlenstoffresonanz bei 24.88 ppm.

Da die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Ringprotonen des  $^4\text{Cp}$  (3.21 ppm) und des *Dbf* (5.02 ppm) deutlich voneinander verschieden sind, können ebenfalls die zugehörigen Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bei 63.20 bzw. 61.59 ppm zugeordnet werden. Die Peaks der quartären Kohlenstoffkerne in den  $\eta^5$ -koordinierten Ringen werden bei 90.90, 88.79, 88.47 und 80.20 ppm detektiert und wurden nicht im Einzelnen zugeordnet.

Aus einer verdünnten Lösung von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  in Pentan konnten durch Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  Einkristalle gewonnen werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 53).  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur wird durch den sterischen Anspruch der beiden  $\eta^5$ -koordinierten Liganden bestimmt. Der sterische Anspruch der Isopropylgruppen führt zu einer relativ geringen Verdrillung des *Dbf*-System mit einem Diederwinkel (C10-C1-C11-C20) von  $11.793(10)^\circ$ , und einem 8,8'-H Abstand von  $2.0338(1) \text{ \AA}$ . Vergleichbare Werte werden auch für  $(\text{Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  gefunden (siehe Abschnitt 4.3).



**Abbildung 53:** Festkörperstruktur von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  frontal und seitlich. Charakteristische Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ct1-Fe1 1.7084(1), Ct2-Fe1 1.6776(1), Fe1-C1 2.0967(1), Fe1-C2 2.1334(1), Fe1-C21 2.0640(1), Fe1-C12 2.0848(1), Fe1-C11 2.1256(1), Fe1-C22 2.0544(1), Fe1-C23 2.0606(1), Fe1-C24 2.0707(1), Fe1-C25 2.0894(1), Fe1-C26 2.0987(1), 8,8'-H 2.0338(1), C3-C4 1.348(2), C13-C14 1.334(2); C10-C1-C11-C20  $11.793(10)$ , Ct1-Fe1-Ct2  $177.057(4)$ .

Um die sterische Spannung zu verringern, ist der  $^4\text{Cp}$ -Ligand derart koordiniert, dass die C22-H22-Gruppe in Richtung des nach unten abgewinkelten Naphthylarms zeigt. Die Isopropylgruppen am C24 und C25 ragen somit in den vom Dbf-Gerüst nicht abgeschirmten Bereich „vor“ der C21-H21-Gruppe. Die Isopropylreste an C23 und C26 kommen jedoch unter einem terminalen bzw. internen Sechsring des Dbf zu liegen. Im Fall der C23-Isopropylgruppe führt dies dazu, dass sterische Spannung abgebaut wird indem das Alkylfragment soweit rotiert wird, bis C28 nahezu in der  $^4\text{Cp}$ -Ringebene liegt – der Diederwinkel (C22-C23-C27-C28) beträgt nur noch  $12.129(7)^\circ$ . Die C26-Isopropylgruppe übt auf den internen Sechsring des abwärts gerichteten Naphthylarms derartigen Druck aus, dass sich das gesamte Fragment ausgehend von  $\eta^5$ -koordinierten Ring zunächst nach oben aufgewölbt und schließlich wieder nach unten umgebogen wird.

Die Fe-Centroid-Abstände betragen  $1.6776(1) \text{ \AA}$  für den  $^4\text{Cp}$ -Ligand und  $1.7084(1) \text{ \AA}$  für den Dbf-Rest, der Abstand des Eisens vom Ringmittelpunkt des  $^4\text{Cp}$  ist somit geringfügig kürzer als in  $^4\text{Cp}_2\text{Fe}$  ( $1.707 \text{ \AA}$  und  $1.708 \text{ \AA}$ ).<sup>[100]</sup> Dies ist auf den geringeren sterischen Anspruch des Dbf-Liganden gegenüber  $^4\text{Cp}$  zurückzuführen, der eine größere Annäherung des  $^4\text{Cp}$  an das Zentralatom erlaubt, als in  $^4\text{Cp}_2\text{Fe}$ . Eine Folge der Interaktion der ungleichen Liganden ist eine leicht verzerrte Koordinationssphäre am Eisenzentrum die sich in einem Ct1-Fe1-Ct2-Winkel von  $177.057(4)^\circ$  und einem Schnittwinkel der Fünfringebenen von  $4.583^\circ$  äußert.

Den Verzerrungen im Ligandgerüst entsprechend, schwanken die Fe-C-Abstände für das Dbf zwischen  $2.1334(14) \text{ \AA}$  und  $2.0641(15) \text{ \AA}$ , wobei die Fe-C11 und Fe-C2 Abstände aufgeweitet sind, da sich das Kohlenstoffgerüst an diesen Stellen vom Metall weg biegt, während der nach unten deutende Naphthylarm den Fe-C1-Abstand verkürzt ( $2.0967(14) \text{ \AA}$ ). Den geringsten Fe-C-Abstand des Dbf-Fünfrings hat das C21 mit  $2.0641(15) \text{ \AA}$ , die Abstände der  $^4\text{Cp}$ -Kohlenstoffe schwanken um den gleichen Wert oder sind geringfügig länger mit  $2.0544(14) \text{ \AA}$  bis  $2.0986(14) \text{ \AA}$ .

Die Koordination des Dbf-Anions an das Metallzentrum führt zu verringerter Konjugation innerhalb des  $\pi$ -Systems aufgrund des lokalisierten aromatischen Systems im zentralen Fünfring. Dies hat eine Erhöhung der Bindungsordnung an der 3,4- bzw. 3',4'-Position (C3-C4 und C13-C14 in Abbildung 53) zu Folge und äußert sich in Verkürzung dieser Bindungen (siehe auch Abschnitt 4.2). Für die besagten

Bindungen werden die kürzesten Bindungslängen im ganzen Molekül mit Abständen von 1.3477(1) bzw. 1.3342(1) Å gefunden. Sie liegen damit im Bereich isolierter C=C-Doppelbindungen von 1.31-1.34 Å. [45]

##### 4.1.3.3 (Dbf)Fe(Cp'''), (79)

Die Kernresonanzspektren von (Dbf)Fe(Cp''') konnten ebenfalls vollständig ausgewertet werden. Das 1,2,4-Tri-*tert*-butylcyclopentadienylfragment besitzt eine Spiegelebene senkrecht zum Cp-Ring, weshalb die beiden benachbarten *tert*-Butylgruppen sowie die b,b'-Ringprotonen chemisch äquivalent sind, sich jedoch, in Abhängigkeit von NMR-Experiment, nicht magnetisch äquivalent verhalten (vide infra). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum werden die Protonen der Fünfringe als Singulets bei 5.29 ppm und 3.31 ppm detektiert und können anhand des Integralverhältnisses von 1:2 dem 9-H des Dbf bzw. den b,b'-Protonen des Cp''' zugeordnet werden. Die a,a'- und c-*tert*-Butylgruppen treten in einem Verhältnis 18:9 bei 1.10 bzw. 1.03 ppm auf (Abbildung 54). Für die 8,8'-Protonen wird mit 9.37 ppm (in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) die bislang höchste chemische Verschiebung dieser Signalgruppe für einen Dbf-Komplex gemessen (vgl. (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp): 9.27 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Das Signal ist um 1.81 ppm gegenüber dem nächstliegenden Aromatenpeak abgesetzt, was auf die großen sterischen Interaktion mit dem Cp'''-Ligand zurückzuführen ist. Cp''' weist somit in den betrachteten isomeren Komplexen einen geringfügig größeren sterischen Anspruch auf als <sup>4</sup>Cp.

Ausgehend von der 8,8'-Position können auch die 7,7'-, 6,6' und 5,5'-Wasserstoffkerne der terminalen Ringe bei 7.41 ppm, (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz), 7.35-7.37 ppm (m, überlagert mit Signalen der 3,3'/4,4'-CHs) und 7.56 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz) zugeordnet werden. Die 3,3'/4,4'-Protonen der internen Ringe bilden zwei Signalgruppen. Eines der beiden Dubletts überlagert, wie erwähnt, bei 7.35-7.37 ppm mit dem Signal der 5,5'-H, das zweite wird teilweise vom Lösungsmittelpeak verdeckt (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 7.16 ppm).

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

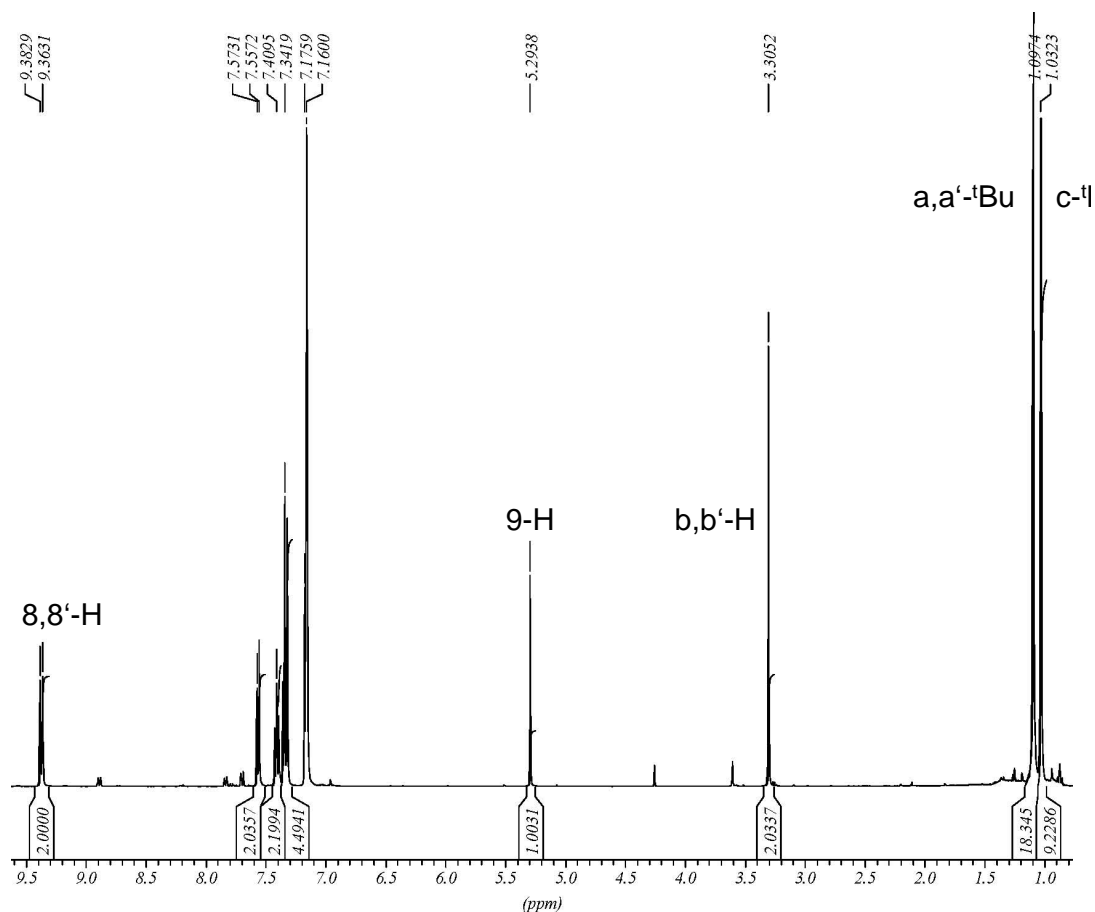


Abbildung 54:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}'')$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Die Signale der  $^t\text{Bu}$ -Gruppen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit abgeschnitten.

Durch die vollständige Zuordnung der Protonenresonanzen können mittels *HMQC*- und *HMBC*-NMR [xvii] auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Komplexes interpretiert werden (Abbildung 55). So findet man die Peaks der *tert*-Butyl-Methylgruppen der *a,a'*- bzw. *c*-Kerne bei 33.74 und 31.15 ppm, die zugehörigen quartären C-Atome treten bei 32.36 und 31.33 ppm in Resonanz.

Die 9-CH-Gruppe des Dbf bei 61.14 ppm, die *b,b'*-Gruppen des Cp'' bei 65.90 ppm können anhand der zugehörigen Protonen im *HMQC*-NMR-Spektrum direkt identifiziert werden. Das *HMBC*-Experiment erlaubt außerdem noch eine weitere Zuordnung der quartären Kohlenstoffkerne der  $\eta^5$ -koordinierten Ringe.

[xvii] Heteronuclear Multiple Bond Coherence: Zeigt Korrelationen zu Kohlenstoffkernen, die mit Protonen durch  $^2J_{\text{CH}}$ - und  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung wechselwirken. Die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung wird im Experiment unterdrückt, weshalb das entsprechende Signal theoretisch verschwinden sollte. In real gemessenen Spektren tritt es jedoch als symmetrisches Dublett zum *HMQC*-Signal auf.

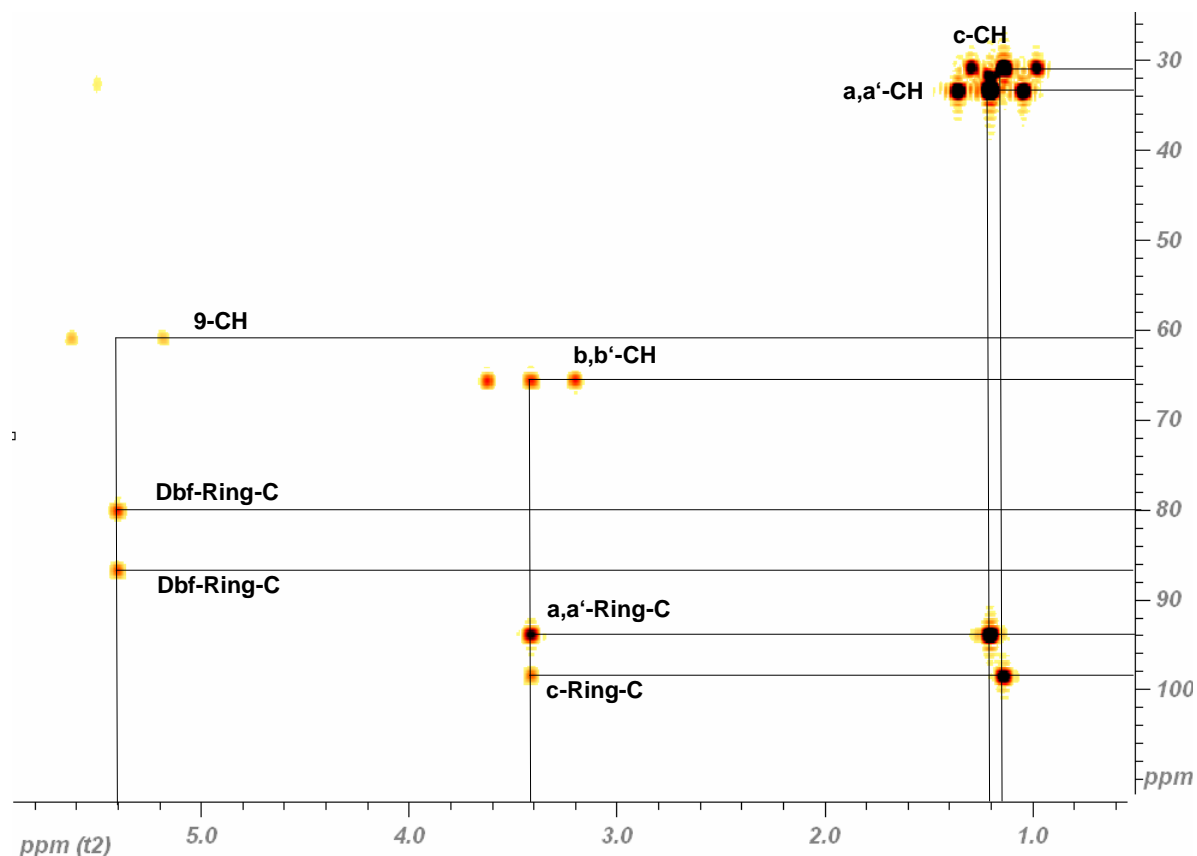


Abbildung 55: Ausschnitt aus dem *HMBC*-NMR-Spektrum von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$ .

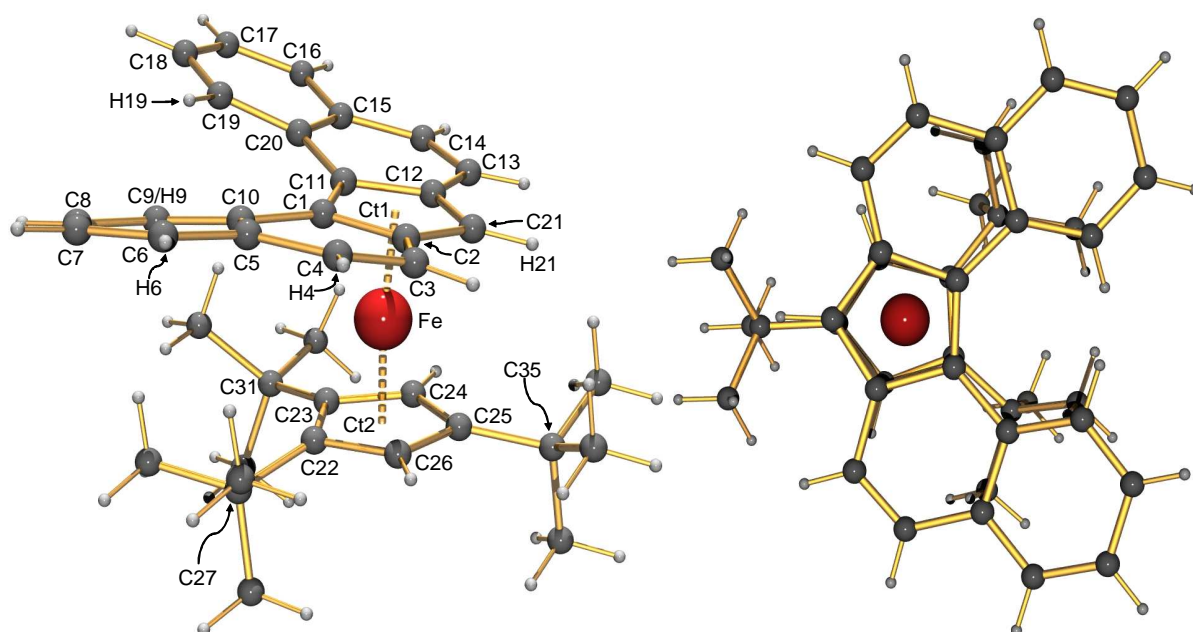
Unterhalb des zum Dublett aufgespaltenen Signals der 9-CH-Gruppe bei 61.14/5.29 ppm erscheinen die  $^2J_{\text{CH}}$ - und  $^3J_{\text{CH}}$ -Resonanzen der beiden quartären Dbf-Ringkohlenstoffe bei 87.11 und 80.29 ppm. Die b,b'-CH-Einheiten zeigen scheinbar ein Triplet bei 65.90/3.31 ppm, wobei es sich jedoch um ein Dublett mit einem weiteren Korrelationspeak im Zentrum handelt. Dies rührt daher, dass die b- und b'-CH-Gruppen sich in diesem Experiment nicht magnetisch äquivalent Verhalten. Das Signal des b-Ring-C wird durch die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung mit dem b-H Kern zum Dublett aufgespalten – wie im Spektrum zu sehen. Die Wechselwirkung des b-H mit dem b'-Ring-C ist jedoch eine  $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung die durch das Experiment sichtbar gemacht wird und somit eine Resonanz im Mittelpunkt des Dubletts bei 65.90/3.31 ppm ergibt. Der gleiche Effekt tritt bei den *tert*-Butylgruppen auf, da die  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplung zum direkt gebundenen Kohlenstoff einer Methyleneinheit zwar zum Dublett aufgespalten wird, die chemisch äquivalenten Kohlenstoffkerne der anderen zwei Methylgruppen jedoch wieder über eine  $^3J_{\text{CH}}$ -Fernkopplung wechselwirken.

Unterhalb des Signals der b,b'-CH-Gruppe erscheinen die Resonanzen der quartären Cp'''-Ringkohlenstoffe bei 94.21/3.31 ppm und 98.83/3.31 ppm. Da die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der a,a'- und c-*tert*-Butylgruppen genau identifiziert werden können

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

und jede *tert*-Butyl-Gruppe einen Korrelationspeak zum jeweils zugehörigen Ringkohlenstoff zeigt, erlaubt dies auch Zuordnung der quartären Kerne zum jeweiligen *tert*-Butylrest.

Die Kristallisation des sehr gut löslichen (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) gelang durch Lösen des Komplexes in Toluol, gefolgt von nahezu vollständigem Entfernen des Lösungsmittels. Aus dem zurückbleibenden, übersättigten Öl kristallisierte (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) im Verlauf mehrerer Wochen in Form dunkelroter Prismen in der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Abbildung 56 zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Festkörperstruktur des Ferrocens. Auch hier offenbart sich der sterische Druck des AlkylCp auf den Dbf-Liganden.



**Abbildung 56:** Festkörperstruktur von (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>), seitlich und von oben. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1-Fe 1.7032, Ct2-Fe 1.6786, 8,8'-H 1.949, Fe1-C1 2.1101(15), Fe1-C2 2.1016(15), Fe1-C21 2.0475(15), Fe1-C12 2.0754(15), Fe1-C11 2.1492(15), Fe1-C22 2.1058(16), Fe1-C23 2.0963(15), Fe1-C24 2.0454(15), Fe1-C25 2.0781(15), Fe1-C26 2.0440(15), C3-C4 1.344(3), C13-C14 1.340(3), Ct1-Fe-Ct2 174.168(1), Cp-Ring-Cp-Ring 8.942, Diederwinkel (C10-C1-C11-C20) 10.957(4).

Der Diederwinkel (C10-C1-C11-C20) ist mit 10.957(4)° zwar nicht der kleinste bisher für einen Dbf-Komplex gefundene Winkel (zur Übersicht siehe Abschnitt 4.6), dies ist jedoch offenbar auf die schon bei (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) beobachtete Deformation des Ligandgerüsts zurückzuführen, denn der Abstand der 8,8'-Wasserstoffatome ist mit 1.949 Å ist ungewöhnlich kurz. Abgesehen von dem entsprechenden Abstand in dem sterisch ebenfalls stark belasteten Komplex (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (1.9233 Å, siehe

Abschnitt 4.5.1) handelt es sich um den größte bislang nachgewiesene Annäherung der 8,8'-Wasserstoffatome in einem Dbf-Komplex. Wie schon in (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) ist auch hier deutlich zu erkennen, dass der eigentlich abwärts deutenden Naphthylarm des Dbf, vom η<sup>5</sup>-koordinierten Ring ausgehend, zunächst nach oben abgebogen wird. Im weiteren Verlauf biegt er jedoch, anders als im vorigen Fall, nur wenig nach unten ab. Stattdessen wird der terminale Sechsring gekippt, sodass H6 mit 0.6400 Å die Fünfringebene (C1-C2-C21-C12-C11) sogar noch weiter überragt als H4 mit 0.6269 Å. Der Grund hierfür wird deutlich, wenn man das Molekül in der Aufsicht betrachtet (Abbildung 56, rechts). Die Fünfringe der Liganden stehen nahezu ekliptisch zueinander (H21-C21-C25-C35: 4.464(2)°), was zur Folge hat, dass die *c-tert*-Butylgruppe (in Abbildung 56 gebunden an C25) unter der (C21-H21)-Bindung auf der nicht vom Dbf abgeschirmten Seite zu liegen kommt. Die *a*- und *a'*-*tert*-Butylgruppen (in Abbildung 56 an C22 und C23 gebunden) sind dem entsprechend unter der (C1-C10) bzw. (C11-C20)-Bindung ausgerichtet. Sie liegen somit direkt unter den Naphthylresten und behindern das Abwinkeln des endständigen Sechsrings C5-C6-C7-C8-C9-C10. Eine weitere Folge der ekliptischen Konformation ist die Abwinklung der *tert*-Butylgruppen aus der Cp'''-Ringebene. Die sterisch am wenigsten belastete *c*-<sup>1</sup>Bu-Gruppe ist um 7.157° (C25-C35-Bindung zu Cp'''-Ringebene) abgewinkelt. Im Fall der *a'*-Gruppe am C23 fällt die Deformation mit 9.843° (C23-C31-Bindung zu Cp'''-Ringebene) noch moderat aus, da der vom Metallzentrum weg zeigende Naphthylrest weniger sterischen Druck ausübt. Die *a*-Gruppe am C22 steht jedoch mit einem Winkel zwischen der C22-C27-Bindung und der Cp'''-Ringebene von 12.909° deutlich stärker unter Druck.

Durch die ungleiche sterische Belastung wird der Dbf-Ligand in Richtung auf die *c-tert*-Butylgruppe am C25 gekippt, was sich in einem (Ct1-Fe-Ct2)-Winkel von 174.168(1)° äußert, sowie in eine Stellung der Fünfringebenen zueinander von 8.942°. In den Abständen der Ringmittelpunkte zum Eisenkern schlägt sich die verzerrte Koordinationssphäre mit 1.7032 Å zum Dbf und 1.6786 Å zum Cp''' kaum nieder, sie sind nahezu identisch mit den für (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) gefundenen Werten (Dbf: 1.7084(1) Å, <sup>4</sup>Cp: (1.6776(1) Å). Bei Betrachtung der einzelnen Kohlenstoff-Eisen-Abstände zeigen sich dagegen deutlichere Unterschiede.

Die Bindung des Metalls zum C21 ist mit 2.0475(15) Å gegenüber entsprechenden Wert in (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) (2.0640(1) Å) deutlich verkürzt, während die Abstände zu C1, C2 und C11 mit 2.0967(1), 2.1334(1) und 2.1256(1) Å eine noch ausgeprägtere Auf-

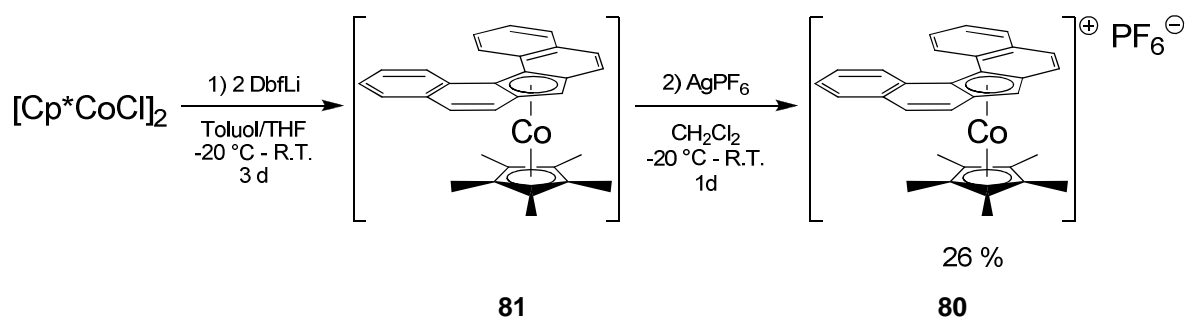


weitung zeigen. Nur die Fe1-C12 Bindung ist aufgrund der gekippten Geometrie gegenüber (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) um 1 pm 2.0754(15) verkürzt. Auf Seiten des Cp''' wirkt sich die Abwinkelung der *tert*-Butylgruppen aus der Ringebene in einer Aufweitung entsprechenden Kohlenstoff-Metall-Bindungen zu C22 (2.1058(16) Å), C23 (2.0963(15) Å) und, in geringerem Maße, C25 (2.0781(15) Å) aus. Die Bindungen zu den unsubstituierten Kernen C24 und C26 sind dagegen verkürzt (2.0454(15) und 2.0440(15) Å).

Wie bereits bei (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) beobachtet, sind auch in (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) die Doppelbindungen an der 3,4- bzw. 3',4'-Position (C3-C4 und C13-C14 in Abbildung 56) mit 1.344(3) Å und 1.340(3) Å die kürzesten im ganzen Molekül und liegen im Bereich isolierter Doppelbindungen (ca. 1.33 Å <sup>[45]</sup>).

#### 4.1.4 Dibenzo[*c,g*]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocenium-(III)hexafluorophosphat, [( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*)]PF<sub>6</sub>, (80)

In Anlehnung an die Arbeiten von Kölle <sup>[92]</sup> wurde auch die Synthese eines Cobaltocens bzw. des korrespondierenden, zu Ferrocen isoelektronischen Cobaltoceniumsalzes unternommen. Als erster Dibenzo[fluorenyl]cobaltkomplex konnte so [( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*)]PF<sub>6</sub> (80) durch Reaktion von DbfLi mit dem dimeren Cobalthalbsandwichkomplex [Cp\*CoCl]<sub>2</sub> erhalten werden. Das intermediär gebildete ( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*) wurde *in situ* durch Zugabe von AgPF<sub>6</sub> zum luftstabilen Cobaltocenium(III) oxidiert, um Aufarbeitung und Charakterisierung zu erleichtern.



Schema 56: Synthese von ( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*) und Oxidation zu [( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*)]PF<sub>6</sub>.

Die Verbindung ist von tieferer Farbe, im Gegensatz zu üblichen AlkylCp-Cobaltoceniumkomplexen, die als hellgelb bis bernsteinfarben beschrieben werden. <sup>[101]</sup> In

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist das Metallocen sehr gut, in Aceton teilweise und in weniger polaren Lösungsmitteln wie Toluol und Et<sub>2</sub>O nicht löslich. Durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Et<sub>2</sub>O kristallisiert dieser quantitativ in Form roter, nadel-förmiger Prismen von bis zu 1 cm Kantenlänge aus, die eine Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse erlauben.

In Zusammenarbeit mit Dr. Monika Sieger <sup>[xviii]</sup> wurde **80** auch elektrochemisch untersucht. Bei Raumtemperatur zeigt der Komplex zwei irreversible, stark verbreiterte Reduktionen bei -0.06 und -0.45 mV (gemessen gegen Cp<sub>2</sub>Fe), die erst bei erhöhter Vorschubgeschwindigkeit (200-500 mV/s) einzeln aufgelöst sind. Die Reduktionen geschehen somit „zu früh“, es handelt also vermutlich nicht um Reaktionen des Co(III)-Kerns, sondern des Liganden. Die genaue Natur der auftretenden reduzierten Spezies konnte jedoch bislang nicht geklärt werden.

Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit Literaturwerten wurden <sup>1</sup>H- und *HH*-COSY-NMR-Spektren in Aceton-d<sub>6</sub> aufgenommen, qualitativ bessere <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden durch die bessere Löslichkeit in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [(η<sup>5</sup>-Dbf)Co(η<sup>5</sup>-Cp\*)]PF<sub>6</sub> wird das intensive Signal des Cp\* bei 1.21 ppm detektiert und ist damit um 0.6 ppm zu hohem Feld verschoben gegenüber dem Signal des (Cp\*)<sub>2</sub>CoPF<sub>6</sub> (1.82 ppm), <sup>[102]</sup> das als Nebenprodukt (ca. 5 %) auftritt (Abbildung 57). Das Signal des 9-H tritt bei 6.52 ppm (Aceton-d<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 5.90 ppm) in Resonanz und erscheint verbreitert. Die Peaks der 8,8' Protonen werden als Dublett bei 9.12 ppm (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz) gefunden und ermöglichen die Zuordnung der übrigen Protonen der terminalen Ringe via *HH*-COSY-NMR (Abbildung 58).

[xviii] Dr. Monika Sieger, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart.

#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

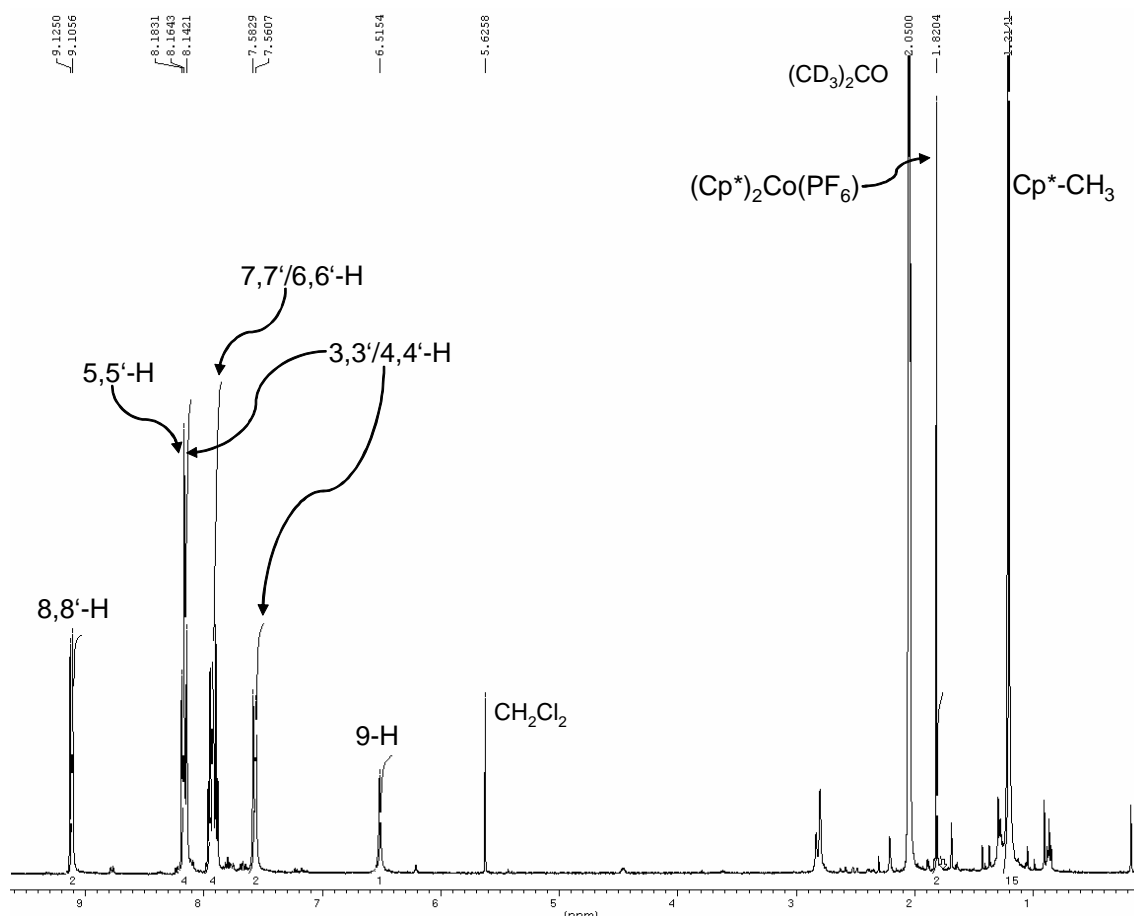


Abbildung 57:  $^1\text{H-NMR}$  von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{PF}_6$  in Aceton- $\text{d}_6$ , das Signal  $\text{Cp}^*$  ist aus Gründen der Übersichtlichkeit abgeschnitten.

Das  $HH\text{-COSY-NMR}$  des Komplexes zeigt die Kopplung der 8,8'-Protonen mit dem Multipllett der einander überlagernden Signale der 6,6'- und 7,7'-Wasserstoffkerne bei 7.87-7.98 ppm. Da keine Kopplung des besagten Multiplletts zu dem Dublett bei 7.57 ppm besteht, kann dieses den 3,3'/4,4'-Protonen zugeordnet werden. Sowohl die 6,6'/7,7'-Protonen als auch die Signale der 3,3'/4,4'-Protonen bei 7.57 ppm zeigen Crosspeaks zur verbleibenden Signalgruppe bei 8.16 ppm, da hier die Resonanzen der 5,5'-Protonen und die verbleibenden 3,3'/4,4'-Wasserstoffkerne zu einem Pseudotriplet überlagern.

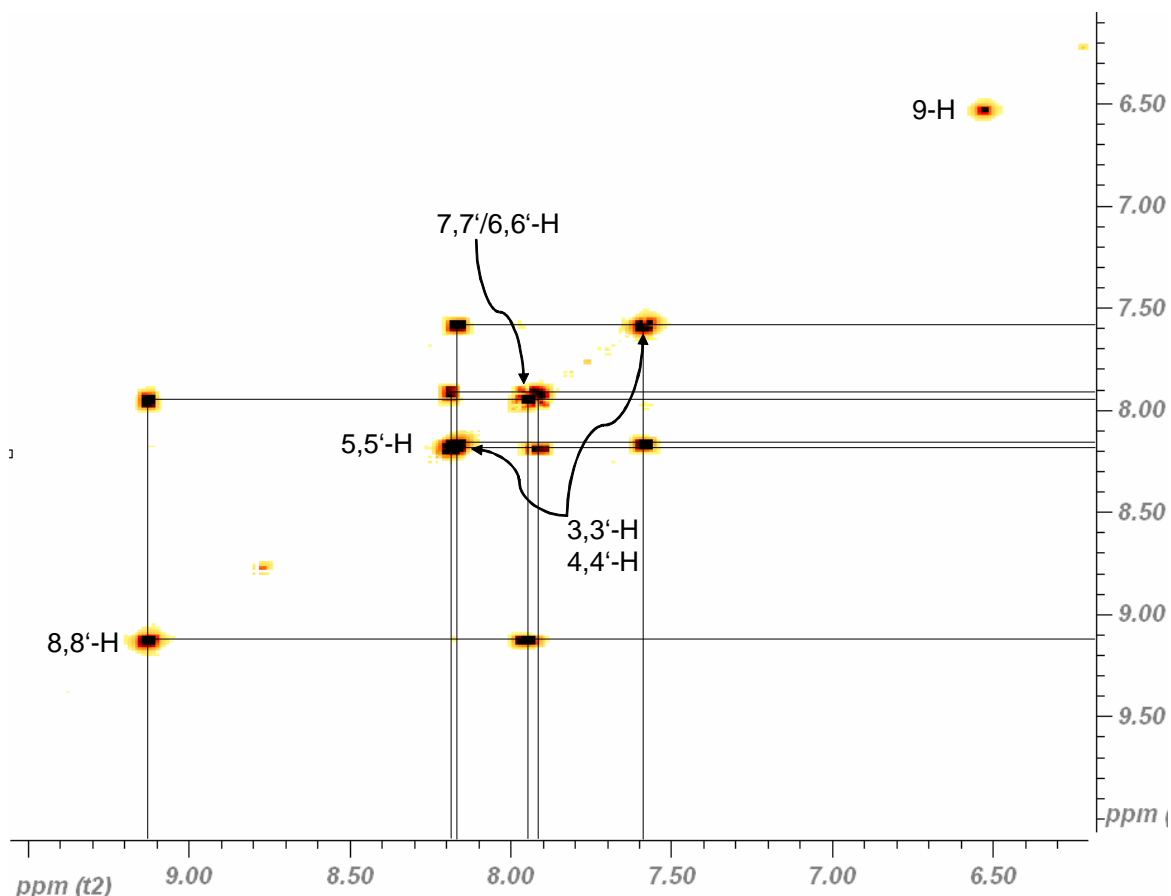


Abbildung 58: *HH-COSY-NMR-Spektrum* von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{PF}_6$  in  $\text{Aceton-d}_6$ .

Das  $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  des Komplexes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt im Aromatenbereich – vermutlich aufgrund von Überlagerung – nur sieben Signale des Dbf-Systems. In  $\text{Aceton-d}_6$  sind dagegen alle Peaks aufgelöst, ein Signal bei 121.47 ppm tritt jedoch verbreitert auf. Die Signale des  $\text{Cp}^*$  und des  $\eta^5$ -Rings des Dbf sind eindeutig zu identifizieren (Abbildung 59). Die Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$  treten bei 7.51 ppm in Resonanz, die quartären Kohlenstoffatome dieses Liganden werden als intensives Signal bei 94.75 ppm detektiert, welches die Signale der  $\eta^5\text{-C}_5$ -Kohlenstoffatome des Dbf deutlich überragt. Die Dbf-CH-Gruppe liefert ein Signal bei 77.60 ppm, diejenigen der quartären Ringkohlenstoffe sind bei 98.98 ppm und 89.82 ppm zu beobachten.

Eine eindeutige Zuordnung der quartären Ringkohlenstoffe erlaubt das *HMBC-NMR-Spektrum* des Komplexes. Das Dublett der Methylgruppen bei 1.21/7.51 ppm zeigt einen intensiven Korrelationspeak bei 94.75 ppm, während dem Signal der 9-CH-Gruppe bei 5.90/77.60 ppm (sehr schwach) die Signale bei 98.98 ppm und 89.82 ppm zuzuordnen sind.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

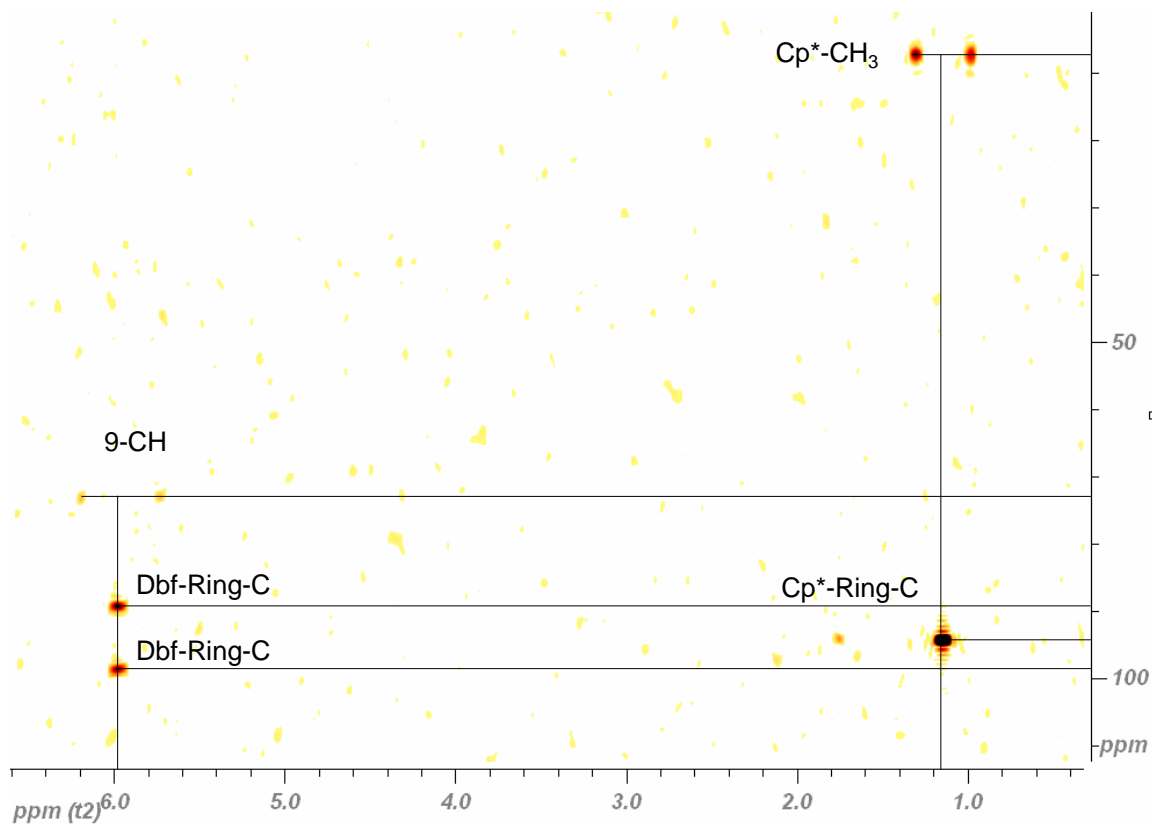
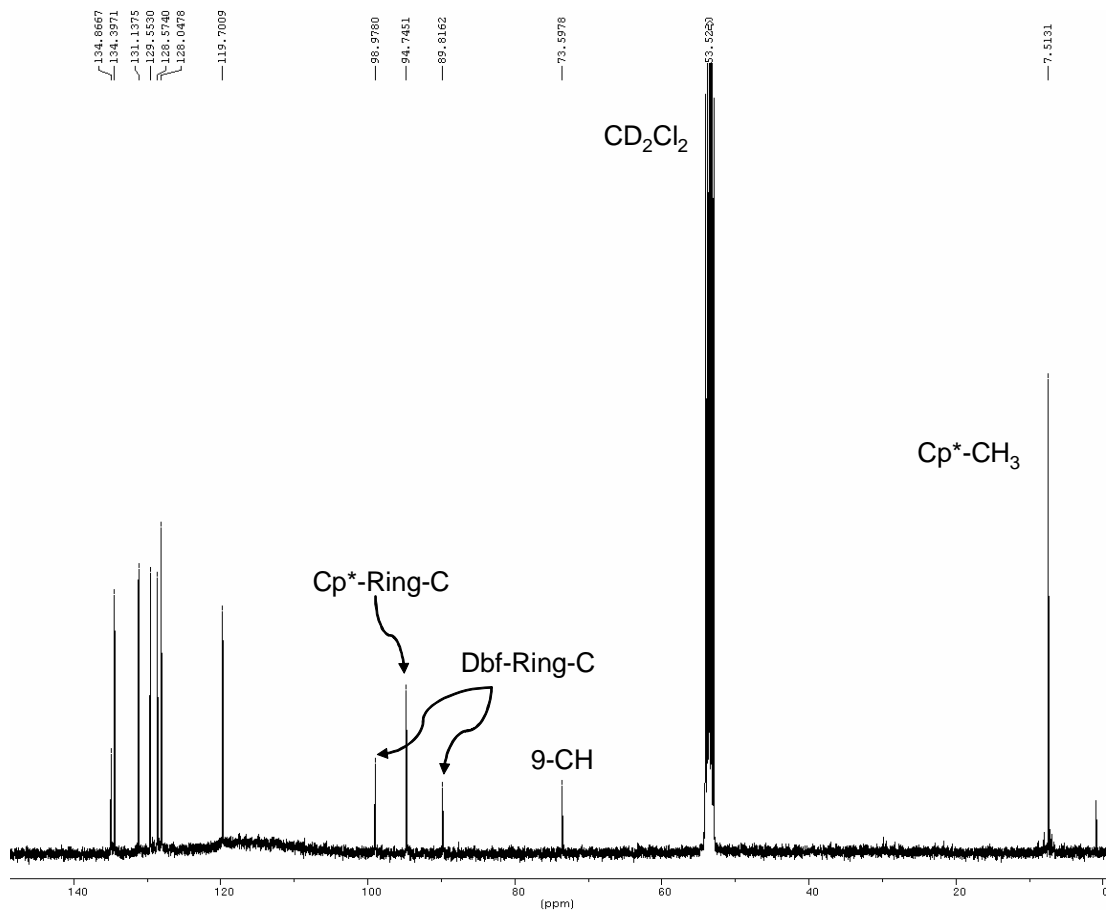
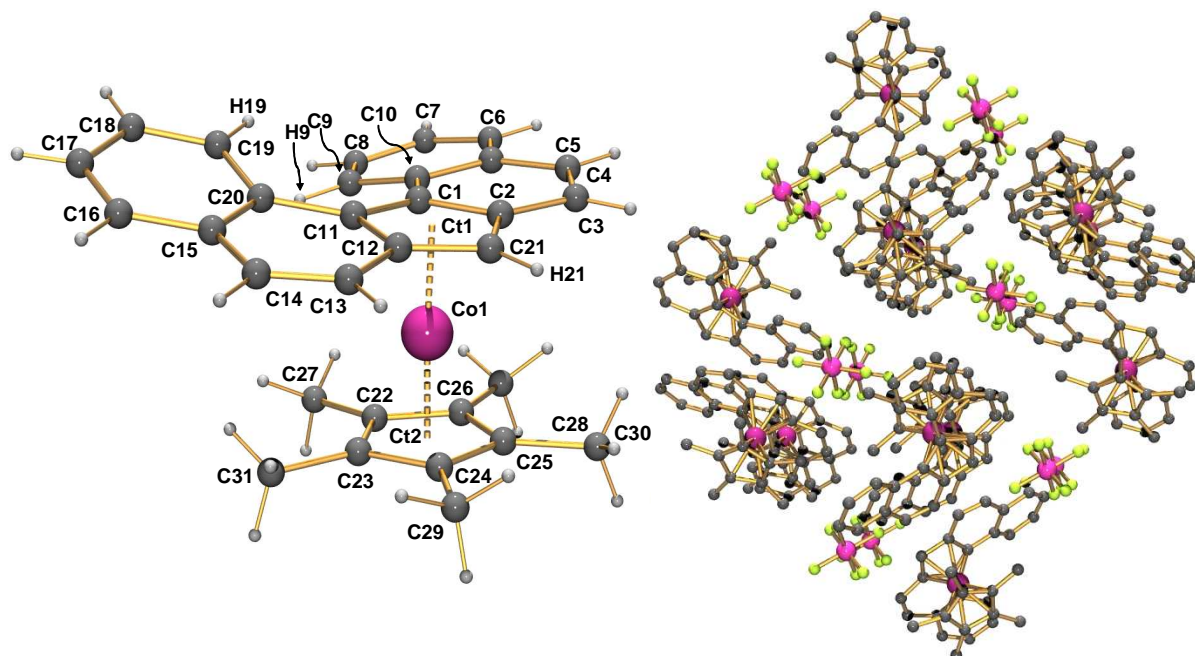


Abbildung 59:  $^{13}C$ -NMR und Ausschnitt aus dem *HMBC*-NMR von  $(\eta^5-Dbf)Co(\eta^5-Cp^*)PF_6$  in  $CD_2Cl_2$ .

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

$[(\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\eta^5\text{-Cp}^*)]\text{PF}_6$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Im Festkörper bilden Kationen und Anionen jeweils separate Schichten mit kettenartig angeordneten  $\text{PF}_6^-$ -Einheiten (Abbildung 60).



**Abbildung 60:**  $[(\eta^5\text{-Dbf})\text{Co}(\text{Cp}^*)]\text{PF}_6$  im Festkörper: Molekül- und Packungsstruktur. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1-C1 2.0684(17), Co1-C2 2.0869(18), Co1-C21 2.0349(17), Co1-C12 2.0601(17), Co1-C11 2.1105(17), Co1-C22 2.0579(18), Co1-C23 2.0557(18), Co1-C24 2.0392(18), Co1-C25 2.0373(18), Co1-C26 2.0482(17), Co1-Ct1 1.6739, Co1-Ct2 1.647, H9-H19 1.9558, C3-C4 1.335(3), C13-C14 1.341(3), C10-C1-C11-C20 -13.949(3). Das  $\text{PF}_6^-$ -Anion ist der Molekülstruktur ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

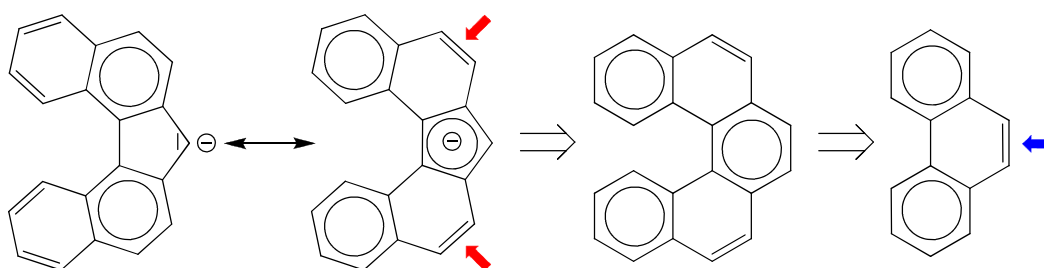
Die Fünfringe der Liganden sind in einem Winkel H21-C21-C25-C30 von  $-35.389(1)^\circ$  zueinander angeordnet, was nahezu idealer Staffelung ( $36^\circ$ ) entspricht und dazu führt, dass die C27-Methylgruppe des  $\text{Cp}^*$  genau zwischen den beiden Naphthylarmen positioniert wird. Die Verdrillung des Binaphthylsystem ist mit einem Diederwinkel C10-C1-C11-C20 von  $-13.949(3)^\circ$  vergleichsweise ausgeprägt, der Abstand der 8,8'-Protonen fällt mit  $1.9558 \text{ \AA}$  jedoch sehr kurz aus. Die Doppelbindungen in Position 3,4 und 3,4' (C3-C4 und C13-C14 in Abbildung 60) gehören mit  $1.335(3) \text{ \AA}$  und  $1.341(3) \text{ \AA}$  zu den kürzesten, bislang in einem Dbf-Komplex nachgewiesenen.

Der Dbf-Ligand ist nicht vollkommen symmetrisch an das Metall gebunden. Die Co1-C11-Bindung ist, aufgrund des vom Metall wegstrebenden Naphthylrests, mit  $2.1105(17) \text{ \AA}$  deutlich länger als die übrigen, die Bindung zum C21 ist dagegen die kürzeste mit  $2.0349(17) \text{ \AA}$ . Auch im Koordinationsmodus des  $\text{Cp}^*$  macht sich der

Einfluss des Binaphthylsystems bemerkbar: Die Bindungen des Cobaltatoms zu den drei unterhalb des Dbf befindlichen Kernen C22, C23 und C26 sind mit 2.0579(18) Å, 2.0557(18) Å, und 2.0482(17) Å 1-2 pm länger, als die Abstände zu den unter dem Koliganden hervortretenden Kernen C24 und C25 (2.0392(18) Å bzw. 2.0373(18) Å). Diese Verschiebungen verzerren auch die Koordinationssphäre am Metall, sodass die Fünfringebenen um 4.790° von einer koplanaren Ausrichtung abweichen und die Ringmittelpunkte mit dem Cobaltkern einen Winkel (Ct1-Co1-Ct2) von 176.948(1)° bilden. Mit einem Abstand des  $\text{Co}^{3+}$  von 1.647 Å zum Ringmittelpunkt des  $\text{Cp}^*$  bindet dieser elektronenreiche Ligand offenbar stärker an das Metall als die Dbf-Gruppe, die sich nur auf 1.6739 Å annähert.

## 4.2 Reaktivitätsstudien an Dbf-Ferrocenen

Theoretische Betrachtungen und Berechnungen von DbfLi Komplexen haben bereits im Vorfeld dieser Arbeit gezeigt, dass für das Dbf-Anion aufgrund seiner besonderen elektronischen Situation verbesserte Koordinationseigenschaften gegenüber anderen benzanellierten Cp-Derivaten wie etwa Fluorenid besitzt. Wie in Abschnitt 2 dargestellt, wurde für die Doppelbindungen des Dbf-Anions in 3,4/3',4'-Position, in Analogie zu Phenanthren, ein partiell olefinischer Charakter postuliert (Schema 57).



**Schema 57:** Aromatische Grenzstrukturen des Dbf-Anions und seine Analogie zu Pentahelicen und Phenanthren. Olefinische Doppelbindung in Phenanthren  $\rightarrow$  und vermutete olefinische Doppelbindungen im Dbf-Anion  $\rightarrow$ .

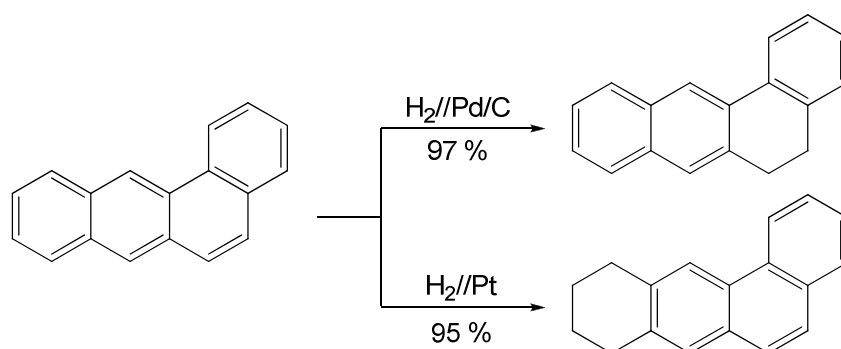
Ziel der im Folgenden dargestellten Arbeiten war es daher, experimentell zu untersuchen, ob und welche olefintypischen Reaktionen an den den besagten Doppelbindungen in Dbf-Komplexen möglich sind. Als Ausgangsmaterial dienten hierbei die in

den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten Ferrocene  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ ,  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  (**78**) und  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$  (**79**).

##### 4.2.1 Selektive Hydrierung von $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$

Eine schonende, auch auf Übergangsmetallkomplexe benzanellierter Cp-Derivate häufige angewendete Reaktion ist die Reduktion mit molekularem Wasserstoff zur Erhöhung der Komplexstabilität und Modifikation von Katalysatoreigenschaften.

Je nach verwendetem Katalysator führt die Hydrierung kondensierter Arene zu verschiedenen Endprodukten: Während Pd auf Aktivkohle selektiv Doppelbindungen mit olefinischem Charakter angreift, bewirken Pt/C oder  $\text{PtO}_2$  bevorzugt vollständige Reduktion endständiger aromatischer Ringe (Schema 58).<sup>[103]</sup>



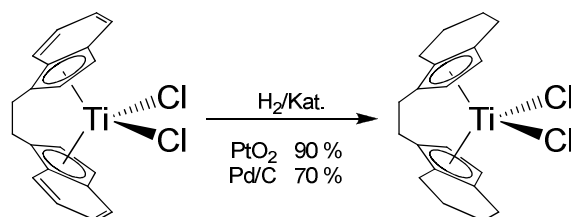
**Schema 58:** Selektive Hydrierung von olefinischen Doppelbindungen mittels Pd/C und von terminalen Ringen mit einem Pt-Katalysator am Beispiel von Benzo[*a*]anthracen (Tetraphen).<sup>[103]</sup>

Durch Reaktion von *ansa*-Indenyl- und -Fluorenylmetallocenen von Gruppe IV Metalle mit  $\text{H}_2$  in Gegenwart von  $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden die korrespondierenden Tetrahydroindenyl-<sup>[13, 104]</sup> und Octahydrofluorenylkomplexe<sup>[105]</sup> erhalten, wobei auch im Ligandgerüst enthaltene Phenylgruppen zum Cyclohexylresten reduziert werden.<sup>[105]</sup> Die Hydrierung von  $(\text{Ind-C}_2\text{H}_4\text{-Ind})\text{TiCl}_2$  wurde von Brintzinger sowohl mit  $\text{PtO}_2$  als auch mit Pd/C durchgeführt, wobei die Reaktionsausbeute bei Verwendung des Palladiumkatalysators geringer ausfällt (Schema 59).<sup>[104h]</sup> Bislang ist nur eine einzige Reduktion eines benzanellierten Ferrocens bekannt: Die Hydrierung des zweikernigen Bisbiindenyleisen in Gegenwart von Pd/C führt zum korrespondierenden Tetrahydrobiindenylderivat.<sup>[106]</sup>

]

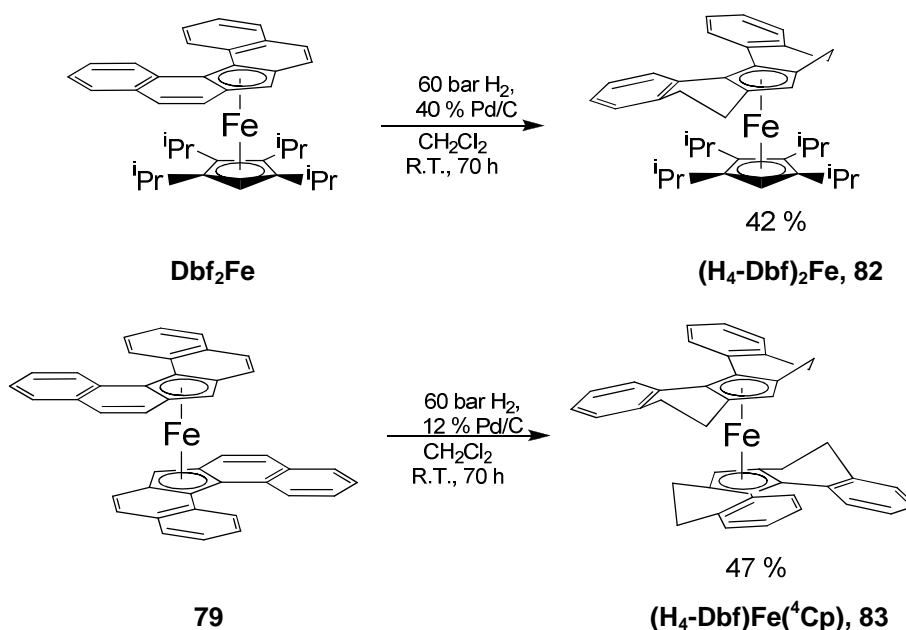


#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



Schema 59: Reduktion von *rac*-Ethylenbis(indenyl)titanidichlorid nach Brintzinger. <sup>[104]</sup>

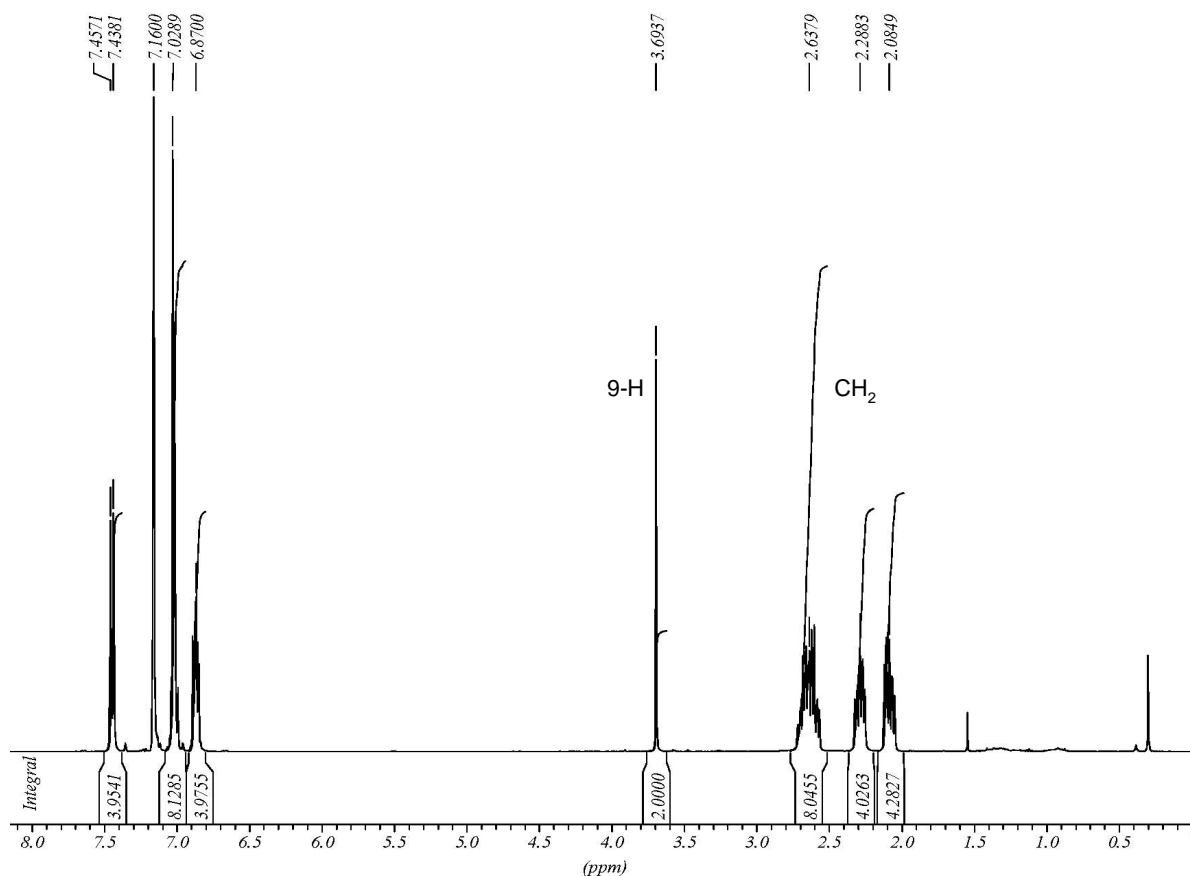
Der von Brintzinger beschriebenen Methode folgend, wurde die Reduktion der Ferrocene  $Dbf_2Fe$  und  $(Dbf)Fe(^4Cp)$  bei Raumtemperatur in  $CH_2Cl_2$  durchgeführt. Die Reaktion der beiden Komplexe mit molekularem Wasserstoff in Gegenwart von  $Pd/C$  erlaubt die selektive Hydrierung der olefinischen  $C=C$ -Doppelbindungen zu den korrespondierenden 3,4,3',4'-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenidkomplexen  $(H_4-Dbf)_2Fe$  und  $(H_4-Dbf)Fe(^4Cp)$  in Ausbeuten von 40 bis 50 % (Schema 60). Anders als das grüne  $Dbf_2Fe$  ist das hellrote  $(H_4-Dbf)_2Fe$  in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich und konnte daher vollständig spektroskopisch und strukturell analysiert werden.



Schema 60: Selektive Hydrierung von  $Dbf_2Fe$  und  $(Dbf)Fe(^4Cp)$ .

4.2.1.1 Bis( $\eta^5$ -3,3',4,4'-tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenyl)eisen(II), ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe, 82

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Komplexes treten die CH-Einheiten des Fünfrings bei  $\delta = 3.69$  ppm in Resonanz ( $C_6D_6$ , Abbildung 61,  $CD_2Cl_2$ :  $\delta = 3.96$  ppm, Abbildung 62), eine chemische Verschiebung, die typisch ist für hochalkylierte, elektronenreiche Ferrocene ( $^4Cp_2Fe$ :  $\delta = 3.84$  ppm, in Toluol- $d_8$  bei  $50^\circ C$ ).<sup>[90a]</sup> Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum werden die Signale der quartären  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Cp-Ringes bei  $\delta = 87.84$  und  $79.12$  ppm beobachtet, die Resonanz der CH-Gruppe wird bei  $\delta = 70.32$  ppm detektiert. Signale bei  $\delta = 31.19$  und  $22.73$  ppm können den vier Methylengruppen zugeordnet werden, die durch zentrosymmetrische Multipletts bei  $\delta = 2.64$  (8 H),  $2.29$  (4 H) und  $2.08$  ppm (4 H) im  $^1H$ -NMR-Spektrum gekennzeichnet sind. Im Aromatenbereich werden die vier 8,8'-Protonen bei  $7.45$  ppm (d,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz) detektiert und sind damit in diesem  $H_4$ -Dbf-Komplex deutlich weniger diatrop verschoben, als in nicht hydrierten Dbf-Ferrocenen. Die übrigen Wasserstoffkerne der *ortho*-Phenylenringe bilden überlagerte Multipletts bei  $7.03$  ppm (m, 8 H) und  $6.87$  ppm ( $m_c$ , 4 H).

Abbildung 61:  $^1H$ -NMR-Spektrum von ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe in  $C_6D_6$ .

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Da der Komplex  $(H_4\text{-Dbf})\text{Fe}$  zwei axial chirale Liganden besitzt, die unter Standardbedingungen nicht konfigurationsstabil sind, treten Diastereomere mit gleichsinnig und entgegengesetzt konfigurierten Binaphthylsystemen auf (*MM/PP*- bzw. *MP/PM*-Konfiguration), die als *rac*- bzw. *meso*-Isomer bezeichnet werden.

Bei Raumtemperatur geschieht die gegenseitige Umwandlung der Diastereomere schnell gegenüber der NMR-Zeitskala, sodass beispielsweise für das 9-H nur ein scharfes Signal detektiert wird. Bei tiefer Temperatur verlangsamt sich die Isomerisierung jedoch und erlaubt die Auflösung getrennter Signalsätze der Diastereomere. Durch Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $(H_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei bis zu  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  konnten die Auswirkung der dynamischen Prozesse innerhalb des Komplexes beobachtet werden (Abbildung 62).

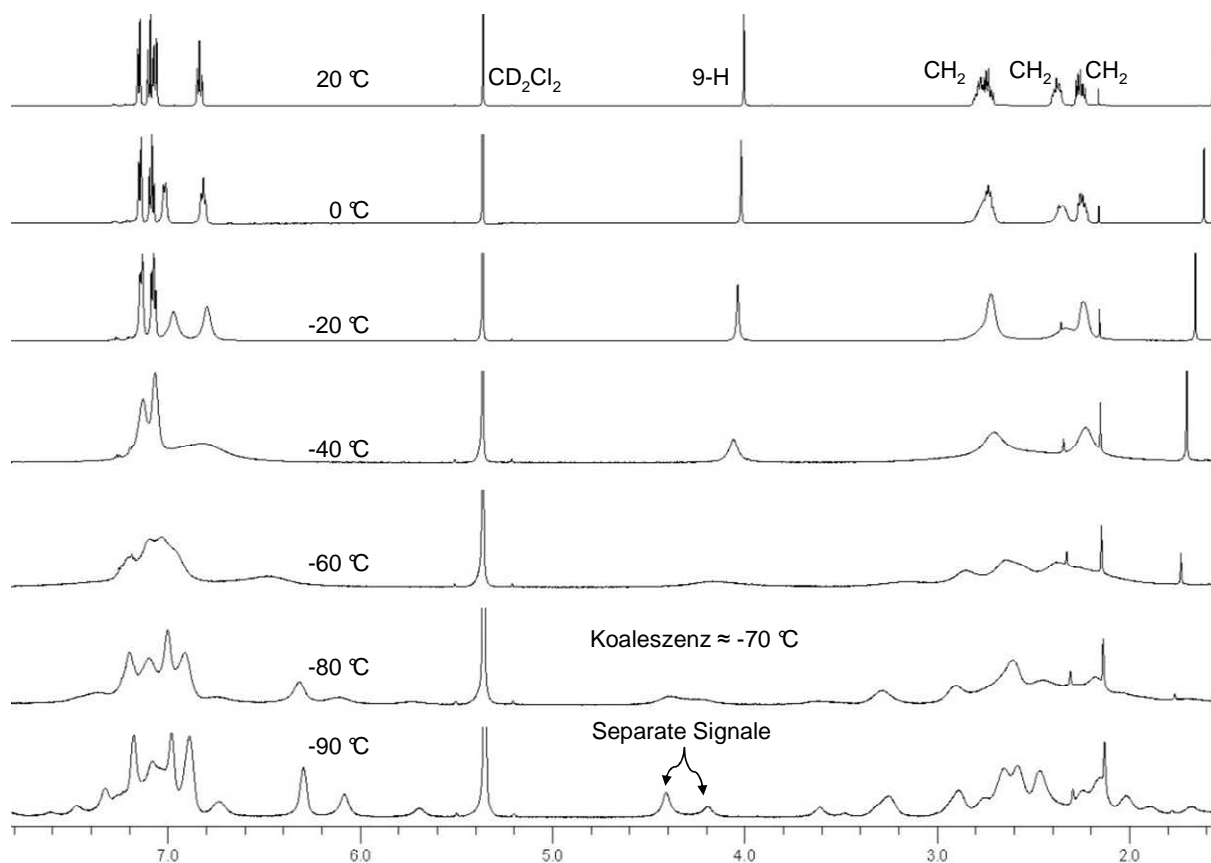


Abbildung 62: Temperatur abhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $(H_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 600 MHz.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Studie zeigt zunächst bei Abkühlung von  $20\text{ }^\circ\text{C}$  bis auf  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  fortschreitende Linienverbreiterung und damit verbunden den Verlust der Auflösung anfangs klar separierter Signale. Diese Entwicklung ist am Peak des 9-H besonders gut zu verfolgen, welches bei konstanter Normierung des Lösungsmittelsignals eine Verschiebung von  $3,96\text{ ppm}$  ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ) zu  $4,10\text{ ppm}$  ( $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigt. Um ca.  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  tritt

schließlich Koaleszenz ein, bei weiterem Abkühlen steigt die Auflösung des Spektrums wieder. Bei -90°C können separate Signale ätze beobachtet werden, da die Isomerisierung hinreichend verlangsamt ist. Die Signale der 9-H von zwei verschiedenen Spezies in Lösung liefern Peaks bei 4.36 ppm und 4.14 ppm in einem Verhältnis von ca. 1:0.6. Dies entspricht unter Einbeziehung der Messfrequenz (600 MHz) einer Signalseparation  $\Delta\nu$  von:

$$\Delta\nu = (4.3575 - 4.1387) \text{ ppm} \cdot 600 \text{ MHz} = 0.2188 \text{ ppm} \cdot 600 \text{ MHz} = 291.63 \text{ Hz}$$

Signalseparation und Koaleszenztemperatur sind prinzipiell hinreichend um die Racemisierungsbarriere des H<sub>4</sub>-Dbf-Anions zu berechnen. In dem vorliegenden Fall ist jedoch formal die Berechnung der freien Racemisierungsenthalpie nicht gestattet, da die entsprechende Methode nur auf separierte Signale gleicher Intensität angewendet werden darf. <sup>[58]</sup> Im Folgenden soll die Berechnung dennoch als grobe Abschätzung von  $\Delta G^\ddagger$  durchgeführt werden.

Die ermittelte Signalseparation erlaubt die Abschätzung der Ratekonstante  $k_c$  der gegenseitigen Umwandlung der Diastereomere am Koaleszenzpunkt:

$$k_c = \frac{\pi\Delta\nu}{\sqrt{2}} = 291.6308 \text{ Hz} \quad (1)$$

Mit der Koaleszenztemperatur  $T_c$  (-70°C, 203.15 K) kann dann über die Eyring-Gleichung der freie Racemisierungsethalpie berechnet werden:

$$k_c = \chi \frac{k_B T_c}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT_c}} \quad (2)$$

$$k_B = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ J/K, Boltzmann Konstante}$$

$$h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ Js, Planck'sche Konstante}$$

$$\chi = 1, \text{ Transmissionskoeffizient}$$

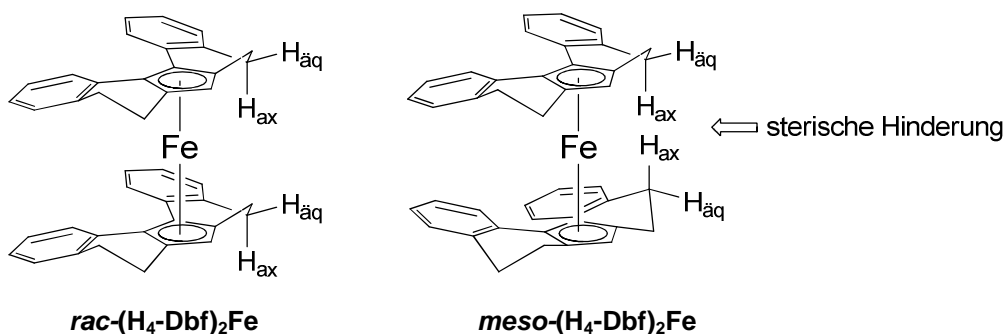
Aufgelöst nach  $\Delta G^\ddagger$  ergibt sich:

$$\Delta G^\ddagger = 19.14 T_c \left( 10.32 + \log \left( \frac{T_c}{k_c} \right) \right) \text{ J/mol} = 39.52 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

Die so in Gleichung 3 erhaltene freie Racemisierungsenthalpie von  $\Delta G^\ddagger = 39.52 \text{ kJ/mol}$  übertrifft die berechnete Racemisierungsbarriere des H<sub>4</sub>-Dbf-Anions von  $\Delta G^\ddagger_{298} = 32.5 \text{ kJ/mol}$  <sup>[64]</sup> um mehr als 20%.

Der Grund für die unterschiedliche Intensität der Signale liegt in unterschiedlich ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen der beiden  $H_4$ -Dbf-Liganden im *rac*- und *meso*-Isomer, wie nachfolgend erläutert werden soll.

Der hydrierte Dbf-Ligand ist deutlich sperriger als Dbf, was im Fall von  $(H_4\text{-Dbf})Fe(^4Cp)$  schon bei Raumtemperatur zu gehinderter Rotation um die Eisen-Cp-Ringachse führt (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Ein ungleiches Verhältnis von *rac*- zu *meso*-Isomer könnte auf sterische Interaktion der axialen Methylenprotonen zurückzuführen sein. Rotieren die  $(H_4\text{-Dbf})$ -Liganden um die Ct-Fe-Achse und betrachtet man diejenige Konformation in welcher die 9-CH-Gruppen – und damit die gesamten Liganden – ekliptisch zueinander stehen, so stellt sich diese Situation *rac*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  und *meso*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  unterschiedlich dar (Abbildung 63).



**Abbildung 63: Sterische Hinderung der Rotation am Beispiel einer 4-CH<sub>2</sub>-Gruppe in *rac*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  und *meso*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$ .**

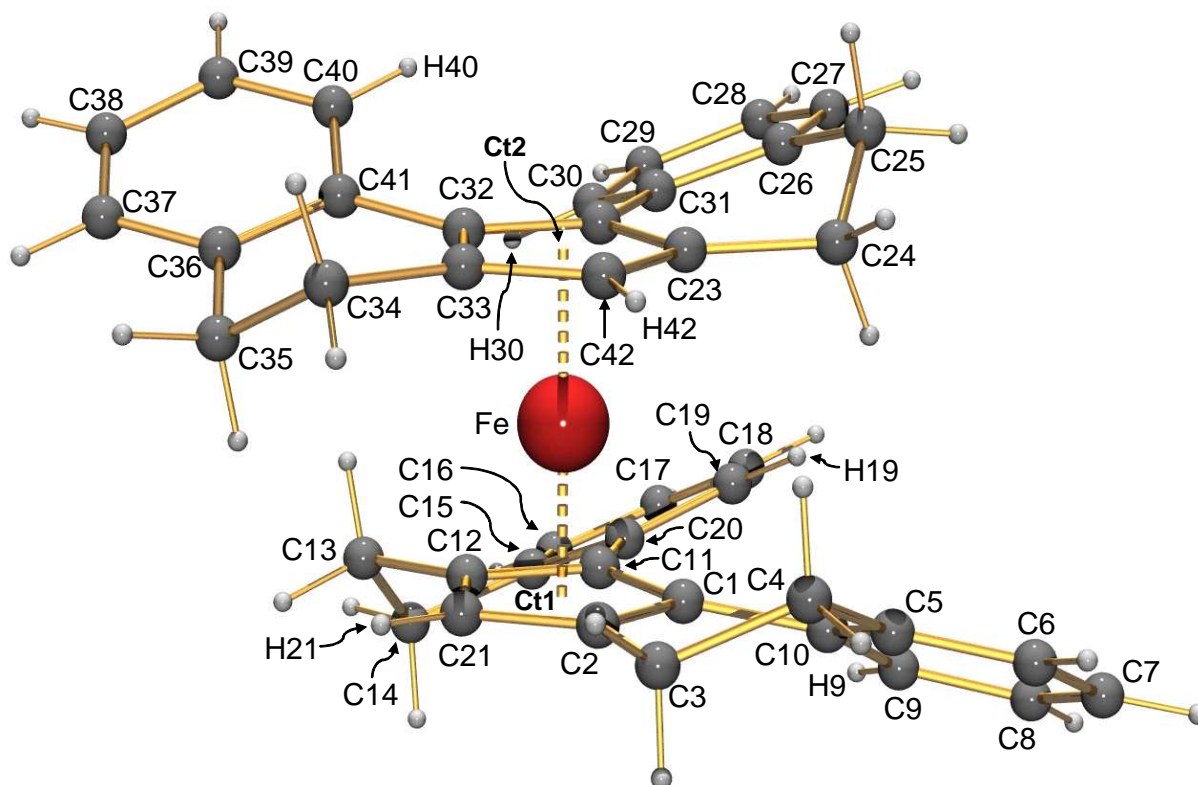
Im Fall des *rac*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  deutet jedes der vier raumfordernden axialen 3- und 4-Protonen auf ein äquatoriales Proton im gegenüber liegenden Ligand. Bei *meso*- $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  deuten dagegen alle vier axialen Protonen jeweils paarweise aufeinander. Der Abstand der beiden Ringe beträgt ca. 3.36 Å (vide infra), die C-H-Bindung sind ca. 0.99 Å lang. Diese Konformation hätte also einen H-H-Abstand von etwa 1.38 Å zur Folge, ohne das die Annäherung der Protonen durch Verdrillung der Sechsringe (bis zu ca. 1 Å für die 4,4'-CH<sub>2</sub>-Gruppen) eingerechnet ist.

Die hier postulierte sterische Interaktion wird durch die Festkörperstrukturen des *rac*- und *meso*-Isomers bestätigt (vide infra). Die Racemisierungsbarriere kann somit aus den NMR-Daten nicht quantitativ abgeleitet werden, da die Isomerisierung der Binaphthylsysteme durch weitere dynamische Prozesse beeinflusst wird.

Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von  $(H_4\text{-Dbf})_2Fe$  war eine Kristallisation aus Lösungen durch Diffusion oder bei tiefer Temperatur nicht möglich. Stattdessen

wurde der Komplex in einer geringen Menge wasserfreiem Toluol gelöst und das Lösungsmittel anschließend durch Diffusion in Paraffinöl langsam wieder entfernt.  $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  kristallisiert in Form roter Prismen in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wobei es sich um zwei kristallographisch unabhängige Enantiomerenpaare des *rac*- und des *meso*-Isomers handelt.

Abbildung 64 zeigt die Festkörperstruktur des *rac*-Isomers mit gleichsinnig konfigurierten  $\text{H}_4\text{-Dbf}$ -Systemen. In dieser Molekülstruktur sind die beiden Cp-Ringe des Ferrocens in einer ekliptischen Konformation angeordnet. Die beiden  $\text{H}_4\text{-Dbf}$ -Liganden sind um  $72^\circ$  gegeneinander verdreht (Diederwinkel H21-C21-C42-H42), was dazu führt, dass zwei der terminalen *ortho*-Phenylenringe in  $\pi$ -gestapelter Konformation zueinander vorliegen. Die Hydrierung der vier C=C-Doppelbindungen von  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  generiert acht neue,  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome (C3-C4, C13-C14, C24-C25, C34-C35), was zu einem flexibleren Ligandgerüst führt und eine Rotation um die Bindungen C1-C10, C11-C20, C22-C31 und C32-C41 ermöglicht. Dies wirkt sich vor allem auf die C4-, C14-, C25- und C35-Kohlenstoffatome aus. Die Kohlenstoffkerne C4 und C35 der vom Zentralatom weg deutenden Naphthylarme werden um  $0.8964 \text{ \AA}$  bzw.  $-1.0156 \text{ \AA}$  aus den Fünfringebenen (C1-C2-C21-C12-C11) und (C22-C23-C42-C34-C33) herausgehoben, C14 und C25 in den zum Eisenkern hin deutenden Naphthylresten sind dagegen nur um  $-0.6960 \text{ \AA}$  bzw.  $0.6526 \text{ \AA}$  von den jeweiligen Ringebenen entfernt. Im Gegensatz zu dieser Torsion der Sechsringe weichen die direkt an den Cp-Ring gebundenen Kerne C3, C13, C24 und C34 nur wenig von Cp-Ringebene ab ( $< 8 \text{ pm}$ ). Die Verdrillung der Binaphthylgruppen kann aufgrund der so erlangten Konformation auf  $6.601(116)^\circ$  (C10-C1-C11-C20) bzw.  $6.150(116)^\circ$  (C31-C22-C32-C41) verkleinert werden, während der Abstand der 8,8'-Protonen voneinander auf  $2.2439(10) \text{ \AA}$  bzw.  $2.3234(11) \text{ \AA}$  zunimmt. Ein Ct1-Fe-Ct2-Winkel von  $177.485(38)^\circ$  und ein Winkel von  $4.281(25)^\circ$  zwischen den Cp-Ringebenen zeigen eine geringfügig verzerrte Koordinationssphäre am Zentralatom an, ähnlich wie in  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp})$  ( $177.057(4)^\circ$  und  $4.583^\circ$ ). Die Bindungen zwischen dem Eisenkern und den mit den *ortho*-Phenylringen verknüpften Kohlenstoffen C1-Fe:  $2.087(1) \text{ \AA}$ , C11-Fe:  $2.0997(9) \text{ \AA}$ , C22-Fe:  $2.0985(9) \text{ \AA}$ , C32-Fe:  $2.0737(11) \text{ \AA}$  sind gegenüber den übrigen Kohlenstoff-Metall-Bindungen geringfügig aufgeweitet, insgesamt erstrecken sich die Bindungslängen über ein Intervall von ca.  $5.7 \text{ pm}$ .



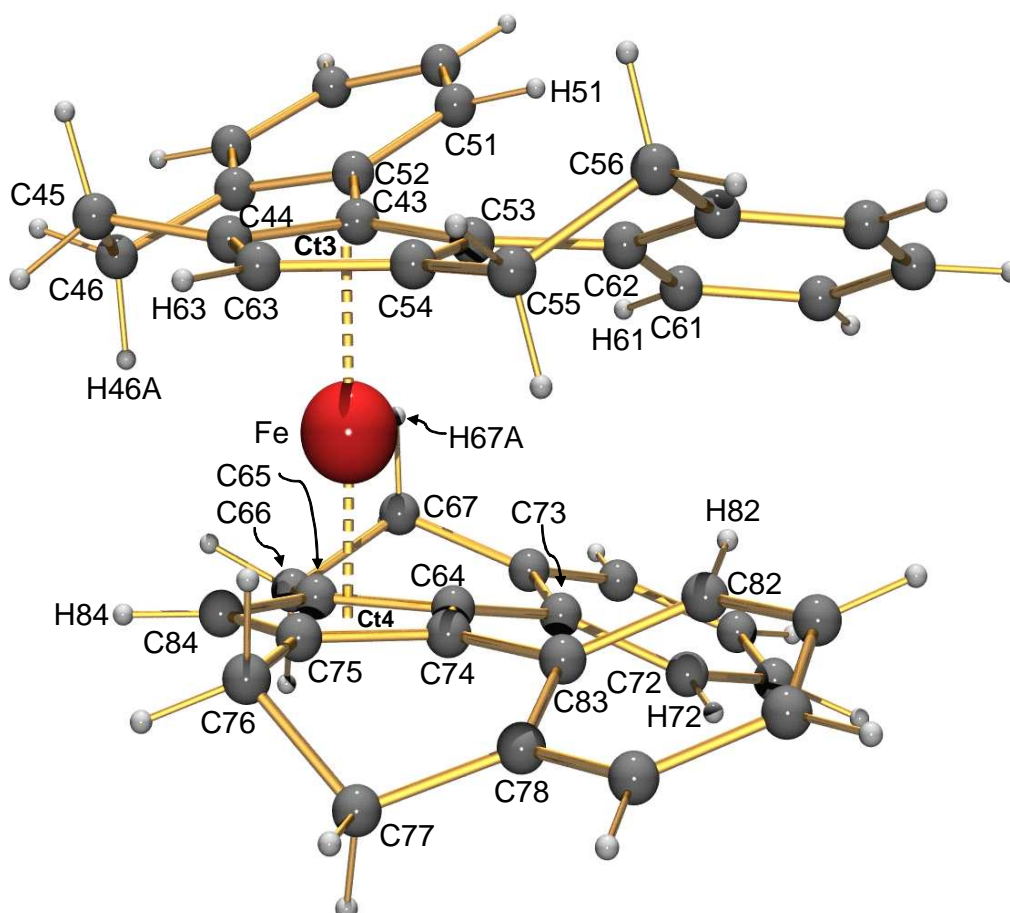
**Abbildung 64:** Kristallstruktur des *rac*-Isomers von  $(H_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$ . Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct1-Fe1 1.6721(1) Ct2-Fe1 1.6688(10), C1-Fe1 2.087(1), C2-Fe1 2.0519(11), C11-Fe1 2.0997(9) C12-Fe1 2.0486(9). C21-Fe1 2.0558(11), C22-Fe1 2.0985(9), C23-Fe1 2.0408(9), C32-Fe1 2.0737(11), C33-Fe1 2.0622(11), C42-Fe1 2.0573(10), (C10-C1-C11-C20) 6.601(116), (C31-22-C32-C41), 6.150(116), Ct1-Fe-Ct2 177.485(38), Cp-Cp 4.281(25), H9-H19 2.2439(10), H30-H40 2.3234(11).

Das kristallographisch unabhängig in der Elementarzelle vorliegende *meso*-Isomer zeigt eine gegenüber *rac*-( $H_4\text{-Dbf}$ ) $_2\text{Fe}$  stärkere sterische Interaktion der  $H_4\text{-Dbf}$ -Liganden (Abbildung 65). So werden etwa deutlich unterschiedliche Diederwinkel von  $-13.846(115)^\circ$  (C52-C43-C53-C62) und  $9.103(117)^\circ$  (C73-C64-C74-C83) gemessen, was zu 8,8'-H-Abständen von 2.3186(9) Å (H51-H61) und 2.1847(9) Å (H72-H82) führt. Die weniger symmetrische Koordination am Eisenkern geht einher mit einem Ct1-Fe-Ct2-Winkel von  $174.484(57)^\circ$  und einem Schnittwinkel der Fünfringebenen von  $7.056(23)^\circ$ , sowie einer Aufweitung der Eisen-Centroid-Abstände Ct3-Fe und Ct4-Fe (1.6815(8) Å und 1.6778(8) Å) um ca. 1 pm gegenüber *rac*-( $H_4\text{-Dbf}$ ) $_2\text{Fe}$  (Ct1-Fe: 1.6721(10) Å, Ct2-Fe: 1.6688(10) Å). Die  $H_4\text{-Dbf}$ -Liganden nehmen hier statt der ekliptischen eine zueinander gestaffelte Konformation mit einem (H63-C63-C84-H84)-Winkel von  $48.127(4)^\circ$  ein.  $\pi$ -Stapelung ist in diesem Fall nicht mehr möglich.

Anders als im *rac*-Isomer sind nur diejenigen Eisen-Kohlenstoffbindungen aufgeweitet, die von den vom Metall wegdeutenden Naphthylarmen beeinflusst

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

werden (C43-Fe: 2.0989(10) Å, C64-Fe: 2.0986(8) Å). Die übrigen Bindungen variieren zwischen 2.0504 Å (C75-Fe) und 2.0815 Å (C54-Fe).



**Abbildung 65:** Kristallstruktur des *meso*-Isomers von  $(H_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$ . Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ct3-Fe 1.6815(8), Ct4-Fe 1.6778(8), C43-Fe2 2.0989(10), C44-Fe2 2.0696(8), C53-Fe2 2.0672(12), C54-Fe2 2.0814(9), C63-Fe2 2.0599(7), C64-Fe2 2.0986(8), C65-Fe2 2.0801(9), C74-Fe2 2.0752(8), C75-Fe2 2.0504(10), C84-Fe2 2.0576(12), C52-C43-C53-C62 -13.846(115), C73-C64-C74-C83 9.103(117), H51-H61 2.3186(9), H72-H82 2.1847(9). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nicht explizit diskutierte Kerne nicht benannt.

Die Rotation der endständigen *ortho*-Phenylenringe um die Bindungen zu den  $\eta^5$ -koordinierten Ringen C43-C52, C53-C62, C64-C73 und C74-C83 erlaubt wieder eine Heraushebung der Methylenkohlenstoffatome in 4,4'-Position aus der Cp-Ringebene. Dies ist für C56 (-0.9312 Å) und C77 (1.0519 Å) besonders, für C46 (0.5102 Å) und C67 (-0.4987 Å) weniger ausgeprägt ist. Betrachtet man nun die beiden axialen Protonen H46A und H67A so zeigt sich, dass sich H46A 1.4938 Å über und H67A -1.4814 Å unter der jeweiligen Cp-Ringebene befindet. Dies hat bei einem Ct3-Ct4-Abstand von 3.3553 Å eine vertikale Entfernung der beiden Wasserstoffatome von nur 0.38 Å zu Folge. Dieser Abstand ist bei weitem zu gering um eine



spannungsfreie Rotation der Liganden des *meso*-(H<sub>4</sub>-Dbf)<sub>2</sub>Fe um die Ct-Fe-Achsen zu gewährleisten. Auch die 3,3'-Methylengruppen C45, C55, 66 und C76 werden mit Werten zwischen -10.8 pm (C45) und 17.0 pm (C66) deutlich weiter ausgelenkt als im *rac*-Isomer.

##### 4.2.1.2 (H<sub>4</sub>-Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp), 83

Das durch Hydrierung von (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) erhaltene Derivat (H<sub>4</sub>-Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) zeichnet sich gegenüber dem Edukt durch die hellrote Farbe eines Alkylferrocens und durch sehr gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt der Komplex Linienverbreiterung der Signale des <sup>4</sup>Cp. Erwärmen der Probe auf 60°C liefert jedoch eine deutlich verbesserte Auflösung, es werden daher im Folgenden die Messwerte der 60°C-Messung diskutiert (Abbildung 66). Die Signale der Fünfringprotonen treten bei 4.03 ppm und 3.59 ppm in Resonanz, können jedoch nicht den einzelnen Liganden zugeordnet werden. Im Gegensatz zu der Ausgangssubstanz (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) wird keine deutliche diatrophe Verschiebung der Isopropylresonanzen aufgrund des aromatischen Ringstroms des Dbf gefunden. Die Methylgruppen zeigen vier Dubletts bei 1.32 ppm, 1.20 ppm, 1.00 ppm und 0.88 ppm und liegen damit im gleichen Bereich wie die entsprechenden Werte von <sup>4</sup>Cp<sub>2</sub>Fe (1.53, 1.38, 1.31, 1.05 ppm). [90] Die tertiären Wasserstoffatome der Isopropylgruppen bilden Multipletts bei 2.68 ppm und 2.75 ppm wobei mit dem letzten Signal die Resonanz zweier Protonen der neu gebildeten Methylengruppen des H<sub>4</sub>-Dbf überlagern. Die CH<sub>2</sub>-Gruppen liefern noch drei weitere Signalgruppen bei 2.24, 2.81 und 2.94 ppm. Der sterische Druck des <sup>4</sup>Cp macht sich in diesem Komplex auch dadurch bemerkbar, dass das Signal einer aromatischen CH-Gruppe gegenüber den übrigen Peaks deutlich zu tiefem Feld hin verschoben ist: Die 8,8'-Protonen liefern ein Dublett bei 8.22 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz). Die Signale der übrigen sechs aromatischen Protonen erscheinen als überlagertes Multiplett bei 7.15 bis 7.23 ppm.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

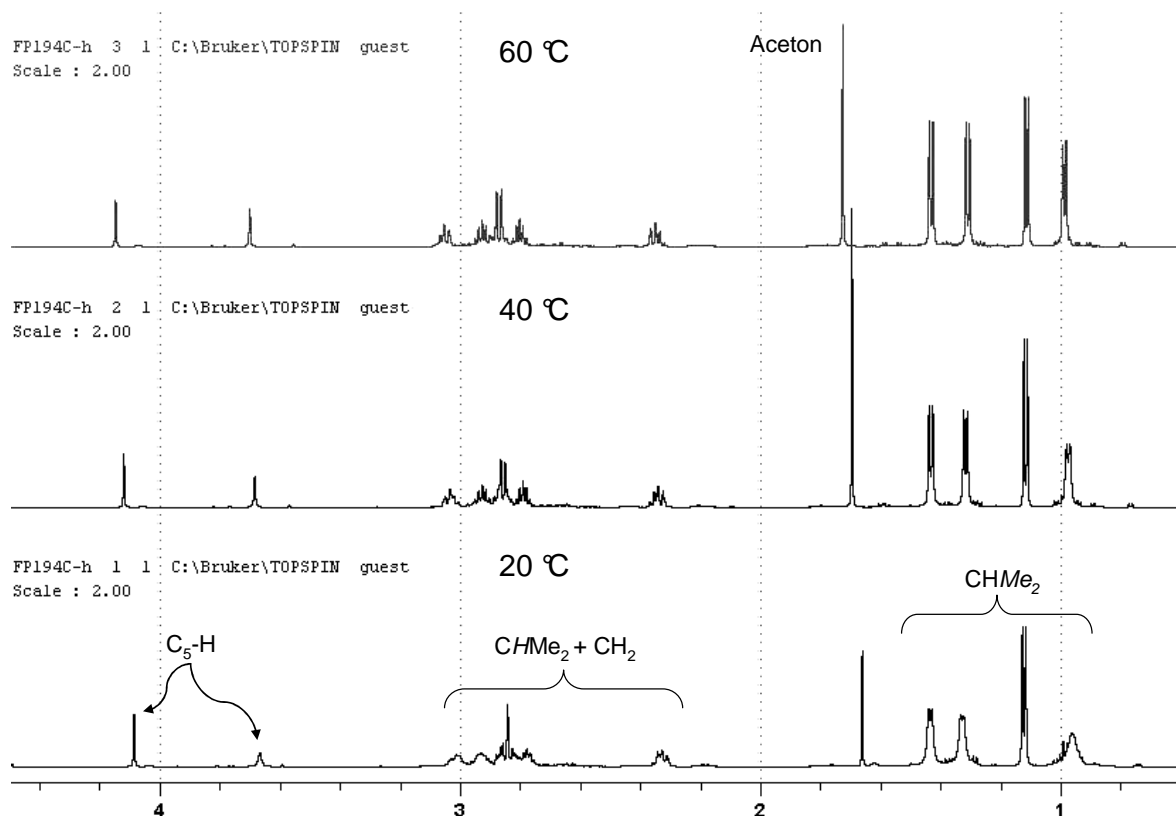


Abbildung 66: Ausschnitt aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  bei 20°C, 40°C und 60°C ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 600 MHz).

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt Resonanzen der acht Signale der Alkylkohlenstoffatome zwischen 21 und 32 ppm, wobei via *DEPT-NMR* zwei Signale bei 23.99 und 31.90 ppm den Methylengruppen zugeordnet werden können. Die übrigen sechs Signale entsprechen den Isopropylgruppen. Bei 64.89 und 67.52 ppm werden die CH-Gruppen der  $\eta^5$ -koordinierten Ringe detektiert, die quartären Kerne der Cp-Ringe dagegen bei 78.33, 86.88, 90.24 und 94.01 ppm – Werte die gut mit den für  ${}^4\text{Cp}_2\text{Fe}$  gegebenen korrelieren (Ring-CH: 59.4 ppm, Ring-C: 93.3, 89.7 ppm).<sup>[90]</sup>

Es konnten nur Einkristalle von minderer Qualität zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ein nicht verfeinerte Struktur bestätigt die schon bei  $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  festgestellte Verdrillung der C-C-Einfachbindung in 3,4- und 3',4'-Position (Abbildung 67).

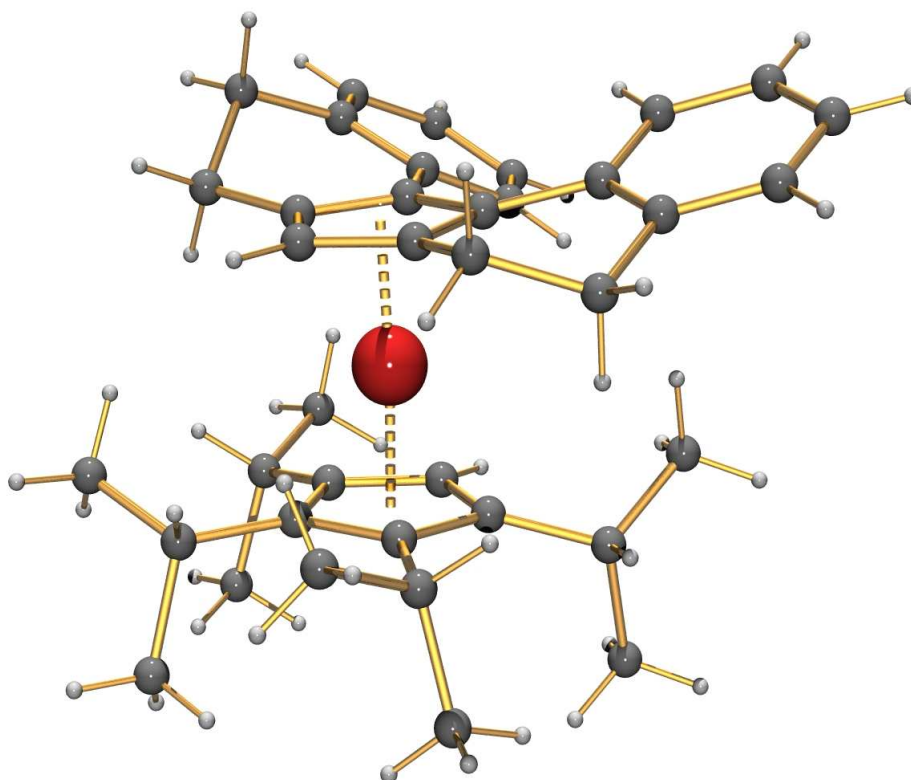
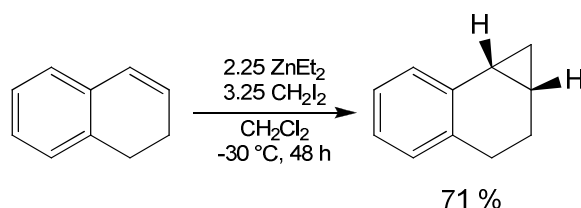


Abbildung 67: Festkörperstruktur von  $(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ . Die unzureichende Kristallqualität erlaubte keine Verfeinerung der Struktur, die Abbildung dient nur der Veranschaulichung.

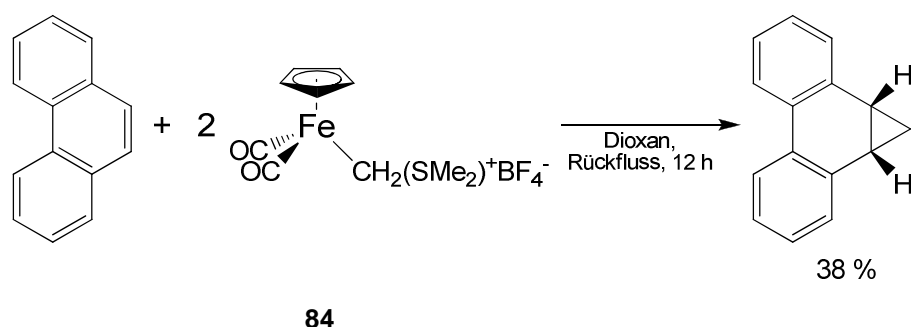
#### 4.2.2 Selektive Cyclopropanierung von $\text{Dbf}_2\text{Fe}$ , $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ und $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}'')$

Eine weitere olefintypische Reaktion, die auf Dbf-Komplexe angewendet werden kann, ist die Cyclopropanierung über eine Simmons-Smith-Reaktion.<sup>[107]</sup> Die ursprüngliche, heterogene Reaktionsführung der Simmons-Smith-Reaktion verwendet  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und metallisches Zinkpulver, welches allerdings, um einen optimalen Reaktionsverlauf zu gewährleisten, hinreichend aktiviert sein muss.<sup>[108]</sup> Neuere Versuchsvorschriften führen die Cyclopropanierung dagegen in homogener Phase unter Verwendung von  $\text{ZnEt}_2$  durch.<sup>[109]</sup> Weiterhin zeigt sich, dass durch Einsatz von  $\text{CICH}_2\text{I}$  als Methylenquelle ein deutlich aktiveres Cyclopropanierungsmittel generiert wird, als bei Verwendung von  $\text{CH}_2\text{I}_2$ .<sup>[110]</sup>



**Schema 61:** Simmons-Smith-Cyclopropanierung von 3,4-Dihydronaphthalin nach Shi. <sup>[109a]</sup>

Für unsere Reaktivitätsstudien galt Phenanthren aufgrund der Reaktivität der 9,10-Doppelbindung als Modellsystem. Bislang wurde die direkte Cyclopropanierung dieses kondensierten Aromaten nur in einer einzigen Veröffentlichung beschrieben: Helquist et al. erreichten die Überführung u. a. von Phenanthren, *E*-Stilben und 1,1-Diphenylethan in die korrespondierenden Cyclopropylverbindungen durch Reaktion des jeweiligen Olefins mit einem kationischen Halbsandwichkomplex (**84**) als Methylenquelle (Schema 62). <sup>[111]</sup>

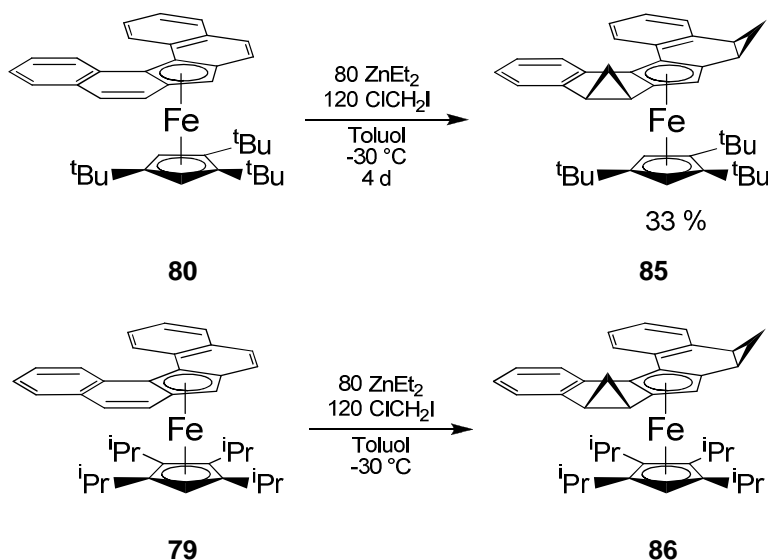


**Schema 62:** Cyclopropanierung von Phenanthren nach Helquist. <sup>[111]</sup>

Auf Dbf-Ferrocene angewendet, zeigte die Reaktionsführung in Anlehnung an die Vorschrift von Denmark et al. <sup>[110]</sup> (5 Äq.  $\text{ZnEt}_2$  und 10 Äq.  $\text{ClCH}_2\text{I}$  pro Doppelbindung,  $0^\circ\text{C}$ ) zunächst keinen Erfolg. Erst bei Verwendung eines erheblich größeren Überschusses an Cyclopropanierungsreagenzien (20 Äq.  $\text{ZnEt}_2$  und 30 Äq.  $\text{ClCH}_2\text{I}$ ), konnten mittels MALDI-TOF-MS Spuren von monocyclopropaniertem Produkt nachgewiesen werden. Um die Lebensdauer der Carbenoidspezies in Lösung zu verlängern und Nebenreaktionen durch den erheblichen Überschuss an Reagenz zu vermeiden, wurde daher die Reaktionstemperatur auf  $-30^\circ\text{C}$  herabgesetzt. Nun wurden  $\text{ZnEt}_2$  und  $\text{ClCH}_2\text{I}$  in Chargen von 20-30 bzw. 30-45 Äq. über mehrere Tage hinweg zugegeben, bis das Massenspektrum vollständigen Umsatz anzeigte. Die bei Reaktionsende immer noch im Überschuss vorliegenden Organozinkspezies wurden durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, dieses an Natriumsulfat gebunden und das Produkt mit Toluol extrahiert.

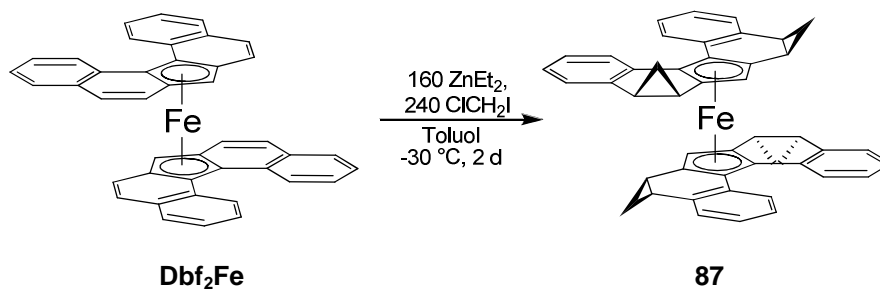
#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

(Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) und (Dbf)Fe(Cp'') zeigen bei dieser Reaktion gleiche Reaktivität. Beide Cyclopropanierungsprodukte konnten mittels MALDI-TOF-MS nachgewiesen werden, es gelang jedoch nur im Fall des ((H<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>Dbf)Fe(Cp''), **85**, das Produkt zu isolieren und zu charakterisieren.



Schema 63: Cyclopropanierung von (Dbf)Fe(<sup>4</sup>Cp) und (Dbf)Fe(Cp'').

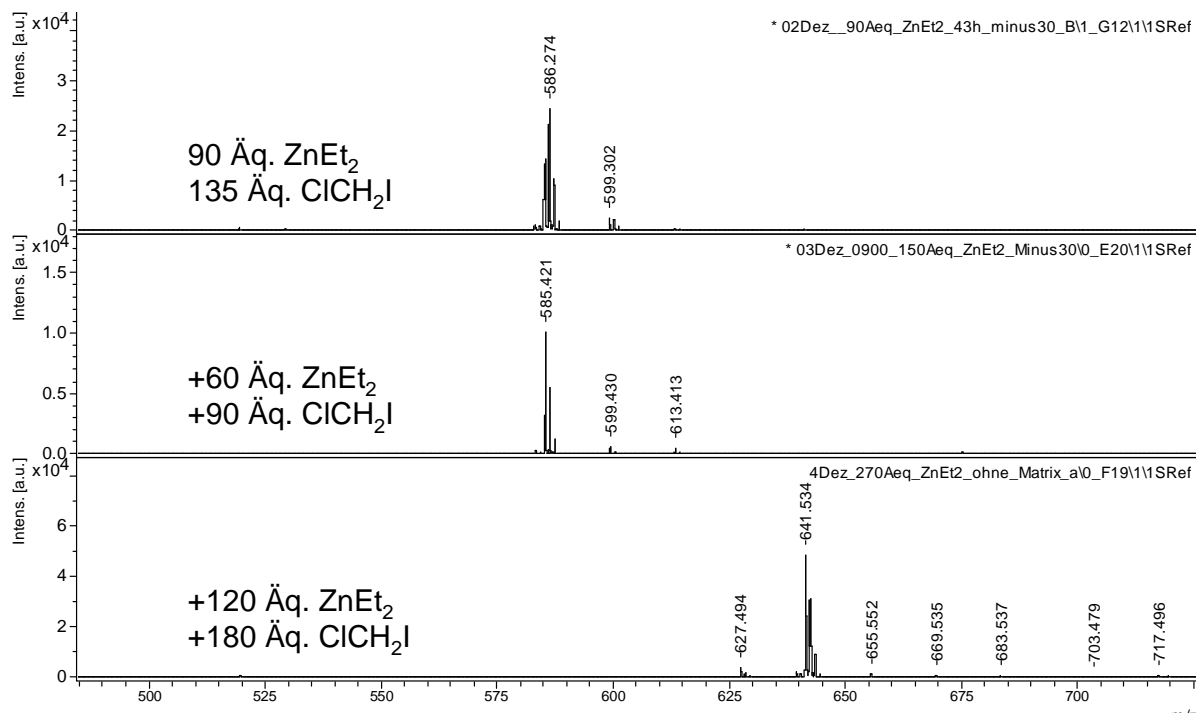
Im Fall von Dbf<sub>2</sub>Fe gestaltet sich die Reaktionsführung anders. Da in diesem Komplex insgesamt vier olefinische Doppelbindungen vorliegen, ist der Einsatz der doppelten Menge ZnEt<sub>2</sub> und CICH<sub>2</sub>I notwendig (Schema 64).



Schema 64: Cyclopropanierung von Dbf<sub>2</sub>Fe.

Es stellte sich jedoch heraus, dass bei schrittweiser Zugabe von 60 bis 90 Äquivalenten ZnEt<sub>2</sub> nahezu kein Umsatz nachweisbar ist (Abbildung 68). Erst ab einer einmaligen Zugabe von mindestens 120 Äq. ZnEt<sub>2</sub> und einer entsprechenden Menge CICH<sub>2</sub>I kann das abgebildete Produkt **87** im Massenspektrum nachgewiesen werden (Abbildung 69). Neben dem Endprodukt treten Dbf<sub>2</sub>Fe sowie die mono-, di- und tricyclopropanierten Zwischenstufen auf, jedoch nur in Spuren.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Abbildung 68: MALDI-TOF-Massenspektren von 87 nach Zugabe von insgesamt 90/135, 150/225 und 270/405 Äq. ZnEt<sub>2</sub>/Äq. CICH<sub>2</sub>I. In der Abbildung sind die jeweils 24 h vor Aufnahme des Spektrums zugegebenen Reagenzmengen angegeben.**

Der Grund hierfür dürfte in der schlechten Löslichkeit des Dbf<sub>2</sub>Fe zu suchen sein, die sich bei -30°C noch stärker bemerkbar macht. Da s feingepulverte Ferrocen liegt unter den Reaktionsbedingungen nur suspendiert vor, so dass die Reaktion faktisch nur an der Partikeloberfläche stattfinden kann. In diesem Fall scheint Cyclopropanierung nur einzutreten, wenn die Carbenoidkonzentration sehr hoch ist. Sobald der Komplex jedoch ein erstes Mal cyclopropaniert wird, erhöht sich die Löslichkeit, ähnlich wie bei Dbf<sub>2</sub>Fe/(H<sub>4</sub>-Dbf)<sub>2</sub>Fe beobachtet (siehe Abschnitt 4.2.1). Anschließend reagiert das Molekül, aufgrund des großen Überschusses an Carbenoid, bis zum Endprodukt ab. Aufgrund der sehr geringen eingesetzten Substanzmenge und des großen Reagenzienüberschuss konnte das Produkt **87** nicht isoliert werden.

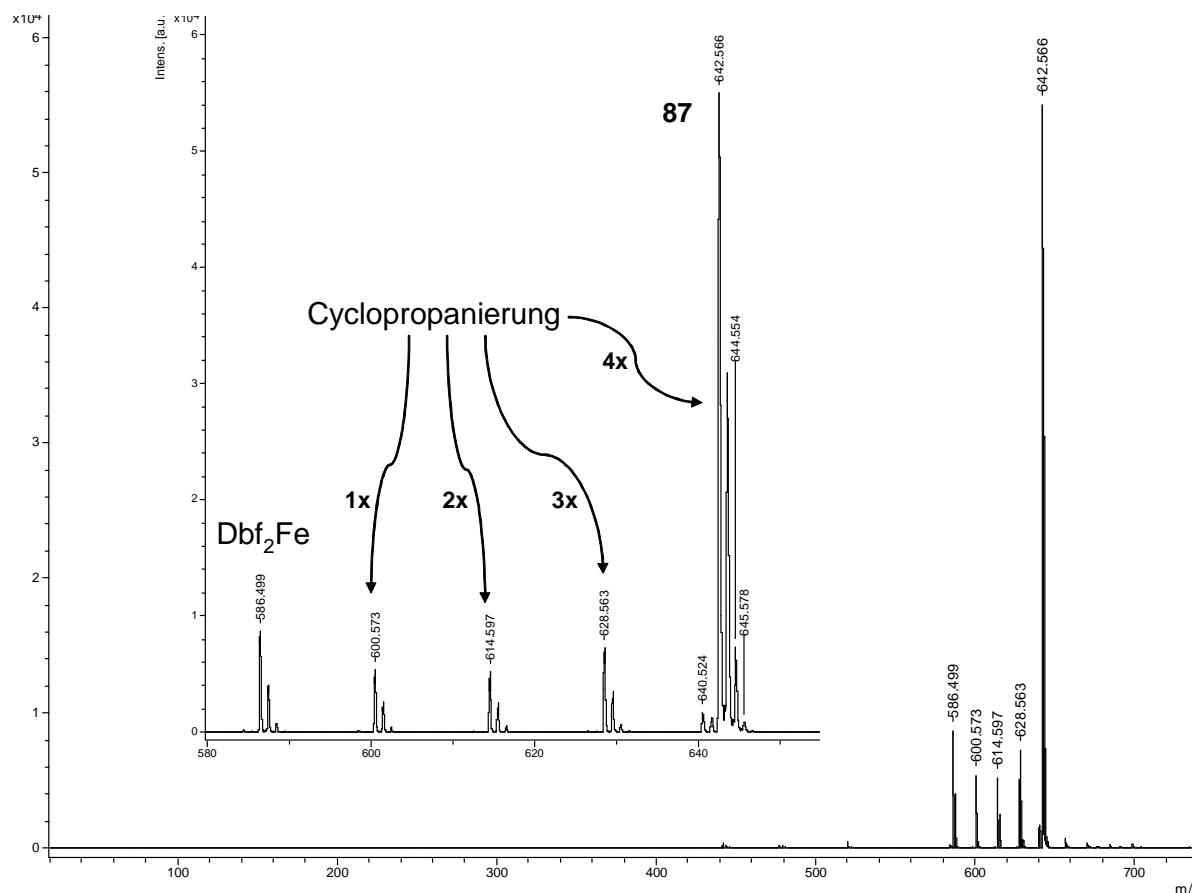


Abbildung 69: MALDI-TOF-Massenspektrum von **87** nach einmaliger Zugabe von 160 Äq. ZnEt<sub>2</sub> und 240 Äq. CICH<sub>2</sub>I.

### 4.2.2.1 Cyclopropanierung von (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) zu **85**

Das zweifach cyclopropanierte Ferrocen **85** wurde vollständig strukturell und spektroskopisch charakterisiert. **85** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln, einschließlich Pentan sehr gut, in stark polarem Acetonitril jedoch nicht löslich. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Komplexes zeigt im Aromatenbereich nur noch drei Signalgruppen, die acht Protonen und somit den Kernen der endständigen Phenylenringe des Dbf-Liganden entsprechen. Das Signal der 8,8'-CH-Gruppe ist, wie bei den meisten Dbf-Komplexen, deutlich von der übrigen Signalen abgesetzt und wird bei 8.48 ppm beobachtet (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz). Wie das *HH*-COSY-NMR zeigt treten die 6,6'- und 7,7'-Protonen als dublettiertes Pseudoquintett bei 7.05 ppm (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz / <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz) in Resonanz, die 5,5'-CH-Gruppen werden bei 7.24 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz) detektiert (Abbildung 70).

Das 9-H des Dbf und die b,b'-Protonen des Cp''' werden bei 4.60 bzw. 3.49 ppm detektiert und können anhand der Integrale zugeordnet werden. Das Signal des Cp'''-Liganden ist damit gegenüber dem Edukt ((Dbf)Fe(Cp''')): 3.31 ppm in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) nur geringfügig verschoben. Auf das 9-H hat die Cyclopropanierung dagegen größeren Einfluss: Die Resonanz des Fünfringprotons verschiebt sich von 5.29 ppm in (Dbf)Fe(Cp''') um fast 0.7 ppm. Die Signale der a,a'- und c-*tert*-Butylgruppen treten bei 1.30 bzw. 1.20 ppm auf und können ebenfalls anhand der Integrale identifiziert werden. Weiterhin werden vier Signalgruppen bei 2.29 (m<sub>c</sub>), 2.12 (m<sub>c</sub>), 1.02 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz / <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz) und 0.55 ppm (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.5 Hz) gefunden, die jeweils zwei Wasserstoffkernen entsprechen und den Cyclopropylringen zuzuordnen sind. Dies zeigt sich daran, dass jedes der vier Signale im *HH*-COSY-NMR jeweils Crosspeaks zu den drei übrigen zeigt, was nur durch die direkte räumliche Nähe im Dreiring erklärt werden kann. Wie noch dargestellt wird, entsprechen die Signale bei 2.29 ppm und 2.12 ppm den 3,3'- bzw. 4,4'-Protonen, während die Peaks bei 1.02 und 0.55 ppm den *exo*- bzw. *endo*-3a,3a'-H-Kernen zuzuordnen sind. Die Differenzierung der *exo*- und *endo*-Protonen ergibt sich aus dem Vergleich mit den entsprechenden Werten in 9,10-Methanophenanthren (9,10-CH: 2.30 ppm, *exo*-H: 1.60 ppm, *endo*-H: -0.02 ppm)<sup>[111]</sup> und konnte durch ein NOESY-NMR-Experiment bestätigt werden (*vide infra*).



#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

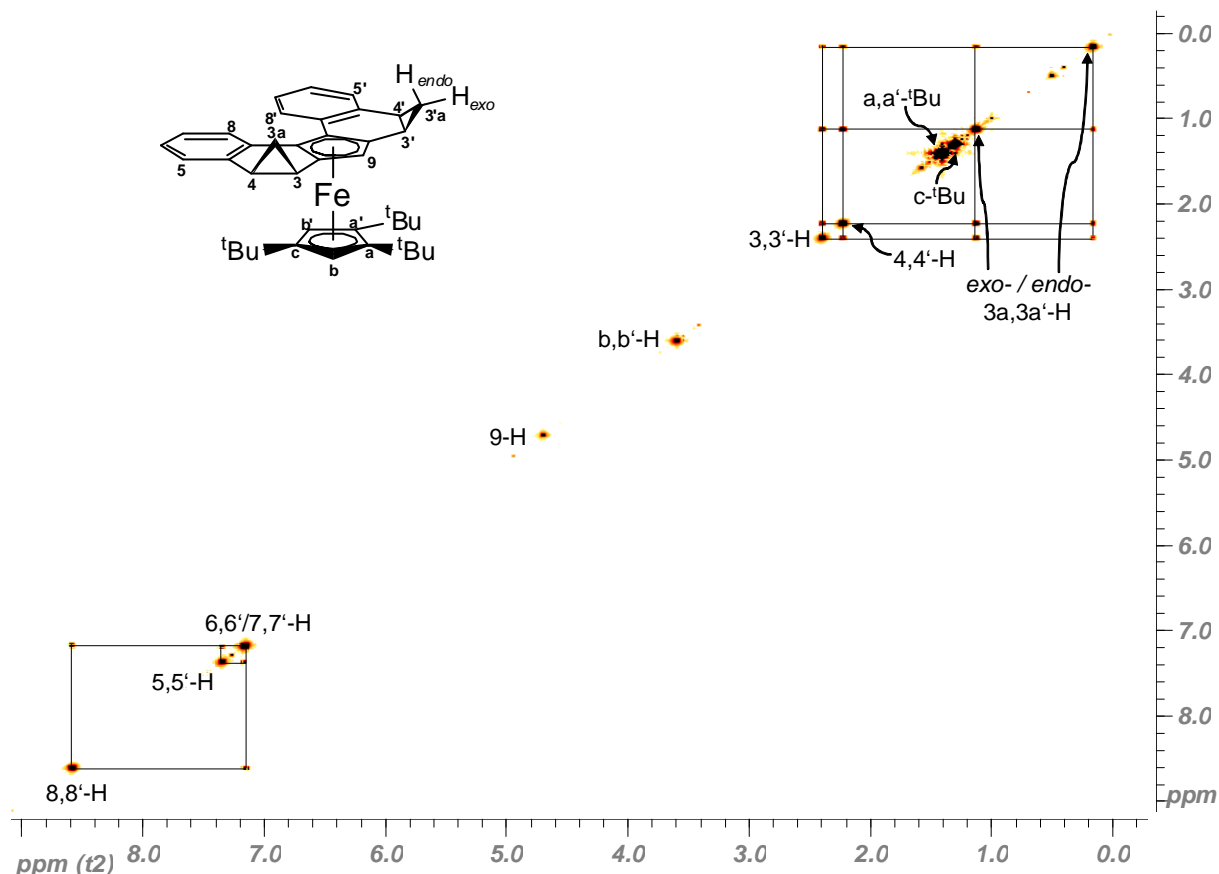


Abbildung 70: *HH*-COSY-NMR-Spektrum von 85 in  $C_6D_6$  (600 MHz).

Das  $^{13}C$ -NMR zeigt im Aromatenbereich sechs Resonanzen der terminalen *ortho*-Phenylenringe, sowie sechs Signale der an das Metall koordinierten Cp-Ringe zwischen 65 und 102 ppm. Die *tert*-Butylgruppen liefern vier Signale zwischen 31.07 und 34.16 ppm, die Kohlenstoffkerne der Cyclopropylringe treten bei 20.65 ppm, sowie, nahezu überlagert, bei 15.69 und 15.63 ppm auf.

Mittels *HMQC*- und *HMBC*-NMR können auch in diesem Fall die Signale der  $\eta^5$ -Cp-Ringe zugeordnet werden: Die *b,b'*-Ring-CH-Gruppen werden bei 70.21 ppm beobachtet und zeigen im *HMBC*-NMR Korrelationspeaks zu den entsprechenden quartären *a,a'*- und *c*-Ring-Kernen (Abbildung 72).

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

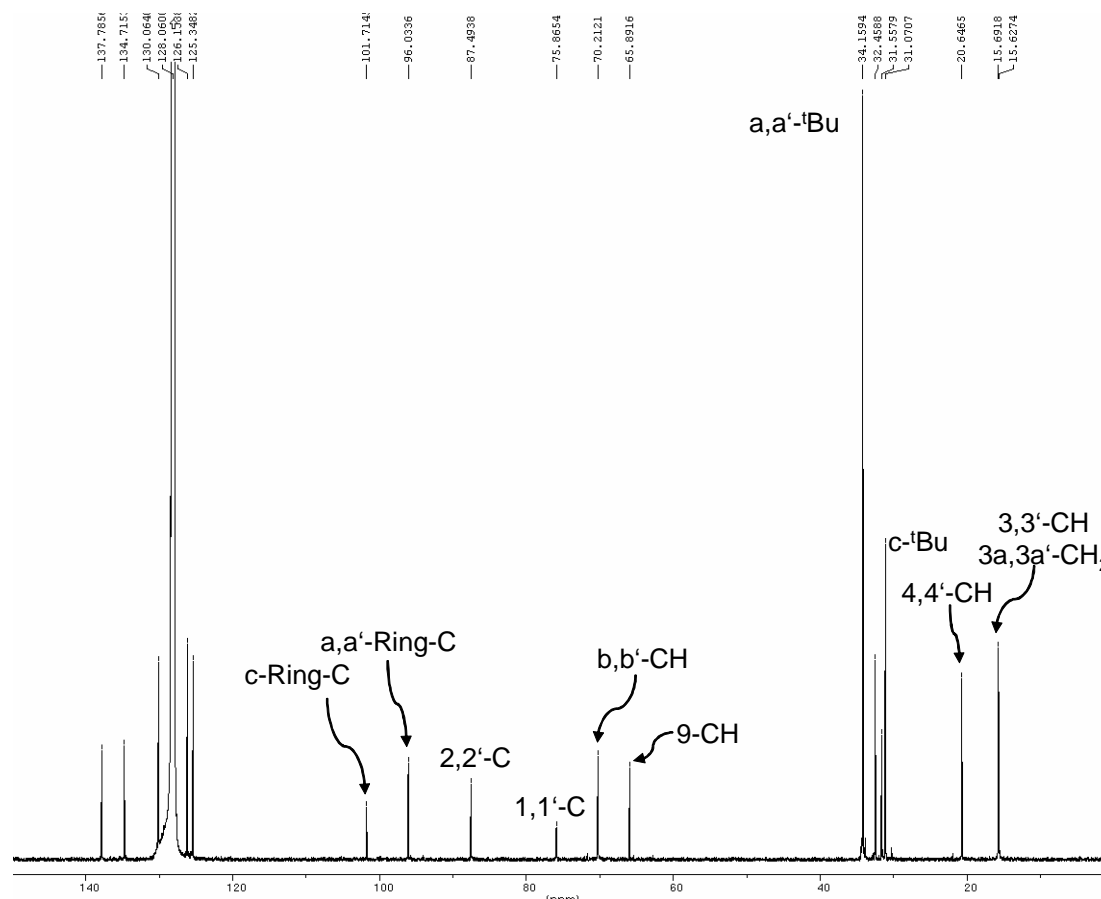


Abbildung 71:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 85 in  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die mittels *HMQC*-NMR identifizierte Signale der *a,a'*- und *c*-<sup>t</sup>Bu-Methylgruppen bei 34.16/1.30 ppm bzw. 32.46/1.20 ppm erlauben die Zuordnung der quartären *a,a'*- und *c*-Kerne zu den Peaks bei 101.71 bzw. 96.02 ppm. Die 9-CH-Gruppe wird im *HMQC*-NMR bei 65.89/4.60 ppm beobachtet, die quartären 1,1'- und 2,2'-Kerne treten bei 75.87 bzw. 87.49 ppm in Resonanz. Diese Zuordnung kann getroffen werden, da die 8,8-CH-Gruppe im *HMBC*-NMR eine Korrelation zu dem Signal bei 75.87 ppm zeigt, wobei es sich nur um eine Wechselwirkung mit den der 8,8'-Position nächstgelegenen 1,1'-Kohlenstoffkernen handeln kann.

Die Zuordnung der Cyclopropylkohlenstoffe gestaltet sich schwieriger: Das *HMQC*-NMR zeigt, dass die drei Signalgruppen der 3,3'- und 3a,3a'-Protonen (2.29, 1.02 und 0.55 ppm) zu den nahezu überlagernden  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen bei 15.69 und 15.63 ppm gehören, während der Peak bei 20.65/2.21 ppm der 4,4'-CH-Gruppe entspricht. Diese Zuordnung kann getroffen werden, da eine Korrelation zwischen dem Aromatenbereich und der Signalgruppe bei 20.65/2.21 ppm auftritt, die nur auf die Wechselwirkung des 4,4'-C mit dem 5,5'-H zurückgeführt werden kann. Umgekehrt zeigt die 9-CH-Gruppe im *HMBC*-NMR nur einen Korrelationspeak zu

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

den  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen um 15.7 ppm, wobei es sich um die Wechselwirkung des 9-H mit den 3,3'-C ( $^3J_{\text{CH}}$ -Kopplung) handelt. Die *HMBC*-Peaks bei  $\approx 15.7/1.02$  ppm bzw.  $\approx 15.7/0.55$  ppm zeigen im *HMBC*-NMR ein übereinstimmendes Kopplungsverhalten und entsprechen somit der 3a,3a'-Methylengruppe. Das verbleibende Signal bei  $\approx 15.7/2.29$  ppm kann schließlich der 3,3'-CH-Gruppe zugeordnet werden. Diese Zuordnung wird bestätigt durch die Korrelationspeaks der 3,3'-CH-Gruppe zu 1,1'-C und 9-CH (sehr schwach). Die Wechselwirkungen zu den direkt benachbarten 2,2'-C-Atome wird allerdings nicht beobachtet. Da die übrigen Zuordnungen stimmig sind, ist dies möglicherweise auf ein Messartefakt oder eine besondere magnetische Situation an diesem Kern zurückzuführen.

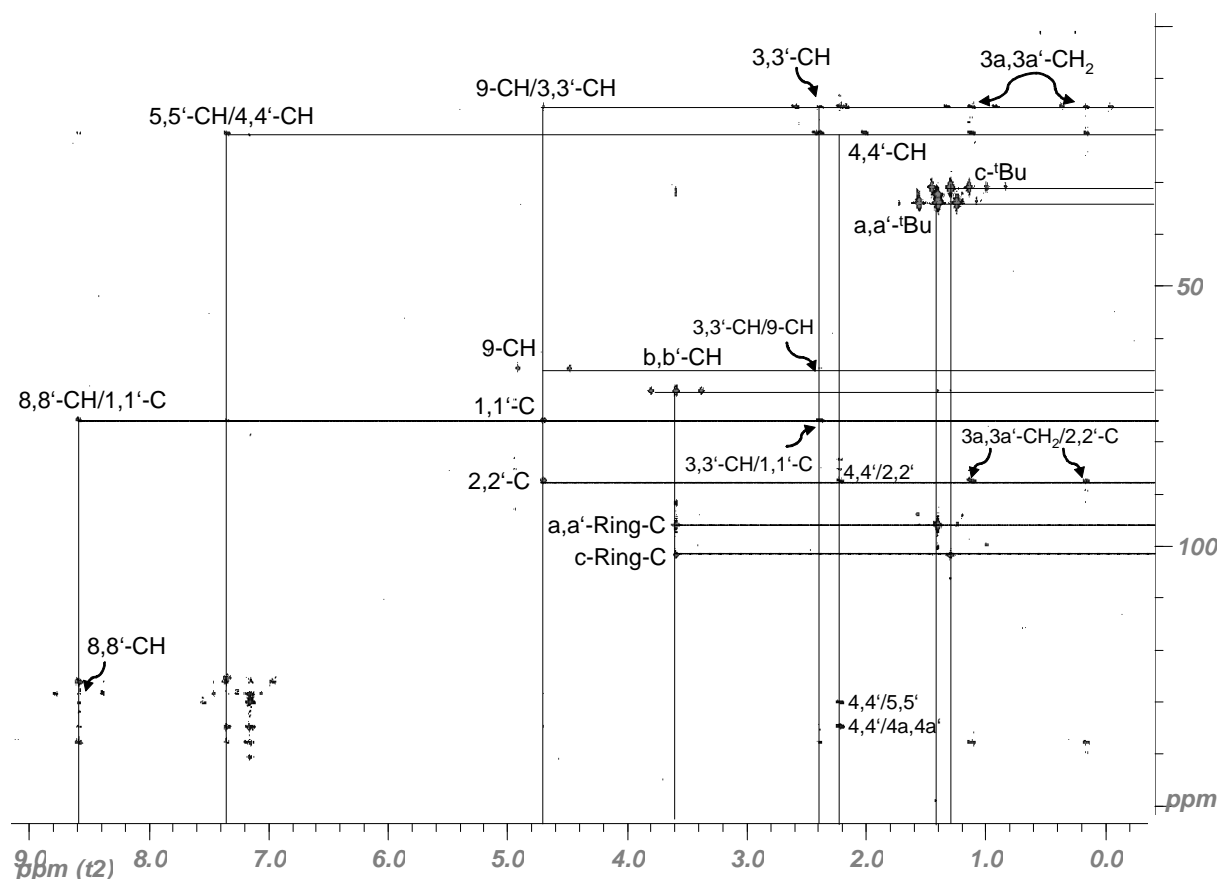


Abbildung 72: *HMBC*-NMR-Spektrum von 85.

Die auf dem Umweg der  $^{13}\text{C}$ -korrelierten Spektren festgestellten Zuordnungen können über ein *NOESY*-NMR-Experiment abgesichert und bestätigt werden. Wie die in Tabelle 9 angegebenen intramolekularen *HH*-Abstände zeigen, sind eine Reihe von *NOE*-Wechselwirkungen zwischen den beiden Liganden des Komplexes sowie innerhalb derselben möglich (Tabelle 9).

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

**Tabelle 9:** *NOESY-NMR-relevante, intramolekulare HH-Abstände laut Festkörperstruktur (vide infra). Angaben in Å.*

|                       | 9-H                   | 8,8'-H                | 3,3'-H                | 4,4'-H                |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| b,b'-H                | 3.3636 <sup>[a]</sup> | 3.0219 <sup>[b]</sup> |                       |                       |
| <sup>t</sup> Bu-H     | 2.1705 <sup>[b]</sup> | 2.5171 <sup>[b]</sup> | 2.4083 <sup>[b]</sup> | 2.4415 <sup>[b]</sup> |
| <i>endo</i> -3a,3'a-H |                       |                       | 2.9440                | 2.9447                |
|                       |                       |                       | 2.9647                | 2.9387                |
| <i>exo</i> -3a,3'a-H  |                       |                       | 2.4116                | 2.4034                |
|                       |                       |                       | 2.4458                | 2.3906                |
| 5,5'-H                |                       |                       | > 4.6                 | 2.4670                |
|                       |                       |                       |                       | 2.4314                |
| 9-H                   |                       |                       | 2.9211                | > 5.0                 |
|                       |                       |                       | 2.9415                |                       |

<sup>[a]</sup> Ct1-Ct2-Abstand, <sup>[b]</sup> Kleinster in der Kristallstruktur auftretender H-H-Abstand, kein Absolutwert da Rotation der Liganden und der *tert*-Butylgruppen möglich.

Wie das Experiment zeigt, tritt ein Nuclear-Overhauser-Effekt zwischen dem 9-H und einem Cyclopropylsignal auf, wobei es sich nur um die Wechselwirkung mit den direkt benachbarten 3,3'-Protonen handeln kann (Abbildung 73). Die umgekehrt entsprechende Korrelation zwischen den aromatischen 5,5'-Wasserstoffatomen und der Signalgruppe der 4,4'-Protonen wird ebenfalls beobachtet, liegt jedoch außerhalb des in Abbildung 73 dargestellten Bereichs. Unabhängig von diesen Schlussfolgerungen erlaubt das *NOESY*-Experiment eine Unterscheidung zwischen den Wasserstoffkernen in 3,3',4,4'-Position und den 3a,3a'-Methylenprotonen. Sowohl die 3,3'-H-Resonanz bei 2.29 ppm als auch das Signal 4,4'-CH-Gruppen bei 2.12 ppm zeigen eine *NOE*-Wechselwirkung mit den *tert*-Butylsubstituenten des Cp<sup>'''</sup>. Zwischen den Signalgruppen bei 1.02 bzw. 0.55 ppm und den *tert*-Butylresonanzen treten dagegen keine Crosspeaks vergleichbarer Intensität auf. Weiterhin erlaubt das *NOESY*-Experiment eine Bestätigung der Differenzierung der *endo*- und *exo*-Protonen: Da nur zwischen den 3,3',4,4'-Signalen und der Cyclopropylresonanz bei 1.02 ppm eine Korrelation auftritt handelt es sich hierbei offenbar um die direkt benachbarten *exo*-Protonen die ca. 2.40-2.45 Å entfernt sind. Die *endo*-Protonen befinden sich zwar in einem ebenfalls *NOE*-relevanten Abstand von ca. 2.93-2.97 Å, die Wechselwirkung ist jedoch deutlich schwächer und bei der in Abbildung 73 gewählten Skalierung nicht mehr sichtbar.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

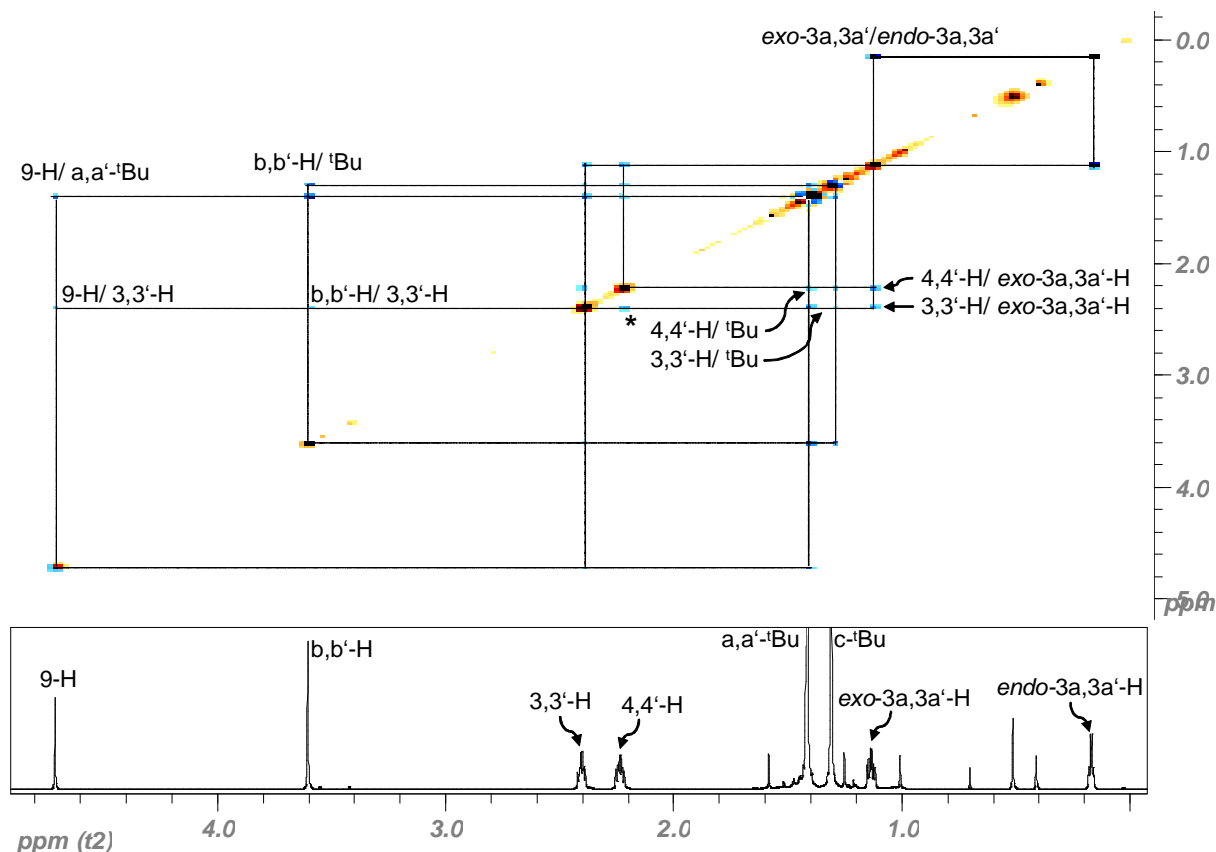
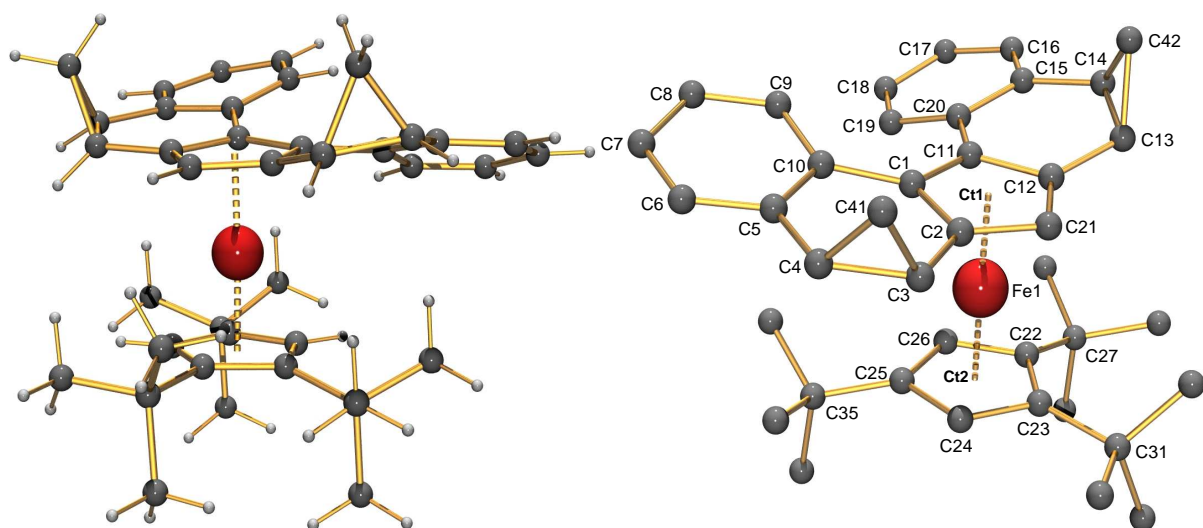


Abbildung 73: Ausschnitt aus dem NOESY-NMR-Spektrum von **85**.

Kristallisation des cyclopropanierten Ferrocens **85** wurde erreicht, durch Lösen des Komplexes in einem Acetonitril/Et<sub>2</sub>O-Gemisch, gefolgt von Entfernen des Ethers durch Absorption an Parafinöl. Der Komplex bildet hellrote, enantiomerenreine Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit vier Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 74). Da der Komplex in Acetonitril unlöslich ist und quantitativ auskristallisierte, müssten sich separate Einkristalle beider Enantiomere gebildet haben, dies wurde jedoch nicht durch Untersuchung mehrerer Kristalle überprüft. Das augenfälligste Merkmal des Komplexes sind die über das Dbf-Gerüst hinausragenden Methylengruppen der neu gebildeten Cyclopropylringe C3-C4-C41 und C13-C14-C42. Es fällt auf, dass die starren Dreiringe anders als in den vorangegangenen H<sub>4</sub>-Dbf-Komplexen, praktisch keine Deformation der internen Sechsringe erlauben. Auch stehen die Dreiringe sehr steil auf der Ebene der zugehörigen Sechsringe, mit einem Winkel von 71.718° zwischen der C1-C2-C3-C4-C5-C10-Ebene und dem C3-C4-C41-Ring und einer Neigung der C13-C14-C42-Rings von 74.727° zur

Ebene C11-C12-C13-C14-C15-C20. <sup>[xix, xx]</sup> Die Bindungslängen der ehemaligen Doppelbindungen der Dreiringe C3-C4 und C13-C14 betragen nun 1.507(4) und 1.522(4) Å. Sie sind damit gegenüber üblichen C-C-Einfachbindungen leicht verkürzt, wie dies für Cyclopropane zu erwarten ist (1.54 Å in Ethan gegenüber 1.502 Å in Cyclopropan). <sup>[21]</sup> Die übrigen Bindungen der Dreiringe liegen im gleichen Bereich, zwischen 1.501(4) Å (C3-C41) und 1.516(4) Å (C13-C42).



**Abbildung 74:** Molekülstruktur von  $((\text{H}_2\text{C})_2\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$  im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-Fe1 2.118(3), C2-Fe1 2.059(3), C11-Fe1 2.073(3), C12-Fe1 2.076(3), C21-Fe1 2.046(3), C22-Fe1 2.110(3), C23-Fe1 2.078(3), C24-Fe1 2.047(3), C25-Fe1 2.092(3), C26-Fe1 2.054(3), Ct1-Fe 1.6806, Ct2-Fe1 1.6836, C3-C4 1.507(4), C13-C14 1.522(4), H21-C21-C23-C31 -3.743(1), Dbf-Ring-Cp'''-Ring 3.752, C10-C1-C11-C20 -16.573(3), H9-H19 2.0791, Ct1-Fe-Ct2 177.695(1).

Anders als in  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$  richtet sich in **85** statt der *c-tert*-Butyl-Gruppe die *a'*-*tert*-Butyl-Gruppe mit einem Torsionswinkel H21-C21-C23-C31 von -3.743(1)° ekliptisch an der C21-H21 Bindung aus. Dies ermöglicht die Positionierung des *c-tert*-Butyl-Rests unter dem vom Metallzentrum wegstrebenden Naphthylarm, während die *a'*-*t*Bu-Gruppe am C22 nur teilweise unter den C11-C12-C13-C14-C15-C20-Ring gelagert wird. Diese Konformation verringert den sterischen Druck des Cp''' auf das Binaphthylsystem erheblich, was an einem gegenüber dem Edukt

[xix] Werden die Ebenen durch die Butadienylfragment C2-C3-C4-C5 bzw. C12-C13-C14-C15 gelegt, ergeben sich Winkel von 70.885° und 71.487°.

[xx] Der entsprechende Winkel in 9,10-Methanophenanthren beträgt 71.260° (Struktur berechnet mit AM1).

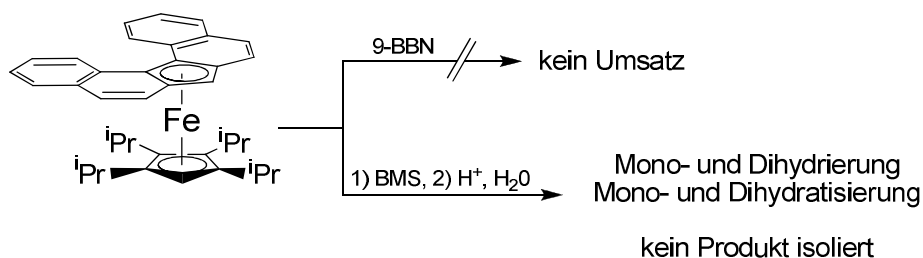
vergrößerten von Torsionswinkel C10-C1-C11-C20 von  $-16.573(3)^\circ$  und einem 8,8'-H-Abstand von  $2.0791 \text{ \AA}$  deutlich wird ((Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>):  $10.957(4)^\circ$ ;  $1.949 \text{ \AA}$ ). Der abwärts gerichtete Naphthylrest wird weniger stark deformiert als im Edukt. Dies zeigt sich daran, dass das H16 nur  $0.2518 \text{ \AA}$  über die Fünfringebene gehoben wird, gegenüber  $0.6400 \text{ \AA}$  in (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>). Der sterische Druck auf die *tert*-Butyleinheiten bleibt dennoch bestehen und führt zu Abwinkelung der Alkylgruppen aus der Cp<sup>'''</sup>-Ringebene. Der *a'*-*tert*-Butylrest wird hierbei mit einer Deformation von  $5.073^\circ$  (C23-C31 zu Ringebene) am wenigsten beansprucht, für die zentral unter dem Binaphthylgerüst liegende *c*-<sup>t</sup>Bu-Gruppe fällt die Abwinkelung mit  $10.535^\circ$  (C25-C35 zu Ringebene) wesentlich deutlicher aus. Der unter dem internen Ring C11-C12-C13-C14-C15-C20 positionierte *a*-*tert*-Butylrest erfährt mit  $13.076^\circ$  (C22-C27 zu Ringebene) die stärkste Deformation.

Beide Liganden haben mit Ct1-Fe  $1.6806 \text{ \AA}$  und Ct2-Fe  $1.6836 \text{ \AA}$  nahezu die gleiche Entfernung zum Zentralatom, womit gegenüber der Ausgangsverbindung der Abstand des Dbf verkürzt, derjenige des Cp<sup>'''</sup> geringfügig aufgeweitet ist ( $1.7032 \text{ \AA}$  bzw.  $1.6786 \text{ \AA}$  siehe Abschnitt 4.1.3). Da die  $\eta^5$ -koordinierten Ringe nur um  $3.752^\circ$  gegeneinander geneigt sind und die Ringmittelpunkte mit dem Eisenion einen Winkel von  $177.695^\circ$  einschließen, ist eine höhere Symmetrie der Koordinationssphäre zu erwarten als in (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>) ( $174.168(1)^\circ$  und  $8.942^\circ$ ). Tatsächlich zeigt sich, dass im cyclopropanierten Dbf-Liganden nur die Bindung des C1 an den Eisenion mit  $2.118(3) \text{ \AA}$  deutlich aufgeweitet ist, während die übrigen Kohlenstoff-Metall-Bindungen zwischen  $2.0756(3) \text{ \AA}$  (C12-Fe1) und  $2.0461(3) \text{ \AA}$  (C21-Fe1) variieren – im Edukt betragen die Werte zwischen  $2.1492(15) \text{ \AA}$  (C11-Fe1) und  $2.0475(15) \text{ \AA}$  (C21-Fe1).

Im Cp<sup>'''</sup>-Fragment werden ebenfalls unterschiedlich Abstände zum Eisenkern gefunden, die mit dem auf dem jeweiligen Kohlenstoffatom lastenden sterischen Druck korrelieren. Die stark aus der Fünfringebene herausgebogenen *a'*- und *c*-*tert*-Butylgruppen bewirken eine Aufweitung der entsprechenden Bindungen C22-Fe1 und C25-Fe1 auf  $2.110(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.092(3) \text{ \AA}$ , während das weniger unter Druck stehende C23 einen Abstand von nur  $2.078(3) \text{ \AA}$  aufweist. Die unsubstituierten Kerne C24 und C26 sind mit  $2.047(3) \text{ \AA}$  und C26-Fe1  $2.054(3) \text{ \AA}$  deutlich enger an das Zentralatom gebunden.

##### 4.2.2.2 Weitere untersuchte Reaktionen

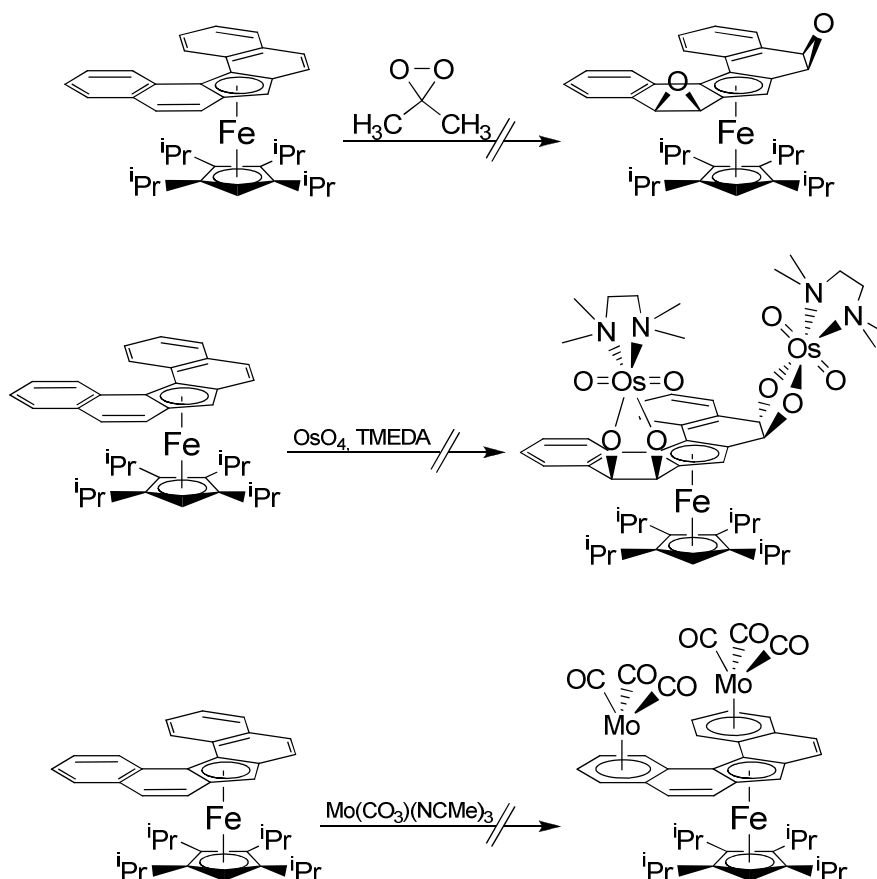
Bei Experimenten zur Hydroborierung lieferte das Massenspektrum Hinweise auf die gewünschte Reaktivität: Die Addition von 9-Borabicyclo[3,3,1]nonan (9-BBN) an  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  blieb zunächst erfolglos. Bei Einsatz des reaktiveren Borandimethylsulfidkomplexes (BMS) zeigte die wässrig aufgearbeitete MALDI-TOF-MS-Probe ein Massenspektrum, das einem Gemisch von einfach und zweifach hydriertem ( $+2\text{ H}$ ,  $+4\text{ H}$ ) bzw. hydratisiertem ( $+\text{H}_2\text{O}$ ,  $+2\text{ H}_2\text{O}$ ) Komplex entsprach. Ein Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden.



**Schema 65:** Hydroborierung von  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$ .

Es wurden noch weitere Reaktivitätsstudien durchgeführt, wobei jedoch kein Umsatz beobachtet bzw. kein Produkt isoliert werden konnte (Schema 66). Die stark oxidierenden Bedingungen beim Versuch der Epoxidierung<sup>[112]</sup> und der Addition von  $\text{OsO}_4$ <sup>[113]</sup> an Dbf-Ferrocene, führten zur Zersetzung des Edukts. Die Übertragung des  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragments auf die endständigen Phenylenringe war ebenfalls nicht erfolgreich.



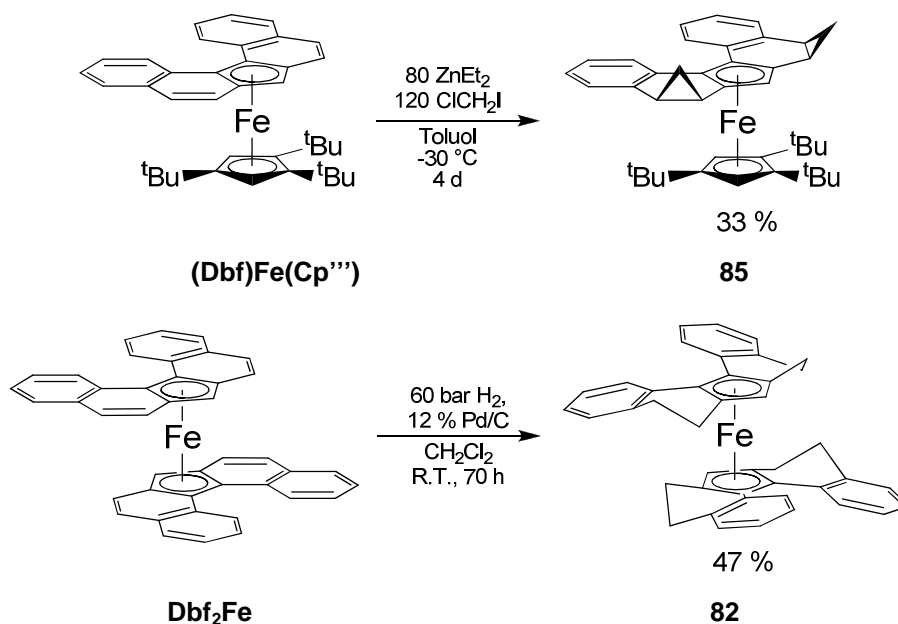


Schema 66: Weitere Reaktivitätsuntersuchungen an Dbf-Ferrocenen.

#### 4.2.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

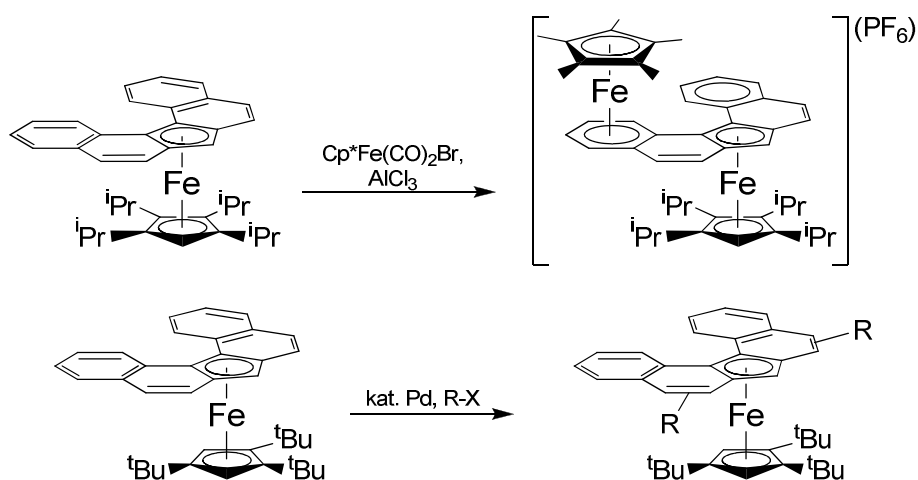
Die erfolgreiche Hydrierung unterstützt eindrucksvoll die These vom olefinischen Charakter der 3,4/3',4'-Doppelbindungen. Auch wenn sich die Reaktionsführung bei der Hydrierung von Phenanthren (20 psig = 1.38 bar, 10 % Pd/C, Ausbeute 70 %) <sup>[103]</sup> deutlich milder gestaltet, sind die zur beschriebenen Hydrierung der Ferrocene erforderlichen, vergleichsweise drastischen Reaktionsbedingungen (bis zu 40 % Kat, 65 bar H<sub>2</sub>), mit denjenigen für literaturbekannte Metallocenhydrierungen vergleichbar (Schema 67). <sup>[104a]</sup>

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 67: Olefintypische, auf Dbf-Ferrocene angewendete Reaktionen.**

Zur weiteren Analyse der elektronischen Situation im Dbf-Anion sind noch eine Reihe von Experimenten vorstellbar: An Stelle der Übertragung des  $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragments auf die terminalen Sechsringe, bietet sich auch die Umsetzung von Dbf-Komplexen mit einer  $[\text{CpFe}]^+$ -Quelle an (Schema 68).<sup>[114]</sup> Eine weitere Möglichkeit ist die Substitution der vinylicischen Wasserstoffe in 3,3' bzw. 4,4'-Position durch Aryl- oder Alkylgruppe über eine Heck-Reaktion.<sup>[115]</sup> Für die 9,10-Doppelbindung in Phenanthren sind auch photochemische [2+2]-Cycloadditionen<sup>[116]</sup> und Hydroaminierungen<sup>[117]</sup> bekannt.



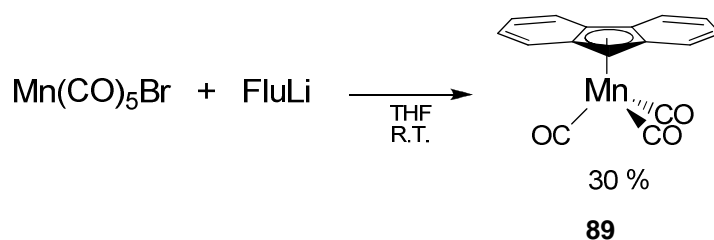
**Schema 68: Übertragung eines  $[\text{CpFe}]^+$ -Fragments auf einen Dbf-Komplex (oben) und Funktionalisierung des Dbf-Liganden über eine Heck Reaktion (unten). R = Aryl, Alkenyl**

### 4.3 Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe mit Metallen der Gruppen VI und VII

#### 4.3.1 $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylmangan(I)tricarboxyl, ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub>, (88)

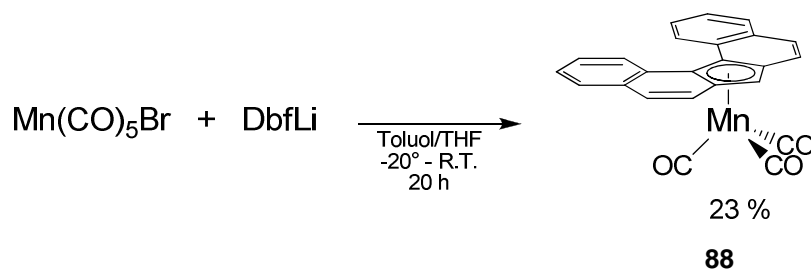
Eines der nach Ferrocen bekanntesten Metallocene ist das Cyclopentadienylmangan(I)tricarboxyl, (( $\eta^5$ -Cp)Mn(CO)<sub>3</sub>, Trivialname Cymantren).<sup>[5]</sup> Auch die benzenellierten Homologen ( $\eta^5$ -Ind)Mn(CO)<sub>3</sub><sup>[6,7]</sup> und ( $\eta^5$ -Flu)Mn(CO)<sub>3</sub>,<sup>[6,8]</sup> sind seit geraumer Zeit literaturbekannt.

Zur Darstellung von ( $\eta^5$ -Flu)Mn(CO)<sub>3</sub> wurden in der Literatur zwei Synthesansätze vorgestellt: Durch Deprotonierung und Umlagerung eines kationischen ( $\eta^6$ -FluH)Mn(CO)<sub>3</sub>-Komplexes<sup>[8d]</sup> oder durch direkte Reaktion von Fluorenid-Salzen mit einem Mangancarbonylbromid.<sup>[8a]</sup>



Schema 69: Synthese von ( $\eta^5$ -Flu)Mn(CO)<sub>3</sub> nach Decken.<sup>[8a]</sup>

In Anlehnung an die Synthesvorschrift von Decken<sup>[8a]</sup> gelang die Darstellung von ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> durch Umsetzung von DbfLi mit Mn(CO)<sub>5</sub>Br (Schema 70). Der Komplex kann nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem gelbbraunen Reaktionsrückstand mit Toluol extrahiert und durch Einengen des Extrakts bei -20°C als goldgelber Feststoff in 23 %iger Ausbeute kristallisiert werden.



Schema 70: Synthese von ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub>.

Die NMR-spektroskopischen Daten von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den für  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  von Treichel gemessenen Werten, <sup>[8c]</sup> was eine  $\eta^5$ -Koordination des Dbf-Liganden nahe legt (siehe Tabelle 10). Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die drei Resonanzen der Kohlenstoffatome des Fünfrings zu hohem Feld verschoben ( $\delta = 103.7, 91.8, 66.7$  ppm), das Signal für die Carbonylliganden konnte bei  $\delta = 225.4$  ppm detektiert werden. Die chemische Verschiebung des Signals des C<sub>5</sub>H-Protons ist stark Lösungsmittelabhängig (CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 5.65$  ppm; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:  $\delta = 4.92$  ppm), jedoch korreliert der in CDCl<sub>3</sub> erhaltene Wert sehr gut mit demjenigen für  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  im gleichen Lösungsmittel (CDCl<sub>3</sub>:  $\delta = 5.62$  ppm).

**Tabelle 10:** Vergleich der spektroskopische Parameter von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ . <sup>[8c]</sup>

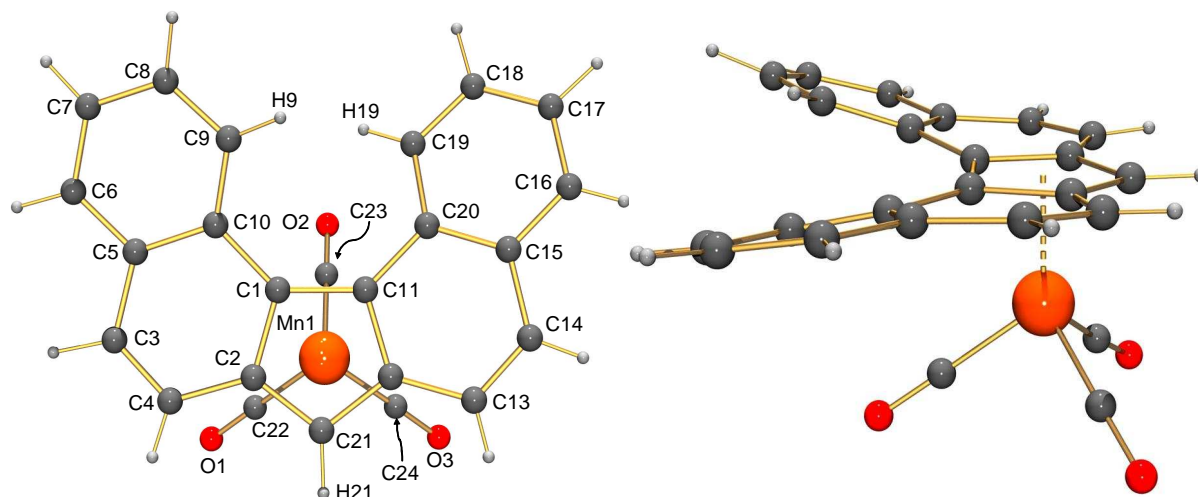
|                           |                    | $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ | $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ |
|---------------------------|--------------------|---|---|
| <sup>13</sup> C-NMR [ppm] | $\eta^5\text{-CH}$ | 66.7  | 59.9  |
|                           | $\eta^5\text{-C}$  | 91.8, 103.7                                 | 95.2, 106.1                                 |
|                           | CO                 | 225.1                                       | 225.2                                       |
| <sup>1</sup> H-NMR [ppm]  | $\eta^5\text{-CH}$ | 5.65 (CDCl <sub>3</sub> )                   | 5.62 (CDCl <sub>3</sub> )                   |
|                           |                    | 4.92 (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )       |   |
| IR [cm <sup>-1</sup> ]    | CO                 | 2017, 1936                                  | 2018, 1948                                  |
|                           |                    | (Benzol)                                    | (Hexan)                                     |

Eine Signalgruppe, deren Integral zwei Protonen entspricht, tritt bei 9.12 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) bzw. 9.06 ppm (CDCl<sub>3</sub>) auf und ist damit gegenüber den übrigen Resonanzen im Aromatenbereich deutlich, um 1.6 bzw. 1.25 ppm, zu tiefem Feld hin verschoben. Aufgrund dieser Beobachtung kann diese Signalgruppe den Protonen in 8,8'-Position zugeordnet werden, da diese Wasserstoffkerne jeweils zusätzlich dem aromatischen Ringstrom des gegenüberliegenden Naphthylarms ausgesetzt sind. Die starke Entschirmung der 8,8'-Protonen ist bereits in freiem DbfH zu beobachten, der Effekt tritt im Komplex jedoch aufgrund der Koordination an ein Metallfragment (vide infra) verstärkt hervor. Das IR-Spektrum einer Lösung von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  in Benzol zeigt, wie für einen M(CO)<sub>3</sub>-Komplex mit lokaler C<sub>3v</sub>-Symmetrie zu erwarten ist, zwei starke Absorptionen für die CO-Streckschwingungen bei  $\nu = 2017$  und  $1936$  cm<sup>-1</sup>. Diese Werte korrelieren sehr gut mit den für  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  in Hexan gemessenenen.

#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Ein direkter Vergleich durch Aufnahme eines IR-Spektrums in Hexan war aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes in diesem Lösungsmittel nicht möglich.

( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> kristallisiert aus Toluol bei langsamer Eindiffusion von Pentan in Form gelber Prismen in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr.14) (Abbildung 75).



**Abbildung 75:** Molekülstruktur von ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], -winkel [°]: Centroid-Mn1 1.7967(7). C1-Mn1 2.211(3), C2-Mn1 2.150(3), C11-Mn1 2.185(3), C12-Mn1 2.190(3), C21-Mn1 2.130(3), C22-Mn1 1.793(3), C23-Mn1 1.810(3), C24-Mn1 1.800(3), C22-O1 1.155(4), C23-O2 1.138(4), C24-O3 1.143(4), C3-C4 1.351(5), C13-C14 1.340(5); C22-Mn1-C24 90.76(15), C22-Mn1-C23 92.76(14), C24-Mn1-C23 94.20(13), O1-C22-Mn1 179.0(3), O2-C23-Mn1 179.5(3), O3-C24-Mn1 176.7(3); C10-C1-C11-C20 10.75(5).

Die Festkörperstruktur bestätigt die  $\eta^5$ -Koordination des Liganden an das Zentralatom, sowie die helikale Verdrillung des Ligandengerüsts. Der Diederwinkel (C10-C1-C11-C20), der die Verdrillung des Binaphthylsystems beschreibt, ist jedoch auf 10.75(5)° verkleinert und somit weniger als halb so groß als in dem freien Liganden DbfH (23.69°, siehe Abschnitt 3.1.2). Dies ist auf die  $\eta^5$ -Koordination zum Manganatom zurückzuführen, da die cyclische Delokalisation der negativen Ladung einen möglichst planaren Fünfring bedingt. Als Folge der geringen Torsion des Ligandengerüsts wird ein signifikant kleinerer Abstand der Protonen H9 und H19 (2.034 Å) gegenüber DbfH (2.110 Å) gefunden, was auch die paratrophe Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der dem H9 und H19 entsprechenden 8,8'-H erklärt.

Ein Vergleich der Abstände des Manganzentrums zu den Kohlenstoffatomen des Fünfrings in ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> mit den Daten von ( $\eta^5$ -Flu)Mn(CO)<sub>3</sub>,<sup>[8a]</sup> zeigt deutliche Mn-C Bindungslängendifferenzen in **88**, die jedoch weniger auf verringerte Ladungsdelokalisation, als auf die Deformation des Liganden zurückzuführen sind.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Ein Vergleich mit den Strukturdaten des homologen Fluorenylkomplexes belegt dies (Tabelle 11).

**Tabelle 11:** Vergleich der Bindungslängen der Kohlenstoff-Metallbindungen in  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ .<sup>[8a]</sup>

|           | $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ |                      | $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$ |                      |
|-----------|---|----------------------|---|----------------------|
|           | $D$ [Å]                                     | $\Delta\bar{D}$ [pm] | $D$ [Å]                                     | $\Delta\bar{D}$ [pm] |
| C1-Mn     | 2.211                                       | 3.76                 | 2.188                                       | 1.41                 |
| C11-Mn    | 2.185                                       | 1.16                 | 2.191                                       | 1.66                 |
| C2-Mn     | 2.150                                       | -2.34                | 2.185                                       | 1.12                 |
| C12-Mn    | 2.190                                       | 1.66                 | 2.184                                       | 0.98                 |
| C21-Mn    | 2.130                                       | -4.34                | 2.122                                       | -5.17                |
| $\bar{D}$ | 2.173                                       |                      | 2.174                                       |                      |

Den Bindungen in  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  sind die entsprechenden Werte in  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  gegenübergestellt.  $D$  Bindungslänge,  $\bar{D}$  mittlere Bindungslänge,  $\Delta\bar{D}$  Abweichung von der mittleren Bindungslänge.

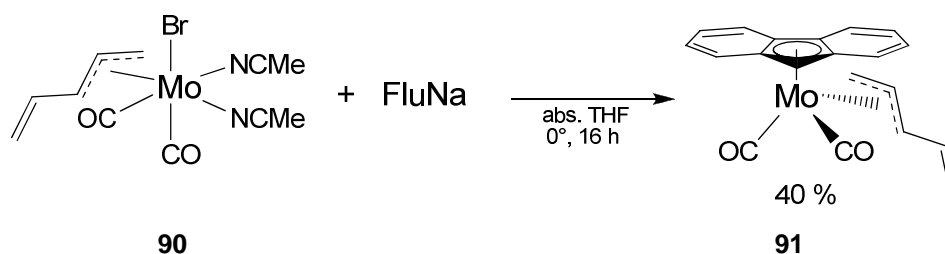
In  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$  weichen die Abstände der Kohlenstoffatome des Fünfrings um bis zu 4.4 pm von der mittleren Bindungslänge von 2.173 Å ab. Dies ist jedoch auf die helikale Verdrillung des Dbf zurückzuführen, die beispielsweise eine deutliche Aufweitung der C1-Mn-Bindung (um 3.7 pm) auf der nach oben abwinkelten Seite des Binaphthylgerüsts bedingt. Andererseits wird die C11-Mn1-Bindung durch den nach unten abgewinkelten Naphthylarm verkürzt. Sie ist zwar länger als die durchschnittliche Bindungslänge, jedoch deutlich kürzer als die entsprechenden Abstände in  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  (C1-Mn: 1.41 pm, C11-Mn: 1.66 pm). Das Manganatom befindet sich nicht genau unter dem Zentrum des Fünfrings, sondern ist in Richtung auf den C21-Kern verschoben, was auch daran deutlich wird, dass die C21-Mn-Bindung die kürzeste Kohlenstoff-Metall-Bindung in diesem Komplex ist. Dieser Effekt wird auch im Komplex  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Mn}(\text{CO})_3$  beobachtet, wo C9-Mn Abstand sehr stark verkürzt ist, da das Fluorenidanion an der 9-Position eine erhöhte, negative Ladungslokalisation aufweist. Im vorliegenden Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplex ist die C21-Mn-Bindung zwar ebenfalls die kürzeste der fünf Kohlenstoff-Metallbindungen, sie ist jedoch länger als im Fluorenidkomplex was auf eine weniger ausgeprägt Ladungslokalisation hindeutet.

Aus dieser Beobachtung lässt sich folgern, dass trotz der Verdrillung des Liganden und der damit einhergehenden weniger symmetrischen Koordination des Liganden

an das Zentralatom, eine gegenüber ( $\eta^5$ -Flu)Mn(CO)<sub>3</sub> homogenere Ladungsverteilung im Fünfring vorliegt. Dies bedingt lokale Aromatizität im zentralen Cp-Fragment und bewirkt eine Lokalisation der Doppelbindungen in 3,4- bzw. 13,14-Position. Die über die Röntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen betragen 1.351 Å (C3-C4) bzw. 1.340 Å (C13-C14). Somit sind diese beiden Bindungen die bei weitem kürzesten im ganzen Liganden.

#### 4.3.2 ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -Dbf)Mo(CO)<sub>2</sub>, (**93**) und ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -Dbf)W(CO)<sub>2</sub>, (**95**)

Es existiert eine umfangreiche Literatur von Cyclopentadienyl-<sup>[118]</sup> und Indenylmetallocenen<sup>[24, xxi]</sup> der Gruppe VI Metalle Molybdän und Wolfram, jedoch sind nur wenige Fluorenylverbindungen dieser bekannt, wobei es sich in der Mehrzahl um  $\eta^1$ - und  $\eta^3$ - bzw.  $\mu$ -Koordination handelt.<sup>[119], [120]</sup> Die bislang einzigen beschriebenen  $\eta^5$ -Fluorenylverbindungen sind der von Peng und Liu et al. veröffentlichte Komplex ( $\eta^5$ -Flu)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Pentadienyl) (**91**),<sup>[121]</sup> dessen von Romão dargestelltes Homolog ( $\eta^5$ -Flu)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Allyl),<sup>[122]</sup> sowie die Wolframverbindungen ( $\eta^5$ -Flu)W( $\eta^3$ -Allyl)<sub>2</sub><sup>[120c]</sup> und Komplexe des Typs [( $\eta^5$ -Flu)M(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Hg<sup>+2</sup> (M = Mo, W).<sup>[120b]</sup> Kristallstrukturen dieser Verbindungen liegen jedoch nicht vor,<sup>[xxii]</sup> die übrigen analytischen Daten sind ebenfalls unzureichend.<sup>[xxiii]</sup> Weiterhin wurde von Romão et al. die Synthese von ( $\eta^5$ -Ind)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Fluorenyl)-Komplexen beschrieben,<sup>[123]</sup> welche die Problematik des intrinsisch instabilen  $\eta^5$ -Fluorenylfragments umgeht.



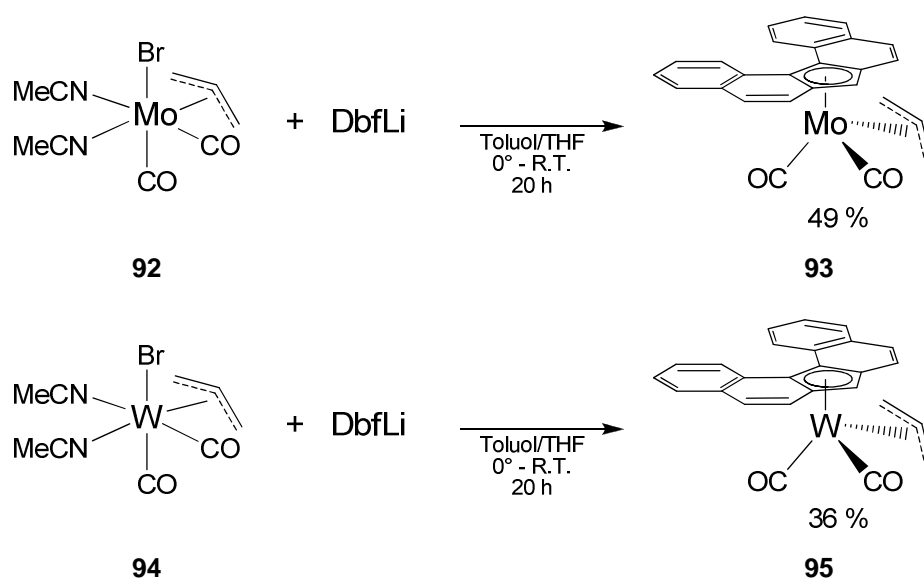
**Schema 71:** Synthese von ( $\eta^5$ -Flu)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Pentadienyl) nach Peng und Liu.<sup>[121]</sup>

[xxi] Weitere Beispiele in den im Folgenden aufgeführten Literaturstellen.

[xxii] Recherche in der CSD-Datenbank Juni 2009.

[xxiii] Die in Literatur angegebenen analytischen Daten beschränken sich im Fall der Wolframverbindungen auf IR-Spektren und Elementaranalysen.

Um die Chemie des Dbf in Bezug auf Gruppe VI Metalle zu untersuchen, erschien es angebracht, zunächst die Synthese einer dem bekannten ( $\eta^5$ -Flu)Mo(CO)<sub>2</sub>-( $\eta^3$ -Pentadienyl) analogen Verbindung zu unternehmen, um bei weiteren Experimenten auf den gewonnenen Erkenntnissen aufzubauen. So konnte zunächst in Anlehnung an die Synthese von Peng durch Umsetzung von DbfLi mit ( $\eta^3$ -Allyl)MoBr(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub> [124] der hellgelbe Molybdänkomplex ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -Dbf)Mo(CO)<sub>2</sub> erhalten werden (Schema 72, oben). Aufgrund der in weiten Teilen ähnlichen chemischen Reaktivität metallorganischer Molybdän- und Wolframverbindungen wurden die Arbeiten nach diesem erfolgreichen Experiment mit der Synthese von ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -Dbf)W(CO)<sub>2</sub> durch Reaktion von DbfLi mit ( $\eta^3$ -Allyl)WBr(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub> [125] fortgeführt (Schema 72, unten).



**Schema 72:** Synthese von ( $\eta^5$ -Dbf)Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Allyl) und ( $\eta^5$ -Dbf)W(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3$ -Allyl).

Die beiden Komplexe können aus dem zur Trockne eingengten Reaktionsrückstand mit Toluol extrahiert und nach Einengen der Lösung in 40-50 %iger Ausbeute als hellgelbe Feststoffe kristallisiert werden.

IR-Spektren von **93** und **95** gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigen intensive Banden der Carbonylgruppen bei  $\nu_{\text{CO}} = 1964, 1866 \text{ cm}^{-1}$  (**93**) bzw.  $\nu_{\text{CO}} = 1939, 1853 \text{ cm}^{-1}$  (**95**). Diese Ergebnisse bestätigen die für eine M(CO)<sub>2</sub>-Fragment erwartete lokale C<sub>2v</sub>-Symmetrie und korrelieren gut mit den IR-Daten des Komplexes **91** ( $\nu_{\text{CO}} = 1943, 1864 \text{ cm}^{-1}$ ) [121]



und der strukturverwandten CpM(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-Allyl)- und IndM(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-Allyl)-Verbindungen. [122, 126, xxiv]

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen des Dbf-Systems wurden nicht vollständig zugeordnet, die CH-Gruppe des η<sup>5</sup>-koordinierten Rings zeigt jedoch eine charakteristische chemische Verschiebung. Beide Komplexe zeigen für das η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H eine Tieffeldverschiebung (CDCl<sub>3</sub>: **93**, 6.52 ppm, **95** 6.57 ppm, gegenüber dem freien Liganden DbfH (CDCl<sub>3</sub>: 4.14 ppm, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: 3.62 ppm). Darüber hinaus wird für **93** auch eine starke Lösungsmittelabhängigkeit ähnlich wie für (Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> beobachtet: In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> tritt diese Gruppe um 0.56 ppm verschoben bei 5.96 ppm in Resonanz, was auf eine Wechselwirkung der CH-Einheit mit dem aromatischen Lösungsmittel hindeutet. Im Gegensatz dazu bleiben sowohl der Kohlenstoffkern der CH-Gruppe (**93**: 74.18 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 73.95 ppm (CDCl<sub>3</sub>), **95**: 71.39 ppm (CDCl<sub>3</sub>)), als auch die quartären Kohlenstoffatome der Fünfringe um 100 ppm (**93**: 109.19, 102.80 ppm (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), 109.03, 102.68 ppm (CDCl<sub>3</sub>), **95**: 107.44, 101.10 ppm (CDCl<sub>3</sub>)), nahezu unbeeinflusst von der Natur des Lösungsmittels. Ein weiteres prominentes Signal des Dbf-Liganden im <sup>1</sup>H-NMR ergeben die Protonen in 8,8'-Position, die bei 8.81 ppm (**93**, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, CDCl<sub>3</sub>) bzw. 8.79 (**95**, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, CDCl<sub>3</sub>) detektiert werden und jeweils um ca. 1 ppm gegenüber den übrigen aromatischen Signalen zu tiefem Feld hin verschoben sind.

Obwohl für das Allylfragment zwei Konformationen möglich sind, wird für diese Gruppe nur ein Signalsatz beobachtet. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass, wie in Schema 72 dargestellt, nur die *exo*-Struktur vorliegt (vide infra). Drei Signalgruppen werden für die Allylliganden im <sup>1</sup>H-NMR beobachtet: Die zentralen CH-Gruppen zeigen symmetrische Multipletts bei 2.25 ppm (**93**) bzw. 1.76 ppm (**95**) in CDCl<sub>3</sub>. Die terminalen CH<sub>2</sub>-Gruppen können anhand der charakteristischen <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>-Kopplungskonstanten identifiziert werden: 7.1 Hz für die Protonen *syn*- zur zentralen CH-Gruppe, 10.3 Hz für die *anti*-ständigen. [125a] Die korrespondierenden chemischen Verschiebungen ergeben sich zu 1.26 und 0.55 ppm für **93** sowie 1.22 und 0.79 ppm für **95**. Sowohl die Signale der *syn*-CH<sub>2</sub> Protonen, als auch diejenigen der CH-Wasserstoffe sind um 0.5 bis 1.5 ppm zu hohem Feld hin verschoben,

[xxiv] IR Daten [cm<sup>-1</sup>]: CpW(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-allyl), Cyclohexan: 1961, 1885/1953, 1876 (2 Isomere), [126a] IndW(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-allyl), KBr: 1921, 1859, [126b] IndW(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-Ind), Nujol: 1967, 1878, [122] CpMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-allyl), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1946, 1859, [122] Cyclohexan: 1970, 1903/1963, 1889 (2 Isomere), [126a] IndMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-allyl), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1946, 1861, [122] Cyclohexan: 1971, 1902/1963, 1887 (2 Isomere), [126a] FluMo(CO)<sub>2</sub>(η<sup>3</sup>-allyl), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 1946, 1863. [122]

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

verglichen mit den entsprechenden Signalen in  $\text{CpM}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-Allyl})$ : z.B. ( $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\eta^3\text{-Allyl})$ ): 3.61 ppm (zentral), 2.70 ppm (syn), 1.02 ppm (anti), <sup>[126a]</sup> was auf eine Abschirmung dieser Kerne durch den Ringstrom des Dbf-Liganden hindeutet.

*HMQC*-NMR ermöglicht die Zuordnung der Kohlenstoffresonanzen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abbildung 76). So können die Signale der  $\eta^5\text{-CH}$ -Gruppe zugeordnet und diejenigen des zentralen, allylischen CH bei 77.8 ppm (**93**) bzw. 76.3 ppm (**95**) identifiziert werden. Die allyl-CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffkerne zeigen nur ein einzelnes Signal bei 50.0 ppm (**93**) bzw. 42.0 ppm (**95**). Die Carbonylkohlenstoffe zeigen ebenfalls jeweils nur ein einzelnes Signal bei 236.9 (**93**) und 224.1 ppm (**95**).

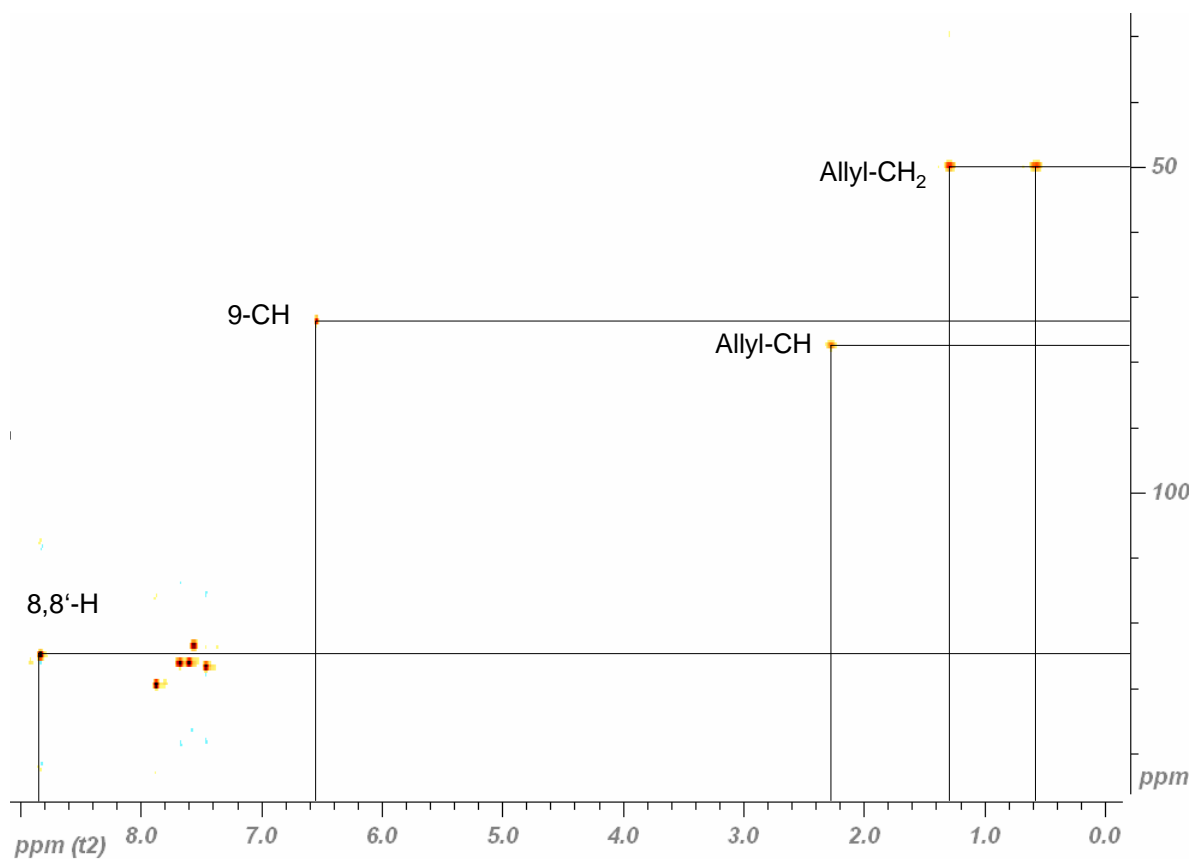
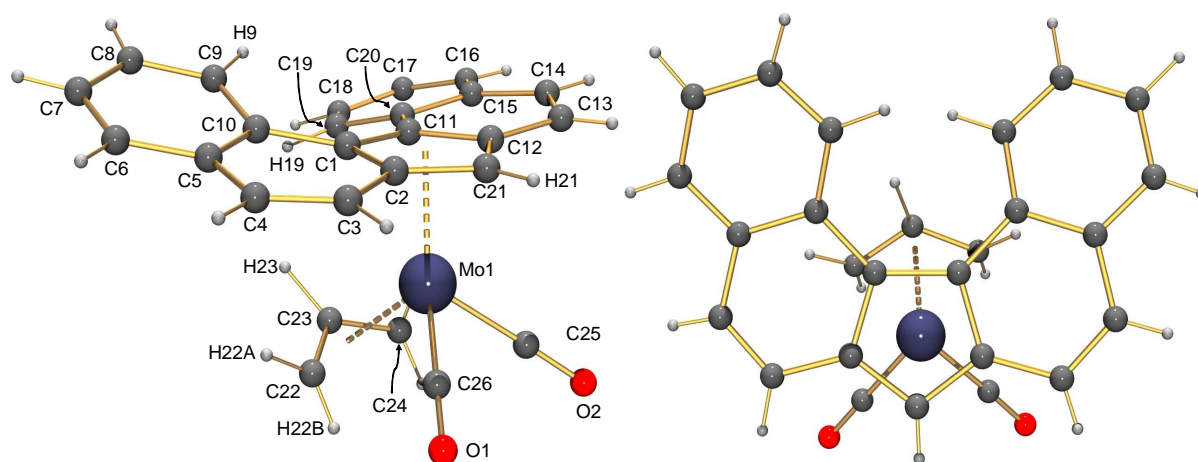


Abbildung 76: Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen via *HMQC*-NMR am Beispiel von ( $\eta^5\text{-Dbf}$ )Mo(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3\text{-Allyl}$ ) in CDCl<sub>3</sub>.

Zahlreiche Festkörperstrukturen von Gruppe VI Metallkomplexen vom Typ ( $\eta^5\text{-Cp}$ )M(CO)<sub>2</sub>( $\eta^3\text{-Allyl}$ ) wurden in der Literatur beschrieben. <sup>[127]</sup> Für die korrespondierenden  $\eta^5\text{-Ind}$ - und  $\eta^5\text{-Flu}$ -Systeme stellt sich die Situation jedoch anders dar. Soweit bekannt, wurde bislang keine Kristallstruktur eines Komplexes vom Typ

( $\eta^5$ -Flu)M(CO<sub>2</sub>)( $\eta^3$ -Allyl) (M = Cr, Mo, W) veröffentlicht, [xxv] während für die entsprechenden Indenylsysteme ( $\eta^5$ -Ind)M(CO<sub>2</sub>)( $\eta^3$ -Allyl) (M = Cr, Mo, W) nur die Festkörperstruktur der Molybdänverbindung bekannt ist. [123], [128]

Der Wolframkomplex **95** stellte sich auch im Rahmen dieses Projektes als schwer kristallisierbar heraus und wurde stets nur als mikrokristallines Pulver erhalten. Im Gegensatz dazu bildete die Molybdänverbindung **93** bei Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Toluol gelbe Einkristalle, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Der Komplex kristallisiert als Racemat in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei enantiomeren Molekülen in der Elementarzelle (Abbildung 77). Der Diederwinkel des Binaphthylsystems (C10-C1-C11-C20) in diesem Metallocen ist mit 15.6° einer der größten bislang für ein metallgebundenes, Dbf<sup>1</sup>-Fragment gefundenen (siehe auch Abschnitt 4.3.3 und 4.4.3). Dennoch ist er auch hier deutlich kleiner als im freien Liganden DbfH (23.69°, siehe Abschnitt 3.1.2). Der verringerte Torsionswinkel erzwingt eine Annäherung der 8,8'-Protonen (H9 und H19 in Abbildung 77) auf 1.985 Å gegenüber 2.110 Å in DbfH. Wie durch theoretische Rechnungen vorhergesagt, [20] weisen die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen C3-C4 und C13-C14 die kürzesten C-C-Abstände im Dbf-System auf, was lokalisierte Doppelbindungen an diesen Positionen impliziert.



**Abbildung 77:** Molekülstruktur von ( $\eta^5$ -Dbf)Mo(CO<sub>2</sub>)( $\eta^3$ -Allyl), **93**, im Festkörper seitlich und in der Aufsicht. Charakteristische Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Mo1-C1 2.459(7), Mo1-C2 2.345(7), Mo1-C11 2.428(7), Mo1-C12 2.394(7), Mo1-C21 2.287(7), Mo1-C22 2.320(9), Mo1-C23 2.225(8), Mo1-C24 2.322(8), Mo1-C25 1.941(7), Mo1-C26 1.946(7), O1-C25 1.164(9), O2-C26 1.167(9), C1-C2 1.439(10), C1-C11 1.472(10), C2-C21 1.433(10), C11-C12 1.441(10), C12-C21 1.419(10), C3-C4 1.339(11), C13-C14 1.343(10), H9-H19 1.985, C22-Mo1-C25 71.5(3), C24-Mo1-C26 74.3(3), C25-Mo1-C26 77.8(3), C10-C1-C11-C20 -15.6(13).

[xxv] Recherche in der CSD-Datenbank, Juni 2009.

Betrachtet man den Komplex von oberhalb der Fünfringebene, so fällt auf, dass der Molybdänkern in Richtung auf das C21 verschoben ist. Dies führt zu signifikanten Unterschieden in den Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Kohlenstoffkernen des Fünfrings, mit Differenzen von 17.2 pm zwischen der längsten, durch den nach oben abgewinkelten Naphthylarm aufgeweiteten Bindung zum C1 (2.459(7) Å) und der kürzesten zum C21 (2.287(7) Å). Eine ähnliche Verschiebung des Zentralmetalls findet sich auch in Strukturen des Typs  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO}_2)(\eta^3\text{-Allyl})$ , wie etwa  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Mo}(\text{CO}_2)(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)$  ( $\text{C}_4\text{H}_7 = \text{Crotyl}, \text{H}_3\text{CCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ).<sup>[128a, 128b]</sup> Weiterhin wird aus der Aufsicht deutlich, dass das Allylfragment, um dem sterischen Druck des nach unten abgewinkelten Naphthylarms auszuweichen, deformiert wird. H23 wird in Richtung des gegenüberliegenden Naphthylrests verschoben, was sich in Abweichungen von den idealen 120°-Bindungswinkeln am C23 zeigt. Der Winkel C22-C23-H23 wird auf 108.302(29)° reduziert, während der korrespondierenden Winkel C24-C23-H23 auf 130.110(69)° aufgeweitet wird. Das Kohlenstoffgerüst des Allylfragments bleibt mit einem C22-C23-C24-Winkel von 120.201(33)° von dieser Deformation unbeeinflusst.

Die Festkörperstruktur bestätigt die  $\eta^5$ -Koordination des Dbf-Liganden für **93**, die hohe Übereinstimmung der spektroskopischen Daten von **93** und **95** lässt für den Wolframkomplex ebenfalls auf  $\eta^5$ -Koordination schließen.

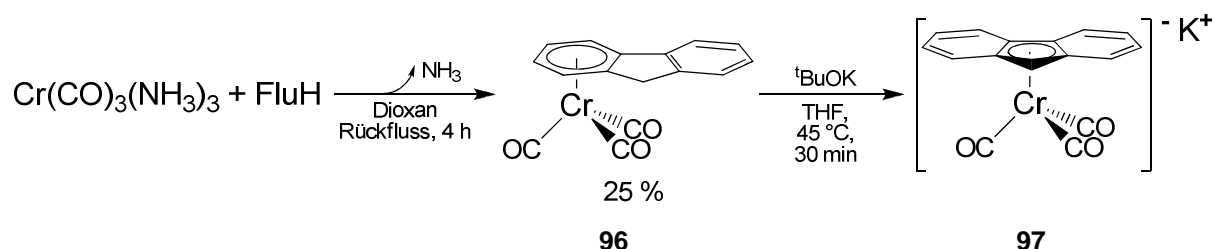
#### 4.3.3 $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ , (**98**)

Eine weitere, bereits sehr früh erschlossene Klasse metallorganischer Verbindungen sind die  $\eta^6$ -Aren-Metall-Komplexe wie etwa Dibenzolchrom<sup>[129]</sup> und dessen benzanelliertes Derivat Dinaphthalinchrom.<sup>[130]</sup> Nahezu zeitgleich mit der Darstellung von  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}$  wurden die Synthesen von Aryltricarbonylchromverbindungen wie  $(\eta^6\text{-Benzol})$ -<sup>[131g]</sup> oder  $(\eta^6\text{-Naphthalin})\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>[131e]</sup> veröffentlicht. Das  $\eta^6$ -Arenchromtricarbonylfragment ist über die vergangenen Jahrzehnte fester Bestandteil organischer Synthesen und Reaktivitätsstudien geworden.<sup>[21, 132, 47]</sup>

Auch die analogen  $\eta^6$ -Aromatenkomplexe der benzanellierten Cp-Derivate Inden und Fluoren (**96**) durch Umsetzung mit Triamminotricarbonylchrom<sup>[133]</sup> wurden seither zugänglich gemacht (Schema 73).<sup>[134]</sup> Die bei dieser Reaktion erzielten Ausbeu-

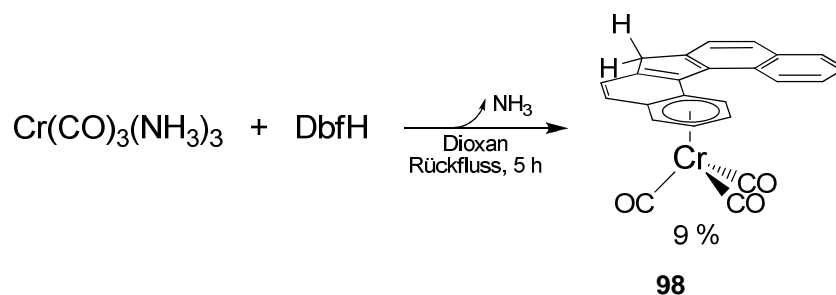
#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

ten sind generell mäßig (IndH: 9 %, FluH 25 %), jedoch können die Aromatenkomplexe mit Hilfe starker Basen deprotoniert und in anionische,  $\eta^5$ -koordinierte Chromocene überführt werden, die eine umfangreiche Folgechemie erschließen (Schema 73).<sup>[134]</sup>



**Schema 73:** Synthese von  $(\eta^6\text{-FluH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  und Konversion  $[(\eta^5\text{-Flu})\text{Cr}(\text{CO})_3]^- \text{K}^+$  nach Nesmeyanov.<sup>[134]</sup>

In Anlehnung an die Synthese von **96** wurde auch die Darstellung von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  durch Erhitzen des Liganden in Gegenwart von Triamminotricarbonylchrom<sup>[133]</sup> unternommen (Schema 74).



**Schema 74:** Synthese von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ .

Durch Abkühlen einer Lösung des Komplexes in Pentan auf  $-35^\circ\text{C}$  konnte schließlich eine geringe Menge **98** als roter, kristalliner Feststoff isoliert werden. Die Verbindung zeigt sich im Vergleich zu bekannten Chromtricarboylaromatenkomplexen wenig stabil. Zwar konnten NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen werden, im  $^1\text{H}$ -NMR zeigte sich jedoch eine deutliche Linienverbreiterung (Abbildung 78). Der Grund hierfür sind offenbar paramagnetischer Verunreinigungen, beispielsweise Cr(III)-Spezies, aufgrund langsamer Zersetzung des Komplexes. Dies zeigt sich auch im nachfolgend aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Linienverbreiterung macht sich hier zwar kaum bemerkbar, die Signale des dekoordinierten, freien Liganden DbfH treten jedoch stärker hervor als im  $^1\text{H}$ -NMR.

#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

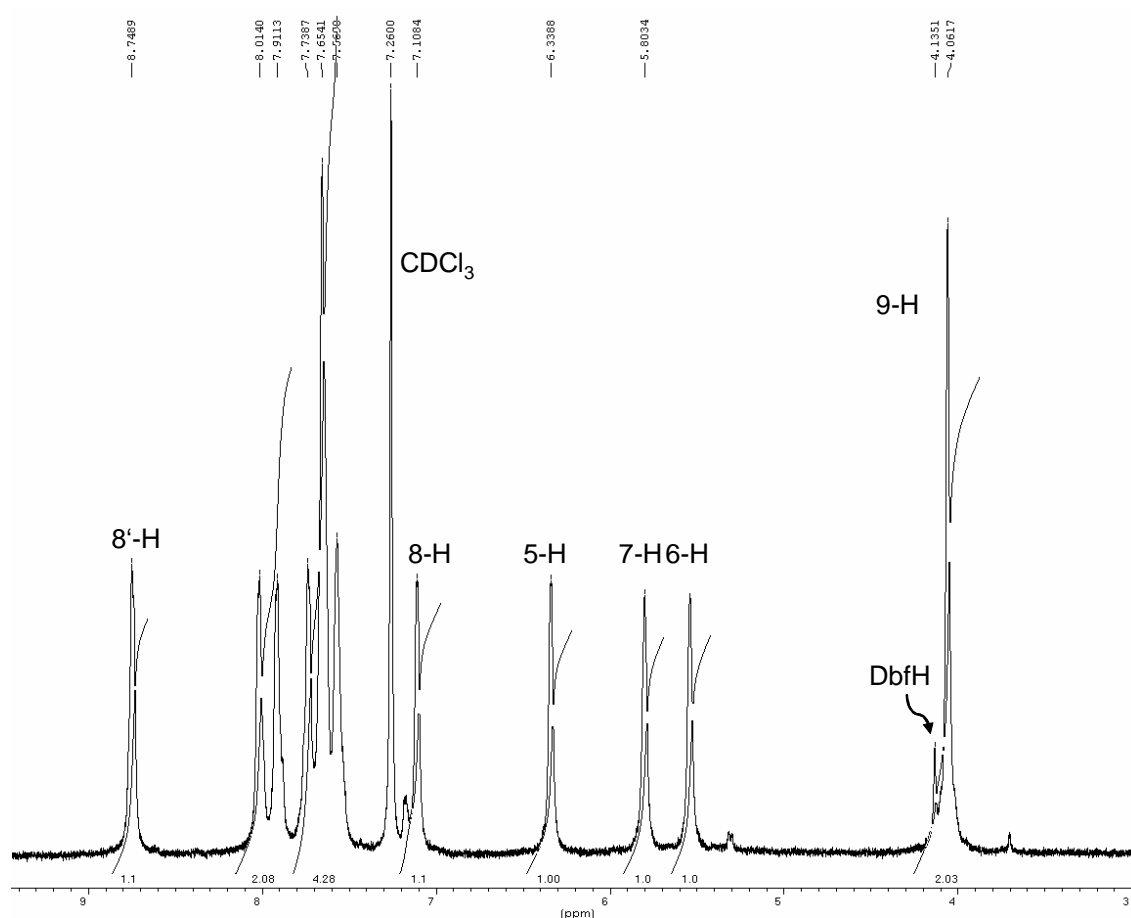


Abbildung 78: Ausschnitt aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Es fehlt Intensität für 1 Proton mglw. durch Überlagerung mit dem Lösungsmittel oder aufgrund von Linienverbreiterung.

Die Signale der vier Protonen des koordinierten Rings werden deutlich zum hohem Feld verschoben und treten bei 7.11 ppm (8-H), 6.34 ppm (5-H), 5.80 ppm (7-H) und 5.54 ppm (6-H) in Resonanz. Das  $HH\text{-COSY-NMR}$ -Spektrum zeigt die Zusammengehörigkeit dieses Signalsatzes. Unter der Annahme, dass das 8-H in dieser Verbindung aufgrund des erhöhten Ringstroms die höchste chemische Verschiebung bei 7.11 ppm erfährt, können die Kerne einzeln zugeordnet werden. Die Methylengruppe des DbfH bei 4.06 ppm wie auch das 8'-Proton bei 8.75 ppm werden durch die Komplexbildung nur wenig beeinflusst (vgl. freies DbfH: 4.14 bzw. 8.78 ppm), es fällt jedoch auf, dass die jetzt diastereotopen Wasserstoffkerne der Methylengruppe offenbar bei der gleichen chemischen Verschiebung detektiert werden.

Im Vergleich mit Werten für  $(\eta^6\text{-FluH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ , **96**, treten die Signale der Kerne 5-H, 6-H und 7-H des metallgebundenen Rings bei um ca. 1 ppm höheren chemischen

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Verschiebungen auf. <sup>[xxvi]</sup> Das Signal des 8-H weicht noch weiter ab, dieser Wert ist jedoch aufgrund seiner besonderen magnetischen Exposition dieses Kern nicht mit **96** vergleichbar.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigen sich Signale von freiem DbfH aufgrund von Zersetzungsprozessen, die Signale des Komplexes können dennoch identifiziert werden. Die quartären Kohlenstoffatome des η<sup>6</sup>-koordinierten Rings werden bei 106.73 und 103.79 ppm detektiert, die entsprechenden CH-Gruppen liefern Signale bei 92.70, 92.13, 91.99 und 88.65 ppm, die 9-CH Gruppe wird bei 39.31 ppm beobachtet (Abbildung 79). Das Spektrum zeigt weiterhin zwei Signale von Carbonylgruppen. Dem Komplex kann das intensivere Signal bei 232.30 ppm zugeordnet werden, da dieser Wert gut mit dem für (η<sup>6</sup>-FluH)Cr(CO)<sub>3</sub> gefundenen korreliert (233.06 <sup>[134]</sup>). Das Signal bei 211.66 ppm stammt von Carbonylkohlenstoffatomen einer Verunreinigung oder eines Zersetzungsproduktes.

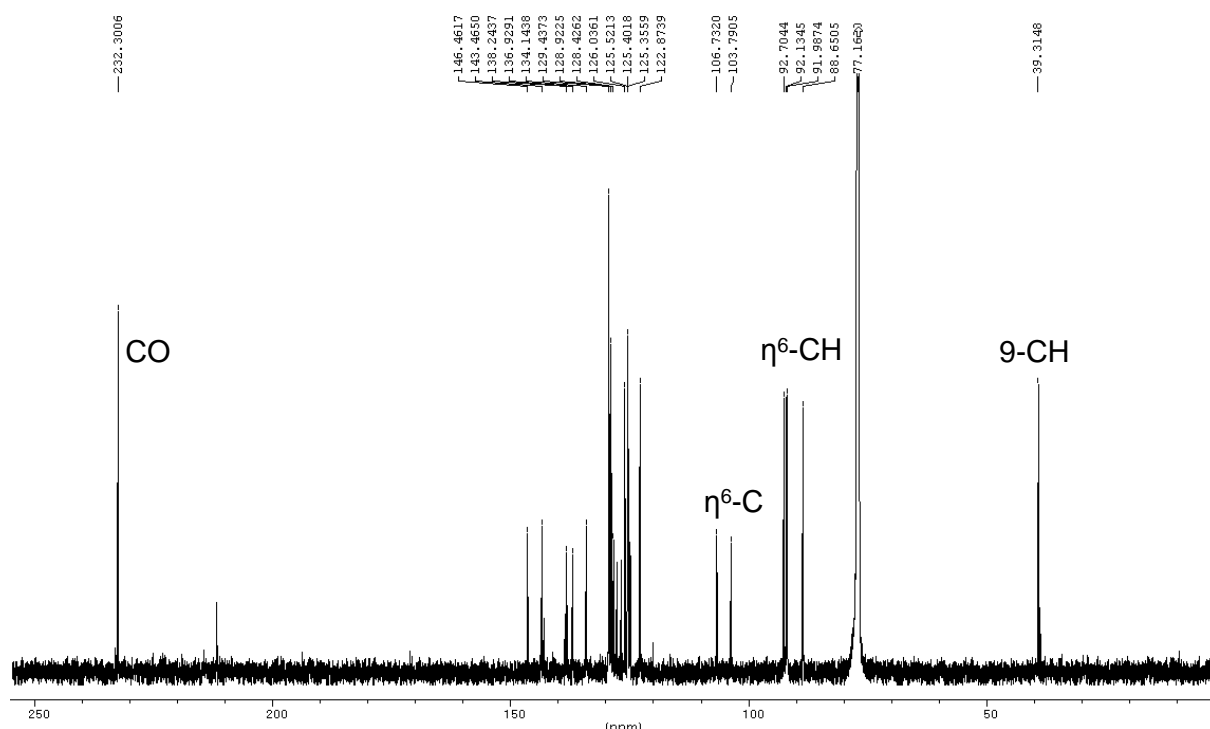


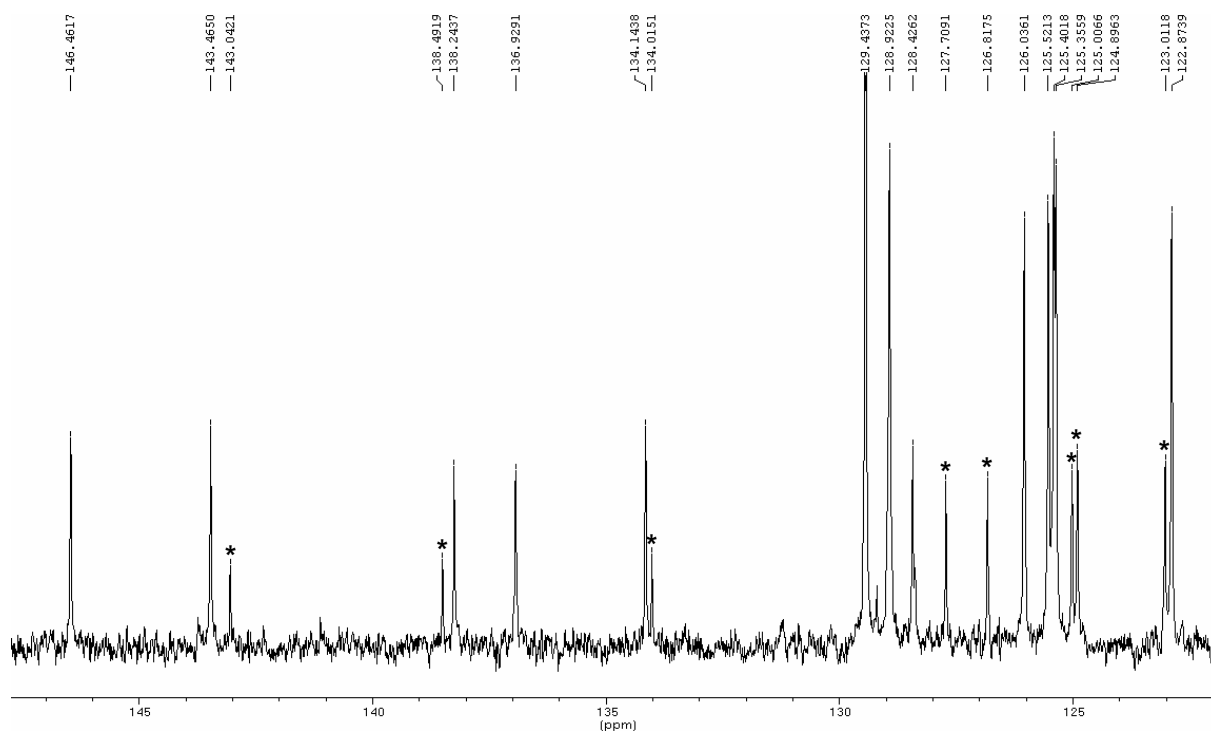
Abbildung 79: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (η<sup>6</sup>-DbfH)Cr(CO)<sub>3</sub> (**98**).

Der Komplex zeigt weiterhin im Aromatenbereich 13 Peaks für die übrigen aromatischen Kohlenstoffkerne. Zwischen 134 und 146 ppm werden fünf quartäre C-Atome detektiert, der sechste Kern tritt bei 128.43 ppm in Resonanz. Das Signal

[xxvi] 10-δ-Skala [ppm]: 5.19 (1 H), 4.87 (1 H), 4.40 (2 H), δ-Skala: δ[ppm] = 4.81 (1 H), 5.13 (1 H), 5.6 (2 H), nach Ustynyuk. <sup>[134a]</sup>

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

128.92 überlagert mit zwei Peaks des freien DbfH (128.96 und 128.90 ppm), die intensive Resonanz bei 129.44 ppm resultiert von zwei Kohlenstoffkernen, was das "fehlende" Signal erklärt.



**Abbildung 80:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  (98). Eindeutig freiem DbfH zugeordnete Signale sind mit (\*) markiert. Das Signal bei 128.43 ppm stammt eindeutig nicht von DbfH, der Peak bei 128.92 ppm überlagert mit DbfH Signalen.

Infrarotspektren des Komplexes im Feststoff (KBr) zeigen sowohl die intensiven Signale der Carbonylgruppen bei  $\nu_{\text{CO}} = 1960$  (vs),  $1877$  (vs)  $\text{cm}^{-1}$ , als auch die Gerüstschwingungen des DbfH bei  $\nu = 794$  (s),  $759$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ . Die Carbonylbanden korrelieren jedoch gut mit den für  $(\eta^6\text{-FluH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  in Lösung gemessenen Werten:  $\nu_{\text{CO}} = 1966, 1892$   $\text{cm}^{-1}$  (Hexan). <sup>[134b]</sup>

Die bei Isolation des Komplexes erhaltenen Kristalle waren von hinreichender Qualität um via Röntgenstrukturanalyse untersucht werden zu können.  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  bildet rote Prismen der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Festkörperstruktur bestätigt die  $\eta^6$ -Koordination des Liganden über einen terminalen Ring (Abbildung 81). Der Komplex besitzt aufgrund des gebundenen  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments ein Zentrum planarer Chiralität an dieser Position. Durch die axiale Chiralität des DbfH-Gerüsts ist daher Diastereomerenbildung möglich. Im Festkörper werden jedoch nur das abge-

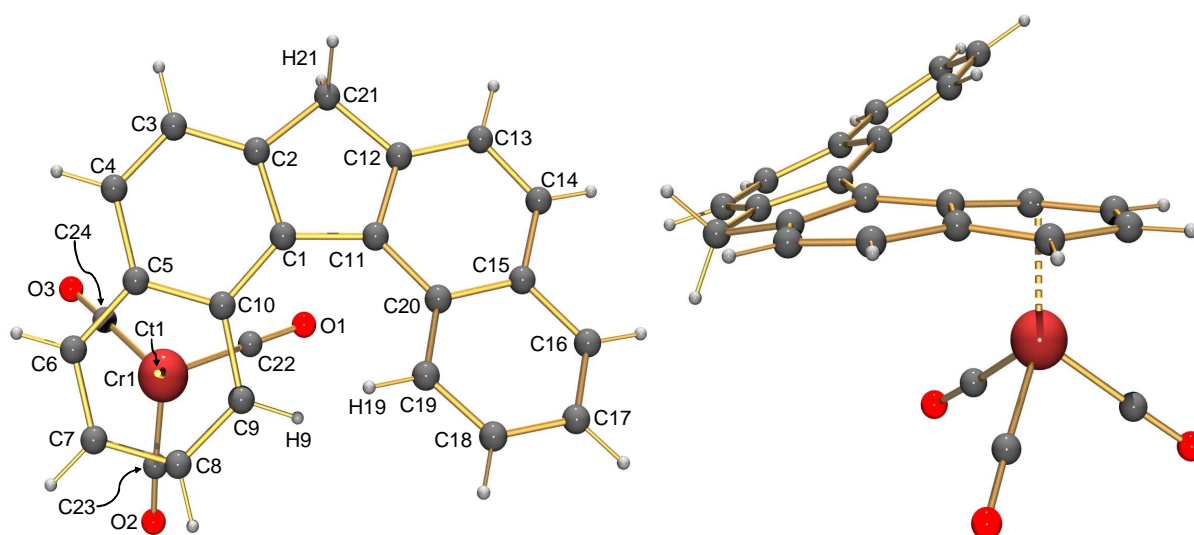


#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

bildete Isomer und dessen Enantiomer gefunden, wobei die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe stets an den nach unten abgewinkelten Naphthylarm gebunden ist.

Die Entfernung des Chromatoms vom Arylring Cr-Ct1 beträgt  $1.7378 \text{ \AA}$  <sup>[135]</sup>. Bei Betrachtung der konkreten Metall-Kohlenstoffbindungen fällt auf, dass diese sich in drei Gruppen untergliedern. Die Bindungen zu C8 und C9 sind mit  $2.182(3) \text{ \AA}$  und  $2.189(3) \text{ \AA}$  am kürzesten, die Abstände zu C6 und C7 sind etwas größer ( $2.214(3) \text{ \AA}$  und  $2.225(3) \text{ \AA}$ ), die längsten Bindungen bestehen schließlich zu den quartären Kernen C5 und C10 mit  $2.299(3) \text{ \AA}$  bzw.  $2.332(3) \text{ \AA}$ . Das Metall ist somit mit Tendenz zu  $\eta^4$ -Koordination in Richtung auf das Butadienylfragment C6-C7-C8-C9 verschoben. Ein ähnlicher Bindungsmodus wird auch bei  $\eta^6$ -Phenanthrenylchromtricarbonyl gefunden. <sup>[136b]</sup> In demjenigen Isomer dieses Komplexes, mit Bindung des Chromtricarbonylfragments an einen terminalen Ring, sind die Abstände zu den quartären Kohlenstoffkernen um 6-8 ppm länger als zu den Kernen der CH-Gruppen.

Die Bindungslängen der Carbonylkohlenstoffatome zum Metall variieren ebenfalls, von  $1.822(4) \text{ \AA}$  für C23 über  $1.832(3) \text{ \AA}$  für C22 bis  $1.851(3) \text{ \AA}$  für C24. Der größer werdende Abstand geht einher mit einer Schwächung der  $\pi$ -Rückbindung der Liganden und führt somit zur Erhöhung der Bindungsordnung zum Sauerstoff, was sich in einer Verkürzung der  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Dreifachbindung von  $1.164(4) \text{ \AA}$  in C23-O2 auf  $1.162(4) \text{ \AA}$  in C22-O1 und schließlich  $1.158(4) \text{ \AA}$  in C24-O3 niederschlägt.



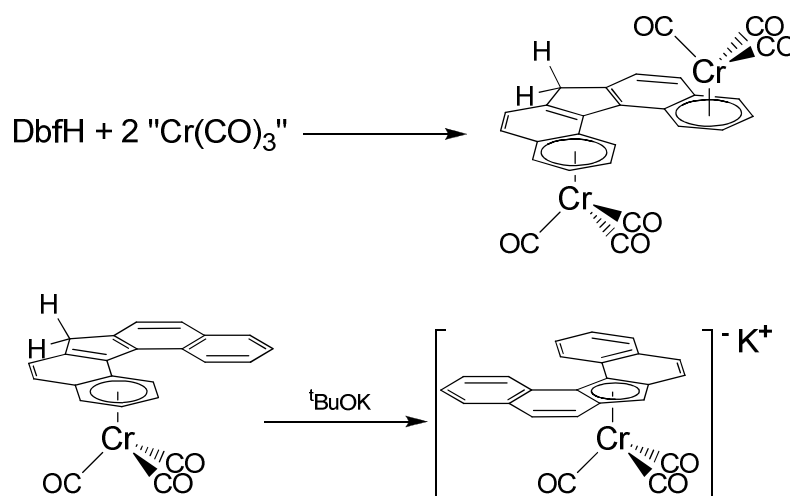
**Abbildung 81:** Molekülstruktur von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Cr1-Ct1  $1.7378$ , Cr1-C5  $2.299(3)$ , Cr1-C6  $2.214(3)$ , Cr1-C7  $2.225(3)$ , Cr1-C8  $2.182(3)$ , Cr1-C9  $2.189(3)$ , Cr1-C10  $2.332(3)$ , Cr1-C22  $1.832(3)$ , Cr1-C23  $1.822(4)$ , Cr1-C24  $1.851(3)$ , C3-C4  $1.354(5)$ , C13-C14  $1.358(5)$ , H9-H19  $2.0829$ , C10-C1-C11-C20  $21.985(3)$ .

Die Verdrillung des Binaphthylsystems wird durch die Komplexbildung, anders als in  $\eta^5$ -Dibenzofluorenidkomplexen, nur wenig beeinflusst. Der Diederwinkel C10-C1-C11-C20 ist mit  $21.985(3)^\circ$  nur etwa  $1.7^\circ$  kleiner als in freiem DbfH, der Abstand der H9-H19-Protonen erreicht mit  $2.0829(1) \text{ \AA}$  den größten bislang in einem Dbf-Metallkomplex gefundenen Wert. Die Bindungen C3-C4 ( $1.354(5) \text{ \AA}$ ) und C13-C14 ( $1.358(5) \text{ \AA}$ ) sind gegenüber dem freien Liganden ( $1.3627(18) \text{ \AA}$ ) nur geringfügig verkürzt.

#### 4.3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung und strukturelle Charakterisierung von  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  hat auf eindrucksvolle Weise ein neuartiges Bindungsmotiv des Dibenzofluorens erschlossen. Die Optimierung der unbefriedigenden synthetischen Ausbeute und die damit verbundene, bislang unvollständige Charakterisierung des Komplexes stellen jedoch weiterhin eine Herausforderung dar.

In weiteren Experimenten sollte prinzipiell möglich sein, durch Umsetzung von DbfH mit einem Überschuss an „ $\text{Cr}(\text{CO})_3$ “ mehrere Chromtricarbylgruppen in den Komplex einzuführen, wie dies etwa bei Phenanthren oder Pyren möglich ist (Schema 75).<sup>[136b]</sup> Die für  $(\eta^6\text{-FluH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $(\eta^6\text{-IndH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  bekannte Folgechemie von Deprotonierung und  $\eta^6 \rightarrow \eta^5$ -Haptizitätsschift<sup>[134]</sup> sollte sich ebenso auf  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  übertragen lassen, womit ein erstes  $\eta^5$ -Dbf-Chromocen erhalten würde (Schema 75). Dem steht jedoch bislang noch ein unzureichender synthetischer Zugang zu  $(\eta^6\text{-DbfH})\text{Cr}(\text{CO})_3$  entgegen.

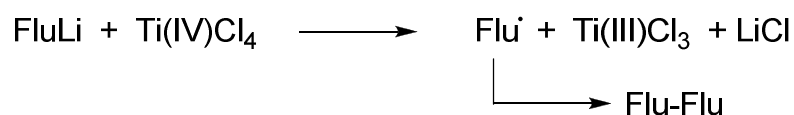


**Schema 75:** Weiterführende Experimente mit DbfH und dem Chromtricarbylfragment: Übertragung mehrerer  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen (oben) und Generierung eines  $\eta^5$ -gebundenen Chromocens (unten).

## 4.4 Komplexe mit katalytisch aktiven Metallen der Gruppe IV

### 4.4.1 Kenntnisstand

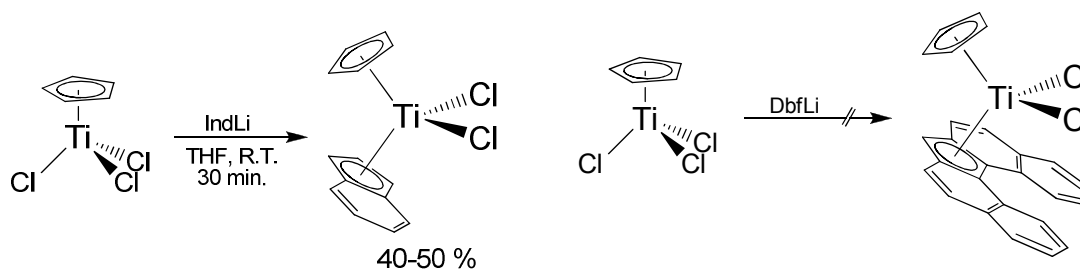
Wie in der Einleitung geschildert stellen Metallocenkomplexe der Gruppe IV-Metalle Ti, Zr, und Hf hochpotente Katalysatoren dar. Im Rahmen meiner Forschung wurden daher ebenfalls Versuche unternommen, Dbf-Komplexe mit Gruppe IV-Metallen darzustellen. Bereits im Zuge der Diplomarbeit wurde die Synthese von  $\text{Dbf}_2\text{TiCl}_2$  und  $\text{Dbf}_2\text{ZrCl}_2$  versucht, jedoch ohne Erfolg. Neuere Erkenntnisse über die chemischen Eigenschaften des Dbf-Anions haben gezeigt, dass zumindest  $\text{Dbf}_2\text{TiCl}_2$  aus ähnlichen Gründen wie  $\text{Flu}_2\text{TiCl}_2$  prinzipiell nicht zugänglich ist (siehe auch Abschnitt 3.1.2.1).  $\text{Flu}_2\text{ZrCl}_2$  ist seit geraumer Zeit literaturbekannt, wird jedoch als sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit beschrieben. <sup>[137]</sup> Im Gegensatz zur Umsetzung von FluLi mit  $\text{ZrCl}_4$ , führt die Reaktion des Fluorenylanions mit  $\text{TiCl}_4$  nicht, je nach Stöchiometrie, zu  $(\eta^5\text{-Flu})\text{TiCl}_3$  oder  $(\eta^5\text{-Flu})_2\text{TiCl}_2$ . Auch der Einsatz kovalenter Fluorenyltransferreagenzien wie Flu-SnMe<sub>3</sub> führt nicht zum Erfolg. <sup>[138]</sup> Nach Knjazhanski ist intermediär gebildetes  $(\eta^5\text{-Flu})\text{TiCl}_3$  nur bei Temperaturen unter  $-30^\circ\text{C}$  stabil, bei Erwärmung tritt stets Reduktion des Ti(IV) Zentrums unter Oxidation des Carbanions ein:



Das intermediär gebildete Fluorenylradikal rekombiniert schließlich zu 9,9'-Bifluoren, was auch präparativ genutzt werden kann. <sup>[139]</sup> Sowohl  $\text{Dbf}^{-1}$  als auch das homologe Tetrabenzo[*a,c,g,l*]fluorenid ( $\text{Tbf}^{-1}$ ) <sup>[33b]</sup> zeigen die gleiche Reaktivität.

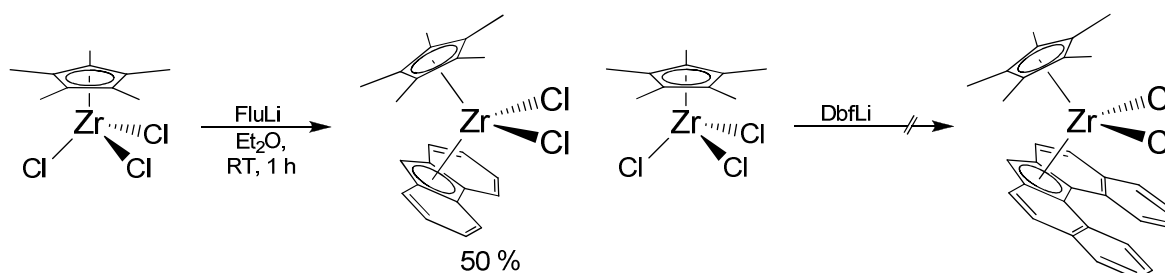
#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Aufgrund dieser Erkenntnisse sollte daher versucht werden, gemischt substituierte, unverbrückte Metallocene darzustellen und *ansa*-Liganden zu synthetisieren, welche die Komplexstabilität erhöhen würden (siehe auch Abschnitt 3.2). Zwar ist (Flu)(Cp)TiCl<sub>2</sub> meines Wissens bislang nicht bekannt, [xxvii] es wurde jedoch die Synthese von (Ind)(Cp)TiCl<sub>2</sub>, sowie einer Reihe analoger Komplexe mit alkylierten Indenylderivaten beschrieben. [140] Versuche das entsprechende (Dbf)(Cp)TiCl<sub>2</sub> durch Umsetzung des leicht zugänglichen CpTiCl<sub>3</sub> [141] mit DbfLi zu synthetisieren führten jedoch nicht zum Erfolg (Schema 78).



Schema 76: Synthese von (Ind)(Cp)TiCl<sub>2</sub> nach Grubbs [140b] und Syntheseversuch von (Dbf)(Cp)TiCl<sub>2</sub>.

Von Alt et al. wurde auch die Darstellung einer Reihe von (Flu)(Cp\*)ZrCl<sub>2</sub>-Komplexen veröffentlicht. [142] Eine entsprechende Synthese von (Dbf)(Cp\*)ZrCl<sub>2</sub> war jedoch ebenfalls nicht erfolgreich.

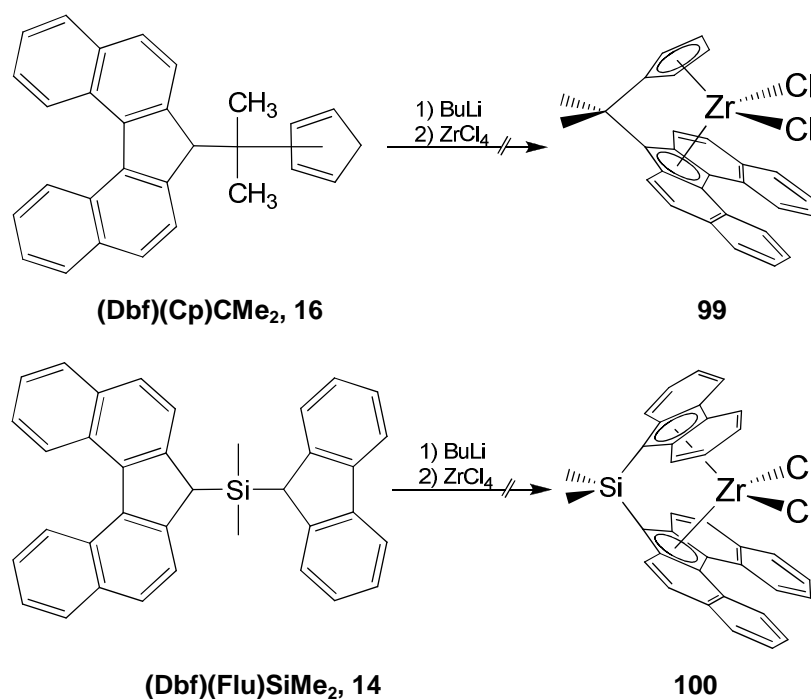


Schema 77: Synthese von (Flu)(Cp\*)ZrCl<sub>2</sub> nach Alt [142] und Syntheseversuch von (Dbf)(Cp\*)ZrCl<sub>2</sub>.

[xxvii] Recherche in der SciFinder-Datenbank, Juni 2009.

4.4.2 Versuche zur Darstellung von *ansa*-Metallocenen

Wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, wurden mehrere *ansa*-Dbf-Liganden synthetisiert. Es konnten jedoch weder aus Umsetzungen von (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub> (**14**) noch von (Dbf)(Cp)CMe<sub>2</sub> (**16**) mit Zirkoniumtetrachlorid die entsprechenden *ansa*-Metallocene, **99** und **100**, isoliert werden (Schema 78).



Schema 78: Versuchte Synthesen der *ansa*-Dbf-Zirconocene **99** und **100**.

Im Fall des Dimethylsilylverbrückten **100** wurde ein MALDI-TOF-Massenspektrum erhalten, das auf die Bildung des Komplexes schließen lässt (Schema 79, Abbildung 82).

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

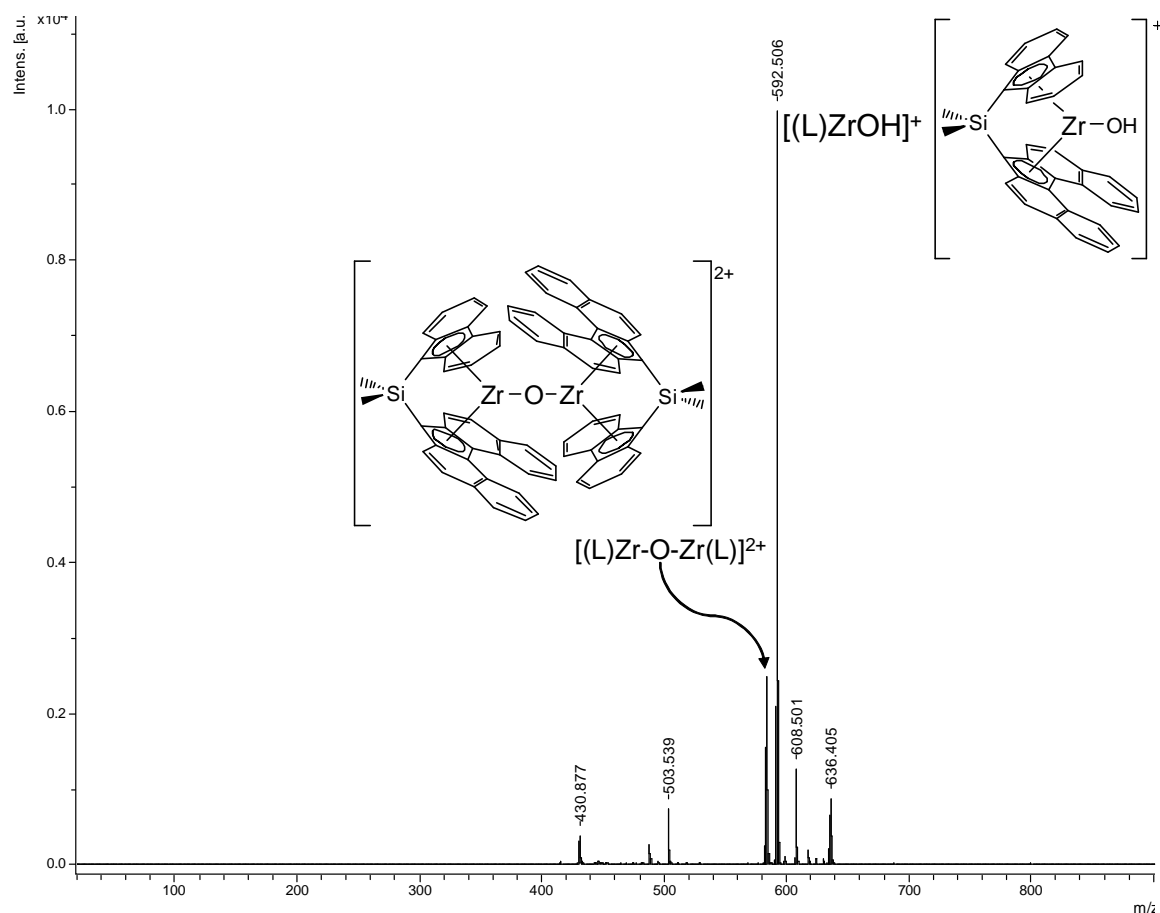
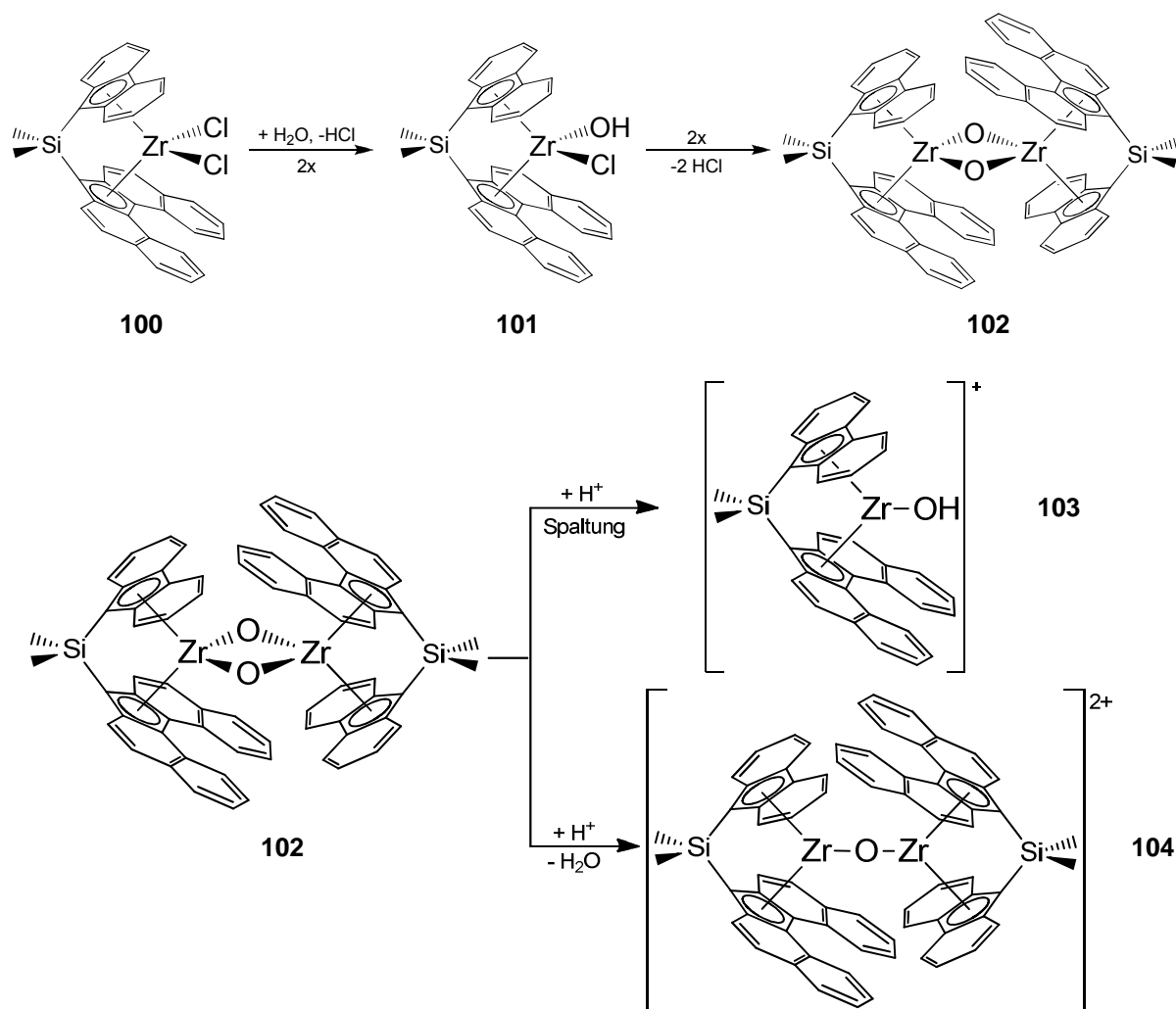


Abbildung 82: MALDI-TOF-Massenspektrum von **100**. L: Metall gebundener Ligand (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub> (**14**).

Die Vorbereitung der MALDI-TOF-MS Proben erfolgt an Luft, in Gegenwart der wasserhaltigen Matrixchemikalien, was die Hydrolyse von **100** zur Folge hat. Der hierbei zunächst gebildete Chlorid/Hydroxid-Komplex **101** kann schließlich unter HCl-Abspaltung zum Dimer **102** kondensieren. Die im Massenspektrum detektierten Signale ergeben sich entweder durch erneute Spaltung des Dimers, oder – im Fall des Molpeaks bei  $m/z = 592.506$  – durch Chloridabspaltung aus **101**.

Das Massenspektrum bestätigt somit im Fall von **100**, dass der Komplex sich zumindest in Spuren gebildet hat, die Isolation das Produkt gelang jedoch nicht. Derzeit soll versucht werden in Kooperation mit Prof. Dr. Rainer Anwander<sup>[xxviii]</sup> ansa-Lanthanocene von **14** darzustellen, erste Ergebnisse hierzu stehen noch aus.

[xxviii] Prof. Dr. Rainer Anwander, Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen.

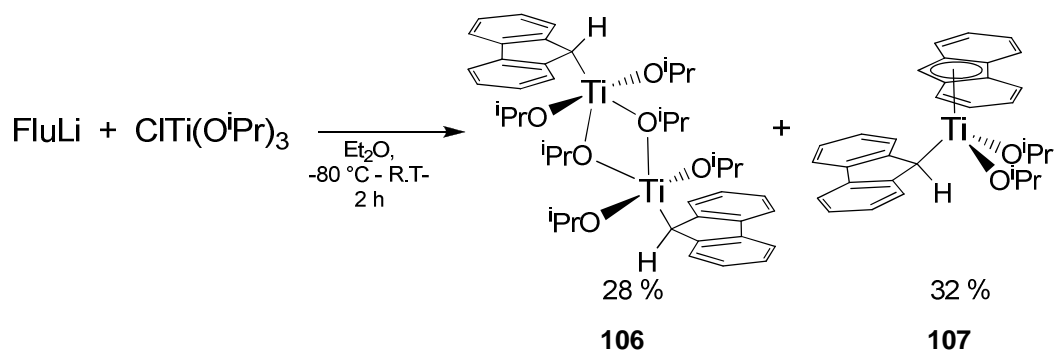


Schema 79: Hydrolyse und Dimerisierung von **100** (oben). Ionisierung des Dimers **102** zum monomeren Kation **103** und dem zweifach positiv geladenen Dimer **104**.

#### 4.4.3 $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , (**105**)

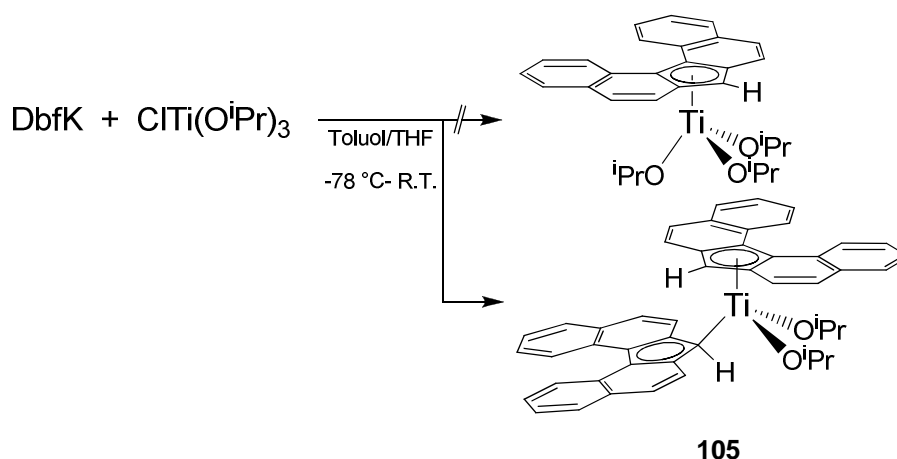
Wie erwähnt, sind die Halbsandwichkomplexe  $(\text{Flu})\text{Ti}(\text{Cl})_3$  und  $(\text{Tbf})\text{Ti}(\text{Cl})_3$  nicht zugänglich. Durch Erhöhung der Elektronendichte am Titankern kann jedoch sowohl bei  $\text{Flu}^{-1}$  als auch bei  $\text{Tbf}^{-1}$  die Oxidation des Liganden unterbunden und der Halbsandwichkomplex  $(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  <sup>[33b]</sup> bzw. eine Verbindung der Stöchiometrie  $(\text{Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  (**106**) <sup>[143]</sup> isoliert werden. Bei **106** handelt es sich nicht um den Halbsandwichkomplex  $(\eta^5\text{-Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ , sondern um die dimere, isopropylatverbrückte  $\eta^1$ -Fluorenidspezies  $[(\eta^1\text{-Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\mu\text{-O}^i\text{Pr})]_2$  (Schema 80). Neben **107** bildet sich außerdem ein Difluorenylkomplex gemischter Haptizität:  $(\eta^5\text{-Flu})(\eta^1\text{-Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , **107**.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 80:** Bildung von dimerem ( $\eta^1$ -Flu)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub>, **106**, und ( $\eta^5$ -Flu)( $\eta^1$ -Flu)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, **107**, nach Knjazhanski. Optimierte Reaktionsbedingungen liefern 85 % **106**.<sup>[143]</sup>

Die Bildung von **107** ist insofern von besonderem Interesse, da bei dem Versuch in Analogie zum ( $\eta^5$ -Tbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> den entsprechenden Dbf-Halbsandwichkomplex ( $\eta^5$ -Dbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> darzustellen, statt dessen ( $\eta^5$ -Dbf)( $\eta^1$ -Dbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (**105**) isoliert wurde (Schema 81).

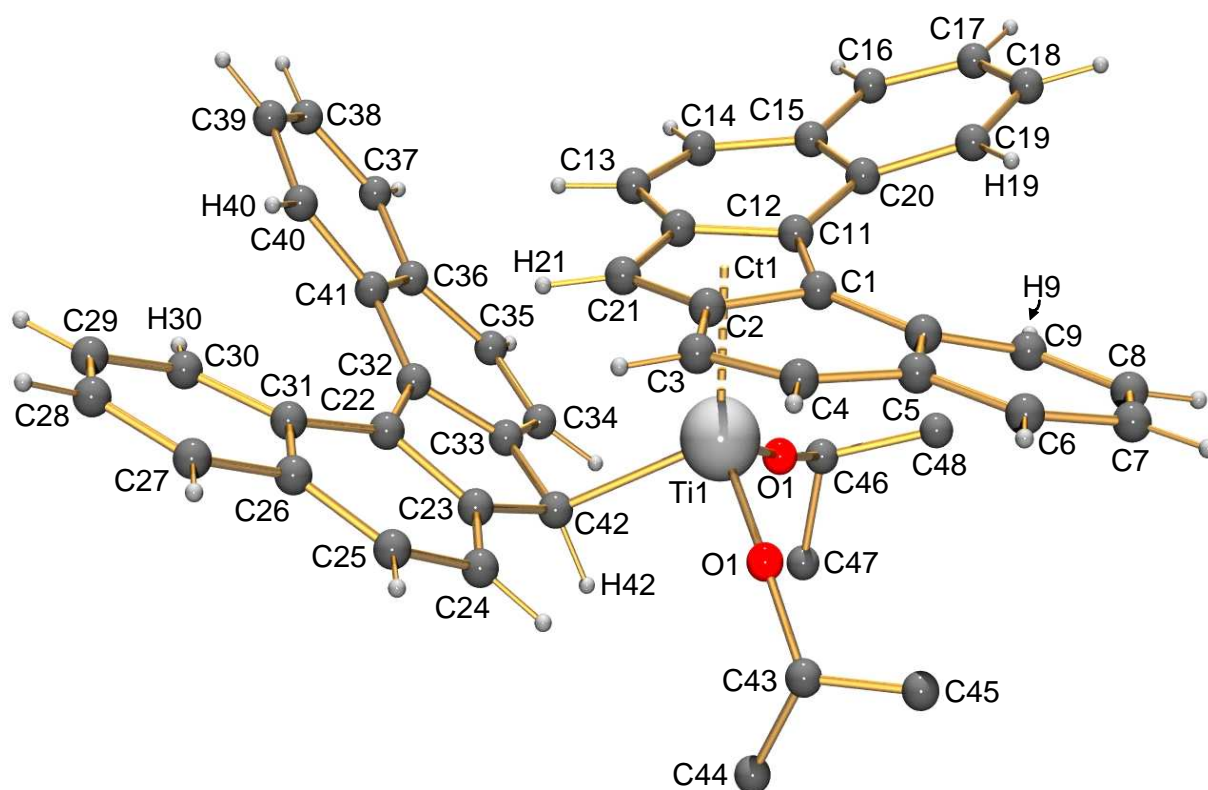


**Schema 81:** Bildung von ( $\eta^5$ -Dbf)( $\eta^1$ -Dbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, **105**, bei Umsetzung von ClTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> mit DbfK.

Aus Umsetzungen von DbfLi mit ClTi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> konnte kein Produkt isoliert werden. Erst bei Verwendung des reaktiveren Kaliumsalzes wurde aus dem Extrakt des Reaktionsrückstandes eine geringe Menge eines gelborangefarbenen Feststoffs erhalten, der laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben einem Dbf-Komplex erhebliche Mengen des freien Liganden enthält. Durch erneutes Lösen in Toluol und Diffusion von Pentan kristallisierte der Komplex in Form gelber Einkristalle. Die Untersuchung der Kristalle mittels Röntgenstrukturanalyse zeigte die in Abbildung 83 dargestellte Struktur von **105**. ( $\eta^5$ -Dbf)( $\eta^1$ -Dbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Es zeigt sich, dass ein Ligand durch  $\eta^5$ -Koordination des C1-C2-C21-C12-C11-Rings an den Titankern gebunden ist. Der



zweite Ligand geht nur eine  $\eta^1$ -Bindung über das C42 ein, was auch Auswirkungen auf das übrige Ligandgerüst hat.



**Abbildung 83:** Molekülstruktur von  $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  (105) im Festkörper. Die Isopropylgruppen sind fehlgeordnet. Aus Gründen der Anschaulichkeit ist nur jeweils eine der gefundenen Konformationen dargestellt. Charakteristische Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ti-Ct1 2.1000(13), Ti-C 42 2.184(12), Ti-C1 2.4012(12), Ti-C2 2.4146(12), Ti-C21 2.3761(18), Ti-C12 2.4455(18), Ti-C11 2.4925(13), Ti-O2 1.7646(8), Ti-O1 1.7747(11), C3-C4 1.342(3), C13-C14 1.346(3), C24-C25 1.361(3), C34-C35 1.362(3), H9-H19 1.9938(14), H30-H40 1.9737(9), C10-C1-C11-C21 -15.581(129), C31-C22-C32-C41 16.630(127).

Die beiden Binaphthylsysteme sind entgegengesetzt konfiguriert, wobei die Verdrillung im  $\eta^5$ -gebundenen Dbf geringer ist, da die cyclische Ladungsdelokalisation im Fünfring dessen Planarität erzwingt. Die gemessenen Torsionswinkel von C10-C1-C11-C21 = -15.581(129)° und C31-C22-C32-C41 = 16.630(127)° sind die größten bislang für metallkoordinierten Dbf-Verbindungen gemessenen. Da am C42 formal  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung vorliegt, sollte dies einen Diederwinkel im Bereich nicht gebundener Dbf-Systeme (z. B. 23.957(2)° in DbfH) ermöglichen. Insofern fällt der C31-C22-C32-C41-Winkel vergleichsweise gering aus. Es zeigt sich weiterhin, dass der Abstand der jeweiligen 8,8'-Protonen, mit 1.9938(14) Å für H9-H19 und 1.9737(9) Å für H30-H40, trotz der geringeren Torsionsspannung im  $\sigma$ -gebundenen Dbf-Rest um 2 pm kürzer ist.

Die Bindung des Metallzentrums zum C42 ist mit Ti-C42 2.184(12) Å um 1.5 pm kürzer als die entsprechenden Bindungslängen der  $\eta^1$ -Flu-Kohlenstoffatome in **106** und **107** (2.199(2) Å und 2.198(2) Å).<sup>[143]</sup> Der Abstand des Titankerns vom  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>-Ringzentrum ist mit Ti-Ct1 2.1000(13) Å um -2.2 pm kürzer als in **107** (2.122 Å),<sup>[143]</sup> bzw. -2.0 pm geringer als in ( $\eta^5$ -Tbf)Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>.<sup>[33b]</sup> Eine Betrachtung Titan-Kohlenstoffbindungen in **105** und **107** zeigt die gleichförmigere Bindung des Dbf an das Metall in **105**, verglichen mit dem Fluorenylkomplex. Während in **107** eine deutliche Verschiebung des Metallzentrums in Richtung auf C9 festzustellen ist, -12.3 pm gegenüber dem Mittelwert, fällt der vergleichbare Wert in **105** mit -4.99 pm wesentlich moderater aus. Die Deformation des Ligandgerüsts bedingt allerdings eine Verkürzung der Ti-C1- und eine Aufweitung der Ti-C11-Bindung um -2.478 pm bzw. 6.652 pm. Während die Differenz zwischen der kürzesten und längsten Bindung in **107** über 20 pm beträgt, variieren die Bindungslängen in **105** trotz der Torsion des Liganden nur in einem Bereich von weniger als 12 pm.

**Tabelle 12:** Vergleich der Ti-C Bindungslängen der  $\eta^5$ -koordinierten Ringe in **105** und **107**.

| <b>105</b>  | $D$ [Å] | $\Delta\bar{D}$ [pm] | <b>107</b> | $D$ [Å] <sup>[143]</sup> | $\Delta\bar{D}$ [pm] |
|-------------|---------|----------------------|------------|--------------------------|----------------------|
| Ti-C1       | 2.401   | -2.48                | Ti-C4a'    | 2.482                    | 3.86                 |
| Ti-C2       | 2.415   | -1.14                | Ti-C9a'    | 2.430                    | -1.34                |
| Ti-C21      | 2.376   | -4.99                | Ti-C9      | 2.320                    | -12.34               |
| Ti-C12      | 2.446   | 1.95                 | Ti-C8a'    | 2.462                    | 1.86                 |
| Ti-C11      | 2.493   | 6.65                 | Ti-C4b'    | 2.523                    | 7.96                 |
| $\bar{D}$ : | 2.426   |                      |            | 2.443                    |                      |

Den Bindungen in **105** sind die entsprechenden Werte in **107** gegenübergestellt.  $D$  : Bindungslänge,  $\bar{D}$  : mittlere Bindungslänge,  $\Delta\bar{D}$  : Abweichung von der mittleren Bindungslänge.

Die Bindungen zu den Isopropylatsauerstoffen zeigen mit Ti-O2 1.7646(8) Å und Ti-O1 1.7747(11) Å mit **107** (1.783(2) Å, 1.757(2) Å<sup>[143]</sup>) und ( $\eta^5$ -Tbf)Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> (1.775(8) Å, 1.768(8) Å, 1.823(2) Å)<sup>[33b]</sup> vergleichbare Werte. Die Alkylgruppen sind jedoch in der vorliegenden Struktur fehlgeordnet und können daher nicht diskutiert werden.

Von grundlegendem Interesse zur Charakterisierung der elektronischen Situation im Dbf-Anion, ist die Tatsache, dass der Bindungsmodus am Zentralatom die Struktur der beiden Dbf-Liganden selektiv unterschiedlich beeinflusst. Die  $\eta^5$ -

Koordination bedingt ein lokales aromatisches System im Fünfring, was zu Lokalisierung der Doppelbindungen zwischen C3-C4 und C13-C14 führt und sich in einer Erhöhung der Bindungsordnung und Verkürzung der Bindungslängen äußert. Diese liegen mit 1.342(3) Å bzw. 1.346(3) Å im gleichen Bereich wie die entsprechenden Abstände in anderen  $\eta^5$ -Dbf-Komplexen (z.B.  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ : 1.351 Å, 1.340 Å,  $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mo}(\text{CO})_2$ : 1.339(11) Å, 1.343(10) Å) und sind gegenüber isolierten Doppelbindungen (ca. 1.33 Å<sup>[45]</sup>) nur geringfügig aufgeweitet.

Für den  $\sigma$ -gebundenen Liganden zeigt sich die Lokalisierung der Doppelbindungen jedoch wesentlich weniger ausgeprägt. Die Bindungen C24-C25 (1.361(3) Å) und C34-C35 (1.362(3) Å) sind nicht nur deutlich länger als im  $\eta^5$ -gebundenen Dbf-Liganden, sie sind auch nicht deutlich kürzer als andere C-C-Bindungen im gleichen Dbf-System (vgl. C27-C28: 1.3559(10) Å, C37-C38 1.3649(10) Å).

Das noch freies DbfH enthaltende Rohprodukt wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR untersucht, was das Vorliegen eines Komplexes der Stöchiometrie  $(\text{Dbf})_2\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  in Lösung bestätigte. Versuche den Komplex weiter aufzureinigen führten jedoch zur Zersetzung und Isolation von DbfH und Dbf<sub>2</sub>. Wie das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des Rohprodukts in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigt, wird bei 25°C nur ein einzelnes, scharfes Singulett bei 5.07 ppm gefunden, das den 9-H-Protonen von metallgebundenem Dbf zugeordnet werden kann (Abbildung 84).

In  $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  sind die 9-H-Protonen der beiden Liganden nicht chemisch äquivalent, weshalb zwei Signale zu erwarten wären. Die Beobachtung kann jedoch dadurch erklärt werden, dass der  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^1$ - an das Metall gebundene Ligand sich schnell gegenüber NMR-Zeitskala ineinander umwandeln. Diese Beobachtung stimmt überein mit der Tatsache, dass für  $(\eta^5\text{-Flu})(\eta^1\text{-Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  ebenfalls nur eine Resonanz für die Fünfringprotonen bei 4.48 ppm (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gefunden wird.<sup>[143]</sup>

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

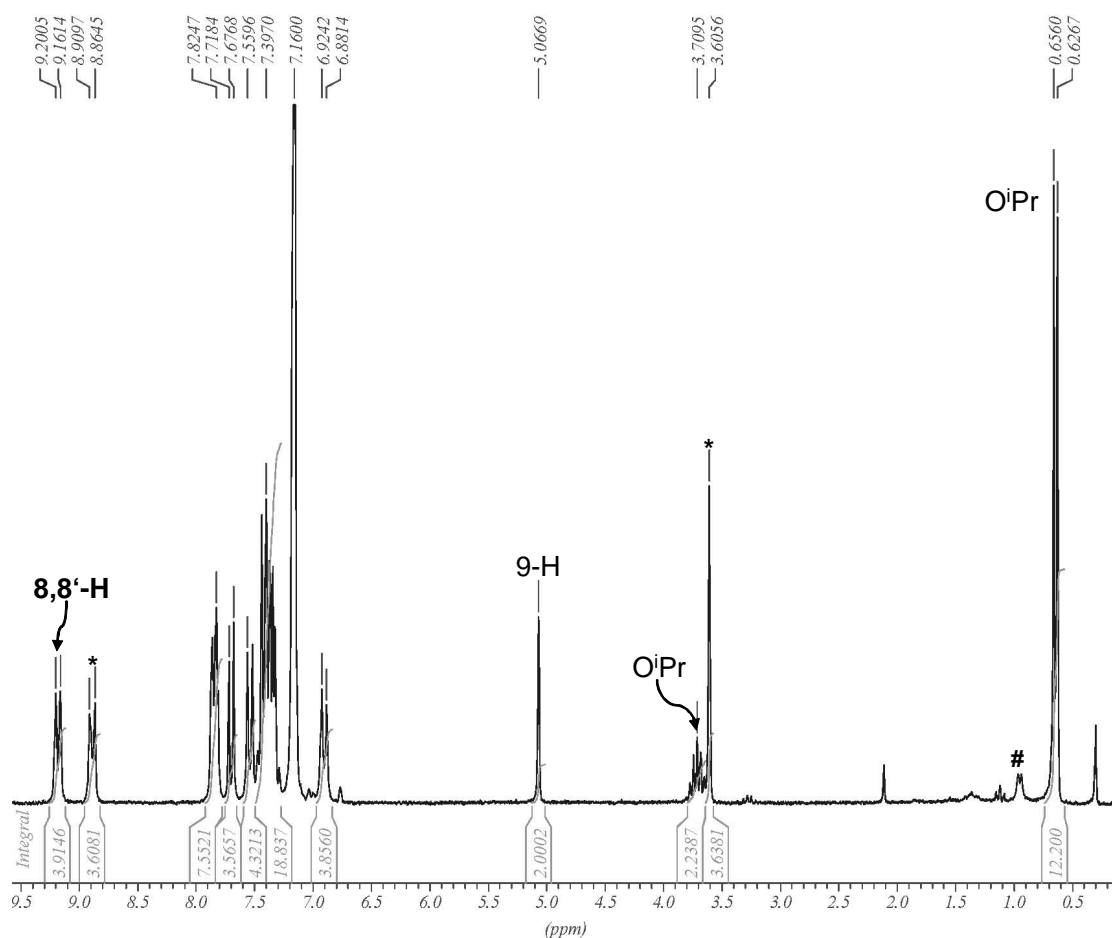


Abbildung 84:  $^1\text{H-NMR}$  von  $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^1\text{-Dbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ , 105 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 200 MHz und  $25^\circ\text{C}$ . Signale von freiem DbfH und Isopropanol sind mit (\*) bzw. (#) indiziert.

Neben dem Signal des freien DbfH wird das Septett der CH-Gruppen der Isopropylatliganden bei 3.71 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz) detektiert, die Methyleinheiten treten als Dublett bei 0.63 ppm in Resonanz ( $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz). Diese Werte sind gegenüber den vergleichbaren Resonanzen in  $(\eta^5\text{-Flu})(\eta^1\text{-Flu})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  (4.29 und 1.09 ppm, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) deutlich zu höherem Feld verschoben. Dies ist vermutlich auf den stärkeren Einfluss des aromatischen Ringstroms im Dbf-Gerüst gegenüber Fluoren zurückzuführen. Da unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden, sind die Werte jedoch nicht direkt vergleichbar. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\eta^5\text{-Tbf})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  werden die Methingruppen bei 3.86 ppm, die Methylgruppen bei 0.58 ppm gefunden. <sup>[33b]</sup> Bei beiden Vergleichsverbindungen werden Kopplungskonstanten von 6.1 Hz gemessen. Im Aromatenbereich sind die Signalgruppen der 8,8'-Protonen des Komplexes bei 9.18 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz) und des freien Liganden bei 8.88 ppm klar separiert. Ein weiteres Signal des Komplexes wird bei 6.90 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz) detektiert, die Signale der übrigen Protonen überlagern mit den Resonanzen des freien DbfH.

Die vorhandenen spektroskopischen Daten schließen ebenfalls aus, dass es sich um ein Gemisch aus  $Ti(O^iPr)_n$ -Spezies und  $Dbf_2$  handelt.  $Dbf_2$  liefert in  $CDCl_3$  zwar ein 9-H-Signal bei 5.08 ppm, in  $C_6D_6$  tritt der entsprechende Peak jedoch bei 4.78 ppm auf. Des Weiteren wird auch nicht die typische Signalverbreiterung im Aromatenbereich beobachtet.

#### 4.4.4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieses Projektes konnte ein synthetischer Zugang zu drei *ansa*- $Dbf$ -Liganden erarbeitet werden. Vor allem  $(Dbf)(Flu)SiMe_2$  (**14**) und der isopropylidenverbrückte Ligand **88** sind in hohen Ausbeuten leicht zugänglich (Abbildung 85).

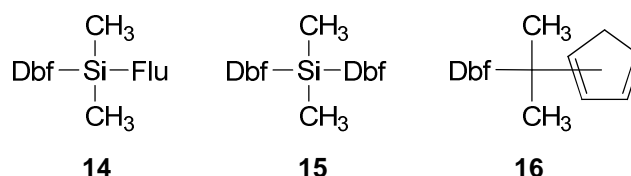
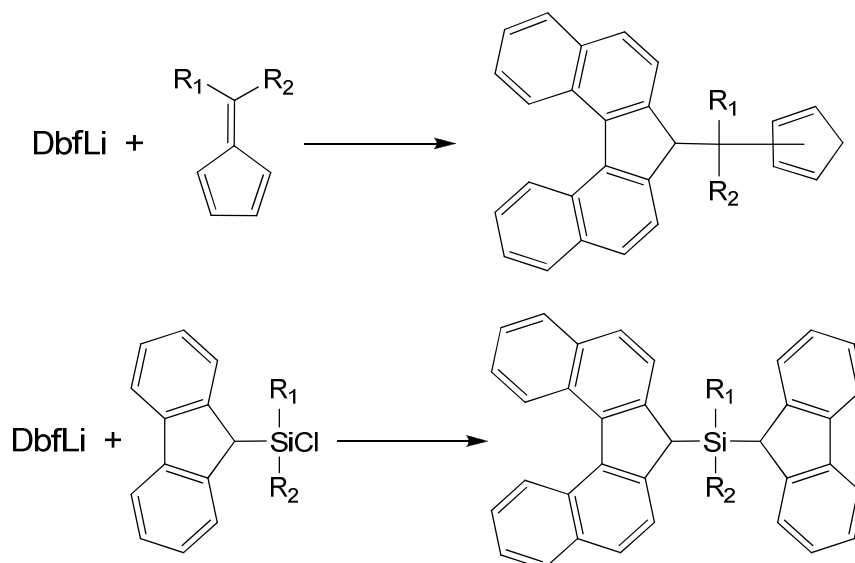


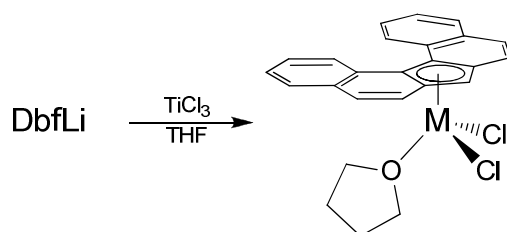
Abbildung 85: Synthetisch zugängliche *ansa*- $Dbf$ -Liganden.

Diese beiden Verbindungsklassen ermöglichen zugleich eine einfache Derivatisierung des Ligandgerüsts sowie das Einführen eines weiteren Stereozentrums durch Verwendung entsprechender 6,6'-disubstituierter Fulvene bzw. prochiraler Dichlorsilane bei der Darstellung des Fluorenylchlorsilans (Schema 82). Die bislang erfolglose Synthese von *ansa*- $Dbf$ -Komplexen stellt weiterhin eine Herausforderung dar. Da im Fall von  $((Dbf)(Flu)SiMe_2)ZrCl_2$  (**100**) Hinweise erhalten wurden, dass sich das Produkt zumindest in Spuren gebildet hat, scheint es dennoch aussichtsreich dieses Thema weiter zu verfolgen.



**Schema 82:** Mögliche Derivatisierung der *ansa*-Dbf-Liganden. Einführung eines weiteren Stereozentrums bei  $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$ .

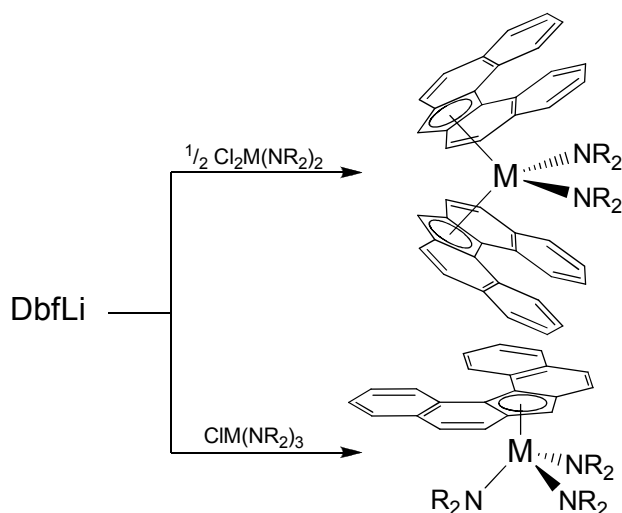
Wie schon für Tbf- und Fluorenidtitanverbindungen berichtet, erschwert das hohe Oxidationspotential von Ti(IV)-Spezies ( $\text{TiCl}_4$  und  $\text{CpTiCl}_3$ ) offenbar auch bei Umsetzungen mit dem Dbf-Anion den direkten Zugang zu den entsprechenden Titanocenen. Im Fall des Tbf führt der Einsatz des weniger stark oxidierend wirkenden Ti(III) $\text{Cl}_3$  zum Erfolg und erlaubte die Isolierung von  $(\eta^5\text{-Tbf})\text{TiCl}_2(\text{thf})$ .<sup>[33a]</sup> Diese Reaktionsführung sollte sich auch auf Dbf übertragen lassen (Schema 83).



**Schema 83:** Synthese des Ti(III)-Halbsandwichkomplexes  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{TiCl}_2(\text{thf})$  in Anlehnung an Beckhaus.<sup>[33a]</sup>

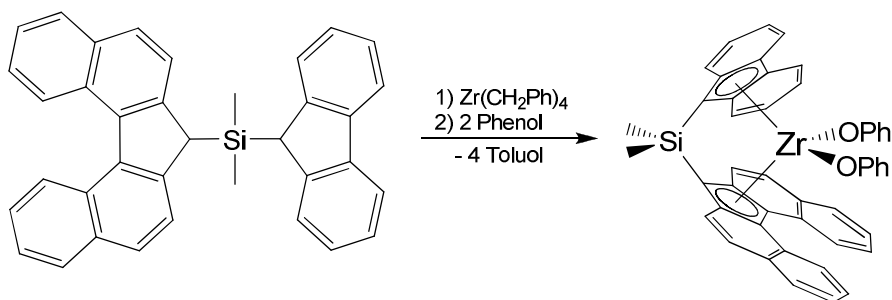
Die Verwendung des ebenfalls weniger stark oxidierend wirkenden  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$  ermöglichte den Zugang zu **105**. Es scheint daher angebracht, bei weiteren Komplexsynthesen auch auf andere, elektronenreiche Metallvorstufen zurückzugreifen. Hierfür bieten sich die sowohl Stickstoffanaloge des  $\text{ClTi}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ :  $\text{ClTi}(\text{NR}_2)_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ),<sup>[144]</sup> als auch die entsprechenden Zirkoniumkomplexe an  $(\text{ClZr}(\text{NMe}_2)_3, ^{[145]} \text{Cl}_2\text{Zr}(\text{NMe}_2)_2)$ .<sup>[146]</sup>

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 84:** Mögliche Synthesen von Amido-Dbf-Komplexen mit Gruppe IV-Metallen. M: Ti, Zr, Hf, R: Me, Et, Ph.

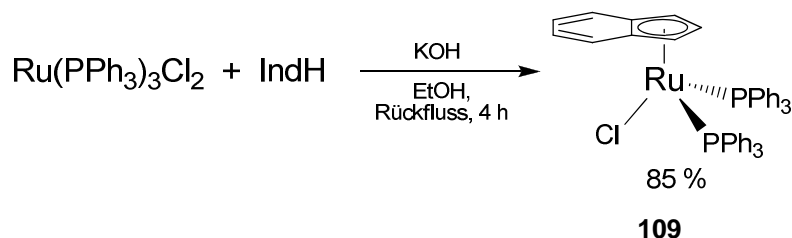
Zirkoniumorganyle wie  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$  können ebenfalls für Komplexsynthesen eingesetzt werden. Die stark basischen  $\text{PhCH}_2$ -Anionen bewirken zunächst eine zweifache Deprotonierung des Dbf-Liganden unter Freisetzung von Toluol. Und Bildung eines Komplexes von Typ  $((\text{Dbf})(\text{Flu})\text{SiMe}_2)\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ . Die beiden verbleibenden  $\text{PhCH}_2$ -Gruppen können im Anschluss *in situ* durch  $\sigma$ -Donoren wie Phenol oder Anilin substituiert werden (Schema 85).<sup>[147]</sup>



**Schema 85:** Ansa-Zirkonocensynthese mit  $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_4$ .

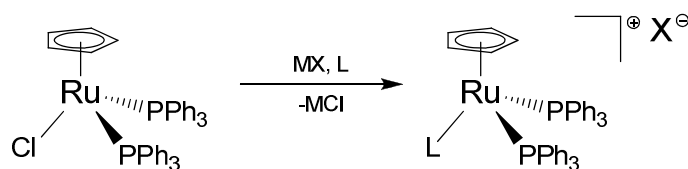
## 4.5 Dbf-Rutheniumkomplexe

Der Halbsandwichkomplex  $(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**108**) kann direkt durch Erhitzen von  $\text{Ru}(\text{III})\text{Cl}_3$ ,  $\text{PPh}_3$  und einem Überschuss an Cyclopentadien in Ethanol erhalten werden.<sup>[148]</sup> Die Darstellung von  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**109**)<sup>[149]</sup> verläuft unter ähnlichen Bedingungen, es ist jedoch die Verwendung des Ruthenium(II)komplexes  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  als Ausgangsverbindung und die Zugabe von  $\text{KOH}$  notwendig (Abbildung 85).<sup>[150]</sup> Ein Rutheniumfluorenylkomplex ist meines Wissens bislang nicht bekannt.



Schema 86: Synthese von  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  nach Campo.<sup>[149]</sup>

Die leicht zugänglichen Rutheniumhalbsandwichverbindungen **108** und **109** stellen vielseitige Ausgangsverbindungen für weitere Modifikationen des zugrunde liegenden Komplexes dar. So kann in einem weiteren Schritt Austausch des Chloridliganden durch Metathese mit einem entsprechenden Salz, ggf. in Gegenwart eines  $\sigma$ -Donors (z.B. Acetonitril), erfolgen.<sup>[149, 16]</sup> Auf diesem Weg sind  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  (**110**)<sup>[151]</sup> und  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  (**111**)<sup>[152]</sup> zugänglich.



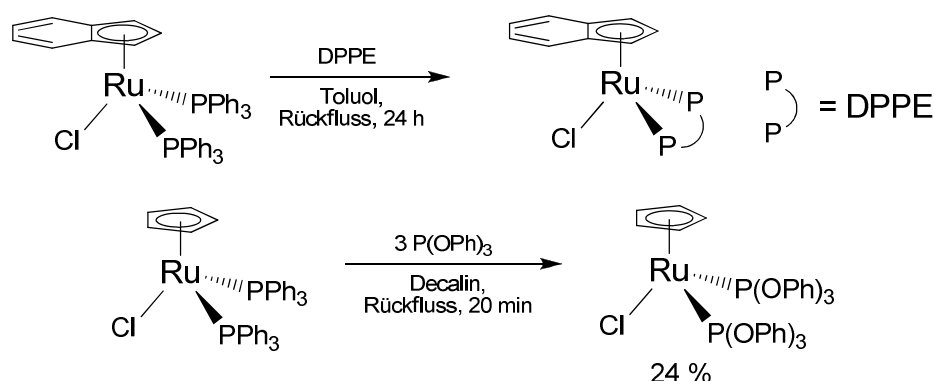
Schema 87: Beispiele für Anionenmethathese in Rutheniumhalbsandwichkomplexen.  
**M:**  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ , **X:**  $\text{B}(\text{Ar})_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ , **L:** Aceton,  $\text{NCMe}$ ,  $\text{NCPH}$ , Acrolein.<sup>[149, 16]</sup>

Die sterisch anspruchsvollen  $\text{PPh}_3$ -Liganden können ebenfalls substituiert werden, wobei der Austausch gegen Chelatliganden wie DPPE (1,2-Bisdiphenylphosphinoethan) durch Erhitzen eines äquimolaren Gemisches erfolgt.<sup>[149]</sup> Bei Substitution



#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

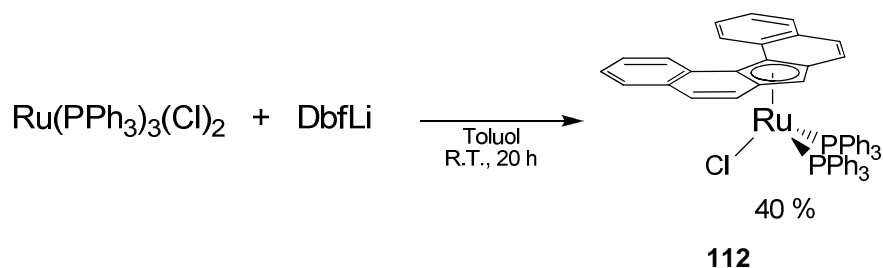
durch monodentate  $\sigma$ -Donoren wie Triphenylphosphit ( $\text{P}(\text{OPh})_3$ ) empfiehlt sich der Einsatz des Liganden im Überschuss (Schema 88).<sup>[153]</sup>



Schema 88. Substitution von Triphenylphosphan in Halbsandwichruthenocenen durch DPPE (1,2-Bisdiphenylphosphinoethan) und  $\text{P}(\text{OPh})_3$ .

##### 4.5.1 $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ , (112)

Durch Reaktion von  $\text{DbfLi}$  mit  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ <sup>[150]</sup> in Toluol kann der Halbsandwichkomplex  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (112) in befriedigender Ausbeute erhalten werden. Besonders hervorzuheben ist hierbei, dass, aufgrund der guten Löslichkeit von  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  in Toluol, diese Synthese mit  $\text{DbfLi}$  in Suspension, ohne Zugabe von Donorlösungsmitteln wie THF oder  $\text{Et}_2\text{O}$  durchgeführt werden kann (Schema 89). In der anfangs braun gefärbten Suspension sind schon nach ca. 10-15 min. Klärung und ein Farbumschlag nach tiefrot zu beobachten, die den Reaktionsfortschritt anzeigen.



Schema 89: Synthese von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  aus  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ .

Die Aufarbeitung des Komplexes gestaltet sich schwierig, da die Verbindung in gängigen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich, in Pentan jedoch unlöslich ist, ebenso wie das im Zuge der Reaktion freiwerdende  $\text{PPh}_3$ . Die Reinigung kann durch

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

fraktionierte Kristallisation aus einer bis zur öligen Konsistenz eingeeengten Lösung des Komplexes in Toluol erfolgen, wobei die gebildeten Einkristalle zwei Äquivalente Lösungsmittel enthalten. Vorteilhafter ist die Kristallisation durch Überschichten einer Lösung von (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Pentan. Der Nachteil dieser Methode ist, dass PPh<sub>3</sub> bereits auszufallen beginnt, ehe die Kristallisation quantitativ vollendet ist. Das so erhaltene kristalline Material enthält jedoch kein Lösungsmittel. Der im Folgenden diskutierte, kationische Komplex [(η<sup>5</sup>-Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (**113**) ermöglicht eine einfachere Aufarbeitung (vide infra) und ist aus dem PPh<sub>3</sub>-haltigen Rohprodukt direkt zugänglich.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum zeigen **112** und **113** nicht die erwarteten Peaks des [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>- bzw. [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)]<sup>+</sup>-Kations. Stattdessen werden unter den Bedingungen der Messung offenbar ein Triphenylphosphanligand und, im Fall von (**113**), Acetonitril abgespalten und nur ein [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>-Fragment detektiert. Das Isotopenmuster und die Masse des Molpeaks weisen eindeutig das Vorliegen dieses kationischen Komplexfragments nach.

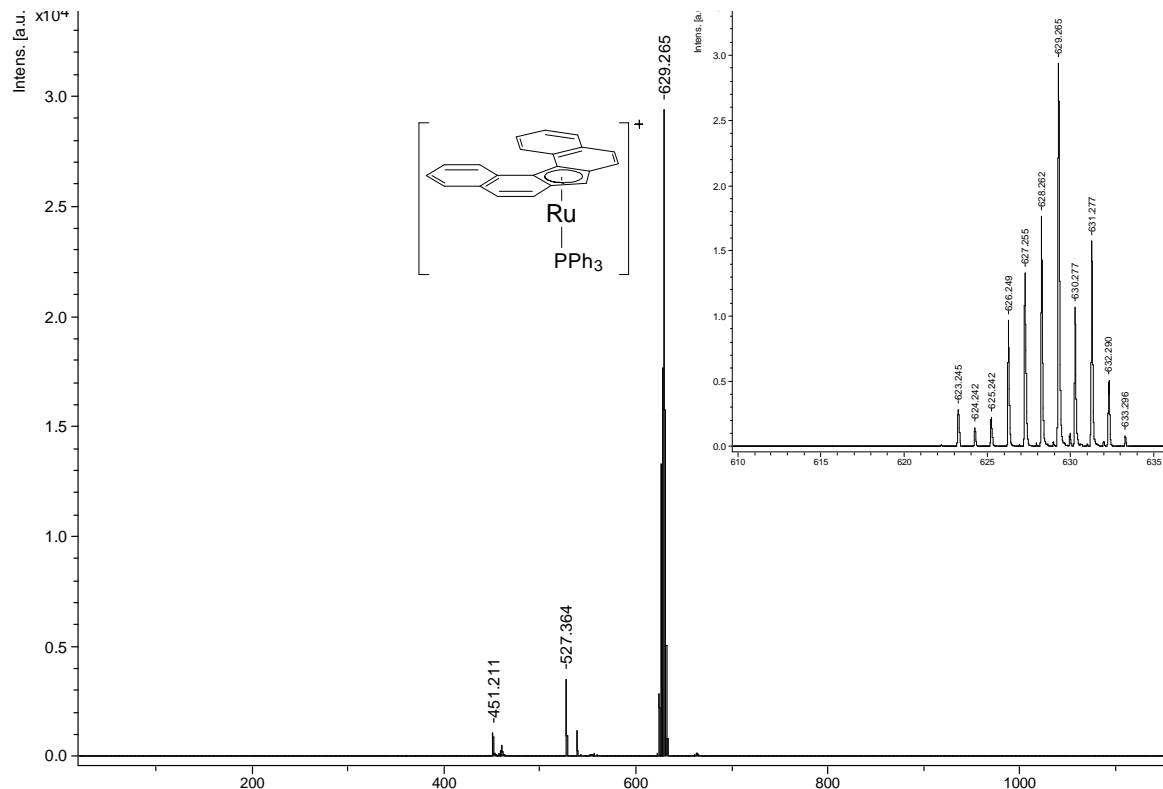


Abbildung 86: MALDI-TOF-MS von (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (**112**). Das Isotopenmuster des Molpeaks ist vergrößert dargestellt. [(η<sup>5</sup>-Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (**113**) zeigt ein identisches Massenspektrum. Theor. Masse von [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>: C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>PRu = 629.10 g/mol.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR zeigt **112** ein Signal bei 48.70 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung werden, vermutlich aufgrund gehinderter Rotation der  $\text{PPh}_3$ -Liganden, stark verbreiterte Peaks beobachtet. Die Aufnahme von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei  $40^\circ\text{C}$  ermöglicht jedoch eine vollständige Auflösung der Signale im Aromatenbereich. Das 9-H wird als Singulett bei 3.90 ppm detektiert,  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  ist somit der einzige Dbf-Komplex bei dem die Resonanz des 9-H gegenüber dem freien Liganden (4.14 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) zu hohem Feld verschoben ist. Die 8,8'-Protonen sind auch in diesem Komplex wieder deutlich von den übrigen Signalen abgesetzt und treten bei 9.30 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz) in Resonanz. Von dieser Signalgruppe ausgehend können die verbleibenden Resonanzen des Dbf-Liganden mittels *HH*-COSY-NMR identifiziert werden (Abbildung 87). Die Signale der 7,7'- und 6,6'-Wasserstoffkerne werden als Triplets bei 7.69 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz) und 7.48 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz) gefunden, die 5,5'-Protonen treten bei 7.34 ppm auf (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz). Es folgen die intensiven Signale der Phenylgruppen, die anhand der Integrale und des Kopplungsmusters zugeordnet werden können. Die *para*-Protonen werden als Triplet bei 7.05 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz) detektiert. Über das *HH*-COSY-NMR können dem entsprechend die Signalgruppen der *meta*- und *ortho*-Wasserstoffe den Signalen gleicher Intensität bei 6.84 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz) und 7.11-7.20 ppm (m) zugeordnet werden. Die 3,3'- und 4,4'-Protonen treten als Dubletts bei 6.70 und 6.34 ppm auf.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR wird die 9-CH-Gruppe bei 56.2 ppm gefunden, die quartären Kohlenstoffkerne des Fünfrings treten bei 91.2 und 108.4 ppm in Resonanz, wobei das Signal bei 91.2 ppm eine schwache *PC*-Kopplung zeigt ( $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz). Im Aromatenbereich konnten, statt der zu erwartenden 14, nur insgesamt 12 Signale dem Komplex zugeordnet werden, die teilweise stark verbreitert sind und ebenfalls *PC*-Kopplung zeigen.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

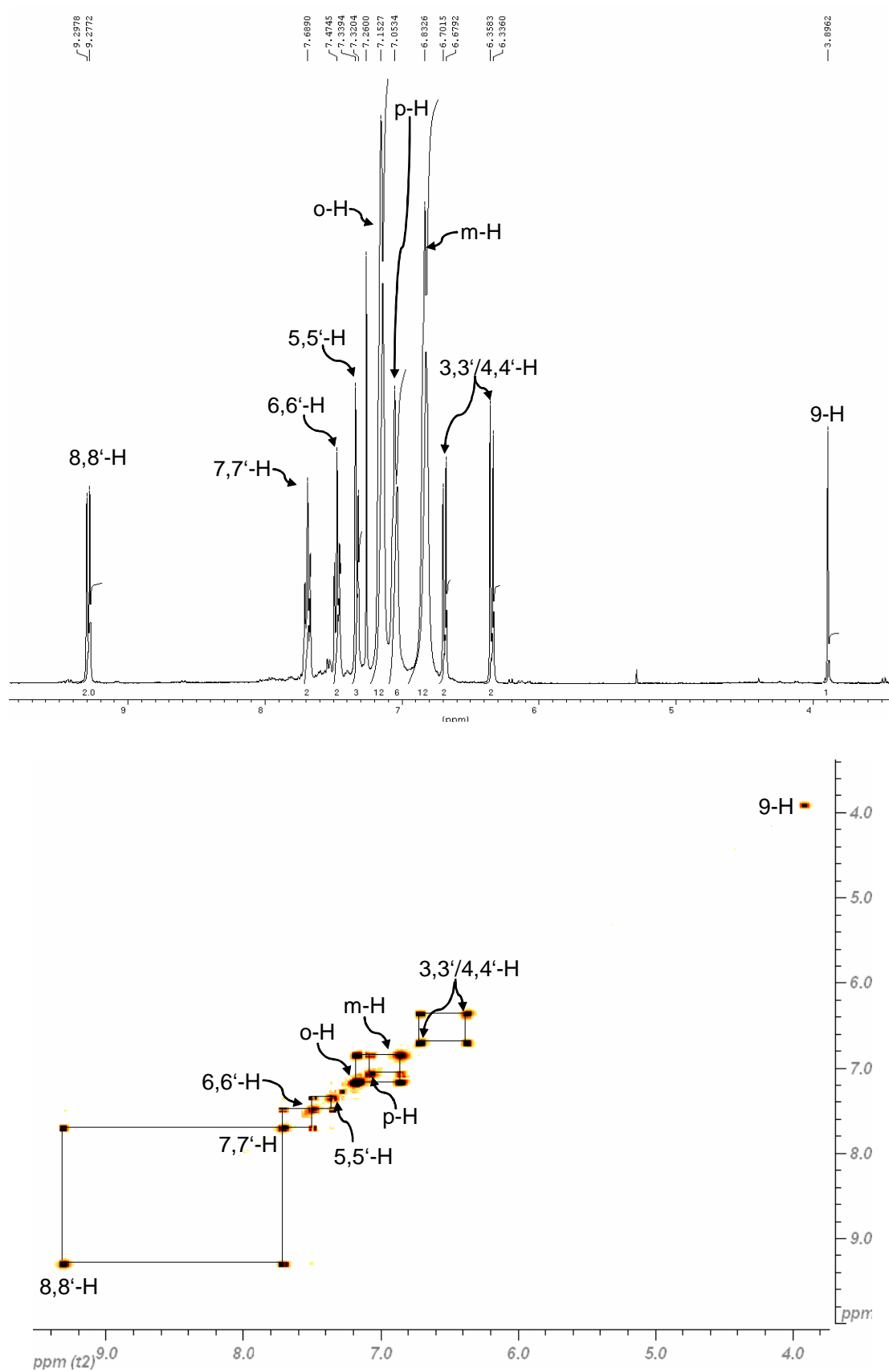
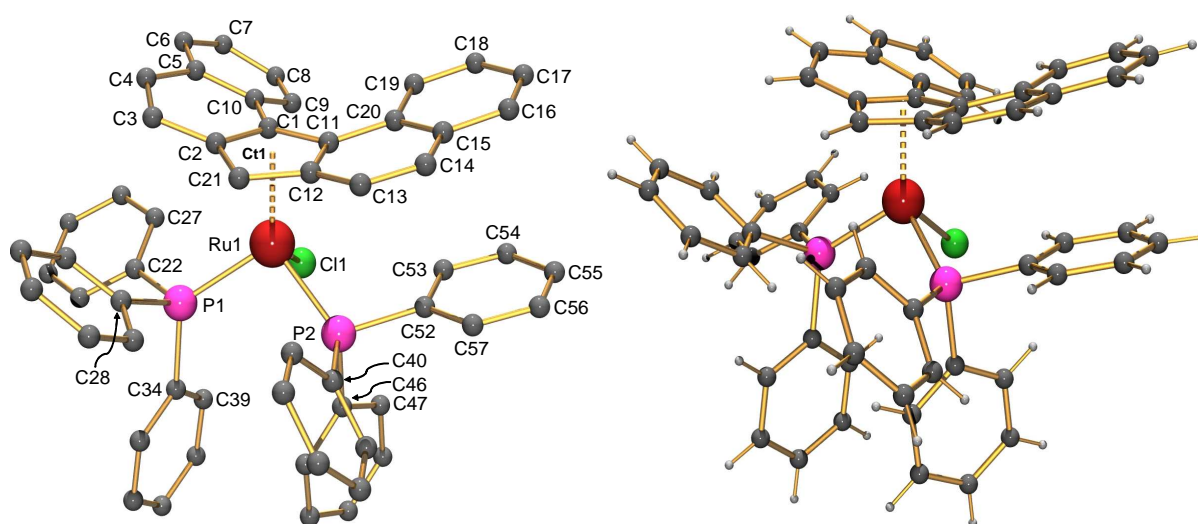


Abbildung 87: Ausschnitte aus den  $^1\text{H-}$  und  $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektren von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  in  $\text{CDCl}_3$  bei  $40^\circ\text{C}$ .

Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  in Toluol kristallisiert die Verbindung in Form tieferer Prismen mit vier Komplexmolekülen und zwei Molekülen Toluol in der Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Als strukturelle Vergleichssysteme zu **112** bieten sich sowohl die Cyclopentadienylkomplexe  $(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})$  (**108**) und  $(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})$  (**114**), als auch die Indenylverbindung  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  (**110**)<sup>[154]</sup> an. Da der Indenylrest jedoch einen sehr ungleichen sterischen Druck auf die  $\text{PPh}_3$ -Liganden ausübt, was zu einer deutlichen Verzerrung der Koordinationssphäre führt (P-Ru-Abstände in **110**: 2.2681(5) Å, 2.3306(6) Å), wurden im Folgenden die Strukturparameter von **108** und **114** zu Vergleichen herangezogen. Die Kristallstruktur zeigt, dass in  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  die sterische Beanspruchung des Dbf-Gerüsts diejenige in  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{Cp})$  und  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}^*)$  noch übertrifft (Abbildung 88).



**Abbildung 88:** Molekülstruktur von  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ . Zwei in der Kristallstruktur enthaltene Toluol Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Charakteristische Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ru1-C1 2.317(2), Ru1-C2 2.339(2), Ru1-C21 2.199(2), Ru1-C12 2.265(2), Ru1-C11 2.331(2), Ru1-Ct1 1.9356, Ru1-Cl1 2.4330(5), Ru1-P1 2.3084(6) Ru1-P2 2.3074(5), C3-C4 1.341(3), C13-C14 1.343(3), H9-H19 1.9233 C10-C1-C11-C20 13.684(2).

Der Torsionswinkel des Binaphthylsystems liegt mit  $\text{C10-C1-C11-C20} = 13.684(2)^\circ$  zwar im Mittelfeld, verglichen mit bislang für  $\eta^5\text{-Dbf}$ -Komplexe gemessenen Werten (min.  $(\eta^5\text{-Dbf})\text{Mn}(\text{CO})_3$ : 10.75(5), max.  $(\eta^5\text{-Dbf})(\eta^3\text{-Allyl})\text{-Mo}(\text{CO})_3$ :  $-15.6(13)$ ). Dies ist jedoch auf eine massive Deformation des Dbf-Systems aufgrund von sterischer Wechselwirkung mit den beiden  $\text{PPh}_3$ -Liganden zurückzuführen, was sich auch in dem geringsten bislang in einem Dbf-Komplex nachgewiesenen Abstand der 8,8'-Wasserstoffatome (H9, H19 in Abbildung 88) von 1.9233 Å

niederschlägt. Die Triphenylphosphangruppen weichen dem Binaphthylsystem aus, indem sie sich „vor“ den Dbf-Liganden positionieren, zwei der raumgreifenden Phenylringe ragen dennoch unter die Naphthylarme. Ein Phenylrest richtet sich dabei an dem nach oben abgewinkelten Naphthylrest aus, was sich in einem Winkel von nur  $2.484^\circ$  zwischen der Ebene des C52-C53-C54-C55-C56-C57-Phenylrings und dem C11-C12-C13-C14-C15-C20-Ring zeigt. Eine Gerade durch den Mittelpunkt der C20-C15-Bindung und C53 schneidet die Bindung in einem Winkel von  $89.948^\circ$ , der C53-Kern ist somit in einem Abstand von  $3.1502 \text{ \AA}$  exakt zentral unter dem betrachteten Naphthylsystem positioniert. Eine ähnliche Ausrichtung wird auf der Seite des nach unten abgewinkelten Naphthylarms nicht beobachtet. Aufgrund des sterischen Drucks der PPh<sub>3</sub>-Einheit wölbt sich das Naphthylsystem ausgehend vom  $\eta^5$ -koordinierten Ring zunächst nach oben auf und wird dann erneut nach unten umgebogen. Quantitativ lässt sich diese Deformation durch die Betrachtung der Lage der Protonen H4, H6 und H9 relativ zu  $\eta^5$ -Ringebene C1-C2-C21-C12-C11 verdeutlichen: H4 und H6 werden um  $1.0592 \text{ \AA}$  bzw.  $0.9083 \text{ \AA}$  über die Ringebene gehoben, während das H9  $-0.9617 \text{ \AA}$  unterhalb zu liegen kommt.

An den Triphenylphosphangruppen zeigt sich die sterische Beanspruchung in einer Komprimierung einzelner C-P-C-Winkel. Am deutlichsten wirkt sich dies bei der Phenylgruppe aus, die durch den abwärts gerichteten Naphthylarm deformiert wird. Hier beträgt der Winkel C22-P1-C34 nur  $95.238(1)^\circ$ ; die übrigen Winkel liegen bei  $99.4^\circ < 103.6^\circ$ : C28-P1-C34  $103.567(1)^\circ$ ; C22-P1-C28  $101.91(10)^\circ$ ; C40-P2-C52  $102.24(10)^\circ$ ; C40-P2-C46  $99.441(1)^\circ$ ; C46-P2-C52  $101.114(1)^\circ$ .

Das Chlorid ist zwischen den Naphthylresten des Dbf gelagert, der Diederwinkel H21-C21-Ru1-Cl1 weicht mit  $150.494(1)^\circ$  jedoch deutlich von einer *trans*-Stellung zur C21-H21-Gruppe ab. Stattdessen ist das Anion in Richtung des abwärts weisen Naphthylsystems verschoben. Es treten Wechselwirkungen des Chloridliganden mit Phenylprotonen auf, die sich in Cl-H Abständen von  $2.6\text{-}3.2 \text{ \AA}$  äußern (H53-Cl1  $2.6454 \text{ \AA}$ , H39-Cl1  $2.7728 \text{ \AA}$ , H27-Cl1  $2.7798 \text{ \AA}$ , H47-Cl1  $3.1714 \text{ \AA}$ ). Derartige H-Cl-Kontakte treten sowohl in **108** (intramolekular:  $2.6927(12) \text{ \AA}$ ,  $2.6973(12) \text{ \AA}$ , intermolekular:  $2.8774(12) \text{ \AA}$ ) als auch in **114** auf (intramolekular:  $2.645(6) \text{ \AA}$ ,  $2.6036(5) \text{ \AA}$ ,  $2.8347 \text{ \AA}$ ).

Mit einem Ru-Ct1-Abstand von  $1.9356 \text{ \AA}$  erscheint der Dbf-Ligand weniger eng an das Metall gebunden, als das Indenylfragment in  $(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  ( $1.9175(2) \text{ \AA}$ ).<sup>†</sup>  
NOTEREF \_Ref231528947 lh 154] In den Cp bzw. Cp\*-Komplexen **108** und **114** sind die Metall-

Centroid-Abstände erwartungsgemäß noch deutlich geringer (1.8466(8) Å bzw. 1.8875(2) Å). Die Deformation des Ligandgerüsts schlägt sich auch in einer weniger symmetrischen Koordination des Fünfrings an das Zentralatom nieder, wobei sich die C-Ru-Bindungslängen der drei quartären Kohlenstoffkerne C1, C2 und C11 auffallend wenig voneinander unterscheiden (Ru1-C1 2.317(2) Å, Ru1-C2 2.339(2) Å, Ru1-C11 2.331(2) Å). Stattdessen wird eine deutlich Verschiebung des Metallzentrums auf die C21- und C12-Kohlenstoffatome hin beobachtet, die mit Bindungslängen von 2.199(2) Å und 2.265(2) Å einhergeht. Der Grund hierfür dürfte in der sterischen Interaktion der P1-Triphenylphosphangruppe mit dem abwärts gerichteten Naphthylarm zu suchen sein, der das Dbf-System ausweicht.

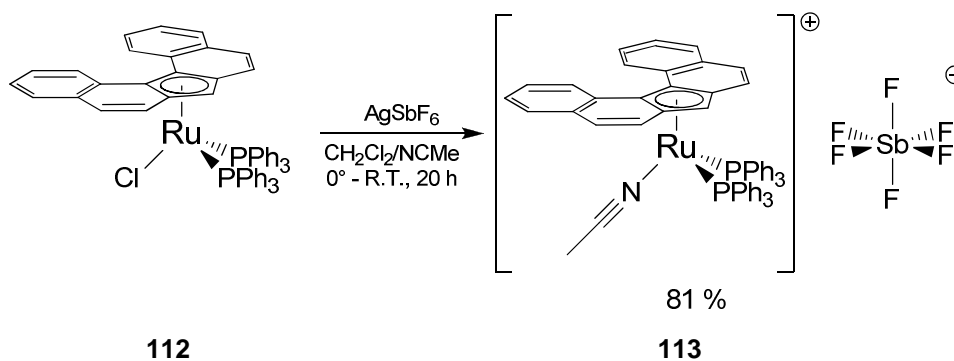
Die Entfernung des Metallzentrums zum Chlorid beträgt 2.4330(5) Å, die PPh<sub>3</sub>-Gruppen zeigen nahezu identische Abstände von Ru1-P1 2.3084(6) Å und Ru1-P2 2.3074(5) Å. In **108** und **114** werden für die entsprechenden Bindungen 2-4 pm größere Bindungslängen gefunden (**108**: Ru-P 2.3366(11) Å, 2.3353(9) Å, Ru-Cl 2.4534(14) Å, **114**: Ru-P: 2.3449(6) Å, 2.3363(6) Å, Ru-Cl 2.4575(5) Å). (η<sup>5</sup>-Ind)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl zeigt einen mit **112** vergleichbaren Ru-Cl-Abstand (2.4371(5) Å). Die Ru-P-Bindungslängen in diesem Komplex unterscheiden sich dagegen, wie bereits erwähnt, stark voneinander (**110**: Ru-P 2.2681(5) Å, 2.3306(6) Å) und sind daher weniger aussagekräftig.

Der Einfluss des im Fünfring lokalisierten, aromatischen π-System wirkt sich auf die 3-4- und 3'-4'-Doppelbindungen in einer Verkürzung auf C3-C4 = 1.341(3) Å und C13-C14 = 1.343(3) Å aus.

#### 4.5.2 [(η<sup>5</sup>-Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, (**113**)

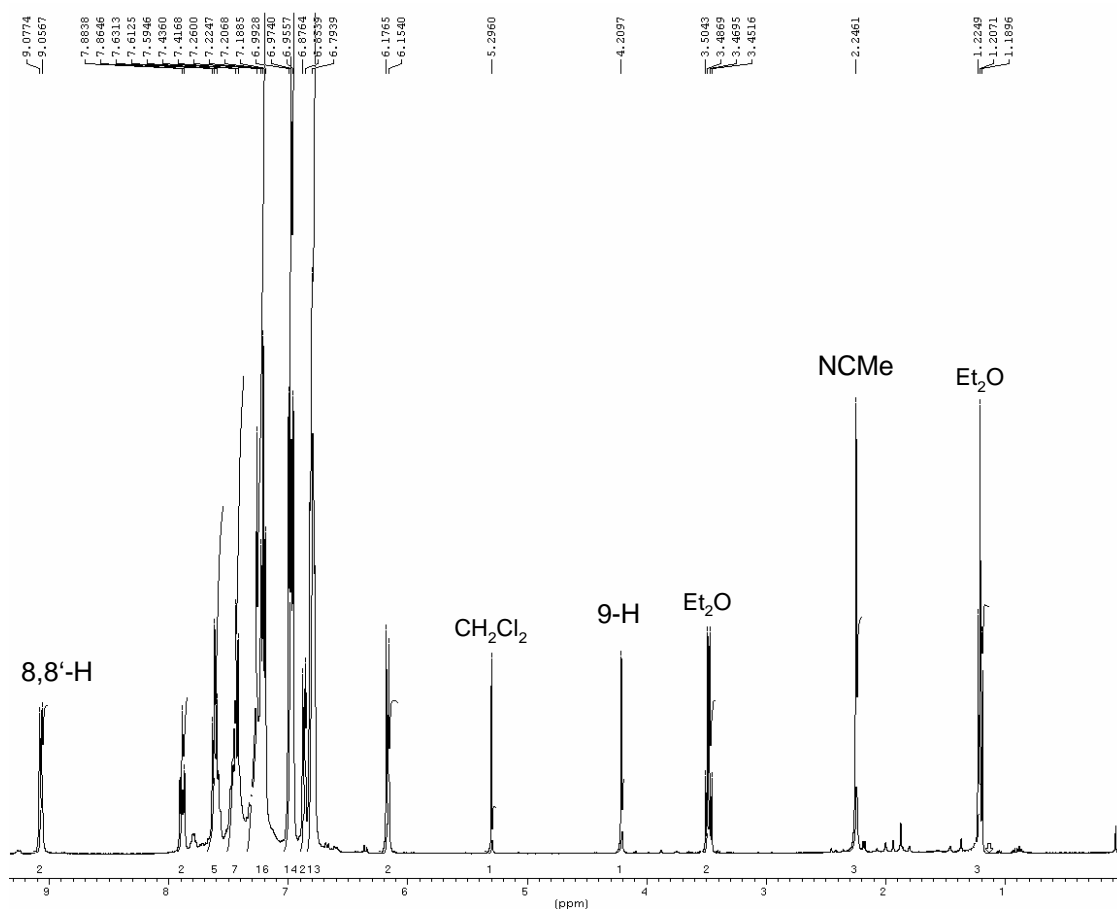
Der nächste Schritt hin zu einem einsatzfähigen Katalysator war die Generierung eines kationischen Komplexes mit einem nicht koordinierenden Gegenion. Chlorid kann aus (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)Cl leicht durch Reaktion mit AgSbF<sub>6</sub> in Gegenwart von Acetonitril abgespalten werden. Der korrespondierende Komplex [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)NCMe]<sup>+</sup>[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> kristallisiert bereitwillig, enthält jedoch immer ein halbes Äquivalent CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowie, je nach Kristallisationsmethode Acetonitril oder Et<sub>2</sub>O.

#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle



**Schema 90:** Synthese von  $[(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{NCMe}]^+[\text{SbF}_6]^-$  aus  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt die Umwandlung des Komplexes. Das Signal der 8,8'-Protonen hat sich von 9.30 ppm in **112** auf 9.07 ppm in **113** verschoben, das 9-H tritt in **113** bei 4.21 ppm in Resonanz, gegenüber 3.90 ppm in  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ . Im  $^{31}\text{P-NMR}$  macht sich der Ligandaustausch dagegen nicht bemerkbar: Der Komplex zeigt eine Resonanz bei 48.40 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ), die Ausgangsverbindung **112** bei 48.94 ppm ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (Abbildung 89). Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanzen des  $\eta^5\text{-C}_5$ -Rings werden 107.91 und 93.35 ppm detektiert.



**Abbildung 89:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{NCMe}]^+[\text{SbF}_6]^-$ , **113**, in  $\text{CDCl}_3$ . je 0.5 Äq.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  waren als Kristalllösungsmittel im Feststoff enthalten.



#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

Ein weiterer Beweis für die Bildung des kationischen Komplexes sind die Signale des koordinierten Acetonitrils. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird dessen Methylgruppe bei 2.25 ppm detektiert, um 0.15 ppm verschoben gegenüber dem ungebundenen Lösungsmittel. Im  $^{13}\text{C-NMR}$  treten Resonanzen bei 4.87 ppm für die Methylgruppe und  $\approx 130$  ppm für das Nitril-C auf, während für das freie Molekül 1.89 und 116.43 ppm gemessen werden. Im *HMBC-NMR* kann die Korrelation der Methylgruppe des Acetonitril zum Nitril-C eindeutig nachgewiesen, jedoch kein Peak explizit zugeordnet werden. Wie der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 90 zeigt, sind die Resonanzen der Aromatischen Kohlenstoffkerne aufgrund von Signalverbreiterung und PC-Kopplung nicht interpretierbar.

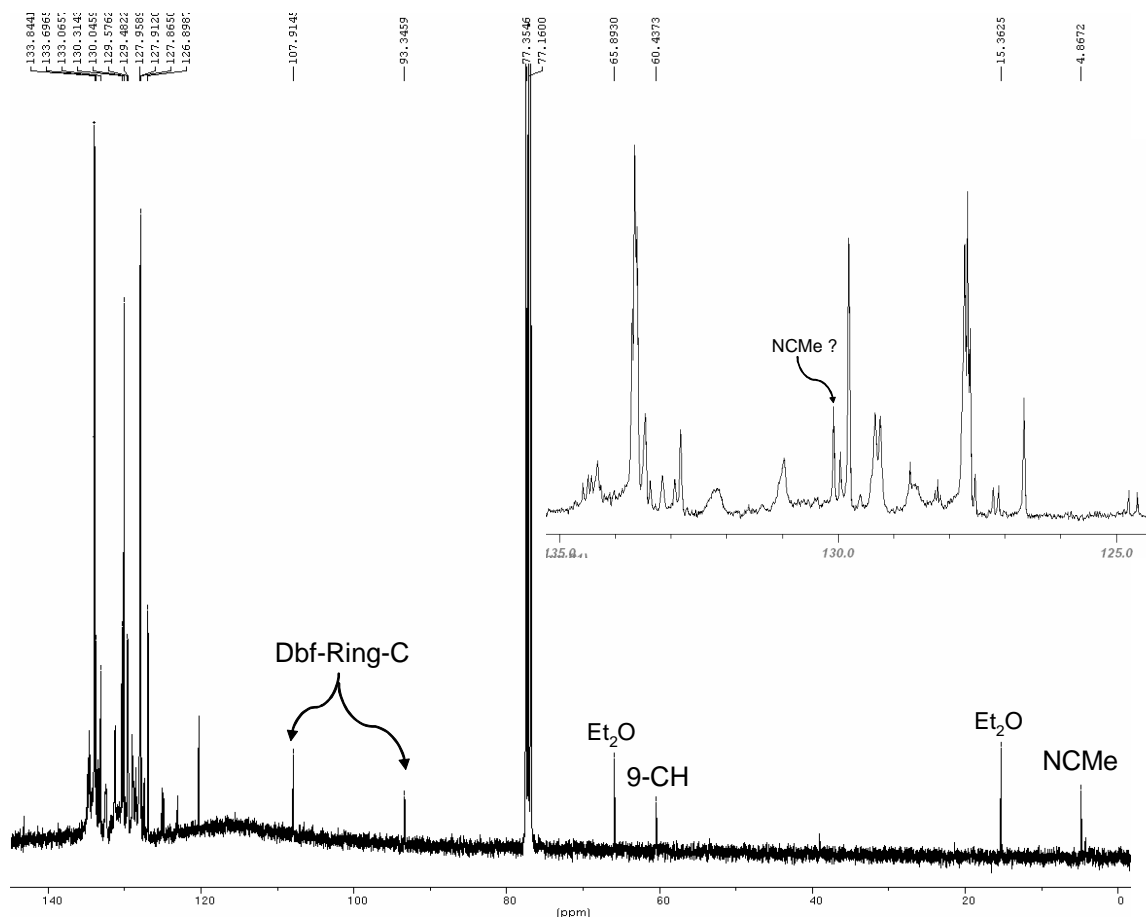
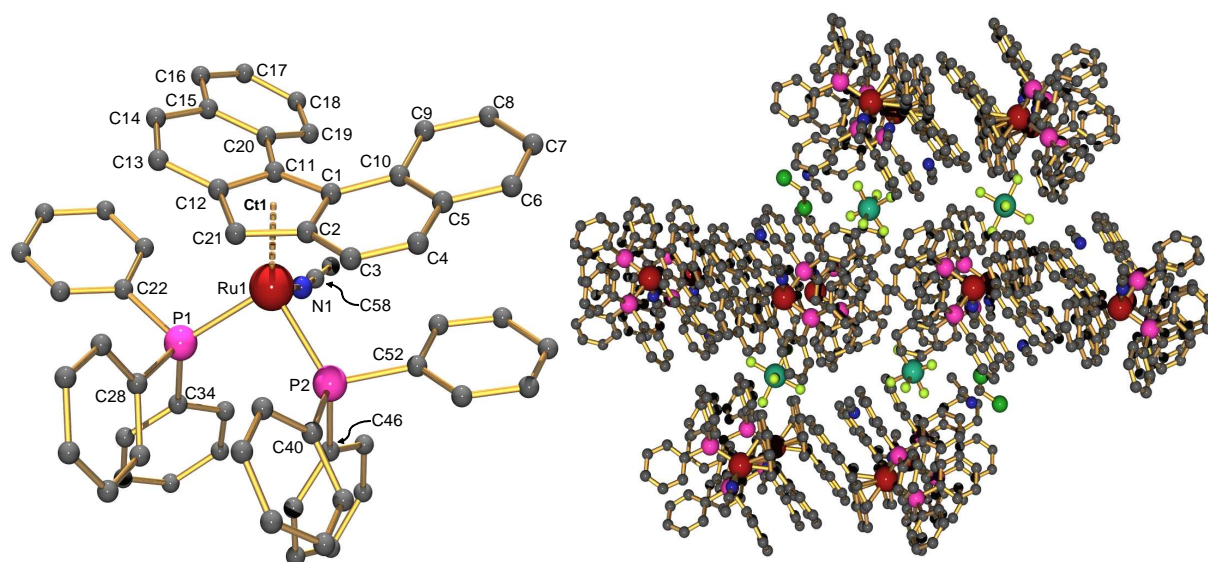


Abbildung 90:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 113 in  $\text{CDCl}_3$ . Der Aromatenbereich ist vergrößert dargestellt.

Der Komplex kristallisiert in Form orangefarbener Prismen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der Elementarzelle liegen zwei kristallographisch voneinander unabhängige Moleküle sowie deren Enantiomere vor. Äußerlich sind die beiden Strukturen jedoch kaum unterscheidbar. Im Folgenden sind die Konformere als **113 $\alpha$**

und **113 $\beta$**  indiziert und einander entsprechende Parameter beider Strukturen gemeinsam diskutiert. Im Kristallverband lagern sich die SbF<sub>6</sub>-Anionen zwischen Schichten der kationischen Komplexmoleküle, wobei verbleibende Hohlräume in den Anionenschichten mit 0.5 Äq. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.5 Äq. Acetonitril aufgefüllt werden (Abbildung 91).



**Abbildung 91:** Molekülstruktur von 113 $\alpha$  (links) und Packungsstruktur des Komplexes (rechts). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind Wasserstoffatome nicht abgebildet. Charakteristische Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:

113 $\alpha$ : Ru1-P1 2.3323(9), Ru1-P2 2.3233(10), Ru1-N1 2.047(3), Ru1-Ct1 1.9402, N1-C58 1.150(5), C3-C4 1.354(7), C13-C14 1.342(6), H9-H19 1.9534, Ru1-C1 2.3440(1), Ru1-C2 2.278(3), Ru1-C21 2.215(4), Ru1-C11 2.300(3), Ru1-C12 2.344(3), C10-C1-C11-C20 -14.654(9), H21-C21-Ru1-N1 -150.948(6).

113 $\beta$ : Ru2-P3 2.3235(9), Ru2-P4 2.3302(9), Ru2-N2 2.050(3), Ru2-Ct2 1.9449, N2-C118 1.144(5), H69-H79 2.0063, C63-C64 1.349(6), C73-C74 1.339(6), Ru2-C61 2.3387(1), Ru2-C62 2.289(3), Ru2-C81 2.219(3), Ru2-C72 2.351(3), Ru2-C71 2.286(3), C70-C61-C71-C80 -17.696(9), H81-C81-Ru2-N2 -146.477(7).

Wie schon für **108** diskutiert, übt der Indenylrest auch in dem zu **113** homologen, kationischen Komplex  $[(\eta^5\text{-Ind})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$  (**110**)<sup>[151]</sup> einen sehr ungleichen sterischen Druck auf die PPh<sub>3</sub>-Liganden aus (P-Ru-Abstände in **110**: 2.2996(20) Å und 2.3891(21) Å). Es wurden daher auch in diesem Fall die Strukturparameter eines entsprechenden Cyclopentadienylkomplexes  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]\text{BF}_4$ , **111**)<sup>[152]</sup> zu Vergleichen herangezogen.

Die Geometrie des Komplexes ähnelt der in (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl: Die PPh<sub>3</sub>-Liganden sind auf der nicht vom Dbf-Gerüst abgeschirmten Seite des Komplexes positioniert, während das koordinierte Acetonitril unter das Binaphthylsystem ragt. Wie schon in der Ausgangsverbindung für das Chlorid beobachtet, ist die Acetonitrilgruppe nicht

zentral zwischen den Naphthylresten gelagert, sondern in Richtung auf den abwärts gerichteten Naphthylarm verschoben, was sich in einem Torsionswinkel H21-C21-Ru1-N1 von  $-150.948(6)^\circ$  äußert (**113 $\beta$** : H81-C81-Ru2-N2  $-146.477(7)^\circ$ ). Dem entsprechend weichen auch die Winkel zwischen Ruthenium, Stickstoff und Nitrilkohlenstoff deutlich, ca.  $9-10^\circ$ , von der Idealen ab: **113 $\alpha$** : Ru1-N1-C58 =  $169.841(4)^\circ$ ; **113 $\beta$** : Ru2-N2-C118 =  $170.895(4)^\circ$ . Der Abstand des Stickstoffs vom Ruthenium-kern sind mit Ru1-N1 =  $2.047(3) \text{ \AA}$  und (Ru2-N2 =  $2.050(3) \text{ \AA}$ ) länger, als in dem korrespondierenden Cyclopentadienylkomplex **111** ( $2.0412(40) \text{ \AA}$ ). Die Dreifachbindungen der der Acetonitrilliganden sind länger, als für eine C $\equiv$ N-Bindung in einem ungebundenen Molekül erwartet (C-C $\equiv$ N:  $1.136 \text{ \AA}$ , <sup>[45]</sup> **113 $\alpha$** : N1-C58  $1.150(5) \text{ \AA}$ , **113 $\beta$** : N2-C118  $1.144(5) \text{ \AA}$ ). In **111** fällt die entsprechende C $\equiv$ N-Bindungslänge dagegen mit  $1.1283 \text{ \AA}$  deutlich kürzer aus. <sup>[152]</sup>

Die Bindungen der PPh<sub>3</sub>-Liganden zum Rutheniumkern sind in **113 $\alpha$**  (Ru1-P1  $2.3323(9) \text{ \AA}$ , Ru1-P2  $2.3233(10) \text{ \AA}$ ) und **113 $\beta$**  (Ru2-P3  $2.3235(9) \text{ \AA}$ , Ru2-P4  $2.3302(9) \text{ \AA}$ ) gegenüber (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl (Ru1-P1  $2.3084(6) \text{ \AA}$ , Ru1-P2  $2.3074(5) \text{ \AA}$ ) um ca.  $1.5-2.5 \text{ pm}$  aufgeweitet, jedoch deutlich kürzer als in **112** ( $2.3435(11) \text{ \AA}$ ,  $2.3652(13) \text{ \AA}$ ). Auch in **113** sind die Bindungswinkel der Phenylgruppen zum Phosphor teilweise durch sterischen Druck komprimiert. Es liegt je ein deutlich verkleinerter Winkel sowohl in **113 $\alpha$**  (C22-P1-C34 =  $95.639(3)^\circ$ ) als auch in **113 $\beta$**  (C100-P4-C112 =  $95.484(3)^\circ$ ) vor, die übrigen Winkel betragen zwischen  $98.7^\circ$  und  $105.8^\circ$ .

Die Torsionswinkel des Binaphthylsystems C10-C1-C11-C20 und C70-C61-C71-C80 sind bei beiden Isomeren mit  $-14.654(9)^\circ$  und  $-17.696(9)^\circ$  unterschiedlich und bedingen entsprechend verschiedene Abstände der 8,8'-Protonen von H9-H19 =  $1.9534 \text{ \AA}$  und H69-H79 =  $2.0063 \text{ \AA}$ .

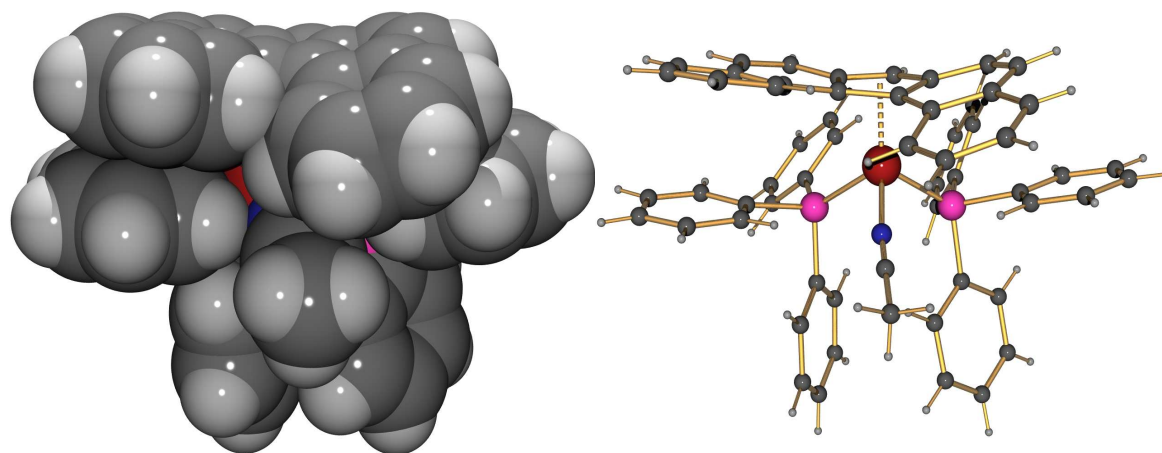
Die Deformation des Binaphthylgerüsts erscheint trotz des größeren Torsionswinkels weniger ausgeprägt als in (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl. So werden die an den abwärts gerichteten Naphthylarm gebundenen Protonen H14 und H16 bzw. H74 und H76 um  $0.8703 \text{ \AA}$  und  $0.5105 \text{ \AA}$  bzw.  $0.9141 \text{ \AA}$  und  $0.5507 \text{ \AA}$  über die jeweilige Fünfringebene herausgehoben (vgl. (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl H4  $1.0592 \text{ \AA}$ , H6  $0.9083 \text{ \AA}$ ). Vor allem die Verdrillung der terminalen Ringe fällt offenbar deutlich moderater aus.

Der Abstand des  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>-Rings vom Metallzentrum ist in **113 $\alpha$**  und **113 $\beta$**  (Ru1-Ct1  $1.9402 \text{ \AA}$  und Ru2-Ct2  $1.9449 \text{ \AA}$ ) nahezu identisch und geringfügig größer als im Edukt (Ru1-Ct1  $1.9356 \text{ \AA}$ ). Den Metall-Centroid-Abstand in **111** übertrifft dieser

Werte allerdings um nahezu 10 pm ( $1.8480(3) \text{ \AA}$ ). Dies dürfte auf die, verglichen mit Dbf, wesentlich geringeren sterischen Wechselwirkungen des Cp mit den  $\text{PPh}_3$ -Liganden zurückzuführen sein. Im Indenylkomplex **110** wird dagegen bereits eine deutliche Aufweitung des Ru-Ct-Abstands auf  $1.8926(6) \text{ \AA}$  bzw.  $1.8791(6) \text{ \AA}$  (zwei isomere Molekülstrukturen) beobachtet. <sup>[151]</sup>

Die bei  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$  beobachtete Verschiebung des Metallzentrums aus der Ringmitte tritt sowohl in **113 $\alpha$**  als auch in **113 $\beta$**  auf. In **113 $\alpha$**  sind die Bindungen zu C21 und C2 mit  $2.215(4) \text{ \AA}$  und  $2.278(3) \text{ \AA}$  verkürzt. Die drei übrigen Kohlenstoff-Metall-Abstände sind mit  $\text{Ru1-C11} = 2.300(3) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ru1-C1} = 2.3440(3) \text{ \AA}$  und  $\text{Ru1-C12} = 2.344(3) \text{ \AA}$  deutlich länger. In **113 $\beta$**  fällt die Diskrepanz, aufgrund der stärkeren Verdrillung des Ligandgerüsts, geringer aus. Die Bindungen zu den zu C21 und C2 äquivalenten Kernen C81 und C62 sind mit  $2.219(3) \text{ \AA}$  und  $2.289(3) \text{ \AA}$  verkürzt, die Abstände von C61 und C72 sind auf  $2.339(3) \text{ \AA}$  und  $2.351(3) \text{ \AA}$  aufgeweitet. Die Bindung des Rutheniumkerns C81 und C62 gegenüber liegenden C71 ist jedoch aufgrund der Deformation des Dbf-Gerüst ebenfalls verkürzt und beträgt  $2.286(3) \text{ \AA}$ .

Da **113** die Vorstufe eines potentiellen Katalysators darstellt ist es angebracht, das aktive Metallzentrum näher zu betrachten (Abbildung 92).



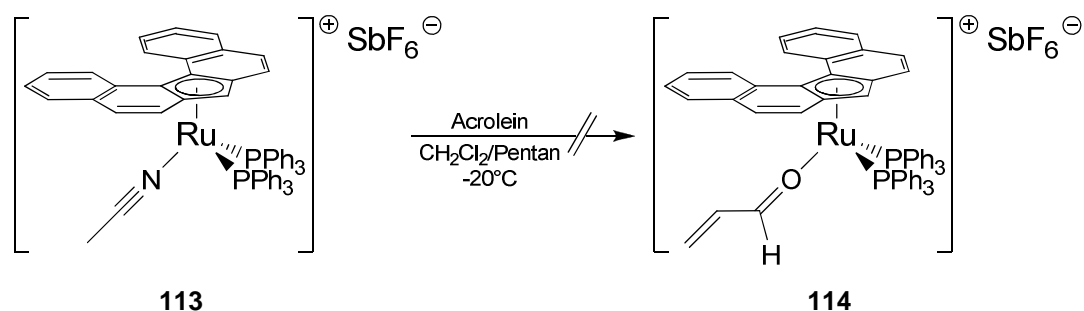
**Abbildung 92:** Blick auf den Acetonitrilligand in **113** im Kalottenmodell (links) und Ball-and-Stick-Modell (rechts).

Die sterisch anspruchsvollen  $\text{PPh}_3$ -Liganden lagern sich in den Festkörperstrukturen sowohl von **113**, als auch von  $(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ , auf die nicht vom Binaphthylsystem abgeschirmte Seite des Komplexes, zu beiden Seiten der H21-C21-Gruppe. Dies lässt für den verbleibenden Ligand, Chlorid oder Acetonitril, nur die Position

zwischen den beiden Naphthylarmen frei. Im Zuge der Katalyse einer Diels-Alder Reaktion würde diese Position beispielsweise von Acrolein besetzt sein. <sup>[16]</sup>

Die Darstellung von **113** im Kalottenmodell (Abbildung 92, links) zeigt, dass der abwärts gerichtete Naphthylrest sich der Acetonitrilgruppe stark annähert und das Molekül so von einer Seite gegen Annäherung teilweise abschirmt. Da der Zugang auf der Seite des aufwärts gerichteten Naphthylrests weniger gehemmt ist, könnte ein Dbf-basierter Katalysator bei Koordination eines prochiralen Substrats zwischen den enantiotopen Seiten differenzieren.

Komplexe vom Typ des **113** können direkt als Lewisäurekatalysatoren eingesetzt werden, die mit NCMe-Verbindungen erzielten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten sind jedoch häufig unbefriedigend. Deutlich bessere Ergebnisse werden erzielt, wenn als Katalysator statt des Nitrilokomplexes das Addukt des als Reaktionspartner dienenden Aldehyds eingesetzt wird. <sup>[16a]</sup> Im Fall von **113** gelang die Substitution des Nitrils durch einen Überschuss an Acrolein jedoch nicht (Schema 91). <sup>[xxix]</sup>



**Schema 91:** Versuchte Substitution von Acetonitril in **113** durch Acrolein.

Erste Experimente zur katalytischen Aktivität von **113** bei der [4+2]-Cycloaddition von Acrolein an Cyclopentadien zeigten keine Aktivität. <sup>[xxx]</sup> Um abschließend beurteilen zu können, ob **113** für die Lewisäurekatalyse dieser Reaktion ungeeignet ist, erscheint es jedoch aussichtsreich, eine Versuchsreihe mit dem Acroleinaddukt **114** durchzuführen.

[xxix] Von Kündig <sup>[16f]</sup> werden die Acroleinaddukte der Lewisäurekatalysatoren als nur bei tiefer Temperatur (< -20°C) stabil beschrieben. Es wurden daher nur Kristallisationsversuche bei -20°C unternommen um eine Festkörperstruktur zu erhalten, was jedoch nicht gelang.

[xxx] Details zur Durchführung der Katalyseexperimente sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

## 4.5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Die Darstellung der Halbsandwichkomplexe **112** und **113** stellt einen wichtigen Schritt zur Entwicklung Dbf-basierter Ruthenocenkatalysatoren dar. Auf diesen Arbeiten aufbauend kann eine systematische Modifikation des  $\eta^5$ -Dbf-Ru-Fragments erfolgen, um die katalytischen Eigenschaften zu optimieren. Da bereits das Dbf-Gerüst eine Hemisphäre des Komplexes vollständig abschirmt, scheint hierbei zunächst eine Substitution der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen gegen sterisch weniger anspruchsvolle Liganden erstrebenswert. Zudem sind bei der Wahl der Zuschauerliganden elektronische Aspekte zu beachten. Nach Kündig<sup>[16i, 16j]</sup> inhibieren elektronenreiche Phosphane die katalytische Aktivität der in Frage kommenden Lewisäurekatalysatoren, weshalb auf die in Abbildung 4 dargestellten, perfluorierten Phosphitliganden zurückgegriffen wurde. Dem steht allerdings entgegen, dass Nakamura et al. mit einem, einen DPPE-basierten Phosphanligand enthaltenden, Ruthenocenkomplex erfolgreich enantioselektive Cycloadditionen katalysieren konnten.<sup>[16a]</sup> Wie zu Beginn dieses Kapitels dargestellt sollte, ausgehend von **112**, die Substitution der  $\text{PPh}_3$ -Liganden durch Phosphite wie  $\text{P(OPh)}_3$ <sup>[153, 155]</sup> oder Chelatliganden wie DPPE und die dazu analoge Diphenylphosphitverbindung möglich sein (Abbildung 93).<sup>[149]</sup> Alternativ ist auch Verwendung von Stickstoffdonorliganden wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin vorstellbar.<sup>[156]</sup>

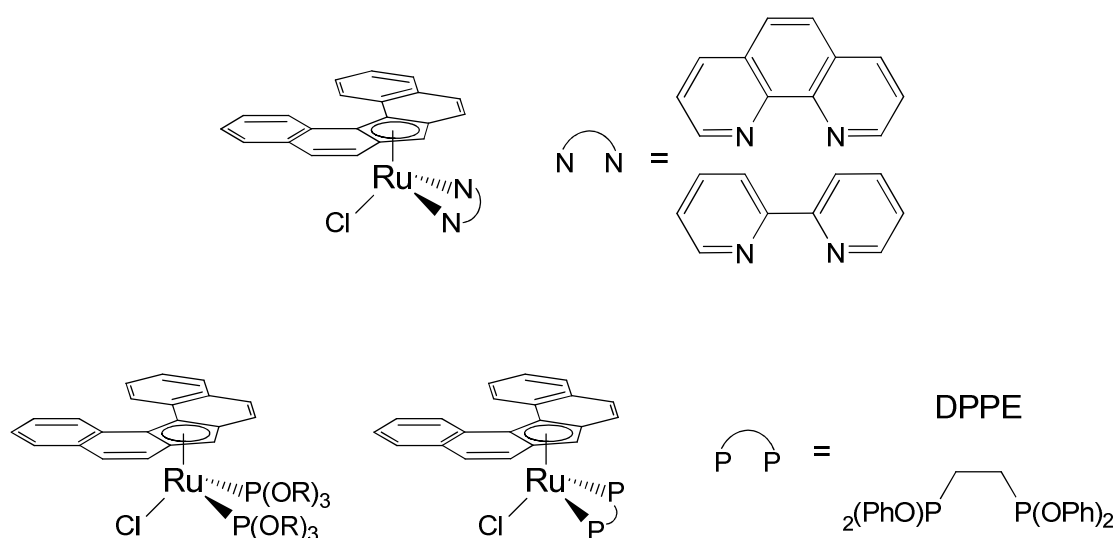


Abbildung 93: Potentielle Dbf-Ru-Katalysatoren. R = Me, <sup>i</sup>Pr, Ph.

### 4.6 Generelle Charakteristika von Dbf-Komplexen

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei den untersuchten Dbf-Komplexen eine Reihe von Gemeinsamkeiten bzw. charakteristischer Parameter festgestellt wurden, die hier noch einmal in einer Übersicht dargestellt werden sollen. Eine Grundsätzliche, strukturelle Größe ist der Torsionswinkel des Binaphthylsystems (i.d.R. C10-C1-C11-C20, Tabelle 13, Tabelle 16). Während der freie Ligand DbfH im Festkörper einen Diederwinkel von fast 24° aufweist, zeigen bereits die berechneten Strukturen von Dbf<sup>1</sup> und DbfLi eine verringerte Verdrillung. Die Werte der Diederwinkel in Dbf-Übergangsmetallkomplexen sind noch einmal deutlich geringer und bewegen sich zwischen betragsmäßig zwischen 10.75(5)° für (Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub> (**88**) und 17.696(9)° für eine der isomeren Festkörperstrukturen des [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCMe)]SbF<sub>6</sub> (**113**). Eine Ausnahme stellt (η<sup>6</sup>-DbfH)Cr(CO)<sub>3</sub> mit einem Torsionswinkel von 21.985(3)° dar, was jedoch plausibel ist, da es sich hier nicht um einen Metallocen- sondern einen Arenkomplex handelt und somit der zentrale Fünfring nicht durch Ladungsdelokalisation in die Planarität gezwungen wird. Die in η<sup>5</sup>-Dbf-Verbindungen als partiell olefinisch eingestuft 3,4- und 3',4'-Doppelbindungen sind in allen strukturell charakterisierten Komplexen deutlich kürzer als im freien Ligand. Nochmals hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass die entsprechenden Bindungen in dem η<sup>1</sup>-gebundenen Ligand in (η<sup>5</sup>-Dbf)(η<sup>1</sup>-Dbf)Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (**105**) nur wenig verkürzt sind und nahezu die Bindungslängen des freien Liganden erreichen.

Eine weitere interessante Größe ist die Entfernung der Protonen in 8,8'-Position voneinander. Der Abstand ist in η<sup>5</sup>-Dbf-Verbindungen mit 1.9233 bis 2.0340 Å deutlich geringer als in freiem DbfH und korreliert mit der sterischen Belastung des Komplexes durch die übrigen Liganden. So werden die geringsten H-H-Abstände in den Rutheniumkomplexen und (Dbf)Fe(Cp'') gefunden, während (η<sup>6</sup>-DbfH)Cr(CO)<sub>3</sub> wieder eine Sonderstellung einnimmt. Ein Zusammenhang zwischen 8,8'-H-Abstand mit dem bereits genannten Diederwinkel ist weniger gegeben, was zumindest im Fall der Rutheniumkomplexe auf die Deformation des Dbf-Gerüsts durch die PPh<sub>3</sub>-Gruppen begründet ist.

#### 4. Dibenzo[c,g]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

**Tabelle 13: Strukturelle Parameter in  $\eta^5$ -Dbf- und  $\eta^6$ -DbfH-Komplexen aus Kristallstrukturdaten.**

| Komplex  | Diederwinkel, [°] | D(8-H,8'-H), [Å] | 3-4, [Å]                | 3'-4', [Å]              |
|--|-------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| DbfH   | -23.9657(2)       | 2.1103           | 1.3627(18)              |                         |
| Dbf <sup>-1</sup> [a]  | -20.611           | 2.0201           | 1.371                   | 1.371                   |
| DbfLi <sup>[a]</sup>   | -19.303           | 2.0150           | 1.365                   | 1.364                   |
| (Dbf)Mn(CO) <sub>3</sub>   | 10.75(5)          | 2.0340           | 1.351(5)                | 1.340(5)                |
| (Dbf)Fe( <sup>4</sup> Cp)  | 11.793(10)        | 2.0338           | 1.348(2)                | 1.334(2)                |
| (Dbf)Fe(Cp <sup>'''</sup> )  | 10.957(4)         | 1.9490           | 1.344(3)                | 1.340(3)                |
| (Dbf)Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl                         | 13.684(2)         | 1.9233           | 1.341(3)                | 1.343(3)                |
| (Dbf)Ru(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCMe)SbF <sub>6</sub>     | -14.654(9)        | 1.9534           | 1.354(7)                | 1.342(6)                |
|  | -17.696(9)        | 2.0063           | 1.349(6)                | 1.339(6)                |
| ( $\eta^5$ -Dbf)( $\eta^1$ -Dbf)Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> | -15.581(129)      | 1.9938           | 1.342(3) <sup>[b]</sup> | 1.346(3) <sup>[b]</sup> |
|  | 16.630(127)       | 1.9737           | 1.361(3) <sup>[c]</sup> | 1.362(3) <sup>[c]</sup> |
| (Dbf)Co(Cp <sup>*</sup> )PF <sub>6</sub>                           | -13.949(3)        | 1.9558           | 1.335(3)                | 1.341(3)                |
| (DbfH)Cr(CO) <sub>3</sub>  | 21.985(3)         | 2.0829           | 1.354(5)                | 1.358(5)                |
| (Dbf)(Allyl)Mo(CO) <sub>2</sub>                                    | -15.6(13)         | 1.9850           | 1.339(11)               | 1.343(10)               |

<sup>[a]</sup> Aus Strukturoptimierungen für NICS-Rechnungen: B3LYP/6-31+G(d). <sup>[b]</sup>  $\eta^5$ -Dbf-Ligand, <sup>[c]</sup>  $\eta^1$ -Dbf-Ligand.

Mit der Annäherung der 8,8'-Protonen geht ein lokal erhöhter aromatischer Ringstrom einher, was sich in höheren chemischen Verschiebungen dieser Wasserstoffkerne verglichen mit dem freien Ligand äußert. Die stärkste paratrophe Verschiebung erfahren erneut die Signale von Kernen in sterisch stark belasteten Systemen wie den gemischt substituierten Ferrocenen und (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl.

Für die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz des 9-H tritt in allen untersuchten Übergangsmetallkomplexen, mit Ausnahme von (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, ebenfalls eine Verschiebung zu tiefem Feld auf. Auch zeigen sich an dieser Position starke Solvatationseffekte: Sowohl beim freien Liganden, als auch bei Komplexverbindungen variiert die Signallage um 0.5 bis 0.6 ppm in Abhängigkeit von Lösungsmittel. Die höchste chemische Verschiebung tritt in dem kationischen Cobaltoceniumkomplex, sowie den Molybdän- und Wolframverbindungen auf. Wie bereits angedeutet, stellen die Rutheniumkomplexe mit chemischen Verschiebungen im Bereich des freien DbfH eine Ausnahme dar.



#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

**Tabelle 14: Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $\eta^5\text{-Dbf-}$  und  $\eta^6\text{-DbfH-Komplexen}$ .**

| Komplex                                | $^1\text{H-NMR}$ , [ppm] |                     | Lsm.                     |
|--|--------------------------|---------------------|--------------------------|
|  | 8,8'-H                   | 9-H                 |                          |
| DbfH                                   | 8.77                     | 4.14                | $\text{CDCl}_3$          |
|  | 8.88                     | 3.61                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)Mn(CO) $_3$                       | 9.06                     | 5.65                | $\text{CDCl}_3$          |
|  | 9.12                     | 4.92                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| -----                                  |                          |                     |                          |
| Dbf $_2$ Fe                            | 8.72                     | 4.71                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)Fe( $^4\text{Cp}$ )               | 9.27                     | 5.02                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)Fe( $\text{Cp}^{***}$ )           | 9.37                     | 5.29                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)Ru(PPh $_3$ ) $_2$ Cl             | 9.30 <sup>[a]</sup>      | 3.88 <sup>[a]</sup> | $\text{CDCl}_3$          |
| -----                                  |                          |                     |                          |
| (Dbf)Ru(PPh $_3$ ) $_2$ (NCMe)SbF $_6$ | 9.02                     | 4.21                | $\text{CDCl}_3$          |
| Dbf $_2$ Ti(OiPr) $_2$                 | 9.18                     | 5.06                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)Co( $\text{Cp}^*$ )PF $_6$        | 8.95                     | 5.90                | $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ |
|  | 9.12                     | 6.52                | Aceton- $\text{d}_6$     |
| -----                                  |                          |                     |                          |
| (DbfH)Cr(CO) $_3$                      | 8.75 <sup>[b]</sup>      | 4.06                | $\text{CDCl}_3$          |
|  | 7.11 <sup>[c]</sup>      |                     |                          |
| (Dbf)(Allyl)Mo(CO) $_2$                | 8.81                     | 6.52                | $\text{CDCl}_3$          |
|  | 8.73                     | 5.96                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |
| (Dbf)(Allyl)W(CO) $_2$                 | 8.79                     | 6.57                | $\text{C}_6\text{D}_6$   |

**a) bei 40°C b) Nicht koordinierter Ring b) koordinierter Ring.**

Die Kernresonanzspektren hydrierter bzw. cyclopropanierter Dbf-Komplexe geben erwartungsgemäß ein anderes Bild (Tabelle 15). Die chemischen Verschiebungen des 9-H liegen generell im Bereich alkylierter Ferrocene (vgl. ( $^4\text{Cp}$ ) $_2$ Fe:  $\delta = 3.84$  ppm).<sup>[90]</sup> Die Signale der 8,8'-Protonen treten zwar deutlich abgesetzt von den übrigen Arylresonanzen auf, erreichen jedoch nicht die ungewöhnlich hohen chemischen Verschiebungen in Dbf-Komplexen.

#### 4. Dibenzo[*c,g*]fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle

**Tabelle 15:** Charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von hydrierten- und cyclopropanierten Dbf-Komplexen.

| Komplex   | $^1\text{H-NMR}$ , [ppm] |                        | Lsm.                   |
|---|--------------------------|------------------------|------------------------|
|   | 8,8'-H                   | 9-H                    |                        |
| $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  | 7.45                     | 3.69                   | $\text{C}_6\text{D}_6$ |
| $(\text{H}_4\text{-Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{'''}})$                    | 8.12 <sup>[a]</sup>      | 4.03 <sup>[a, b]</sup> | $\text{C}_6\text{D}_6$ |
|   |                          | 3.59 <sup>[a, b]</sup> |                        |
| $((\text{CH}_2)_2\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{'''}})$ ,<br><b>85</b> | 8.48                     | 4.60                   | $\text{C}_6\text{D}_6$ |

**a) bei 60°C b) Die Signale können nicht den einzelnen Liganden zugeordnet werden.**

Das flexiblere Ligandgerüst in  $\text{H}_4\text{-Dbf}$ -Ferrocenen erlaubt einen größeren Abstand der 8,8'-Protonen, während die starre Struktur des cyclopropanierten Komplexes **85** eine gewisse Annäherung erzwingt (Tabelle 16). Die Diederwinkel dieser Verbindungen zeigen Einflüsse von Packungseffekten, wie an den betragsmäßig unterschiedlichen Werten für *meso*- $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  deutlich wird.

**Tabelle 16:** Strukturelle Parameter von  $\text{H}_4\text{-DbfH}$  und  $(\text{CH}_2)_2\text{Dbf}$ -Komplexen aus Kristallstrukturdaten.

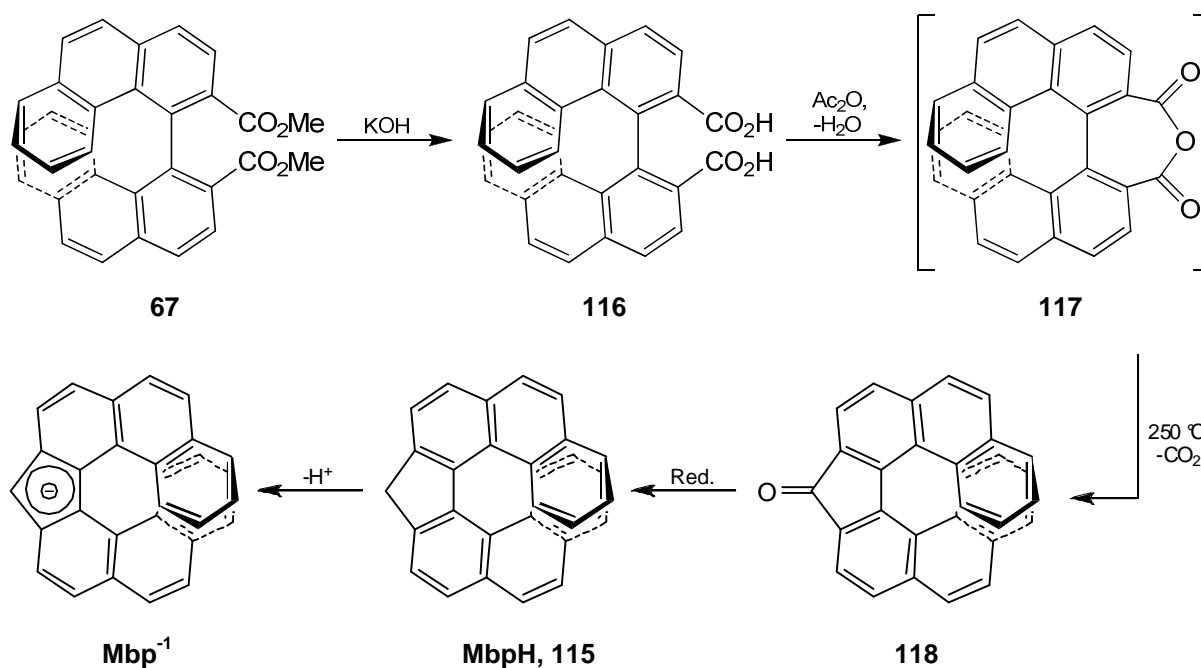
| Komplex   | Diederwinkel, [°] | D(8-H,8'-H), [Å] | 3-4, [Å] | 3'-4', [Å] |
|---|-------------------|------------------|----------|------------|
| <i>rac</i> - $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$                             | 6.150(116)        | 2.2439           | 1.527(3) | 1.533(3)   |
|   | 6.601(116)        | 2.3234           | 1.535(3) | 1.534(3)   |
| <i>meso</i> - $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$                            | -13.846(115)      | 2.3186           | 1.532(3) | 1.533(3)   |
|   | 9.103(117)        | 2.1847           | 1.527(3) | 1.541(3)   |
| $((\text{CH}_2)_2\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{'''}})$ ,<br><b>85</b> | 16.573(3)         | 2.0791           | 1.507(4) | 1.522(4)   |

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

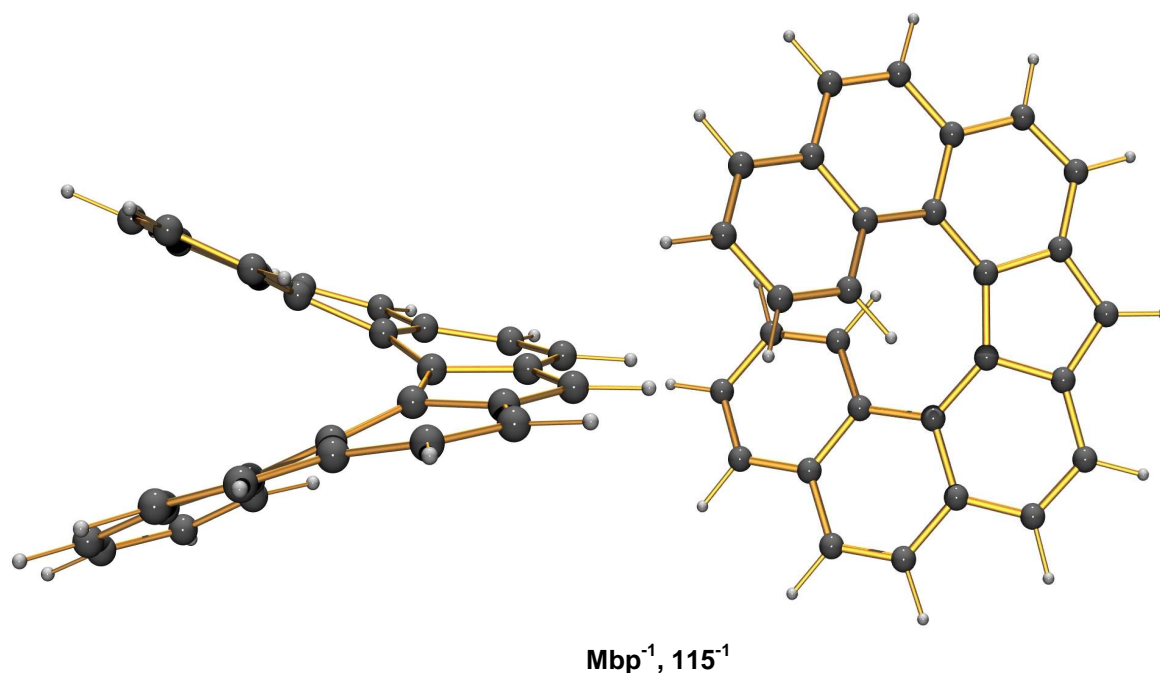
### 5.1 Weitere Entwicklungsmöglichkeiten der Ligandsynthese

Ein weiterhin ungelöstes Problem der Chemie des Dbf-Liganden ist die Tatsache, dass es bislang nicht gelungen ist, konfigurationsstabile Derivate zu erhalten. Am aussichtsreichsten gestaltet sich aufgrund der geleisteten Vorarbeiten weiterhin die Synthese in Abschnitt 3.3 vorgestellte Synthese von 8,8'-Me<sub>2</sub>-DbfH.

In Anbetracht der dort bereits zitierten Arbeit von Collins auf dem Gebiet der Helicensäure aus dem Jahr 2008<sup>[86]</sup> erscheint es zudem nahe liegend, auch die viel versprechende Synthese des benzanellierten Homologen des DbfH, 3,3'-Methano-4,4'-biphenanthren (MbpH, **115**), anzugehen. Der Zugang zu 4,4'-Biphenanthryl-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (**67**) via Carbomethoxylierung stellt offenbar, anders als im Fall der Dimethylbinaphthylverbindung **50**, kein Problem dar. Ist der Zugang zu **67** gesichert, verbleibt als letzte Hürde zum Aufbau 3,3'-Methano-4,4'-biphenanthren-Grundgerüsts die decarboxylierende Ringkontraktion des Anhydrids **117** zum Keton **118** (Schema 92, Abbildung 94).



Schema 92: Mögliche Synthese von 3,3'-Methano-4,4'-biphenanthren (115) ausgehend vom literaturbekanntem 4,4'-Biphenanthryl-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (**67**).<sup>[86]</sup>



**Abbildung 94: Simulierte Struktur des Mbp-Anions seitlich, und von oben. B3LYP/6-31+G(d).**

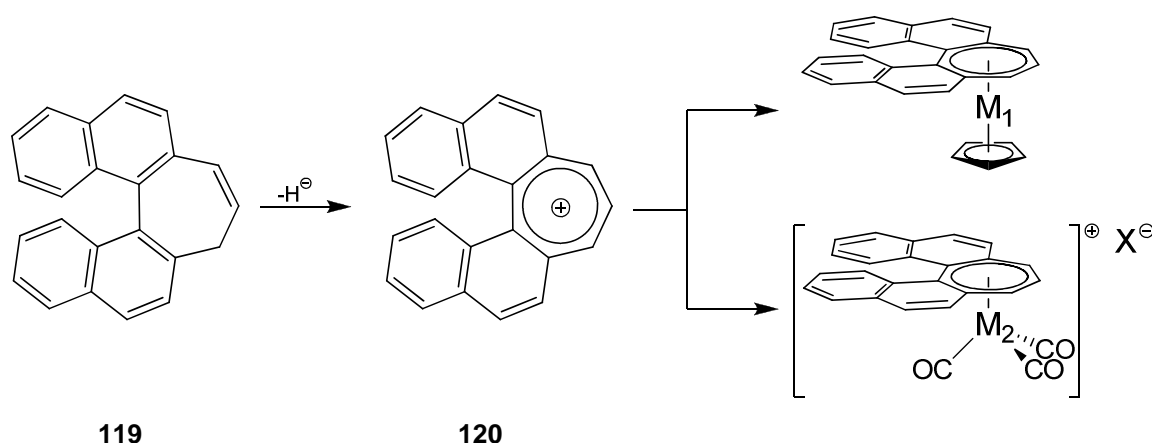
Theoretische Rechnungen über die Racemisierungsbarriere des Mbp<sup>-1</sup> liegen derzeit noch nicht vor, eine einfache Abschätzung ist jedoch durch Vergleich mit den homologen Helicensystemen möglich. Das 8,8'-F<sub>2</sub>-Dbf-Anion weist eine Racemisierungsbarriere auf, die hinreichend hoch ist, um die Verbindung enantiomerenrein zu erhalten. Wie die in Tabelle 17 angegebenen Werte zeigen, erreicht bereits das kurz-kettige Pentahelicen ([5]Helicen) einen Wert vergleichbarer Größe. Die Racemisierungsbarrieren der Homologen Hexa- und Heptahelicen ([6]Helicen und [7]Helicen) sind entsprechend um 50 % bzw. 70 % höher.<sup>[157]</sup> Das Mbp<sup>-1</sup>-Anion kann als kontrahiertes [7]Helicen bzw. ringerweitertes [6]Helicen angesehen werden. Somit sollte die Racemisierungsbarriere im Bereich zwischen 150 und 170 kJ/mol liegen – es wäre damit konfigurationsstabil.

**Tabelle 17: Vergleich der durch quantenchemische Rechnungen ermittelten Racemisierungsbarrieren von Dbf-Anionen mit experimentellen Werten von Helicenen.**<sup>[157]</sup>

|                                    |                    |                                   |  |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|--|
|                                    | Dbf <sup>-1</sup>  | H <sub>4</sub> -Dbf <sup>-1</sup> | 8,8'-F <sub>2</sub> -Dbf <sup>-1</sup> |
| $\Delta G^\ddagger_{298}$ [kJ/mol] | 18.8               | 32.5                              | 104.3                                  |
|                                    | [5]Helicen         | [6]Helicen                        | [7]Helicen                             |
| $\Delta G^\ddagger_{300}$ [kJ/mol] | 100.5 <sup>a</sup> | 150.7                             | 171.7                                  |

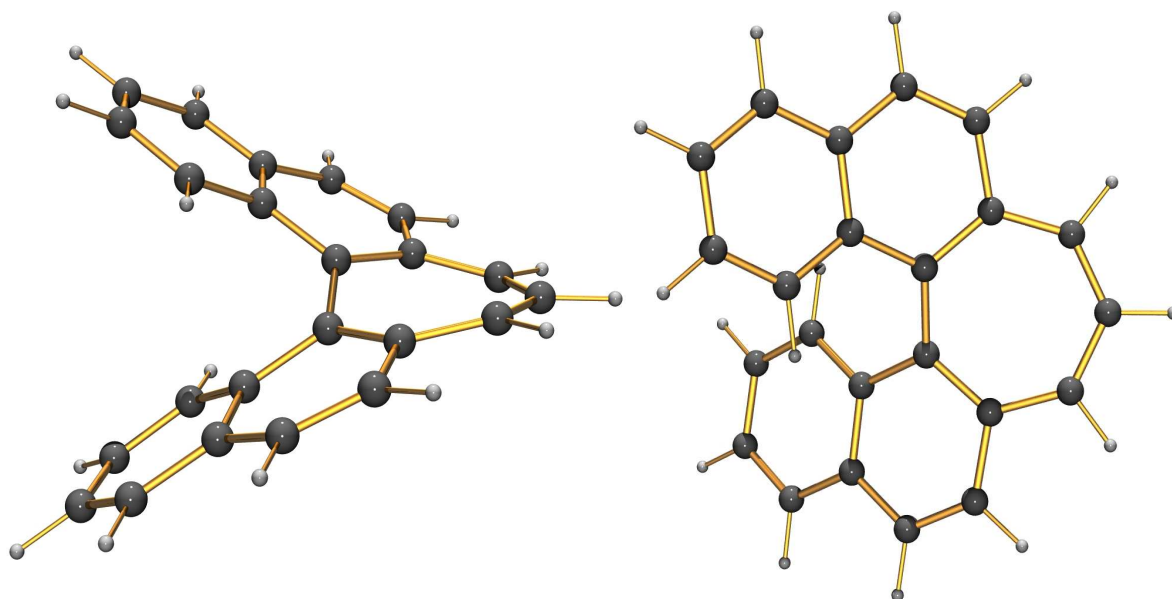
a)  $\Delta G^\ddagger_{293}$

Eine andere Herangehensweise an die Synthese konfigurationsstabiler, helikal chiraler metallorganischer Liganden stellt der Übergang von cyclopentadienyl- zu tropyliumbasierten Systemen dar. Tatsächlich veröffentlichte Bestmann bereits 1974 eine Arbeit über die enantiomerenreine Synthese des 2,2'-Prop[1]eno-1,1'-Binaphthalin – alternativ 3*H*-Cyclohepta[2,1-a:3,4-a']binaphthalin (**119**), einer möglichen Vorstufe zum Binaphthotropyliumkation (**120**) (Schema 93, Abbildung 95).<sup>[158]</sup>



**Schema 93:** Überführung von 2,2'-Prop[1]eno-1,1'-Binaphthalin (**119**)<sup>[158]</sup> zum Binaphthotropyliumkation (**120**) und mögliche Komplexsynthesen. <sup>[47]</sup>  $\text{M}_1 = \text{Ti, V, Nb, Ta}$ ,  $\text{M}_2 = \text{Cr, Mo, W}$ .

Bei Erweiterung des koordinierenden Fünfrings zum Siebenring wird eine Verbindung erhalten, deren Struktur einem ringerweiterten [5]Helicen entspricht. Trotz der größeren Flexibilität des zentralen Siebenrings gegenüber einem Sechsring, sollte daher die Racemisierungsbarriere dieses potentiellen kationischen Liganden ebenfalls im Bereich von [5]Helicen liegen. Das **119** bereits als konfigurationsstabil beschrieben wurde, spricht dafür, dass aus enantiomerenreinem **119** entsprechende chirale Komplexe der Kations **120** zugänglich sein sollten.



**Bnt<sup>+</sup>, 120**

**Abbildung 95: Simulierte Struktur des Binaphthotropyliumkations (Bnt<sup>+</sup>) seitlich und von oben. B3LYP/6-31+G(d).**

Erste Schritte zu den oben dargelegten Synthesen wurden im Arbeitskreis Thiel bereits im Zuge der Diplomarbeit von Isabel Munstein unternommen. Die Isolierung des zentralen Zwischenprodukts zur Darstellung von MdpH, **67**, steht derzeit noch aus, racemisches **119** konnte bereits erhalten, jedoch noch nicht zu Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden. <sup>[159]</sup>

## 5.2 Offene Fragen in Koordinationschemie und Katalysatorentwicklung

Im Zuge dieses Projektes konnten die Koordinationseigenschaften des  $\text{Dbf}^{-1}$  durch die Darstellung einer Reihe von Modellkomplexen eindrucksvoll umrissen werden. Besonders hervorzuheben ist an dieser Stelle, dass von mehreren Metallen  $\eta^5$ -Dbf-Komplexe erhalten werden konnten, deren Fluorenylanaloga nicht bekannt – Ru – bzw. nur sehr unzureichend charakterisiert – Co, Mo, W – sind. Diese Ergebnisse bestätigen somit die aus den theoretischen Betrachtungen abgeleitete Erwartung, dass das Dbf-Anion vorteilhaftere Koordinationseigenschaften aufweist als Fluorenid (Abbildung 96).

|                |               |                |                |                |                |            |            |            |
|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|------------|
| 22<br>Ti<br>●● | 23<br>V       | 24<br>Cr<br>●● | 25<br>Mn<br>●● | 26<br>Fe<br>●● | 27<br>Co<br>●● | 28<br>Ni   | 29<br>Cu   | 30<br>Zn   |
| 40<br>Zr<br>●  | 41<br>Nb<br>● | 42<br>Mo<br>●● | 43<br>Tc       | 44<br>Ru<br>●  | 45<br>Rh       | 46<br>Pd   | 47<br>Ag   | 48<br>Cd   |
| 72<br>Hf<br>●  | 73<br>Ta<br>● | 74<br>W<br>●●  | 75<br>Re       | 76<br>Os       | 77<br>Ir       | 78<br>Pt   | 79<br>Au   | 80<br>Hg   |
| 104<br>Rf      | 105<br>Db     | 106<br>Sg      | 107<br>Bh      | 108<br>Hs      | 109<br>Mt      | 110<br>Uun | 111<br>Uuu | 112<br>Uub |

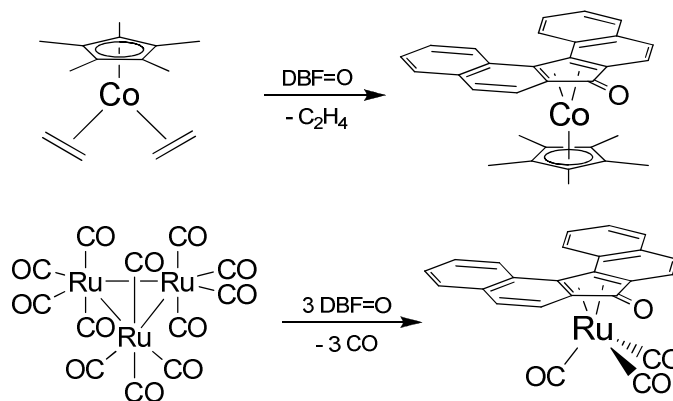
● Dbf-Komplexe  
● Flu-Komplexe

Abbildung 96: Übersicht über synthetisierte Dibenzofluorenyl- und literaturbekannte Fluorenylkomplexe der Übergangsmetalle.

Zu den weiteren Entwicklungsmöglichkeiten, der im Zuge dieser Arbeit bearbeiteten Substanzklassen, sei im Detail auf die Ausblicke der einzelnen Teilgebiete von Kapitel 4 verwiesen. Die gemischten Ferrocene  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{}^4\text{Cp})$  und  $(\text{Dbf})\text{Fe}(\text{Cp}''')$  haben sich für die Reaktivitätsstudien am Dbf-Gerüst als besonders vorteilhaft herausgestellt. Aufgrund der Kombination von guter Löslichkeit – im Gegensatz zu  $\text{Dbf}_2\text{Fe}$  – und erhöhter Stabilität durch die sperrigen, elektronenreichen Alkyl-Cp-Liganden, stellen diese Komplexe ideale Ausgangsverbindungen für weitere experimentelle Untersuchungen der elektronischen Struktur des metallgebundenen  $\text{Dbf}^{-1}$  dar (siehe Abschnitt 4.2.3). Auch die Chemie der  $\eta^6$ -DbfH-Arenkomplexe mit Metallen der Gruppe VI bietet umfangreiche Entwicklungsmöglichkeiten (siehe Abschnitt 4.3.4). Bei der Darstellung weiterer Komplexe der Gruppe IV-Metalle steht die Synthese von *ansa*-Metallocenen der Liganden **14**, **15** und **16** aus geeigneten Metallvorstufen im Vordergrund (siehe Abschnitt 4.4.4). Zur Entwicklung aktiver

Ruthenocenkatalysatoren ist ein Austausch der  $\text{PPh}_3$ -Gruppen in **112** und **113** gegen elektronenärmere und sterisch weniger anspruchsvolle Liganden notwendig (siehe Abschnitt 4.5.3).

Abschließend soll ein alternativer Bindungsmodus des Dbf-Fragments aufgezeigt werden, der bislang nicht untersucht werden konnte: Von Siemeling,<sup>[160]</sup> Haak<sup>[161]</sup> und Anderen<sup>[162]</sup> wurden Synthesen von  $\eta^4$ -Fluorenon- und Cyclopentadienon-komplexen beschrieben (Schema 94). Auch analoge Imin-Verbindungen sind bekannt.<sup>[163]</sup> Diesen Arbeiten folgend könnte mit  $\eta^4$ -Dbf=O-Komplexen eine neue, das Dbf-Strukturelement enthaltende Verbindungsklasse erschlossen werden.



**Schema 94:** Beispiele für mögliche  $\eta^4$ -Dbf=O-Komplexe. Co-Komplex nach Siemeling,<sup>[160]</sup> Ru-Komplex nach Haak.<sup>[161]</sup>



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Erläuterungen

Die Bezeichnung von Verbindungen erfolgt aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit nicht in allen Fällen nach der IUPAC-Nomenklatur. Verbindungen die *9H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren als Strukturelement enthalten, werden analog zu 1,1'-Binaphthalin bezeichnet, um der Symmetrie des Dibenzofluorens zu entsprechen (Abbildung 1).

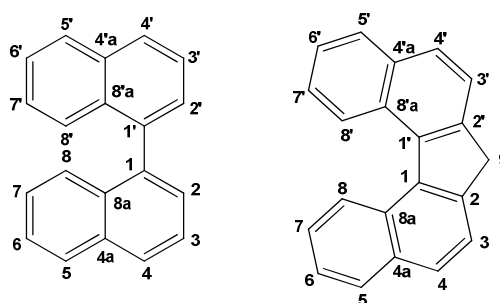


Abbildung 97: Verwendete Nummerierung für 1,1'-Binaphthalin (links) und *9H*-Dibenzo[*c,g*]fluoren (rechts).

Für den (1,2,4-Tri-*tert*-Butyl)Cyclopentadienylligand (Cp''') erfolgt die Benennung der Fünfringatome und der zugehörigen Alkylgruppen mit a, a' für die benachbarten *tert*-Butylgruppen (Positionen 1 und 2), b, b' für die nicht alkylierten Positionen 3 und 5, sowie c für die dritte *tert*-Butylgruppe (Abbildung 98).

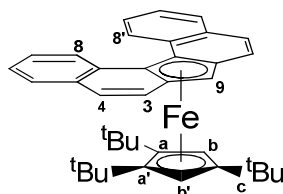


Abbildung 98: Nummerierung und Nomenklatur von (Dbf)Fe(Cp''')-Komplexen.

### 6.1.2 Materialien und Arbeitstechniken

Synthesen gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit empfindlicher Verbindungen wurden unter Verwendung der Schlenktechnik in entsprechend ausgeheizten Glasgeräten unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

Sofern nicht anders angegeben waren die verwendeten Ausgangsverbindungen und Reagenzien kommerziell erhältlich (*Acros*, *Aldrich*) oder wurden aus der Chemikalienausgabe der Technischen Universität Kaiserslautern bezogen und wie erhalten verwendet.

Filtrationen und Extraktionen unter Inertgasatmosphäre wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Verwendung von Edelstahltransferkanülen und mit Teflonband fixierten Glasfaser Mikrofilter der Firma *Whatman* (Cat. No 1823 025) durchgeführt.

#### **Trocknung von Lösungsmitteln:**

Zum Trocknen der Lösungsmittel Toluol, Pentan, THF, Diethylether und Dichlormethan wurde eine Lösungsmitteltrocknungsanlage der Firma *MBraun* vom Typ *MB SPS* verwendet. Weitere benötigte wasserfreie Chemikalien (z.B. Triethylamin, Acetonitril, 1,4-Dioxan) wurden nach Standardmethoden entgast und getrocknet. <sup>[164]</sup>

#### **Dünnschichtchromatographie (DC):**

Es wurden Kieselgel-Aluminiumfolien *Polygram*<sup>®</sup> *SILG/UV254* mit Fluoreszenz Indikator der Fa. *Macherey-Nagel* verwendet. Zur Detektion der Substanzen dienten die Fluoreszenzlösungen bei 254 nm, die Anregung der Eigenfluoreszenz bei 366 nm, sowie das Färbeverhalten gegenüber Ioddämpfen und üblichen Anfärbereagenzien. <sup>[165]</sup> Die angegebenen  $R_f$ -Werte beziehen sich auf die oben genannten Folien.

#### **Säulenchromatographie (SC):**

Als Säulenfüllmaterial diente Kieselgel 0.0063-0.2 mm. Die Säulen wurden nass befüllt.

### 6.1.3 Instrumentelle Analytik

Die Rohdaten der im Folgenden angegebenen Messungen (IR, GC/MS, MALDI-TOF-MS und NMR) sind auf der beigefügten DVD enthalten. Eine tabellarische Übersicht enthält die Dateien ‚Spektrenverzeichnis.xls‘

#### Kernresonanzspektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten vom Typ *DPX 400* und *DPX 600* der Fa. *Bruker* gemessen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in Einheiten der  $\delta$ -Skala angegeben [ppm]. Als interner Standard dienen bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nach Gottlieb und Nudelman: <sup>[166]</sup>

$\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{H}} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 77.16$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta_{\text{H}} = 7.16$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 128.06$  ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta_{\text{H}} = 5.30$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 53.52$  ppm;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta_{\text{H}} = 2.50$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 39.52$  ppm; Aceton- $\text{d}_6$ :  $\delta_{\text{H}} = 2.05$  ppm,  $\delta_{\text{C}} = 29.84$  ppm ( $\text{CD}_2\text{H}$ ).

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, br = breit,  $m_{\text{C}}$  = zentriertes Multiplett und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Wenn keine differenziertere Zuordnung möglich ist, werden aromatische Signalgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR durch Ar-H gekennzeichnet.

Sofern nicht anders angegeben, wurden die NMR-Spektren bei Raumtemperatur, 293 bis 298 K, aufgenommen.

#### Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde im analytischen Labor der TU Kaiserslautern an einem „Perkin Elmer Elemental Analyser 2400 CHN“ durchgeführt.

#### Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit KBr-Presslingen der Proben oder in Lösung an einem Spektroskop vom Typ *Jas.co FT/IR 6100* aufgenommen. Die Intensitäten

charakteristischer Banden sind durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: (s) stark, (m) mittelstark, (w) schwach und (br) breit.

### **Mößbauer Spektroskopie**

Die Mößbauer-Spektren wurden von Herrn Dr. H. Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Mößbauer-Gerät der Firma *Wissel GmbH* aufgenommen.

### **Gaschromatographie/Massenspektrometrie**

GC/MS Messungen wurden an einem Gerät der Firma *Varian* bestehend aus einem Gaschromatograph vom Typ *Varian 3900* kombiniert mit einem Massenspektrometer vom Typ *Varian GC/MS Saturn 2100T* durchgeführt.

Schwerflüchtige Verbindungen wurden an einem MALDI-TOF-Massenspektrometer der Firma *Bruker* vom Typ *Bruker ultraflex TOF/TOF* untersucht. Zur Messung wurden die Proben in einer Matrix aus 2-(4-Hydroxybenzolazo)benzoesäure suspendiert.

### **Röntgenstrukturanalyse**

Die Datensammlung für die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Y. Sun sowie von Herrn Dr. H. Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern an den Geräten *Stoe IPDS* und *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme *SIR97* (Giacovazzo et al., 1997) und *SHELXS-97* (Sheldrick, 1990) verwendet. Strukturverfeinerungen erfolgten mit dem Programm *SHELXL-97* (Sheldrick, 1997).

### **Schmelzpunktbestimmung**

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten wurde ein Gerät der Firma *Stuart* vom Typ *SMP3* verwendet. Die Messungen wurden in offenen Kapillaren durchgeführt und sind unkorrigiert.

### 6.1.4 Quantenchemische Rechnungen

#### 6.1.4.1 Verwendete Hardware und Software

Quantenchemische Rechnungen wurden auf dem AIX-Cluster der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt, der über 9 *IBM Power4*, 1.5 GHz-Rechenknoten mit jeweils 8 Prozessoren und 16 GB RAM verfügt. Es wurde das *ab initio* Softwarepaket *Gaussian 03, Revision E.01*<sup>167</sup> verwendet. Startgeometrien wurden in kartesischen Koordinaten angegeben.

#### 6.1.4.2 Durchführung der Rechnungen

Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetrirestriktionen unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und des Basissatzes 6-31+G(d) durchgeführt. Für die nachfolgenden Frequenzrechnungen (B3LYP/6-31+G(d)) wurden die optimierten Geometrien aus den Checkpointfiles (.chk) ausgelesen. Keine der untersuchten Verbindungen zeigte ausgewiesene virtuelle Schwingungsfrequenzen, es handelte sich somit in allen Fällen zumindest um lokale Energieminima. Die Frequenzrechnungen einiger Verbindungen konvergierten nicht ordnungsgemäß: *a,c,g,i-TbLi*, *a,g-DbfLi*, *a,i-DbfLi*, *Benzo[e]IndLi*, *Benz[f]IndLi*, *b,h-DbfLi*, *c,g-DbfLi*, *IndLi*, *CpLi*.

In allen Fällen lag der Betrag des „predicted change in Energy“ jedoch unter  $5.502314 \cdot 10^{-7}$  H (IndLi).

Zur Berechnung der NICS-Werte wurde die *GIAO* Methode in Verbindung mit dem Dichtefunktional B3LYP und dem Basissatz 6-31+G(d) verwendet

Ein- und Ausgabedateien sind auf der beigefügten DVD enthalte, die Bezeichnung der Dateien gestaltet sich wie folgt:

Strukturoptimierungen:

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_Struktur.gjf

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_Struktur.out

Frequenzrechnungen:

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_Frequenz.gjf

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_Frequenz.out

NMR-Rechnungen:

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_B3LYP\_NICS.gjf

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_B3LYP\_NICS.out

Berechnungen von NICS(0)<sub>zz</sub>-Werten:

Molekülstrukturen:

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_B3LYP\_NICS.mol

Vektorrechnungen, durchgeführt mit Mathematica 5: [xxxii]

<Verbindungsname oder Kürzel>\_631plusGd\_B3LYP\_NICS.nb

**Tabelle 18:** In Dateinamen verwendete Verbindungsnamen und Kürzel. Die entsprechenden Molekülstrukturen sind Abschnitt 2.2 zu entnehmen.

|                  |                            |              |               |
|------------------|----------------------------|--------------|---------------|
| acgi_Tbf_Li      | ag_DbfLi                   | ac_Dbf_Li    | ai_DbfLi      |
| acgi_Tbf_anion   | ag_Dbf_anion               | ac_Dbfanion  | ai_Dbf_anion  |
| Benz_e_Ind_Li    | Benz_f_Inden_Li            | bh_Dbf_Li    | cg_Dbf_Li     |
| Benz_e_Ind_anion | Benz_f_Inden_anion         | bh_Dbf_anion | cg_Dbf_anion  |
| Cp_Li            | Ind_Li                     | FluLi_eta5   |               |
| Cp_anion         | Ind_anion                  | Flu_anion    |               |
| Anthracene       | Benzene                    | Naphthalene  | Pentahelicene |
| Phenanthrene     | Triphenylen <sup>[a]</sup> |              |               |

<sup>[a]</sup> Im Fall von Triphenylen wurde die Frequenzrechnung direkt im Anschluss an die Strukturoptimierung durchgeführt. Beide Ergebnisse sind daher in einer Ausgabedatei mit der Bezeichnung Triphenylen\_Struktur\_Freq\_631plusGd.out enthalten.

Neben *Gaussian 03, Revision E.01* wurden bei der Auswertung der Rechnungen die folgenden Programme verwendet:

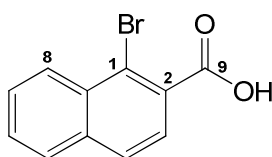
*Mathematica 5.0.0.0*, Wolfram Research, Inc. **1988-2003**.

*Diamond Version 3.1f*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1997-2008**.

[xxxii] Mathematica 5.0.0.0, Wolfram Research, Inc. **1988-2003**.

## 6.2 Organische Synthesen

### 6.2.1 Oxidation von 1-Brom-2-methylnaphthalin zu 1-Brom-2-naphthoesäure, (10)



Summenformel:  $C_{11}H_7BrO_2$      $M = 251.08 \text{ g/mol}$

Smp. = 187-189°C

Gegenüber <sup>[19]</sup> modifizierte Vorschrift.

Es darf **kein** Schliff fett verwendet werden da es bei der Oxidation als Inhibitor wirkt.

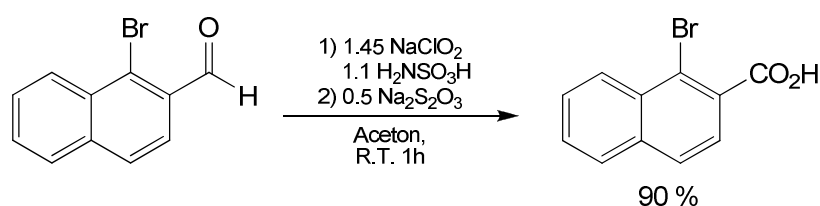
In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Innenthermometer werden 200.05 g (905 mmol) 2-Brom-1-methylnaphthalin in 800 ml Eisessig gelöst und 46.2 g (186 mmol, 0.2 Äq.) Cobaltacetattetrahydrat ( $Co(OAc)_2(H_2O)_4$ ) sowie 25 ml (20 g, 280 mmol, 0.3 Äq.) 2-Butanon, 18.6 g Natriumbromid (181 mmol, 0.3 Äq.) und ca. 0.5 g AIBN (Radikalstarter) zugegeben. Anschließend wird für 10 h auf 90-100°C (Innentemperatur) erhitzt und unter starkem Rühren ein konstanter Sauerstoffstrom durch die Reaktionsmischung geleitet. Muss die Reaktion unterbrochen und erneut angefahren werden, so ist erneut Radikalstarter zuzugeben. Die Farbe der Lösung schlägt mit der Zeit von Rot über Violett nach Braun um. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionsmischung auf Eis und erhält einen beigefarbenen, kristallinen Niederschlag, der über einer Glasfritte mit Wasser gewaschen wird. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Ethanol/Wasser (ca. 5:2) erhält man das Produkt als hellbraunen, kristallinen Feststoff.

Ausbeute:     ca. 85 %

$^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO):  $\delta$ [ppm] = 8.31 (d, 1 H, Ar-H), 8.05 (d, 2 H, Ar-H), 7.76 ( $m_c$ , 1 H, Ar-H), 7.79 ( $m_c$ , 2 H, Ar-H), 13.61 (br s, 1 H, -OH).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz, DMSO):  $\delta$ [ppm] = 168.79 (9-C), 134.89, 133.96, 131.80, 129.09, 128.97, 128.70, 127.85, 125.86, 120.28.

### 6.2.2 Darstellung von 1-Brom-2-naphthoesäure, (10), durch Oxidation von 1-Brom-2-naphthaldehyd, (9)



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub> M = 251.08 g/mol

Smp. = 186-189°C

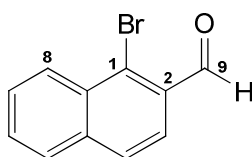
In einem 2-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 85.00 g (0.36 mol) 1-Brom-2-naphthaldehyd in 600 ml Aceton gelöst und über einen Tropftrichter langsam eine Lösung von 38.45 g (0.396 mol) Aminoschwefelsäure (H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H) in 100 ml Wasser zugegeben. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf dem Eisbad gekühlt und unter starkem Rühren (ggf. KPG-Rührer) eine Lösung von 47.21 g (0.522 mol) Natriumchlorit (NaClO<sub>2</sub>) in 150 ml Wasser langsam zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und noch eine weitere Stunde gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit wird zunächst zur Zerstörung des überschüssigen Peroxids unter Eisbadkühlung eine wässrige Lösung von 41.11 g (0.26 mol) Natriumthiosulfat zugetropft und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt und die ausfallende Carbonsäure auf einer Glasfilterfritte gesammelt und mit Wasser salzfrei gewaschen. Zur weiteren Reinigung kann aus Ethanol/Wasser (ca. 5:2) umkristallisiert werden.

Ausbeute: ca. 90 %

Zu den analytischen Daten dieser Verbindung siehe <sup>[19]</sup> und Abschnitt 6.2.1.



## 6.2.2.1 Charakterisierung von 1-Bromo-2-naphthaldehyd, (9)



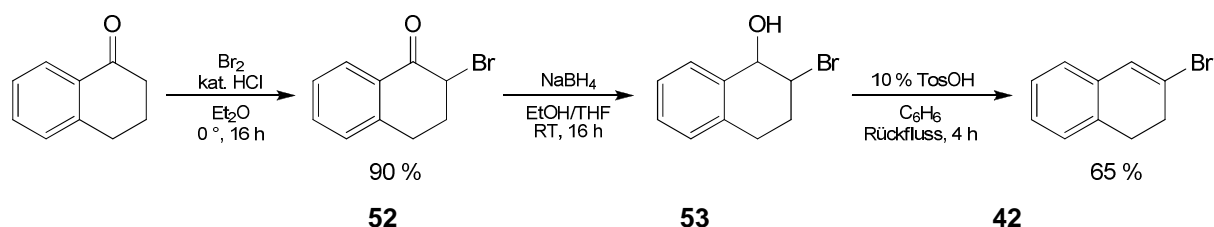
Summenformel:  $C_{11}H_7BrO$   $M = 235.08 \text{ g/mol}$  Smp. = 119-120°C (Lit.)<sup>[168]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 10.67$  (s, CHO), 8.47-8.55 (m, 1 H, Ar-H), 7.96 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.82-7.90 (m, 2 H, Ar-H), 7.65-7.72 ( $m_c$ , 2 H, Ar-H).

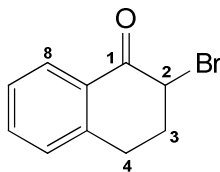
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 192.70$  (CHO), 137.25, 132.15, 131.42, 131.06, 129.66, 128.45, 128.26, 128.18, 128.10, 124.12.

MS  $m/z$  (%) = 237 ( $[\text{M}+2]^+$ , 12), 236 ( $[\text{M}+1]^+$ , 91), 235 ( $[\text{M}]^+$ , 100), ( $[\text{M}-1]^+$ , 60), 233 ( $[\text{M}-2]^+$ , 5), 208 (12), 207 ( $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ , 18), 206 (14), 205 ( $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ , 18), 204 (5), 154 ( $[\text{M}-\text{Br}]^+$ , 2), 128 (6), 127 (28), 126 ( $[\text{M}-\text{Br}-\text{CHO}]^+$ , 59), 104 (2), 101 (3), 99 (4), 98 (4), 87 (7), 86 (4), 77 (7), 76 (9), 75 (9), 74 (13), 63 (12), 62 (7), 61 (7), 51 (7), 50 (16), 49 (3).

## 6.2.3 Synthese von 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin, (42)



### 6.2.3.1 Synthese von 2-Brom-1-tetralon, (52)



Summenformel:  $C_{10}H_9BrO$      $M = 225.08 \text{ g/mol}$     Smp. =  $38.5\text{-}39.5^\circ\text{C}$   
(Lit:  $39\text{-}40^\circ\text{C}$  [70])

In einem 4-Liter-Dreihalskolben ausgerüstet mit einem großen Magnetrührstab, Innenthermometer und 250 ml Tropftrichter werden unter Lichtausschluss 100 ml ( $\delta = 1.096 \text{ g/ml}$ , 109.6 g, 750 mmol) 1-Tetralon in 3.2 l Diethylether (techn. Qualität) vorgelegt. Nach Abkühlen der Lösung auf dem Eisbad ( $0^\circ\text{C}$  Innentemperatur) werden 2 ml konz. HCl (37-%ige Lsg. in Wasser) zugegeben und eine Lösung von 38.53 ml ( $\delta = 3.111 \text{ g/ml}$ , 119.86 g, 750 mmol) Brom in 120 ml Chloroform unter fortwährender Kühlung und starkem Rühren über einen Zeitraum von 3-4 h tropfenweise zugegeben.

Es ist darauf zu achten, dass der Tropftrichter ebenfalls mit Alufolie abgedeckt ist. Außerdem sollte sich die Reaktionsmischung zwischen zwei Tropfen vollständig entfärben. Gegen Ende der Reaktion tritt an der Eintropfstelle ein farbloser Konzentrationsniederschlag auf, der sich nur langsam löst.

Nach beendeter Zugabe wird noch weitere 15 min. gerührt. Anschließend werden über den Rückflusskühler 500 ml Wasser zugegeben (Rauchentwicklung aufgrund von HBr in der Reaktionsmischung), die Phasen getrennt und die Etherphase mit 4x250 ml Wasser neutral gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über  $MgSO_4$  wird das Lösungsmittel zunächst am Rotationsverdampfer weitgehend abdestilliert und das zurückbleibende schwarzbraune Öl unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

Rohprodukt: 170.34 g (Reinheit ca. 90 %)

Das Rohprodukt wird als braunschwarzes Öl erhalten, das bei Lagerung bei  $4^\circ\text{C}$  über Nacht zu einem kristallinen Feststoff erstarrt. Es enthält laut GC/MS neben

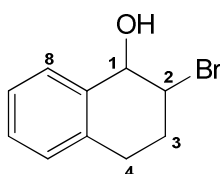
2-Brom-1-Tetralon jeweils ca. 5 % 1-Tetralon und 2,2-Dibrom-1-tetralon und wurde im nächsten Reaktionsschritt ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.09 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz} / 1.2 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.52 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz} / 1.2 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.35 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.28 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , Ar-H), 4.73 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$ , CHBr), 3.31 (ddd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5 \text{ Hz} / 5.4 \text{ Hz} / 6.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.92 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 16.8 \text{ Hz} / 4.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.50-2.56 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43-2.49 (m, 1 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 190.68 (C=O), 143.11 (Ar-C), 134.25 (Ar-CH), 130.03 (Ar-C), 128.88 (Ar-CH), 128.76 (Ar-CH), 127.22 (Ar-CH), 50.58 (CHBr), 32.02 ( $\text{CH}_2$ ), 26.22 ( $\text{CH}_2$ ).

MS  $m/z$  (%) = 226 ( $[\text{M}+2]^+$ , 10), 225 ( $[\text{M}+1]^+$ , 4), 224 ( $[\text{M}]^+$ , 11), 146 (14), 145 (24), 144 ( $[\text{M}+\text{HBr}]^+$ , 10), 131 (5), 119 (9), 118 ( $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}]^+$ , 100), 117 (20), 116 (15), 115 (47), 91 (16), 90 (56), 89 (33), 87 (6), 77 (4), 74 (6), 65 (6), 64 (4), 63 (20), 62 (9), 61 (4), 51 (8), 50 (15), 44 (6), 40 (7).

### 6.2.3.2 Reduktion von 2-Brom-1-tetralon, (52), zu 2-Brom-1-tetralol, (53)



Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}$      $M = 227.10 \text{ g/mol}$     Smp. = 62 - 64°C (lit. <sup>[67]</sup>)

In einem 4-Liter-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 167.23 g (743 mmol) 2-Brom-1-tetralon (Rohprodukt, s.o.) in einem Gemisch aus EtOH (1.5 l) und THF (1.5 l) vorgelegt. Zu der hellbraunen Lösung werden portionsweise 19.59 g (0.52 mol)  $\text{NaBH}_4$  zugegeben, wobei geringfügige Gasentwicklung und Erwärmung auftritt. Nun wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, während dessen Entfärbung der Lösung nach blass gelb eintritt. Anschließend werden ca. 2.5 l des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer abdestilliert, das ausgefallene Salz durch

## 6. Experimenteller Teil

---

Zugabe von 1 l destilliertem Wasser wieder in Lösung gebracht und unter starkem Rühren mit konzentrierter Salzsäure  $\text{pH} \approx 1$  eingestellt (Zugabe über Rückflusskühler!) und weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wird viermal mit je 500 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt.

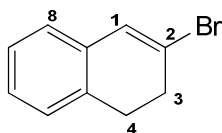
Als Rohprodukt wird ein hellbrauner, kristalliner Feststoff erhalten und ist hinreichend rein um im folgenden Schritt direkt eingesetzt zu werden.

Ausbeute: 146.48 g (642 mmol, 86 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 7.48 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz, Ar-H), 7.21-7.27 (m, 2 H, Ar-H), 7.12 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 4.4$  Hz, Ar-H), 4.80 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz / 3.1 Hz, CHOH), 4.71 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz / 3.0 Hz, CHBr), 3.11 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.4$  Hz / 6.6 Hz, 4- $\text{CH}_2$ ), 2.87 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.3$  Hz / 6.5 Hz, 4- $\text{CH}_2$ ), 2.46-2.58 (m, 1 H, 3- $\text{CH}_2$ ), 2.39 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, OH), 2.30 (quintd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz / 2.6 Hz, 3- $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 138.18 (Ar-C), 134.74 (Ar-C), 128.75 (Ar-CH), 128.67 (Ar-CH), 128.33 (Ar-C), 126.64 (Ar-C), 70.29 (1-C, CHOH), 55.59 (2-C, CHBr), 28.41 ( $\text{CH}_2$ ), 27.68 ( $\text{CH}_2$ ).

MS  $m/z$  (%) = 227 ( $[\text{M}+2]^+$ , 2), 225 ( $[\text{M}]^+$ , 2), 211 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 8), 209 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 9), 148 (8), 147 ( $[\text{M}-\text{HBr}]^+$ , 94), 146 (24), 145 (11), 131 (11), 130 (13), 129 ( $[\text{M}-\text{Br}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 100), 128 (23), 127 (11), 120 (23), 119 (65), 118 (21), 117 (15), 116 (6), 115 (22), 103 (4), 92 (6), 91 (38), 90 (16), 89 (16), 77 (8), 65 (12), 63 (16), 62 (6), 51 (12), 50 (13).

**6.2.3.3 Dehydratisierung von 2-Brom-1-tetralol, (53), zu 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin, (42)**

Summenformel:  $C_{10}H_9Br$      $M = 209.08 \text{ g/mol}$      $Sdp. = 92 - 97^\circ\text{C}$  (2-3 mbar)

In einem 2 l-Rundkolben werden 146.48 g (643 mmol) 2-Brom-1-tetralol in 750 ml Benzol gelöst und 14.00 g (74 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat zugegeben. Der Kolben wird mit einem Wasserabscheider versehen und unter starkem Rückfluss für 4.5 h (bzw. bis kein Wasser mehr abgeschieden wird) erhitzt.

Nach dem Abkühlen werden 200 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase erneut mit 300 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 200 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Als Rohprodukt erhält man 130.31 g eines schwarzbraunen Öls, welches durch Vakuumdestillation aufgereinigt wird.

Die erste Fraktion ( $55\text{-}62^\circ\text{C}$ , 1-2 mbar) enthält 3,4-Dihydronaphthalin, das Produkt wird bei  $92\text{-}97^\circ\text{C}$  (2-3 mbar) als blass zitronengelbes Öl erhalten. 2-Brom-3,4-dihydronaphthalin muss über Molsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) bei  $4^\circ\text{C}$ , unter Licht- und Sauerstoffabschluss gelagert werden.

Ausbeute: 87.01 g (416 mmol, 65 %)

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.19$  ( $m_c$ , 2 H, Ar-H), 7.11-7.15 (m, 1 H, Ar-H), 6.99-7.03 (m, 1 H, Ar-H), 6.84 (s, 1 H, 1-H), 2.98 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$ , 4-H), 2.81 (td, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz} / 1.3 \text{ Hz}$ , 3-H).

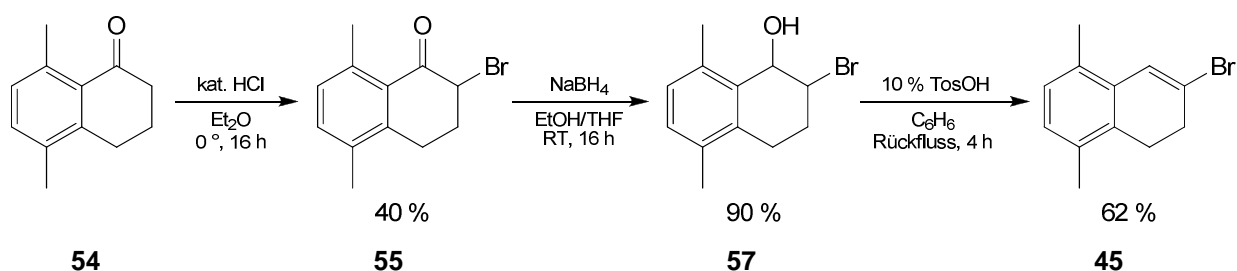
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 134.00$  (Ar-C), 133.02 (Ar-C), 129.51 (Ar-C), 127.59 (Ar-CH), 127.51 (Ar-C), 126.82 (Ar-CH), 125.70 (Vinyl-CH), 124.22 (Vinyl-CBr), 33.86 ( $\text{CH}_2$ ), 29.31 ( $\text{CH}_2$ ).

Elementaranalyse:  $C_{10}H_9Br$ 

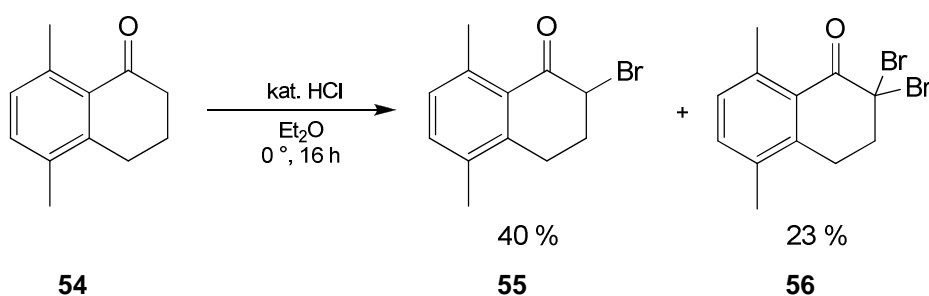
|          |         |                                  |
|----------|---------|----------------------------------|
| theor. : | C 57.44 | H 4.34                           |
| theor. : | C 59.49 | H 4.54 (+10 % Dihydronaphthalin) |
| gef. :   | C 59.25 | H 4.64                           |

MS  $m/z$  (%) = 211 ( $[M+3]^+$ , 10), 210 ( $[M+2]^+$ , 100), 209 ( $[M+1]^+$ , 12), 208 ( $[M]^+$ , 96), 130 (9), 129 ( $[M-Br]^+$ , 97), 128 ( $[M-HBr]^+$ , 42), 127 (18), 126 (5), 102 (7), 77 (4), 75 (4), 64 (4), 63 (9), 62 (3), 51 (9), 50 (8).

### 6.2.4 Synthese von 2-Brom-3,4-dihydro-5,8-dimethylnaphthalin, (45)



#### 6.2.4.1 Synthese von 1-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon, (55)



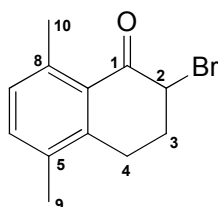
In 40 ml Diethylether (techn. Qualität) wird zunächst 1.74 g 5,8-Dimethyl-1-tetralon (10 mmol) gelöst, auf dem Eisbad auf  $0^\circ C$  gekühlt und mit ca. 0.5 ml rauchender Salzsäure (37 %) angesäuert. Nun wird unter Lichtausschluss eine Lösung von 0.52 ml Brom (10 mmol) in 5 ml Chloroform unter fortwährender Eiskühlung innerhalb von 3-4 h zugetropft. Wie bei der Synthese von 2-Brom-1-tetralon ist auch hier darauf zu achten, dass der Tropftrichter ebenfalls mit Alufolie abgedeckt ist. Außerdem

sollte sich die Reaktionsmischung zwischen der Zugabe zweier Tropfen vollständig entfärben. Gegen Ende der Reaktion tritt an der Eintropfstelle ein farbloser Konzentrationsniederschlag auf, der sich nur langsam löst. Nach vollständiger Zugabe des Broms wird unter langsamem Auftauen weiter über Nacht gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Wasser versetzt und mit Ether (30 ml) verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser (50 ml) neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Als Rohprodukt bleibt ein Gemisch aus 2-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon und 2,2-Dibrom-5,8-dimethyl-1-tetralon als hochviskoses, gelbbraunes Öl zurück, das durch Säulenchromatographie aufgereinigt wird ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/EtOAc, 98:2, v:v). Nach Einengen der Produktfraktionen werden 2-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon und 2,2-Dibrom-5,8-dimethyl-1-tetralon als blass gelbe, kristalline Feststoffe erhalten.

Ausbeute: 1.02 g (4.03 mmol, 40%) 2-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon  
0.77 g (2.32 mmol, 23%) 2,2-Dibrom-5,8-dimethyl-1-tetralon

a) Charakterisierung von 2-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon, (**55**)



Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}$      $M = 253.14 \text{ g/mol}$      $\text{Smp: } 59\text{-}60^\circ\text{C}$

$R_f = 0.36$  ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether / EtOAc, 98:2, v/v)

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 2.29$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44-2.56 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.61 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.88 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.6 \text{ Hz} / 4.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.08 (ddd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 17.5 \text{ Hz} / 9.4 \text{ Hz} / 5.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 4.69 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.3 \text{ Hz} / 3.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{Br})$ ), 7.05 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.25 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , Ar-H).

## 6. Experimenteller Teil

---

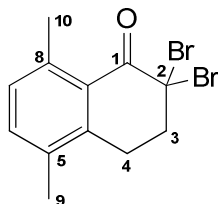
$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 192.63$  (C=O), 141.89, 140.31, 134.50, 133.90, 130.21, 128.51, 52.50 (2-C, CH-Br), 30.80 ( $\text{CH}_3$ ), 24.39 ( $\text{CH}_3$ ), 23.26 ( $\text{CH}_2$ ), 19.64 ( $\text{CH}_2$ ).

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2952$  (w), 2923 (w), 1673 (s), 1573 (m), 1470 (m), 828 (m).

MS  $m/z$  (%) = 254 ( $[\text{M}]^+$ , 13), 252 (13), 173 (100), 145 (41), 128 (13), 118 (13), 117 (27), 115 (18).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}$   
theor. : C 56.94 H 5.18  
gef. : C 56.70 H 5.02

b) Charakterisierung von 2,2-Dibrom-5,8-dimethyl-1-tetralon, (**56**)



Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$  M= 332.04 g/mol

Smp: 65.5-67°C

$R_f = 0.26$  ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether / EtOAc, 98:2, v/v)

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 2.30$  (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.66 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.98 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.08 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.13 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1 H, Ar-H), 7.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1 H, Ar-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 185.62$ , 141.05, 134.90, 133.84, 130.81, 126.27, 69.18 (2-C, C-Br), 44.69 ( $\text{CH}_3$ ), 27.40 ( $\text{CH}_3$ ), 23.57 ( $\text{CH}_2$ ), 19.52 ( $\text{CH}_2$ ),

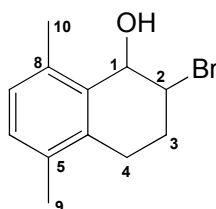
IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2973$  (w), 2951 (m), 2923 (m), 1686 (s), 1573 (s), 1469 (s), 818 (s).



MS  $m/z$  (%) = 332 ( $M^+$ , 4), 254 (23), 253 (100), 252 (32), 251 (99), 173 (71), 146 (53), 145 (35), 144 (46), 117 (46), 77 (12).

Elementaranalyse:  $C_{12}H_{12}Br_2O$   
theor. : C 43.41 H 3.64  
gef. : C 43.70 H 3.73

### 6.2.4.2 Synthese von 2-Brom-5,8-dimethyl-1-tetralol, (57)



Summenformel:  $C_{12}H_{15}BrO$  M= 255.16 g/mol Smp: 73-74.5°C

53 mg Natriumborhydrid (1.4 mmol) werden zu einer Lösung von  $\alpha$ -Brom-5,8-dimethyl-1-tetralon 504 mg (2 mmol) **55** in einem Gemisch aus 5 ml Ethanol und 5 ml THF zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer soweit eingengt bis ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird durch Zugabe von 5 ml Wasser wieder in Lösung gebracht und die Reaktionsmischung mit 5 ml 15%iger Salzsäure angesäuert. Nun wird zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt.

Das Produkt wird als blass gelbes, viskoses Öl erhalten, das innerhalb einiger Tage vollständig kristallisiert und hinreichend rein ist, um im folgenden Schritt direkt eingesetzt zu werden.

Ausbeute: 486 mg, Reinheit laut  $^1H$ -NMR ca. 90%

$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 2.17 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.20- 2.37 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 2.41 (s, 3 H,  $CH_3$ ), 2.58- 2.79 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.81-2.87 (m, 1 H,  $CH_2$ ), 4.48 (td, 1 H,

## 6. Experimenteller Teil

---

$^3J_{\text{HH}} = 12.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.2 \text{ Hz}$ , CH(Br)), 4.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H, CH(OH)), 7.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar-H), 7.03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar-H).

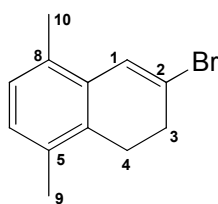
$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 135.81, 134.03, 133.39, 133.31, 129.85, 128.23, 67.53 \text{ (C-OH)}, 57.44 \text{ (C-Br)}, 28.66 \text{ (CH}_3\text{)}, 27.14 \text{ (CH}_3\text{)}, 19.37 \text{ (CH}_2\text{)}, 18.43 \text{ (CH}_2\text{)}$ .

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3330 \text{ (s)}, 2918 \text{ (m)}, 1476 \text{ (s)}, 1460 \text{ (s)}, 811 \text{ (s)}$ .

MS  $m/z$  (%) = 255 ( $\text{M}^+$ , 0.2), 238 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ , 1.3), 174 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 13), 158 (15), 157 (100), 147 (20), 146 (27), 145 (59), 142 (14), 128 (15), 115 (18), 91 (11), 77 (9).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}$   
theor. : C 56.49 H 5.93  
gef. : C 57.82 H 6.13

### 6.2.4.3 Synthese von 2-Brom-3,4-dihydro-5,8-dimethylnaphthalin, (45)



Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Br}$  M= 255.16 g/mol Sdp. = 100-101°C (0.2 mbar)

In einem Rundkolben werden 11.68 g (45.8 mmol)  $\alpha$ -Brom-5,8-dimethyltetralol in 300 ml Toluol gelöst und 870 mg (4.6 mmol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat zugegeben. Die Apparatur wird mit einem Wasserabscheider versehen und 2 h (bzw. bis zum Ende der Wasserabscheidung) unter starkem Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser und mit je 50 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das erhaltene schwarzbraune Öl wird mittels Vakuumdestillation aufgereinigt.

## 6. Experimenteller Teil

---

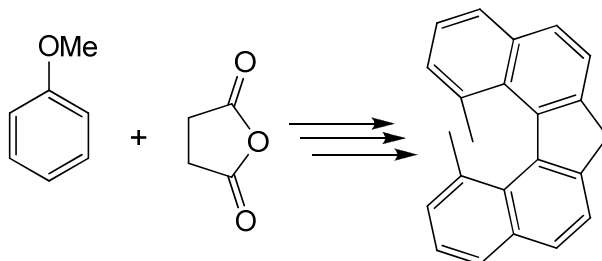
Das Produkt wird als blass zitronengelbes Öl erhalten. Es kann bei 4°C, unter Licht und Sauerstoffausschluss über Monate gelagert werden.

Ausbeute: 7.25 g (28.4 mmol, 62 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 7.00 (s, 1 H, vinyl-CH), 6.93, (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, Ar-H), 6.90 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, Ar-H), 2.87 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.74 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

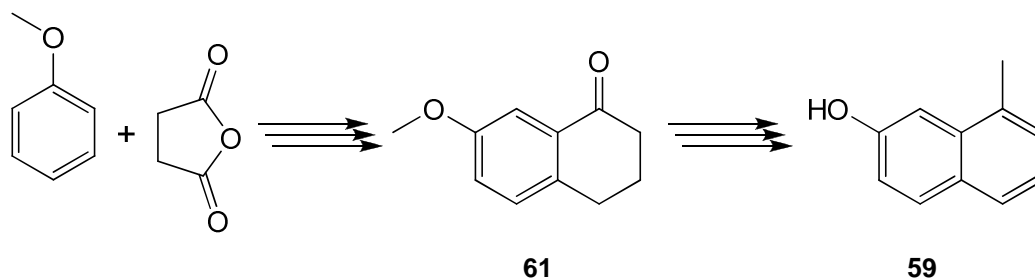
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 132.69 (Ar-C), 132.24 (Ar-C), 131.51 (Ar-C), 130.71 (Ar-C), 129.32 (Ar-CH), 128.20 (Ar-CH), 126.89 (Ar-CH), 123.97 (vinyl-CBr), 33.45 ( $\text{CH}_2$ ), 26.14 ( $\text{CH}_2$ ), 19.37 ( $\text{CH}_3$ ), 19.02 ( $\text{CH}_3$ ).

### 6.2.5 Beiträge zur Synthese von 8,8'-Dimethyl-9H-dibenzo[*c,g*]fluoren (8,8'-Me<sub>2</sub>-DbfH)

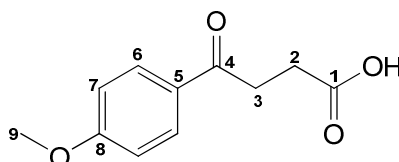


Sofern nicht anders angegeben wurden die im Folgenden beschriebenen Verbindungen nach Literaturvorschriften synthetisiert. Von bekannten Verbindungen sind daher nur die analytischen Daten angegeben.

## 6.2.5.1 Synthese von 8-Methyl-2-naphthol, (59)



a) Charakterisierung von  $\gamma$ -(*p*-Methoxyphenyl)-3-oxobuttersäure, (59) <sup>[76, 77]</sup>



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> M = 208.21 g/mol

Smp. = 143-145°C  
(Lit. 148-150°C) <sup>[78]</sup>

R<sub>f</sub> = 0.59 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 4:1, v/v)

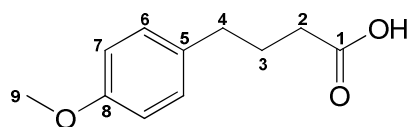
R<sub>f</sub> = 0.78 (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton, 1:1, v/v)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$ [ppm] = 7.99 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 6.96 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 3.90 (s, 3 H, -OCH<sub>3</sub>, 9-H), 3.30 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2-H), 2.82 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 295 K):  $\delta$ [ppm] = 195.58 (C=O), 167.82 (CO<sub>2</sub>H), 163.95 (8-C), 129.52, 128.85, 113.05, 54.63 (-OCH<sub>3</sub>, 9-C), 32.05 (CH<sub>2</sub>), 27.28 (CH<sub>2</sub>).

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3445 (m, br), 2919 (m), 1698 (s), 1669 (m), 1601 (s), 1575 (m), 1515 (w), 1426 (m), 1362 (w), 1318 (w), 1269 (s), 1247 (s), 1221 (m), 1191 (m), 1173 (m), 1114 (w), 1065 (w), 1028 (w), 993 (w), 969 (w), 943 (w), 834 (m), 614 (w), 553 (w), 521 (w).

b) Charakterisierung von  $\gamma$ -(*p*-Methoxyphenyl)-buttersäure, (**60**) [77]



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>    M = 194.23 g/mol

Smp. = 58-60°C

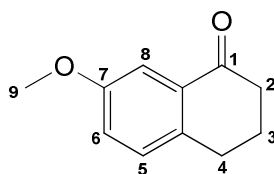
(Lit. 63-64°C) [75]

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 7.10 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, Ar-H), 6.83 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.6 Hz, Ar-H), 3.79 (s, 3 H, -OCH<sub>3</sub>, 9-H), 2.62 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 4-H), 2.36 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 2-H), 1.94 (quint, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 179.48 (CO<sub>2</sub>H), 158.11 (8-C), 133.29, 129.30, 113.98, 55.23 (9-C, -OCH<sub>3</sub>), 34.10 (CH<sub>2</sub>), 33.04 (CH<sub>2</sub>), 26.39 (CH<sub>2</sub>)

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3428 (m, br), 2933 (m), 1696 (s), 1612 (m), 1513 (s), 1444 (m), 1412 (m), 1300 (m), 1247 (s), 1194 (w), 1180 (m), 1112 (w), 1031 (m), 930 (w), 831 (m), 814 (m), 701 (w), 676 (w), 557 (w), 521 (w).

c) Charakterisierung von 7-Methoxy-1-tetralon, (**61**) [77, 78]



Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>    M = 176.22 g/mol

Smp. = 58-62°C

(Lit. 59-63) [76]

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 7.53 (d, 1 H, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.6 Hz, 8-H), 7.18 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 5-H), 7.07 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.9 Hz, 6-H), 3.85 (s, 3 H, -OCH<sub>3</sub>, 9-H), 2.92 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4-H), 2.66 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, 2-H), 2.14 (quint, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 3-H).

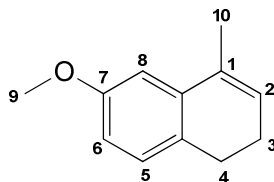
## 6. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 197.93 (1-C, C=O), 158.48 (7-C), 137.01, 133.52, 129.60, 109.42, 55.45 ( $\text{OCH}_3$ , 9-C), 38.95 ( $\text{CH}_2$ ), 28.89 ( $\text{CH}_2$ ), 23.49 ( $\text{CH}_2$ ).

IR (KBr):  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3420 (m, br), 2947 (m), 1753 (w), 1725 (s), 1678 (s), 1608 (m), 1567 (s), 1497 (s), 1427 (m), 1355 (m), 1341 (w), 1325 (m), 1281 (s), 1236 (s), 1187 (m), 1108 (w), 1060 (w), 1034 (s), 1025 (m), 908 (m), 899 (m), 878 (w), 852 (w), 819 (s), 744 (w), 712 (w), 698 (m).

MS  $m/z$  (%) = 177 ( $[\text{M}+1]^+$ , 17), 176 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 175 ( $[\text{M}-1]^+$ , 9), 161 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 15), 158 (17), 148 (34), 147 (23), 135 (7), 134 (32), 133 (6), 121 (12), 120 (97), 119 (8), 117 (5), 115 (7), 105 (7), 103 (8), 91 (35), 90 (5), 89 (10), 78 (6), 77 (21), 63 (11), 62 (6), 51 (18), 50 (11).

a) Charakterisierung von 7-Methoxy-1-Methyl-3,4-Dihydronaphthalin, (**62**) <sup>[79]</sup>



Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$

Sdp. = 158-160°C (15 Torr (Lit.) <sup>[75]</sup>

$M = 174.24 \text{ g/mol}$

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 7.05 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 5-H), 6.82 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5 \text{ Hz}$ , 8-H), 6.74 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 2.7 \text{ Hz}$ , 6-H), 5.88 (m<sub>c</sub>, 1 H, 2 -H), 3.82 (s, 3 H,  $-\text{OCH}_3$ , 9-H), 2.71 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$ , 4-H), 2.19-2.28 (m<sub>c</sub>, 2 H, 3-H), 2.05 (d, 3 H,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$ , 10-H).

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 158.48 (7-C), 136.96, 132.13, 125.51, 127.89, 126.07, 110.99, 109.71, 55.32 ( $-\text{OCH}_3$ , 9-C), 27.44 ( $\text{CH}_2$ ), 23.56 ( $\text{CH}_2$ ), 19.16 ( $\text{CH}_3$ ).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3028 (w), 3021 (s), 3010 (m), 2939 (s), 2888 (m), 2835 (m), 1604 (s), 1571 (m), 1490 (s), 1465 (w), 1301 (w), 1277 1254 (s), 1226 (s), 1221 (w),

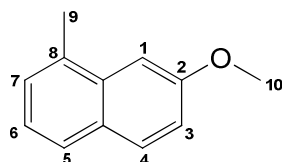
## 6. Experimenteller Teil

---

1205 (w), 1173 (m), 1061 (w), 1046 (s), 835 (m), 817 (m), 806 (w), 773 (m, br) 746 (m), 735 (m), 720 (s), 712 (m), 687 (m), 677 (m), 652 (w) 588 (w), 579 (w), 560 (w), 504 (m), 484 (m), 467 (m), 417 (w), 406 (m).

MS  $m/z$  (%) = 175 ( $[M+1]^+$ , 11), 174 ( $[M]^+$ , 100), 173 (9), 160 (9), 159 ( $[M-CH_3]^+$ , 46), 158 (14), 145 (4), 144 (15), 143 (7), 131 (4), 129 (5), 128 (9), 127 (5), 116 (4), 115 (11), 114 (4), 50 (4).

- b) Oxidation von 7-Methoxy-1-Methyl-3,4-dihydronaphthalin, (**62**), zu 8-Methyl-2-methoxynaphthalin, (**63**)<sup>[80]</sup>



Summenformel:  $C_{12}H_{12}O$

$M = 172.22$  g/mol

Sdp. = 110-125°C bei 0.2-0.5 mbar

Lit. = 159-161°C bei 20 mbar<sup>[75]</sup>

In einem ausgeheizten 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 10.73 g (62 mmol) 7-Methoxy-1-Methyl-3,4-dihydronaphthalin in 350 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 15.56 g (68.5 mmol) Dicyanodichlorparachinon (DDQ) zugegeben. Die Farbe der blassgelben Lösung schlägt sofort nach Schwarz, die des gelborangefarbenen DDQ nach Grau um. Die entstehende Suspension wird auf dem Wasserbad für 1 h auf 40-50°C erwärmt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Überschüssiges DDQ und entstandenes Dicyanodichlorparahydrochinon (DDHQ) bilden einen grauen Niederschlag, der in der Kälte abfiltriert und mit zweimal mit je 30 ml kaltem Toluol ausgelaugt wird.

Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das schwarze Rohprodukt mittels Kugelrohrdestillation aufgereinigt. **63** wird als blassgelbes Öl erhalten, das bei Abkühlen kristallisiert.

Ausbeute: 7.47 g (43.3 mmol, 70 %)

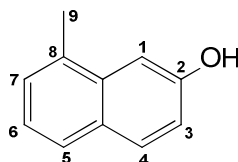
## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.84$  (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 5-H), 7.74 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2-H/4-H), 7.39 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz, 2-H/4-H), 7.35 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 3-H), 7.32 (d, 1 H,  $^4J_{\text{HH}} = 2.6$  Hz, 8-H), 7.27 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$  Hz, 6-H), 4.01 (s, 3 H,  $-\text{OCH}_3$ , 9-H), 2.74 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ , 10-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 157.66$  (7-C), 133.75 (Ar-C), 132.93 (Ar-C), 130.15 (Ar-C-H), 129.03 (Ar-C), 127.17 (Ar-C-H), 126.18 (Ar-C-H), 123.34 (Ar-C-H), 117.98 (Ar-C-H), 102.80 (Ar-C-H), 55.31 ( $-\text{OCH}_3$ , 9-C), 19.64 (10-C).

MS  $m/z$  (%) = 173 ( $[\text{M}+1]^+$ , 12), 172 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 157 ( $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 3), 141 (3), 130 (5), 129 (18), 128 (16), 127 (8), 126 (4).

c) Synthese von 8-Methyl-2-naphthol, (**59**), aus 8-Methyl-2-methoxynaphthalin, (**63**)<sup>[82]</sup>



Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$

$M = 158.20$  g/mol

Smp. = 64-65.5°C  
(Lit. 70-71°C)<sup>[75]</sup>

In einem ausgeheizten Rundkolben werden unter Stickstoffatmosphäre 6.57 g (38 mmol) 7-Methoxy-1-methylnaphthalin in 60 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst, auf  $-20^\circ\text{C}$  (Eis/EtOH/NaCl) gekühlt und 15,40 g (41.8 mmol) Tetrabutylammoniumiodid zugegeben. Anschließend werden tropfenweise 60.8 ml Bortrichlorid (60.8 mmol, 1 M in Hexan) zugegeben und es wird eine weitere halbe Stunde bei  $-20^\circ\text{C}$  und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden unter Eiskühlung 40 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase nochmals mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit je 25 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und



## 6. Experimenteller Teil

---

das Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ethylacetat, 3:1 v/v), um mitgeschlepptes NBu<sub>4</sub>I abzutrennen.

Als Produkt erhält man 5.41 g eines kristallinen, farblosen Feststoffes.

Ausbeute: 5.41 g (34.2 mmol, 90 %)

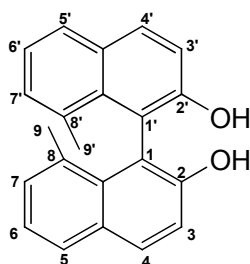
R<sub>f</sub> = 0.60 (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ethylacetat, 3:1, v/v)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 7.77 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 4-H), 7.66 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, Ar-H), 7.33-7.22 (m, 3 H, 1-H, 2 Ar-H), 7.12 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 3-H), 5.24 (s, 1 H, -OH), 2.61 (s, 3 H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 153.40 (2-C), 133.95, 132.80, 130.62, 129.05, 127.26, 126.27, 117.32, 106.60, 19.53 (9-CH<sub>3</sub>).

MS *m/z* (%) = 159 ([M+1]<sup>+</sup>, 10), 158 ([M]<sup>+</sup>, 100), 157 ([M-1]<sup>+</sup>, 94), 156 (8), 130 (4), 129 (10), 128 (18), 127 (11), 126 (7), 63 (5), 62 (4), 51 (7), 50 (7), 44 (5), 40 (4).

### 6.2.5.2 Oxidative Kupplung von 8-Methyl-2-naphthol zu 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol, (49)



Summenformel: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

M = 314.38 g/mol

Smp. ≈ 236°C (Lit.: 235°C) [73]

ab 231-232°C Schwarzfärbung

In 130 ml destilliertem Wasser werden 7.19 g (26.5 mmol) FeCl<sub>3</sub> • 6 H<sub>2</sub>O gelöst und 1.91 g (12.1 mmol) fein gepulvertes 8-Methyl-2-naphthol zugegeben. Die gelbe Suspension wird unter starkem Rühren für 3 h auf 50°C erwärmt und weiter über

Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert und der Rückstand mit 20 ml 12%iger Salzsäure und 50 ml destilliertem Wasser gewaschen. Der zurückbleibende braune Feststoff wird in Aceton aufgenommen, ggf. erneut filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zu dem erhaltenen grauschwarzen Rohprodukt (1.85 g) werden 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben, die entstehende Suspension einige Minuten unter Eiskühlung gerührt und anschließend die Lösung abdekantiert. 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol bleibt als beigegrauer, mikrokristalliner Feststoff zurück und wird unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.35 g (4.28 mmol, 71 %)

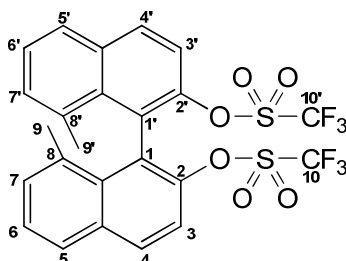
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 7.94 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.74 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, Ar-H), 7.30 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.22-7.28 (m, 2 H, Ar-H), 7.19 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, Ar-H), 5.05 (br s, 2 H, -OH), 1.85 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 153.34 (2,2'-C), 134.08, 133.04, 132.93 (CH), 131.10 (CH), 130.58, 128.19 (CH), 123.93, 116.84 (CH), 113.82 (8,8'-C), 22.65 (CH<sub>3</sub>).

Elementaranalyse: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>  
theor. : C 84.05 H 5.77  
gef. : C 84.17 H 5.66

IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3466 (vs, OH), 3417 (vs, OH), 3063 (w), 2962 (m), 2929 (m), 2864 (w) 2747(w), 1922 (w), 1864 (w), 1799 (w), 1733 (w), 1664 (w), 1611 (s), 1598 (m), 1577 (s), 1515 (s), 1464 (w), 1448 (s), 1432 (s), 1355 (m), 1347 (m), 1338 (m), 1308 (m), 1260 (w), 1251 (m), 1227 (m), 1214 (m), 1189 (s), 1171 (s), 1152 (s), 1138 (s), 1097 (m), 1070 (w), 1036 (w), 996 (w), 964 (w), 937 (m), 904 (w), 878 (w), 830 (s), 795 (m), 763 (s), 739 (w), 710 (w), 681 (m), 598 (m), 539 (w), 491 (m), 405 (w).

### 6.2.5.3 Synthese von 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester, (50)



Summenformel:  $C_{24}H_{16}F_6O_6S_2$        $M = 578.50 \text{ g/mol}$        $\text{Smp.} = 114\text{-}115^\circ\text{C}$

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 733 mg (2.33 mmol) 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol in 60 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und 566  $\mu\text{l}$  (6.99 mmol, 533 mg,  $\delta = 0.978 \text{ g/ml}$ ) wasserfreies Pyridin zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf dem Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 902  $\mu\text{l}$  (5.36 mmol, 1.51 g,  $\delta = 1.677 \text{ g/ml}$ ) Trifluormethansulfonsäureanhydrid zugegeben. Die Suspension wird 6 h bei  $0^\circ\text{C}$  und unter langsamem Auftauen weiter über Nacht gerührt. Im Gegensatz zu 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol, sind das Produkt und das entstehende Pyridiniumtriflat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sehr gut löslich. Daher verschwindet mit fortschreitender Reaktion das suspendierte Binaphthol und eine klare, graue Lösung entsteht. Die Reaktionsmischung wird schließlich mit 30 ml dest. Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt, mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und destilliertem Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei  $T_{\text{Wasserbad}} < 25^\circ\text{C}$  abdestilliert, wobei 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäureester als beigefarbener Feststoff zurückbleibt. Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Verdunsten einer Lösung des Triflats in Chloroform erhalten.

Das Produkt kann bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre über Monate, ohne Anzeichen von Zersetzung aufbewahrt werden.

Ausbeute:            1.31 g (2.27 mmol, 97 %)

## 6. Experimenteller Teil

---

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 8.01$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz, 3,4/3',4'-H), 7.86 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 5,5'/7,7'-H), 7.53 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz, 3,4/3',4'-H), 7.48 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 6,6'-H), 7.33 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 5,5'/7,7'-H), 1.88 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 146.10$  (2,2'-C), 135.98, 133.53, 133.24, 132.90(CH), 132.03 (CH), 128.15 (CH), 127.12 (CH), 126.12, 118.21 (CH), 118.11 (q,  $\text{CF}_3$ ,  $^1J_{\text{CF}} = 319.9$  Hz), 23.32 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{19}\text{F-NMR}$  (565 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = -74.97$ .

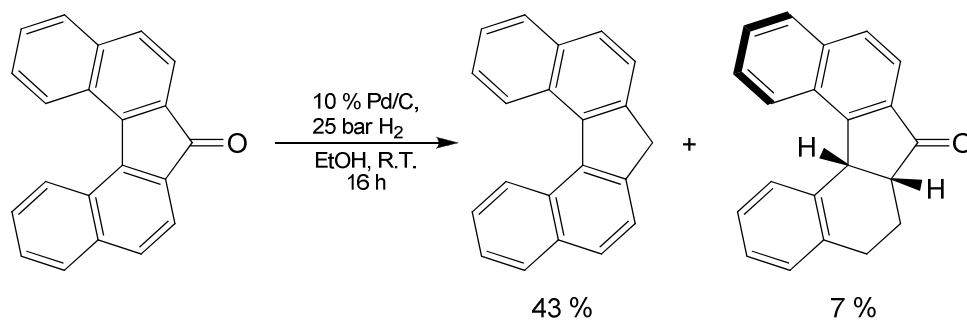
Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$   
theor. : C 49.83 H 2.79  
gef. : C 49.38 H 2.80

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3467$  (br, m), 3062 (w), 2979 (w), 2938 (w), 2939 (w), 1586 (m), 1509 (m), 1446 (m), 1419 (s), 1349 (w), 1332 (w), 1317 (w), 1248 (s,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{S=O}$ ), 1216 (vs,  $\text{S=O}$ ), 1173 (s,  $\text{S=O}$ ), 1139 (s,  $\text{S=O}$ ), 1122 (w), 1087 (m), 1067 (w), 1032 (m), 992 (w), 929 (vs), 880 (m), 827 (vs), 793 (m), 768 (m), 728 (m), 711 (m), 683 (m), 668 (m), 627 (s), 580 (s), 573 (m), 551 (w), 523 (w), 498 (m), 481 (m).

MS  $m/z$  (%) = 580 ( $[\text{M}+2]^+$ , 15), 579 ( $[\text{M}+1]^+$ , 26), 578 ( $[\text{M}]^+$ , 15), 446 (8), 445 ( $[\text{M-Tf}]^+$ , 15), 417 (10), 313 (7), 312 ( $[\text{M}-2\text{Tf}]^+$ , 19), 298 (5), 297 (26), 296 ( $[\text{M-Tf}_2\text{O}]^+$ , 58), 285 (5), 284 (9), 283 (12), 282 (14), 281 (13), 280 (10), 270 (5), 269 (5), 268 (5), 141 (6), 69 (49), 44 (9), 40 (42).

## 6.2.6 Dibenzo[*c,g*]fluorensynthesen

### 6.2.6.1 Reduktion von Dibenzo[*c,g*]fluorenon (Dbf=O, 5) mit Diwasserstoff

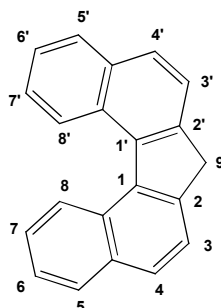


Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>      M = 266.34 g/mol      Smp. = 152.0-152.5°C

In einem Schlenkrohr mit Kernschliff NS 14.5 werden 2.37 g (8.45 mmol) Dbf=O in 35 ml EtOH (techn.) und 35 ml THF suspendiert und 240 mg Pd/C zugegeben. Das Schlenkrohr wird mit einem 250 ml Rundkolben und einer Gabelklemme mit Arretierschraube verschlossen und mehrfach evakuiert und mit Wasserstoff (1 bar) geflutet. Nun wird die Suspension für einige Minuten mit der Heizpistole angewärmt um das Keton in Lösung zu bringen. Anschließend wird der Wasserstoffdruck auf ca. 2-3 bar erhöht und 3 d bei Raumtemperatur gerührt, wobei gelegentlich der Wasserstoffdruck ausgeglichen werden muss. Nach Ende der Reaktionszeit wird eine blass gelbe Lösung erhalten die filtriert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeeengt wird. Zu dem beigefarbenen Rückstand werden erneut 5 ml EtOH zugegeben, die Suspension wird einige Minuten gerührt und anschließend filtriert. DbfH bleibt als beige- bis blassrosafarbener mikrokristalliner Feststoff zurück.

Ausbeute:            2.04 g (7.37 mmol, 87 %)

## 6.2.6.2 Charakterisierung von DbfH, 6



$R_f = 0.50$  (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Hexan, 1:4, v/v)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.77 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 8,8'-H), 8.00 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.72 Hz, 5,5'-H), 7.89 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.14 Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.76 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.15 Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.58 (m, 4 H, 6,6',7,7'-H), 4.14 (s, 2 H, 9-H).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 143.03, 138.47, 134.00, 128.96, 128.90, 127.69, 126.81, 125.00, 124.88, 122.99, 39.00 (9-CH).

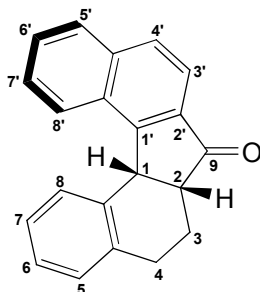
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.88 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, Ar-H), 7.83 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, Ar-H), 7.69 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, Ar-H), 7.40 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, Ar-H), 7.31-7.38 (m, 4 H, Ar-H), 3.61 (s, 2 H, 9-H).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 143.32, 138.82, 134.53, 129.50, 128.15, 128.35, 127.97, 127.06, 125.16, 125.10, 123.10, 38.85 (9-C).

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3046 (m), 2891 (w), 2739 (w), 1900 (w), 1616 (w), 1584 (w), 1552 (w), 1513 (m), 1459 (w), 1382 (w), 1360 (m), 1239 (m), 1207 (w), 1166 (w), 1124 (m), 1034 (m), 988 (w), 946 (w), 925 (w), 908 (m), 854 (m), 808 (w), 793 (s), 760 (s), 740 (s), 666 (m), 614 (s), 606 (w), 549 (m), 525 (s), 504 (s), 481 (s), 425 (m), 403 (m).

MS  $m/z$  (%) = 268 (3), 267 (20), 266 (M<sup>+</sup>, 100), 265 (17), 264 (18), 240 (4), 133 (12), 132 (22), 131 (9), 44 (9).

### 6.2.6.3 Charakterisierung von 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluoren-9-on (H<sub>4</sub>-Dbf=O)

Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O

M = 284.35 g/mol

Smp. = 84-86°C

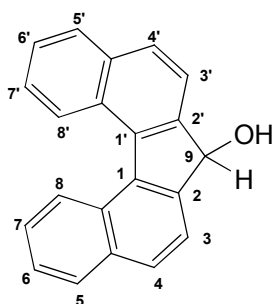
R<sub>f</sub> = 0.27 (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ethylacetat, 10:1, v/v)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 8.38 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 8'-H), 7.96 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 5'-H), 7.86 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 3'/4'-H), 7.78 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 3'/4'-H), 7.66 (td, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1.2 Hz, 6'/7'-H), 7.62 (td, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1.2 Hz, 6'/7'-H), 7.34 (d, 1 H, 7.2 Hz, 8-H), 7.12-7.14 (m, 2 H, Ar-H), 7.07-7.12 (m, 1 H, Ar-H), 5.10 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1-H), 3.43 (q, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2-H), 2.64 (m<sub>c</sub>, 2 H, 4-H), 2.14-2.21 (m, 2 H, 3-H).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ[ppm] = 208.09 (C=O), 156.21, 140.79, 137.38, 136.98, 135.18, 131.33, 129.62, 129.33, 129.04, 128.95, 128.35, 127.12, 126.76, 126.30, 126.14, 119.66, 49.86 (2-CH), 42.40 (1-CH), 28.77 (4-CH<sub>2</sub>), 25.67 (3-CH<sub>2</sub>).

IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3063 (m), 3018 (m), 2951 (w), 2923 (m), 2900 (w), 2863 (m), 2844 (w), 1704 (vs), 1621 (m), 1590 (m), 1517 (w), 1480 (m), 1453 (s), 1378 (m), 1347 (w), 1326 (w), 1304 (w), 1265 (m), 1232 (m), 1202 (w), 1169 (w), 1115 (m), 1063 (m), 1025 (m), 936 (w), 906 (w), 878 (m), 856 (w), 833 (s), 792 (w), 766 (m), 758 (w), 744 (s), 688 (m), 622 (w), 571 (m), 545 (m), 482 (m), 464 (w), 447 (m), 430 (w).

MS *m/z* (%) = 285 ([M+1]<sup>+</sup>, 20), 284 ([M]<sup>+</sup>, 20), 283 ([M-1]<sup>+</sup>, 20), 270 (9), 269 (32), 267 (13), 265 (11), 256 (4), 255 (7), 253 (7), 251 (4), 241 (4), 240 (5), 239 (7), 228 (4), 155 (4), 129 (5), 128 (10), 127 (8), 126 (8), 115 (5), 113 (4), 77 (4), 31 (4), 63 (5), 51 (5), 50 (7), 44 (16), 40 (19).

6.2.6.4 Darstellung von Dibenzo[*c,g*]fluoren-9-ol, (DbfOH)Summenformel:  $C_{21}H_{14}O$ 

M = 282.34 g/mol

Smp. = 171.5-173°C

a) Reduktion nach Ono: <sup>[41]</sup>

Dbf=O (280 mg, 1 mmol),  $AlCl_3$  (366.7 mg, 2.75 mmol) und  $NaBH_4$  (185.3 mg, 4.9 mmol) werden unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und 12 ml wasserfreies THF zugegeben. Die entstandene hellrote Suspension wird 2 h unter Rückfluss erhitzt wobei langsame Entfärbung nach blass rot eintritt. Unter langsamem Abkühlen wird weiter über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wird anschließend mit 30 ml Wasser hydrolysiert und dreimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die blass rote organische Phase wird mit gesättigter  $NaCl$ -Lösung und Wasser gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt ist aufgrund von Spuren von Dbf=O blass rosa gefärbt und kann durch Lösen in Toluol und Diffusion von Pentan als beigefarbenes Pulver ausgefällt werden. Noch vorhandenes Dbf=O kristallisiert unter diesen Bedingungen in Form großer, prismatischer Kristalle, so dass das DbfOH-Pulver aufgeschlämmt, die Suspension abdekantiert und das der Alkohol abfiltriert werden kann.

Ausbeute: 185.5 mg (657  $\mu$ mol, 66 %)b) Reduktion nach Stock: <sup>[40]</sup>

Zunächst werden unter Stickstoffatmosphäre 15 mg  $LiAlH_4$  (395  $\mu$ mol) und 52 mg  $AlCl_3$  (390  $\mu$ mol) in 5 ml wasserfreiem  $Et_2O$  suspendiert und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 28.4 mg Dbf=O (101  $\mu$ mol) und 15 mg  $AlCl_3$  (112  $\mu$ mol) in 5 ml zugegeben. Die rote Dbf=O Lösung entfärbte sich innerhalb weniger Augenblicke nach der Zugabe, die Reaktions-



## 6. Experimenteller Teil

---

mischung wurde jedoch noch weiter über Nacht gerührt und der Reaktionsfortschritt anschließend mittels GC/MS überprüft.

Es wurde nur DbfOH nachgewiesen, das Produkt aber nicht isoliert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 8.58$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 8,8'-H), 7.95 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 5,5'-H), 7.86 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.78 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.54 (quint, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 6,6',7,7'-H), 5.60 (s, 1 H, 9-H), 2.01 (br, s, -OH).

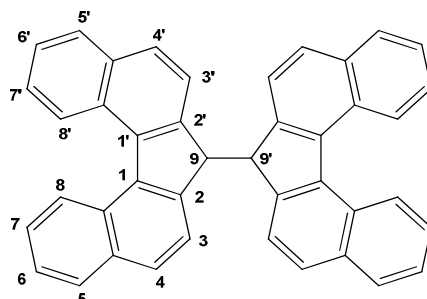
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta[\text{ppm}] = 145.38$ , 137.35, 135.52, 129.06, 128.96, 128.77, 127.31, 125.66, 125.39, 122.14, 76.04 (9-CHOH).

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3284$  (bs, s), 2413 (bs, m), 1906 (w), 1820 (w), 1705 (w), 1621 (w), 1568 (w), 1515 (m), 1457 (m), 1360 (m), 1333 (w), 1300 (w), 1262 (w), 1237 (w), 1209 (m), 1180 (w), 1156 (w), 1121 (w), 1078 (s), 1049 (m), 1030 (m), 955 (w), 943 (w), 921 (w), 858 (m), 823 (s), 807 (w), 784 (s), 755 (vs), 729 (w), 696 (w), 682 (w), 662 (w), 626 (w), 607 (w), 482 (w), 571 (w), 551 (w), 525 (m), 504 (m), 485 (w), 436 (w), 403 (w).

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$ |
| theor.:           | C 89.34 H 5.00                       |
| gef. :            | C 88.71 H 4.79                       |

MS  $m/z$  (%) = 283 ( $[\text{M}+1]^+$ , 20), 282 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 281 ( $[\text{M}-1]^+$ , 69), 280 ( $[\text{M}-2]^+$ , 43), 266 (6), 265 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ , 11), 253 (14), 252 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{CO}]^+$ , 27), 251 (9), 250 (10), 133 (4), 132 (6), 127 (6), 126 (10), 125 (10), 113 (7), 112 (4), 74 (4), 63 (4), 62 (4), 50 (6).

### 6.2.6.5 Synthese von 9,9'-Bisdibenzo[*c,g*]fluoren (Dbf<sub>2</sub>) durch Oxidation von DbfLi



Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>      M = 530.66 g/mol      Smp. = 237-238.5°C  
ab ≈210°C Braunfärbung

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden 170 mg DbfH (638 μmol) vorgelegt und in 10 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Unter Eisbadkühlung werden 480 μl Butyllithium (766 μmol, 1.6 M in Hexan) zugegeben und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Der Niederschlag von DbfLi wird durch Zugabe von 5 ml wasserfreiem THF wieder in Lösung gebracht, die Reaktionsmischung auf -80°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt und 100 μl (912 μmol, 173 mg) TiCl<sub>4</sub> zugegeben. Unter langsamem Auftauen wird weitere 16 h gerührt und anschließend mit 10 ml destilliertem Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit 20 mmol Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser neutral gewaschen, über CaCl<sub>2</sub> getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer bis auf wenige Milliliter eingengt. Die Reinigung erfolgt durch Diffusion gefolgt von Überschichten dieser Lösung mit Pentan, woraufhin Dbf<sub>2</sub> in Form farbloser Nadeln auskristallisiert. Die Kristallisation kann auch aus einer Lösung des Rohprodukts in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erfolgen, wobei die gebildeten Kristalle jedoch auch Lösungsmittelmoleküle enthalten.

Ausbeute: 131.2 mg (247 μmol, 77 %)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K): δ[ppm] = 8.78 (d, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, 8,8'-H), 7.61 (br s, 4 H, Ar-H), 7.29 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, Ar-H), 7.20 (br s, 4 H, Ar-H), 6.92 (br s, 4 H, Ar-H), 4.78 (s, 2 H, 9,9'-H).

## 6. Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 295 K):  $\delta[\text{ppm}] = 145.01, 138.80, 134.78, 129.14, 128.35, 127.98, 127.13, 125.31, 125.15, 50.76$  (9,9'-CH).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta[\text{ppm}] = 8.66$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8,8'-H), 7.86 (br s, 4 H, Ar-H), 7.36-7.72 (m, 12 H, Ar-H), 7.04 (br s, 4 H, Ar-H), 5.08 (s, 2 H, 9,9'-H).

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 335 K):  $\delta[\text{ppm}] = 8.67$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8,8'-H), 7.84 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, Ar-H), 7.39-7.67 (m, 12 H, Ar-H), 7.08 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, Ar-H), 5.11 (s, 2 H, 9,9'-H).

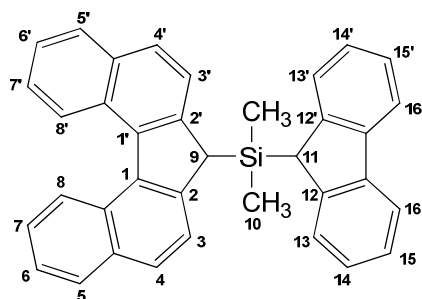
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 295 K):  $\delta[\text{ppm}] = 144.58, 138.56, 134.45, 128.83, 128.78, 127.88, 127.04, 125.12, 124.84, 121.78, 50.78$  (9,9'-CH).

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2353$  (w), 2338 (w), 1895 (w), 1713 (w), 1616 (w), 1513 (m), 1458 (w), 1360 (m), 1346 (m), 1297 (w), 1260 (w), 1239 (w), 1210 (w), 1180 (w), 1146 (w), 1124 (w), 1023 (w), 985 (w), 944 (w), 927 (w), 904 (w), 862 (m), 845 (w), 807 (s), 790 (m), 765 (s), 742 (s), 696 (m), 626 (m), 605 (w), 575 (w), 555 (w), 526 (s), 503 (w), 463 (w), 443 (w), 415 (w).

|                   |                                      |         |        |
|-------------------|--------------------------------------|---------|--------|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}$ |         |        |
|                   | theor.:                              | C 95.06 | H 4.94 |
|                   | gef. :                               | C 93.20 | H 5.10 |

## 6.2.7 Ansa-Dbf-Ligandsynthesen

### 6.2.7.1 Synthese von (9-Dibenzo[*c,g*]fluorenyl)(9-fluorenyl)dimethylsilan, (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub>, (14)



Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>Si      M = 448.69 g/mol      Smp. = 194.5-196.5°C

Zunächst werden 233 mg (875 µmol) DbfH in 10 ml wasserfreiem Toluol gelöst, 574 µml Butyllithium (919 µmol, 1.6 M in Hexan) zugegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag von DbfLi wird durch Zugabe einiger Tropfen wasserfreien THFs in Lösung gebracht und das Reaktionsgemisch auf -78°C (Aceton/Trockeneis) gekühlt. Nun wird innerhalb von 2 min. eine Lösung von 232 mg (900 µmol) FluSiMe<sub>2</sub>Cl<sup>[59, 61]</sup> in 10 ml wasserfreiem Toluol zugegeben und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt.

Die Reaktionsmischung wird anschließend unter starkem Rühren mit 25 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt und mit 12-%iger Salzsäure pH ≈ 1 eingestellt. Es werden weitere 30 ml Toluol zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase nacheinander mit je 25 ml dest. H<sub>2</sub>O, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 10 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Das Rohprodukt (450 mg) wird in 3.5 ml Toluol gelöst und das Produkt durch Diffusion von Pentan auskristallisiert. (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub> wird in Form farbloser Einkristalle von RSA-Qualität erhalten.

Ausbeute: 284.3 mg (582 µmol, 67 %)

R<sub>f</sub> = 0.28 (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Petrolether (Sdp. 35-75°C), 1:4, v/v)

## 6. Experimenteller Teil

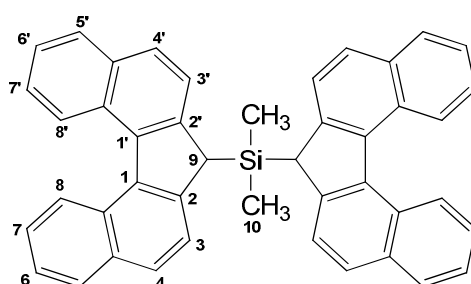
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 8.87$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 8,8'-Dbf-H), 8.02 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 5,5'-H), 7.90 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, Flu-H), 7.85 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.71 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.59 (m<sub>c</sub>, 6 H, 6,6'-H, 7,7'-H, Flu-H), 7.40 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, Flu-H), 7.31 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, Flu-H), 4.57 (s, 1 H, ), 4.34 (s, 1 H, ), -0.50 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 144.97, 144.79, 140.98, 137.06, 133.26, 129.19, 128.82, 127.05, 126.69, 126.49, 125.88, 125.45, 124.84, 124.43, 122.64, 120.35, 43.33, 41.06, -5.98$  ( $\text{SiMe}_2$ ).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 488.70$  ( $[\text{M}]^+$ ), ber. ( $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Si}$ ) = 488.20.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Si}$   
theor. : C 88.48 H 5.78  
gef. : C 88.74 H 5.78

### 6.2.7.2 Synthese von 9,9'-Bis(dibenzo[c,g]fluorenyl)dimethylsilan, $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$ , (15)



Summenformel =  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Si}$  M = 588.81 g/mol Smp.: 239-241°C

Zunächst werden 650 mg (2.44 mmol) DbfH durch Zugabe von 1.98 ml Butyllithium (3.17 mmol, 1.6 M in Hexan) deprotoniert. Zu der erhaltenen Suspension von DbfLi in Toluol werden 10 ml abs. THF zugegeben um den Niederschlag in Lösung zu bringen, wobei eine schwarz-grüne Lösung entsteht. Nun wird auf dem Eisbad auf 0°C gekühlt, 170  $\mu\text{l}$  (158 mg, 1.22 mmol)  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  zugegeben und unter

## 6. Experimenteller Teil

---

langsamem Auftauen 15 h gerührt. Anschließend werden 10 ml Wasser zugegeben, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert.

Die organischen Phasen werden vereinigt, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und eingengt. Nach Reinigung des Rohprodukt mittels Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Toluol/Hexan, 1:4, v/v) werden die Produkt enthaltenden Fraktionen zur Trockne eingengt, erneut in Toluol gelöst und das Produkt durch überschichten mit Hexan auskristallisiert, wodurch das  $\text{Dbf}_2\text{SiMe}_2$  in Form farbloser, prismatischer Kristalle erhalten wird.

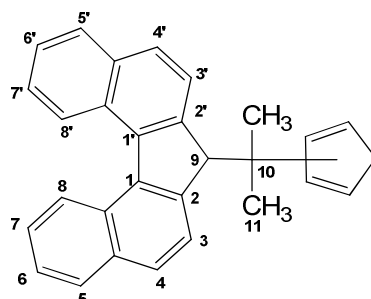
Ausbeute: 71 mg (99  $\mu\text{mol}$ , 10 %)

$R_f = 0.27$  ( $\text{SiO}_2$ , Toluol/Hexan, 1:4, v/v)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.84 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8,8'-H), 8.00 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 5,5'-H), 7.82 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz, 4,4'-H), 7.72 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.0$  Hz, 3,3'-H), 7.57 (m<sub>c</sub>, 8 H, 6,6'+7,7'-H), 4.61 (s, 2 H, 9,-H), -0.52 (s, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 144.45, 136.99, 133.14, 129.01, 128.67 (5,5'), 126.97 (4,4'-CH), 126.49 (8,8'-CH), 124.73 (6,6'-CH/7,7'-CH), 124.67 (6,6'-CH/7,7'-CH), 122.41 (3,3'-CH), 43.65 (9,-CH), -5.57 ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ).

|                   |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Si}$ |
| theor. :          | C 89.75    H 5.48                     |
| gef. :            | C 88.82    H 5.75                     |

**6.2.7.3 Synthese von 2-(9-Dibenzo[*c,g*]fluorenyl)-2-(cyclopentadienyl)-propan (1-Cp/2-Cp-Isomerengemisch), (16)**Summenformel: C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>

M = 372.50 g/mol

In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre zunächst 656 mg (2.5 mmol) DbfH in 15 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf -10°C gekühlt und 1.77 ml Butyllithium (2.83 mmol, 1.6 M in Hexan) zugegeben. Unter langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt und anschließend der entstandene farblose Niederschlag von DbfLi durch Zugabe von 5 ml abs. Et<sub>2</sub>O in Lösung gebracht.

Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom 1.1 Äquivalente (314 mg, 2.96 mmol) 6,6-Dimethylfulven<sup>[48]</sup> über eine mit basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1) gefüllte Pasteurpipette in die Reaktionsmischung filtriert und mit 2 ml abs. Et<sub>2</sub>O nachgespült. Die Reaktionslösung wird entgast und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend werden zunächst 5 ml Wasser zugegeben und die Lösung mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase nochmals mit Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer bleibt das Rohprodukt als orangegelber Feststoff. Die weitere Reinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Pentan, 1:10, v/v).

Ausbeute: 723 mg (1.94 mmol, 79 %)

R<sub>f</sub> = 0.38 (SiO<sub>2</sub>, Toluol/Pentan, 1:10, v/v)

Tautomer  $\alpha$ :

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.62-8.67 (m, 2 H, 8,8'-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.92-7.97 (m, 2 H, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.73 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.52 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.44 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, Ar-H,  $\alpha$ ), 7.01 (m<sub>c</sub>, H, Cp-CH,  $\alpha$ ), 6.68 (m<sub>c</sub>, H, Cp-CH,  $\alpha$ ), 5.90 (m<sub>c</sub>, 1 H, Cp-CH,  $\alpha$ ), 4.38 (s, 1 H, 9-H, 9-H,  $\alpha$ ), 3.12 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ -Cp,  $\alpha$ ), 1.08 (s, 6 H,  $\text{CMe}_2$ ,  $\alpha$ ).

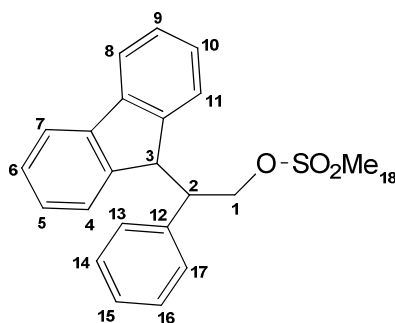
Tautomer  $\beta$ :

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.62-8.67 (m, 2 H, 8,8'-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.92-7.97 (m, 2 H, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.73 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.52 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-H,  $\alpha+\beta$ ), 7.34 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, Ar-H,  $\beta$ ), 6.57 (m<sub>c</sub>, 1 H, Cp-CH,  $\beta$ ), 6.49 (m<sub>c</sub>, H, Cp-CH,  $\beta$ ), 6.20 (m<sub>c</sub>, H, Cp-CH,  $\beta$ ), 4.35 (s, 1 H, 9-H,  $\beta$ ), 3.24 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz,  $\text{CH}_2$ -Cp,  $\beta$ ), 1.09 (s, 6 H,  $\text{CMe}_2$ ,  $\beta$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 158.12, 155.75, 145.60, 145.51, 138.95, 138.92, 134.55, 134.24, 133.38, 132.48, 131.09, 129.20, 128.61, 128.39, 127.20, 126.96, 126.61, 126.44, 125.48, 125.21, 125.07, 125.01, 124.58, 124.52, 124.14, 123.90, 59.16, 57.07, 41.13, 41.09, 40.11, 26.45, 25.28.

Nur 26 aromatische Signale; Peaks bei 128.61 und 127.20 aufgrund von Überlagerung deutlich intensiver.

#### 6.2.7.4 Synthese von 2-(9-fluorenyl)-2-phenylethylmethansulfonat (*rac*-25)



Summenformel:  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$   $M = 364.11$  g/mol

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Stickstoffatmosphäre 2.94 g (11.3 mmol) 2-(9-Fluorenyl)-2-phenylethanol in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und 1.57 ml ( $\delta = 0.73$  g/ml, 1.14 g, 11.3 mmol)



## 6. Experimenteller Teil

---

Triethylamin zugegeben. Nach Abkühlen der Lösung auf 0°C werden 0.87 ml ( $\delta = 1.45$  g/ml, 1.29 g, 11.3 mmol) Methansulfonsäurechlorid innerhalb 10 min. tropfenweise zugegeben. Es wird weitere 2 h bei 0°C gerührt und anschließend 50 ml destilliertes Wasser zugegeben. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, zweimal mit je 50 ml destilliertem Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt wird als farbloser, pastöser Feststoff erhalten.

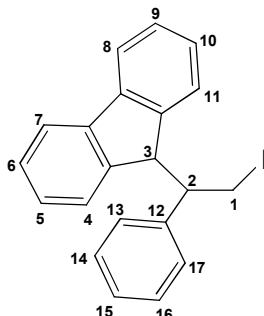
Ausbeute: 3.40 g (9.33 mmol, 91 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 7.69 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, Ar-H), 7.64 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, Ar-H), 7.51 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, Ar-H), 7.39 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, Ar-H), 7.28-7.35 (m, 2 H, Ar-H), 7.15-7.25 (m, 5 H, Ar-H), 7.02-7.09 (m, 2 H, Ar-H), 4.54 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz / 10.2 Hz, CH<sub>2</sub>-O, 1-H), 4.43 (d, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.8 Hz, Flu-CH, 3-H), 4.39 (dd, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz / 9.9 Hz, CH<sub>2</sub>-O, 1-H), 3.88 (m<sub>c</sub>, 1 H, 2-H), 2.77 (s, 3 H, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 144.38, 143.74, 141.57, 141.45, 137.90, 128.53, 128.42, 127.86, 127.68, 127.49, 127.21, 126.94, 125.40, 124.98, 120.20, 120.10, 69.38 (1-C, CH<sub>2</sub>O), 50.04, 47.88, 37.40 (18-C, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3445 (m, br), 3062 (m), 3030 (m), 2936 (w), 2365 (w), 1604 (w), 1496 (w), 1476 (w), 1450 (s), 1356 (s), 1174 (s), 1095 (w), 1032 (w), 957 (s), 892 (w), 863 (w), 828 (m), 782 (w), 741 (s), 700 (s), 668 (w), 620 (w), 572 (w), 527 (m), 491 (w), 429 (w).

|                   |  |
|-------------------|--|
| Elementaranalyse: | C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S |
| theor. :          | C 72.50    H 5.53                                |
| gef. :            | C 69.94    H 5.36                                |

6.2.7.5 Synthese von 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-ethyljodid, (*rac*-26)Summenformel:  $C_{21}H_{17}I$  = 396.26 g/mol

Smp. = 114.5-116.5°C

In einem 100 ml Rundkolben ausgerüstet einem großen Magnetrührstäbchen werden 3.58 g (9.8 mmol) 2-(9-Fluorenyl)-2-phenylethylmethansulfonat und 5 Äquivalente wasserfreies Natriumiodid (7.36 g, 49 mmol) in 60 ml Butanon gelöst. Die Reaktionsmischung wird für 7 h unter starkem Rühren zum Sieden erhitzt und im Anschluss weitere 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Laufe der Reaktion fällt Natriummethylsulfonat aus, wodurch eine breiige Suspension entsteht. Zur Aufarbeitung wird zunächst das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der braungelbe Rückstand mit 100 ml Diethylether und 50 ml Wasser versetzt. Die braune organische Phase wird mit 50 ml 5-%iger  $Na_2S_2O_3$ -Lsg gewaschen, wobei Entfärbung nach blassgelb eintritt. Die Etherphase wird nochmals mit gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt bleibt als analysenreiner, blassgelber Feststoff zurück.

Ausbeute: 3.42 g (8.6 mmol, 88 %)

$^1H$ -NMR (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 7.68 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, Ar-H), 7.62 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, Ar-H), 7.58 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.3$  Hz, Ar-H), 7.40 (t, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.4$  Hz, Ar-H), 7.34 (td, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz / 1.0 Hz, Ar-H), 7.30 (td, 1 H,  $^3J_{HH} = 7.01$  Hz / 1.7 Hz, Ar-H), 7.19-7.23 (m, 2 H, Ar-H), 7.15-7.19 (m, 3 H, Ar-H), 6.95 (m, 2 H, Ar-H), 4.50 (d, 1 H,  $^3J_{HH} = 4.5$  Hz, 3-H, Flu-9-H), 3.81 ( $m_c$ , 1 H, 2-H,

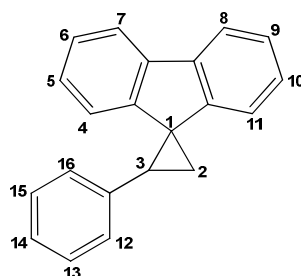
PhCH), 3.47 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.3 \text{ Hz} / 10.3 \text{ Hz}$ , 1-H, CH<sub>2</sub>I), 3.40 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.8 \text{ Hz}$ , 1-H, CH<sub>2</sub>I).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 144.60 (Ar-C), 144.09 (Ar-C), 141.78 (Ar-C), 141.46 (Ar-C), 139.70 (Ar-C), 128.44, 128.09, 127.79, 127.49, 127.19, 127.15, 126.77, 125.35, 124.87, 120.13, 119.96, 52.93 (Alkyl-CH), 52.06 (Alkyl-CH), 7.84 (CH<sub>2</sub>I).

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3060 (m), 3025 (m), 2955 (m), 2906 (m), 2862 (m), 2354 (w), 2320 (w), 1953 (w), 1919 (w), 1883 (w), 1813 (w), 1715 (w), 1602 (m), 1581 (w), 1493 (m), 1476 (m), 1448 (s), 1426 (m), 1362 (m), 1323 (w), 1288 (w), 1270 (w), 1224 (w), 1167 (s), 1129 (w), 1099 (w), 1071 (w), 1028 (m), 989 (w), 957 (m), 942 (m), 894 (m), 868 (w), 843 (w), 820 (w), 782 (m), 759 (s), 742 (s), 722 (s), 700 (s), 670 (m), 620 (m), 577 (m), 565 (m), 553 (m), 537 (m), 509 (w), 485 (w), 433 (m), 410 (w).

Elementaranalyse: C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>I  
 theor. : C 63.65 H 4.32  
 gef. : C 63.99 H 4.25

### 6.2.7.6 Bildung von 2-Phenylspiro[cyclopropan-1,9'-[9H]fluoren], (*rac*-27)



Summenformel: C<sub>21</sub>H<sub>16</sub> M = 256.35 g/mol Smp. = 123-125°C  
 (Lit. 133-135°C <sup>[53b]</sup>)

a) Umsetzung von 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-ethyljodid mit DbfK

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 266 mg (1 mmol) DbfH in 12 ml wasserfreiem THF gelöst, 40 mg (1 mmol) festes KH zugegeben und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene schwarzgrüne Lösung wird auf dem Eis/NaCl/EtOH-Bad auf -10°C gekühlt. Nun wird eine Lösung von 396 mg (1 mmol) 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-ethyljodid in 10 ml wasserfreiem THF innerhalb 5 min zugetropft und unter langsamem Auftauen 16 h gerührt. Anschließend werden 20 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zugegeben, mit Salzsäure pH  $\approx$  1 eingestellt und das Gemisch mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird Ölpumpervakuum getrocknet.

Die Überprüfung des blassgelben Rohproduktes mittels <sup>1</sup>H-NMR zeigt nur Signale von *spiro*-1-(9-Fluorenyl)-2-phenylcyclopropan aber kein DbfH.

Rohprodukt: 501 mg

Dies entspräche bei einem Vorliegen eines 1:1 Verhältnisses von ***rac*-27** und DbfH einer Ausbeute von 94 %.

- a) Umsetzung von 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-ethyljodid mit (<sup>t</sup>Bu)CpNa

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 288 mg (2 mmol) (<sup>t</sup>Bu)CpNa in 10 ml wasserfreiem THF gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 792.5 mg (2 mmol) 2-(9-Fluorenyl)-2-phenyl-ethyljodid in 10 ml wasserfreiem THF innerhalb 5 min zugetropft und 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie bei a).

Das entstandene (<sup>t</sup>Bu)CpH wird beim Abdestillieren des Lösungsmittels und Trocknen des Rückstands fast vollständig entfernt. Es bleibt *spiro*-1-(9-Fluorenyl)-2-phenylcyclopropan als blassgelber Feststoff, verunreinigt durch geringen Mengen an polymerem ((<sup>t</sup>Bu)CpH)<sub>n</sub> zurück. Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse wurden durch Lösen von ***rac*-27** in Et<sub>2</sub>O, gefolgt von langsamem Verdunsten des Lösungsmittels.

Rohprodukt: 542 mg

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.87$  (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 7-H), 7.83 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 8-H), 7.42 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 5-H/6-H), 7.38 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 5-H/6-H), 7.28 ( $m_c$ , 4 H, 9-H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.19-7.23 (m, 3 H, 4-H, 12-H, 16-H), 6.95 (td, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz / 1.0 Hz, 10-H), 6.19 (d, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz, 11-H), 3.40 (t, 1 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 3-H), 2.24 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 148.52, 144.50, 140.64, 139.89, 137.32, 130.33, 128.35, 127.06, 126.99, 126.24, 126.10, 125.97, 121.82, 119.96, 119.85, 118.72, 35.83 (1-C), 35.22 (3-CH), 22.50 (2- $\text{CH}_2$ ).

### 6.2.8 Durchführung von Diels-Alder-Katalyseexperimenten

#### 6.2.8.1 Vorbereitung von Lösungsmitteln und Reagenzien

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Das über die Lösungsmittelanlage getrocknete  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde über Molsieb (4 Å) gelagert und frisch in das Reaktionsgefäß einkondensiert.

Acrolein: Acrolein, Reinheit 90 %, wurde über *Sigma Aldrich* bezogen. Das erhaltene Produkt wurde zunächst umkondensiert, mit ca. 0.15 % Hydrochinon versetzt und unter Stickstoffatmosphäre über Molsieb (4 Å) bei 4°C gelagert. Unmittelbar vor der Reaktion wurde der Aldehyd erneut umkondensiert.

CpH: Dicyclopentadien wurde unter Stickstoffatmosphäre zusammen mit ca. 1 % Kalium vorgelegt und unmittelbar vor der Reaktion frisch gecrackt.

2,6-Lutidin: 2,6-Lutidin (2,6-Dimethylpyridin) wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium getrocknet, destilliert und über Molsieb (4 Å) aufbewahrt.

$\text{AgSbF}_6$  Wurde über *Acros* bezogen und wie erhalten verwendet.

### 6.2.8.2 Durchführung der Katalyseexperimente

#### a) Kontrollexperiment

In ein ausgeheiztes Schlenkrohr werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zunächst ca. 8 ml wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einkondensiert und 668  $\mu\text{l}$  (560.6 mg, 10 mmol,  $\delta = 0.839$  g/ml) frisch umkondensiertes Acrolein, 825  $\mu\text{l}$  (661 mg, 10 mmol,  $\delta = 0.8$  g/ml) frisch gecracktes Cyclopentadien und 53.6 mg (0.5 mmol) wasserfreies 2,6-Lutidin zugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Reaktionsmischung stets durch flüssigen Stickstoff gekühlt wird und das Lösungsmittel gefroren bleibt. Abschließend werden 34.4 mg (0.1 mmol)  $\text{AgSbF}_6$  zugegeben, die Reaktionsmischung wird auf  $-30^\circ\text{C}$  aufgetaut und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird zur Bestimmung des *endo*-/*exo*-Verhältnisses eine GC/MS-Probe entnommen, die Reaktionslösung auf eine Chromatographiesäule überführt und durch Flashchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ , 4:1, v/v) aufgereinigt. Die Produkt enthaltenden Fraktionen werden am Rotationsverdampfer ohne Erwärmen ( $T_{\text{Wasserbad}} < 20^\circ\text{C}$ ) eingeeengt, um den Verlust der leicht flüchtigen Produkte zu vermeiden. Anschließend wird das erhaltene Öl ausgewogen und die Ausbeute via  $^1\text{H-NMR}$  bestimmt.

Zweimalige Durchführung dieser Experimente lieferte die folgenden Ergebnisse:

Ausbeuten:        23 %, *endo/exo*: 5 : 1 (Im isolierten Produkt laut  $^1\text{H-NMR}$ : 7.3 : 1)  
                      26 %, *endo/exo*: 5.3 : 1

$R_f$  (*endo/exo*-Gemisch) = 0.51 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ , 4:1, v/v)

#### b) Katalyseexperimente

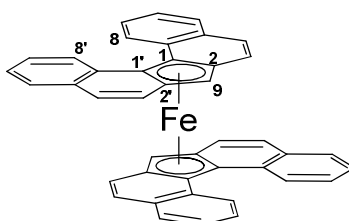
Ein Katalyseexperiment wurde analog der oben angegebenen Vorschrift durchgeführt, jedoch im einem 2 mmol Maßstab unter Verwendung von 2.5 mol-%  $[(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]\text{SbF}_6$  (65 mg).

Ausbeute:        13 %, *endo/exo*: 4.7 : 1

Die geringe Ausbeute ist vermutlich auf den verkleinerten Reaktionsmaßstab zurückzuführen. Wie das *endo/exo*-Verhältnis zeigt, hat der Katalysator keinen Einfluss auf die Reaktion.

### 6.3 Dibenzofluorenylkomplexe mit Übergangsmetallen

#### 6.3.1 Charakterisierung von Bis( $\eta^5$ -dibenzo[*c,g*]fluorenyl)eisen(II), $\text{Dbf}_2\text{Fe}$



Summenformel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Fe}$   $M = 586.50 \text{ g/mol}$   $\text{Smp} = 188.0\text{-}190.0^\circ\text{C}$  (zers.)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 8.72$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$ , 8,8'-H), 7.40-7.50 (m, 8 H, Ar-H), 7.45 (t, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.03 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2 \text{ Hz}$ , Ar-H), 6.49 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$ , Ar-H), 4.71 (s, 2 H, 9-H)

Elementaranalyse:  $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Fe}$

theor. : C 86.01 H 4.47

gef. : C 85.92 H 4.57

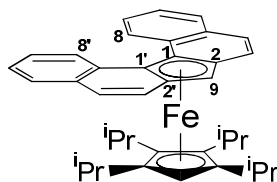
IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3430$  (br, m), 3044 (m), 1601 (w), 1496 (w), 1460 (w), 1449 (w), 1351 (w), 1245 (w), 1205 (w), 1159 (w), 1046 (w), 944 (w), 851 (w), 791 (s), 759 (s), 754 (m), 542 (m), 429 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 586.27$  ( $\text{M}^+$ ), ber. ( $\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{Fe}$ ) = 586.17.

Mössbauer Spektroskopie:

IS(90) = 0.626(5) mm/s, QS(90) = 2.376(9) mm/s

### 6.3.2 Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe( $^4$ Cp), (78)



Summenformel:  $C_{38}H_{42}Fe$      $M = 554.59 \text{ g/mol}$      $\text{Smp.} = 170\text{-}171.5^\circ\text{C}$

In ein Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 266 mg (1 mmol) DbfH in 10 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlt, 690  $\mu\text{l}$  Butyllithium (1.1 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von DbfLi der durch Zugabe von 5 ml abs. THF wieder in Lösung gebracht wird.

Die DbfLi-Lösung wird erneut auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von 369 mg (0.5 mmol)  $[\text{}^4\text{CpFeBr}]_2$  <sup>[93]</sup> in 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. THF über 20 min zugetropft. Die erhaltene schwarze Lösung wird 7 h bei  $0^\circ\text{C}$  und weitere 16 h unter langsamem Auftauen gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der gelbbraune Reaktionsrückstand zunächst zweimal mit je 5 ml abs. Pentan gewaschen und anschließend dreimal mit je 10 ml abs. Toluol extrahiert.

Die tiefroten vereinigten Extrakte werden bis auf wenige Milliliter eingeeengt und bei  $-40^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gebracht. Kristallisation einer verdünnten Lösung des Produkts in Pentan bei  $-40^\circ\text{C}$  lieferte Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse.

Man erhält (Dbf)Fe( $^4$ Cp) als tiefroten mikrokristallinen Feststoff. Die Waschfraktionen enthalten das hellrote Nebenprodukt  $^4\text{Cp}_2\text{Fe}$ .

Ausbeute: 464 mg (0.84 mmol, 84 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 9.27$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.59 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.42 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.341 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.338 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2 \text{ Hz}$ , Ar-H), 7.19 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$ , Ar-H), 5.02 (s, 1 H, 9-H), 3.21 (s, 1 H,  $^4\text{Cp-H}$ ), 2.62 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , -



CHMe<sub>2</sub>), 2.22 (sept, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, -CHMe<sub>2</sub>), 1.36 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, -CHMe<sub>2</sub>), 1.28 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, -CHMe<sub>2</sub>), 0.77 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, -CHMe<sub>2</sub>), 0.52 (d, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, -CHMe<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ[ppm] = 136.01, 134.02, 129.19, 127.45, 127.32, 126.52, 126.83, 125.32, 90.90 (η<sup>5</sup>-C), 88.79 (η<sup>5</sup>-C), 88.47 (η<sup>5</sup>-C), 80.20 (η<sup>5</sup>-C), 63.20 (<sup>4</sup>Cp-CH), 61.59 (9-C), 26.33 (-CHMe<sub>2</sub> bei 0.77 ppm), 25.33 (-CHMe<sub>2</sub> bei 2.62 ppm), 24.88 (-CHMe<sub>2</sub> bei 1.28 und -CHMe<sub>2</sub> bei 2.22 ppm), 24.14 (-CHMe<sub>2</sub> bei 1.36 ppm), 21.48 (-CHMe<sub>2</sub> bei 2.62 ppm).

Es sind nur fünf Alkylresonanzen aufgelöst, da zwei Signale bei 24.88 ppm überlagern.

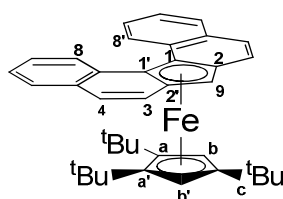
|                   |                                    |
|-------------------|------------------------------------|
| Elementaranalyse: | C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Fe |
| theor.:           | C 82.30 H 7.63                     |
| gef.:             | C 82.08 H 7.77                     |

IR (KBr): ν[cm<sup>-1</sup>] = 3083 (m), 3046 (m), 2987 (m), 2955 (s), 2922 (s), 2867 (m), 2361 (w), 1714 (w), 1604 (m), 1446 (s), 1381 (m), 1360 (s), 1265 (m), 1205 (w), 1183 (w), 1142 (w), 1082 (w), 1050 (w), 970 (w), 948 (w), 853 (w), 830 (w), 811 (w), 795 (s), 760 (s), 744 (s), 627 (m), 538 (m), 524 (w), 505 (w), 482 (w), 429 (w).

MALDI-TOF-MS: *m/z* = 552.25 ([M-2]<sup>+</sup>, 5), 553.26 ([M-1]<sup>+</sup>, 2), 554.26 ([M]<sup>+</sup>, 100), 555.29 ([M+1]<sup>+</sup>, 59), 556.30 ([M+2]<sup>+</sup>, 12), 557.31 ([M+3]<sup>+</sup>, 2).

ber. (C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Fe) = 554.27

### 6.3.3 Darstellung von η<sup>5</sup>-Dibenzo[c,g]fluorenyl-η<sup>5</sup>-(1,2,4-tri-*tert*-butyl)-cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe(Cp<sup>'''</sup>), (79)



Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Fe M = 554.59 g/mol Smp. = 156.5-159°C  
173-174.5°C (Zers.)

In ein Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 266 mg (1 mmol) DbfH in 10 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt, 690  $\mu\text{l}$  Butyllithium (1.1 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von DbfLi der durch Zugabe von 5 ml abs. THF wieder in Lösung gebracht wird. Nun wird erneut auf  $-15^{\circ}\text{C}$  gekühlt, innerhalb einer Stunde eine Lösung von  $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{FeBr}]_2$  <sup>[93]</sup> in 10 ml abs. Toluol und 5 ml abs. THF zugetropft und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Anschließend wird die schwarz-rote Reaktionsmischung zur Trockne eingeeengt und zweimal mit je 10 ml abs. Toluol extrahiert. Das Extrakt wird erneut bis zur Trockne eingeeengt und der Rückstand erneut zweimal mit je 10 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis auf ca. 2 ml eingeeengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht, wobei das Produkt in Form dunkelroter Mikrokristalle erhalten wird. Zum Abernten der Kristalle wird die Mutterlauge kalt abdekantiert und das Produkt nochmals mit einem ml kaltem Pentan gewaschen.

Der Komplex ist begrenzt luftstabil und in gängigen aprotischen Lösungsmitteln (Pentan, Benzol/Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) sehr gut löslich. Um Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde, eine Probe des Komplexes in wasserfreiem Toluol gelöst und das Lösungsmittel bis auf wenige Tropfen am Vakuum entfernt. Aus dem zurückbleibenden, viskosen Öl kristallisierte im Verlauf mehrerer Wochen der Komplex in Form refraktierbarer Einkristalle aus.

Ausbeute: 108.2 mg (195  $\mu\text{mol}$ , 38 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 9.37 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 8,8'-H), 7.56 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz / 1.3 Hz, 5,5'-H), 7.41 (dt, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz / 1.3 Hz, 7,7'-H), 7.35-7.37 (m, 4 H, 6,6'-H und 3,3'/4,4'-H), 7.17 (d, 2 H, 3,3'/4,4'-H), 5.29 (s, 1 H, 9-H) 3.31 (s, 2 H, b,b'-H), 1.10 (s, 18 H, a,a'-<sup>t</sup>Bu), 1.03 (s, 9 H, c-<sup>t</sup>Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 136.76, 134.22, 129.19, 127.95, 127.48, 127.06, 125.86, 125.47, 98.83 (Cp<sup>\*\*\*</sup>-c-C), 94.21 (Cp<sup>\*\*\*</sup>-a,a'-C), 87.11 (Dbf-C), 80.29 (Dbf-CH), 65.90 (b,b'-CH), 61.14 (9-CH), 33.74 (a,a'-<sup>t</sup>BuMe), 32.36 (a,a'-<sup>t</sup>BuC), 31.33 (c-<sup>t</sup>BuC), 31.15 (c-<sup>t</sup>BuMe).

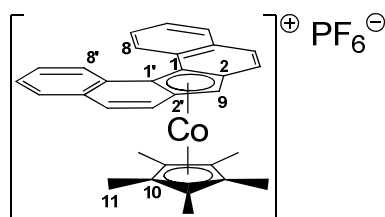
|                   |                  |        |
|-------------------|------------------|--------|
| Elementaranalyse: | $C_{38}H_{42}Fe$ |        |
| theor. :          | C 82.30          | H 7.63 |
| gef.:             | C 81.68          | H 7.67 |

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3095$  (m), 3046 (m), 3015 (w), 2953 (vs), 2901 (s), 2867 (s), 1892 (w), 1743 (w), 1715 (w), 1604 (m), 1543 (w), 1489 (m), 1458 (s), 1449 (s), 1395 (w), 1383 (w), 1355 (s), 1268 (m), 1246 (s), 1168 (w), 1114 (w), 1152 (w), 1121 (w), 994 (m), 948 (m), 919 (w), 863 (w), 849 (m), 832 (w), 821 (m), 807 (m), 793 (s), 761 (s), 751 (s), 675 (w), 647 (w), 625 (m), 575 (m), 541 (s), 526 (m), 477 (w), 450 (m), 429 (m), 408 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 552.546$  ( $[M-2]^+$ , 7), 553.550 ( $[M-1]^+$ , 3), 554.543 ( $[M]^+$ , 100), 555.558 ( $[M+1]^+$ , 64), 556.572 ( $[M+2]^+$ , 18), 557.593 ( $[M+3]^+$ , 1).

ber. ( $C_{38}H_{42}Fe$ ) = 554.27

### 6.3.4 Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocinium(III)hexafluorophosphat, $[(\text{Dbf})\text{Co}(\text{Cp}^*)]\text{PF}_6$ , (80)



Summenformel:  $C_{31}H_{28}CoF_6P$   $M = 604.45$  g/mol Smp. = 290-295°C (zers.)

Zunächst werden 266.32 mg (1 mmol) DbfH mit in 10 ml wasserfreiem Toluol gelöst, mit 813  $\mu\text{l}$  Butyllithium (1.3 mmol, 1.6 M in Hexan) deprotoniert und der farblose Niederschlag durch Zugabe von 3 ml wasserfreiem THF wieder in Lösung gebracht. Die erhaltene schwarz-grüne Lösung wird auf dem Eis/NaCl/EtOH-Bad auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt und eine Lösung von 230 mg (0.5 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{CoCl}]_2$  <sup>[92a]</sup> innerhalb von 30 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird noch weitere 2 h bei  $-20^\circ\text{C}$

belassen und nach langsamem Auftauen drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wird erneut auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt, 252.8 mg fein gepulvertes Silberhexafluorophosphat zugegeben und unter langsamem Auftauen einen weiteren Tag gerührt. Anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand einmal mit 10 ml wasserfreiem Diethylether und zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol gewaschen und schließlich zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und das Produkt anschließend zunächst durch Diffusion und Überschichten mit wasserfreiem Diethylether kristallisiert.

Der Komplex wird in Form roter Kristallnadeln von bis 1 cm Länge und RSA-Qualität erhalten. Die Verbindung ist sowohl als Feststoff, als auch in Lösung luftstabil. In Dichlormethan ist der Komplex gut, in Aceton begrenzt und in Toluol und  $\text{Et}_2\text{O}$  nicht löslich.

Ausbeute: 157 (0.260 mmol, 26 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 9.12 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 8,8'-H), 8.16 (t, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 5,5'-H und 3,3'/4,4'-H), 7.87-7.98 (m<sub>c</sub>, 4 H, 6,6',7,7'-H), 7.57 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 6.52 (br s, 1 H, 9-H), 1.21 (s, 15 H, Cp\*-CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta$ [ppm] = 135.79, 135.02, 131.83, 130.12, 129.33, 129.05, 128.82, 121.47, 99.89 (Dbf-C<sub>5</sub>-C), 95.58 (10-C, Cp\*-C), 90.44 (Dbf-C<sub>5</sub>-C), 74.74 (9-CH), 7.95 (11-CH<sub>3</sub>, Cp\*-CH<sub>3</sub>).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.95 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 8,8'-H), 7.98-8.02 (m, 2 H, 5,5'-H), 7.95 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 7.78-7.83 (m, 4 H, 6,6',7,7'-H), 7.29 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 3,3'/4,4'-H), 5.90 (s, 1 H, 9-H), 1.10 (s, 15 H, Cp\*-CH<sub>3</sub>).

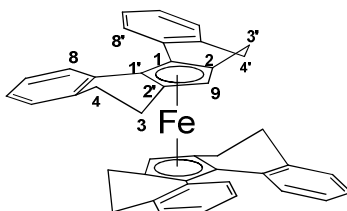
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$ [ppm] = 134.87, 134.40, 131.14, 129.55, 128.57, 128.05, 119.70, 98.98 (Dbf-C<sub>5</sub>-C), 94.75 (Cp\*-C), 89.82 (Dbf-C<sub>5</sub>-C), 73.60 (9-CH), 7.51 (Cp\*CH<sub>3</sub>).

Elementaranalyse:  $C_{31}H_{28}CoF_6P$   
theor. : C 61.60 H 4.67  
gef. : C 60.71 H 4.52

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3111$  (m), 3071 (w), 2979 (m), 2919 (m), 1924 (w), 1771 (w), 1599 (m), 1544 (w), 1519 (w), 1500 (w), 1471 (m), 1426 (m), 1380 (s), 1317 (w), 1273(s), 1250 (m), 1209 (w), 1163 (w), 1146 (w), 1116 (w), 1080 (m), 1026 (s), 977 (w), 954 (w), 888 (w), 875 (w), 840 (vs, br), 806 (m), 768 (s), 754 (s), 682 (w), 666 (w), 625 (m), 589 (w), 557 (vs), 525 (w), 514 (w), 496 (m), 447 (m), 428 (m).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 459.22$  ( $[(M-PF_6)]^+$ , 100), 460.23 ( $[(M+1)-PF_6]^+$ , 35), 461.24 ( $[(M+2)-PF_6]^+$ , 4).

### 6.3.5 Darstellung von Bis( $\eta^5$ -3,3',4,4'-tetrahydrobenzo[*c,g*]fluorenyl)eisen(II), ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe, (82)



Summenformel:  $C_{42}H_{34}Fe$  M = 594.56 g/mol

In einem Autoklav werden 25 mg grünes  $Dbf_2Fe$  (43  $\mu\text{mol}$ ) und 3.2 mg Pd/C in 10 ml wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  suspendiert und die Apparatur mit Wasserstoff durchgespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 55 bis 60 bar für 70 h gerührt. Die erhaltene hellrote Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Pentan extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte zur Trockne erhält man ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe als roten Feststoff.

Der Komplex ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe ist in Pentan, Toluol und Dichlormethan sehr gut löslich und als Feststoff weitgehend luftstabil.

## 6. Experimenteller Teil

---

Um Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse zu erhalten wurde  $(\text{H}_4\text{-Dbf})_2\text{Fe}$  unter Stickstoffatmosphäre in wenig wasserfreiem Toluol gelöst und das Lösungsmittel durch Diffusion in wasserfreies Paraffinöl entfernt.

Ausbeute: 12 mg (20  $\mu\text{mol}$ , 47 %)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.45$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 8,8'-H), 7.03 (m, 8 H), 6.87 ( $m_c$ , 4 H), 3.69 (s, 2 H, 9-H), 2.64 ( $m_c$ , 8 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.08 ( $m_c$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.09$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, Ar-H), 7.03 (td, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, Ar-H), 7.00 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ar-H), 6.77 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, Ar-H), 3.94 (s, 9-H), 2.63-2.76 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.29-2.33 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.13-2.21 ( $m_c$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ).

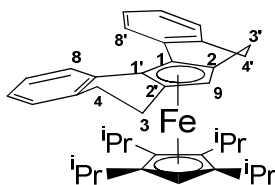
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 138.07$ , 134.72, 127.94, 127.11, 126.38, 125.64, 87.84 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 79.12 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 70.32 (9-C), 31.19 ( $\text{CH}_2$ ), 22.73 ( $\text{CH}_2$ ).

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2963$  (m), 2925 (m), 2662 (w), 2344 (w), 1600 (w), 1501 (w), 1457 (w), 1457 (w), 1438 (w), 1261 (s), 1098 (s), 1021 (s), 865 (w), 802 (s), 759 (m), 737 (w), 699 (w), 660 (w), 627 (w), 553 (w), 504 (w), 487 (w), 467 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 592.36$  ( $[\text{M}-2]^+$ , 16), 593.37 ( $[\text{M}-1]^+$ , 11), 594.38 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 595.40 ( $[\text{M}+1]^+$ , 74), 596.42 ( $[\text{M}+2]^+$ , 23), 597.43 ( $[\text{M}+3]^+$ , 4).

ber. ( $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{Fe}$ ) = 594.20

### 6.3.6 Darstellung von $\eta^5$ -3,3',4,4'-Tetrahydrobenzo[*c,g*]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), $(H_4\text{-Dbf})Fe(^4Cp)$ , (83)



Summenformel:  $C_{38}H_{46}Fe$      $M = 558.62 \text{ g/mol}$

In einem Autoklav werden 98 mg  $(Dbf)Fe(^4Cp)$  (176  $\mu\text{mol}$ ) und 38 mg Pd/C in 20 ml wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  gelöst und die Apparatur mit Wasserstoff durchgespült. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 55 bis 60 bar für 70 h gerührt. Die erhaltene hellrote Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt, das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Pentan extrahiert. Nach Einengen der vereinigten Extrakte zur Trockne erhält man  $(H_4\text{-Dbf})Fe(^4Cp)$  als roten Feststoff.

$(H_4\text{-Dbf})Fe(^4Cp)$  ist in Pentan, Toluol und Dichlormethan sehr gut löslich und als Feststoff weitgehend luftstabil.

Ausbeute: 42 mg (75  $\mu\text{mol}$ , 42 %)

$^1H\text{-NMR}$  (400 MHz,  $C_6D_6$ , 293 K):  $\delta[\text{ppm}] = 8.17$  (dd, 2 H,  $^3J_{HH} = 5.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 8,8'-H), 7.03-7.13 (m, 6 H, Ar-H), 3.97 (s, 1 H,  $C_5\text{-H}$ ), 3.55 (s, 1 H,  $C_5\text{-H}$ ), 2.88 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.81 ( $m_c$ , 2 H,  $-CHMe_2$ ), 2.73 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2$ ), 2.66 ( $m_c$ , 2 H,  $-CHMe_2$ ), 2.20 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.31 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 4.6 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 1.21 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 1.01 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 4.4 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 0.85 (br s, 6 H,  $-CHMe_2$ ).

$^1H\text{-NMR}$  (600 MHz,  $C_6D_6$ , 333 K):  $\delta[\text{ppm}] = 8.12$  (d, 2 H,  $^3J_{HH} = 7.3 \text{ Hz}$ , 8,8'-H), 7.03-7.13 (m, 6 H, Ar-H), 4.03 (s, 1 H, Cp-H), 3.59 (s, 1 H, Cp-H), 2.94 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 2.81 ( $m_c$ , 2 H,  $CH_2$ ), 2.75 ( $m_c$ , 4 H,  $CH_2 + CHMe_2$ ), 2.68 (sept, 2 H,  $CHMe_2$ ), 2.24 (m, 2 H,  $CH_2$ ), 1.32 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 1.20 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 1.00 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ), 0.88 (d, 6 H,  $^3J_{HH} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $-CHMe_2$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K):  $\delta[\text{ppm}] = 138.43$  (Ar-C), 137.22 (Ar-C), 127.94 (Ar-C-H), 127.24 (8,8'-C-H), 126.38 (Ar-C-H), 125.71 (Ar-C-H), 94.01 ( $\eta^5$ -C), 90.24 ( $\eta^5$ -C), 86.88 ( $\eta^5$ -C), 78.33 ( $\eta^5$ -C), 67.52 ( $\eta^5$ -CH), 64.89 ( $\eta^5$ -CH), 31.90 (-CH<sub>2</sub>), 27.29 (-CHMe<sub>2</sub>), 26.53 (-CHMe<sub>2</sub>), 26.03 (-CHMe<sub>2</sub>), 24.44 (-CHMe<sub>2</sub>), 24.24 (-CHMe<sub>2</sub>), 23.99 (-CH<sub>2</sub>), 21.64 (-CHMe<sub>2</sub>).

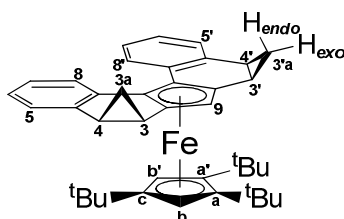
|                   |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|
| Elementaranalyse: | $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Fe}$ |
| theor. :          | C 81.70 H 8.30                        |
| gef.:             | C 82.02 H 8.30                        |

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2960$  (s), 2927 (s), 1718 (w), 1643 (w), 1602 (m), 1500 (w), 1457 (m), 1376 (w), 1361 (m), 1294 (w), 1261 (s), 1186 (w), 1103 (s), 1022 (s), 972 (w), 866 (w), 833 (w), 802 (s), 768 (w), 760 (s), 752 (w), 738 (s), 659 (m), 627 (m), 502 (w), 490 (m), 469 (w), 454 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 556.60$  ( $[\text{M}-2]^+$ , 11), 557.70 ( $[\text{M}-1]^+$ , 5), 558.62 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 559.63 ( $[\text{M}+1]^+$ , 48), 560.64 ( $[\text{M}+2]^+$ , 9), 561.65 ( $[\text{M}+3]^+$ , 1).

ber. ( $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Fe}$ ) = 558.29

### 6.3.7 Darstellung von $\eta^5$ -(*meso*-3a,3',3a',4,4'-Hexahydro-dibenzo[*c,g*]dicyclopropa[*a,\eta*]fluorenyl)- $\eta^5$ -((1,2,4-tri-*tert*-butyl)cyclopentadienyl)-eisen(II), (85)



Summenformel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{Fe}$  M = 582.64 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 42 mg (75.7  $\mu\text{mol}$ ) ( $\text{Dbf}$ ) $\text{Fe}(\text{Cp}'')$  in 7 ml wasserfreiem Toluol gelöst und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend werden im Stickstoffgegenstrom zunächst 2.28 ml (2.27 mmol, 30 Äqu. 1 M in Hexanfraktionen) Diethylzink ( $\text{ZnEt}_2$ ) gefolgt von 2.5 ml (3.41 mmol, 45 Äqu.



10 %ige Lösung in abs. Toluol) Chloriodmethan ( $\text{ClCH}_2\text{I}$ ) zugegeben. Die klare, rote Reaktionslösung wird unter fortwährender Kühlung bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt. Nach 16 bis 24 h wird der Reaktionsfortschritt mittels MALDI-TOF-MS kontrolliert und noch einmal 30 Äquivalente Diethylzink und 45 Äquivalente Chloriodmethan zugegeben, nach weiteren 16 bis 24 h folgt eine letzte Charge von 20 Äquivalenten Diethylzink und 30 Äquivalenten Chloriodmethan. Nach Zugabe von insgesamt 60/90 Äquivalenten tritt Trübung der Reaktionsmischung durch ausfallendes  $\text{ZnX}_2$  beobachtet. Nach Zugabe der letzten Charge wird weitere 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend werden bei dieser Temperatur 0.5 ml entgastes, destilliertes Wasser zugegeben um überschüssige Organozinkverbindungen zu hydrolysieren. Nach einer Stunde wird die Reaktionsmischung aufgetaut und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ausfallende Zinkhydroxid/Zinkhalogenidgemisch bildet einen pastösen Feststoff der mitunter nicht mehr mit dem Magnetührstab durchmischt werden kann. Zur Absorption von überschüssigem Wasser wird nun ca. 1 g wasserfreies Natriumsulfat zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Dabei ist es von Vorteil das Natriumsulfat und den Zinkhydroxidniederschlag im Stickstoffgegenstrom mit einem Spatel zu vermischen. Die erhaltene rote Suspension wird filtriert und der Rückstand zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol extrahiert.

Werden die vereinigten Extrakte zunächst stark eingeengt und das übrige Lösungsmittel durch langsame Absorption auf Paraffinöl unter Stickstoffatmosphäre entfernt, bildet der Komplex rote nadelförmige Kristalle.

Der Komplex ist in aprotischen Lösungsmitteln (Pentan, Benzol/Toluol,  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1,4-Dioxan) sehr gut löslich, mit Ausnahme von Acetonitril, worin er nahezu unlöslich ist. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt um Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse zu gewinnen. Hierzu wurde der Komplex unter Stickstoffatmosphäre in 1 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert und durch Zugabe von ca. 4 ml wasserfreiem Diethylether wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde der Ether durch Absorption auf Paraffinöl langsam entfernt, wobei der Komplex in Form roter Nadeln auskristallisiert. Diese Methode kann auch zur Reinigung angewendet werden, wenn das Rohprodukt zunächst noch eine ölige Konsistenz zeigt und nicht bereitwillig kristallisiert.

Ausbeute: 13.3 mg (22.8  $\mu\text{mol}$ , 33 %)

## 6. Experimenteller Teil

---

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 8.48$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 8,8'-H), 7.24 (dd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz /  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 5,5'-H), 7.05 (quintd, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz /  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 6,6',7,7'-H), 4.60 (s, 1 H, 9-H), 3.49 (s, 2 H, b,b'-H), 2.29 ( $m_c$ , 2 H, 3,3'-H), 2.12 ( $m_c$ , 2 H, 4,4'-H), 1.30 (s, 18 H, a,a'- $^t\text{Bu}$ ), 1.20 (s, 9 H, c- $^t\text{Bu}$ ), 1.02 (td, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.6$  Hz /  $^4J_{\text{HH}} = 3.9$  Hz, *exo*-3a,3a'-H), 0.55 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 4.5$  Hz, *endo*-3a,3a'-H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 137.79$ , 134.72, 130.06, 126.14, 125.35, 101.71 (Cp'''-a,a'-C), 96.02 (Cp'''-c-C), 87.49 (2,2'-C), 75.87(1,1'-C), 70.21 (Cp'''-b,b'-CH), 65.89 (Dbf-9-CH), 34.16 (a,a'- $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 32.46 (a,a'- $^t\text{Bu-C}$ ), 31.56 (c- $^t\text{Bu-C}$ ), 31.07 (c- $^t\text{Bu-CH}_3$ ), 20.65 (4,4'-CH), 15.69 (Cyclopropyl), 15.63 (Cyclopropyl).

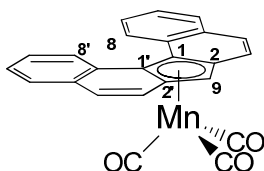
Elementaranalyse:  $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{Fe}$   
theor. : C 82.46 H 7.96  
gef.: C 81.52 H 7.99

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2957$  (s), 2924 (m), 2868 (m), 1636 (w), 1596 (w), 1542 (w), 1499 (m), 1481 (w), 1462 (m), 1386 (w), 1361 (m), 1246 (m), 1234 (w), 1167 (w), 1100 (w), 1054 (w), 1027 (m), 994 (w), 947 (m), 903 (w), 878 (w), 844 (w), 822 (m), 755 (s), 708 (w), 670 (w), 648 (w), 613 (w), 577 (m), 527 (m), 511 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z$  (%) = 580.433 ( $[\text{M}-2]^+$ , 5), 581.446 ( $[\text{M}-1]^+$ , 2), 582.457 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 583.472 ( $[\text{M}+1]^+$ , 53), 584.489 ( $[\text{M}+2]^+$ , 10), 585.499 ( $[\text{M}+3]^+$ , 1).

ber. ( $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{Fe}$ ) = 582.29

### 6.3.8 Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenyltricarbonylmangan(I), (Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub>, (88)



Summenformel: C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>MnO<sub>3</sub>    M = 404,28 g/mol    Smp. = 235-238°C

In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre zunächst 266 mg (1 mmol) DbfH in 10 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf -5°C gekühlt und 850  $\mu$ l Butyllithium (1.35 mmol, 1.6 M in Hexan) zugegeben. Unter langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wird über Nacht gerührt und anschließend der entstandene farblose Niederschlag von DbfLi durch Zugabe von 2 ml abs. THF in Lösung gebracht.

Die entstandene schwarz-grüne Lösung wird auf -20°C gekühlt und eine Lösung von 274.9 mg Mn(CO)<sub>5</sub>Br in 5 ml abs. THF zugegeben. Unter langsamem Auftauen wird weitere 20 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der erhaltene schwarzbraune Rückstand wird zweimal mit je 15 ml abs. Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 10 ml eingeeengt, wobei eine erste Fraktion des Produkts als orange-gelber kristalliner Feststoff ausfällt. Weiteres Produkt kann durch Kristallisation des Extrakts bei -20°C oder durch Diffusion mit abs. Pentan erhalten werden.

Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse wurden durch Diffusion von Pentan in eine verdünnte Lösung des Komplexes in Toluol erhalten.

Ausbeute: 97 mg (236  $\mu$ mol, 24 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 9.12 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 8,8'-H), 7.43 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, Ar-H), 7.33 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.5 Hz, Ar-H), 7.22 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, Ar-H), 7.11 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 4.92 (s, 1 H, 9-H).

## 6. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 9.06$  (2 H), 7.82 (2 H), 7.69 (2 H), 7.59 (2H), 7.50 (2 H), 7.35 (2H), 5.65 (1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 225.44$  (CO), 132.68, 131.38, 130.24, 130.05, 126.70, 126.85, 122.29, 103.75 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 91.98 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 67.01(9-C).

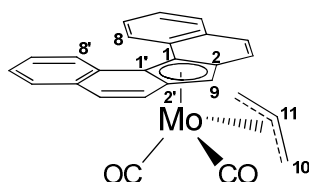
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 225.07$  (CO), 132.47, 131.11, 130.22, 129.89, 126.86, 126.79, 126.75, 122.21, 103.65 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 91.75 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 66.73 (9-C).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{MoO}_3$   
theor. : C 71.30 H 3.24  
gef. : C 71.12 H 3.30

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2004$  (vs), 1933 (vs), 1919 (vs), 1558 (w) 1540 (w), 1262 (w), 1247 (w), 1205 (w), 944 (w), 863 (w), 851 (w), 818 (m), 796 (m), 768 (m), 745 (m), 662 (m), 629 (s), 532 (m).

IR (Benzol):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 2017, 1936$ .

### 6.3.9 Darstellung von $\eta^3\text{-Allyl-}\eta^5\text{-dibenzo[c,g]fluorenyldicarbonylmolybdän(II)$ , (93)



Summenformel:  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{MoO}_2$  M = 458.36 g/mol Smp. = 173-176°C (zers.)

In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 266 mg (1 mmol) DbfH in 10 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt, 690  $\mu\text{l}$  Butyllithium (1.1 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und unter langsamem Auftauen

mindestens weitere 2 h gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von D<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>Li, der durch Zugabe von 3 ml abs. THF wieder in Lösung gebracht wird.

In einem weiteren Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 311 mg (1 mmol) ( $\eta^3$ -Allyl)Mo(CO)<sub>2</sub>(NCMe)<sub>2</sub>Br<sup>[124]</sup> in 15 ml abs. THF gelöst und auf dem Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird die D<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>Li-Lösung über 20 min zugetropft und anschließend 4 h bei 0°C und weitere 16 h unter langsamem Auftauen gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der gelbbraune Reaktionsrückstand zweimal mit je 10 ml abs. Diethylether gewaschen und dreimal mit je 10 ml abs. Toluol extrahiert.

Bei Einengen der vereinigten Extrakte fällt ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -D<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub> analysenrein als hellgelber, mikrokristalliner Feststoff aus.

Einkristalle zur Untersuchung mittels RSA wurden durch Diffusion von abs. Pentan in eine Lösung von ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -D<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub> in abs. Toluol erhalten.

Ausbeute: 224 mg (0.49 mmol, 49 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.73 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 8,8'-H), 7.49 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, Ar-H), 7.25 (m<sub>c</sub>, 4 H, Ar-H), 7.17 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 9.2 Hz, Ar-H), 7.06 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 5.96 (s, 1 H, 9-H), 2.23 (m<sub>c</sub>, 1 H, Allyl-C-H), 1.23 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, *cis*-Allyl-CH<sub>2</sub>), 0.49 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.6 Hz, *trans*-Allyl-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ [ppm] = 235.93 (CO), 132.29, 129.72, 129.28, 126.84, 126.26, 125.29, 123.18, 109.19 ( $\eta^5$ -C), 102.80 ( $\eta^5$ -C), 74.18 (9-C), 78.03 (Allyl-C-H), 49.75 (Allyl-CH<sub>2</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.81 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, Ar-H), 7.85 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, Ar-H), 7.66 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, Ar-H), 7.57 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, Ar-H), 7.54 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 7.43 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.8 Hz, Ar-H), 6.52 (s, 1 H, 9-H), 2.25 (m<sub>c</sub>, 1 H, Allyl-C-H), 1.26 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, *cis*-Allyl-CH<sub>2</sub>), 0.55 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 10.3 Hz, *trans*-Allyl-CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 236.91 (CO), 131.94, 129.64, 128.99, 126.87, 126.34, 126.31, 125.20, 123.63, 109.03 ( $\eta^5$ -C), 102.68 ( $\eta^5$ -C), 77.81 (Allyl-CH), 73.95 (9-C), 50.03 (Allyl-CH<sub>2</sub>).

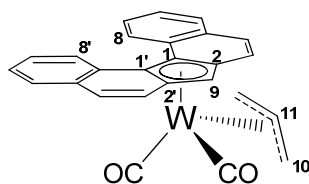
|                   |                     |
|-------------------|---------------------|
| Elementaranalyse: | $C_{26}H_{18}MoO_2$ |
| theor. :          | C 68.13 H 3.96      |
| gef. :            | C 68.10 H 3.87      |

IR (KBr):  $\nu[cm^{-1}] = 2922$  (w), 2852 (w), 2370 (w), 2344 (w), 1934 (vs), 1874 (vs), 1716 (w), 1653 (w), 1635 (w), 1558 (w), 1541 (w), 1456 (w), 1385 (w), 1248 (w), 1157 (w), 852 (w), 817 (m), 797 (w), 765 (m), 743 (m), 614 (m), 582 (w), 549 (m), 525 (m), 500 (m), 474 (m), 419 (m).

IR (Toluol):  $\nu[cm^{-1}] = 1948, 1874$ .

IR ( $CH_2Cl_2$ ):  $\nu[cm^{-1}] = 1964, 1866$ .

### 6.3.10 Darstellung von $\eta^3$ -Allyl- $\eta^5$ -dibenzo[c,g]fluorenyldicarbonylwolfram(II), (95)



Summenformel:  $C_{26}H_{18}WO_2$  M = 546.26 g/mol Smp. = 170-172°C (zers.)

In ein Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 266 mg (1 mmol) DbfH in 10 ml abs. Toluol gelöst, auf dem Eis/NaCl-Bad auf  $-15^\circ C$  gekühlt, 690  $\mu$ l Butyllithium (1.1 mmol, 1.6 M in Hexan) zugetropft und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag von DbfLi der durch Zugabe von 5 ml abs. THF wieder in Lösung gebracht wird.

In einem weiteren Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 443 mg (1 mmol)  $(\eta^3\text{-Allyl})W(CO)_2(NCMe)_2$  [125] in 40 ml abs. THF suspendiert, auf dem Eis/NaCl-Bad auf  $-15^\circ C$  gekühlt und die DbfLi-Lösung wird über 20 min zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 4 h bei  $0^\circ C$  gerührt und weitere 5 Tage bei  $-40^\circ C$  aufbewahrt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der braune Reaktionsrückstand bis zur Farblosigkeit des Extrakts mit jeweils

## 6. Experimenteller Teil

---

10 ml abs. Toluol extrahiert (8-10 Mal). Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingeeengt und erneut dreimal mit je 10 ml extrahiert. Die Fraktionen der zweiten Extraktion werden vereinigt, bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und bei -40°C zur weiteren Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 196 mg (0.36 mmol, 36 %)

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 8.79 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 8,8'-H), 7.85 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, Ar-H), 7.66 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, Ar-H), 7.60 (t, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, Ar-H), 7.54 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, Ar-H), 7.43 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, Ar-H), 6.57 (s, 1 H, 9-H), 1.76 (m<sub>c</sub>, 1 H, Allyl-CH), 1.22 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, *cis*-Allyl-CH<sub>2</sub>), 0.79 (d, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 10.3$  Hz, *trans*-Allyl-CH<sub>2</sub>).

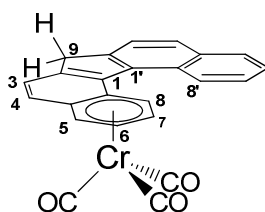
$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ [ppm] = 224.05 (CO), 131.86, 129.81, 128.76, 127.61, 126.72, 126.69, 125.13, 123.51, 107.44 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 101.10 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 71.39 (9-C), 70.25 (Allyl-CH), 42.01 (Allyl-CH<sub>2</sub>).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{WO}_2$   
theor. : C 57.17 H 3.32  
gef. : C 56.63 H 3.16

IR (KBr):  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2924 (w), 2361 (m), 2341 (m), 1929 (vs), 1865 (vs), 1635 (m), 1248 (w), 1157 (w), 852 (w), 821 (m), 799 (w), 765 (m), 743 (m), 617 (w), 542 (m), 483 (w), 418 (w).

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1939, 1853.

### 6.3.11 Darstellung von $\eta^6$ -Dibenzo[*c,g*]fluorentricarbonylchrom(0), ( $\eta^6$ -DbfH)Cr(CO)<sub>3</sub>, (98)

Summenformel: C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>3</sub>

M = 402.36 g/mol

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 301 mg (1.13 mmol) DbfH und 211 mg (1.13 mmol) Cr(CO)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **[133]** vorgelegt und 10 ml wasserfreies 1,4-Dioxan zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 4 h unter Rückfluss erhitzt, anschließend wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf ca. 5 ml eingengt und bei -40°C zu Kristallisation gebracht und die Mutterlage über dem ausfallenden mikrokristallinen Feststoff adekantiert. Der Rückstand wird erneut zweimal mit je 10 ml wasserfreiem Ether extrahiert. Einengen dieses Extrakts zur Trockne liefert das Produkt als orangeroten, mikrokristallinen Feststoff. Die Mutterlauge der ersten Kristallisation aus Toluol lieferte durch Diffusion von Pentan Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: 42 mg (104  $\mu$ mol, 9 %)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 8.75 (br s, 1 H, 8'-H), 8.01 (br s, 1 H, Ar-H), 7.91 (br s, 1 H, 5'-H), 7.74 (br s, 1 H, 6'-H), 7.65 (br s, 2 H), 7.57 (br s, 1 H, 7'-H), 7.11 (br s, 1 H, 8-H,  $\eta^6$ -Cr(CO<sub>3</sub>)-Ring), 6.34 (br s, 1 H, 5-H,  $\eta^6$ -Cr(CO<sub>3</sub>)-Ring), 5.80 (br s, 1 H, 7-H,  $\eta^6$ -Cr(CO<sub>3</sub>)-Ring), 5.54 (br s, 1 H, 6-H,  $\eta^6$ -Cr(CO<sub>3</sub>)-Ring), 4.06 (br s, 2 H, 9-H).

Linienverbreiterung aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen.

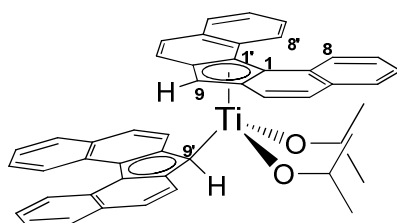
<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 232.30 (CO), 146.46, 143.47, 138.24, 136.93, 134.02, 129.44, 128.92, 128.43, 126.04, 125.52, 125.40, 125.36, 122.87,



106.73 ( $\eta^6$ -C), 103.79 ( $\eta^6$ -C), 92.70 ( $\eta^6$ -CH), 92.13 ( $\eta^6$ -CH), 91.99 ( $\eta^6$ -CH), 88.65 ( $\eta^6$ -CH), 39.31 (CH<sub>2</sub>, 9-C).

IR (KBr):  $\nu$ [cm<sup>-1</sup>] = 3045 (w), 2916 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1960 (vs), 1877 (vs), 1514 (w), 1458 (w), 1359 (w), 1261 (m), 1096 (m), 1024 (m), 946 (w), 794 (s), 759 (s), 740 (m), 664 (m), 615 (m), 549 (w), 525 (m), 504 (m), 481 (w), 443 (w), 411 (w).

### 6.3.12 Darstellung von $\eta^5$ - $\eta^1$ -Bisdibenzo[*c,g*]fluorenyltitan(IV)diisopropylat, (105)

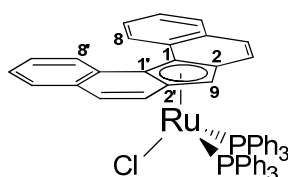


Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>Ti      M = 696.70 g/mol

Es wurden zunächst DbfH (267 mg, 1 mmol) und KH (46 mg, 1.15 mmol) in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt, und 10 wasserfreies Toluol sowie 5 ml wasserfreies THF zugegeben. Die entstehende Suspension wurde 4.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der schwarzgrüne Rückstand in wasserfreiem Toluol suspendiert. Nach Kühlung auf -78°C (Trockeneis/Aceton) wurde 1 ml CITi(O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> (1 mmol, c = 1 mol/l in Hexan) zugegeben, eine Stunde bei -78°C und weitere 16 h unter langsamem Auftauen gerührt und anschließend erneut das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der Reaktionsrückstand wurde dreimal mit je 10 ml wasserfreiem Toluol extrahiert. Einengen der vereinigten Extrakte lieferte eine geringe Menge eines orangegelben, mikrokristallinen Feststoffs, der die unten angegebenen <sup>1</sup>H-NMR-Daten, neben Signalen des freien Liganden vergleichbarer Intensität, zeigte. Erneutes Lösen des Feststoffs in Toluol und Diffusion von Pentan lieferte Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse. Eine Ausbeute konnte aufgrund der geringen Menge der isolierten Substanz nicht bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 9.18$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 8,8'-H), 6.90 (d, 4 H,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz), 5.06 (s, 2 H, 9-H), 3.71 (sept, 2 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, ), 0.64 (d, 12 H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz).

### 6.3.13 Darstellung von $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylbistriphenylphosphanruthenium(II)chlorid, (112)



Summenformel:  $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{ClP}_2\text{Ru}\cdot 2$  Toluol

Smp. = ab  $110^\circ\text{C}$  (zers.)

$M = 926.42$  g/mol /  $1110.70$  g/mol (mit/ohne Lsm.)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 66.6 mg (250  $\mu\text{mol}$ ) DbfH in 5 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Die Lösung wird auf dem Eis/NaCl/EtOH-Bad auf  $-15^\circ\text{C}$  gekühlt, 172  $\mu\text{l}$  Butyllithium (275  $\mu\text{mol}$ , 1.6 M in Hexan) zugegeben und unter langsamem Auftauen 3 h gerührt währenddessen sich ein farbloser Niederschlag von DbfLi bildet. Zu der entstandenen Suspension werden anschließend bei Raumtemperatur festes, fein gepulvertes  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$  <sup>[150]</sup> (239.7 mg, 250  $\mu\text{mol}$ ) und weitere 15 ml wasserfreies Toluol zugegeben. Es entsteht zunächst eine braune Suspension von  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ , welches jedoch durch die Lösungsmittelzugabe weitgehend in Lösung geht. Innerhalb von ca. 20 min. ist eine Klärung der Lösung und ein Farbumschlag nach tiefrot zu beobachten. Es wird weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und Rückstand nochmals mit 5 ml wasserfreiem Toluol extrahiert. Die erhaltene tiefrote Lösung wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt bei  $-40^\circ\text{C}$  zur weiteren Kristallisation gebracht.

Die überstehende Mutterlage wird über eine Kanüle abgesaugt, der Rückstand wird nochmals mit einem Gemisch aus 1-2 ml wasserfreiem Toluol und 5 ml wasserfreiem Pentan gewaschen.

Es wird eine erste Fraktion von 95.5 mg (103  $\mu\text{mol}$ ) des Komplexes erhalten. Durch entfernen des Pentans, weiteres Einengen und erneute Kristallisation können

insgesamt 110 mg Produkt erhalten werden. ((Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl • 2 Toluol) wird als tiefroter, mikrokristalliner Feststoff erhalten.

Der Komplex kristallisiert nicht immer bereitwillig und ist daher nicht einfach vom freiwerdenden Triphenylphosphan zu abzutrennen. Wird die filtrierte Reaktionslösung bis zu Trockne eingeeengt erhält man einen dunkelroten, glasartigen Feststoff der entsprechend der Reaktionsstöchiometrie laut <sup>1</sup>H und <sup>31</sup>P-NMR die ungefähre Zusammensetzung [(Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl) • PPh<sub>3</sub> • 2 Toluol] besitzt. Dieses Gemisch kann in weiterführenden Synthesen direkt verwendet werden (siehe 6.3.14).

Einkristalle zur Untersuchung mittels Röntgenstrukturanalyse wurden aus der verarmten Mutterlauge bei -40°C in der dritten Kristallisationsfraktion erhalten.

Alternativ kann der Komplex aus wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> durch Übersichten mit Pentan kristallisiert werden, wobei jedoch auch Triphenylphosphan als Pulver ausfällt. Das PPh<sub>3</sub>-Pulver wird durch Schwenken suspendiert und von dem auskristallisierten Komplex abdekantiert. Der Rückstand wird nochmals mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 10:1 gewaschen. Auf diese Weise werden keine Einkristalle erhalten, das Produkt enthält jedoch auch kein Lösungsmittel, ist aber durch Spuren von PPh<sub>3</sub> verunreinigt.

Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf das toluolhaltige Produkt.

Ausbeute: 110 mg (3 Fraktionen, 99 µmol, 40 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293.5 K): δ[ppm] = 9.27 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 8,8'-H), 7.69 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 7,7'-H), 7.47 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 6,6'-H), 7.32 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 5,5'-H), 7.00-7.22 (br m, 18 H, PPh<sub>3</sub>: o-H/p-H), 6.70-6.92 (br, 12 H, PPh<sub>3</sub>: m-H), 6.68 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 6.37 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 3.88 (s, 1 H, 9-H).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 325.4 K): δ[ppm] = 9.30 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 8,8'-H), 7.69 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 7,7'-H), 7.48 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 6,6'-H), 7.34 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 5,5'-H), 7.11-7.20 (m, 12 H, PPh<sub>3</sub>: o-H), 7.05 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, PPh<sub>3</sub>: p-H), 6.84 (t, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, PPh<sub>3</sub>: m-H), 6.70 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 6.34 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 3.90 (s, 1 H, 9-H).

## 6. Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293.5 K):  $\delta$ [ppm] = 134.41(br), 133.29, 132.11 (d,  $J_{\text{PC}} = 9.9$  Hz), 131.73, 131.61, 129.34, 126.62 (d,  $J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz), 128.41 (br), 126.87 (t,  $J_{\text{PC}} = 4.4$  Hz), 126.12, 124.77, 120.11, 108.39 ( $\eta^5\text{-C}$ ), 94.18 (t,  $J_{\text{PC}} = 3.1$  Hz,  $\eta^5\text{-C}$ ), 56.21 (9-C).

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293.6 K):  $\delta$ [ppm] = 48.40.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293.6 K):  $\delta$ [ppm] = 47.86.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta$ [ppm] = 94.10, 47.67, 38.64.

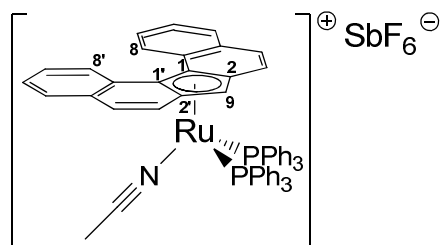
|  |   |
|--|---|
| Elementaranalyse:                      | $\text{C}_{57}\text{H}_{43}\text{ClP}_2\text{Ru}$ |
|  | theor. : C 73.90 H 4.68                           |
|  | gef. : C 73.65 H 5.13                             |
| + $\frac{1}{4} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ | theor. : C 72.56 H 4.63                           |
|  | gef. : C 72.09 H 4.74                             |

IR (KBr):  $\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3051 (m), 2916 (w), 1615 (br, m), 1585 (w), 1571 (w), 1495 (w), 1481 (m), 1456 (w), 1433 (s), 1313 (w), 1262 (w), 1247 (w), 1189 (w), 1157 (w), 1118 (w), 1086 (m), 1049 (w), 1029 (w), 999 (w), 937 (w), 853 (w), 827 (w), 799 (m), 758 (w), 740 (m), 730 (w), 695 (s), 621 (w), 530 (w), 521 (s), 499 (w), 490 (w), 465 (m), 433 (w), 424 (w).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 629.256$ .

ber. ( $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{PRu}$ ) =  $[(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)]^+ = 629.10$ .

### 6.3.14 Darstellung von (Acetonitril)( $\eta^5$ -dibenzo[*c,g*]fluorenyl)bistriphenylphosphanruthenium(II)hexafluoroantimonat, (113)



Summenformel:  $C_{59}H_{46}F_6NP_2RuSb \cdot \frac{1}{2} CH_2Cl_2 \cdot \frac{3}{2} NCM_e$  Smp. = 161-162°C  
 M = 1167.77 g/mol / 1271.83 g/mol (mit/ohne Lsm.)

In einem Schlenkrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 40 mg (Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl • 2 Toluol (36  $\mu$ mol) in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und 0.1 ml wasserfreies Acetonitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf dem Eisbad auf 0°C gekühlt, 12.4 mg (27.7  $\mu$ mol) AgSbF<sub>6</sub> als Feststoff zugegeben und unter langsamem Auftauen über Nacht gerührt. Anschließend wird der entstandene Niederschlag von Silberchlorid abfiltriert, die Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und der Komplex durch Abkühlen auf -40°C kristallisiert.

Alternativ kann der Komplex aus der eingeeengten Lösung durch Diffusion und Überschichten mit Et<sub>2</sub>O kristallisiert werden.

Das kristalline Material enthält je nach Methode  $\frac{1}{2}$  Äqv. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und  $\frac{3}{2}$  Äqv. Acetonitril oder je  $\frac{1}{2}$  Äqv. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Et<sub>2</sub>O. Die angegebene Ausbeute bezieht sich auf eine Reinigung nach der ersten Methode und das Lösungsmittel enthaltende Produkt.

Ausbeute 37.1 mg (29.2  $\mu$ mol, 81 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293.5 K):  $\delta$ [ppm] = 9.07 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 8,8'-H), 7.88 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 7,7'-H), 7.61 (t, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 6,6'-H), 7.42 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 5,5'-H), 7.21 (t, 6 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, PPh<sub>3</sub>: p-H), 6.98 (t, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, PPh<sub>3</sub>: m-H), 6.86 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 6.76-6.84 (m, 12 H, PPh<sub>3</sub>: o-H), 6.16 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.9 Hz, 3,3'/4,4'-H), 4.21 (s, 1 H, 9-H), 2.25 (s, 3 H, NCM<sub>e</sub>).

## 6. Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293.5 K):  $\delta[\text{ppm}] = 107.91$  ( $\eta^5\text{-C}_5\text{-C}$ ), 93.35 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{-C}$ ), 60.44 ( $\eta^5\text{-C}_5\text{-CH}$ ), 4.87 (NCMe).

Die Resonanzen im Aromatenbereich aufgrund von P-C-Kopplungen und Signalverbreiterung durch gehinderte Rotation nicht interpretierbar.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293.6 K):  $\delta[\text{ppm}] = 49.84$ .

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293.6 K):  $\delta[\text{ppm}] = 48.70$ .

IR (KBr):  $\nu[\text{cm}^{-1}] = 3141$  (w), 3447 (m), 2973 (w), 2925 (w), 2865 (w), 2265 (w), 1967 (br w), 1903 (br w), 1827 (br w), 1777 (br w), 1615 (w), 1586 (w), 1574 (w), 1542 (w), 1512 (w), 1499 (w), 1480 (s), 1435 (s), 1313 (m), 1266 (w), 1247 (w), 1210 (w), 1184 (m), 1160 (w), 1118 (w), 1089 (s), 1027 (m), 1000 (m), 936 (w), 920 (w), 858 (m), 806 (m), 744 (s), 697 (s), 658 (s), 625 (w), 581 (w), 530 (s), 521 (s), 496 (s), 467 (w), 427 (m).

MALDI-TOF-MS:  $m/z = 629.256$

ber. ( $\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{PRu}$ ) =  $[(\text{Dbf})\text{Ru}(\text{PPh}_3)]^{\dagger} = 629.10$

|  |  |         |        |        |
|--|--|---------|--------|--------|
| Elementaranalyse:                        | $\text{C}_{59}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{NP}_2\text{RuSb}$ |         |        |        |
|  | theor. :   | C 60.68 | H 3.97 | N 1.20 |
| + $\frac{1}{2}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | theor. :   | C 59.05 | H 3.91 | N 1.16 |
| + $\frac{2}{3}$ NCMe                     | theor. :   | C 60.63 | H 4.05 | N 1.95 |
|  | gef. :   | C 58.39 | H 4.07 | N 1.03 |
|  | gef. :   | C 59.97 | H 3.82 | N 2.02 |

### 6.3.15 Darstellung von Tetrakis(triphenylphosphit)ruthenium(II)dichlorid, (P(OPh)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ru(II)Cl<sub>2</sub>

Summenformel: C<sub>72</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Ru

M = 1413.13 g/mol

Der Komplex wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift hergestellt.<sup>[169]</sup>

In einem Schlenkrohr wird unter Stickstoffatmosphäre 750.50 mg (782 µmol) Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub><sup>[150]</sup> in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan gelöst und zu der klaren, braunen Lösung 1.5 ml (1.778 g, 5.73 mmol,  $\delta$  = 1.185 g/ml) getrocknetes Triphenylphosphit<sup>[164]</sup> zugegeben. Das Gemisch wird für 20 min auf dem Wasserbad auf ca. 50°C erhitzt, anschließend auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml wasserfreiem Pentan überschichtet. Innerhalb weniger Minuten bilden sich erste farblose Kristalle, sowie geringe Mengen eines grünen, pulverigen Niederschlags, der vermutlich auf Spuren von Ru(III) zurückzuführen ist. Nach ca. 20 h ist die Kristallisation abgeschlossen. Der grüne Niederschlag wird durch behutsames schwenken suspendiert und mit dem Lösungsmittel abdekantiert. Das Produkt bleibt in Form 2-3 cm langer, farbloser Nadeln zurück.

Ausbeute: 891 mg (601 µmol, 81 %)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 6.86-6.98 (m, 60 H).

<sup>31</sup>P-NMR (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ [ppm] = 111.78.

|                   |   |
|-------------------|---|
| Elementaranalyse: | C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>12</sub> P <sub>4</sub> Ru |
| theor. :          | C 61.20    H 4.28   |
| gef. :            | C 60.97    H 4.24   |

## 7 Anhang

### 7.1 Kristallstrukturdaten

Nachfolgend sind die Kristalldaten und Aufnahmeparameter der mittels Röntgenstrukturanalyse untersuchten Verbindungen aufgeführt. Die vollständigen Strukturdaten können der beigefügten CD entnommen, oder von Dr Y. Sun und Dr. H. Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern erfragt werden. In englischer Sprache erhaltene Strukturdaten sind im Originaltext abgedruckt.

Die nachstehenden Definitionen gelten für alle aufgeführten Kristallstrukturen:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

#### 7.1.1 9H-Dibenzo[c,g]fluoren, DbfH, (6)

**Tabelle 19: Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 0710o.**

|  |                                 |                |
|--|---------------------------------|----------------|
| Empirical formula                          | C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> |                |
| Formula weight                             | 266.32                          |                |
| Crystal colour and habit                   | red block                       |                |
| Crystal size (mm)                          | 0.28 x 0.25 x 0.24              |                |
| Temperature (K)                            | 150(2)                          |                |
| Wavelength (Å)                             | 1.54184                         |                |
| crystal system                             | Monoclinic                      |                |
| Space group                                | C2/c (no.15)                    |                |
| Unit cell dimensions                       | a = 21.8736(5) Å                | α = 90°        |
|  | b = 8.4281(17) Å                | β = 98.600(2)° |
|  | c = 7.29660(10) Å               | γ = 90°        |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                   | 1330.02(5)                      |                |
| Z  | 4                               |                |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )    | 1.330                           |                |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> ) | 0.571                           |                |
| θ-range (°)                                | 8.09/61.29                      |                |
| Reflections collected                      | 4007                            |                |



## 7. Anhang

---

|   |   |
|---|---|
| Independent reflections                         | 1004 ( $R_{int} = 0.0419$ )                 |
| Completeness to $\theta = 61.29^\circ$          | 97.5 %                                      |
| Absorption correction                           | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Data/restraints/parameters                      | 1004/0/124                                  |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]          | $R_1 = 0.0374$ , $wR_2 = 0.1093$            |
| $R$ indices (all data)                          | $R_1 = 0.0402$ , $wR_2 = 0.1131$            |
| $Goof$  | 1.111                                       |
| $\Delta\rho_{max/min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 0.152/-0.216                                |

### Comments:

All hydrogen atom positions were found in the difference map calculated from the model containing all non-hydrogen atoms. The hydrogen positions were refined with individual isotropic displacement parameters.

### 7.1.2 9,9'-Bisdibenzo[*c,g*]fluoren, Dbf<sub>2</sub>

**Tabelle 20: Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 0795o.**

|   |  |                            |
|---|--|----------------------------|
| Empirical formula                               | C <sub>42</sub> H <sub>26</sub>                          |                            |
| Formula weight                                  | 530.63   |                            |
| Crystal colour and habit                        | yellow prism   |                            |
| Crystal size (mm)                               | 0.17 x 0.17 x 0.08                                       |                            |
| Temperature (K)                                 | 150(2)   |                            |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                     | 1.54184  |                            |
| Crystal system                                  | Monoclinic   |                            |
| Space group                                     | Cc   |                            |
| Unit cell dimensions                            | $a = 30.6613(7) \text{ \AA}$                             | $\alpha = 90^\circ$        |
|   | $b = 7.0205(2) \text{ \AA}$                              | $\beta = 104.012(2)^\circ$ |
|   | $c = 26.7677(6) \text{ \AA}$                             | $\gamma = 90^\circ$        |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                       | 5590.5(2)  |                            |
| $Z$   | 8  |                            |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )          | 1.261  |                            |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )     | 0.543  |                            |
| $\theta$ -range ( $^\circ$ )                    | 5.03/62.74   |                            |
| Reflections collected                           | 15174  |                            |
| Independent reflections                         | 6674 ( $R_{int} = 0.0265$ )                              |                            |
| Completeness to $\theta = 62.74^\circ$          | 97.7 %   |                            |
| Absorption correction                           | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)              |                            |
| Data/restraints/parameters                      | 6674/2/758   |                            |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]          | $R_1 = 0.0274$ , $wR_2 = 0.0529$                         |                            |
| $R$ indices (all data)                          | $R_1 = 0.0362$ , $wR_2 = 0.0546$                         |                            |
| $Goof$  | 0.872  |                            |
| Absolute structure parameter                    | 1.9(8) Absolute structure cannot be determined reliably. |                            |
| Extinction coefficient                          | 0.000427(19)   |                            |
| $\Delta\rho_{max/min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 0.114/-0.108   |                            |

### Comments:

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.3 1,2,3,4-Tetrahydrobenzo[*c,g*]fluoren-9-on, H<sub>4</sub>-Dbf=O

Tabelle 21: Crystal data and structure refinement for 0885o.

|   |   |                            |
|---|---|----------------------------|
| Empirical formula                                   | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> O                               |                            |
| Formula weight                                      | 284.34  |                            |
| Crystal colour and habit                            | orange prism  |                            |
| Crystal size (mm)                                   | 0.38 x 0.21 x 0.20  |                            |
| Temperature (K)                                     | 150(2)  |                            |
| Wavelength (Å)                                      | 1.54184   |                            |
| Crystal system                                      | Monoclinic  |                            |
| Space group   | P2 <sub>1</sub> /c  |                            |
| Unit cell dimensions                                | <i>a</i> = 14.1099(3) Å   | $\alpha = 90^\circ$        |
|   | <i>b</i> = 5.00240(10) Å  | $\beta = 102.836(2)^\circ$ |
|   | <i>c</i> = 20.9964(4) Å   | $\gamma = 90^\circ$        |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 1444.96(5)  |                            |
| <i>Z</i>  | 4   |                            |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             | 1.307   |                            |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          | 0.610   |                            |
| <i>F</i> (000)                                      | 600   |                            |
| $\theta$ -range for data collection (°)             | 4.32/62.63  |                            |
| Index ranges  | -16 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24     |                            |
| Reflections collected                               | 11533   |                            |
| Independent reflections                             | 2292 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0242)                        |                            |
| Completeness to $\theta = 62.63^\circ$              | 99.2 %  |                            |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |                            |
| Max. and min. transmission                          | 1.00000 and 0.74553   |                            |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>              |                            |
| Data/restraints/parameters                          | 2292/0/199  |                            |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>            | 1.117   |                            |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0314, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0868 |                            |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0377, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0895 |                            |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )    | 0.134/-0.137  |                            |

## Notes on the refinement of 0885o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.4 (9-Dibenzofluorenyl)(9-fluorenyl)dimethylsilan, (Dbf)(Flu)SiMe<sub>2</sub>, (14)

Tabelle 22: Crystal data and structure refinement for 0862o.

|                          |                                    |                     |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------|
| Empirical formula        | C <sub>36</sub> H <sub>28</sub> Si |                     |
| Formula weight           | 488.67                             |                     |
| Crystal colour and habit | yellow prism                       |                     |
| Crystal size (mm)        | 0.41 x 0.33 x 0.23                 |                     |
| Temperature (K)          | 150(2)                             |                     |
| Wavelength (Å)           | 1.54184                            |                     |
| Crystal system           | Orthorhombic                       |                     |
| Space group              | Pbca                               |                     |
| Unit cell dimensions     | <i>a</i> = 19.49350(10) Å          | $\alpha = 90^\circ$ |
|                          | <i>b</i> = 13.43900(10) Å          | $\beta = 90^\circ$  |
|                          | <i>c</i> = 20.10000(10) Å          | $\gamma = 90^\circ$ |

## 7. Anhang

|  |   |
|--|---|
| Volume (Å <sup>3</sup> )                         | 5265.66(5)  |
| Z  | 8   |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )          | 1.233   |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )       | 0.946   |
| F(000)   | 2064  |
| θ-range for data collection (°)                  | 4.56/62.67  |
| Index ranges                                     | -22 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 23          |
| Reflections collected                            | 45544   |
| Independent reflections                          | 4209 (R <sub>int</sub> = 0.0338)                  |
| Completeness to θ = 62.67°                       | 99.6 %  |
| Absorption correction                            | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)       |
| Max. and min. transmission                       | 1.00000 and 0.52313                               |
| Refinement method                                | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>       |
| Data/restraints/parameters                       | 4209/0/336  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                | 1.086   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                      | R <sub>1</sub> = 0.0328, wR <sub>2</sub> = 0.0915 |
| R indices (all data)                             | R <sub>1</sub> = 0.0371, wR <sub>2</sub> = 0.0939 |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> ) | 0.190/-0.331                                      |

### Notes on the refinement of 0862o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.5 9,9'-Bis(dibenzofluorenyl)dimethylsilan, Dbf<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>, (15)

**Tabelle 23:** Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 0686o.

|  |  |                  |
|--|--|------------------|
| Empirical formula                          | C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Si·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> |                  |
| Formula weight                             | 680.92   |                  |
| Crystal colour and habit                   | colourless needle  |                  |
| Crystal size (mm)                          | 0.50 x 0.14 x 0.12   |                  |
| Temperature (K)                            | 150(2)   |                  |
| Wavelength (Å)                             | 0.71073  |                  |
| crystal system                             | Triclinic  |                  |
| Space group                                | P-1 (no.2)   |                  |
| Unit cell dimensions                       | a = 11.3200(10) Å  | α = 104.220(10)° |
|  | b = 12.7790(10) Å  | β = 100.594(10)° |
|  | c = 13.7170(10) Å  | γ = 103.209(10)° |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                   | 1811.0(3)  |                  |
| Z  | 2  |                  |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )    | 1.249  |                  |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> ) | 0.102  |                  |
| θ-range (°)                                | 2.67/32.23   |                  |
| Reflections collected                      | 22833  |                  |
| Independent reflections                    | 11161 (R <sub>int</sub> = 0.0487)                                |                  |
| Absorption correction                      | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                      |                  |
| Data/restraints/parameters                 | 11161/0/469  |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                | R <sub>1</sub> = 0.0581, wR <sub>2</sub> = 0.1462                |                  |
| R indices (all data)                       | R <sub>1</sub> = 0.1194, wR <sub>2</sub> = 0.2047                |                  |
| Goof                                       | 1.027  |                  |
| Δρ <sub>max/min</sub> (e Å <sup>-3</sup> ) | 0.479/-0.447   |                  |

Comments: All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.6 2-Phenylspiro[cyclopropan-1,9'-[9H]fluoren], (*rac*-27)

Tabelle 24: Crystal data and structure refinement for 07269o.

|   |   |                             |
|---|---|-----------------------------|
| Empirical formula                                   | C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>                                 |                             |
| Formula weight                                      | 268.34  |                             |
| Crystal colour and habit                            | colorless prism   |                             |
| Crystal size (mm)                                   | 0.18 x 0.10 x 0.05  |                             |
| Temperature (K)                                     | 150(2)  |                             |
| Wavelength (Å)                                      | 1.54184   |                             |
| Crystal system                                      | Monoclinic  |                             |
| Space group   | P2 <sub>1</sub> /n  |                             |
| Unit cell dimensions                                | <i>a</i> = 11.89670(10) Å                                       | $\alpha = 90^\circ$         |
|   | <i>b</i> = 9.60270(10) Å  | $\beta = 91.4960(10)^\circ$ |
|   | <i>c</i> = 12.50730(10) Å                                       | $\gamma = 90^\circ$         |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 1428.35(2)  |                             |
| <i>Z</i>  | 4   |                             |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             | 1.248   |                             |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          | 0.532   |                             |
| <i>F</i> (000)                                      | 568   |                             |
| $\theta$ -range for data collection (°)             | 5.81/62.59  |                             |
| Index ranges  | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 13   |                             |
| Reflections collected                               | 6765  |                             |
| Independent reflections                             | 2235 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0216)                        |                             |
| Completeness to $\theta = 62.59^\circ$              | 97.8 %  |                             |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |                             |
| Max. and min. transmission                          | 1.00000 and 0.74017   |                             |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>              |                             |
| Data/restraints/parameters                          | 2235/0/191  |                             |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>            | 1.065   |                             |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0317, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0861 |                             |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0371, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0883 |                             |
| Extinction coefficient                              | 0.0044(7)   |                             |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )    | 0.193/-0.154  |                             |

**Notes on the refinement of 07269o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

## 7.1.7 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-diol, (49)

Tabelle 25: Crystal data and structure refinement for 08123o.

|                          |  |                             |
|--------------------------|--|-----------------------------|
| Empirical formula        | C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> |                             |
| Formula weight           | 314.36   |                             |
| Crystal colour and habit | colorless prism                                |                             |
| Crystal size (mm)        | 0.09 x 0.05 x 0.02                             |                             |
| Temperature (K)          | 150(2)   |                             |
| Wavelength (Å)           | 1.54184  |                             |
| Crystal system           | Monoclinic                                     |                             |
| Space group              | P2 <sub>1</sub> /c                             |                             |
| Unit cell dimensions     | <i>a</i> = 11.4280(11) Å                       | $\alpha = 90^\circ$         |
|                          | <i>b</i> = 8.5935(10) Å                        | $\beta = 109.076(10)^\circ$ |

|   |  |                     |
|---|--|---------------------|
|   | $c = 16.9807(20) \text{ \AA}$                              | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                                 | 1576.0(3)  |                     |
| Z   | 4  |                     |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                    | 1.325  |                     |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )               | 0.659  |                     |
| F(000)  | 664  |                     |
| $\theta$ -range for data collection ( $^\circ$ )          | 5.51/63.06   |                     |
| Index ranges  | $-13 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 9, -19 \leq l \leq 19$ |                     |
| Reflections collected                                     | 14551  |                     |
| Independent reflections                                   | 2510 ( $R_{int} = 0.0876$ )                                |                     |
| Completeness to $\theta = 63.06^\circ$                    | 98.7 %   |                     |
| Absorption correction                                     | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                |                     |
| Max. and min. transmission                                | 1.00000 and 0.19958  |                     |
| Refinement method   | Full-matrix least-squares on $F^2$                         |                     |
| Data/restraints/parameters                                | 2510/0/221   |                     |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                  | 0.789  |                     |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                      | $R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.0863$                              |                     |
| R indices (all data)                                      | $R_1 = 0.0774, wR_2 = 0.0966$                              |                     |
| Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 0.178/-0.242   |                     |

**Notes on the refinement of 08123o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.8 8,8'-Dimethyl-1,1'-binaphthalin-2,2'-bistrifluormethansulfonsäure- ester, (50)

**Tabelle 26: Crystal data and structure refinement for 08156o.**

|  |  |                     |
|--|--|---------------------|
| Empirical formula                                | $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{O}_6\text{S}_2$   |                     |
| Formula weight                                   | 578.49   |                     |
| Crystal colour and habit                         | colorless prism  |                     |
| Crystal size (mm)                                | 0.36 x 0.26 x 0.22   |                     |
| Temperature (K)                                  | 150(2)   |                     |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                      | 0.71073  |                     |
| Crystal system                                   | Orthorhombic   |                     |
| Space group                                      | $\text{Pca}2_1$  |                     |
| Unit cell dimensions                             | $a = 16.6322(3) \text{ \AA}$                                 | $\alpha = 90^\circ$ |
|  | $b = 7.9352(2) \text{ \AA}$                                  | $\beta = 90^\circ$  |
|  | $c = 17.7420(3) \text{ \AA}$                                 | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                        | 2341.59(8)   |                     |
| Z  | 4  |                     |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )           | 1.641  |                     |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )      | 0.317  |                     |
| F(000)   | 1176   |                     |
| $\theta$ -range for data collection ( $^\circ$ ) | 4.23/32.30   |                     |
| Index ranges                                     | $-24 \leq h \leq 24, -10 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 25$ |                     |
| Reflections collected                            | 29583  |                     |
| Independent reflections                          | 7802 ( $R_{int} = 0.0281$ )                                  |                     |
| Completeness to $\theta = 25.25^\circ$           | 99.2 %   |                     |
| Absorption correction                            | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                  |                     |
| Max. and min. transmission                       | 1.00000 and 0.94163  |                     |
| Refinement method                                | Full-matrix least-squares on $F^2$                           |                     |
| Data/restraints/parameters                       | 7802/1/345   |                     |
| Goodness-of-fit on $F^2$                         | 0.984  |                     |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]             | $R_1 = 0.0285, wR_2 = 0.0637$                                |                     |
| R indices (all data)                             | $R_1 = 0.0380, wR_2 = 0.0672$                                |                     |

Absolute structure parameter -0.04(3)  
 Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) 0.235/-0.261

**Notes on the refinement of 08156o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.9 $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,3,4-tetraisopropyl)cyclopentadienyleisen(II), (Dbf)Fe( $^4$ Cp), (78)

**Tabelle 27: Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 07139o.**

|  |   |                             |
|--|---|-----------------------------|
| Empirical formula                                    | C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Fe          |                             |
| Formula weight                                       | 554.57                                      |                             |
| Crystal colour and habit                             | red block                                   |                             |
| Crystal size (mm)                                    | 0.15 x 0.15 x 0.12                          |                             |
| Temperature (K)                                      | 150(2)                                      |                             |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                          | 0.71073                                     |                             |
| Crystal system                                       | Triclinic                                   |                             |
| Space group  | P-1   |                             |
| Unit cell dimensions                                 | $a = 8.2253(3) \text{\AA}$                  | $\alpha = 101.857(4)^\circ$ |
|  | $b = 9.4011(5) \text{\AA}$                  | $\beta = 100.250(3)^\circ$  |
|  | $c = 19.3799(8) \text{\AA}$                 | $\gamma = 95.634(4)^\circ$  |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                            | 1429.01(11)                                 |                             |
| Z  | 2   |                             |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )               | 1.289                                       |                             |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )          | 0.553                                       |                             |
| $\theta$ -range ( $^\circ$ )                         | 2.54/32.36                                  |                             |
| Reflections collected                                | 21941                                       |                             |
| Independent reflections                              | 9324 ( $R_{int} = 0.0370$ )                 |                             |
| Completeness to $\theta = 25.25^\circ$               | 99.3 %                                      |                             |
| Absorption correction                                | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |                             |
| Data/restraints/parameters                           | 9324/2/366                                  |                             |
| Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]          | $R_1 = 0.0376$ , $wR_2 = 0.0947$            |                             |
| <i>R</i> indices (all data)                          | $R_1 = 0.0576$ , $wR_2 = 0.1024$            |                             |
| <i>Goof</i>  | 1.013                                       |                             |
| $\Delta\rho_{max/min}$ ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 0.476/-0.380                                |                             |

**Comments:**

The hydrogen atoms bound to C(21) and C(22) were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(*eq*) values of C(21) and C(22), respectively. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.10 $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenyl- $\eta^5$ -(1,2,4-tri-*tert*-butyl)cyclopentadienyl-eisen(II), (Dbf)Fe(Cp'''), (79)

**Tabelle 28: Crystal data and structure refinement for 08226o.**

|                          |                                    |
|--------------------------|------------------------------------|
| Empirical formula        | C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Fe |
| Formula weight           | 554.57                             |
| Crystal colour and habit | red prism                          |

## 7. Anhang

|   |   |                            |
|---|---|----------------------------|
| Crystal size (mm)                                   | 0.21 x 0.16 x 0.15  |                            |
| Temperature (K)                                     | 150(2)  |                            |
| Wavelength (Å)                                      | 1.54184   |                            |
| Crystal system                                      | Monoclinic  |                            |
| Space group   | P2 <sub>1</sub> /c  |                            |
| Unit cell dimensions                                | <i>a</i> = 10.1735(3) Å   | $\alpha = 90^\circ$        |
|   | <i>b</i> = 16.7013(6) Å   | $\beta = 105.505(2)^\circ$ |
|   | <i>c</i> = 17.7647(3) Å   | $\gamma = 90^\circ$        |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 2908.56(14)   |                            |
| <i>Z</i>  | 4   |                            |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             | 1.266   |                            |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          | 4.324   |                            |
| F(000)  | 1184  |                            |
| $\theta$ -range for data collection (°)             | 3.70/62.66  |                            |
| Index ranges  | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20   |                            |
| Reflections collected                               | 24784   |                            |
| Independent reflections                             | 4630 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0376)                        |                            |
| Completeness to $\theta = 62.66^\circ$              | 99.2 %  |                            |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |                            |
| Max. and min. transmission                          | 1.00000 and 0.23570   |                            |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                     |                            |
| Data/restraints/parameters                          | 4630/0/361  |                            |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                   | 1.075   |                            |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0269, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0713 |                            |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0320, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0751 |                            |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )    | 0.166/-0.350  |                            |

### Notes on the refinement of 08226o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

## 7.1.11 $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylpentamethylcyclopentadienylcobaltocinium(III)hexafluorophosphat, [( $\eta^5$ -Dbf)Co( $\eta^5$ -Cp\*)]PF<sub>6</sub>, (80)

**Tabelle 29:** Crystal data and structure refinement for 0920o.

|  |   |                           |
|--|---|---------------------------|
| Empirical formula                          | C <sub>31</sub> H <sub>28</sub> CoF <sub>6</sub> P            |                           |
| Formula weight                             | 604.43  |                           |
| Crystal colour and habit                   | red prism   |                           |
| Crystal size (mm)                          | 0.22 x 0.09 x 0.07  |                           |
| Temperature (K)                            | 150(2)  |                           |
| Wavelength (Å)                             | 0.71073   |                           |
| Crystal system                             | Monoclinic  |                           |
| Space group                                | P2 <sub>1</sub> /c  |                           |
| Unit cell dimensions                       | <i>a</i> = 9.8455(2) Å  | $\alpha = 90^\circ$       |
|  | <i>b</i> = 16.7019(3) Å                                       | $\beta = 90.527(2)^\circ$ |
|  | <i>c</i> = 15.8718(3) Å                                       | $\gamma = 90^\circ$       |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                   | 2609.83(9)  |                           |
| <i>Z</i>                                   | 4   |                           |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )    | 1.538   |                           |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> ) | 0.782   |                           |
| F(000)                                     | 1240  |                           |
| $\theta$ -range for data collection (°)    | 2.44/32.51  |                           |
| Index ranges                               | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 23, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24 |                           |
| Reflections collected                      | 39946   |                           |

|   |   |
|---|---|
| Independent reflections                                   | 8787 ( $R_{int} = 0.0911$ )                 |
| Completeness to $\theta = 32.51^\circ$                    | 93.1 %                                      |
| Absorption correction                                     | Semi-empirical from equivalents (Multiscan) |
| Max. and min. transmission                                | 1.00000 and 0.90238                         |
| Refinement method   | Full-matrix least-squares on $F^2$          |
| Data/restraints/parameters                                | 8787/0/357                                  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                  | 0.837                                       |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | $R_1 = 0.0391$ , $wR_2 = 0.0600$            |
| $R$ indices (all data)                                    | $R_1 = 0.1082$ , $wR_2 = 0.0712$            |
| Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 0.321/-0.402                                |

**Notes on the refinement of 0920o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

### 7.1.12 Bis( $\eta^5$ -3,3',4,4'-tetrahydrodibenzo[*c,g*]fluorenyl)eisen(II), ( $H_4$ -Dbf) $_2$ Fe, (82)

**Tabelle 30: Crystal data and structure refinement for 07192o.**

|   |  |                              |
|---|--|------------------------------|
| Empirical formula   | $C_{42}H_{34}Fe$   |                              |
| Formula weight  | 594.54   |                              |
| Crystal colour and habit                                  | red prism  |                              |
| Crystal size (mm)   | 0.14 x 0.13 x 0.08   |                              |
| Temperature (K)   | 150(2)   |                              |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                               | 1.54184  |                              |
| Crystal system  | Triclinic  |                              |
| Space group   | P-1  |                              |
| Unit cell dimensions                                      | $a = 11.7644(36) \text{\AA}$                                       | $\alpha = 96.378(31)^\circ$  |
|   | $b = 13.8905(59) \text{\AA}$                                       | $\beta = 100.356(27)^\circ$  |
|   | $c = 19.7977(66) \text{\AA}$                                       | $\gamma = 112.288(34)^\circ$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                                 | 2887(2)  |                              |
| $Z$   | 4  |                              |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                    | 1.368  |                              |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )               | 4.406  |                              |
| $F(000)$  | 1248   |                              |
| $\theta$ -range for data collection ( $^\circ$ )          | 4.27/62.54   |                              |
| Index ranges  | $-13 \leq h \leq 13$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-22 \leq l \leq 22$ |                              |
| Reflections collected                                     | 24240  |                              |
| Independent reflections                                   | 9004 ( $R_{int} = 0.0383$ )  |                              |
| Completeness to $\theta = 62.54^\circ$                    | 97.5 %   |                              |
| Absorption correction                                     | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                        |                              |
| Max. and min. transmission                                | 1.00000 and 0.67317  |                              |
| Refinement method   | Full-matrix least-squares on $F^2$                                 |                              |
| Data/restraints/parameters                                | 9004/4/787   |                              |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                  | 1.031  |                              |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | $R_1 = 0.0314$ , $wR_2 = 0.0784$                                   |                              |
| $R$ indices (all data)                                    | $R_1 = 0.0407$ , $wR_2 = 0.0841$                                   |                              |
| Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 0.246/-0.384   |                              |

**Notes on the refinement of 07192o.**

The hydrogen atoms bound to C(21), C(42), C(63) and C(84) were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their  $U$ -values to 1.2 times the  $U(eq)$  values of C(21), C(42), C(63) and C(84), respectively. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).



**7.1.13  $\eta^5$ -(*meso*-3a,3',3a',4,4'-Hexahydro-dibenzo[*c,g*]dicyclopropa[*a,l*]-fluorenyl)- $\eta^5$ -((1,2,4-tri-*tert*-butyl)cyclopentadienyl)eisen(II), (85)**

**Tabelle 31: Crystal data and structure refinement for 08237o.**

|   |   |                     |
|---|---|---------------------|
| Empirical formula                                   | C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> Fe                              |                     |
| Formula weight                                      | 582.62  |                     |
| Crystal colour and habit                            | red needle  |                     |
| Crystal size (mm)                                   | 0.28 x 0.06 x 0.03  |                     |
| Temperature (K)                                     | 150(2)  |                     |
| Wavelength (Å)                                      | 1.54184   |                     |
| Crystal system                                      | Orthorhombic  |                     |
| Space group   | P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>                   |                     |
| Unit cell dimensions                                | <i>a</i> = 8.6048(2) Å  | $\alpha = 90^\circ$ |
|   | <i>b</i> = 15.8825(3) Å   | $\beta = 90^\circ$  |
|   | <i>c</i> = 22.9949(6) Å   | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 3142.61(12)   |                     |
| <i>Z</i>  | 4   |                     |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             | 1.231   |                     |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          | 4.025   |                     |
| <i>F</i> (000)                                      | 1248  |                     |
| $\theta$ -range for data collection (°)             | 3.84/62.57  |                     |
| Index ranges  | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 24     |                     |
| Reflections collected                               | 9153  |                     |
| Independent reflections                             | 4446 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0470)                        |                     |
| Completeness to $\theta = 62.57^\circ$              | 98.4 %  |                     |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |                     |
| Max. and min. transmission                          | 1.00000 and 0.13253   |                     |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>              |                     |
| Data/restraints/parameters                          | 4446/0/379  |                     |
| Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>            | 0.941   |                     |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0344, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0634 |                     |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0526, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0690 |                     |
| Absolute structure parameter                        | -0.001(4)   |                     |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )    | 0.272/-0.274  |                     |

**Notes on the refinement of 08237o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

**7.1.14  $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylmangan(I)tricarbonyl, ( $\eta^5$ -Dbf)Mn(CO)<sub>3</sub>, (88)**

**Tabelle 32: Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 0683o.**

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Empirical formula        | C <sub>24</sub> H <sub>13</sub> MnO <sub>3</sub> |
| Formula weight           | 404.28   |
| Crystal colour and habit | yellow prism                                     |
| Crystal size (mm)        | 0.22 x 0.16 x 0.12                               |
| Temperature (K)          | 150(2)   |
| Wavelength (Å)           | 0.71073  |
| Crystal system           | Monoclinic                                       |
| Space group              | P2 <sub>1</sub> /c (no.14)                       |

## 7. Anhang

|   |  |  |
|---|--|--|
| Unit cell dimensions                                  | $a = 11.503(5) \text{ \AA}$<br>$b = 8.867(5) \text{ \AA}$<br>$c = 17.303(5) \text{ \AA}$ | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 101.814(5)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                             | 1727.5(13)   |  |
| Z   | 4  |  |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                | 1.554  |  |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )           | 0.788  |  |
| $\theta$ -range ( $^\circ$ )                          | 2.92/32.22   |  |
| Reflections collected                                 | 14788  |  |
| Independent reflections                               | 5461 ( $R_{int} = 0.0791$ )  |  |
| Absorption correction                                 | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)  |  |
| Data/restraints/parameters                            | 5461/0/305   |  |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                  | $R_1 = 0.0626$ , $wR_2 = 0.1423$   |  |
| R indices (all data)                                  | $R_1 = 0.1107$ , $wR_2 = 0.1684$   |  |
| Goof  | 1.055  |  |
| $\Delta\rho_{\text{max/min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ ) | 0.911/-0.739   |  |

### Comments:

All hydrogen atom positions were found in the difference map calculated from the model containing all non-hydrogen atoms. The hydrogen positions were refined with individual isotropic displacement parameters.

### 7.1.15 $\eta^3$ -Allyl- $\eta^5$ -dibenzo[*c,g*]fluorenyldicarbonylmolybdän(II), (93)

**Tabelle 33:** Summary of the crystallographic data and details of data collection and refinement for 0741o.

|   |   |   |
|---|---|---|
| Empirical formula                                     | $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{MoO}_2$  |   |
| Formula weight  | 458.34  |   |
| Crystal colour and habit                              | yellow block  |   |
| Crystal size (mm)                                     | 0.19 x 0.08 x 0.07  |   |
| Temperature (K)                                       | 150(2)  |   |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                           | 1.54184   |   |
| Crystal system  | Triclinic   |   |
| Space group   | P-1   |   |
| Unit cell dimensions                                  | $a = 6.988(2) \text{ \AA}$<br>$b = 11.666(12) \text{ \AA}$<br>$c = 11.997(5) \text{ \AA}$ | $\alpha = 100.97(6)^\circ$<br>$\beta = 93.00(3)^\circ$<br>$\gamma = 90.64(4)^\circ$ |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                             | 958.6(11)   |   |
| Z   | 2   |   |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                | 1.588   |   |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )           | 5.749   |   |
| $\theta$ -range ( $^\circ$ )                          | 3.86/62.50  |   |
| Reflections collected                                 | 7131  |   |
| Independent reflections                               | 2949 ( $R_{int} = 0.0249$ )   |   |
| Completeness to $\theta = 62.50^\circ$                | 96.6 %  |   |
| Absorption correction                                 | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)   |   |
| Data/restraints/parameters                            | 2949/0/334  |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                  | $R_1 = 0.0426$ , $wR_2 = 0.1544$  |   |
| R indices (all data)                                  | $R_1 = 0.0444$ , $wR_2 = 0.1548$  |   |
| Goof  | 1.195   |   |
| $\Delta\rho_{\text{max/min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ ) | 2.158/-0.863  |   |

### Comments:

All hydrogen atom positions were found in the difference map calculated from the model containing all non-hydrogen atoms. The hydrogen positions were refined with individual isotropic displacement parameters.

7.1.16  $\eta^6$ -Dibenzo[*c,g*]fluorentricarbonylchrom(0), ( $\eta^6$ -DbfH)Cr(CO)<sub>3</sub>, (98)

Tabelle 34: Crystal data and structure refinement for 0851o.

|   |   |                           |
|---|---|---------------------------|
| Empirical formula                                   | C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> CrO <sub>3</sub>                |                           |
| Formula weight                                      | 402.35  |                           |
| Crystal colour and habit                            | red prism   |                           |
| Crystal size (mm)                                   | 0.28 x 0.22 x 0.21  |                           |
| Temperature (K)                                     | 150(2)  |                           |
| Wavelength (Å)                                      | 1.54184   |                           |
| Crystal system                                      | Monoclinic  |                           |
| Space group   | P2 <sub>1</sub> /c  |                           |
| Unit cell dimensions                                | <i>a</i> = 11.7999(3) Å   | $\alpha = 90^\circ$       |
|   | <i>b</i> = 11.7875(3) Å   | $\beta = 94.853(2)^\circ$ |
|   | <i>c</i> = 12.9322(3) Å   | $\gamma = 90^\circ$       |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                            | 1792.31(8)  |                           |
| <i>Z</i>  | 4   |                           |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )             | 1.491   |                           |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )          | 5.441   |                           |
| F(000)  | 824   |                           |
| $\theta$ -range for data collection (°)             | 5.09/62.65  |                           |
| Index ranges  | -12 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14   |                           |
| Reflections collected                               | 9107  |                           |
| Independent reflections                             | 2824 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0446)                        |                           |
| Completeness to $\theta = 62.65^\circ$              | 98.4 %  |                           |
| Absorption correction                               | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |                           |
| Max. and min. transmission                          | 1.00000 and 0.54682   |                           |
| Refinement method                                   | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                     |                           |
| Data/restraints/parameters                          | 2824/0/253  |                           |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                   | 1.068   |                           |
| Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0423, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1094 |                           |
| <i>R</i> indices (all data)                         | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0577, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1262 |                           |
| Largest diff. Peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> )    | 0.499/-0.547  |                           |

## Notes on the refinement of 0851o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.17  $\eta^5$ - $\eta^1$ -Bisdibenzo[*c,g*]fluorenyltitan(IV)diisopropylat, (105)

Tabelle 35: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 08149o.

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| Summenformel                       | C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Ti |                            |
| Molmasse                           | 696.70  |                            |
| Temperatur                         | 150 K   |                            |
| Strahlung                          | CuK $\alpha$                                      |                            |
| Wellenlänge                        | 1.5418 Å  |                            |
| Scanmodus                          | Ωscans  |                            |
| Kristallsystem                     | Triklin   |                            |
| Raumgruppe                         | P-1   |                            |
| Zelldimensionen                    | <i>a</i> = 10.308(4) Å                            | $\alpha = 108.19(5)^\circ$ |
|                                    | <i>b</i> = 13.716(7) Å                            | $\beta = 106.74(4)^\circ$  |
|                                    | <i>c</i> = 14.131(8) Å                            | $\gamma = 94.32(4)^\circ$  |
| Zellvolumen                        | 1787.3(15) Å <sup>3</sup>                         |                            |
| Formeleinheiten pro Zelle <i>Z</i> | 2   |                            |
| Berechnete Dichte                  | 1.295 Mg/m <sup>3</sup>                           |                            |

|   |  |
|---|--|
| Absorptionskoeffizient                  | 2.333 mm <sup>-1</sup>   |
| Kristallgröße                           | 0.13 x 0.08 x 0.05 mm  |
| Gemessener $\theta$ -Bereich            | 3.45 bis 62.74°  |
| Anzahl der gemessenen Reflexe           | 15175  |
| Unabhängige Reflexe                     | 5608 (Rint = 0.0456)   |
| Absorptionskorrektur                    | Semi-empirisch aus Äquivalenten                                |
| Max. und min. Transmission              | 0.8923 und 0.7513  |
| Diffraktometer                          | Oxford Diffraction Gemini S Ultra                              |
| Strukturlösung                          | Direkte Methoden   |
| Strukturlösungsprogramm                 | SIR97 (Giacovazzo et al., 1997)                                |
| Strukturverfeinerung                    | Vollmatrix Least-Squares gegen F <sup>2</sup>                  |
| Strukturverfeinerungsprogramm           | SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)                                    |
| Daten / Restraints / Parameter          | 5608 / 10 / 509  |
| Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ] | R1 = 0.0416, wR2 = 0.0906                                      |
| R-Werte (alle Daten)                    | R1 = 0.0624, wR2 = 0.0990                                      |
| Wichtungsschema                         | w=1/[ $\sigma^2(F_o^2)+(0.0568P)^2$ ] mit $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ |
| GooF (alle Daten)                       | 0.912  |
| Größtes Maximum und Minimum             | 0.305 und -0.435 eÅ <sup>-3</sup>                              |

Beide Isopropylat-Einheiten sind fehlgeordnet. Bei einer Einheit wurden aufgrund starker Korrelationen die Kohlenstoffatome isotrop belassen.

Verfeinerung nach F<sup>2</sup> mit ALLEN Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F<sup>2</sup>. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F<sup>2</sup> gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F<sup>2</sup> bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf ALLE Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Das Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C42 wurde frei verfeinert. Die restlichen Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH<sub>3</sub>-Gruppen) und für alle anderen H-Atome der 1.2-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

### 7.1.18 $\eta^5$ -Dibenzo[*c,g*]fluorenylbistriphenylphosphanruthenium(II)-chlorid, ( $\eta^5$ -Dbf)Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl, (112)

**Tabelle 36: Crystal data and structure refinement for 0870o.**

|  |   |                             |
|--|---|-----------------------------|
| Empirical formula                          | C <sub>67.5</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru |                             |
| Formula weight                             | 1060.54   |                             |
| Crystal colour and habit                   | red prism   |                             |
| Crystal size (mm)                          | 0.20 x 0.11 x 0.08  |                             |
| Temperature (K)                            | 150(2)  |                             |
| Wavelength (Å)                             | 1.54184   |                             |
| Crystal system                             | Monoclinic  |                             |
| Space group                                | P2 <sub>1</sub> /c  |                             |
| Unit cell dimensions                       | $a = 20.5204(2)$ Å  | $\gamma = 90^\circ$         |
|  | $b = 11.95810(10)$ Å  | $\beta = 93.5910(10)^\circ$ |
|  | $c = 20.9918(2)$ Å  | $\gamma = 90^\circ$         |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                   | 5140.96(8)  |                             |
| Z  | 4   |                             |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )    | 1.370   |                             |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> ) | 3.859   |                             |
| F(000)                                     | 2188  |                             |
| $\theta$ -range for data collection (°)    | 4.26/62.67  |                             |

|   |  |
|---|--|
| Index ranges  | $-23 \leq h \leq 22, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 24$ |
| Reflections collected                                     | 26450  |
| Independent reflections                                   | 8119 ( $R_{int} = 0.0248$ )                                  |
| Completeness to $\theta = 62.67^\circ$                    | 98.5 %   |
| Absorption correction                                     | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                  |
| Max. and min. transmission                                | 1.00000 and 0.70955  |
| Refinement method   | Full-matrix least-squares on $F^2$                           |
| Data/restraints/parameters                                | 8119/30/659  |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                  | 1.072  |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | $R_1 = 0.0246, wR_2 = 0.0678$                                |
| $R$ indices (all data)                                    | $R_1 = 0.0288, wR_2 = 0.0691$                                |
| Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 0.373/-0.508   |

**Notes on the refinement of 0870o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model). The target molecule was crystallized with 1.5 molecule of toluene, one of which was disordered.

### 7.1.19 (Acetonitril)( $\eta^5$ -dibenzo[*c,g*]fluorenyl)bistriphenylphosphan- ruthenium(II)hexafluoroantimonat, (113)

**Tabelle 37: Crystal data and structure refinement for 08115o.**

|   |  |                             |
|---|--|-----------------------------|
| Empirical formula   | $C_{62.50}H_{51.50}ClF_6N_{2.50}P_2RuSb$                     |                             |
| Formula weight  | 1271.77  |                             |
| Crystal colour and habit                                  | orange prism   |                             |
| Crystal size (mm)   | 0.58 x 0.26 x 0.17   |                             |
| Temperature (K)   | 150(2)   |                             |
| Wavelength ( $\text{\AA}$ )                               | 0.71073  |                             |
| Crystal system  | Triclinic  |                             |
| Space group   | P-1  |                             |
| Unit cell dimensions                                      | $a = 11.0368(2) \text{\AA}$                                  | $\alpha = 69.657(2)^\circ$  |
|   | $b = 21.8684(5) \text{\AA}$                                  | $\beta = 88.7380(10)^\circ$ |
|   | $c = 23.8217(5) \text{\AA}$                                  | $\gamma = 88.354(2)^\circ$  |
| Volume ( $\text{\AA}^3$ )                                 | 5388.26(19)  |                             |
| $Z$   | 4  |                             |
| Calculated density ( $\text{Mg/m}^3$ )                    | 1.568  |                             |
| Absorption coefficient ( $\text{mm}^{-1}$ )               | 0.955  |                             |
| $F(000)$  | 2560   |                             |
| $\theta$ -range for data collection ( $^\circ$ )          | 4.02/32.41   |                             |
| Index ranges  | $-15 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 32, -35 \leq l \leq 34$ |                             |
| Reflections collected                                     | 65278  |                             |
| Independent reflections                                   | 33835 ( $R_{int} = 0.0282$ )                                 |                             |
| Completeness to $\theta = 25.25^\circ$                    | 96.2 %   |                             |
| Absorption correction                                     | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                  |                             |
| Max. and min. transmission                                | 1.00000 and 0.88367  |                             |
| Refinement method   | Full-matrix least-squares on $F^2$                           |                             |
| Data/restraints/parameters                                | 33835/21/1374  |                             |
| Goodness-of-fit on $F^2$                                  | 1.097  |                             |
| Final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]                    | $R_1 = 0.0577, wR_2 = 0.1727$                                |                             |
| $R$ indices (all data)                                    | $R_1 = 0.0841, wR_2 = 0.1991$                                |                             |
| Largest diff. Peak and hole ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) | 6.819/-4.797   |                             |

**Notes on the refinement of 08115o.**

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).



## **7.2 Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 5. August 2009

Frank Pammer





### 7.3 Danksagung

Besonders herzlich bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Werner Thiel für die gute Betreuung, die interessante Themenstellung und den großen, mir für meine Arbeit gewährten Freiraum.

Außerdem möchte ich natürlich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Allen aktuellen und ehemaligen Kollegen aus dem Arbeitskreis Thiel.

Claudia May, die dieses Thema „auskristallisiert“ hat... ☺

Meinem langjährigen Laborkollegen Andreas Pirro. – Ob die geringen Überschneidungen unserer täglichen Arbeitszeit zu unserem harmonisch-konstruktiven Arbeitsverhältnis beigetragen haben...? ☺

Daniel Weismann – „...nimm doch gleich Kalium...“ – und den Kollegen aus dem Arbeitskreis Sitzmann, für die zur Verfügung gestellten Edukte und dass ich immer mal wieder die Glove-Box benutzen durfte.

Meinen Forschungspraktikanten Matthias Arndt, Karin Meirer, Kai Messemer, Jochen Kratsch und Patricia Vatter.

Auch wenn ihrs kaum glauben könnt, es war nicht alles für die Katz! ☺

Christiane Müller für die Messung zahlreicher NMR-Spektren, sowie Frau E. Biehl und Frau B. Dusch aus der Analytikabteilung für die Elementaranalysen.

Dr. Yu Sun – „Das kristallin, aber ist nicht Kristall...“ – und

Dr. Harald Kelm – Ich sag nur ‚Pyridiniumtriflat‘ –  
für die angefertigten Röntgenstrukturanalysen.

Meinen emsigen Lektoren Thomas, Daniel, Heiko, Dominik und allen Anderen, die einen Blick ins Manuskript geworfen haben und sich berufen fühlten, einen konstruktiven Kommentar abzugeben... ☺

Doreen – der beste Grund, die Chemie auch mal Chemie sein zu lassen. ☺

Meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben.

## 7.4 Lebenslauf

Frank Dieter Pammer

geboren: 17.09.1980 in Bad Ems

ledig

### **Schulausbildung**

1987 – 1991           Freiherr-vom-Stein-Grundschule Nassau

1991 – 2000           Goethe-Gymnasium Bad Ems

Juni 2000             Abitur

### **Studium**

Oktober 2001         Immatrikulation im Fach Diplom-Chemie an der TU  
Kaiserslautern.

20.12.2005           Abschluss der Diplomprüfungen

Januar – Juni 2006   Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel  
Thema: „Synthese und Komplexierung von  
Dibenzo[c,g]fluoren“

August 2006         Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof.  
– Julie 2009 Dr. W. R. Thiel an der TU Kaiserslautern

30.07.2008           Promotion in Fach Chemie an der TU Kaiserlautern zum  
Thema:  
„Experimentelle und theoretische Studien zu Eigen-  
schaften des Dibenzo[c,g]fluorenid-Liganden“

**Wissenschaftliche Veröffentlichungen**

F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3315 -3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271 -3274.

F. Pammer, Y. Sun, W. R. Thiel, *Organometallics* **2008**, *27*, 1015 –1018.

F. Pammer, Y. Sun, C. May, G. Wolmershäuser, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1293-1296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270-1273.

**Auszeichnungen**

21.08.2007                      Preis der Kreissparkasse Kaiserslautern für Leistungen im Rahmen der Diplomarbeit im Fach Chemie

**Grundwehrdienst**

September 2000 –    Bei Panzergrenadier Btl. 342 Gneisenau-Kaserne,  
Juni 2001                      Koblenz und Stabskompanie Panzer Brigade 34 Schloss  
Oranienstein, Diez

Kaiserslautern, 06. August 2009

## 7.5 Literaturverzeichnis

- [1] a) S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635. b) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B*, **1952**, 7b, 377-379. c) G. Wilkinson, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2125-2126. d) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039-1040.
- [2] a) B. R. Butler, *Organomet. Chem. Rev.* **2004**, 31, 393-444. b) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1953-1976. c) H. Sitzmann, *Coordination Chem. Rev.* **2001**, 214, 287-327. d) H. Schumann, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 812-820. e) P. L. Pauson, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1955**, 9, 391-414.
- [3] P. L. Pauson, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2024-2026.
- [4] H. G. Alt, E. Samuel, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 323-329.
- [5] a) E. O. Fischer, R. Jira, *Z. Naturforsch.* **1954**, 9b, 618-619. b) J. F. Cordes, D. Neubauer, *Z. Naturforsch.* **1962**, 17b, 791-793.
- [6] a) R. B. King, A. Efraty, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 23, 527-533. b) L. N. Ji, M. E. Rerek, F. Basolo, *Organometallics*, **1984**, 3, 740-745.
- [7] a) M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1983**, 1208-1209. b) N. S. Crossley, J. C. Green, A. Nagy, G. Stringer, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1989**, 2139-2147. c) S. Lee, S. Lovelace, N. J. Cooper, *Organometallics*, **1995**, 14, 1974-1982. d) M. G. Yezernitskaya, B. V. Lokshin, V. I. Zdanovich, I. A. Lobanova, N. E. Kolobova, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 363-368. e) N. E. Kolobova, V. I. Zolanovich, I. A. Lobanova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1980**, 1651-1653.
- [8] a) A. Decken, A. J. MacKay, M. J. Brown, F. Bottomley, *Organometallics*, **2002**, 21, 2006-2009. b) A. I. Yarmolenko, S. V. Kukharenko; L. N. Novikova; N. A. Ustynyuk, F. M. Dolgushin, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, T. A. Kraftaeva, Y. F. Oprunenko, V. V. Strelets, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1996**, 45, 199-203. c) P. M. Treichel, J. W. Johnson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 749-753. d) P. M. Treichel, J. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 688-689.
- [9] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1417-1436.
- [10] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072-5073.

- [11] A. Behr, „*Angewandte homogene Katalyse*“, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage, **2008**.
- [12] a) S. Arndt, J. Okuda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1953-1976. b) G. W. Coates, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223-1252. c) H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205-1221. d) L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345. e) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [13] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233-247.
- [14] L. Resconi, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, R. L. Jones, *Organometallics*, **1996**, *15*, 998-1005.
- [15] M. R. Douglass, M. Ogasawara, S. Hong, M. V. Metz, T. J. Marks, *Organometallics*, **2002**, *21*, 283-292.
- [16] a) Y. Matsuo, Y. Mitani, Y.-W. Zhong, E. Nakamura, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2826-2832. b) B. M. Trost, X. Huang, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2097-2099. c) V. Alezra, G. Bernardinelli, C. Corminboeuf, U. Frey, E. P. Kündig, A. E. Merbach, C. M. Saudan, F. Viton, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4843-4853. d) V. Alezra, G. Bernardinelli, C. Corminboeuf, U. Frey, E. P. Kündig, A. E. Merbach, C. M. Saudan, F. Viton, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4843-4853. e) E. P. Kündig, C. M. Saudan, V. Alezra, F. Viton, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4481-4485. f) E. P. Kündig, C. M. Saudan, F. Viton, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 51-56. g) E. P. Kündig, C. M. Saudan, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1220-1223. h) M. E. Bruin, E. P. Kündig, *Chem. Commun.* **1998**, 2635-2636. i) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931-1934. j) A. S. Olson, W. J. Seitz, M. M. Hossain, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5299-5302. k) J. W. Faller, C. J. Smart, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1189-1192. l) S. G. Davies, J. C. Walker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 609-610. m) B. L. Booth, R. N. Haszeldine, N. I. Tucker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1446-1448.
- [17] C. May, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [18] R. H. Martin, *J. Chem. Soc.* **1941**, 679-685.
- [19] F. Pammer, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2006**.

- [20] F. Pammer, Y. Sun, C. May, G. Wolmershäuser, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1293-1296; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1270-1273.
- [21] F. A. Carey, R. J. Sundberg, „*Advanced Organic Chemistry*“, Springer Science+Business Media, New York, 5. Edition, **2007**.
- [22] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [23] E. Clar, „*The Aromatic Sextet*“, Wiley, London, **1972**.
- [24] a) M. J. Calhorda, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 868-875. b) L. F. Veiros, *Organometallics*, **2000**, *19*, 3127-3136. c) M. J. Calhorda, C. A. Gamelas, I. S. Gonçalves, E. M. Herdtweck, C. C. Romão, L. F. Veiros, *Organometallics*, **1998**, *17*, 2597-2611. d) L. F. Veiros *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 221-232.
- [25] R. Vianello, Z. B. Maksić, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3571-3580.
- [26] R. Kuhn, D. Rewicki, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 9-14.
- [27] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao. N. J. R. v. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [28] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. v. E. Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669-12670.
- [29] a) T. Heine, P. v. R. Schleyer, C. Corminboeuf, G. Seifer, R. Reviakine, J. Weber, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6470-6475. b) C. Corminboeuf, T. Heine, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 246-251.
- [30] a) T. M. Krygowski, B. T. Stepien, M. K. Cryanski, K. Ejsmont, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 886-891. b) T. M. Krygowski, K. Ejsmont, B. T. Stepien, M. K. Cryanski, J. Poater, M. Sola, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6634-6640. c) E. Steiner, P. W. Fowler, L. W. Jennesskens, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 362-366. d) E. Steiner, P. W. Fowler, *Chem. Commun.* **2001**, 2220-2221. e) P. W. Fowler, E. Steiner, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 945-953. f) P. W. Fowler, E. Steiner, R. Zanasi, B. Cadioli, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 1099-1108.
- [31] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. v. R. Schleyer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 273-276.
- [32] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863-866.

- [33] a) K. Schröder, D. Haase, W. Saak, R. Beckhaus, W. P. Kretschmer, A. Lützen, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1859-1868. b) K. Schröder, D. Haase, W. Saak, A. Lützen, R. Beckhaus, S. Wichmann, J. Schellenberg, *Organometallics*, **2006**, *25*, 3824-3836.
- [34] M. Seki, S.-I. Yamada, T. Kuroda, R. Imashiro, T. Shimizu, *Synthesis*, **2000**, *12*, 1677-1680.
- [35] a) J. W. Lampe, C. K. Biggers, J. M. Defauw, R. J. Foglesong, S. E. Hall, J. M. Heerding, S. P. Hollinshead, H. Hu, P. F. Hughes, G. E. Jagdmann, Jr., M. G. Johnson, Y.-S. Lai, C. T. Lowden, M. P. Lynch, J. S. Mendoza, M. M. Murphy, J. W. Wilson, L. M. Ballas, K. Carter, J. W. Darges, J. E. Davis, F. R. Hubbard, M. L. Stamper, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2624-2643.
- Weitere Informationen zur Reaktivität von Dimethyldioxiran: A. L. Baumstark, M. Beeson, P. C. Vasquez, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5567-5570.
- [36] R. G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, P. D. Raddo, C. X. Yang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1210-1217.
- [37] Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2487-2488.
- [38] L. D. Hicks, J. K. Han, A. J. Fry, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7817-7820.
- [39] C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 41-45.
- [40] a) K. Ofosu-Asante, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3409-3410. b) K. Ofosu-Asante, L. M. Stock, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2939-2941.
- [41] a) A. Ono, N. Suzuki, J. Kamimura, *Synthesis*, **1987**, 736-738. b) A. Ono, T. Maruyama, N. Suzuki, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 1001-1005.
- [42] Quelle: Spectral Data Base (SDBS) des National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan.
- [43] a) E. Müller, „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)“, **1980**, Bd. IV/1c, 189-225. b) E. Müller, „Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)“, **1970**, Bd. V/1a, 268-275.
- [44] a) K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4817-4824. b) J. Heer, K. Miescher, *Helv. Chim. Acta.* **1949**, *21*, 178-184, (EtOH, HClO<sub>4</sub>, Pd/C, 50°C, 1 bar H<sub>2</sub>). c) K. Kindler, E. Schäfer, P. Henrich, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *565*, 51-56, (MeOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Pd<sup>0</sup>-Pulver, R.T. 3.5 bar H<sub>2</sub>).
- [45] D. R. Lide, „*Handbook of Chemistry and Physics*“, CRC Press Inc. Boca Raton, 82. Edition, **2001**.

- [46] B. H. Klanderman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4649-4651.
- [47] C. Elschenbroich, „*Organometallchemie*“, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 4. Auflage, **2003**.
- [48] K. J. Stone, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1849-1853.
- [49] A. Razavi, J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 299-310.
- [50] a) G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, B. Rieger, *Organometallics*, **1997**, 16, 544-550. b) B. Rieger, G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics*, **1994**, 13, 647-653. c) B. Rieger, G. Jany, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2417-2419. d) B. Rieger, M. Steimann, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2373-2371.
- [51] M. H. Lee, J.-W. Park, C. S. Hong, S. I. Woo, Y. Do, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 37-47.
- Darin enthaltene Literaturstellen zu R-OMes + LiBr → R-Br:
- a) K. U. Ingold, J. C. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6937-6943. b) F. E. Ziegler, S. I. Klein, U. K. Pati, T. F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2730-2737.
- [52] A. Roedig, „*Methoden der Organischen Chemie (Houben- Weyl)*“, **1960**, Bd. 5/4, 595-605.
- [53] a) J. Pfeiffer, M. Nieger, K. H. Dötz *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1011-1022. b) N. Campbell, K. W. Delahunt, *J. Chem. Soc.* **1966**, 1810-1813.
- [54] a) H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 113-118.
- [55] a) R. W. Alder, K. R. Anderson, P. A. Benjes, C. P. Butts, P. A. Koutentis, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 309-310. b) Y. Gao and K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7538-7539.
- [56] E. J. Greenhow, D. McNeil, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3204-3209.
- [57] a) T. Kauffmann, M. Bisling, R. Köning, A. Rensing, F. Steinseifer, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4517-4530. b) T. Kauffmann, A. Olbrich, J. Varenhort, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 467-474.
- [58] H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, 4. Auflage, **2006**.
- [59] Y.-X. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 1-9.



- [60] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roell, H. H. Brintzinger, S. Juengling, R. Muelhaupt, F. Langhauser, *Organometallics*, **1994**, 13, 964-970.
- [61] a) K. Patsidis, H. G. Alt, W. Milius, S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 509, 63-71. c) H. G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 229-253.
- [62] V. V. Izmer, A. Y. Agarkov, V. M. Nosova, L. G. Kuz'mina, J. A. K. Howard, I. P. Beletskaya, A. Z. Voskoboynikov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1131-1136.
- [63] L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, I. Silaghi-Dumitrescu, J. Escudié, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545, 1-8.
- [64] F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3315 -3318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3271 -3274.
- [65] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 136, 1-5.
- [66] A. M. Hay, S. Hobbs-Dewitt, A. A. MacDonald, R. Ramage, *Synthesis*, **1999**, 1979-1985.
- [67] M. Adamczyk, D. S. Watt, D. A. Netzel, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4226-4237.
- [68] B. Buettelmann, A. Alanine, A. Bourson, R. Gill, M.-P. Heitz, V. Mutel, E. Pinard, G. Trube, R. Wyler, *Chimia*, **2004**, 58, 630-633.
- [69] a) T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1615-1616. b) J. K. Stille, P. K. Wong, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 532-534.
- [70] a) A. L. Wilds, J. A. Johnson, Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 86-89. b) A. L. Wilds, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1421-1429.
- [71] A. N. Hulme, S. S. Henry, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1265-1270.
- [72] A) J. L. Adelfang, N. H. Cromwell, *J. Org. Chem.* **1960**, 26, 2368-2371. b) H. Stetter, B. Sehaler, H. Spangenberg, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1620-1624. c) E. de Barry Barnett, F. G. Sanders, *J. Chem. Soc.* **1933**, 434-437.
- [73] A. Rieche, K. Kirschke, M. Schulz, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 711, 103-114.
- [74] K. Ding, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wu, T. Matsuura, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 1005-1010.
- [75] R. D. Haworth, G. Sheldrick, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1950-1952.
- [76] A. J. Seed, V. Sonpatki, M. R. Herbert, A. Ono, K. Narasaka, *Organic Syntheses*, **2004**, Coll. Vol. 10, 125-127; **2002**, Vol. 79, 204-207.

- [77] a) H. M. Chang, K. P. Cheng, T. F. Choang, H. F. Chow, K. Y. Chui, P. M. Hon, F. W. L. Tan, Y. Yang, Z. P. Zhong, C. M. Lee, C. F. Chan, Y. X. Cui, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3537-3543. b) D. G. Thomas, A. Nathan, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 331-334.
- [78] a) W. S. Johnson, H. J. Glenn, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 1092-1096. b) I. R. Silverman, G. H. Daub, D. L. Vander Jagt, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5550-5556.
- [79] F. Snyckers, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, **1970**, *53*, 1294-1305.
- [80] a) R. Radtke, H. Hintze, K. Rosler, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 627-633.
- [81] a) A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002-1019; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 972-989. b) M. V. Bhatt, S. U. Kulkarni, *Synthesis*, **1983**, 249-282.
- [82] P. R. Brooks, M. C. Wirtz, M. G. Vetelino, D. M. Rescek, G. F. Woodworth, B. P. Morgan, J. W. Coe *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9719-9721.
- [83] J. B. Press, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 249-282.
- [84] K. Mori, Y. Masuda, S. Kashino, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1993**, *49*, 1224-1227.
- [85] M. Solinas, R. E. Meadows, C. Wilson, A. J. Blake, S. Woodward, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1613-1623.
- [86] A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9323-9329.
- [87] K. Takagi, K. Sasaki, Y. Sakakibara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 1118-1121.
- [88] a) H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, M. Cereghetti, A. Rageot, M. Vecchi, G. Saucy, *Organic Syntheses*, **1993**, *Coll. Vol. 8*, 57-65; **1989**, *Vol. 67*, 20-28. b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1245-1253.
- [89] T. Hoshi, E. Nozawa, M. Katano, T. Suzuki, H. Hagiwara, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3485-3487.
- [90] a) C. Färber, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2005**. b) T. Dezember, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **1996**. c) H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203-214.
- [91] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 77-83.

- [92] a) U. Kölle, B. Fuss, M. Belting, E. Raabe, *Organometallics*, **1986**, *5*, 980-987. b) U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 753-762. c) U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743-752. d) U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132-132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 131-132.
- [93] a) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653-2655; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597-2599; b) H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3013-3016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2872-2875.
- [94] D. Weismann, H. Sitzmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [95] a) E. Kirillov, S. Kahlal, T. Roisnel, T. Georgelin, J.-Y. Saillard, J.-F. Carpentier, *Organometallics*, **2008**, *27*, 387-393. b) J. W. Johnson, P.M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1427-1436.
- [96] A. T. Casey, A. M. Vecchio, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, *4*, 513-522.
- [97] M. Watanabe, M. L. Longmire, R.W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2614-2619.
- [98] a) M. M. Sabbatini, E. Cesarotti, *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, *24*, L9-L10; b) H. Grimes, S. R. Logan, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *45*, L223-L224.
- [99] R. H. Herber, I. Nowik, Y. Matsuo, M. Toganoh, Y. Kuninobu, E. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5629-5635.
- [100] V. Quindt, D. Saurenz, O. Schmitt, M. Schär, T. Dezember, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 376-384.
- [101] D. J. Burkey, M. L. Hays, R. E. Duderstadt, T. P. Hanusa, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1465-1475.
- [102] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882-1893.
- [103] P. P. Fu, H. M. Lee, R. G. Harvey, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2797-803.
- [104] a) M. D. LoCoco, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13918-13919. b) H. J. G. Luttikhedde, R. Leino, C.-E. Wilt, E. Laine, R. Sillanpää, J. H. Näsman, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 129-132. c) T. K. Hollis, A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics*, **1992**, *11*, 2812-2816. d) A. L. Rheingold, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1869-1876. e) R. B. Grossman, R. A. Doyle, S. L.

- Buchwald, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1501-1505. f) R. M. Waymouth, F. Bangerter, P. Pino, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 758-761. g) S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 21-29. h) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63-67.
- [105] a) G. Jany, R. Fawzi, M. Steimann, B. Rieger, *Organometallics*, **1997**, *16*, 544-550; b) G. Jany, B. Rieger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2417-2419.
- [106] T. R. Kelly, P. Meghani, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3684-3688.
- [107] a) A. de Meijere, E. Müller, „*Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*“, **1997**, *Bd. E17a*, 256-842. b) H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchick, C. M. Hoiness, *Org. React. (N.Y.)* **1973**, *20*, 1-133.
- [108] a) K. Takai, J. T. Kakiuchi, K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2671-2673. b) E. C. Friedrich, E. J. Lewis, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2491-2494. c) P. A. Grieco, T. Oguri, C.-L. J. Wang, E. Williams, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4113-4118.
- [109] a) J. Long, Y. Yuan, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13632-13633. b) R. C. Gadwood, R. M. Lett, J. E. Wissinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6343-6350.
- [110] S. E. Denmark, J. P. Edwards, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6974-6981.
- [111] E. J. O'Connor, S. Brandt, P. Helquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3739-3747.
- [112] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847-2853.
- [113] M. R. Rivero, J. C. de la Rosa, J. C. Carretero, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14992-14993.
- [114] a) H. Raba, M. Lacoste, M.-H. Delville-Desbois, J. Ruiz, B. Gloaguen, N. Ardoin, D. Astruc, A. Le Beuze, J.-Y. Saillard, J. Linares, F. Varret, J.-M. Dance, E. Marquestautl, *Organometallics*, **1995**, *14*, 5078-5092. b) C. C. Lee, K. J. Demchuck, R. G. Sutherland, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 933-936.
- [115] R. F. Heck, B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, *4*, 833-865.
- [116] a) K. Mullen, W. Heinz, F.-G. Klärner, W. R. Roth, I. Kindermann, O. Adamczak, M. Wette, J. Lex, *Chemische Berichte*, **1990**, *123*, 2349-2371. b) J. L. R. Williams, S. Y. Farid, J. C. Doty, R. C. Daly, D. P. Specht, R. Searle, D.

- G. Borden, H. J. Chang, P. A. Martice, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 523-538.
- c) S. Farid, J. C. Doty, J. L. R. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 711-712.
- [117] a) M. Yasuda, T. Yamashita, K. Shima, C. Pac, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 753-759. b) M. Yasuda, Y. Matsuzaki, K. Shima, C. Pac, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 745-751. c) B. L. Chenard, E. D. Laganis, F. Davidson, T. V. RajanBabu, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3667-3669.
- [118] E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, J. A. Labinger, M. J. Winter, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, **1995**, *5*, 393-469.
- [119] Molybdänverbindungen: a) M. J. Calhorda, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, B. Royo, L. F. Veiros, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3956-3958. b) G. H. Lee, S. M. Peng, F. C. Liu, R. S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 123-132. c) O. Andell, R. Goddard, S. Holle, P. W. Jolly, C. Krueger, Y. H. Tsay, Y. H. *Polyhedron*, **1989**, *8*, 203-209. d) M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, H. E. Solis, I. D. Barcelo, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3603-3616. e) M. D. Curtis, L. Messerle, J. J. D'Errico, W. M. Butler, M. S. Hay, *Organometallics*, **1986**, *5*, 2283-2294. e) L. N. Novikova, N. A. Ustynyuk, V. E. Zvorykin, L. S. Dneprovskaya, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 237-243. f) J. J. D'Errico, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4479-4480.
- [120] Wolframverbindungen: a) M. C. Azevedo, T. H. Brock, P. W. Jolly, A. Rufinska, G. Schroth, *Polyhedron*, **1991**, *10*, 459-462. b) N. A. Ustynyuk, L. N. Novikova, V. E. Zvorykin, D. N. Kravtsov, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *338*, 19-28. c) W. A. Herrmann, H. Biersack, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 896-915.
- [121] G.-H. Lee, S.-M. Peng, F.-C. Liu, D. Mu, R.-S. Liu, *Organometallics*, **1989**, *8*, 402-407.
- [122] J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, D. S. Moreno, M. Pessanha, C. C. Romão, *Organometallics*, **1995**, *14*, 3901-3919.
- [123] M. J. Calhorda, I. S. Gonçalves, B. J. Goodfellow, E. Herdtweck, C. C. Romão, B. Royo, L. F. Veiros, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1552-1558.
- [124] H. tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375-385.

- [125] a) B. J. Brisdon, M. Cartwright, D. A. Edwards, K. E. Paddick, *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *40*, 191-197. b) A. T. T. Hsieh, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 285-296.
- [126] a) I. S. Gonçalves, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *486*, 155-161. b) J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina, A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 361-386.
- [127] Einige Beispiele: a) D. W. Norman, R. McDonald, J. M. Stryker, *Organometallics*, **2005**, *24*, 4461-4467. b) D. W. Norman, M. J. Ferguson, J. M. Stryker, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2015-2019. c) H. G. Alt, H. E. Engelhardt, B. Wrackmeyer, R. D. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 289-301. d) W. E. Vanarsdale, J. K. Kochi, *Organomet. Chem.* **1986**, *317*, 215-232. e) J. W. Faller, D. F. Chodosh, D. J. Katahira, *Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 227-231.
- [128] Weitere Beispiele: a) M. Green, T. D. McGrath, R. L. Thomas, A. P. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *532*, 61-70. b) G. H. Lee, S.-M. Peng, F.-C. Liu, R.-S. Liu, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 123-132. c) J. W. Faller, R. H. Crabtree, A. Habib, *Organometallics*, **1985**, *4*, 929-935.
- [129] a) C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 497-498. b) E. Weiss, E. O. Fischer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *286*, 142-145.
- [130] C. Elschenbroich, J. Heck, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 908-909; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 870-871.
- [131] a) J. A. Morley, N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6487-6495. b) J. M. Guss, R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1834-1840. c) B. R. Willeford Jr., E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 109-113. d) E. O. Fischer, H. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2763-2772. e) E. O. Fischer, K. Öfele, *Z. Naturforsch.* **1958**, *13b*, 458-458. f) B. Nicholls, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 152-152. g) E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535.
- [132] Z. Zhao, J. Messinger, U. Schön, R. Wartchow, H. Butenschön, *Chem. Commun.* **2006**, 3007-3009.
- [133] W. A. Herrmann, A. Salzer, „*Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*“, Thieme Verlag Stuttgart/New York, **1996**.

- [134] a) Y. N. Luzikov, Y. F. Oprunenko, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, 291-296. b) A. N. Nesmeyanov, N. A. Ustynyuk, L. G. Makarova, S. Andre, Y. A. Ustynyuk, L. N. Novikova, W. N. Luzikov, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 154, 45-63.
- [135] ( $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ )Cr(CO)<sub>3</sub>: a) M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1314-1319. b) P. Corradini, G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2271-2272.  
( $\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8$ )Cr(CO)<sub>3</sub>: V. Kunz, W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta*, **1967**, 50, 1052-1059.
- [136] a) D. J. Peitz, R. T. Palmer, L. J. Radonovich, N. F. Woolsey, *Organometallics*, **1993**, 12, 4580-4584. b) J. M. Gussand, R. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1834-1840.
- [137] a) E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrcir, M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 113, 331-339. b) E. Samuel, R. Setton, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 156-158.
- [138] S. Y. Knjazhanski, G. Moreno, G. Cadenas, V. K. Belsky, B. M. Bulychev, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 1639-1646.
- [139] C. Fritze, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 41-45.
- [140] a) S. L. Hart, D. J. Duncalf, J. J. Hastings, A. McCamley, P. C. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2843-2849. b) K. C. Ott, E. J. M. deBoer, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **1984**, 3, 223-230. c) G. S. Sodhi, A. K. Sharma, N.K. Kaushik, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 177-183.
- [141] a) R. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4211-4214. b) R. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4744-4744.
- [142] M. A. Schmid, H. G. Alt, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 9-14.
- [143] S. Y. Knjazhanski, G. Cadenas, M. García, C. M. Pérez, I. E. Nifant'ev, I. A. Kashulin, P. V. Ivchenko, K. A. Lyssenko, *Organometallics*, **2002**, 21, 3094-3099.
- [144] E. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 2263-2267
- [145] Y. Shi, C. Cao, A. L. Odom, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 275-281.
- [146] S. Brenner, R. Kempe, P. Arndt, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, 621, 2021-2024.
- [147] a) A. J. Roering, A. F. Maddox, L. T. Elrod, S. M. Chan, M. B. Ghebreab, K. L. Donovan, J. J. Davidson, R. P. Hughes, T. Shalumova, S. N. MacMillan, J. M.

- Tanski, R. Waterman, *Organometallics*, **2009**, 28, 573-581. b) K. J. Covert, A. R. Mayol, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 263, 263-278.
- [148] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 78-80.
- [149] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 117-131.
- [150] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945-956.
- [151] S. S. Keisham, Y. A. Mozharivskyj, P. J. Carroll, M. R. Kollipara, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1249-1256.
- [152] O. Y. Carreon, M. A. Leyva, J. M. Fernandez-G. A. Penicaud, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, 53, 301-302.
- [153] C. Nataro, J. Chen, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1868-1875.
- [154] M. Kamigaito, Y. Watanabe, T. Ando, M. Sawamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 9994-9995.
- [155] a) A. Del Zotto, W. Baratta, M. Sandri, G. Verardo, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 524-529 b) R. J. Kulawiec, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **1990**, 9, 745-755.
- [156] a) M. O. Albers, D. J. Robinson, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 207-215. b) R. F. N. Ashok, M. Gupta, K. S. Arulsamy, U. C. Agarwala, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, 98, 161-167.
- [157] R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6031-6035. bzw. darin zitierte experimentelle Daten.
- [158] H. J. Bestmann, W. Both, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 2926-2930.
- [159] I. Munstein, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [160] U. Siemeling, I. Scheppelmann, *Organometallics*, **2004**, 23, 626-628.
- [161] a) E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2815-2824. b) E. Haak, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 788-792.
- [162] A. F. Hill, M. Schultz, A. C. Willis, *Organometallics*, **2004**, 23, 5729-5736.
- [163] a) M. O. Albers, D. J. A. d Waal, D. C. Liles, D. J. Robinson, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, C29-C32. b) H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1239-1240.
- [164] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, „*Purification of laboratory chemicals*“, Butterworth-Heinemann, 5. Auflage, **2003**.



- [165] K. Schwedtlick, „Organikum“, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, 21. Auflage, **2001**.
- [166] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [167] *Gaussian 03, Revision E.01*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [168] D. M. Hall, E. E. Turner, K. W. Howlett, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1242-1247.
- [169] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 639-643.