

Kationische Cyclopentadienyleisenarenkomplexe - Synthese und Anwendung in der Katalyse

Zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
der Chemischen Fakultät
der Technischen Universität Kaiserslautern
genehmigte Dissertation (D 386)



Diplom-Chemiker Tobias Richard Eger

Betreuer: Professor Dr. rer. nat. habil. Werner R. Thiel
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. September 2018

Kaiserslautern 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2014 bis März 2017 unter der Betreuung von Professor Dr. Werner R. Thiel im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt. Sie entstand im Rahmen des Teilprojektes B2 im Sonderforschungsbereich 3MET/TRR88.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28.September 2018

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. H. Sitzmann

„If your plan is for 1 year, plant rice.
If your plan is for 10 years, plant trees.
If your plan is for 100 years, educate children.“
- Konfuzius

Für meine Familie

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Publikationen:

- [1] „New cationic organometallic phosphane ligands and their coordination to gold(I)“
T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *810*, 51–56.
- [2] „Reprint of: New cationic organometallic phosphane ligands and their coordination to gold(I)“
T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Journal of Organometallic Chemistry* **2016**, *821*, 130–135.

Vorträge:

- [1] T. R. Eger, Y. Sun, W. R. Thiel, ***Heterobimetallic Complexes with Ferrocenylarenes as Metalloligands***, 14th Ferrocene Colloquium, 02/2016, Konstanz.
- [2] T. R. Eger, Y. Sun, W. R. Thiel, ***Synthese heterobimetallischer Komplexe***, 3rd International Conference on Bimetallic Complexes – Doktorandenkonferenz, 10/2016, Kaiserslautern.
- [3] T. R. Eger, ***Heterobimetallic complexes with iron arenes as metalloligands***, 1. Promovierendenseminar, 09/2016, TU Kaiserslautern.

Posterpräsentationen:

- [1] T. R. Eger, B. Oelkers, W. R. Thiel, ***Heterometallic carbene complexes of iron and late transition metals***, 13th Ferrocene Colloquium, 02/2015, Leipzig.
- [2] T. R. Eger, B. Oelkers, W. R. Thiel, ***Heterometallic carbene complexes of iron and late transition metals***, 11. Koordinationschemie-Tagung, 03/2015, Paderborn.
- [3] T. R. Eger, B. Oelkers, Y. Sun, W. R. Thiel, ***Heterobimetallic Complexes with Ferrocenylarenes as Metalloligands***, 12. Koordinationschemie-Treffen, 02/2016, Kiel.
- [4] T. R. Eger, B. Oelkers, Y. Sun, W. R. Thiel, ***Heterobimetallic Complexes with Ferrocenylarenes as Metalloligands***, RCR & NanoKat Symposium, 09/2016, Zentrum für ressourceneffiziente Chemie und Rohstoffwandel Kaiserslautern.
- [5] T. R. Eger, Y. Sun, W. R. Thiel, ***The more the merrier – bimetallic Fe/Au complexes in catalysis***, 15th Ferrocene Colloquium, 02/2017, Mainz.

Zusammenfassung

Im Fokus dieser Promotionsarbeit stand die Synthese neuer kationischer Eisenkomplexe, die sowohl einen Cyclopentadienyl-, als auch einen Phenylliganden besitzen. Der Sechsringligand wurde dabei mit stickstoff- oder phosphorhaltigen Substituenten funktionalisiert. Dabei konnten erstmals Eisenarenkomplexe mit Azidobenzolliganden isoliert und charakterisiert werden. Die Umsetzung mit heterocyclischen Nucleophilen zeigte bei den 1,2,3-Triazolen die Möglichkeit in 1- und 2-Position eine Bindungsknüpfung einzugehen. Dies konnte durch die Verwendung von Imidazolidsalzen umgangen werden und so konnte eine Reihe mono- und disubstituierter Eisenkomplexe mit Methylimidazol und Benzimidazol synthetisiert werden. Durch Alkylierung und Benzylierung gelang auf diesem Weg der Zugang zu di- und trikationischen Eisenarenkomplexen, welche die Vorstufe zu NHC-Komplexen bilden. Für die Funktionalisierung mit phosphorhaltigen Gruppen konnte ein Syntheseweg erarbeitet und auf disubstituierte Komplexe übertragen werden. Es gelang durch die Koordination von Gold einen kationischen heterobimetallischen Komplex zu synthetisieren und vollständig zu charakterisieren. Dieser zeigte in mehreren Cyclisierungsreaktionen hohe katalytische Aktivität, welche über der literaturbekannteren Katalysatoren lag. Mitunter konnten vergleichbare Umsätze unter mildereren Bedingungen erzielt werden.

Abstract

The focus of this thesis was the synthesis of new cationic iron complexes containing both a cyclopentadienyl and a phenyl ligand. The six-membered ring ligand was functionalized with nitrogen or phosphorus-containing substituents. For the first time, iron-arene complexes with azidobenzol ligands could be isolated and characterized. The reaction with heterocyclic nucleophiles showed the possibility of binding the 1,2,3-triazoles in 1- and 2-position. This could be avoided by using imidazolide salts and so a number of mono- and disubstituted iron complexes with methyl imidazole and benzimidazole could be synthesized. Alkylation and benzylation provided access to di- and tricationic iron-arene complexes, which are precursors to NHC complexes. For functionalization with phosphorus-containing groups, a synthesis procedure could be developed and transferred to disubstituted complexes. By the coordination of gold a cationic heterobimetallic complex was synthesized and fully characterized. This complex showed high catalytic activity in several cyclization reactions, which was higher than that of catalysts known from the literature. In some cases, comparable yields were achieved under milder conditions.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis

V

Vorbemerkung

VIII

1 Stand der Wissenschaft.....	1
1.1 Sandwichverbindungen des Eisens.....	1
1.2 Neutrale Eisenkomplexe mit Arenliganden.....	1
1.3 Kationische Eisenkomplexe mit Arenliganden.....	3
1.4 Einfluss der Metalloliganden.....	4
1.5 Variation und Modifikation des koordinierten Arens.....	8
1.6 Eisen-Sandwichkomplexe als Katalysatoren.....	14
1.7 Intramolekulare Metall-Metall-Kommunikation in zweikernigen Komplexen.....	15
2 Motivation und Zielsetzung.....	18
3 Mögliche Syntheserouten zu Eisenarenkomplexen.....	19
3.1 Vom Salz zum Komplex mit der Fischer-Hafner-Methode.....	19
3.2 Vom Halbsandwich- zum Sandwichkomplex.....	22
3.3 Ligandaustausch mit Ferrocen.....	27
4 Funktionalisierung mit stickstoffhaltigen Gruppen.....	35
4.1 Einführung einer Azidgruppe.....	35
4.1.1 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$	35
4.1.2 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{diazidobenzol})](\text{PF}_6)$	38
4.2 Nucleophile Substitution mit Triazolen.....	43
4.2.1 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenyltriazol})](\text{PF}_6)$	43
4.2.2 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbistriazol})](\text{PF}_6)$	48
4.3 Nucleophile Substitution mit Imidazolen.....	51
4.3.1 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$	51
4.3.2 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$	55
4.3.3 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$	59
4.3.4 Synthese von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$	62
4.3.5 Synthese von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbis(methylimidazol)})](\text{PF}_6)$	67
4.3.6 Synthese von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$	69

4.4 Metalloligand mit <i>N</i> -heterocyclischem Carben.....	71
4.4.1 Umsetzung von [CpFe(phenylimidazol)](PF ₆) (27) mit Methyljodid.....	72
4.4.2 Umsetzung von [CpFe(phenylbenzimidazol)](PF ₆) (33) mit Methyljodid.....	77
4.4.3 Umsetzung von [CpFe(phenylbenzimidazol)](PF ₆) (33) mit Benzylbromid.....	80
4.4.4 Umsetzung von [CpFe(phenyl-1,2-bisimidazol)](PF ₆) (34) mit Methyljodid.....	82
5 Zweitkoordination eines Metalls über phosphorhaltige Gruppen.....	86
5.1 Funktionalisierung mit Phosphin.....	86
5.1.1 Synthese von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF ₆).....	86
5.1.2 Synthese von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF ₆).....	91
5.2 Koordination eines zweiten Metalls.....	94
5.2.1 Synthese von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF ₆)(AuCl).....	94
5.2.2 Synthese von [Cp*Ru(phenylen(phenyl)(2-phenoxyethylphenyl)phosphan)](PF ₆)(AuCl)	99
6 Homogene Katalyse mit bimetallicen Komplexen.....	103
6.1 Katalytische Cyclisierung von <i>N</i> -Propargylcarboxamid zum 4,5-Dihydroxooxazol.....	105
6.2 Katalytische Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran.....	107
6.3 Katalytische Cyclisierung von Pent-1-enol zu 2-Benzyltetrahydrofuran.....	109
7 Schlussfolgerung und Ausblick.....	111
8 Experimenteller Teil.....	117
8.1 Arbeitstechniken und Geräte.....	117
8.1.1 Generelle Arbeitstechniken.....	117
8.1.2 Elementaranalyse.....	117
8.1.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie.....	117
8.1.4 Massenspektrometrie.....	118
8.1.5 Röntgenstrukturanalyse.....	118
8.1.6 Infrarotspektroskopie.....	118
8.2 Vorstufen und Ausgangsverbindungen.....	119
8.3 Versuchsbeschreibungen.....	120
8.3.1 (η ⁶ -Brombenzol)(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II)tribromidofluoridoaluminat (5).....	120
8.3.2 (η ⁵ -Cyclopentadienyl)(η ⁶ -paracyclophan)eisen(II)hexafluorophosphat (9).....	121
8.3.3 (η ⁶ -Bromparacyclophan)(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (10).....	122
8.3.4 (η ⁶ -Azidobenzol)(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (12).....	123
8.3.5 (η ⁶ -2-Azido-1-chlorobenzol)(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (14)....	124
8.3.6 (η ⁶ -1,2-Diazidobenzol)(η ⁵ -cyclopentadienyl)eisen(II) hexafluorophosphat (15).....	125
8.3.7 (η ⁵ -Cyclopentadienyl)(η ⁶ -2-phenyl-1,2,3-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (19).....	126
8.3.8 (η ⁵ -Cyclopentadienyl)(η ⁶ -1-phenyl-1,2,3-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (20).....	127
8.3.9 (η ⁵ -Cyclopentadienyl)(η ⁶ -2,2'-(1,4-phenylen-bis-1,2,3-triazol))eisen(II) hexafluorophosphat (26).....	128

8.3.10 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1H-imidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (27)....	129
8.3.11 Natrium-4-methylimidazolid (29).....	130
8.3.12 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-4-methyl-1H-imidazol)eisen(II)hexafluoro phosphat (30).....	131
8.3.13 Natriumbenzimidazolid (32).....	132
8.3.14 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (33)...	133
8.3.15 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-phenylen-bis-1H-imidazol)eisen(II) hexafluorophosphat (34).....	134
8.3.16 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylenbis-4-methyl-1H-imidazol))eisen (II)hexafluorophosphat (35).....	135
8.3.17 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,4-phenylenbis-1H-imidazol))eisen(II) hexafluorophosphat (36).....	136
8.3.18 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-3-methylimidazolyl)eisen(II)hexafluoro phosphatiodid (37).....	137
8.3.19 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylen-(3-methylbenzimidazolyl))eisen(II) hexafluorophosphatiodid (38).....	138
8.3.20 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylen-(3-benzylbenzimidazolyl))eisen(II) bromidhexafluorophosphat (39).....	139
8.3.21 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolyl))eisen(II) hexafluorophosphatdiiodid (40).....	140
8.3.22 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyldiphenylphosphan)eisen(II)hexafluoro phosphat (41)	141
8.3.23 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))eisen(II) hexafluorophosphat (45).....	142
8.3.24 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenylen(diphenylphosphan)eisen(II)gold(I)chlorid hexafluorophosphat (46).....	144
8.3.25 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenylen(phenyl)(2-(phoxymethyl)phenyl) phosphan)ruthenium(II)gold(I)chloridhexafluorophosphat (48).....	145
8.3.26 Katalytische Cyclisierung von <i>N</i> -Propargylcarboxamid zu 4,5-Dihydroxooxazol.....	146
8.3.27 Katalytische Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran.....	147
8.3.28 Katalytische Cyclisierung von Pent-1-enol zu 2-Benzyltetrahydrofuran.....	148
9 Literaturverzeichnis.....	149
10 Abbildungsverzeichnis.....	161
11 Tabellenverzeichnis.....	165
12 Anhang.....	169
12.1 Kristallstrukturdaten.....	169
12.1.1 Kristallstrukturdaten von [CpFe(phenylimidazol)]PF ₆ (27).....	170
12.1.2 Kristallstrukturdaten von [CpFe(phenyl-3-methylimidazol)]PF ₆ (30).....	171

12.1.3 Kristallstrukturdaten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})]\text{PF}_6$ (34) als gelbe Prismen...	172
12.1.4 Kristallstrukturdaten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})]\text{PF}_6$ (34) als rote Prismen.....	173
12.1.5 Kristallstrukturdaten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})\text{AuCl}]\text{PF}_6$ (46).....	174
13 Danksagung.....	175
14 Lebenslauf.....	177
15 Selbstständigkeitserklärung.....	178

Abkürzungsverzeichnis

3MET	Sonderforschungsbereich Transregio 88
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
ANC	Aren-Nickel-Carben
Äq.	Äquivalente
aromat.	aromatische
Az	Azid
ber.	berechnet
brs	breites Singulett
BrPC	4-Brom[2.2]paracyclophan
Bu	Butyl
°C	Grad Celsius
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cent	Centroid
COSY	„correlation spectroscopy“
⁴ Cp	1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadienyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
<i>d</i>	Abstand
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid

ESI	Elektrospray-Ionisation
Fc	Ferrocen
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunden
HMBC	„heteronuclear multiple bond coherence“
HSAB	„hard and soft acids and bases“
Hz	Hertz
+I bzw. -I	positiver bzw. negativer induktiver Effekt
<i>i</i>	ipso
Im	Imidazol
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
IUPAC	„International Union of Pure and Applied Chemistry“
<i>J</i>	Kopplungskonstante
L	Ligand
λ	Wellenlänge
LM	Lösungsmittel
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
m	Milli oder Multiplett
<i>m</i>	<i>meta</i>
μ	Mikro
μ	verbrückt
+M bzw. -M	positiver bzw. negativer mesomerer Effekt
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	Mesityl

min	Minuten
mol	Stoffmenge
MPLC	„medium performance liquid chromatography“
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
<i>NHC</i>	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance - Kernresonanz
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OTf	Triflat
<i>p</i>	<i>para</i>
PBC	periodic boundary conditions
PC	Paracyclophan
Ph	Phenyl
PPh ₃	Triphenylphosphan
ppm	„parts per million“
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	Singulett
<i>t</i>	Triplett
<i>T</i>	Temperatur
ΔT	bei erhöhter Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TOF	„time of flight“
Triaz	Triazol
ÜM	Übergangsmetall
\times	Anzahl der Bindungen, über welche die Kopplungskonstante wirkt
%	Prozent

Vorbemerkungen

Wenn für den Cyclopentadienylliganden eine η^5 -Koordination angenommen werden kann, wird die Haptizität zur besseren Lesbarkeit in der Nomenklatur nicht angegeben. Gleiches gilt für Phenylliganden und ihre η^6 -Koordination.

Auf die Angabe der Oxidationszahl des Eisens wird weitestgehend verzichtet. In den hier vorgestellten Verbindungen liegt stets die Oxidationsstufe (+II) vor. Wenn abweichende Oxidationszahlen vorliegen, werden diese zur Verdeutlichung dem Metall hintangestellt, zum Beispiel Fe(+III).

In den Darstellungen der Festkörperstrukturen werden Wasserstoffatome nicht abgebildet, um eine bessere Kenntlichkeit der Abbildungen zu erreichen.

1 Stand der Wissenschaft

1.1 Sandwichverbindungen des Eisens

In der metallorganischen Chemie sind Sandwichkomplexe diejenigen Hauptgruppen- oder Übergangsmetallkomplexe, die zwei parallele, planare, zyklische, organische Liganden tragen. Dazu zählen die Metallocene, Verbindungen mit zwei Cyclopentadienylliganden, deren bekanntester Vertreter das Ferrocen ist, der erste jemals synthetisierte Sandwichkomplex (Abb. 1). Ferrocen wurde im Jahre 1948 von *Miller* isoliert, der ihm jedoch keine besondere Beachtung schenkte.^[1] Publiziert wurde Ferrocen im Jahre 1951 parallel von zwei Arbeitsgruppen um *Kealy* und *Pauson*, sowie *Miller*, *Tebboth* und *Tremaine*.^{[2][3]}

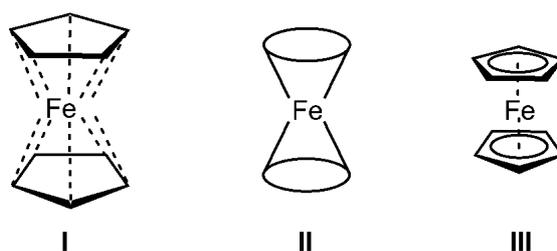


Abbildung 1: Strukturvorschläge von Woodward und Wilkinson (I) und Fischer (II), sowie die heute gebräuchliche Darstellung (III).

Noch im gleichen Jahr wurde eine sandwichartige Struktur^[4] vorgeschlagen, doch erst im darauffolgenden Jahr wurde diese von *Wilkinson* und *Fischer* veröffentlicht.^{[5][6]} Beide erhielten 1973 unter anderem für diese Leistung den Nobelpreis. Nach der ersten allgemeinen Benennung als „Doppelkegel“^[6], folgten später die Bezeichnungen als „molecular sandwich“ und „sandwich structure“,^{[7][8]} die rasch Zustimmung und Verwendung fanden.^[4]

1.2 Neutrale Eisenkomplexe mit Arenliganden

Die Idee eines Metallocenes mit Benzolringen als Liganden kam *Wilkinson*^[10] 1952, jedoch wurde er vom Theoretiker *Moffit* gebremst. Dieser erklärte, dass die Bindung eines Übergangsmetalls an Benzol nicht stabil wäre und sich ein entsprechendes Molekül $[M(C_6H_6)_2]$ rasch zersetzen würde.^[11]

Im tiefsten Vertrauen in die theoretischen Chemiker verwarf *Wilkinson* den Ansatz und musste drei Jahre später *Fischer*^[9] den Vortritt lassen, der Dibenzolchrom veröffentlichte. Später kommentierte er ironisch, dass dies „die erste einer Reihe interessanter Erfahrungen mit theoretischen Chemikern“ war.^[11]

Auf die erste dieser Organometallverbindungen mit Sechsring-Liganden folgte eine Vielzahl weiterer mit gleichem Strukturmotiv. Dennoch fanden diese Sandwichkomplexe lange Zeit keine Anwendung in der organischen Synthese. Umso mehr dagegen ihre Metall-Carbonyl-Analoga, besonders mit Eisen und Chrom (Abb. 2). Sie bilden stabile Tricarbonylkomplexe mit 18 Valenzelektronen, die sowohl reaktiv, als auch gut zu handhaben sind.^[12-14]

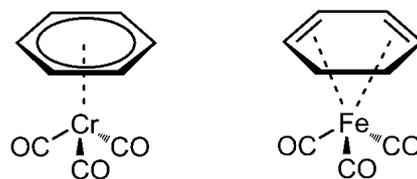


Abbildung 2:
Metalltricarbonylkomplexe von Chrom
und Eisen.

Die Koordination von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ an 6-Ringaromaten wurde in den letzten 60 Jahren umfangreich erforscht und findet speziell Einsatz in der Synthese optisch aktiver Verbindungen. Durch ihre dirigierenden, sterischen und elektronischen Effekte ist die Metalltricarbonylgruppe ein vielseitiges Werkzeug in der chemischen Synthese.^[15-17] Im Gegensatz zum Chrom erhält man keine 18-Elektronen $(\text{Aren})\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Komplexe durch die Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit Arenen (Abb. 3). Der Grund dafür liegt in der Instabilität der Eisendicarbonyleinheit.

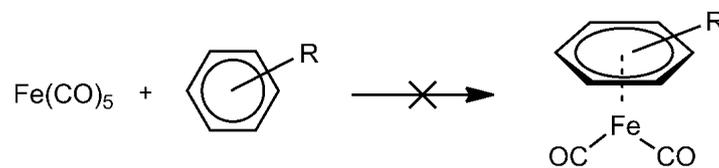


Abbildung 3: Keine Bildung eines 18-Elektronenkomplexes in der
Synthese mit Arenen.

Neutrale Komplexe mit 18 Valenzelektronen lassen sich für die Eisentricarbonyleinheit nur mit Dienliganden erhalten. Ein Vertreter wurde in Abbildung 2 bereits gezeigt. Die Synthese, sowohl

cyclischer als auch offener (Dien)Fe(CO)₃-Komplexe, ist gut erforscht und an zahlreichen Beispielen erprobt.^[18]

Zur Bildung eines neutralen Komplexes mit einem η⁶-koordinierenden Arenliganden muss das Eisen(0)-Zentralatom also an einen Liganden mit vier Valenzelektronen oder zwei Liganden mit jeweils zwei Valenzelektronen binden (Abb. 4).^[19-21] Eine seltene Ausnahme bildet der d⁵ 17-Elektronenkomplex mit Eisentrichlorid, der jedoch nur bei Temperaturen unter -30 °C annähernd stabil ist.^[19]

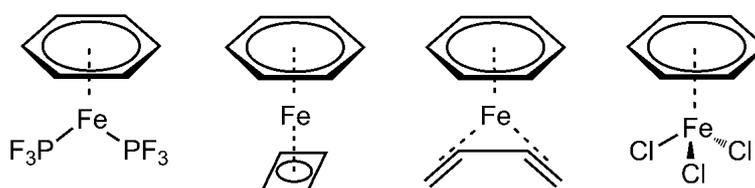


Abbildung 4: Beispiele neutraler Eisenkomplexe mit Arenliganden.

1.3 Kationische Eisenkomplexe mit Arenliganden

Areneisenkomplexe bei denen das Metall sechsfach am Ring koordiniert sind fast ausschließlich als kationische Komplexe bekannt. Die Sandwichkomplexe teilen sich dabei in zwei wichtige Vertreter (Abb. 5). Zum einen sind kationische Verbindungen vom Typ [CpFe(aren)]⁺ mit einem Cyclopentadienylliganden bekannt, zum anderen aber auch dikationische Bisarenkomplexe. Auf die möglichen Synthesewege, welche zu Komplexen dieses Strukturmotivs führen, wird in Kapitel 3 näher eingegangen.

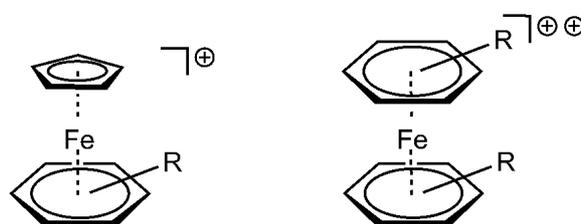


Abbildung 5: Mono- und dikationische Eisenkomplexe mit Arenliganden.

Während für die CpFe(aren)⁺-Komplexe eine Vielzahl an Verbindungen bekannt ist, sind die dikationischen Bisarenkomplexe in ihrer Anzahl begrenzt.^{[18][22-27]} Beide Verbindungsklassen können

zweifach reduziert werden. Dikationische Bisarenkomplexe also über entsprechende monokationische Komplexe mit 19 Valenzelektronen, zu neutralen Eisen(0)-Sandwichverbindungen. Stabil sind diese in den jeweiligen Oxidationsstufen jedoch nur, wenn sich mehrere Methylgruppen an den Aromaten befinden.^{[28][29]} Dabei hat sich gezeigt, dass eine höhere thermische Stabilität mit alkyliertem Fünfring erhalten wird als mit alkyliertem Sechsring.

Ein dikationischer CpFe(aren)^{++} -Komplex existiert nicht (Abb. 6). Elektrochemisch lässt sich der CpFe(aren)^+ -Komplex über einen reversiblen Elektronenübertrag in den neutralen Komplex überführen. Im zweiten Reduktionsschritt bildet sich dann der anionisch CpFe(aren)^- -Komplex.^[30-34] Bei der Verwendung methylierter Aromaten wird eine weitere irreversible Reduktion beobachtet, die einer Übertragung eines Elektrons auf eine CH_3 -Gruppe entspricht. Werden Arylhalogenide als Liganden verwendet, kann es bei der Reduktion sogar zur Dehalogenierung kommen.^[35]

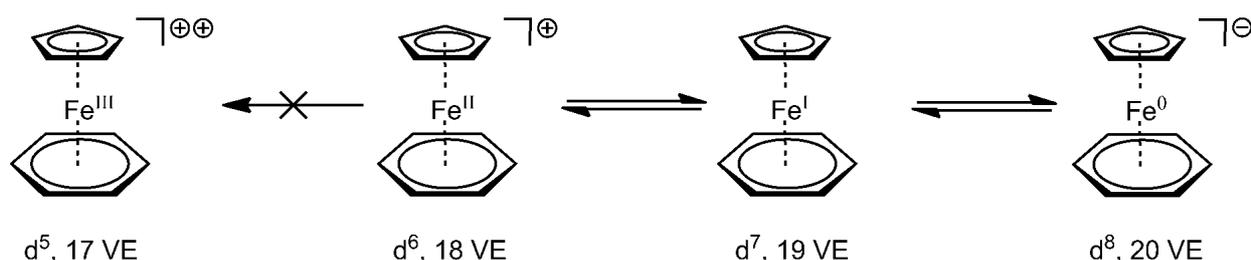


Abbildung 6: Redoxreaktionen der CpFe(aren) -Komplexe.

1.4 Einfluss der Metalloliganden

Ionischen Katalysatoren wurde in den letzten 30 Jahren als Forschungsgebiet mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt. Sie sind wichtiger Bestandteil der zweiphasigen Katalyse mit wässriger Phase. Speziell der wasserlösliche Triphenylphosphanligand TPPTS (Abb. 7) von *Kunz* gab den Anstoß zu einer Vielzahl an Katalysatoren.^[36] TPPTS wird in der Hydroformylierung von Propen auch im industriellen Prozess eingesetzt.^[37]

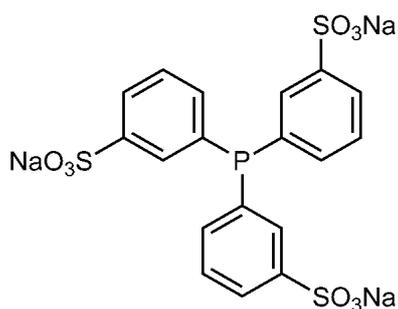


Abbildung 7: Der wasserlösliche Ligand TPPTS für die zweiphasige Katalyse.

Besonders im Sinne der Nachhaltigkeit sind zweiphasige Katalysen von Interesse. Sie erlauben, die Menge an verwendeten organischen Lösungsmitteln stark zu reduzieren und durch Wasser ersetzen. Dieser Optimierungsansatz ist ein Bestandteil der Empfehlung zu „green chemistry“.^{[38][39]} Welchen Beitrag liefern nun die kationischen Cyclopentadienyleisen-Fragmente? Zum einen natürlich das Einbringen der Ladung in den Komplex, zum anderen eine Substrataktivierung. Dazu muss die Herausforderung der Derivatisierung von Aromaten, beispielsweise den Halogenarenen über die nucleophile aromatische Substitution, näher betrachtet werden. Wichtigster Teilschritt bei der Substitution ist die Brechung der Halogen-Kohlenstoff-Bindung.^[40] Diese nimmt in ihrer Stärke von Iod über Brom zu Chlor immer weiter zu (Abb. 8).

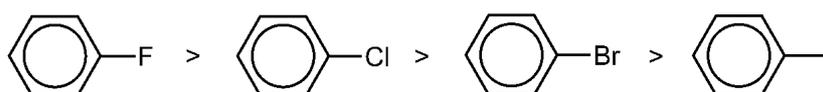


Abbildung 8: Halogen-Kohlenstoff-Bindungsstärke von Arylhalogenen.

Fluorbenzol ist neben der schlechten Handhabbarkeit (Löslichkeit) auch teuer und kann in seltenen Fällen über das Fluorid koordinieren. Das preiswerte Chlorbenzol ist schwieriger zu aktivieren. Um eine nucleophile Substitution an diesem Substrat durchzuführen sind meist hohe Temperaturen im Bereich von 300 °C notwendig. Diese Reaktionsbedingungen lassen sich abmildern durch das Einbringen weiterer Substituenten, die durch ihren Elektronenzug die zu spaltende Bindung schwächen. Dazu werden meist Nitrogruppen verwendet. Organometallfragmente erfüllen die gleiche Funktion durch Koordination am Aromaten (Abb. 9).^{[41][42]} Bekannteste Vertreter sind die Fragmente $\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$, CpRu^+ und CpFe^+ .^[43] So sind gerade für den Komplex $(\text{CpFeC}_6\text{H}_5\text{Cl})(\text{PF}_6)$ eine Vielzahl an nucleophilen Substitutionsreaktionen bekannt.^[43-52]

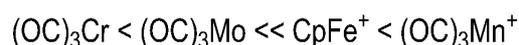


Abbildung 9: Aufsteigende Aktivierung von Arylhalogenen gegenüber $S_N\text{Ar}$ -Reaktionen.

Mehrere synthetische und kinetische Studien belegen den induktiven Effekt auf den koordinierten Aromaten. So zeigte *Fischer*, dass $\text{Cr}(\text{CO})_3$ die Basizität von Anilin senkt und die Acidität von Phenol erhöht.^[53] Der Einfluss des Metalls hat dabei keine Auswirkung auf den induktiven Effekt anderer Substituenten am Ring. Dies konnte an einer Reihe von gemischtsubstituierten Anilinen und Phenolen gezeigt werden, die als freie Moleküle und als Ligand im Chromkomplex zur Reaktion gebracht wurden.^{[54][55]}

Verblüffend aber ist die Tatsache, dass die Elektronendichte im Aromaten hauptsächlich durch den Metalloliganden bestimmt wird und wesentlich geringer von den Substituenten.^[56] Ein am $\text{Cr}(\text{CO})_3$ koordinierter Chlorbenzolligand zeigt bei der Reaktion mit Methanolat eine vergleichbare Aktivität wie 4-Nitrochlorbenzol.^[57-59] Die Koordination kationischer Fragmente verstärkt diesen Effekt noch einmal deutlich.^{[60][61]} So entspricht der aktivierende Einfluss von $(\text{CpFe})^+$ dem zweier Nitrogruppen, die verteilt auf die *ortho*- und *para*-Position am Aromaten gebunden sind.^[62]

Kinetische Studien zeigen weiterhin, dass bei gleichem Nucleophil ein Chloratom am Sechsring fast drei Größenordnungen reaktiver ist als ein Chloratom am Cyclopentadienylring (Abb. 10). Letzteres ist damit ungefähr so reaktiv wie *para*-Chlornitrobenzol. Zusammen mit den oben beschriebenen Metallfragmenten ergibt sich folgende Reaktivitätsabstufung:

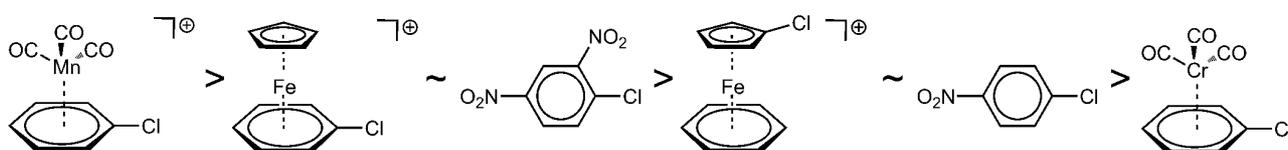


Abbildung 10: Reaktivitätsabstufung bei der nucleophilen Substitution von Chlor.^[27]

Arylhalogenide werden in neutralen Komplexen verständlicherweise weniger stark für nucleophile Angriffe aktiviert als in kationischen Komplexen. Vergleicht man nochmals die oben erwähnten Fragmente $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $(\text{CpFe})^+$ für die Substitution gegen Methanolat, dann zeigen sich folgende Trends (Abb. 11). Im Fall von Fluorbenzol ist die Geschwindigkeitskonstante beim Eisenkomplex 350 mal größer als beim Chromkomplex. Für Chlorbenzol zeigt sich der gleiche Trend, jedoch ist sie hier 10^5 mal größer. Der Einfluss des kationischen Metalloliganden zeichnet sich also deutlich ab.

Vergleicht man nun die Halogene untereinander erschließt sich ein weiterer Zusammenhang: Während die Fluorverbindungen im Allgemeinen reaktiver sind als ihre Chloranaloga, kommt dieser Unterschied in den Komplexen weniger zum Tragen. Im Fall der Chromkomplexe verläuft die Substitution von Fluorid gegen Methanolat 500 mal schneller als beim Chlorid. Beim Eisenkomplex beobachtet man nur eine Verdopplung. Damit hat die Stabilisierung des Übergangszustands einen größeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit als die Bindungsstärke der Kohlenstoff-Halogen-Bindung.^[61]

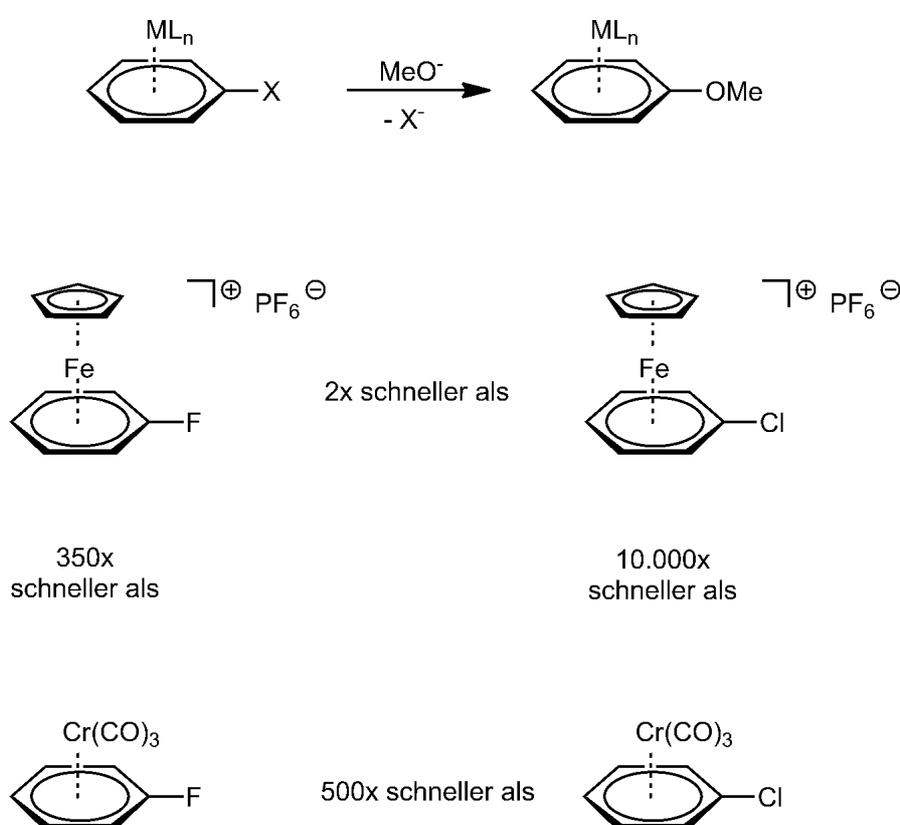


Abbildung 11: Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten ausgewählter η^6 -koordinierter Arylhalogenide.

Dass zum elektronischen Effekt auch ein entropischer Effekt durch die Ladung kommt, erschließt sich schnell. Denn gerade anionische Nucleophile lassen sich durch kationische Komplexe leichter zum Substrat führen. Für den zugrundeliegenden Mechanismus wurden bisher zwei mögliche Vorschläge unterbreitet:^[63] Anionische Nucleophile bilden im Reaktionsmedium Ionenpaare mit dem kationischen Komplex. Ein Angriff des Nucleophils kann somit am „freien Komplex“ oder am Ionenpaar erfolgen (Abb. 12). Letzteres zeigt eine geringere Reaktivität und einen langsameren

Reaktionsverlauf. Beides führt zum gleichen Übergangszustand und im Folgenden zum Substitutionsprodukt. Die Adhäsion der Reaktanden durch ihre Ladung wirkt sich im Gesamten positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.^[61]

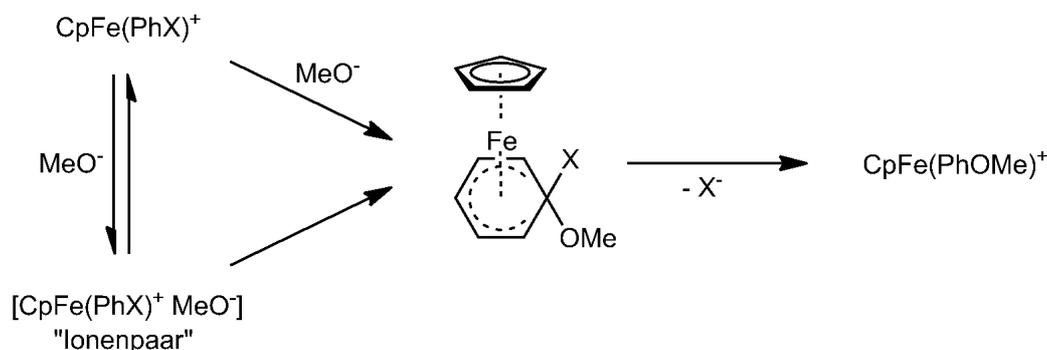


Abbildung 12: Nucleophiler Angriff am Aromaten am "freien Komplex" und am Ionenpaar.

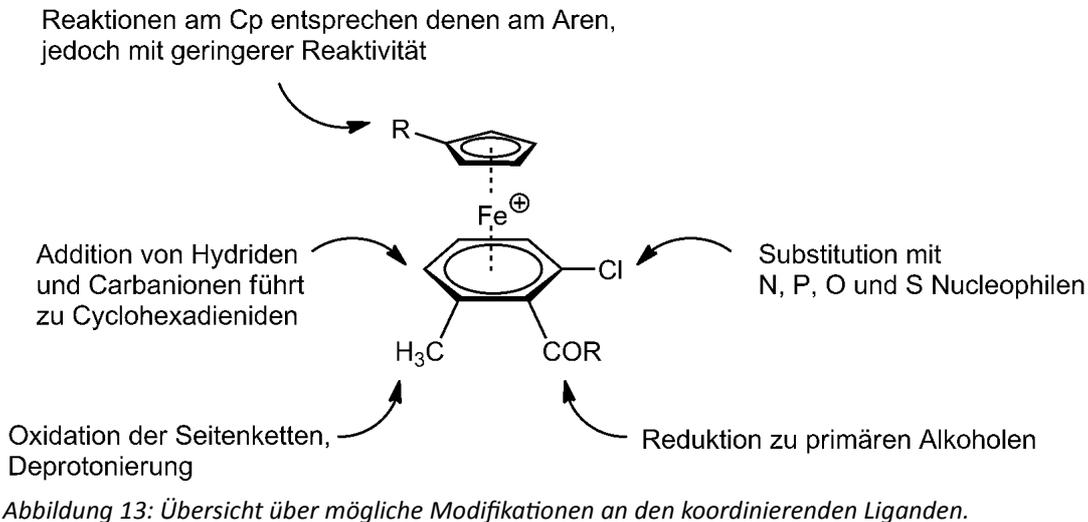
Umgekehrt verlangsamt sich die Reaktion, wenn Fremdsalze im Medium vorhanden sind. Durch das entstehende Gleichgewicht zwischen den Ionenpaaren sinkt die Konzentration der reaktiven Spezies, wodurch der Reaktionsverlauf gehemmt wird. Besonders Natriumhexafluorophosphat scheint durch seine Ionengröße ideal zu sein, um einen solchen Einfluss auszuüben. Perchlorate zeigen ein ähnliches Verhalten, werden aber aufgrund der Explosionsgefahr seltener genutzt. Dennoch kann die Anwesenheit weiterer Salze bei Reaktionen kationischer Komplexe zum bestimmenden Faktor werden.^{[64][65]}

Die Nutzung des elektronischen und entropischen Effektes in der Komplexsynthese ist deshalb Bestandteil andauernder Forschungsanstrengungen und birgt Möglichkeiten für einen großen Sprung in der Aktivität bei zukünftigen Katalysatoren.

1.5 Variation und Modifikation des koordinierten Arens

Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von CpFe(aren)-Komplexen begründen sich in der Variation ihrer zyklischen Liganden und deren Substituenten (Abb. 13). Eine Modifikation des Cp-Rings dient in den meisten Fällen nur als Zugang zu Vergleichskomplexen zur Ermittlung von elektronischen Effekten. In der Regel führt die Dekomplexierung des funktionalisierten Fünfrings zur Polymerisierung des Cyclopentadiens. Weiterhin hat es sich stets als vorteilhaft erwiesen, einen

modifizierten Arenliganden durch Photolyse vom Zentralmetall zu lösen. Es ist somit stets einfacher den Sechsringliganden als Produkt zu erhalten und für die Folgechemie zu verwenden.



Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, ist der Sechsring durch die Koordination des Metalls stärker aktiviert als der Fünfring, weshalb eine Umsetzung zuerst an diesem zu beobachten ist. Mit einer geeigneten Wahl an Substituenten kann dies jedoch umgangen werden. So kommt es bei der Reaktion mit Metallhydriden zur Addition an den Ring und damit zur Änderung der Koordination (Abb. 14). Befinden sich dabei keine Substituenten im Komplex oder sind Methylgruppen am Benzol, so reagiert dieser zum Cyclohexadienid. Durch die Addition bildet sich ein neutraler Eisen(II)-Komplex. Gegenteiliges wird beobachtet, wenn Hexaethylbenzol als Ligand vorliegt. Dann addiert das Hydrid am Cyclopentadienylring und lässt den Sechsring unverändert.^[66]

[67][68]

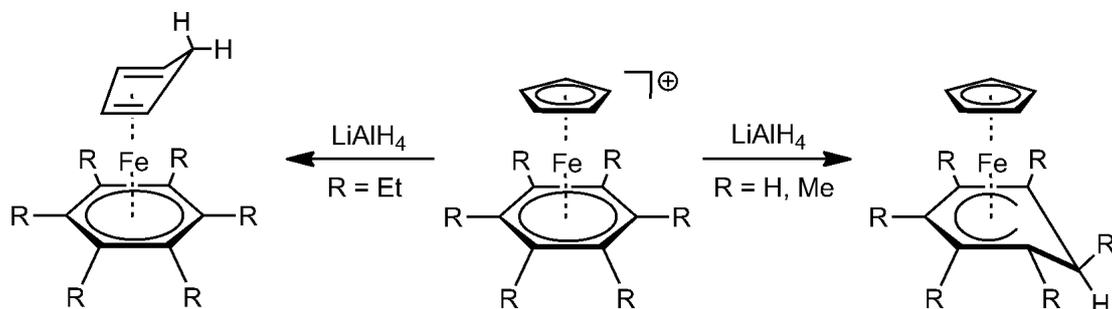


Abbildung 14: Substituenteneinfluss auf die Addition von Hydriden.

Hydride werden, wie andere Nucleophile, bei der Reaktion mit kationischen CpFe(aren)-Komplexen von der Ladung gesteuert. Dabei erfolgt der nucleophile Angriff bevorzugt am cyclischen Polyen mit gerader Anzahl an Ringatomen (Sechsring) und seltener an dem mit ungerader Anzahl

(Fünfring).^[69] Grund dafür ist die unterschiedliche Ladungssituation. Die positive Ladung ist in diesen Komplexen stärker im Sechsring delokalisiert. Zusätzlich zu den Resultaten experimenteller Ergebnisse konnte dieses Verhalten auch mit theoretischen Berechnungen bestätigt werden.^[70] Insgesamt kann die Reaktion eines Nucleophiles mit dem CpFe(aren)-Kation auf sechs verschiedene Arten ablaufen:

- Dekomplexierung durch Angriff am Metallzentrum
- Addition eines nucleophilen Carbanions
- Elektronentransfer auf das Metall
- Nucleophile Substitution eines Halogenids
- Ringöffnung
- Deprotonierung einer alkylierten Seitenkette

Während die Dekomplexierung (a) keinen chemischen Nutzen hat, führt die Addition eines nucleophilen Carbanions (b) zu höherwertigen Produkten. Dabei lässt sich die Position an der die Addition erfolgt durch Substituenten dirigieren (Abb. 15). Genau wie am Beispiel der Hydride kann durch das Substitutionsmuster am Sechsring auch der Fünfring angegriffen werden.^[71] Durch Zugabe von N-Bromsuccinimid oder Salzen wie $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ kann ein Hydrid abstrahiert und die Einführung einer Alkylgruppe in den Komplex komplettiert werden.^{[71][72]}

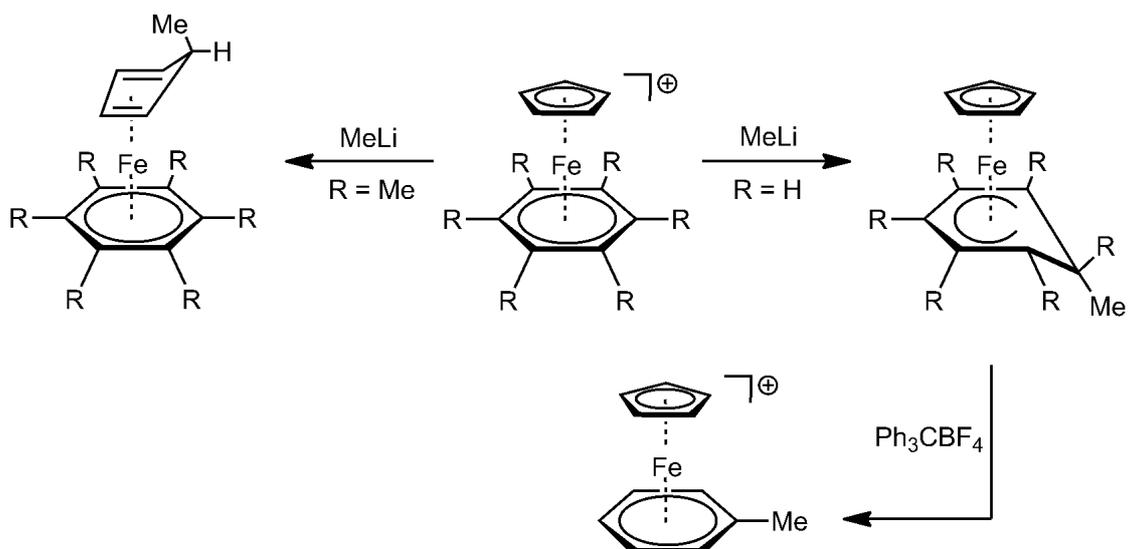


Abbildung 15: Substituenteneinfluss auf die Addition eines Carbanions an einen kationischen CpFe(aren)-Komplex.

Carbanionen können, wie Metallhydride, Elektronen auf den kationischen Komplex transferieren. Die oben gezeigte Reaktion kann statt einer Addition auch einen Elektronentransfer (c) durchlaufen (Abb. 16). Der Reaktionspfad ist dabei stark vom Lösungsmittel abhängig. So kommt es in THF bei Temperaturen von 20 bis 70 °C zur Addition; in Diethylether als Lösungsmittel bei Temperaturen um 0 °C zum Elektronenübertrag.^[73] In den meisten Fällen folgt nach der Bildung des Metallradikals Disproportionierung und Zersetzung. Durch Rekombination zweier Komplexe bilden sich Ferrocen, Eisenpartikel und freier Ligand.

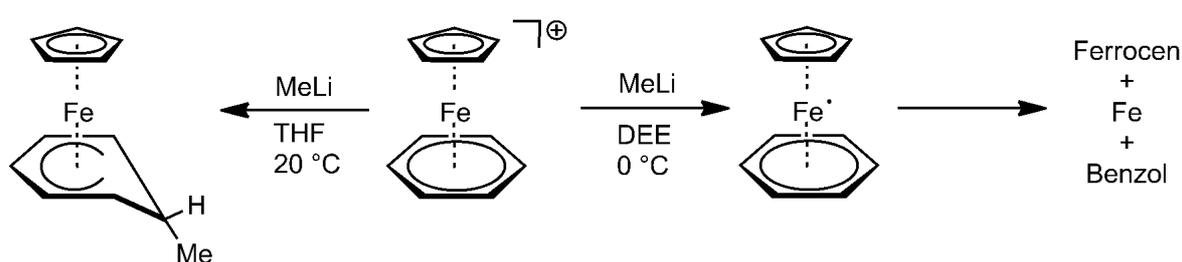


Abbildung 16: Lösungsmittelabhängigkeit von Addition (links) und Elektronentransfer (rechts).

Für die nucleophile Substitution (d) kommt hauptsächlich Chlorbenzol als Ligand zum Einsatz. In Kapitel 1.4 wurde auf die Gründe hierfür näher eingegangen. Aufgrund der Aktivierung des Arylhalogens kann der Sechsring unter milden Bedingungen von 20 bis 60 °C und mit kurzen Reaktionszeiten von 20 bis 30 Minuten substituiert werden. Eine Vielzahl an Derivaten konnte auf diesem Wege mit Nucleophilen wie Hydroxid, Phenolaten, Carboxylaten, Cyanaten, Thiolaten, Phosphiden und Aminen synthetisiert werden.^[27] Selbst Ammoniak konnte im Autoklaven das Halogen des Chlorbenzols substituieren.^[74] Noch immer ist das Interesse an neuen Verbindungen dieser Art groß und hat durch mögliche Anwendungen in der nachhaltigen Chemie einen weiteren Schub erhalten.^[51]

Zum Einsatz in der Spezialchemie kommen CpFe(aren)^+ -Komplexe bei der Synthese polycyclischer Systeme mit verbrückenden Heteroatomen (Abb. 17). Diese lassen sich durch die Verwendung von *ortho*-Dichlorbenzol als Ligand und verschiedenen *ortho*-disubstituierten Arenen erhalten. Das CpFe -Fragment wird dabei im abschließenden Schritt durch Thermolyse vom Liganden entfernt und der Heterocyclus als Produkt isoliert.^[75] Teilweise ist die Aktivierungsbarriere zur Disubstitution nur im Komplex mit koordinierendem Eisenfragment zu überwinden.

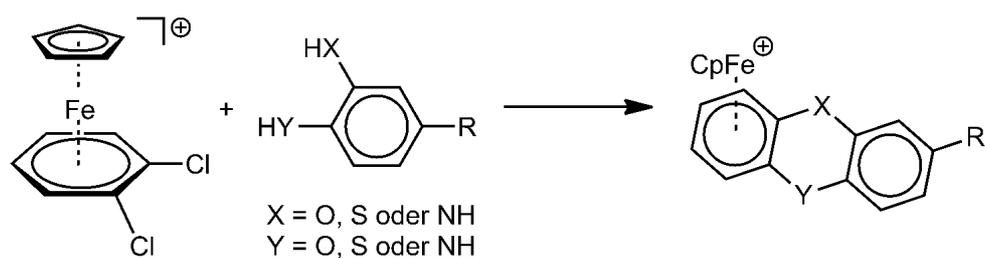


Abbildung 17: Zugang zu polyheterocyclischen Verbindungen aus ortho-Dichlorbenzolliganden.

Statt der Bildung eines polycyclischen Systems kann durch Zugabe eines Nucleophils auch ein solches geöffnet werden. Die Ringöffnung (e) am Liganden gelang *Gill* und *Sutherland* mit Aminen und Cyaniden in guten Ausbeuten. An einzelnen Beispielen konnte dabei auch gezeigt werden, dass die Reaktion mit Carbanionen auf gleichem Wege abläuft.^{[76][77]}

Zuletzt kann der kationische Komplex auf die Zugabe eines Nucleophils mit Deprotonierung einer alkyischen Seitenkette (f) reagieren. Erstmals wurde dieses Verhalten 1972 von *Treichel* untersucht, der fünf Jahre später mit der Kristallstruktur den Aufbau des Komplexes nachweisen konnte.^{[78][79]} Durch Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat wurde damals ein Fluoreniligand deprotoniert (Abb. 18). Das erhaltene Zwitterion ist thermisch stabil und zeigt im Kristall, dass die beiden Sechsringe leicht zueinander geneigt sind. Dieser Winkel zwischen koordinierendem und nicht koordinierendem Aren ist charakteristisch und ergibt sich aus dem schwachen Beitrag der Cyclohexadienidstruktur (Abb. 18 rechts).

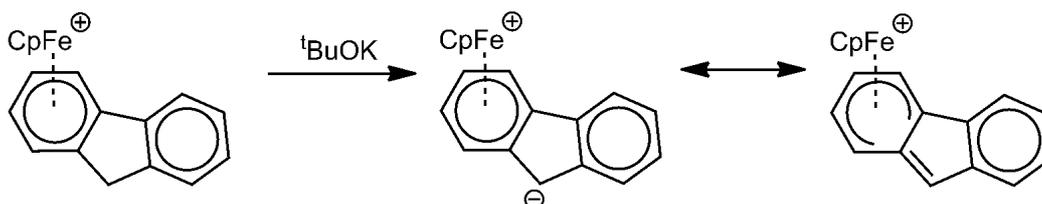


Abbildung 18: Deprotonierung einer Seitenkette und Ausbildung eines Zwitterions.

Kationische CpFe(aren)-Komplexe zeigen eine unerwartet hohe Stabilität gegenüber starken Oxidationsmitteln, wie Schwefelsäure, Salpetersäure und Peroxiden. Da selbst in kochender Kaliumpermanganatlösung keine Dekomplexierung zu beobachten ist, können auf diesem Wege Alkylketten am Liganden oxidiert werden (Abb. 19). Wird die Menge des Oxidationsmittels entsprechend angepasst, können nach und nach mehrere Alkylreste zur Reaktion gebracht werden.

Ab einer Anzahl von drei Carboxylgruppen ist der summierte -I-Effekt jedoch so groß, dass die Metall-Ligand-Bindung gebrochen wird und es zur Dekomplexierung kommt.^[80]

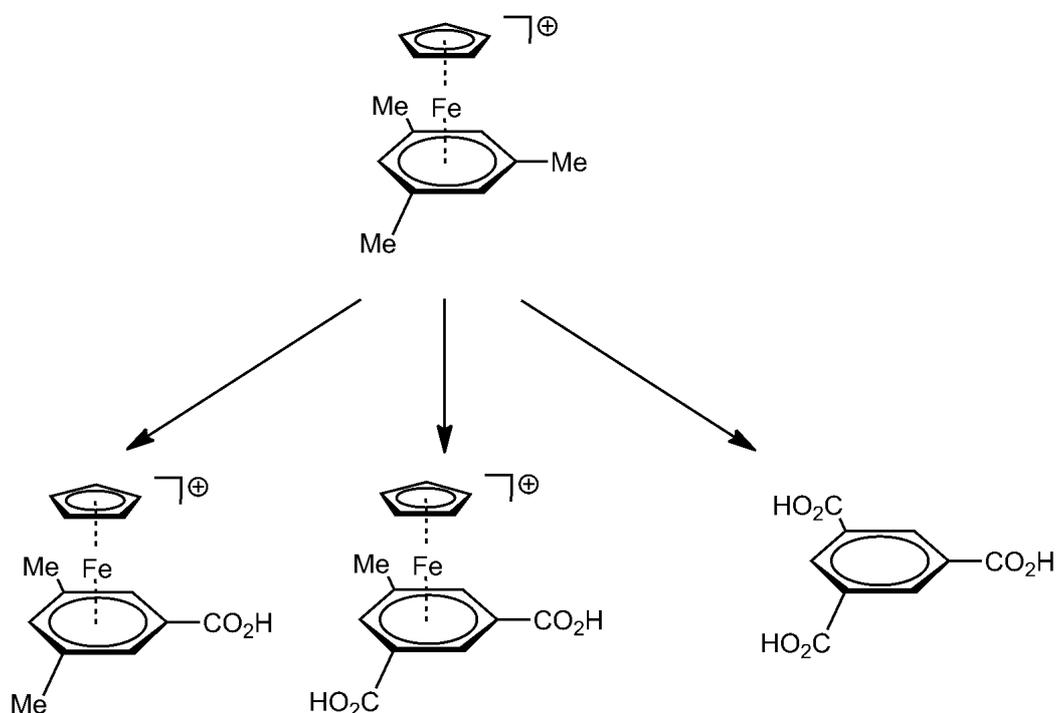


Abbildung 19: Mehrfache Oxidation der Seitenketten am CpFe(aren)-Komplex.

Die Benzoessäuren haben komplexiert erwartungsgemäß eine höhere Säurestärke als in ihrer freien Form. Weiterhin ist, durch den stärkeren Metalleinfluss, die Carbonsäure am Sechsring saurer als das Isomer mit der Säure am Cyclopentadienylring.^[81]

Durch die Oxidation der Seitenketten lässt sich eine Vielzahl verschiedener Komplexe synthetisieren, die wiederum eine breitgefächerte Folgechemie ermöglichen. So gewährt diese Route einen Zugang zu koordinierten Estern, Säurechloriden, Säureamiden und im Weiteren Cyaniden.^[82]

Neben Methylgruppen können auch Methylengruppen im Liganden oxidiert werden. Bisher konnte dies an polycyclischen Liganden gezeigt werden, wie Fluoren, Dihydroanthracen und Xanthen.^[83] Die entstehenden Diarylketone sind in schlechten bis mäßigen Ausbeuten zu erhalten. Sie sind durch einfache organische Reaktionen weitaus leichter zugänglich.^[84]

1.6 Eisen-Sandwichkomplexe als Katalysatoren

Nach der Betrachtung der Organoeisenchemie (Kapitel 1.5), bei der das Eisen das aktivierende Zentrum für Ligandsubstitutionen ist, soll in diesem Kapitel allgemein auf Eisen-Sandwichkomplexe und ihre Anwendung als Katalysatoren eingegangen werden.

Eisen-Sandwichkomplexe besitzen eine breite Anwendbarkeit in Bereichen der chemischen Synthese, der Materialwissenschaft, der Katalyse und der medizinischen Forschung. Ihre vielfältigen Einsatzmöglichkeiten begründen sich in der Variation der zyklischen Liganden und deren Substituenten.

Wichtigster und erfolgreichster Vertreter der Sandwichkomplexe in der Katalyse ist mit Sicherheit Ferrocen. Im Speziellen hat 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (dppf) als Chelatligand weite Teile der Katalyse erschlossen. Analoge, ferrocenbasierte und phosphorsubstituierte Chelatliganden haben zahllose Anwendungen in metallkatalysierten Umsetzungen gefunden, darunter Kupplungsreaktionen nach Kumada-Hayashi, Suzuki, Heck und Hartwig-Buchwald.^[85] Sie werden ebenfalls in asymmetrischen Hydrierungen, Wasserstoff-transferreaktionen, Hydrosilylierungen und allylischen Alkylierungen eingesetzt.^[86-92] Der Grund hierfür liegt in der verhältnismäßig guten Luft- und Feuchtigkeitsstabilität, sowie im großen Winkel, der von den beiden Koordinationsstellen aufgespannt wird. Seit etwa 25 Jahren wird zusätzlich zu Phosphorsubstituenten auch über stickstoff-, sauerstoff- und schwefelgebundene Gruppen am Cp-Ring erforscht.^[93]

Generell lassen sich Ferrocenliganden dabei in zwei Gruppen einteilen: nicht chirale und chirale Verbindungen. Erster Vertreter der nicht chiralen Metalloliganden war dppf mit seiner C_2 -Symmetrie. Weitere Beispiele sind die unsymmetrisch substituierten Ferrocenylphosphanliganden, deren volles katalytisches Potential aber noch nicht gefunden wurde.^[94] Die wachsende Zahl chiraler Ferrocenylliganden zeigt ein großes Interesse von akademischer, sowie von industrieller Seite. Erstmals konnten *Hayashi* und *Kumada* im Jahre 1974 durch *ortho*-Dilithierung zwei unterschiedliche Gruppen in 1- und 2-Position am Ferrocen einführen (Abb. 20).^[95] Der erhaltene Metalloligand ppfa (*N,N*-Dimethyl-1-[2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamin) besitzt optische Aktivität durch planare Chiralität am Ferrocen und ein Stereozentrum in der Seitenkette. Viele weitere Vertreter folgten in den anschließenden Jahren.^[96] Großen Nutzen beweisen die chiralen Ferrocenylliganden in der industriellen Produktion: Seit dem Jahr 2005

erfolgt die Herstellung des Herbizids (*S*)-Metolachlor über einen Iridiumkatalysator mit chiralem Ferrocenphosphanligand. Der Prozess ist dabei so effizient, dass bereits im selben Jahr auf diesem Weg mehr als 10.000 Tonnen des Produkts hergestellt wurden. Damit ist dies der enantioselektiv katalysierte Prozess mit der größten Produktionsmarge.^[97]

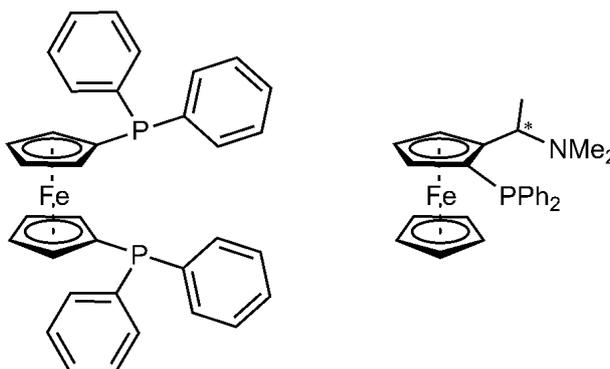


Abbildung 20: Die zweizähligen Chelatliganden dppf (links) und ppfa (rechts).

Durch ihren starren Aufbau, die gute Verfügbarkeit und hohe Stabilität der Metallverbindungen werden Sandwichstrukturen auch in den kommenden Jahren ein aktives und herausforderndes Forschungsgebiet darstellen. Um so mehr, weil stetig neue Methoden der Funktionalisierung entdeckt werden.

1.7 Intramolekulare Metall-Metall-Kommunikation in zweikernigen Komplexen

Komplexe besitzen oft interessante Eigenschaften, die sich aus ihrer Struktur ergeben. Daraus stellten sich als Herausforderungen für die anorganische Chemie zum einen, Wege zu finden, um gezielt Strukturen aufzubauen und zum anderen, Vorhersagen über deren Verhalten zu treffen.^[98] Gelingt dies, könnten Materialien für maßgeschneiderte Anwendungen synthetisiert werden. Jedes Jahr finden sich neue Routen um von Atomen zu Molekülen und ganzen Netzwerken zu kommen. Wichtige Bausteine für definierte Komplexe sind dabei, wie oben gezeigt, Metalloliganden.^[99] Sie besitzen eine gewisse strukturelle Starrheit und können eine Wechselwirkung mit einem zweiten Metallion eingehen. Möglichkeiten bieten dabei funktionelle Gruppen die einerseits eine Koordinationsstelle anbieten oder andererseits Wasserstoffbrückenbindungen eingehen können.

Seit 2011 bündelt der Sonderforschungsbereich Transregio 88 „3MET“ das Forschungspotential der Technischen Universität Kaiserslautern und des Karlsruher Instituts für Technologie im Bereich der präparativen Chemie und der Spektroskopie. Ziel der grundlagenorientierten Studien ist es, ein besseres Verständnis von kooperativen Effekten in homo- und heterometallischen Komplexen zu erhalten.^[100] Dies ist die Voraussetzung für die gezielte Herstellung beispielsweise von schaltbaren Molekülmagneten, von selektiven Katalysatoren und von optischen Funktionsmaterialien.

Der Ausgangspunkt ist die Herstellung von Verbindungen mit bis zu drei Übergangsmetallatomen und die Charakterisierung ihrer Wechselwirkungen (Abb. 21). Gerade die Interaktion später, elektronenreicher Übergangsmetalle und harter Lewis-Säuren, die sich in einem Komplex in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander befinden, ist für katalytische Reaktionen kaum untersucht. Voraussetzung für diese Forschung ist, dass Liganden synthetisiert werden, mit deren Hilfe die Metallzentren in eine definierte strukturelle Beziehung zueinander gebracht werden. Ziel des Projektes B2 in „3MET“ ist also die Synthese und Charakterisierung von solchen Komplexen, die sowohl ein elektronenreiches, spätes als auch ein elektronenarmes, frühes Übergangsmetall- oder Lanthanidion enthalten sowie die Untersuchung der Kooperation dieser Metallzentren in der Katalyse.

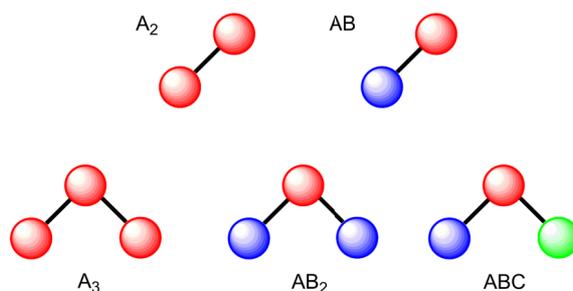


Abbildung 21: Metallkombinationen der in „3MET“ verwendeten Komplexe.

Um die Anzahl der Parameter in einem vernünftigen Rahmen zu halten, werden nur eine begrenzte Auswahl an Metallen für die 3MET-Komplexe gewählt. So kommen hauptsächlich Elemente der Eisen-, Platin- und Goldgruppe zum Einsatz, sowie 4f-Elemente. Zur Koordination der Metalle werden von den Arbeitsgruppen im Projekt B2 unterschiedliche Systeme verwendet. So konzentriert sich die Arbeitsgruppe von Prof. Bräse auf starre Ligandengerüste mit einem [2,2]-Paracyclophan-Rückgrad und die Arbeitsgruppe von Prof. Thiel auf flexiblere Strukturen.^[101]

Letztere hat besonders mit bidentaten Ligandsystemen neue Erkenntnisse im Bereich der photochemischen und katalytischen Aktivität erzielt (Abb. 22).^[102]

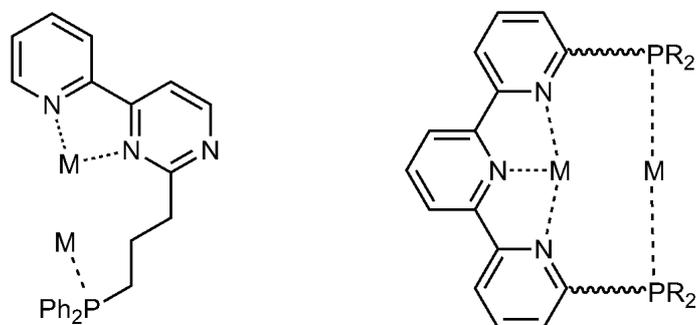


Abbildung 22: 3MET-Komplexe der Arbeitsgruppe Thiel.^{[102][103]}

Die in dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse sind Teil des 3MET-Projekts B2 und haben die Synthese von kationischen, heterobimetallischen Komplexen als Schwerpunkt. Dazu wurde das CpFe-Fragment als Metalloligand gewählt, welcher über funktionalisierte Arene mit einem zweiten Übergangsmetallzentrum verbunden ist. Durch den Einsatz in katalytischen Reaktionen sollen Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den Metallen ergründet werden. Anregungen dazu lieferten Ferrocenkomplexe, bei denen das Eisen mit dem phosphangebundenen Metall in Wechselwirkung steht.^[104] Diese waren in Sandwichkomplexen bisher nur selten zu beobachten und daher unzureichend erforscht.

2 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten kationische Übergangsmetallkomplexe mit Eisen synthetisiert werden, die sowohl einen Cyclopentadienylliganden als auch einen Arenliganden beinhalten. Das Aren sollte dabei mit stickstoff- und phosphorhaltigen Substituenten funktionalisiert werden (Abb. 23). Dadurch ist es möglich, weitere Donorstellen einzuführen, um ein zweites Übergangsmetall zu koordinieren. Hauptaugenmerk lag für den Bereich der stickstoffhaltigen Gruppen auf den Fünfringsystemen die *N*-heterocyclischen Carbenen zugrunde liegen.

Durch die Wahl geeigneter Struktur motive ist es den beiden Metallen dann möglich, Wechselwirkungen miteinander auszubilden. Wenn eines der Metallzentren als Katalysator zum Einsatz kommt, dann könnten solche kooperativen Effekte Einfluss auf Aktivität und Selektivität in der Katalyse haben. Dazu sollten die heterobimetallischen Komplexe in Cyclisierungsreaktionen getestet und mit literaturbekannten Katalysatoren verglichen werden.

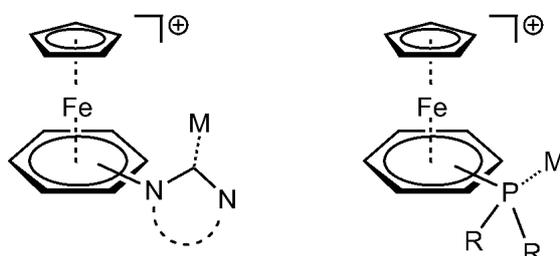


Abbildung 23: Struktur motive der kationischen Komplexe.

3 Mögliche Syntheserouten zu Eisenarenkomplexen

Es gibt drei wichtige Verfahren um Eisenarenkomplexe herzustellen. In diesem Kapitel soll auf diese Syntheserouten und ihre Herausforderungen eingegangen werden. Während in späteren Kapiteln die Funktionalisierung näher betrachtet wird, sind hier hauptsächlich Eisenkomplexe mit Arylhalogeniden die Produkte.

3.1 Vom Salz zum Komplex mit der Fischer-Hafner-Methode

Die Fischer-Hafner-Synthese ist die häufigste Methode zur Synthese von dikationischen Bis(aren)eisenkomplexen (Abb. 24).^{[28][105]} Dazu wird ein Gemisch aus Eisendibromid oder Eisendichlorid mit Aluminiumtrichlorid in den jeweiligen Aromaten als Lösungsmittel erhitzt. Die Bedingungen variieren dabei zwischen 80 und 190 °C und einer Reaktionsdauer von einer bis zu 20 Stunden.^[27]

Höhere Ausbeuten können bei Toluol und Benzol tatsächlich mit Eisentrichlorid erzielt werden. Dabei wird Fe(III) in situ vom Aren zu Fe(II) reduziert, welches deutlich reaktiver ist.

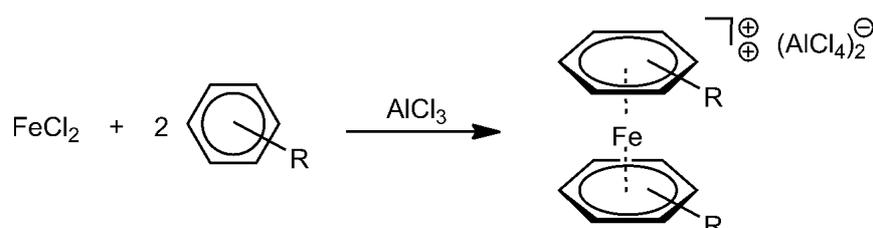


Abbildung 24: Synthese eines Sandwichkomplexes nach der Fischer-Hafner-Methode.

Diese Methode eignet sich jedoch nicht um gemischte Eisenkomplexe zu synthetisieren, also jene mit zwei unterschiedlichen, aromatischen Liganden. Es müsste ein weiterer Schritt folgen, in dem der Cyclopentadienylliganden eingeführt wird. Dabei zeigt sich aber stets, dass die Affinität zur Bildung eines Ferrocens um ein Vielfaches größer ist als jene zur Bildung eines gemischten Komplexes.

Ruthenium verhält sich, obwohl benachbart und in derselben Nebengruppe, nicht wie Eisen. Aus Rutheniumtrichlorid lassen sich sogar in nur einem Syntheseschritt kationische CpRu(aren)-Komplexe bilden (Abb. 25). Dazu veröffentlichten *Schmid et al.* ein so genanntes „Eintopf“-Verfahren, welches in Anwesenheit von reduzierendem Zink und beiden Liganden den Sandwichkomplex in bis zu 80 %iger Ausbeute liefert.^[106] Bei der Verwendung von halogenierten Arenen kommt es jedoch häufig zur nucleophilen Substitution des Halogenids durch das verwendete Lösungsmittel Ethanol.

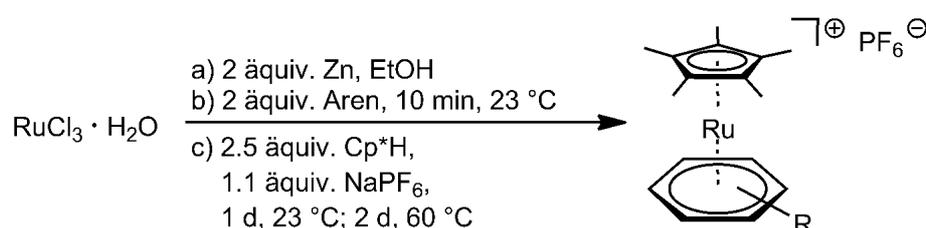


Abbildung 25: Eintopf-Reaktion vom Rutheniumtrichlorid zum Sandwichkomplex.

Auf ähnliche Weise gelingt aus Rutheniumtrichlorid die Synthese von Cymenkomplexen. Dabei kommt es zu einer Redoxreaktion zwischen Phellandren und dem Metall (Abb. 26). Das gewünschte Produkt wird dabei als Dimer gewonnen und kann leicht von der Reaktionslösung getrennt werden. In Lösung kann Cymen leicht gegen andere Aromaten getauscht werden, weshalb dieser Komplex Ausgangspunkt für eine Vielzahl von Sandwichkomplexen des Rutheniums ist.^[107]

Wird bei der Umsetzung des Rutheniumsalzes mit Phellandren ein weiterer Aromat zugegeben, so beobachtet man die Bildung zweier Dimersysteme. Eines enthält das oben beschriebene Cymendimer, das andere enthält als Liganden nur den zugesetzten Aromaten. Dies ist deshalb interessant, da auf diesem Wege Komplexe erzeugt werden können, die anders nicht zugänglich sind. So reagieren beispielsweise Paracyclophane allein weder mit dem Metallsalz, noch unter Ligandaustausch mit dem Cymendimer; im genannten Eintopf-Verfahren jedoch zum Paracyclophanruthenium-Dimer.^[111]

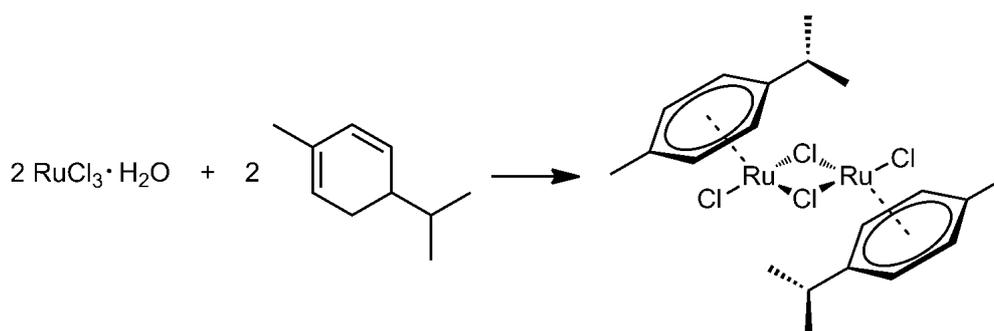


Abbildung 26: Synthese des (Cymen)Rutheniumdichlorid-Dimers aus Rutheniumtrichlorid.

Für die spätere Funktionalisierung der Sandwichkomplexe müssten in dieser Arbeit halogenhaltige Liganden eingesetzt werden. Cymen ist daher ungeeignet oder muss in einem Zwischenschritt durch Arylhalogenide ausgetauscht werden. Zielführender ist es, wenn direkt halogenierte Diene zum Einsatz kommen, um die Komplexe zu bilden. Fluoride und Chloride haben die höchste Reaktivität und sind deshalb für meine Arbeit von besonderem Interesse.

Diene mit Halogenen als funktionelle Gruppe sind meist aus thermischen Umsetzungen zu erhalten.^[108] Durch reduktive Eliminierung wird dabei ein zyklisches System erweitert unter Bildung zweier Doppelbindungen. Eine direkte Synthese aus dem Aromaten, wie sie z.B. die Birch-Reduktion erlaubt, scheitert an der hohen Reaktivität der Halogensubstituenten mit Alkalimetallen und Ammoniak, welche dabei zum Einsatz kommen.^[109]

Geeigneter ist die Methode der Halogenierung eines Alkenons. Dazu wäre für die Fluorierung jedoch eine Teflonapparatur notwendig, um beispielsweise mit Schwefeltetrafluorid unter hohem Druck zu halogenieren. Eine Chlorierung ist deutlich leichter möglich.^[110] Dazu wurde 2-Cyclohexen-1-on (**1**) mit Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid umgesetzt (Abb. 27).

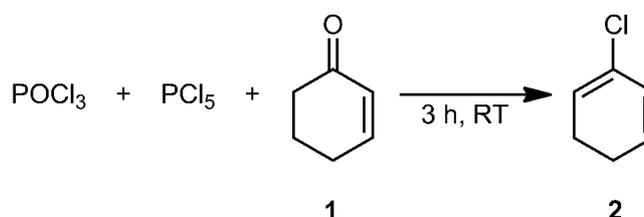


Abbildung 27: Synthese des cyclischen Chlordiens.

Die Chlorierung zu 2-Chlorcyclohexa-1,3-dien (**2**) erfolgte bei Raumtemperatur über eine Dauer von drei Stunden mit einer Ausbeute von etwa 50 %. Nach der Extraktion mittels Pentan konnte

das Chlordien als farblose bis hellgelbe Flüssigkeit erhalten werden. Diese verfärbte sich über Nacht dunkelrot, vermutlich aufgrund einer Auto-Diels-Alder-Reaktion. In dieser reagiert ein elektronenarmes Dien mit einem Alken unter Bildung größerer Ringsysteme.

Das erhaltene Chlordien muss demnach zeitnah mit dem Metallsalz umgesetzt werden, um Nebenreaktionen zu minimieren. Dazu wurden zuerst Umsetzungen mit Rutheniumtrichlorid durchgeführt (Abb. 28).

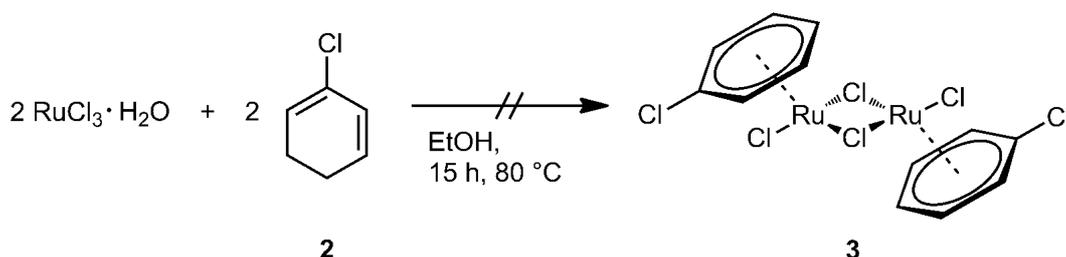


Abbildung 28: Reaktionsansatz zur Umsetzung des Chlordiens mit einem Rutheniumsalz.

Die Umsetzung des Chlordiens **2** mit Rutheniumtrichlorid gelang nicht. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen werden Nebenreaktionen des Diens begünstigt, der Chlorbenzoleruthenium-Dimerkomplex **3** konnte nicht erhalten werden. Gleiches wurde mit Eisentrichlorid beobachtet. Eine Umsetzung mit dem Eisensalz führte zu keiner Komplexbildung, sondern lediglich zu Nebenreaktionen der Ligandvorstufe.

Ein Chlorbenzolkomplex ist auf diesem Wege also nicht zugänglich. Eine andere Möglichkeit wäre die direkte Funktionalisierung des Diens und anschließende Koordination am Metall. *Katritzky* gelang die Synthese einer Reihe von Dienaminen, die als Ligandvorstufen verwendet werden könnten.^[112] Leichter zugänglich sind Arylhalogenidkomplexe jedoch über Ligandaustausch ausgehend vom Ferrocen, wie die nächsten beiden Kapitel zeigen werden. Deshalb ist im Folgenden dies die bevorzugte Syntheseroute, mit anschließender nucleophiler, aromatischer Substitution.

3.2 Vom Halbsandwich- zum Sandwichkomplex

Die ersten Vertreter der Cyclopentadienyleisenarenkomplexe enthielten Benzol, bzw. Toluol als Sechsring-Liganden (Abb. 29). Die beiden Forschergruppen um *Clossen* und *Wilkinson*

dokumentierten die Entstehung der kationischen Komplexe aus einer Halbsandwichverbindung nach Umsetzung mit dem jeweiligen Aromaten.^[113,114]



Abbildung 29: Erste CpFe(aren)-Salze von Clossen und Wilkinson.

Diese Methode findet heute kaum noch Anwendung, da Ferrocen unter den gleichen Bedingungen reagiert und ein kostengünstigeres Startmaterial darstellt. Zusätzlich schmälert eine Reihe von Nebenreaktionen bei der Verwendung des Halbsandwichkomplexes die Ausbeute. Es gibt jedoch Synthesen, bei denen nicht auf Ferrocene zurückgegriffen werden kann. Dies trifft zum Beispiel auf die Herstellung von Komplexen mit Pentamethylcyclopentadienylliganden zu. Grund dafür ist, dass Decamethylferrocen inert gegenüber einem Ligandaustausch durch Aluminiumtrichlorid ist.

Für mich stellte sich die Frage, ob eine Synthese ausgehend von einem Halbsandwichkomplex weitere Vorteile beinhaltet. So zeigt der Ligandaustausch beim Ferrocen Schwächen, wenn das Aren mehr als zwei Methylgruppen trägt, da dann bereits hindernde, sterische Effekte die günstigen, elektronenschiebenden Einflüsse überwiegen.^[115] Weiterhin unterdrücken elektronenziehende Gruppen die Reaktion, wie am Beispiel von Fluorbenzol gezeigt werden kann.

^[27] So kann, ausgehend von Ferrocen, ein Ligandaustausch mit Fluorbenzol nur mit einer Ausbeute von 45 % erreicht werden. Für die Difluorbenzole liegt die Ausbeute nur noch im einstelligen Bereich und für Trifluorbenzol kann keine Umsetzung mehr beobachtet werden. Mit steigender Anzahl an Fluorsubstituenten sinkt die Ausbeute an Sandwichkomplexen demnach drastisch.

Kann die Verwendung von Halbsandwichkomplexen als Vorstufe hier eine sinnvolle Alternative darstellen? Nun, wie im Falle des Cp*-Liganden gezeigt wurde, ist die Methode für alkylierte Cyclopentadienylliganden geeignet. Dies ist in so weit von Vorteil, da ein alkylierter Fünfringligand gegenüber einem unsubstituierten Cp-Ring das Elektronendefizit eines fluorierten Arens besser ausgleichen kann. In den vergangenen Jahrzehnten hat sich die Zahl der Komplexe mit alkylierten Cyclopentadienylliganden stetig vergrößert, da gerade Cp-Liganden mit sterisch aufwendigen Alkylgruppen elektronenarme Metallzentren besonders stabilisieren können. Gründe hierfür sind

die erhöhte Elektronendichte am aromatischen Fünfring und die sterische Abschirmung.^[116] Dies betrifft sowohl die Hauptgruppenmetalle als auch die Übergangsmetalle und Lanthanoide.^[117]

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Helmut Sitzmann (TU Kaiserslautern) war es möglich, einen Eisenhalbsandwichkomplex mit sterisch aufwändigen Alkylgruppen am Cp-Liganden zu erhalten. Der dimere Komplex $[\text{}^4\text{CpFeBr}]_2$ (**4**) enthält zwei Eisenzentren, die über zwei Bromidoliganden verbrückt sind. Komplexe mit diesem Strukturmotiv können Arene als Liganden aufnehmen und sie je nach Aromat in σ - oder π -Koordination binden.^[118] Für Arylhalogenide ist eine π -Koordination zu erwarten.

Zur Synthese eines CpFe(aren)-Komplexes aus einem Halbsandwichkomplex wurde $[\text{}^4\text{CpFeBr}]_2$ (**4**) in Fluorbenzol mit Aluminiumtribromid umgesetzt (Abb. 30). Das Bromidsalz hat gegenüber Aluminiumchlorid den Vorteil einer besseren Löslichkeit und ermöglicht es, dass an der Reaktion insgesamt weniger verschiedene Halogene beteiligt sind. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Aus der Umsetzung konnte $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (**5**) in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Der tiefrote Feststoff zeigt sehr gute Löslichkeit in Acetonitril, sowie Aceton, und kann mit Pentan aufgereinigt werden.

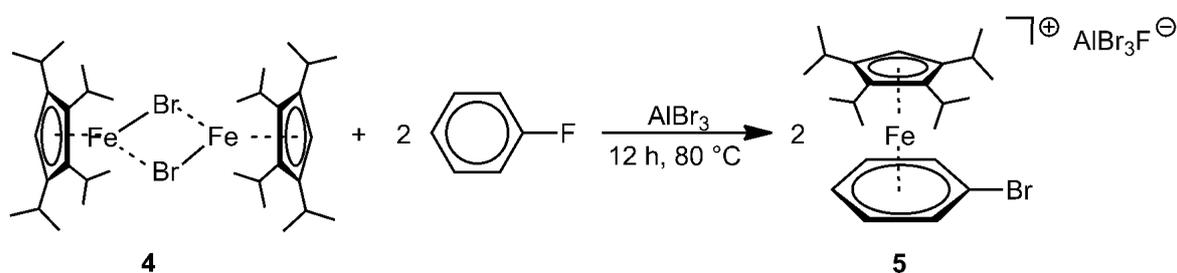


Abbildung 30: Synthese von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ aus dem $(\text{}^4\text{CpFeBr})$ -Dimer.

Aus der Umsetzung konnte kein Komplex isoliert werden, der einen Fluorbenzolliganden trägt. Die Reaktionsbedingungen führen also zum Halogenaustausch am Benzolring und die Bildung eines fluorhaltigen Gegenions.

Der erhaltene Komplex konnte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie als das Produkt **5** charakterisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) zeigt bei 1.50 und 1.25 ppm die Signale der Methylprotonen der Isopropylgruppen, die vom Metall wegzeigen und bei 1.38 und 1.05 ppm jener, die zum Metall hinzeigen. Die Methinprotonen, welche in Nachbarschaft stehen, bilden ein Septett bei 2.92 ppm und das einzelne Ringproton kann als Singulett bei 4.92 ppm detektiert werden. Im Gegensatz zum freien Fluorbenzol sind die Resonanzen des koordinierten Arenliganden

um ca. 1.0 ppm zu tieferem Feld verschoben (6.07 - 6.41 ppm). Sie zeigen keine starke Aufspaltung, welche für Fluorbenzol aufgrund der Kopplung von Fluor ($I = \frac{1}{2}$) typisch ist. Erkennbar sind Resonanzen, welche Brombenzol entsprechen. Ein Triplett bei 6.41 ppm, ein breites Singulett bei 6.24 ppm und das breite Singulett bei 6.07 ppm zeigen das typische Aufspaltungsmuster für einen koordinierten, monosubstituierten Benzolring.

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (**5**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
6.41	t	2	5.2	<i>meta</i> -Phenyl H
6.24	brs	2	-	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.07	brs	1	-	<i>para</i> -Phenyl H
4.92	s	1	-	CpRing-H
2.92	sept	4	-	CH-Isopropyl
1.50	d	6	3.4	CH ₃ -Isopropyl
1.38	d	6	3.4	CH ₃ -Isopropyl
1.25	d	6	3.4	CH ₃ -Isopropyl
1.05	d	6	3.4	CH ₃ -Isopropyl

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann das Vorliegen des erwarteten Komplexes **5** ebenfalls bestätigen (Tab. 2). Bei 102.5 ppm findet sich das Signal des Kohlenstoffatoms am Halogenid. Die weiteren Signale der Phenylkohlenstoffatome sind bei 88.2, 88.2 und 87.6 ppm zu erkennen. Das Signal bei 70.4 ppm kann durch Übereinstimmung mit Literaturwerten dem unsubstituierten Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden.^[118b] Die Ringkohlenstoffatome mit Isopropylgruppen sind bei 79.2 und 79.0 ppm zu sehen. Durch Zuhilfenahme von $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bekannter ^4Cp -Komplexe können auch die Peaks der Methin- und Methylkohlenstoffatome zugeordnet werden.

Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (**5**) (100.6 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
102.5	Phenyl C-Brom
88.2	<i>meta</i> -Phenyl C
88.2	<i>para</i> -Phenyl C
87.6	<i>ortho</i> -Phenyl C
79.2	Cp C- ⁱ Pr
79.0	Cp C- ⁱ Pr
70.4	Cp C-H
26.3	CH-Isopropyl
26.2	CH ₃ -Isopropyl
26.1	CH-Isopropyl
23.9	CH ₃ -Isopropyl
23.2	CH-Isopropyl
22.2	CH ₃ -Isopropyl

Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist ein Signal bei -137.96 ppm zu erkennen. Dieses entspricht einem Tribromidofluoridoaluminatanion und liegt im Bereich bekannter Aluminiumfluoridionen.^[139]

Aluminiumtribromid ist stark lewis-azide genug, um ein Bromidion vom Eisen zu abstrahieren und das Gegenion Tetrabromidoaluminat zu bilden. In einem weiteren Schritt erfolgt dann der Austausch des Halogenids am Phenylring. Ob diese beiden Schritte mit schwächer koordinierenden und stabileren Salzen, wie Silberhexafluorophosphat, auch gelingen, muss noch geprüft werden. Es hat sich weiterhin gezeigt, dass sich aus dem Halbsandwichdimer der Sandwichkomplex bildet, ohne dass ein Ferrocen als Nebenprodukt entsteht. Um dies nicht von vornherein auszuschließen, wurde gezielt auf den ^4Cp -Liganden zurückgegriffen, bei dem die Ferrocenbildung grundsätzlich möglich ist. In weiteren Ansätzen wäre es durchaus eine Alternative, den ^5Cp -Liganden zu verwenden, der kein Decaisopropylferrocen bilden kann. So könnte bei reaktionsträgeren Liganden eine höhere Reaktionstemperatur genutzt werden, ohne Rekombination befürchten zu müssen. Im Produkt finden sich ebenfalls keine Eduktreste des paramagnetischen Dimerkomplexes.

Die Elementaranalyse des Komplexes **5** (Tab. 3) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Tabelle 3: Elementaranalyse von [$\eta^5\text{-CpFe}(\text{brombenzol})$](AlBr_3F) (**5**), $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{AlBr}_4\text{Fe}$, $M = 727.9 \text{ g/mol}$.

	C	H
berechnet	37.74	4.68
gefunden	37.11	4.59

Die Synthese eines kationischen CpFe(aren)-Komplexes aus einem dimeren Halbsandwichkomplex gelingt somit in besserer Ausbeute als durch Ligandaustausch beim Ferrocen. Nachteil bleibt die aufwändige Herstellung des Ausgangskomplexes. Die verwendete Syntheseroute findet damit weiterhin in erster Linie Anwendung für alkylierte Cyclopentadiene und bleibt für Liganden vorbehalten, die bei der Umsetzung mit Ferrocen kaum Ligandaustausch zeigen.

3.3 Ligandaustausch mit Ferrocen

Zum ersten Mal konnte im Jahre 1963 ein Cyclopentadienylring des sehr stabilen Ferrocens gegen einen anderen Liganden getauscht werden.^[119] Dies gelang *Nesmeyanov* unter Verwendung von Aluminiumtrichlorid und Aluminiumpulver mit Benzol bzw. Mesitylen (Abb. 31). In den darauffolgenden Jahren gelang es auch mehreren anderen Forschungsgruppen, neue Komplexe über diese Syntheseroute zu erhalten.^[27,30-34,120-125]

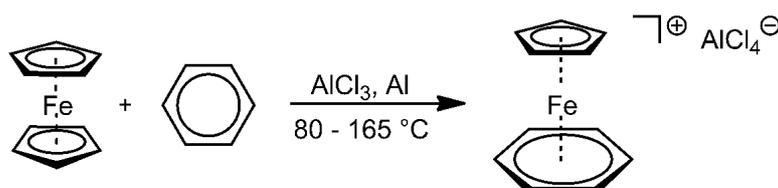


Abbildung 31: Erster Ligandaustausch an Ferrocen mit Benzol nach *Nesmeyanov*.

Die Verwendung von Aluminiumpulver in der Reaktion soll verhindern, dass Ferrocen zum Ferroceniumkation oxidiert wird. Der Nutzen dieser Strategie wird bis heute kontrovers diskutiert.^[51,121] Es hat sich gezeigt, dass in Anwesenheit von Aluminiumpulver eine fast vollständige Dehalogenierung beispielsweise von Brombenzol zu beobachten ist (Abb. 32).^[120,122] Ohne die Zugabe von Aluminium erhält man eine Mischung aus dehalogenierten und halogenierten, kationischen Komplexen. Vom Iod zum Fluor nimmt die Tendenz, das Halogen in der Reaktion zu

verlieren, ab.^[120] So können der Chlor- und Fluorbenzolkomplex in reiner Form synthetisiert werden, ohne Aluminium und unter milden Bedingungen. Mit größer werdender Zahl an Chlorsubstituenten steigt hingegen die Tendenz zur Dehalogenierung wieder an.

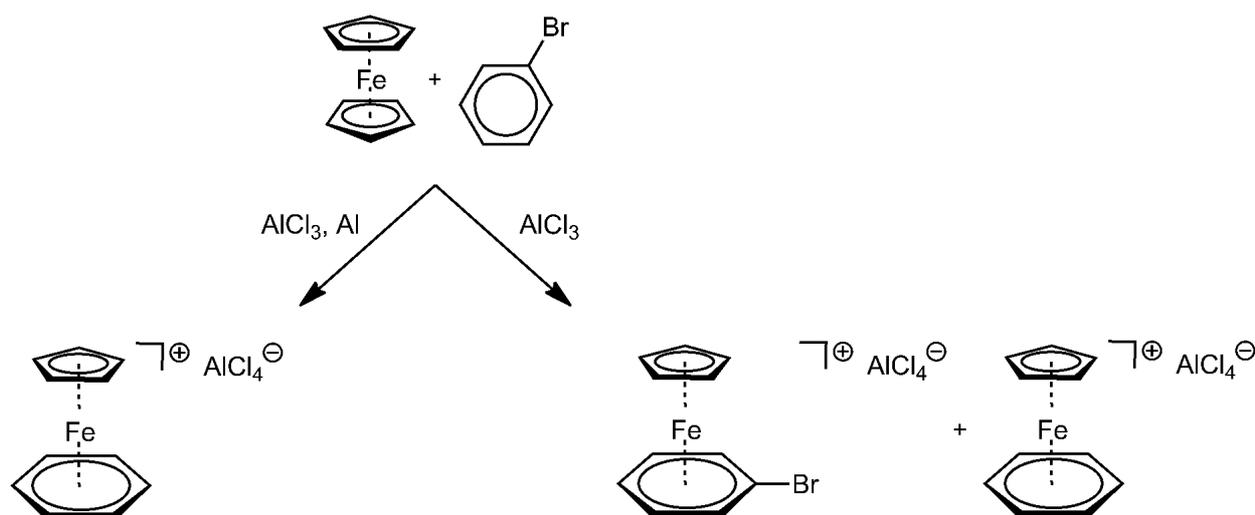


Abbildung 32: Dehalogenierung von Brombenzol unter Verwendung von Aluminiumpulver.^[122]

In Bezug auf die Optimierung der Syntheseroute kam es in den letzten Jahrzehnten immer wieder zu neuen Ideen und dem Wiederentdecken früherer Methoden: Um der Dehalogenierung entgegen zu wirken, wurden erfolgreich die Reaktionstemperaturen auf weniger als 100 °C gesenkt, der Aluminiumanteil gesenkt und sogar das Rühren so effizient wie möglich gestaltet.^[121]

Als auch dies an seine Grenzen stieß, wurden kleine Mengen Wasser beigelegt, was auch schon in früheren Zeiten praktiziert wurde.^[122] Der oftmals positive Einfluss von Wasser kann bis heute nicht befriedigend erklärt werden, er scheint aber eine geringere Dehalogenierung zur Folge zu haben.

^[121] Aus den vorliegenden Studien wird deutlich, dass Aluminiumpulver nur verwendet werden sollte, wenn kein Chlorsubstituent am Aromaten gebunden ist.

Auf die Verwendung des Aluminiumhalogenids hingegen konnte bisher nicht verzichtet werden. Dies bleibt für manche Komplexsynthesen ein Hindernis, gerade für jene, die Arene mit Heteroatomen enthalten, die mit Aluminiumtrichlorid reagieren.^[51]

Zum Verständnis der Ligandaustauschreaktion des Ferrocens seien die einzelnen Schritte nochmals näher betrachtet (Abb. 33). Ferrocen und Aluminiumtrichlorid werden zum Aren, beispielsweise

Chlorbenzol, hinzugegeben, welches auch als Lösungsmittel fungiert. Bei Temperaturen ab etwa 80 °C kommt es zum Ligandaustausch und ein kationischer Komplex mit Tetrachloridoaluminat als Gegenion wird gebildet. Durch Zugabe von Wasser wird das hydrolyseempfindliche AlCl_4^- -Anion als Aluminiumhydroxid gefällt. Der kationische Komplex liegt nun als Chloridsalz vor und ist wie das analoge BF_4^- -Salz wasserlöslich. Durch Salzmetathese mit Natriumhexafluorophosphat kann der $[\text{CpFe}(\text{aren})](\text{PF}_6)$ -Komplex als schlecht wasserlöslicher Niederschlag isoliert werden.

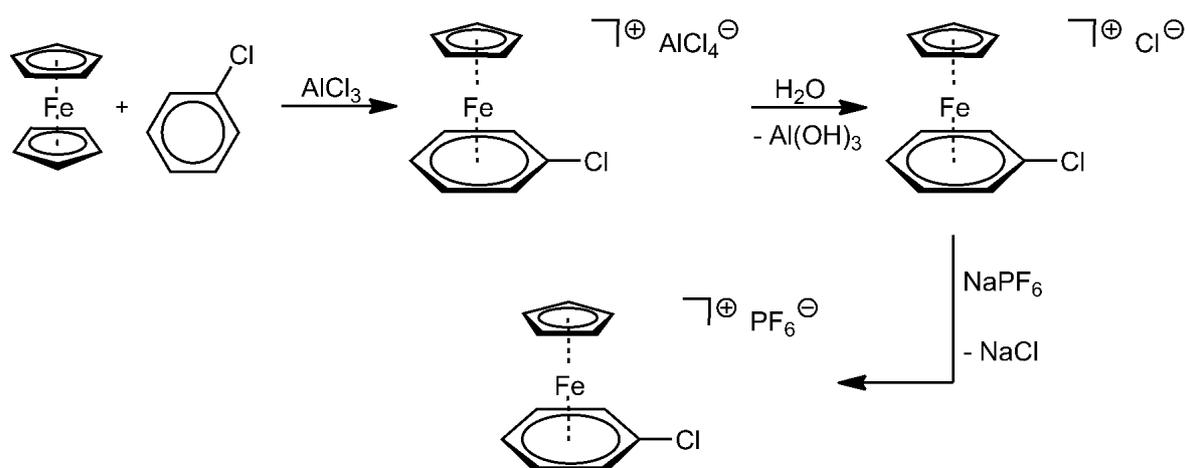


Abbildung 33: Verlauf der Synthese durch Ligandaustausch am Ferrocen.

Wenngleich im letzten Schritt der Synthese die relativ geringe Löslichkeit in Wasser zur Isolierung des Komplexes genutzt wird, so schließt dies doch nicht aus, dass Folgechemie in Wasser erfolgen kann. So gelingt selbst bei Raumtemperatur der Austausch eines Chlorosubstituenten gegen Aminogruppen. Diese Reaktion liefert zwar nur geringe Ausbeuten, aber ganz dem Prinzip der nachhaltigen Chemie entsprechend, unter Verzicht auf organische Lösungsmittel.^[51]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese kationischer Komplexe durch Ligandaustausch am Ferrocen mit Chlorbenzol und allen Dichlorbenzolen durchgeführt.^[123] Dabei konnte, stets ohne die Verwendung von Aluminiumpulver, mit dem monosubstituierten Aren die größte Ausbeute von 38 % erhalten werden. *Ortho*- und *meta*-Dichlorbenzol konnten mit 20 – 25 % Ausbeute erhalten werden. In nur geringer Produktmenge (18 % Ausbeute) kann der *para*-substituierte Ligand eingebracht werden. Dies ist hauptsächlich dem hohen Schmelzpunkt des 1,4-Dichlorbenzols geschuldet. Die Umsetzung startet deshalb als Feststoffgemisch, bevor sich ab 53 °C der Chloraromat verflüssigt. Nach der Reaktion um 80 °C wird die Reaktionsmischung mit gekühltem

Wasser versetzt, um der exothermen Neutralisation des AlCl_3 entgegen zu wirken. Dabei erkaltet auch das als Lösungsmittel eingesetzte Aren und schließt Teile der Reaktionspartner ein. Die Aufreinigung des Produktgemisches ist entsprechend aufwändiger und schmälert die Ausbeute deutlich.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Stefan Bräse (KIT) gelang der Zugang zu [2.2]Paracyclophan (**6**) und 4-Brom[2.2]paracyclophan (**7**), die beide als Liganden in der Komplexsynthese eingesetzt wurden (Abb. 34). Die Schwierigkeit in der Umsetzung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt in der unspezifischen Koordination. Eine hohe Energiezufuhr, wie sie zum Ligandaustausch am Ferrocen notwendig ist, führt in diesen Fällen nicht ausschließlich zur Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes. Am Beispiel des 4-Brom[2.2]paracyclophans könnte es also auch zur Koordination am bromierten Ring führen.

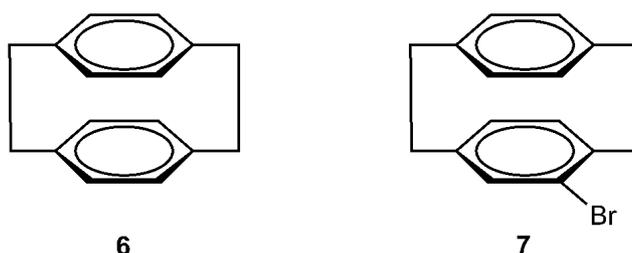


Abbildung 34: Polycyclische Liganden für die Koordination am Eisen, [2.2]Paracyclophan (**6**) und 4-Brom[2.2]paracyclophan (**7**).

Eine weitere Schwierigkeit ist das Verhindern einer ungewollten Zweitkoordination eines CpFe -Fragments am zweiten aromatischen Ring. Dem kann mit dem geeigneten Eduktverhältnis von Ferrocen und Ligand entgegengewirkt werden.

Der CpFe -Komplex mit Paracyclophan konnte laut Literatur bisher auf zwei verschiedenen Syntheserouten erhalten werden: Eine Möglichkeit bietet das Erhitzen von Ferrocen und Paracyclophan mit einem Überschuss an Ligand in organischen Lösungsmitteln^[124] oder ionischen Flüssigkeiten^[125]. Die zweite Synthesemethode ist die Bestrahlung mit Licht im sichtbaren Bereich (Abb. 35). Dazu wird jedoch der Ligandaustausch nicht am Ferrocen, sondern am $\text{CpFe}(\text{xylen})$ -Komplex **8** durchgeführt.^[126] Dies kann unter sehr milden Bedingungen erfolgen. *Mann et al.* soll der Ligandaustausch gegen Xylen mit 88 %iger Ausbeute allein durch die Sonne über Minnesota

gelingen sein. Die Platzierung der Probe auf dem Dach des Institutsgebäudes führte nach seinen Angaben bei milden 16 °C schon zur Umsetzung zum gewünschten $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**).^[127]

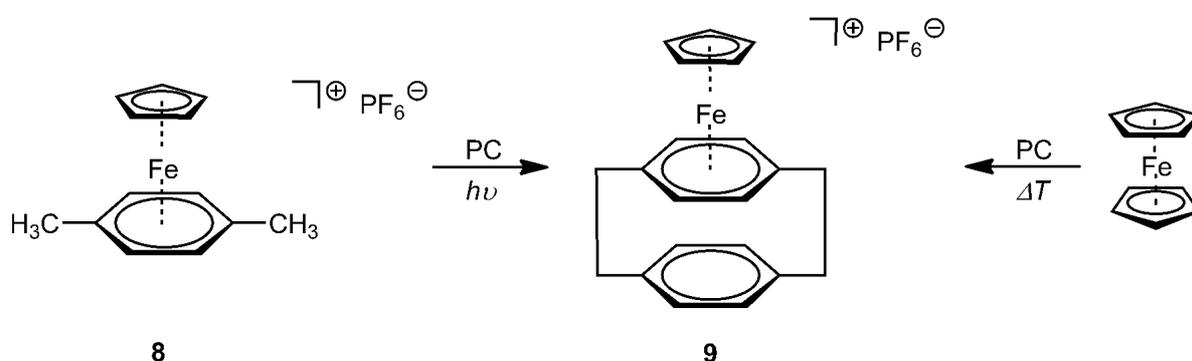


Abbildung 35: Mögliche Syntheserouten zum $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**).

Zum Vergleich des Paracyclophans mit dem bromierten Paracyclophan als Ligand wurden beide Eisenkomplexe hergestellt. Die Synthese mit dem unsubstituierten Kohlenwasserstoff gelang in siedendem Heptan ohne Verwendung von Aluminiumpulver (Abb. 36). Nach dem Hydrolysieren im Eisbad wurde die wässrige Phase isoliert und mit Heptan gewaschen. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat fiel das Rohprodukt als orangebrauner Feststoff aus. Durch Aufnahme in Dichlormethan und Filtrierung kann $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**) als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

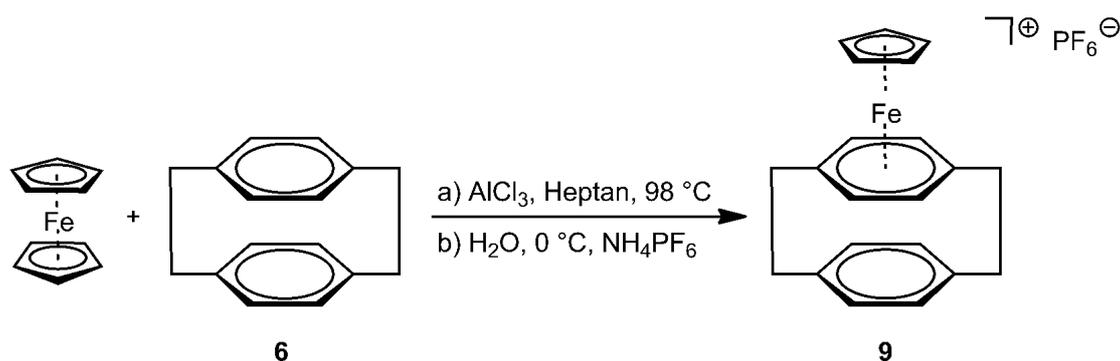


Abbildung 36: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**) durch Ligandaustausch am Ferrocen.

Die Charakterisierung des Komplexes **9** erfolgte über ^1H -NMR-Spektroskopie und sie bestätigt das Vorliegen des gewünschten Komplexes (Tab. 4). Zwei Singulets bei 6.62 und 5.47 ppm sind den aromatischen Protonen des Paracyclophans zuzuordnen. Charakteristisch ist die deutliche

Verschiebung der Signale des komplexierten Ringes zu tieferem Feld. Die Methylenprotonen des Paracyclophans sind durch die Koordination nun chemisch verschieden und ergeben zwei Multipletts bei 3.12 und 2.92 ppm. Als fünftes Signal treten die Protonen des Cp-Rings bei 4.62 ppm in Resonanz.

Tabelle 4: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
6.62	s	4	unkomplexierter Ring
5.47	s	4	komplexierter Ring
4.64	s	5	Cp
3.12	m	4	CH_2
2.92	m	4	CH_2

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse (Tab. 5) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

Tabelle 5: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (**9**), $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{FeP}$, $M = 490.1$ g/mol.

	C	H
berechnet	53.90	5.14
gefunden	52.88	5.04

Für die Umsetzung mit 4-Brom[2.2]paracyclophan ist eine Koordination am unsubstituierten Ring zu erwarten. Dies würde dem Trend ähnlicher Metallfragmente folgen.^[129] Metalle koordinieren bevorzugt an unsubstituierten Aromaten statt an solchen mit elektronenziehenden Gruppen, welche die Elektronendichte im Ring erniedrigen.

Zur Synthese von $[\text{CpFe}(\text{BrPC})](\text{PF}_6)$ (**10**) wurde analog zur Synthese von **9** vorgegangen. Die Umsetzung von Ferrocen mit 4-Brom[2.2]paracyclophan erfolgte in siedendem Heptan über 12 Stunden (Abb. 37). Nach der Hydrolyse wurde die wässrige Phase isoliert und mit Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Dabei fiel orangefarbener Feststoff aus, der in Dichlormethan aufgenommen und filtriert wurde. Aus der so erhaltenen Lösung konnte der Eisenkomplex **10** als orangefarbener Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden.

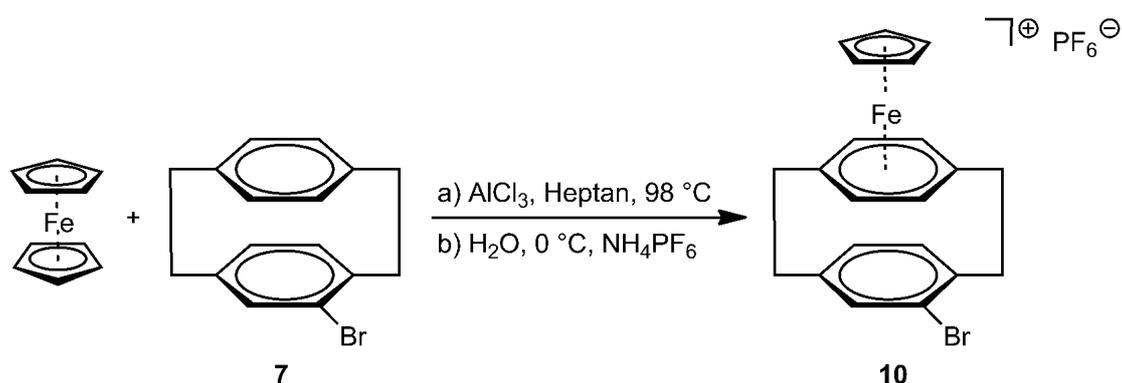


Abbildung 37: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{BrPC})](\text{PF}_6)$ (**10**) durch Ligandaustausch am Ferrocen.

Die Charakterisierung des Komplexes **10** erfolgte über ^1H -NMR-Spektroskopie (Tab. 6). Beim Vergleich mit dem unsubstituierten Paracyclophan lassen sich auch hier die Protonensignale des koordinierten Sechsrings bei 5.79 ppm erkennen. Diese sind im Gegensatz zum freien Liganden^[130] zu tiefem Feld verschoben. Durch die funktionelle Gruppe im Liganden treten die Protonen nun jedoch nicht mehr als Singulett sondern als Multiplett auf. Das Multiplett im Bereich von 3.3 bis 3.0 ppm stammt von den Methylengruppen. Die Ringprotonen des Cyclopentadienylliganden treten bei 4.89 ppm in Resonanz. Weiterhin sind die drei breiten Singulett mit kleinerem Integral den Protonen am bromierten Ring zuzuordnen. Wobei das Signal bei 6.71 ppm jenem Ringproton entspricht, welches durch die direkte Nachbarschaft zum Bromid am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist.

Tabelle 6: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{BrPC})](\text{PF}_6)$ (**10**) (400.1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
6.71	brs	1	unkomplexierterRing
6.21	brs	1	unkomplexierterRing
5.79	m	4	komplexierter Ring
5.62	brs	1	unkomplexierterRing
4.89	s	5	Cp
3.3 - 3.0	m	8	CH ₂

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Komplexierung auch mit bromiertem Paracyclophan gelingt. Auf die Folgechemie des Komplexes wurde im Rahmen dieser Arbeit aber verzichtet. Eine Funktionalisierung des unkoordinierten Rings und die anschließende Koordination eines Zweitmetalls sind grundsätzlich möglich. Es liefert jedoch einen bimetallischen Komplex, dessen Metallzentren über einen sehr großen Linker verbunden sind. Dies hat eine Vielzahl neuer Variablen^[131] und Einflüsse auf die Kommunikation der Metalle zur Folge, weshalb die Funktionalisierung eines koordinierenden Aromaten, wie sie beim Chlorbenzol möglich ist, Schwerpunkt dieser Arbeit ist.

4 Funktionalisierung mit stickstoffhaltigen Gruppen

Für die nucleophile Substitution an Arylhalogeniden werden üblicherweise hohe Temperaturen von über 300 °C benötigt. Jedoch können elektronenziehende Gruppen, wie Nitrogruppen, oder Organometallfragmente, wie das kationische CpFe-Fragment, die Reaktion unterstützen. Dadurch können die Reaktionsbedingungen stark abgemildert werden. Teilweise erfolgt die Substitution dann schon bei Raumtemperatur. Die nucleophile Substitution von Chlor gegen verschiedene stickstoffhaltige Gruppen wurde am [CpFe(chlorbenzol)](PF₆)-Komplex sowohl in organischen Lösungsmitteln als auch in Wasser untersucht.^[51,52,47,74,132,133] Trotzdem bleiben weiterhin Probleme gerade im Bereich der Selektivität und der Dekomplexierung ungelöst.^[48,133-136] Ziel der Funktionalisierung mit stickstoffhaltigen Gruppen war es deshalb, ein besseres Verständnis der nucleophilen aromatischen Substitution zu bekommen. Weiterhin sollte dieses Verständnis genutzt werden, um funktionelle Gruppen einzuführen, die eine Koordinationsstelle für ein katalytisch aktives Zweitmetall zur Verfügung stellen. Vom Azid über das Triazol zum Imidazol führt somit der Weg zu *N*-heterocyclischen Carbenen, deren Metallkomplexe in vielen Katalysen Anwendung finden.

4.1 Einführung einer Azidgruppe

4.1.1 Synthese von [CpFe(azidobenzol)](PF₆)

Über die Einführung einer Azidgruppe am [CpFe(chlorbenzol)]-Komplex war wenig bekannt. Einzig *Lee* und *Sutherland* erwähnen diese Synthese, nehmen jedoch weder Isolierung noch Charakterisierung vor, sondern studieren die Thermolyse- und Photolyseprodukte einer direkten Umsetzung.^[46,137] Zur Erklärung der zahlreichen Produkte in den oft explosionsartigen Zersetzungen wurden verschiedenste Umlagerungsmechanismen erstellt. Rückschlüsse auf den gebildeten Azidkomplex können damit jedoch nicht gezogen werden.

Bei der Umsetzung mit Azid zeigt der Chlorbenzolkomplex, im Vergleich zu anderen Nucleophilen, nur geringe Reaktivität. Die hohen Entropie- und Enthalpiewerte dieser Reaktion lassen eine beginnende Koordination am Eisenzentralatom vermuten. Diese führt jedoch zur Dekomplexierung und nicht zur Bildung des gewünschten Phenylazidkomplexes.^[138]

Eine Herausforderung dieser Synthese ist das Zusammenführen der Edukte. Für den kationischen [CpFe(chlorbenzol)]-Komplex und ein entsprechendes Azidsalz muss ein gemeinsames Medium gefunden werden. Syntheseansätze mit Trimethylsilylazid und Tetrabutylammoniumazid (TBAA), die beide, wie der Komplex, gut in Acetonitril löslich sind, ergaben keine Umsetzungen. Erst die Verwendung von 18-Krone-6 als Phasentransferkatalysator mit Natriumazid in DMF lieferte den gewünschten Azidkomplex (Abb. 38).

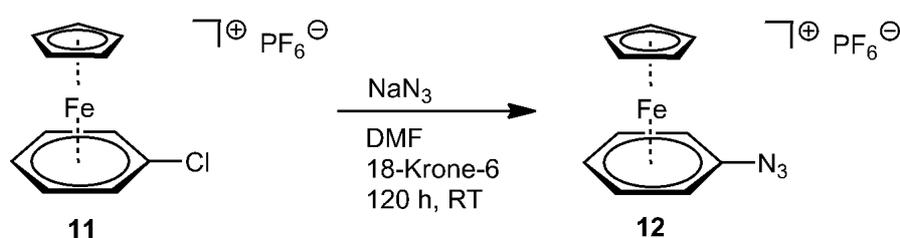


Abbildung 38: Synthese des Azidkomplexes **12** mit 18-Krone-6.

Zur Synthese von [CpFe(azidobenzol)](PF₆) (**12**) wurde [CpFe(chlorbenzol)](PF₆) (**11**) in technischem DMF aufgenommen und NaN₃ hinzugefügt. Anschließend wurde 18-Krone-6 hinzugegeben und für 240 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan aufgenommen und filterkanüliert. Zur Aufreinigung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

Der erhaltene Komplex wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie als das Produkt **12** charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 7) zeigt bei 5.94, 5.80 und 5.67 ppm die Signale der Phenylringprotonen. Sie sind im Vergleich zum Edukt nur um etwa 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben, aufgrund der ähnlichen elektronischen Eigenschaften der Azid- und Halogenidgruppe. Das Singulett bei 4.82 ppm entspricht den Ringprotonen des Cyclopentadienylliganden.

Tabelle 7: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**12**) (400.1 MHz, $\text{MeCN-}d_3$, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
5.94	t	2	5.6	<i>meta</i> -Phenyl H
5.80	t	1	5.0	<i>para</i> -Phenyl H
5.67	d	2	5.9	<i>ortho</i> -Phenyl H
4.82	s	5	-	Cp

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimententeil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Die Elementaranalyse (Tab. 8) von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**12**) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

Tabelle 8: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**12**), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$, $M = 385.0$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	34.31	2.62	10.91
gefunden	35.53	3.10	9.77

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **12** (ohne Gegenion) mit 240.0 g/mol bei 239.9 m/z zu erkennen (Abb. 39). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeN}_3$ überein. Auch das Fragmentierungsmuster passt zum gewünschten Produkt. So entspricht das Signal bei 211.9 m/z dem Verlust eines N_2 -Fragmentes (Tab. 9). Diese Fragmentierung wurde auch von Lee^[137] und Sutherland^[46] beobachtet.

Tabelle 9: ESI-MS-Daten von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**12**), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$ (385.0 g/mol).

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
239.9	240.0	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeN}_3 = \text{M}^+$
211.9	212.0	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeN} = \text{M}^+ - \text{N}_2$

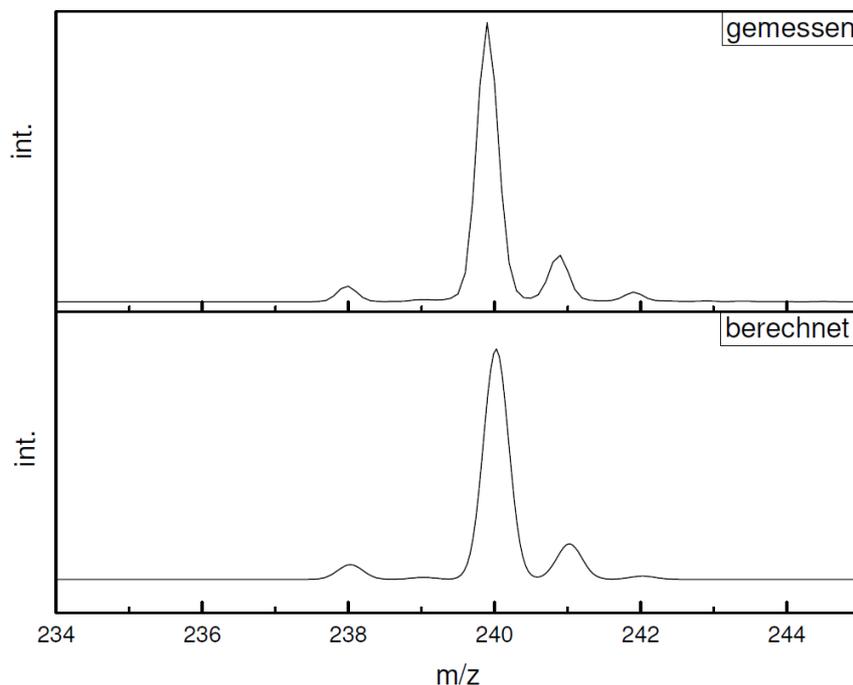


Abbildung 39: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von **12** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für C₁₁H₁₀FeN₃ (unten).

4.1.2 Synthese von [CpFe(diazidobenzol)](PF₆)

Um die Lösungsmittelabhängigkeit bei der Umsetzung mit Natriumazid zu untersuchen, wurden weitere Umsetzungen durchgeführt. In Aceton, Methanol und einem Acetonitril-Wasser-Gemisch konnte jeweils keine Reaktion beobachtet werden. Die Umsetzung mit Natriumazid in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol und DCM war hingegen erfolgreich. Hierzu wurde [CpFe(1,2-dichlorbenzol)](PF₆) (**13**) mit einem Überschuss an Natriumazid für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 40). Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde in Dichlormethan aufgenommen und filterkanüliert. Zur Aufreinigung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbliebene Feststoff mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Produkt konnte ein orangefarbener Feststoff als Gemisch aus einem Mono- und einem Diazidkomplex erhalten werden.

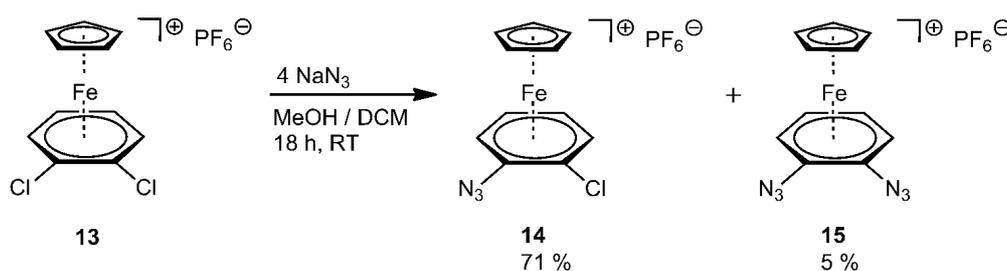


Abbildung 40: Synthese des Mono- und Diazidkomplexes mit Natriumazid.

Der Komplex [CpFe(1-azido-2-chlorobenzol)](PF₆) (**14**) zeigt die gleiche, gute Löslichkeit wie der Diazidkomplex [CpFe(1,2-diazidobenzol)](PF₆) (**15**) in Aceton, Acetonitril und Dichlormethan. Eine Trennung konnte durch Extraktion aus den gängigen Lösungsmitteln nicht erreicht werden. Zukünftig sollte versucht werden, durch Kristallisation einen der beiden Komplexe zu isolieren.

Die Charakterisierung des Produktgemisches erfolgte über ¹H-NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Signale von drei Komplexen zu erkennen, dem Edukt **13** mit 24 %, dem Monoazidkomplex **14** mit 71 % und dem Diazidkomplex **15** mit nur 5 % (Abb. 41). Es gelang trotz zweifachem Überschuss an Azidsalz nicht, höhere Ausbeuten an **15** zu erhalten. Auch eine Wiederholung mit achtfachem Überschuss zeigte keinen höheren Umsatz. Die folgende Zuordnung der Resonanzen konnte über H,H-COSY-NMR-Spektren bestätigt werden (Tab. 10). Bei 6.75 und 6.29 ppm sind die beiden Multipletts des Eduktes **13** zu erkennen. Sie entsprechen den vier Protonen in *ortho*- und *meta*-Position zu den beiden Chlorsubstituenten. Jeweils zwei Protonen sind aufgrund der gleichen Substituenten chemisch äquivalent. Gleiches gilt für den Diazidkomplex **15**, welchem die beiden Multipletts bei 6.38 und 6.13 ppm entsprechen. Beim Monoazidkomplex finden sich am Benzolring keine chemisch äquivalenten Protonen. Das Proton in Nachbarschaft zum Chlorsubstituenten, also in 3-Position, entspricht dem Signal bei 6.61 ppm und jenes benachbart zur Azidgruppe entspricht dem Signal bei 6.55 ppm. Beide bilden Dubletts aus Dubletts. Das Proton, welches in *meta*-Position zum Chlorsubstituenten, in 4-Position, steht, ist als Tripletts von Dubletts bei 6.24 ppm zu erkennen. Das Ringproton in 5-Position entspricht dem Tripletts von Dubletts bei 6.18 ppm. Im Bereich von 5.16 – 5.00 ppm sind drei Singulets zu erkennen, die jeweils den Protonen eines Cyclopentadienylrings zugeordnet werden können. Das am weitesten zu tiefem Feld verschobene Signal bei 5.16 ppm entspricht den Ringprotonen des Eduktes **13**, das mit dem größten Integral bei 5.12 ppm kann dem

Monoazidkomplex **14** zugeordnet werden und das Signal bei 5.02 ppm dem Diazidkomplex **15**. Zum leichteren Verständnis sind die Komplexe in Abbildung 42 nochmals dargestellt.

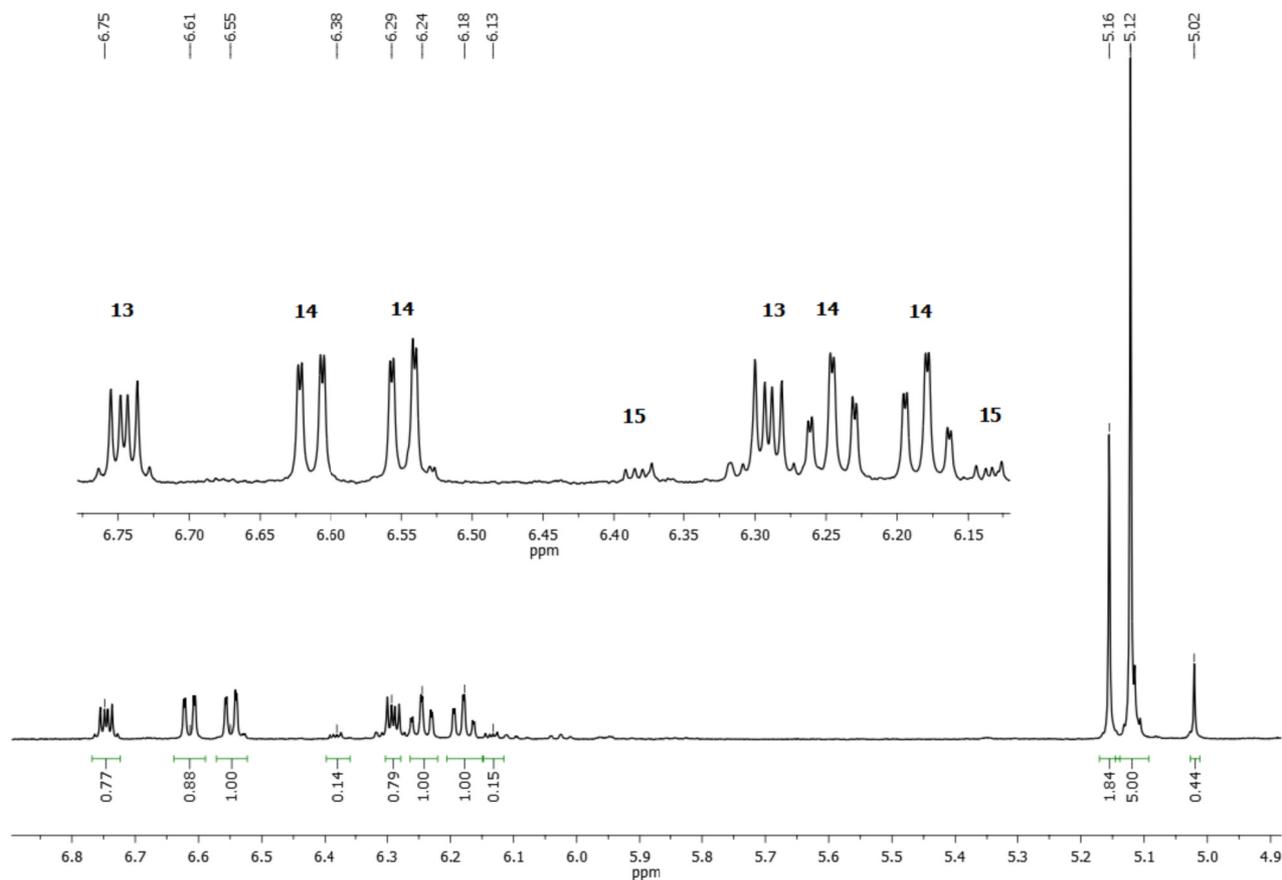


Abbildung 41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit $[\text{CpFe}(1,2\text{-dichlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (**13**), $[\text{CpFe}(1\text{-azido-2-chlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (**14**) und $[\text{CpFe}(1,2\text{-diazidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**15**).

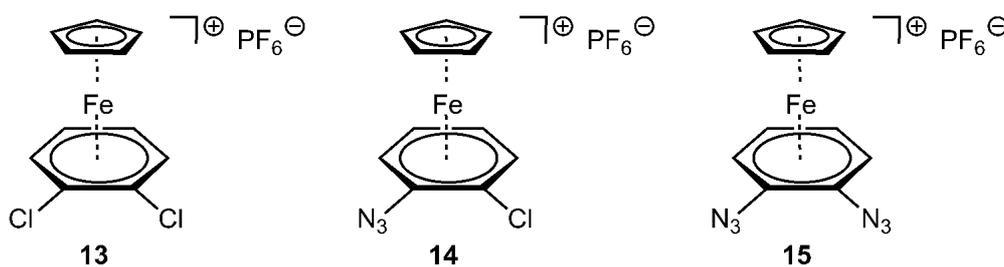
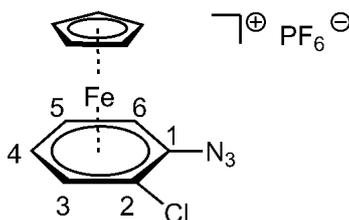


Abbildung 42: Die Komplexe $[\text{CpFe}(1,2\text{-dichlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (**13**), $[\text{CpFe}(1\text{-azido-2-chlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (**14**) und $[\text{CpFe}(1,2\text{-diazidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**15**).

Tabelle 10: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Azidkomplexe (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
6.76 – 6.73	m	0.8	-	13 H-3, H-6
6.61	dd	0.9	6.3, 1.0	14 H-3
6.55	dd	1	6.3, 1.0	14 H-6
6.39 – 6.36	m	0.14	-	15 H-3, H-6
6.30 – 6.27	m	0.8	-	13 H-4, H-5
6.24	td	1	6.2, 1.0	14 H-5
6.18	td	1	6.2, 1.0	14 H-4
6.15 – 6.12	m	0.15	-	15 H-4, H-5
5.16	s	1.8	-	13 Cp
5.12	s	5	-	14 Cp
5.02	s	0.4	-	15 Cp

Im ESI-MS-Spektrum finden sich die Signale der drei Komplexe **13**, **14** und **15** (Tab. 11). Die jeweiligen Massen werden ohne Gegenion detektiert. Für den Monoazidkomplex **14** wird die gleiche Fragmentierung beobachtet wie für $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (**12**). Das Isotopenmuster stimmt bei den jeweiligen Signalen mit den Simulationen überein und ist in Abbildung 43 am Beispiel von **14** gezeigt.

Tabelle 11: ESI-MS-Daten der Azidkomplexe **13** ($C_{11}H_9Cl_2F_6FeP = 411.9$ g/mol), **14** ($C_{11}H_9ClF_6FeN_3P = 418.9$ g/mol) und **15** ($C_{11}H_9F_6FeN_6P = 426.0$ g/mol) jeweils ohne Gegenion.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
281.0	281.0	$C_{11}H_9FeN_6 = \mathbf{15}$
273.9	274.0	$C_{11}H_9ClFeN_3 = \mathbf{14}$
266.9	266.9	$C_{11}H_9Cl_2Fe = \mathbf{13}$
245.8	246.0	$C_{11}H_9ClFeN_1 = \mathbf{14} - N_2$

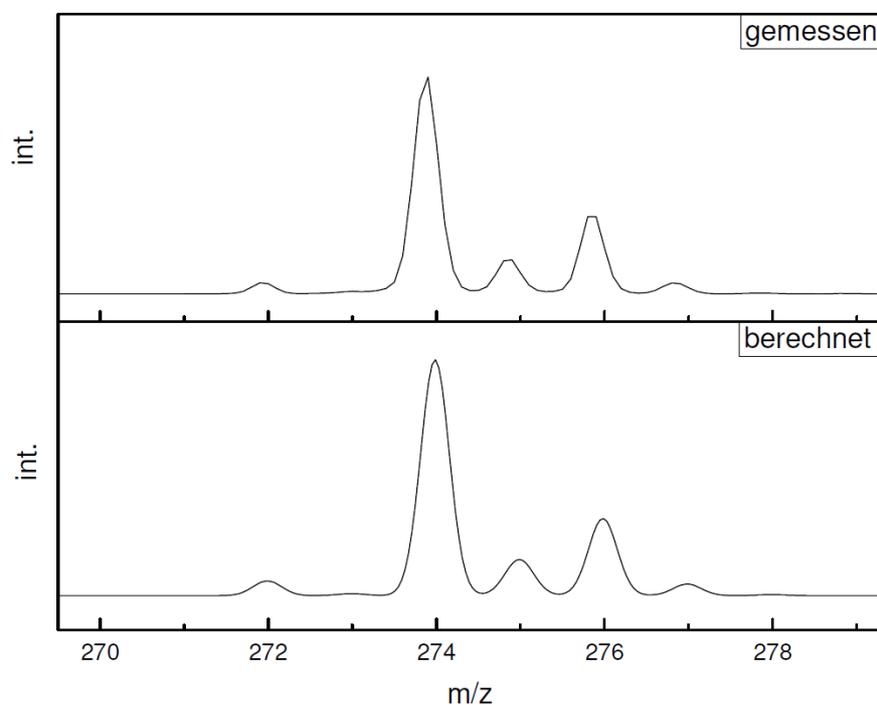


Abbildung 43: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von **14** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $C_{11}H_9ClFeN_3$ (unten).

Es ist erstmals gelungen den Komplex $[CpFe(1\text{-azido-2-chlorobenzol})](PF_6)$ (**14**) nachzuweisen und zu charakterisieren. Auch wenn die Isolierung von $[CpFe(1,2\text{-diazidobenzol})](PF_6)$ (**15**) noch nicht gelang, ist dessen Entstehung umso interessanter. Zeigt sie doch, dass eine zweifache Substitution von Chlor gegen Azid am koordinierten Phenylring gelingt. Um diesen zum Hauptprodukt aus der Umsetzung von $[CpFe(1,2\text{-dichlorobenzol})](PF_6)$ (**13**) mit Natriumazid zu machen, sind weitere Versuche in Lösungsmittelgemischen notwendig. Zusätzlich könnte die Reaktionstemperatur über

die in den beschriebenen Versuchen gegebene Raumtemperatur hinaus erhöht werden. Es kann aber unter thermischer Belastung zur Dekomplexierung kommen und freies Diazidobenzol auftreten. Diese Verbindung zählt zu den Explosivstoffen, weshalb mit erhöhter Vorsicht zu arbeiten ist. Auch die Zugabe eines Phasentransferkatalysators bietet eine Möglichkeit, das Produktverhältnis weiter zum Diazidkomplex zu verschieben.

4.2 Nucleophile Substitution mit Triazolen

4.2.1 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenyltriazol})](\text{PF}_6)$

Je nach Anordnung der drei Stickstoffatome im Fünfring gibt es zwei isomere Triazole, die jeweils in zwei tautomeren Formen vorkommen. Im 1,2,3-Triazol sind beide Kohlenstoffatome im heteroaromatischen Ring benachbart, im 1,2,4-Triazol sind sie jeweils nur mit Stickstoffatomen verbunden. Zur nucleophilen aromatischen Substitution werden hauptsächlich Salze der Triazole verwendet (Abb. 44).



Abbildung 44: Natriumsalz des 1,2,3-Triazols (links) und des 1,2,4-Triazols (rechts).

1998 veröffentlichte *Roberts* die Substitution von 1,2,4-Triazol an $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$. Er erhielt ausschließlich das in 1-Position verknüpfte Triazol und kein in 4-Position gebundenes Produkt (Abb. 45).

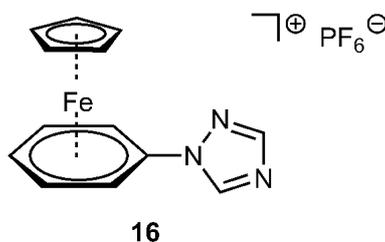


Abbildung 45: Eisenkomplex mit Phenyltriazolligand von Roberts.^[140]

Dies deckt sich mit der zu erwartenden höheren Elektronendichte in 1-, bzw. 2-Position des Heterocyclus und ist ein Hinweis auf die größere Elektronegativität der benachbarten Stickstoffatome.^[140] Ein entsprechender Eisenkomplex mit 1,2,3-Triazol war bisher nicht bekannt, weshalb ich hierzu Syntheseversuche im Rahmen dieser Arbeit unternommen habe.

Die Synthese des CpFe-Komplexes mit dem Phenyl-1,2,3-triazolliganden sollte durch nucleophile aromatische Substitution erfolgen. Hierzu wurde als Ausgangsverbindung Kalium-1,2,3-triazolid (**20**) aus 1,2,3-Triazol (**19**) und Kalium-tert-butanolat hergestellt (Abb. 46.). Die Umsetzung gelang bei 0 °C in Methanol und lieferte das Triazolsalz als farblosen Feststoff in quantitativer Ausbeute.

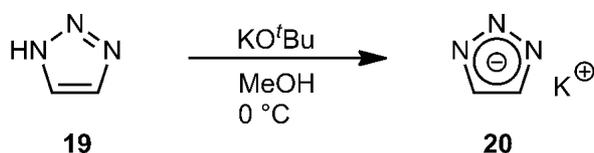


Abbildung 46: Synthese des Kalium-1,2,3-triazolids (**20**) in Methanol.

Die Umsetzung des Triazolsalzes **20** mit dem Eisenkomplex **11** erfolgte aufgrund der guten Löslichkeit beider Edukte in Acetonitril (Abb. 60). Innerhalb der Reaktionsdauer von zwei Stunden bei Raumtemperatur verfärbte sich die Lösung von grün zu rotbraun. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Diethylether konnte das Produkt als bernsteinfarbener Feststoff erhalten werden.

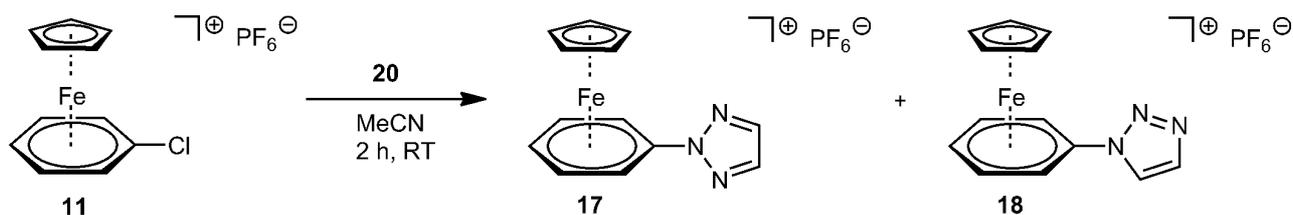


Abbildung 47: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (**17**) und $[\text{CpFe}(\text{phenyl-1-triazol})](\text{PF}_6)$ (**18**).

Die Analytik zeigte dabei das erwartete Produktgemisch aus den Substitutionen an 1- und 2-Position des Triazols. Beide Triazolkomplexe wurden in einem Verhältnis von 5:4, zugunsten der in 2-Position verknüpften Verbindung, erhalten. Dies zeigt sich im Besonderen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 48) anhand der unterschiedlichen Signalaufspaltungen.

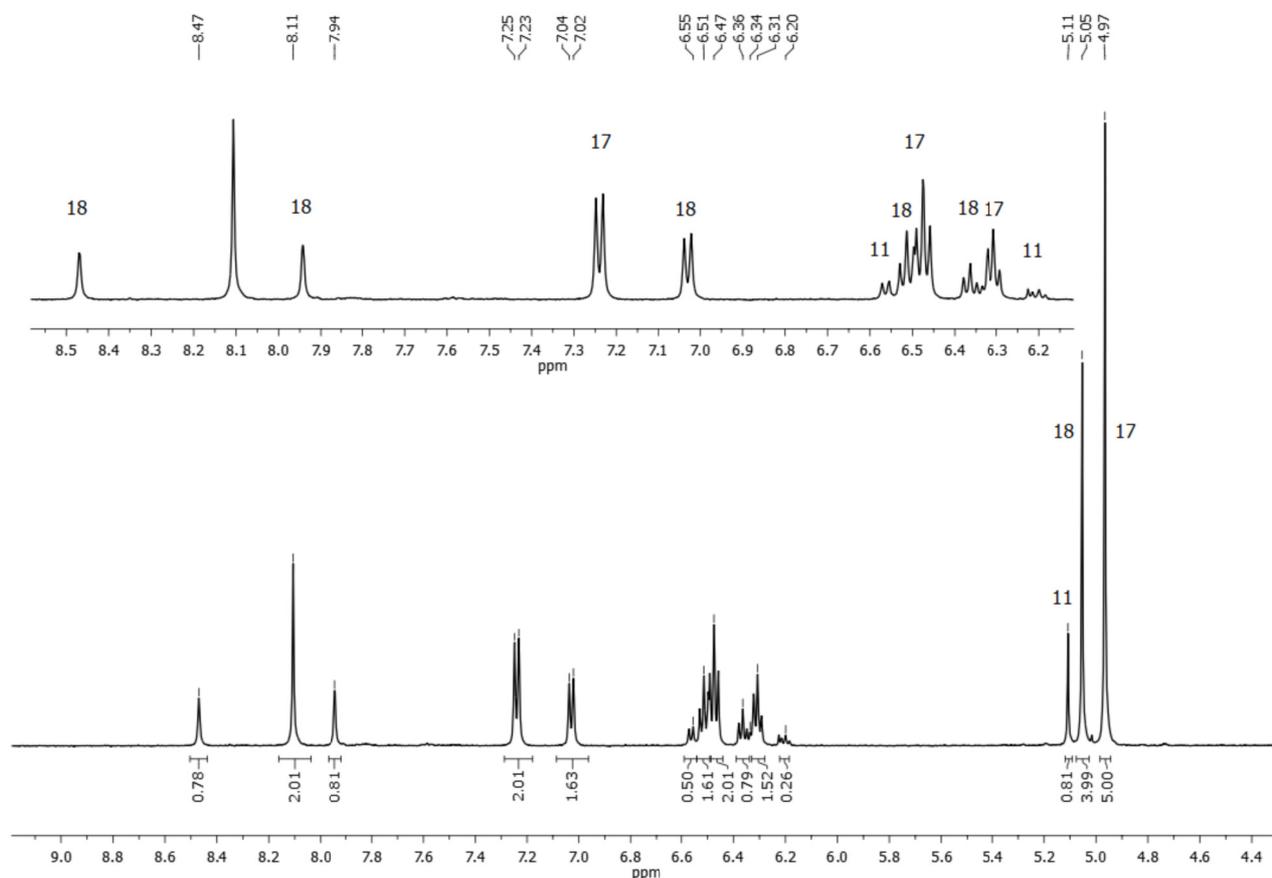


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Acetonitril- d_3 von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (**17**), $[\text{CpFe}(\text{phenyl-1-triazol})](\text{PF}_6)$ (**18**) und der Ausgangsverbindung $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**11**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die Komplexe **17**, **18** und **11** im Verhältnis 5:4:1 zu erkennen. Dem Singulett bei 8.11 ppm entsprechen die beiden chemisch äquivalenten Protonen des Triazolrings von **17**, welche im Vergleich zum eingesetzten Triazolsalz um 0.6 ppm zu tiefem Feld verschoben sind. Daneben sind die beiden Singulets der Ringprotonen des in 1-Position verknüpften Triazols zu erkennen, welche zum Komplex **18** gehören. Den Ringprotonen in *ortho*-Position des koordinierenden Sechsrings entsprechen die Dubletts bei 7.24 (**17**), 7.03 (**18**) und 6.55 (**11**) ppm. Dabei zeigt sich, dass diese Protonen von **17** durch die stärker elektronegative Umgebung entschirmt werden. Dies ist auf die Rotation um die C-N-Bindung zurück zu führen, wodurch die Protonen von **17** stets zu einem Stickstoffatom hin ausgerichtet sind und sich bei **18** entweder ein Stickstoffatom oder eine CH-Gruppe der C2-Einheit des Triazols nähert. Den Triplets bei 6.51 und 6.47 ppm entsprechen die Ringprotonen in *meta*-Position von **18** und **17**. Das Signal des

benachbarten Protons in *para*-Position ist ebenfalls als Triplett zu erkennen und befindet sich für **17** bei 6.36 ppm und für **18** bei 6.30 ppm. Das Multiplett bei 6.20 ppm entspricht dem Ringproton in *para*-Position des Eduktes, die benachbarten Protonen in *meta*-Position fallen als Signal bei 6.29 ppm mit denen des Komplexes **18** zusammen. Im Bereich um 5.00 ppm sind drei Singulets zu erkennen, die den Protonen der Cyclopentadienylringe zugeordnet werden können. Dabei entspricht das größte Signal bei 4.97 ppm denen von **17** und das Singulett bei 5.05 ppm denen von **18**. Dem Singulett mit dem kleinsten Integral bei 5.11 ppm kann der Cp-Ring des Edukts **11** zugeordnet werden. Die Integrale von **11** entsprechen jeweils einem Viertel der theoretischen Werte. Damit lässt sich der Anteil an nicht umgesetztem Komplex auf 10 % berechnen.

Eine Trennung der Komplexe gestaltete sich, aufgrund nahezu identischer Löslichkeiten in polaren Lösungsmitteln, als sehr schwierig. Nach mehrfachem Anlösen in Aceton und anschließendem Filtrieren gelang es **17** in einer guten Reinheit zu erhalten und ein ^{13}C -NMR-Spektrum zu messen (Tab. 12). Darin findet sich für die Kohlenstoffatome des Triazols nur ein Signal bei 139.7 ppm, was für eine Substitution an 2-Position zu erwarten ist. Das *ipso*-Kohlenstoffatom zeigt aufgrund langsamer Relaxation nur ein kleines Signal bei 107.4 ppm. Die Signale der Ringatome in *ortho*- (79.7 ppm), *meta*- (88.3 ppm) und *para*-Position (88.1 ppm) liegen im Bereich literaturbekannter Komplexe^[140] und sind im Vergleich zum Edukt um ca. 4 ppm zu tiefem Feld verschoben. Das Signal bei 78.9 ppm kann dem Cp-Ring zugeordnet werden.

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (**17**). (100.6 MHz, MeCN-d_3 , 298 K)

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
139.8	C-Triazol
107.4	<i>ipso</i> -C-Phenyl
88.3	<i>meta</i> -C-Phenyl
88.1	<i>para</i> -C-Phenyl
79.7	<i>ortho</i> -C-Phenyl
78.9	Cp

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Die Elementaranalyse (Tab. 13) von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (**17**) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

Tabelle 13: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (**17**), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$, $M = 411.1 \text{ g/mol}$.

	C	H	N
berechnet	37.98	2.94	10.22
gefunden	38.64	3.22	9.80

Die Isolierung von einem der beiden Triazolkomplexe **17** oder **18** ist nach eigener Erfahrung eine größere Herausforderung, wenn sie über die Extraktion versucht wird. Eine geeignetere Trennungsart bietet die Kristallisation. Hier könnte über das Eindampfen von verschiedenen Lösungsmitteln oder durch Lagern in der Kälte ein langsames Kristallwachstum angeregt werden und so die Verbindungen getrennt als Kristall erhalten werden.

Eine gezielte Synthese, beispielsweise nur des 2-Phenyl-1,2,3-triazols, über die nucleophile aromatische Substitution ist schwierig. Üblicherweise werden aus Umsetzungen Gemische der Regioisomere erhalten.^[141] Shi und Senanayake gelang eine nahezu selektive N2-Substitution am Triazol, weil sie in 4- und 5-Position sterisch anspruchsvolle Gruppen einführten, die einen Angriff in 1- und 3-Position behinderten.^{[142][143]} Gleiches konnte am Benzotriazol gezeigt werden.^[144] Ueda gelang als Erstem die gezielte N2-Substitution eines unsubstituierten Triazols an Chlorbenzol. Entscheidenden Einfluss hatten dabei die sperrigen Biarylphosphanliganden am eingesetzten Palladiumkatalysator.^[145] Keine dieser genannten Umsetzungen eignet sich aufgrund der notwendigen Reaktionsbedingungen zur Übertragung auf die in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe. Aufgrund der aufwändigen Trennung der Produkte wurde deshalb auf eine Folgechemie, hin zu *N*-heterocyclischen Carbenen, verzichtet und ein Schwerpunkt auf die Synthese analoger Imidazolkomplexe gelegt (Kap. 4.3).

4.2.2 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbistriazol})](\text{PF}_6)$

Versuche zur zweifachen Substitution am Aromaten erfolgten auf dem gleichen Wege, wie die Herstellung der monosubstituierten Triazolkomplexe. Hierzu wurde $[\text{CpFe}(1,4\text{-dichlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**21**) mit zwei Äquivalenten Kalium-1,2,3-triazolid umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde in Acetonitril für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von grün zu rostbraun änderte. Anschließend wurde das Rohprodukt filtriert, getrocknet und mit Diethylether gewaschen. Als Produkt wurde ein bronzegelber Feststoff erhalten. Wie am Beispiel der Monotriazolkomplexe **7** und **8** gezeigt werden konnte, kann das 1,2,3-Triazolid an zwei verschiedenen Positionen an den Phenylring binden. So ist auch im Fall einer zweifachen Substitution mit Regioisomeren zu rechnen (Abb. 49). Es war nicht möglich eine vollständige Umsetzung des Eduktes zu erreichen, weshalb sich im Produktgemisch neben dem Edukt **21**, sowohl mono- als auch disubstituierter Komplex findet. Der monosubstituierte Komplex kann nun eine an 1-Position (**22**) oder an 2-Position (**23**) gebundene Triazolgruppe enthalten. Die zweifache Substitution liefert aus dem gleichen Grund gleich drei Komplexe, den 1,1'-Komplex (**24**), den 1,2'-Komplex (**25**) und den 2,2'-Komplex (**26**).

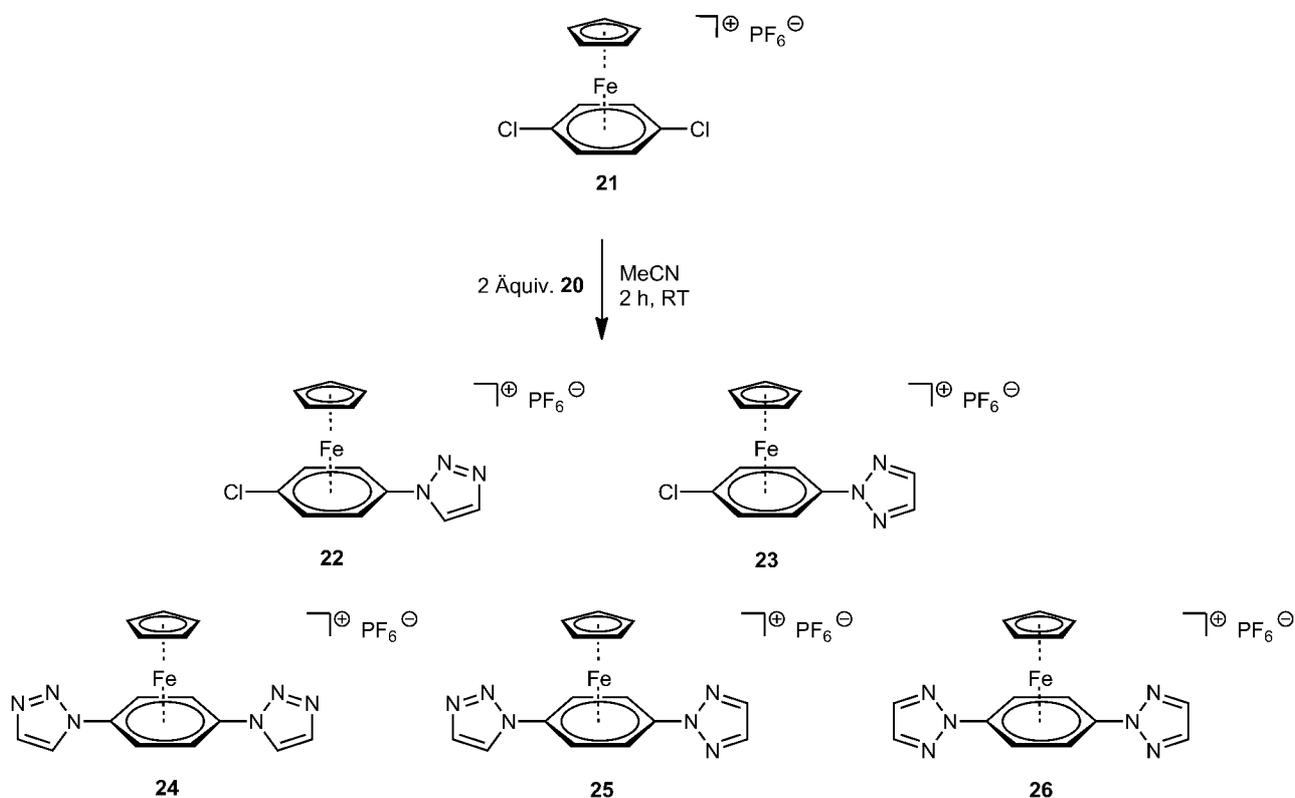


Abbildung 49: Produkte aus der Umsetzung von **21** mit Kalium-1,2,3-triazolid.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 50) lassen sich alle Eisenkomplexe den jeweiligen Signalen zuordnen. Dabei bilden die Sechsringprotonen eines Liganden mit gleichem Substituenten und identischer Verknüpfung des Triazols nur ein Signal aufgrund ihrer chemischen Äquivalenz. Dies ist für **24** und **26** mit dem gemeinsamen Signal bei 7.44 zu erkennen. Bei gleichen Substituenten aber unterschiedlicher Verknüpfung (1- und 2-Position) verlieren die Ringprotonen am Benzol ihre chemische Äquivalenz und bilden zwei Signale, wie für **25** ersichtlich. Für die Komplexe mit 1-Chlor-4-triazolbenzolliganden, wie sie in **22** und **23** koordiniert sind, sind für die vier Sechsringprotonen ebenfalls zwei Signale bei 7.25 und 7.49 ppm zu beobachten. Die Triazolprotonen zeigen das gleiche Schema. Fünfringprotonen von über die 1-Position verknüpfte Triazolgruppen werden als Singulett detektiert, wie im Bereich von 8.14 bis 8.22 ppm für **23**, **25** und **26** zu sehen ist. Jene Protonen der Triazole, welche über 2-Position verknüpft sind, zeigen zwei Signale. Dies trifft auf die Komplexe **22**, **24** und **25** zu.

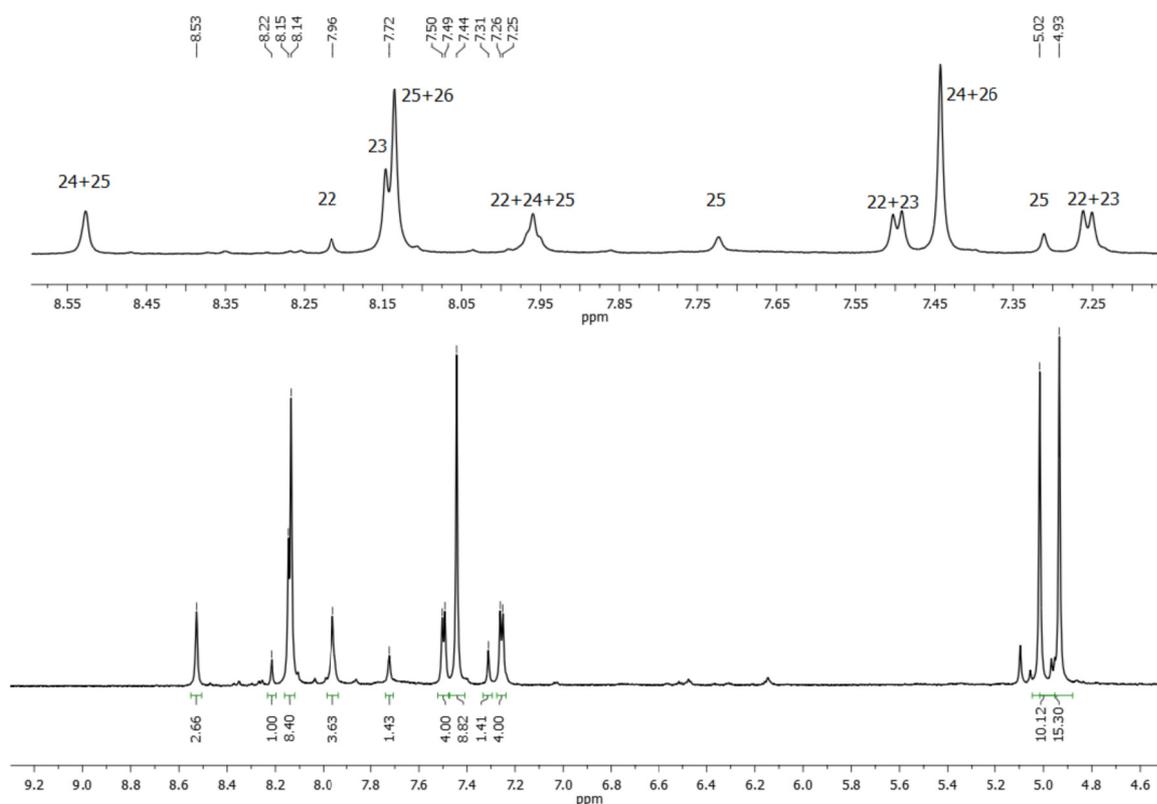


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Umsetzung von **21** mit Kalium-1,2,3-triazolid.

Aus den Integralen lässt sich das Produktverhältnis der Zusammensetzung ablesen (Tab. 14). Wie bei der Umsetzung des Eisenkomplexes mit Chlorbenzolligand (**13**) bildet sich auch beim *para*-Dichlorbenzolkomplex das Produkt in größerer Menge, welches eine Triazolgruppe in der 2-Position verknüpft.

Tabelle 14: Produktverhältnis aus der Umsetzung von **21** mit Kaliumtriazolid.

Komplex	22	23	24	25	26
Verhältnis	9	9	8	6	11

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimenterteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Für weitere Untersuchungen sollte die bei der Synthese eingesetzte Menge an Kaliumtriazolid schrittweise weiter erhöht werden. Dies sollte zu einer höheren Ausbeute an Bistriazolbenzolkomplexen führen und die Kristallisation der Produkte ermöglichen, was aus dem erhaltenen Produkt bisher nicht realisierbar war. Ein zu großer Überschuss an Kaliumtriazolid führt jedoch zu einer Mischung von Ionen in der Produktlösung, aus der das Edukt nur schwer abzutrennen ist.

Aus der Literatur ist bisher keine Synthese für *para*-Bistriazolylbenzol bekannt. Eine Synthese aus *para*-Dichlorbenzol und Kaliumtriazolid ergab keine Umsetzung. Durch die höhere Aktivierung zur Zweitsubstitution am Sechsring bildet sich in der hier gezeigten Umsetzung jedoch das Molekül erstmals als Ligand. Es könnte, beispielsweise durch Photolyse, vom Eisenfragment getrennt und isoliert werden. Eine alternative Syntheseroute über Benzoldiazid und zwei Alkine ist aufgrund des explosiven Charakters der Azidverbindung nicht zu empfehlen.

Eine erste Erwähnung von Phenyl-1-triazolen geht auf das Jahr 1924 zurück.^[146] Darin wird von einem starken Geruch nach Pilzen aller Phenyl-1,2,3-triazole gesprochen, der nicht durch weitere Substituenten am Benzolring beeinflusst wird. Zu keinem Zeitpunkt meiner Synthesen konnte ich jedoch ein solches Aroma ausmachen. Eine Koordination am CpFe-Fragment verhindert demnach diesen Effekt und das Ausbleiben des Geruches ist ein weiterer Hinweis auf fehlende Dekomplexierung der Komplexe.

4.3 Nucleophile Substitution mit Imidazolen

Im Gegensatz zu der Umsetzung von Triazoliden ist bei Imidazolid nur ein Produkt aus der S_NAr -Reaktion zu erwarten. Phenylhalogenide bilden mit Imidazolsalzen stets Moleküle, bei denen der Heterocyclus über ein Stickstoffatom verknüpft ist. Dieses Verhalten konnte *Roberts* für vier Eisensandwichkomplexe am Beispiel des Imidazols zeigen.^[140] Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurden diese Experimente reproduziert um die Charakterisierung dieser Komplexe weiter zu vervollständigen. Zusätzlich wurden weitere Eisenkomplexe dieses Aufbaus synthetisiert und zur Folgechemie eingesetzt.

4.3.1 Synthese von [CpFe(phenylimidazol)](PF₆)

Analog zu *Roberts'* Synthese lieferte die Reaktion von [CpFe(chlorbenzol)](PF₆) (**11**) mit Natriumimidazol in Acetonitril nach zweistündiger Umsetzung [CpFe(phenylimidazol)](PF₆) (**27**), das nach dem Waschen mit Diethylether und der Extraktion mit Acetonitril in reiner Form isoliert werden konnte (Abb. 51). In der Kälte formt der Komplex gelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

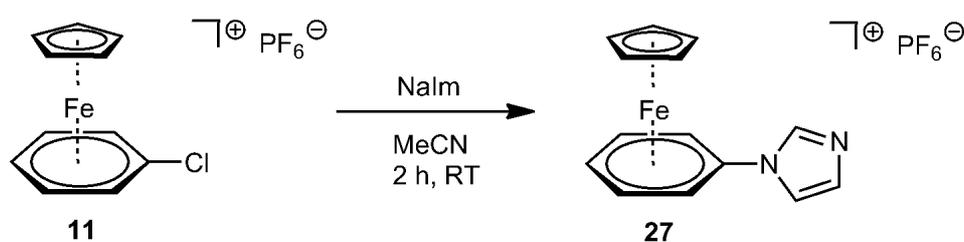


Abbildung 51: Synthese von **27** durch Umsetzung von **11** mit Natriumimidazolid.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 15) ist die Aufspaltung der Signale erstmals zu erkennen, was in der Literatur bisher nicht möglich schien. Dort erfolgte die Zuordnung der Signale über ein NOE-Differenzspektrum.

Tabelle 15: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**27**) (400.1 MHz, $\text{MeCN-}d_3$, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
5.03	s	5	-	Cp
6.28	t	1	6.2	<i>para</i> -Phenyl H
6.43	t	2	6.6	<i>meta</i> -Phenyl H
6.71	d	2	3.3	<i>ortho</i> -Phenyl H
7.22	s	1	-	phenylnahes Imidazol H
7.67	s	1	-	phenylfernes Imidazol H
8.15	s	1	-	NCN-Proton

Beim in dieser Arbeit erhaltenen Komplex bilden die Ringprotonen des Cyclopentadienyls ein Singulett bei 5.03 ppm. Im Bereich von 6.0 bis 6.8 ppm sind drei Signale zu erkennen, die den Phenylringprotonen entsprechen. Dem Triplett bei 6.28 ppm kann das Proton in *para*-Position zugeordnet werden und den benachbarten Ringprotonen in *meta*-Position entspricht das Triplett bei 6.43 ppm. Die Protonen in *ortho*-Position treten bei 6.71 ppm als Dublett in Resonanz. Die Signale im tieferen Feld stammen alle vom Imidazolrest. Dabei entsprechen die beiden Singulett bei 7.22 und 7.67 ppm den Protonen der C2-Einheit und jenes Singulett bei 8.15 ppm dem Methinproton zwischen den Stickstoffatomen.

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C -, ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Zur Überprüfung der Reinheit der Verbindung **27** wurde eine Elementaranalyse angefertigt (Tab. 16). Diese zeigt die erwartete Zusammensetzung und gute Reinheit des kristallisierten Komplexes.

Tabelle 16: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**27**), $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P} = 410.0$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	42.28	4.02	6.57
gefunden	42.33	4.09	6.51

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **27** (ohne Gegenion) mit 265.0 g/mol bei 264.9 m/z zu erkennen (Abb. 52). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $C_{14}H_{13}FeN_2$ überein.

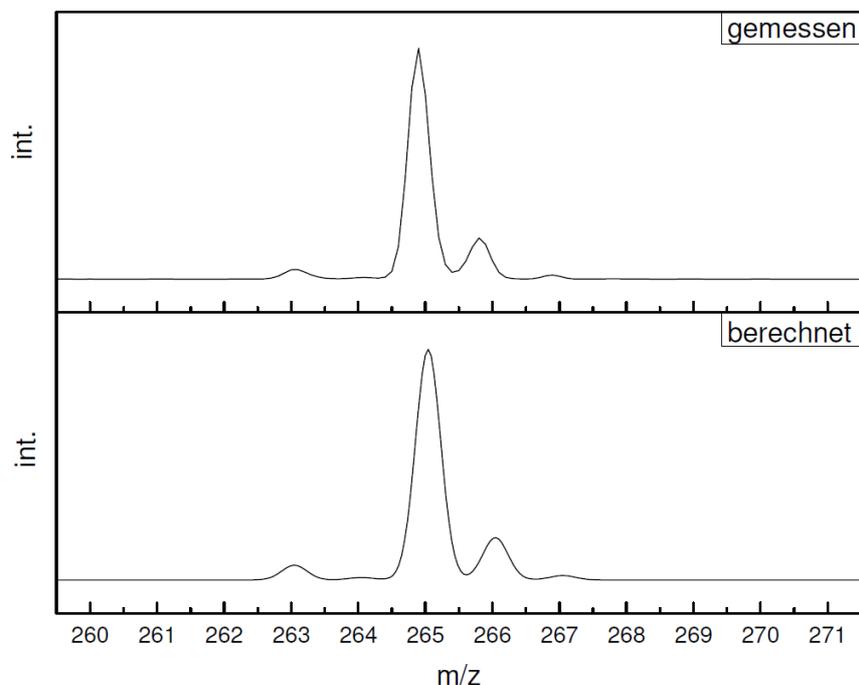


Abbildung 52: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von **27** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $C_{14}H_{13}FeN_2$ (unten).

Um eine Festkörperstruktur von Verbindung **27** zu erhalten, wurde eine stark eingeeengte Acetonitrillösung des Komplexes in der Kälte für wenige Tage gelagert. Dabei bildeten sich diffraktometertaugliche, prismatische Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex **27** in der Raumgruppe $P 2_1/n$ kristallisiert und dabei die erwartete Sandwichstruktur besitzt (Abb.53).

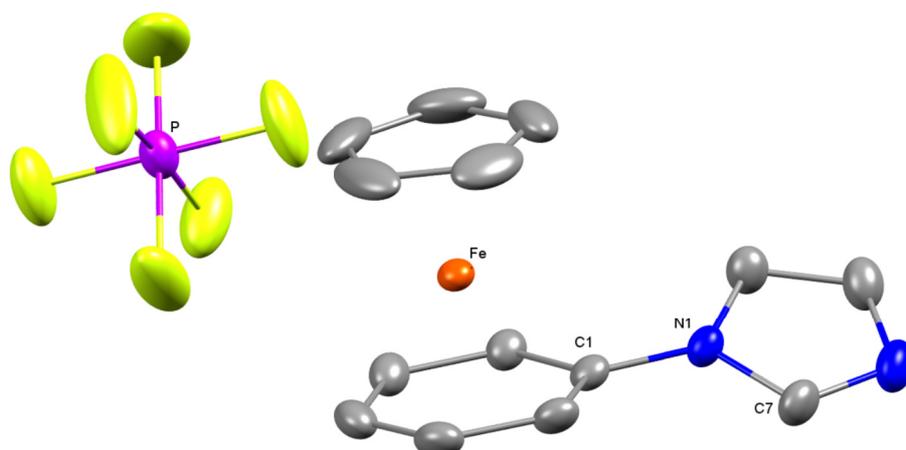


Abbildung 53: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**27**).

In der Elementarzelle finden sich vier unabhängige Komplexe, bestehend aus dem kationischen Metallfragment und dem PF_6^- -Gegenion. Im Komplex **27** bilden Phenyl- und Cyclopentadienylring die beiden Liganden des Sandwichkomplexes und sind in diesem nur 1.59° gegeneinander geneigt. Daraus ergibt sich eine nahezu parallele Ausrichtung im Raum. Der Heterocyclus ist gegenüber dem Phenylring um etwa 28° geneigt, wobei für alle Moleküle im Kristall die NCN -Einheit des Imidazols unter die Sechsringsene zeigt. Der längste Abstand vom zentralen Eisenatom zu einem Phenylkohlenstoffatom ist der zum ipso-Kohlenstoffatom mit 2.095 \AA , der kürzeste Abstand ist jener zum Kohlenstoff in *meta*-Position mit 2.073 \AA . Damit sind die Atomentfernungen beim Sechsring formbedingt alle größer als beim Cyclopentadienylring (Tab. 17). Dort beträgt der kürzeste Abstand zum Metallatom 2.031 \AA und der längste Abstand 2.053 \AA . Somit sitzt das Eisenatom fast mittig über bzw. unter dem jeweiligen Ring. Dies zeigt sich auch in der schwachen Abwinkelung der Liganden, was zu einem $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-Ph}_{\text{cent}}$ -Winkel von 178.8° führt. Ob die Verschiebung sterische oder elektronische Ursachen hat, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Für einen low-spin Eisen(II)-Komplex liegt der Abstand zwischen dem Metallatom und dem Zentroid des Cyclopentadienids mit 1.663 \AA im typischen Bereich.^[118a,b] Der Abstand zur Ringebene des Phenylrestes ist mit 1.530 \AA sogar etwas kürzer. Alle gemessenen Winkel und Atomabstände liegen im Bereich bekannter Werte für $\text{CpFe}(\text{aren})$ -Komplexe mit stickstoffgebundenen Substituenten.^[147]

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von [CpFe(phenylimidazol)](PF₆) (**27**).

Abstand		Winkel	
Fe-Cp _{cent}	1.663 Å	C1-N1-C7	126.24°
Fe-Ph _{cent}	1.530 Å	Cp _{plane} -Phenyl _{plane}	1.59°
C1-N1	1.409 Å	Imidazol _{plane} -Phenyl _{plane}	28.08°
C1-Fe	2.095 Å	Cp _{cent} -Fe-Ph _{cent}	178.81°

Mit dieser Synthese gelang die vollständige Charakterisierung des [CpFe(phenylimidazol)](PF₆) (**27**) und erstmals die röntgenstrukturanalytische Untersuchung des Komplexes. Seine Folgechemie, die Methylierung der Imidazolylgruppe in 3-Position als nächstem Schritt hin zum *N*-heterocyclischen Carben, ist in Kapitel 4.4.1 beschrieben.

4.3.2 Synthese von [CpFe(phenyl-4-methylimidazol)](PF₆)

Zur Substitution einer 4-Methylimidazolgruppe war es notwendig, das entsprechende Natriumsalz selbst herzustellen. In Ermangelung einer Literaturquelle erfolgte die Synthese analog der von Natriumimidazolid.^[148] Hierzu wurde 4-Methylimidazol (**28**) in THF gelöst und langsam mit Natriumhydrid versetzt (Abb. 54). Die dabei zu beobachtende Gasentwicklung reduzierte sich während des sechsstündigen Rührens stetig und ein farbloser Niederschlag setzte sich ab. Dieser wurde über eine Fritte isoliert und mit THF gewaschen. Das Produkt Natriummethylimidazolid (**29**) konnte als beigefarbener Feststoff mit 81 %iger Ausbeute erhalten werden. Dieser sollte stets unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden, da es an Luft in den ersten zwei Stunden zu Hydrolyse und deutlicher Gelbfärbung kommt.

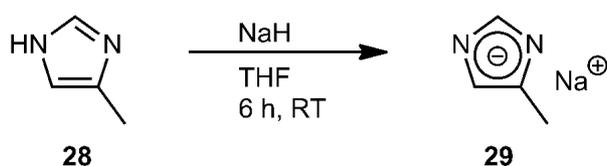


Abbildung 54: Synthese von Natrium-4-methylimidazolid (**29**).

Die Charakterisierung erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Tab. 18). Im Spektrum finden sich alle erwarteten Signale des Produktes. Das am weitesten zu hohem Feld verschobene Signal ist das Singulett bei 1.59 ppm, es entspricht den Methylprotonen. Das Methinproton in 5-Position kann dem Singulett bei 5.86 ppm zugeordnet werden. Durch die Nachbarschaft zweier Stickstoffatome ist das Methinproton in 2-Position am weitesten zu tiefem Feld verschoben und bildet ein Singulett bei 6.43 ppm.

Tabelle 18: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Natrium-4-methylimidazolid (**29**) (400.1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
6.43	s	1	H in 2-Position
5.86	s	1	H in 5-Position
1.59	s	3	CH_3 -Gruppe

Eine Umsetzung mit $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**11**) erfolgte in Acetonitril über zwei Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 55). Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung gelblich. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**) konnte in 70 %iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. In der Kälte formt der Komplex gelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

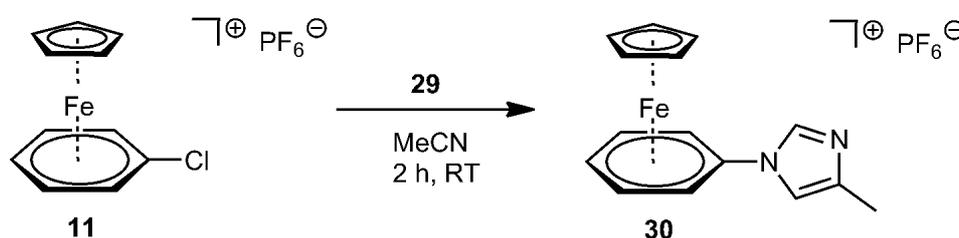


Abbildung 55: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**).

Die Charakterisierung erfolgte über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Tab. 19). Durch die Substitution am koordinierten Phenylring verschiebt sich das Signal der Methinprotonen in Nachbarschaft beider Stickstoffatome am weitesten zu tiefem Feld. Es tritt bei 8.03 ppm in Resonanz und ist damit im

Vergleich zum Edukt um 1.6 ppm verschoben. Vergleicht man das Signal mit dem nicht methylierten Komplex (**27**), so erkennt man eine nahezu identische Entschirmung und einen Signalunterschied von 0.12 ppm. Auch das zweite Proton, welches zum verknüpfenden Stickstoffatom benachbart ist, hat hier mit 7.52 ppm eine ähnliche chemische Verschiebung wie bei **27**. Damit zeigt sich ein nur geringer Einfluss der Methylgruppe auf dieses Ringproton. Ebenso gering ist die Wirkung auf die freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung der beiden Ringe, welche sich in einer leichten Signalverbreiterung zeigt. Die fünf Phenylringprotonen treten bei 6.64, 6.40 und 6.25 ppm in Resonanz. Bei 5.01 ppm sind die Protonen des Cp-Rings als Singulett zu erkennen. Dem Singulett bei 2.20 ppm sind die Methylprotonen zuzuordnen.

Tabelle 19: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.03	s	1	<i>NCN</i> -Methin H
7.52	s	1	Imidazolring H
6.64	brs	2	<i>meta</i> -Phenyl H
6.40	brs	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.25	brs	1	<i>para</i> -Phenyl H
5.01	s	5	Cp-Ring H
2.20	s	3	Methyl H

Zur Ergänzung wurden ^{13}C -, ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimenterteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse des Komplexes **30** (Tab. 20) bestätigt die Umsetzung und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Tabelle 20: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 424.1$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	42.48	3.56	6.61
gefunden	42.11	3.45	6.49

Um eine Festkörperstruktur von Verbindung **30** zu erhalten, wurde eine stark eingeeengte Acetonitrillösung des Komplexes in der Kälte für wenige Tage gelagert. Dabei bildeten sich diffraktometertaugliche, prismatische Kristalle. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex **30** in der Raumgruppe $P 2_1/n$ kristallisiert und dabei die erwartete Sandwichstruktur besitzt (Abb. 56).

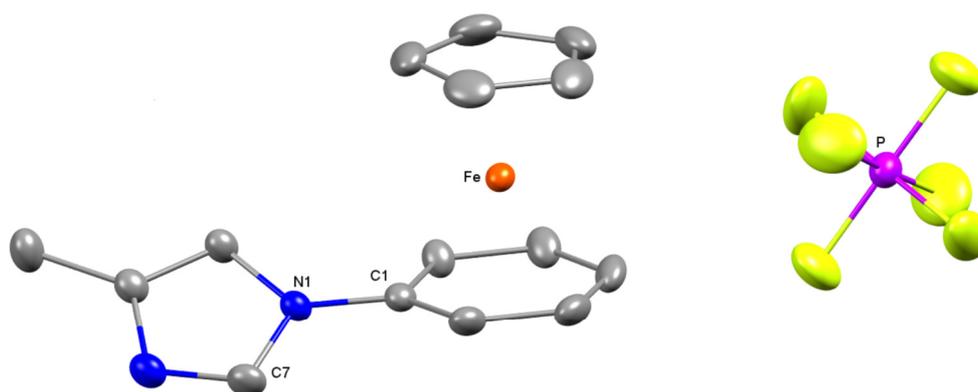


Abbildung 56: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**).

In der Elementarzelle finden sich drei unabhängige Komplexe, jeweils bestehend aus dem kationischen Metallfragment und dem PF_6^- -Gegenion. Im Komplex **30** bilden Phenyl- und Cyclopentadienylring die beiden Liganden des Sandwichkomplexes und sind in diesem nur 3.55° gegeneinander geneigt. Daraus ergibt sich eine nahezu parallele Ausrichtung im Raum. Der Heterocyclus ist gegenüber dem Phenylring um etwa 35° geneigt, wobei für alle Moleküle im Kristall die NCN -Einheit des Imidazols unter die Sechsringlebene zeigt. Der längste Abstand vom zentralen Eisenatom zu einem Phenylkohlenstoffatom ist der zum ipso-Kohlenstoffatom mit 2.107 \AA , der kürzeste Abstand ist jener zum Kohlenstoff in *para*-Position mit 2.075 \AA . Damit sind die Atomentfernungen beim Sechsring formbedingt alle größer als beim Cyclopentadienylring (Tab. 21). Dort beträgt der kürzeste Abstand zum Metallatom 2.048 \AA und der längste Abstand 2.061 \AA . Damit sitzt das Eisenatom fast mittig über bzw. unter dem jeweiligen Ring. Dies zeigt sich auch in der schwachen Abwinkelung der Liganden, was zu einem $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-Ph}_{\text{cent}}$ -Winkel von 177.28° führt. Im Vergleich zum nicht methylierten Komplex **27** zeigt die Verbindung **30** die gleiche räumliche Anordnung und nahezu identische Bindungsabstände. Am deutlichsten unterscheiden sich die Komplexe in der Drehung des Heterocyclus zum Sechsring, die bei **27** nur etwa 28° beträgt.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**).

Abstand		Winkel	
Fe-Cp _{cent}	1.668 Å	C1-N1-C7	126.67°
Fe-Ph _{cent}	1.536 Å	Cp _{plane} -Phenyl _{plane}	3.55°
C1-N1	1.410 Å	Imidazol _{plane} -Phenyl _{plane}	34.79°
C1-Fe	2.107 Å	Cp _{cent} -Fe-Ph _{cent}	177.27°

Auch die Substitution einer methylierten Imidazolgruppe gelingt beim Chlorbenzolkomplex **11** in guter Ausbeute und liefert ein leicht zu charakterisierendes Produkt. Die hinzugekommene Sterik beeinträchtigt weder die Umsetzung noch die Rotation um die C-N-Bindung in besonderem Maße.

4.3.3 Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$

Es ist bekannt, dass auch Benzimidazolgruppen als Vorstufen für *NHC*-Liganden geeignet sind. Für unsymmetrisch substituierte Gruppen, welche mit Benzylringen verknüpft sind, konnte dies *Doğan* 2011 am Beispiel von Palladium zeigen.^[149] Zur Substitution einer sperrigen Benzimidazolgruppe war es für mich notwendig, das entsprechende Natriumsalz selbst herzustellen. In Ermangelung einer Literaturquelle erfolgte die Synthese analog der von Natriumimidazolid.^[148] Hierzu wurde Benzimidazol (**31**) in THF gelöst und langsam mit Natriumhydrid versetzt (Abb. 57). Die dabei zu beobachtende Gasentwicklung reduzierte sich während des dreistündigen Rührens stetig und ein farbloser Niederschlag setzte sich ab. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Produkt Natriumbenzimidazolid (**32**) konnte als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

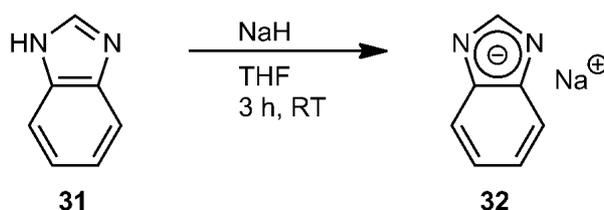


Abbildung 57: Synthese von Natriumbenzimidazolid (**32**).

Die Charakterisierung des Produktes **32** erfolgte über eine Elementaranalyse und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. In diesem NMR-Spektrum (Tab. 22) fehlt das breite NH-Protonensignal des Eduktes. Im aromatischen Bereich sind bei 7.01 und 7.54 ppm die beiden charakteristischen Multipletts der Sechsringprotonen zu erkennen. Zu tiefem Feld verschoben ist das Methinproton, welches bei 7.96 ppm in Resonanz tritt.

Tabelle 22: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Natriumbenzimidazolid (**32**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7.96	s	1	Methin H
7.54	m	2	Phenyl H
7.01	m	2	Phenyl H

Eine Umsetzung mit $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**11**) erfolgte in Acetonitril über zwei Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 58). Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung gelblich. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Der Komplex $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (**33**) konnte in 75 %iger Ausbeute als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

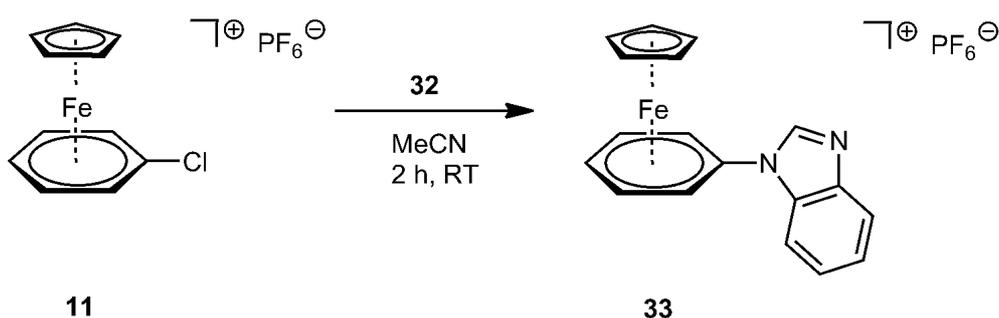


Abbildung 58: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (**33**) aus dem Chlorbenzolkomplex **11**.

Die Charakterisierung des Eisenkomplexes **33** erfolgte über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die erfolgreiche Substitution an der Tieffeldverschiebung der Imidazolsignale zu erkennen. Am stärksten zeigt sich dieser Effekt am

Methinproton, welches in Nachbarschaft zu den beiden Stickstoffatomen gebunden ist. Im Edukt tritt dieses Proton bei 7.98 ppm in Resonanz und im Komplex bei 8.57 ppm (Tab. 23). Auch die charakteristischen Multipletts der Ringprotonen des Benzimidazols finden sich um etwa 0.5 ppm zu tiefem Feld verschoben bei 7.93-7.87 ppm und 7.55-7.45 ppm. Die in diesem Bereich zu beobachtende Signalverbreiterung weist auf eine eingeschränkte Rotation der Benzimidazolylgruppe hin, wie sie für die Imidazolidgruppe in Komplex **27** noch gegeben war. Im aromatischen Bereich werden die Phenylprotonen des koordinierenden Sechsrings bei 6.58, 6.35 und 6.23 ppm detektiert und entsprechen in dieser Reihenfolge der *ortho*-, *meta*- und *para*-Position. Die Ringprotonen des Fünfringliganden sind dem Singulett bei 5.14 ppm zuzuordnen.

Tabelle 23: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (**33**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.57	s	1	Methin H
7.93-7.87	m	2	Benzimidazol H
7.55-7.45	m	2	Benzimidazol H
6.58	brs	2	<i>meta</i> -Phenyl H
6.35	brs	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.23	brs	1	<i>para</i> -Phenyl H
5.14	s	5	CpRing-H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimententeil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Die erfolgreiche Synthese des Eisenarenkomplexes zeigt, dass auch sperrige, heteroaromatische Gruppen am koordinierenden Phenylring substituiert werden können. Ein Zugang zum Produkt **33** gelingt auf diesem Wege in guten Ausbeuten ausgehend vom Sandwichkomplex und anschließender nucleophiler Substitution. Würde der gesamte Sechsringligand mit Ferrocen umgesetzt, ist mit einem Produktgemisch durch Koordination an beiden Phenylringen zu rechnen. Dies konnte auf diesem Syntheseweg ausgeschlossen werden. Zwei Umsetzungen von **33** sind als Folgechemie in Kapitel 4.4.2 und 4.4.3 beschrieben.

4.3.4 Synthese von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$

Phenylbisimidazolkomplexe des Eisens sind, wie die Literatur zeigt, kaum erforscht. Dies trifft auch auf $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**) zu, welches in der Publikation von *Roberts* nur unvollständig charakterisiert eine erste Erwähnung findet.^[140] Der Syntheseweg verläuft analog zu $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**27**) durch Umsetzung mit einem Imidazolidsalz und nucleophiler Substitution eines Chlorides. Von besonderem Interesse sind Aufbau und Folgechemie des Komplexes. Sterische und elektronische Effekte der benachbarten Imidazolgruppen in Kombination mit dem koordinierten CpFe-Fragment sind bisher nicht untersucht. Diese wirken aber besonders auf die Metalle, welche in der Folgechemie an die Carbene gebunden sind. Möglich wäre dann die Koordination an ein gemeinsames Metall oder an einzelne Metalle.^[150] Durch Ligandvariation des am Carben gebundenen Metalls eröffnet sich so der Zugang zu nickelanalogen ANC-Strukturen von *Hoshimoto*.^[151]

Eine Umsetzung mit $[\text{CpFe}(1,2\text{-dichlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**13**) erfolgte in Acetonitril über zwei Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 59). Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**) konnte in 49 %iger Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden. In der Kälte formt der Komplex rote und gelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

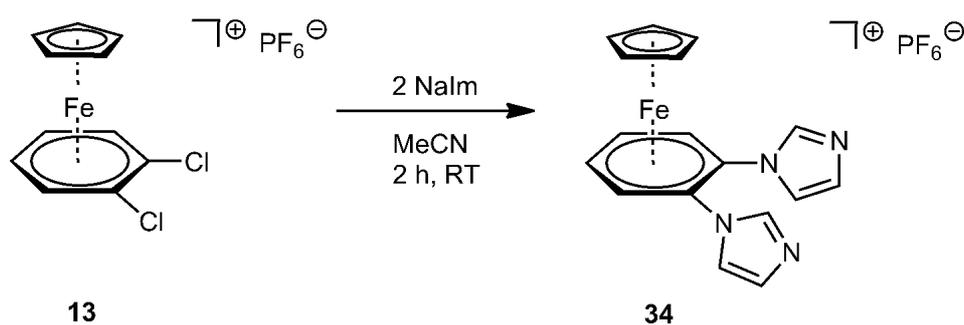


Abbildung 59: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**) mit Natriumimidazolid.

Die Charakterisierung des Komplexes **34** erfolgte über NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Massenspektrometrie und Röntgendiffraktometrie.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist die erfolgreiche Substitution anhand der detektierten Signale gut zu erkennen. Am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist das Singulett bei 7.61 ppm der beiden Methinprotonen in 2-Position der Imidazolgruppe (Tab. 24). Im Gegensatz zum Imidazolid ist das Signal um 0.2 ppm tieffeldverschoben. Bei 7.13 und 7.10 ppm bilden die weiteren Ringprotonen des Heterocyclus zwei breite Singuletts. Durch die Substitution verlieren sie ihre chemische Äquivalenz. Durch diese bildeten sie im Edukt gemeinsam nur ein Singulett bei 6.94 ppm. Die freie Drehbarkeit der beiden Fünfringe um die C,N-Bindung ist trotz der direkten Nachbarschaft möglich. Den beiden Multipletts bei 6.75 und 6.43 ppm können die Protonen in *ortho*- und *meta*-Position am koordinierenden Sechsring zugeordnet werden. Sie bilden aufgrund der long-range Kopplung der Protonen ein Multiplett mit sechs separaten Signalspitzen. Bei 5.03 ppm treten die Ringprotonen des Cyclopentadienylrings in Resonanz. Im Spektrum ist die erfolgreiche zweifache Substitution zu erkennen.

Tabelle 24: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7.61	s	2	NCN-Protonen
7.13	brs	2	phenylferne Imidazol H
7.10	brs	2	phenylnahe Imidazol H
6.75	m	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.43	m	2	<i>meta</i> -Phenyl H
5.03	s	5	CpRing-H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C , ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse des Komplexes **35** (Tab. 25) stimmt sehr gut mit den Theoriewerten überein.

Tabelle 25: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 476.1 \text{ g/mol}$.

	C	H	N
berechnet	43.93	3.89	11.38
gefunden	43.83	3.81	11.29

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **34** (ohne Gegenion) mit 331.1 g/mol bei 331.8 m/z zu erkennen. Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeN}_4$ überein. Auch das Fragmentierungsmuster passt zum gewünschten Produkt. So entspricht das Signal bei 264.8 m/z dem Verlust eines Imidazol-Fragmentes (Tab. 26).

Tabelle 26: ESI-MS-Daten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 476.1 \text{ g/mol}$.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
331.8	331.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeN}_4 = \text{M}^+$
264.8	264.1	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FeN}_2 = \text{M}^+ - \text{Im}$

Um eine Festkörperstruktur von Verbindung **34** zu erhalten, wurde eine stark eingeeengte Acetonitrillösung des Komplexes in der Kälte für wenige Tage gelagert. Dabei bildeten sich diffraktometertaugliche, prismatische Kristalle. Zwei identische Ansätze lieferten dabei das identische Produkt, aber jeweils nur Kristalle einer Farbe (Abb. 60). Aus einem Ansatz wurden gelbe Prismen erhalten, aus dem anderen rote. Durch leichtes Erwärmen konnten die roten Kristalle wieder in Lösung gebracht werden. Aus dieser Lösung formten sich in der Kälte dann gelbe Kristalle. Zu keinem Zeitpunkt lagen die beiden Farben gleichzeitig vor.

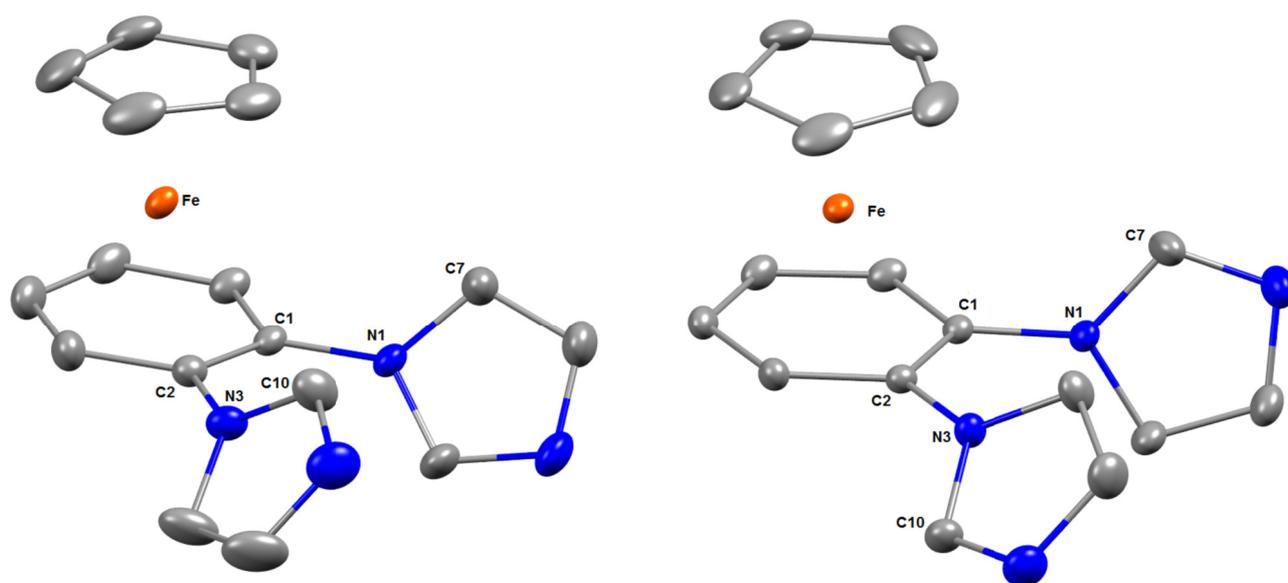


Abbildung 60: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**) im gelben Kristall (links) und roten Kristall (rechts) jeweils ohne PF_6 -Gegenion.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex **34** auf zwei Arten in der Raumgruppe $P 2_1/n$ kristallisiert und dabei die erwartete Sandwichstruktur besitzt. Zum Vergleich der Kristalle werden im Folgenden die Strukturen beider Ansätze angegeben, wobei die Daten der gelben Prismen im Text angegeben werden und jene der roten Prismen in Klammern dahinter stehen (Tab. 27). Für die gelben (bzw. roten) Kristalle finden sich in der Elementarzelle vier unabhängige Komplexe, bestehend aus dem kationischen Metallfragment und dem PF_6 -Gegenion. Phenyl- und Cyclopentadienylring bilden die beiden Liganden des Sandwichkomplexes und sind in diesem 4.80° (bzw. 4.50°) gegeneinander geneigt. Daraus ergibt sich eine nahezu parallele Ausrichtung im Raum. Im monosubstituierten Eisensandwichkomplex **27** beträgt die Neigung der koordinierenden Liganden nur 1.59° . Dass diese im Komplex **34** größer ist, ist nicht direkt in der gestiegene Anzahl an Imidazolgruppen begründet. Deren kürzester Abstand zu einem Cp-Kohlenstoffatom beträgt 3.716 \AA (bzw. 3.702 \AA) und liegt damit außerhalb einer direkten Wechselwirkung. Die Heterocyklen sind gegenüber dem Phenylring um 49.24° und 53.97° (bzw. 44.22° und 67.90°) geneigt, wobei jeweils eine NCN -Einheit des Imidazols unter und eine über die Sechsringebene zeigt. In diesen Gradzahlen und der Orientierung der Substituenten unterscheiden sich die Komplexe deutlich. Sicherlich beeinflusst die Neigung der Substituenten auch die Packung innerhalb des Kristalls und damit die resultierende Kristallfarbe. Ebenso deutlich zeigt sich aber auch, dass sich die beiden

Atomanordnungen des kationischen Komplexfragments wie Bild und Spiegelbild verhalten. In der Festkörperstruktur kommt die Rotation der Heterocyclen um die C-N-Bindung zum Phenylring zum Erliegen. Wie zwei Momentaufnahmen des Komplexes in Lösung, zeigt nun die *NCN*-Einheit der in 1-Position verknüpften Imidazolgruppe im gelben Kristall weg vom Eisenatom und unter die Sechsringsenebene. Im roten Kristall zeigt sie zum Eisen und über die Phenylringenebene. Die benachbarte Imidazolgruppe orientiert sich jeweils in die entgegengesetzte Richtung. In beiden Kristallarten lässt sich für das Eisenatom eine fast mittige Position über bzw. unter den koordinierenden Ringen bestimmen. Dies zeigt sich auch in der schwachen Abwinkelung der Liganden, was zu einem $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-Ph}_{\text{cent}}$ -Winkel von 176.17° (bzw. 176.37°) führt. Ob die Verschiebung sterische oder elektronische Ursachen hat, kann nicht absolut gesagt werden. Für einen low-spin Eisen(II)-Komplex liegt der Abstand zwischen dem Metallatom und dem Zentroid des Cyclopentadienids mit 1.664 \AA (bzw. 1.669 \AA) im typischen Bereich.^[118a,b] Der Abstand zur Ringenebene des Phenylrestes ist mit 1.534 \AA (bzw. 1.538 \AA) sogar etwas kürzer.

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**34**).

	Abstand			Winkel	
	Kristallfarbe			Kristallfarbe	
	gelb	rot		gelb	rot
Fe-Cp _{cent}	1.664 Å	1.669 Å	C1-N1-C7	125.79°	128.42°
Fe-Ph _{cent}	1.534 Å	1.538 Å	C2-N3-C10	128.52°	124.39°
C1-N1	1.411 Å	1.419 Å	Cp _{plane} -Phenyl _{plane}	4.80°	4.50°
C2-N3	1.422 Å	1.409 Å	Imidazol _{plane} -Phenyl _{plane}	53.97°	67.90°
C1-Fe	2.115 Å	2.106 Å	Imidazol _{plane} -Phenyl _{plane}	49.24	44.22°
C2-Fe	2.087 Å	2.099 Å	Cp _{cent} -Fe-Ph _{cent}	176.17°	176.37°

Für den Komplex bieten sich weitere Untersuchungen am Kristall an. Aus den farbbestimmenden Packungsarten lassen sich periodische Randbedingungen (PBCs) berechnen. Hierzu wurde eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. van Wüllen initiiert. Diese Kalkulationen werden Informationen über die Wechselwirkung zwischen den Komplexionen im jeweiligen Kristall geben. Auf dieser Grundlage können UV-Spektren der Kationen berechnet werden und mit gemessenen

Festkörper-UV-Spektren verglichen werden. Für den Komplex **34** können damit sowohl die Wechselwirkungen innerhalb eines Komplexes als auch zwischen mehreren Komplexen im Kristall näher untersucht werden.

Durch die Synthese selbst konnte gezeigt werden, dass sich auch der 1,2-Dichlorbenzolligand zweifach substituieren lässt. Dies konnte in guten Ausbeuten für die Imidazolgruppe gezeigt werden. Der Komplex **34** kristallisiert in zwei verschiedenen Packungen und kann dadurch als gelbe, bzw. rote Prismen erhalten werden. Eine Orientierung der Imidazolgruppe bezüglich der *NCN*-Einheit ist dabei sowohl über als auch unter die Phenylringebene zu beobachten. Je nach Koordination eines Zweitmetalls kann dabei die räumliche Nähe zum Eisen variieren. Erste Schritte dieser Folgechemie sind ab Kapitel 4.4.1 beschrieben.

4.3.5 Synthese von [CpFe(1,2-phenylbis(methylimidazol))](PF₆)

Eine Variation der Substituenten wurde auch für 1,2-Dichlorbenzol untersucht. Dazu wurde Natrium-4-methylimidazolid (**29**) in der Synthese verwendet. Eine Umsetzung mit [CpFe(1,2-dichlorbenzol)](PF₆) (**13**) erfolgte in Acetonitril über zwei Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 61). Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt [CpFe(1,2-phenylbis-4-methylimidazol)](PF₆) (**35**) konnte in 55 %iger Ausbeute als zitronengelber Feststoff erhalten werden.

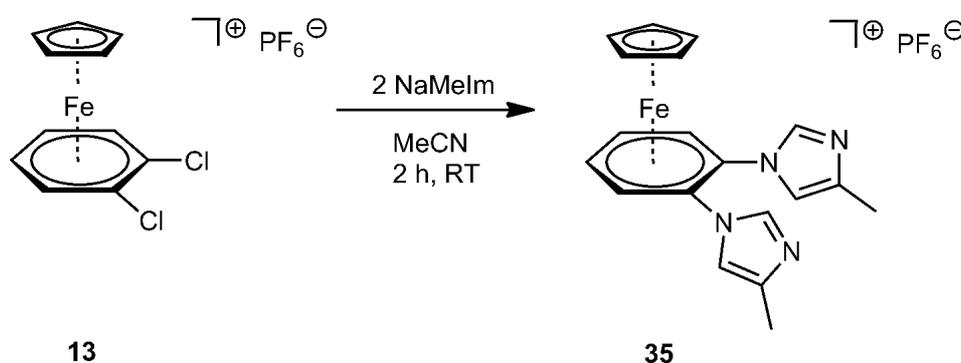


Abbildung 61: Synthese des Komplexes [CpFe(1,2-phenylbis-4-methylimidazol)](PF₆) (**35**).

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im ^1H -NMR-Spektrum lassen sich alle Signale den entsprechenden Protonen im Komplex zuordnen (Tab. 28). Am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist das Singulett bei 7.42 ppm der beiden Methinprotonen in 2-Position der Methylimidazolgruppe. Im Gegensatz zum monosubstituierten Komplex $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**30**) ist das Signal um 0.6 ppm weniger tieffeldverschoben. Bei 6.85 ppm bilden die weiteren Ringprotonen des Heterocyclus ein Singulett. Diese zeigen eine ähnliche Verschiebung wie ihre Analogen im nicht methylierten Komplex **34** mit 7.01 ppm. Hier, in Komplex **35**, erfahren sie allerdings durch die benachbarte CH_3 -Gruppe eine Abschirmung und werden deshalb im höheren Feld detektiert. Den breiten Singuletts bei 6.65 und 6.49 ppm können die Protonen in *ortho*- und *meta*-Position am koordinierenden Sechsring zugeordnet werden. Ihre chemische Verschiebung ist mit jenen Phenylringprotonen von **34** nahezu identisch, jedoch zeigen sie in diesem Spektrum nicht die Feinaufspaltung. Bei 5.22 ppm treten die Ringprotonen des Cyclopentadienylrings in Resonanz. Dem Singulett neben dem Lösungsmittelsignal des Acetonitrils können die Methylprotonen der Imidazolgruppe zugeordnet werden. Im Spektrum ist somit die erfolgreiche zweifache Substitution zu erkennen.

Tabelle 28: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbis-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**35**) (400.1 MHz, $\text{MeCN-}d_3$, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7.42	s	2	<i>NCN</i> -Protonen
6.85	s	2	Imidazolring H
6.65	brs	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.49	brs	2	<i>meta</i> -Phenyl H
5.22	s	5	CpRing-H
2.17	s	6	methyl-H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse des Komplexes **35** (Tab. 29) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

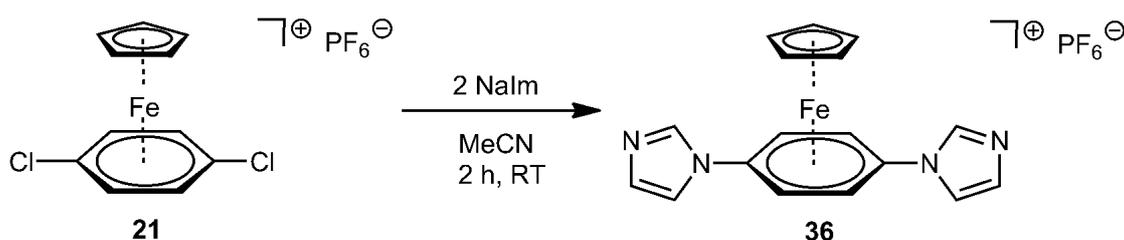
Tabelle 29: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbis-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (**35**), $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{P}$, $M = 504.2 \text{ g/mol}$.

	C	H	N
berechnet	45.26	3.80	11.11
gefunden	45.71	4.02	10.83

Auch mit Methylimidazolid kann eine zweifache Substitution am koordinierten 1,2-Dichlorbenzolring beobachtet werden. Im Vergleich mit dem nicht methylierten Komplex **34** kann der Einfluss der Methylgruppe auf die Ausbeute und das Produkt als gering beschrieben werden.

4.3.6 Synthese von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$

Eine Umsetzung von Natriumimidazolid und $[\text{CpFe}(1,4\text{-dichlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**21**) erfolgte in Acetonitril über zwei Stunden bei Raumtemperatur (Abb. 62). Im Verlauf der Reaktion färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Das Produkt $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**) konnte in 38 %iger Ausbeute als roter Feststoff erhalten werden. In der Kälte formt der Komplex **36** blassgelbe Kristalle, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können.

Abbildung 62: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**).

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die erfolgreiche Substitution anhand der detektierten Signale gut zu erkennen. Am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist das Singulett bei 8.19 ppm der beiden Methinprotonen in 2-Position der Imidazolgruppe (Tab. 30). Im Gegensatz zum freien Imidazolid ist das Signal um 0.7 ppm tieffeldverschoben. Bei 7.69 und

7.23 ppm bilden die weiteren Ringprotonen des Heterocyclus zwei breite Singulett. Durch die Substitution verlieren sie ihre chemische Äquivalenz. Durch diese wurden sie im Edukt gemeinsam nur als Singulett bei 6.94 ppm detektiert. Dem Singulett bei 6.90 ppm können die vier Protonen am koordinierenden Sechsring zugeordnet werden. Bei 5.03 ppm treten die Ringprotonen des Cyclopentadienylrings in Resonanz. Im Spektrum ist die erfolgreiche zweifache Substitution zu erkennen. Weiterhin finden sich im Spektrum Signale von Ferrocen, welches über eine leichte Verunreinigung des eingesetzten Chlorkomplexes eingetragen wurde.

Tabelle 30: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
8.19	s	2	NCN-Protonen
7.69	brs	2	phenylferne Imidazol H
7.23	brs	2	phenylnahe Imidazol H
6.90	s	4	Phenylring H
5.03	s	5	CpRing-H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C , ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Die Elementaranalyse des Komplexes **36** (Tab. 31) stimmt gut mit den Theoriewerten überein, wenn das enthaltene Ferrocen eingerechnet wird. Die Menge ist mit der im NMR-Spektrum beobachteten identisch.

Tabelle 31: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 476.1 \text{ g/mol}$.

	C	H	N
berechnet	43.93	3.89	11.38
+10 % Ferrocen	44.68	3.95	10.97
gefunden	44.81	4.12	10.73

Eine gesättigte Acetonitrillösung mit Komplex **36** wurde wenige Tage in der Kälte gelagert. Aus ihr bildeten sich blassgelbe Kristalle, welche röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden (Abb. 63).

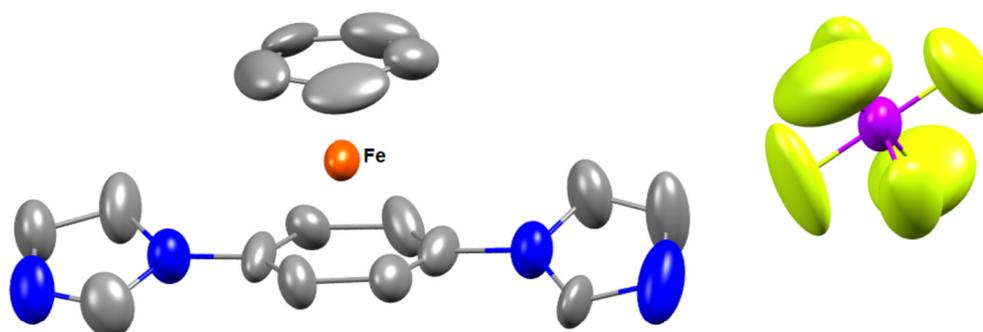


Abbildung 63: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**).

Die hier gezeigte Struktur von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**) ist nur eine grobe Darstellung. Zur vollständigen Verfeinerung sind weitere Kristalle des Komplexes erforderlich. Im vorliegenden Fall lag eine Überstruktur vor, die nur bei exzellenter Kristallqualität hätte aufgelöst werden können. Der Mangel an Kristallgüte ergibt sich durch den geringen Anteil an Ferrocen im Produkt. Insgesamt wird durch die sehr ähnliche Elektronendichteverteilung in den Fünf- und Sechsringen die Auflösung der Festkörperstruktur von **36** sehr erschwert.

Damit konnte anhand der erhaltenen Daten eine erfolgreiche Synthese des *para*-substituierten Komplexes $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (**36**) gezeigt werden. In Bezug auf die Folgechemie kann analog des *ortho*-substituierten Komplexes **34** verfahren werden, welche im folgenden Kapitel beschrieben ist.

4.4 Metalloligand mit *N*-heterocyclischem Carben

Im Gegensatz zu *N*-heterocyclischen Carbenen mit Ferrocen als Metalloligand sind analoge Verbindungen auf der Basis von $\text{CpFe}(\text{aren})$ -Komplexen noch nicht in der Literatur zur Geltung gekommen. Ein Heterocyclus mit einer Ferroceneinheit im Metalloligandrückgrad bildet in der Regel einen neutralen Komplex. Dieser wird durch Alkylierung in eine salzartige Verbindung überführt und anschließend mittels einer Base deprotoniert. Alternativ führt, ausgehend vom Salz, eine Transmetallierung mit Silberoxid und die Zugabe des Zweitmetalls samt schwach koordinierender Liganden zur gewünschten Verbindung. Die Herstellung eines bimetalischen

Komplexes auf der Basis von CpFe(aren)-Verbindungen sollte analog möglich sein. Diese Fragestellung beantworten die Versuche dieses Unterkapitels 4.4 anhand dreier Komplexe. Größter Unterschied ist in erster Linie die Ladung der Ausgangsverbindung. Ein entsprechender Komplex mit Heterocyclus liegt bereits als kationische Verbindung vor und erhält durch die Alkylierung eine weitere hinzu. Solche dikationischen Komplexe bringen neue Herausforderungen mit sich und stellen unter anderem größere Anforderungen an verwendete Lösungsmittel. Dennoch wurde auf der Grundlagen von literaturbekannten Ferrocen- und analogen Rutheniumkomplexen^[152] ein Übertrag auf Arenverbindungen untersucht.

4.4.1 Umsetzung von [CpFe(phenylimidazol)](PF₆) (**27**) mit Methyljodid

Wie in Kapitel 1.5 am Beispiel von Methyllithium beschrieben, führen Angriffe von nucleophilen Carbanionen zu einem Angriff an den aromatischen Liganden und zur Änderung der Koordination. Dieser Elektronentransfer kann zu Rekombination und Zersetzung des Komplexes führen. Für die Umsetzung mit Methyljodid ist ein anderer Reaktionsverlauf zu erwarten. Hier greift das elektrophile Carbeniumion am sekundären Stickstoffatom der heterocyclischen Rings an, wodurch die positive Ladung am Imidazolring lokalisiert ist (Abb. 64). Die Umsetzung des einfach geladenen Eisenarenkomplexes **27** mit Methyljodid erfolgte in Acetonitril bei Raumtemperatur. Das Gemisch wurde über Nacht gerührt, wobei aus der roten Lösung gelber Niederschlag ausfiel. Nach dem Isolieren und Trocknen konnte der dikationische Eisenkomplex [CpFe(phenyl-3-methylimidazolium)](PF₆)(I) (**37**) als safrangelbes Pulver in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

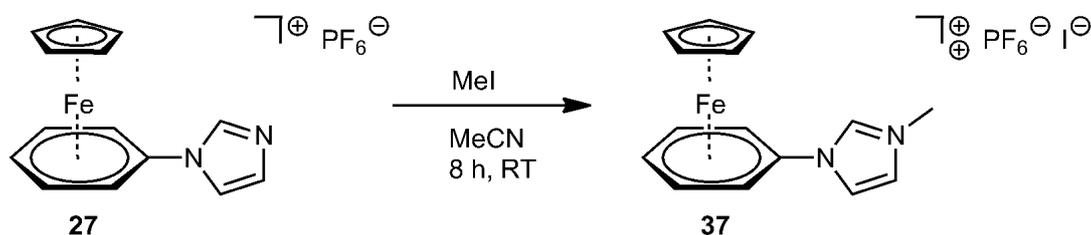


Abbildung 64: Umsetzung von [CpFe(phenylimidazol)](PF₆) (**27**) mit Methyljodid.

Der erhaltene Komplex wurde durch NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie als das Produkt **37** charakterisiert. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums (Tab. 32) lässt sich die erfolgreiche

Umsetzung erkennen. Im Gegensatz zum Edukt ist das Proton der *NCN*-Einheit des Imidazolylrings um 2.1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Es wird durch die benachbarte positive Ladung entschirmt und ist dem Singulett bei 10.26 ppm zuzuordnen. Das zweite Ringatom, welches in Nachbarschaft zum nun tertiären Stickstoff liegt, entspricht dem Signal bei 8.61 ppm. Auch an diesem ist der Einfluss der positiven Ladung zu erkennen. Das letzte Ringproton des Heterocyclus ist bei 8.06 ppm zu erkennen. Seine Verschiebung zu tieferem Feld ist mit 0.84 ppm die schwächste im Heteroaromaten. Die Protonen des koordinierenden Sechsrings sind in der Reihenfolge *ortho*, *meta* und *para* den Signalen bei 7.44, 6.93 und 6.79 ppm zuzuordnen. Alle zeigen die ihnen charakteristische Aufspaltung und das passende Integral. Sie werden weniger stark von der Ladung am methylierten Stickstoffatom beeinflusst und sind nur um etwa 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Protonen des Cp-Rings treten als Singulett bei 5.51 ppm in Resonanz. Die drei Methylprotonen sind dem Singulett bei 4.21 ppm zuzuordnen.

Tabelle 32: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-methylimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})$ (**37**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

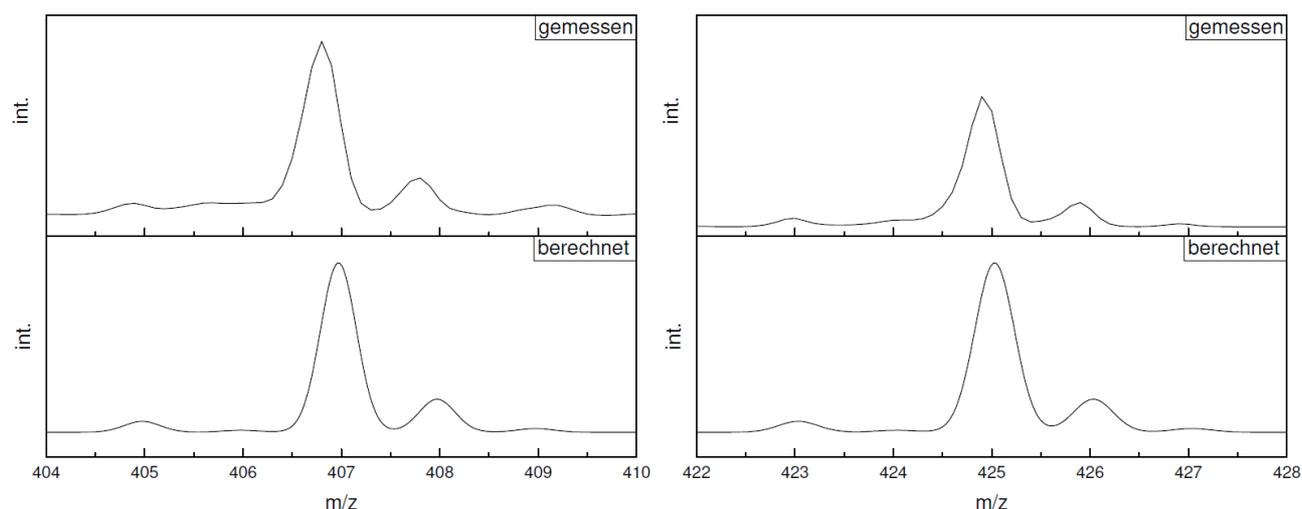
Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
10.26	s	1	-	<i>NCN</i> -Proton
8.61	s	1	-	phenylfernes Imidazolylproton
8.06	s	1	-	phenylnahes Imidazolylproton
7.44	d	2	6.5	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.93	t	2	6.5	<i>meta</i> -Phenyl H
6.79	t	1	6.2	<i>para</i> -Phenyl H
5.51	s	5	-	Cp-Ring
4.21	s	3	-	Methyl H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C -, ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimenterteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse des Komplexes **37** (Tab. 33) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und bestätigt die Reinheit des Produktes.

Tabelle 33: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-methylimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})$ (**37**), $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{FeIN}_2\text{P}$, $M = 552.0$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	32.64	2.92	5.07
gefunden	32.61	2.91	5.05

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **37** (mit PF_6 -Gegenion) mit 425.0 g/mol bei 424.9 m/z zu erkennen (Abb. 65). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{FeIN}_2\text{P}$ überein. Weiterhin wird die Masse von **37** (mit Iodidgegenion) mit 407.0 g/mol bei 406.8 m/z detektiert. Auch hier stimmt das Isotopenmuster mit der Simulation für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeIN}_2$ überein. Als Fragmente können zwei Hälften des Komplexes den beiden detektierten Massen zugeordnet werden. Dem Signal bei 159.0 m/z entspricht der methylierte Ligand Phenyl-3-methylimidazolid (159.1 g/mol) und dem Signal bei 120.9 m/z das CpFe-Fragment (121.0 g/mol).

Abbildung 65: Vergleich der Isotopenmuster der Kationen von **37** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation (unten).

Damit bestätigt auch das Fragmentierungsmuster die erfolgreiche Methylierung des monokationischen Komplexes **27** (Tab. 34). Im Spektrum findet sich auch das Produkt der Folgechemie von Komplex **37**. Das Signal bei 278.9 m/z entspricht dem deprotonierten Komplex, dem erwarteten Carben (Abb. 66). Dieses wird durch die angelegte Spannung an der Düsen Spitze des Spektrometers erzeugt, da jene ausreichend hoch ist um eine Deprotonierung des dikationischen Komplexes zu erreichen. Das Abstrahieren eines Protons kann am einfachsten an

der *NCN*-Einheit des Imidazolylrings erfolgen, da jenes den stärksten Säurecharakter besitzt. Eine Umsetzung von **37** zum Carben mittels Elektrochemie kann somit schon bei der Charakterisierung gezeigt werden. Eine Deprotonierung mittels einer Base soll im Weiteren getestet werden.

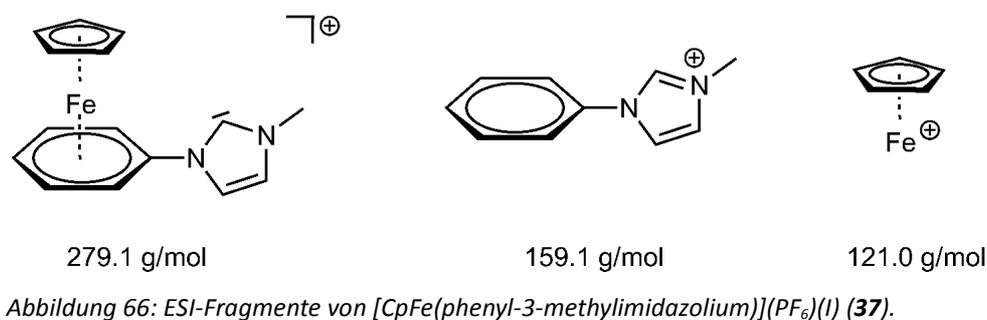


Tabelle 34: ESI-MS-Daten von $[CpFe(phenyl-3-methylimidazolium)](PF_6)(I)$ (**37**), $C_{15}H_{16}F_6FeIN_2P$, 552.0 g/mol.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
424.9	425.0	$C_{15}H_{16}F_6FeN_2P = M^{++} PF_6^-$
406.8	407.0	$C_{15}H_{16}FeIN_2 = M^{++} I^-$
278.9	279.1	$C_{15}H_{15}FeN_2 = \text{Carbenkomplex}$
159.0	159.1	$C_{10}H_{11}N_2 =$ Phenyl-3-methylimidazol ⁺
120.9	121.0	$C_5H_5Fe = CpFe^+$

Im ESI-Massenspektrum des anionischen Bereiches finden sich sowohl die Massen des dikationischen Komplexes mit drei PF_6^- -Gegenionen, als auch die Massen mit drei Iodiden und alle Permutationen dieser Gegenionen. Diese Daten sind der Promotionsarbeit beigelegt, auf eine Darstellung wird an dieser Stelle aber verzichtet. Grundsätzlich sollte es möglich sein, durch Salzmetathese nur eine Art von Gegenion am Komplex vorzufinden. Dazu muss der Komplex **37** nach der Methylierung mit Ammoniumhexafluorophosphat beispielsweise in Acetonitril gerührt werden, um das Iodid gegen ein PF_6^- -Gegenion zu tauschen. Das entstehende Ammoniumiodid ist schlechter löslich als der dikationische Komplex und wird durch das Einengen der Lösung zuerst aus der Lösung ausfallen.

Interessant ist die Frage, ob eine Methylierung auch mit Meerweinsalz erfolgreich wäre. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit kein Versuch unternommen, es ist aber grundsätzlich mit dem gleichen Reaktionsverlauf zu rechnen. Als Produkt wird ein dikationischer Komplex mit schwach koordinierendem BF_4^- -Gegenion erhalten.

Zur Transmetallierung des Imidazoliumderivats haben sich Silber-*NHC*-Komplexe etabliert. Bereits 2007 zeigte *Flahaut* an methylierten und benzylierten Arylimidazolen die Synthese und Struktur der Silberkomplexe.^[153] Da seine Moleküle einen identischen Aufbau wie der in dieser Arbeit verwendete Ligand besitzt, erfolgte die Umsetzung analog der Literatur. Dazu wurde der dikationische Komplex **37** mit einem Überschuss an Silber(I)oxid in Acetonitril gerührt (Abb. 67). Zusätzlich wurde (Cymen)Rutheniumdichlorid-Dimer **38** zum Gemisch gegeben, um eine anschließende Koordination vom Rutheniumfragment an das Carben zu ermöglichen. Es wurde unter Lichtausschluss gearbeitet, dennoch zeigte die Reaktion keine Umsetzung zum gewünschten bimetallicen Komplex **39**.

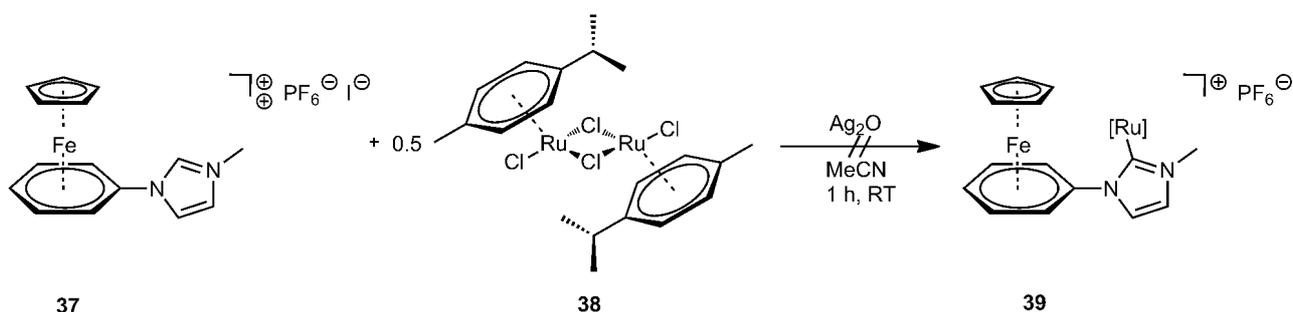


Abbildung 67: Versuch zur Transmetallierung des dikationischen Komplexes **37**.

Die als Ag_2O -Methode bezeichnete Reaktion von Imidazoliumverbindungen mit Silberoxid zu Silber-*NHC*-Komplexen hat mehrere Vorteile.^[154] Zum einen ist keine zusätzliche Base erforderlich, zum anderen erfolgt die Deprotonierung normalerweise regiospezifisch am Carbenkohlenstoffatom. Gleichzeitig besitzt die Reaktion eine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen und aktivierten Wasserstoffatomen. In den meisten Fällen, so auch in diesem, wird unter Lichtausschluss gearbeitet, auch wenn diese Maßnahme mitunter als unnötig beschrieben wird.^[155] Hauptsächlich bestimmt die Azidität und sterische Hinderung der Imidazoliumverbindung den Erfolg der Reaktion. Neben- und Zersetzungsreaktionen können die Ausbeute aber weiter

reduzieren.^[156] Die Azidität des Protons im Komplex **37** ist ausreichend hoch für eine Deprotonierung. Auch die sterische Hinderung ist kein Grund für ein Unterbinden der Reaktion, wie anhand der Einkristallröntgenstruktur von **27** zu erkennen ist. Die fehlende Umsetzung begründet sich vielmehr in der Reduktion der Ag(I)-Spezies und der daraus folgenden Gelbfärbung der Lösung. Dass der Eisenkomplex **37** in der Reaktion keine Umsetzung zeigte und in seiner Eduktform erhalten blieb, sind Neben- und Zersetzungsreaktionen der Rutheniumverbindung geschuldet. Hier sind weitere Versuche notwendig, um den dikationischen Komplex zum bimetallicen Carbenkomplex zu überführen. Dazu bietet sich an eine Deprotonierung mittels einer Base wie Kalium-*tert*-butanolat oder Kaliumcarbonat zu testen. Mit erfolgreicher Synthese des Carbens ist dessen σ -Donorstärke von großem Interesse. Ein Maß dafür bildet die Knüpfung an Selen und die Messung eines ⁷⁷Se-NMR-Spektrums.^[157] Die dortige chemische Verschiebung zeigt, wie bereitwillig das *N*-heterocyclische Carben sein Elektronenpaar dem Zweitmetall zur Verfügung stellt. Dieses Klassifizierungsverfahren wurde 2015 von *Ganter* publiziert und wird seitdem zur Einordnung von Carbenen herangezogen. Ein weiteres Maß ist die Säureskala nach *Cheng*, welche jedoch hauptsächlich für ionische Flüssigkeiten verwendet wird.^[158]

4.4.2 Umsetzung von [CpFe(phenylbenzimidazol)](PF₆) (**33**) mit Methyljodid

Analog zum Phenylimidazolkomplex (Kap. 4.4.1) kann auch der Phenylbenzimidazolkomplex **33** methyliert werden (Abb. 68). Hierzu wurde **33** in Acetonitril gelöst und langsam mit einem Überschuss Methyljodid versetzt. Dieses Gemisch wurde für 18 h gerührt, getrocknet und mit Dichlormethan gewaschen. Nach dieser Aufarbeitung erhielt man den dikationischen Komplex [CpFe(phenyl-3-methylbenzimidazolium)](PF₆)(I) **38** als orangefarbenes Pulver. Die Ausbeute fiel im Gegensatz zum Phenylimidazoliumkomplex **37** deutlich geringer aus. Dies begründet sich zum Einen im dreifachen Überschuss des Methyljodids, welcher bevorzugt nur das anderthalbfache des Eduktkomplexes betragen sollte. Zum Anderen wurde die Reaktionsdauer sehr hoch angesetzt, was durch die vermeintliche Lichtempfindlichkeit des Eisenkomplexes (s. Kap. 3.3) zur Dekomplexierung führte. Nebenreaktionen wie diese können durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen bei Stöchiometrie und Reaktionszeit sicherlich stark reduziert werden.

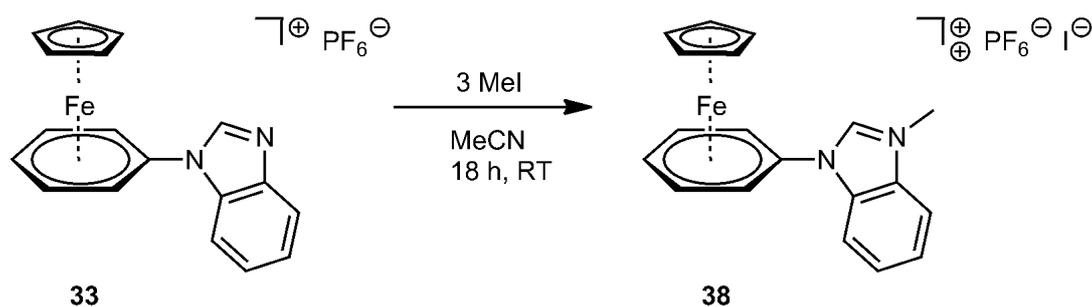


Abbildung 68: Umsetzung von $[CpFe(phenylbenzimidazol)](PF_6)$ (**33**) mit Methyljodid.

Die Charakterisierung erfolgte über NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse. Im 1H -NMR-Spektrum lassen sich alle Signale den entsprechenden Protonen im Komplex zuordnen (Tab. 35). Am weitesten zu tiefem Feld verschoben ist das Singulett bei 10.08 ppm, welches dem Proton der *NCN*-Einheit entspricht. Anhand dieser chemischen Verschiebung lässt sich ein starker Säurecharakter ableiten. Die weiteren vier Ringprotonen des Benzimidazols sind als breite Singuletts bei 8.01 und 7.84 ppm zu erkennen. Sie sind, im Vergleich zu den Eduktsignalen, nur um etwa 2 ppm zu tiefem Feld verschoben. Dies zeigt, dass die positive Ladung sehr stark am Stickstoffatom lokalisiert ist und nicht über den Sechsring des Benzimidazols delokalisiert ist. Gleiches bestätigen die Beobachtungen bekannter Methylierungen von Benzimidazolen und Benzotriazolen.^[159] In der Positionsreihenfolge *ortho*, *meta* und *para* sind die Protonen des koordinierenden Phenylrings den Signalen bei 7.02, 6.69 und 6.57 ppm zuzuordnen. Ihre Aufspaltung ist bei Komplex **37** deutlich besser zu erkennen, jedoch ist die chemische Verschiebung der Signale nahezu gleich, weshalb die Zuordnung übertragen werden kann. Die Protonen des Cp-Rings treten als Singulett bei 5.35 ppm in Resonanz. Dem Singulett bei 4.21 ppm entsprechen die drei Methylprotonen der eingeführten Gruppe. Damit bestätigt das NMR-Spektrum die erfolgreiche Methylierung des monokationischen Komplexes **33**. Durch die Einführung der Methylgruppe hat sich der dikationische Eisenarenkomplex **38** gebildet.

Tabelle 35: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-methylbenzimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})$ (**38**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
10.08	s	1	<i>NCN</i> -Proton
8.01	brs	2	Benzylringproton
7.84	brs	2	Benzylringproton
7.02	brs	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.69	brs	2	<i>meta</i> -Phenyl H
6.57	brs	1	<i>para</i> -Phenyl H
5.35	s	5	Cp-Ring
4.29	s	3	Methyl H

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse des Komplexes **38** (Tab. 36) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

Tabelle 36: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-methylbenzimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})$ (**38**), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{FeIN}_2\text{P}$, $M = 602.1$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	37.90	3.01	4.65
gefunden	36.77	2.79	4.02

Das Phenyl-3-methylbenzimidazoliumiodid, welches im Komplex **38** als Ligand am Eisen koordiniert, ist in der Literatur als *NHC*-Ligand verschiedener Nickelkomplexe bekannt.^[160] Diese als Nickel(II)komplexe synthetisierten Verbindungen werden zu aktiven Nickel(0)komplexen reduziert. Ihr Einsatz in der homogenen Katalyse zeigt hohe Aktivität in der Hydrosilylierung von Alkinen. Hier bietet es sich an einen analogen Nickelkomplex mit koordiniertem CpFe-Fragment zu synthetisieren und diesen hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität zu vergleichen.

4.4.3 Umsetzung von [CpFe(phenylbenzimidazol)](PF₆) (**33**) mit Benzylbromid

Zusätzlich zur Methylierung wurde auch die Möglichkeit einer Benzylierung untersucht. Dazu wurde Benzylbromid in großem Überschuss zu einer Acetonitrillösung von **33** gegeben (Abb. 69). Das Gemisch wurde für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend getrocknet und mit Dichlormethan gewaschen. Nach der Aufarbeitung wurde ein orangerotes Pulver erhalten, welches als [CpFe(phenyl-3-benzylbenzimidazolium)](PF₆)(Br) (**39**) charakterisiert werden konnte. Auch in dieser Umsetzung zeigt sich, wie schon in Kap. 4.4.2, dass ein zu großer Überschuss an Alkylierungsreagenz und eine lange Reaktionsdauer die Ausbeute des dikationischen Komplexes signifikant reduzieren.

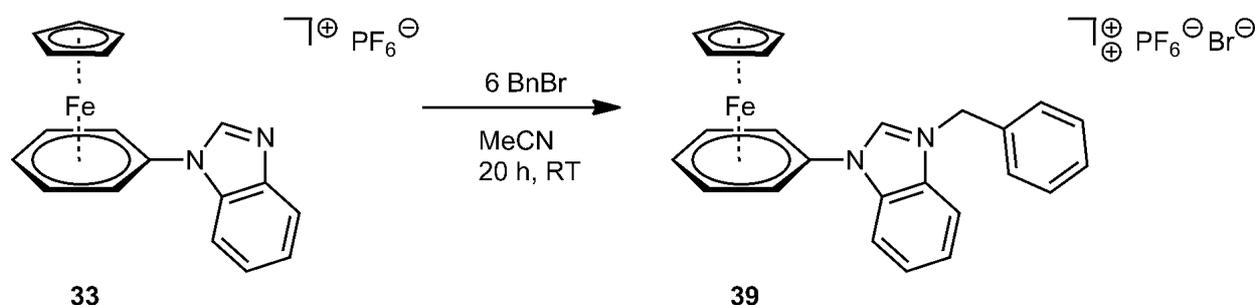


Abbildung 69: Umsetzung von [CpFe(phenylbenzimidazol)](PF₆) (**33**) mit Benzylbromid.

Der erhaltene Komplex konnte durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse als das Produkt **39** charakterisiert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 37) lassen sich alle Signale den zugehörigen Protonen im Komplex zuordnen. Sehr gut lässt sich die erfolgreiche Benzylierung am Proton der NCN-Einheit erkennen. Dieses ist am stärksten zu tiefem Feld verschoben und tritt als Singulett bei 11.46 ppm in Resonanz. Damit beträgt die Verschiebung gegenüber dem selben Signal im Edukt fast 3 ppm, weil es durch die benachbarte positive Ladung entschirmt wird. Die aromatischen Protonen der nicht koordinierten Ringe besitzen alle eine ähnliche chemische Verschiebung, weshalb ihre Signale im ¹H-NMR-Spektrum ein großes Multipllett von 7.98 bis 7.28 ppm bilden. Jene Phenylprotonen des koordinierenden Sechsrings sind in der Reihenfolge *ortho*-, *meta*- und *para*-Position bei 7.11, 6.71 und 6.34 ppm zu erkennen. Durch den schwächer werdenden Einfluss der positiven Ladung am Stickstoffatom nimmt auch ihre Tieffeldverschiebung in dieser Ordnung ab. Ganz im Gegensatz zu den Methylenprotonen, welche in direkter Nachbarschaft zu dieser

ebenfalls entschirmt werden und als Singulett bei 4.59 ppm in Resonanz treten. Die fünf Protonen des Cp-Rings können dem Singulett bei 5.43 ppm zugeordnet werden.

Tabelle 37: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-benzylbenzimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{Br})$ (**39**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
11.46	s	1	<i>NCN</i> -Proton
7.98 – 7.28	m	9	aromatische Protonen
7.11	brs	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.71	brs	2	<i>meta</i> -Phenyl H
6.34	brs	2	<i>para</i> -Phenyl H
5.43	s	5	Cp-Ring
4.59	s	2	CH_2 -Protonen

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{31}P - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb die einzelnen Werte nur im Experimententeil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Von Komplex **39** konnte eine Elementaranalyse angefertigt werden (Tab. 38). Die ermittelten Werte passen zwar zu den berechneten, jedoch ergibt sich eine leichte Differenz im Gehalt von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Diese ist den Resten kleinster paramagnetischer Verunreinigungen geschuldet, welche auch zu einer Signalverbreiterung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beitragen.

Tabelle 38: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-benzylbenzimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{Br})$ (**39**), $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BrF}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 631.2$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	47.57	3.51	4.44
gefunden	47.06	3.31	4.02

Die erfolgreiche Synthese des dikationischen Komplexes **39** zeigt, dass neben der Methylierung auch die Benzylierung der *N*-substituierten Eisenarenkomplexe gelingt. Die starke Tieffeldverschiebung des Protons an der *NCN*-Einheit verweist auf einen starken Säurecharakter. Damit ist der Komplex **39** eine geeignete Ausgangsverbindung für *NHC*-Komplexe.

4.4.4 Umsetzung von [CpFe(phenyl-1,2-bisimidazol)](PF₆) (**34**) mit Methyliodid

Es konnte nun gezeigt werden, dass die Methylierung von Eisenarenkomplexen erfolgreich ist und diese dikationischen Verbindungen zu *NHC*-Komplexen umgesetzt werden können. Für zweifach substituierte Imidazolkomplexe konnte dies bisher nicht gezeigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb auch der *ortho*-substituierte Bisimidazolkomplex **34** mit Methyliodid umgesetzt (Abb. 70). Die Umsetzung erfolgte in Acetonitril bei Raumtemperatur über Nacht, wobei aus der Reaktionslösung gelber Feststoff ausfiel. Dieser Niederschlag wurde isoliert und getrocknet. Nach der Aufarbeitung konnte das Produkt als safrangelber Feststoff erhalten werden. Die Charakterisierung bestätigt, dass sich durch die zweifache Methylierung von **34** der trikationische Komplex [CpFe(1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolium)](PF₆)(I)₂ (**40**) gebildet hat. Es ist der erste bekannte Vertreter eines trikationischen Eisenarenkomplexes.

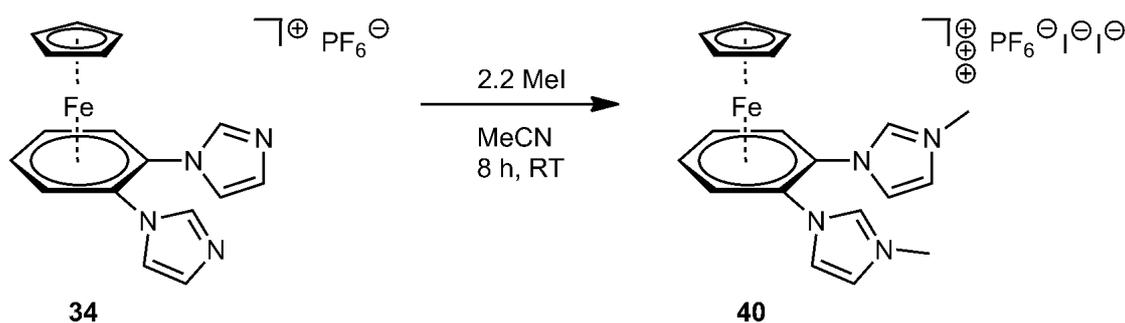


Abbildung 70: Zweifache Methylierung des Bisimidazolkomplexes **34** zum trikationischen Komplex **40**.

Der Komplex **40** wurde über NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Extraktionen mit Acetonitril zeigten Eduktreste in den NMR-Spektren. Durch eine Versuchsreihe konnte ermittelt werden, dass die Löslichkeit in Wasser gegenüber dem Eduktkomplex deutlich zugenommen hatte. Wie erwartet löst sich der trikationische Komplex im Gegensatz zum monokationischen Komplex deutlich besser in polaren Lösungsmitteln. Aus diesem Grund erfolgte die Aufnahme der NMR-Spektren in deuteriertem Wasser (Tab. 39). Dies führte jedoch zu einem ungewollten Nebeneffekt. Das Signal der beiden Protonen an der jeweiligen *NCN*-Einheit, welches in Acetonitril bei 10.1 ppm in Resonanz tritt, kann in Wasser aufgrund des Proton-Deuteriumaustausches nur schlecht detektiert werden. Es kann dem Singulett bei 9.70 ppm zugeordnet werden, welches eine nur geringe Intensität besitzt. Die

beiden weiteren Imidazolringprotonen sind als Singulett bei 7.82 und 7.78 ppm zu erkennen. Sie sind durch die eingeführte positive Ladung ebenfalls entschirmt und zu tiefem Feld verschoben. Von den vier Ringprotonen des koordinierenden Phenylrings sind jeweils zwei chemisch äquivalent. Ihnen entsprechen die beiden Multipletts bei 7.29 und 7.02 ppm. Das Signal der Protonen des Cp-Rings liegt bei 5.68 ppm. Durch die direkte Nachbarschaft zur positiven Ladung ist auch das Signal der sechs Methylprotonen tieffeldverschoben und dem Singulett bei 4.08 ppm zuzuordnen.

Tabelle 39: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(1,1'-(1,2\text{-phenylen-bis-3-methylimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})_2$ (**40**) (400.1 MHz, D_2O , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
9.70	s	0.1	NCN-Proton
7.82	brs	2	phenylferne Imidazol H
7.78	brs	2	phenylnahe Imidazol H
7.29	m	2	<i>ortho</i> -Phenyl H
7.02	m	2	<i>meta</i> -Phenyl H
5.68	s	5	Cp-Ring
4.08	s	6	Methylprotonen

Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bestätigt die erfolgreiche Methylierung des *ortho*-substituierten Komplexes (Tab. 40). Im Spektrum ergibt sich mit einer Verschiebung von 138.9 ppm die größte Tieffeldverschiebung für das Kohlenstoffatom der NCN-Einheit. Es ergeben sich zwei weitere Signale für den Heteroaromaten bei 126.5 und 123.4 ppm. Sie können in dieser Reihenfolge dem phenylfernen und phenylnahen Ringkohlenstoff zugeordnet werden. Den beiden *ipso*-Kohlenstoffatomen entspricht das Signal bei 99.9 ppm. Die protonierten Kohlenstoffatome des koordinierenden Phenylrings können den beiden Signalen bei 89.5 ppm (*meta*) und 86.1 ppm (*ortho*) zugeordnet werden. Bei 81.7 ppm liegt das Signal der Ringkohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden. Die Resonanz der Methylkohlenstoffatome erscheint bei 37.3 ppm.

Tabelle 40: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(1,1'-(1,2\text{-phenylen-bis-3-methylimidazolium}))](\text{PF}_6)(\text{I})_2$ (**40**) (100.6 MHz, D_2O , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Zuordnung
183.9	NCN-Kohlenstoff
126.5	phenylfernes C, Imidazol
123.4	phenylfernes C, Imidazol
99.9	<i>ipso</i> -Phenyl C
89.5	<i>meta</i> -Phenyl C
86.1	<i>ortho</i> -Phenyl C
81.7	Cp-Ring
37.3	Methyl-C

Der Feststoff wurde mittels Elementaranalyse untersucht, welche zeigt, dass die Methylierung des kationischen Komplexes zum trikationischen Komplex **40** erfolgreich war (Tab. 41). Es lässt sich eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten erkennen.

Tabelle 41: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(1,1'-(1,2\text{-phenylen-bis-3-methylimidazolium}))](\text{PF}_6)(\text{I})_2$ (**40**), $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeI}_2\text{N}_4\text{P}$, $M = 760.0$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	30.03	2.97	7.37
gefunden	29.96	2.83	7.21

Im ESI-Massenspektrum der Kationen ist die exakte Masse von **40** (ohne PF_6 -Gegenion) mit 614.9 g/mol bei 614.8 m/z zu erkennen (Abb. 71). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_2\text{N}_4$ überein. Auch die Variante mit einem PF_6 -Gegenion und einem Iodid mit der Molmasse von 633.0 g/mol ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeIN}_4\text{P}$) ist als Signal bei 632.9 m/z zu erkennen (Tab. 42). Im ESI-Massenspektrum der Anionen findet sich die exakte Masse von **40** (ohne PF_6 -Gegenion, mit vier Iodiden) bei 868.6 m/z. Sie entspricht der Summenformel $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_4\text{N}_4$ mit 868.7 g/mol. Der trikationische Komplex konnte so auf zwei Wegen mit verschiedenen Gegenionen nachgewiesen werden.

Tabelle 42: ESI-MS-Daten von $[\text{CpFe}(1,1'-(1,2\text{-phenylen-bis-3-methylimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})_2$ (**40**), $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeI}_2\text{N}_4\text{P}$, $M = 760.0$ g/mol.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
614.8	614.9	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_2\text{N}_4 = \text{M}^{+++} 2\text{I}^-$
632.9	633.0	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{FeIN}_4\text{P} = \text{M}^{+++} \text{PF}_6^-\text{I}^-$
868.6	868.7	$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{FeI}_4\text{N}_4 = \text{M}^{+++} 4\text{I}^-$

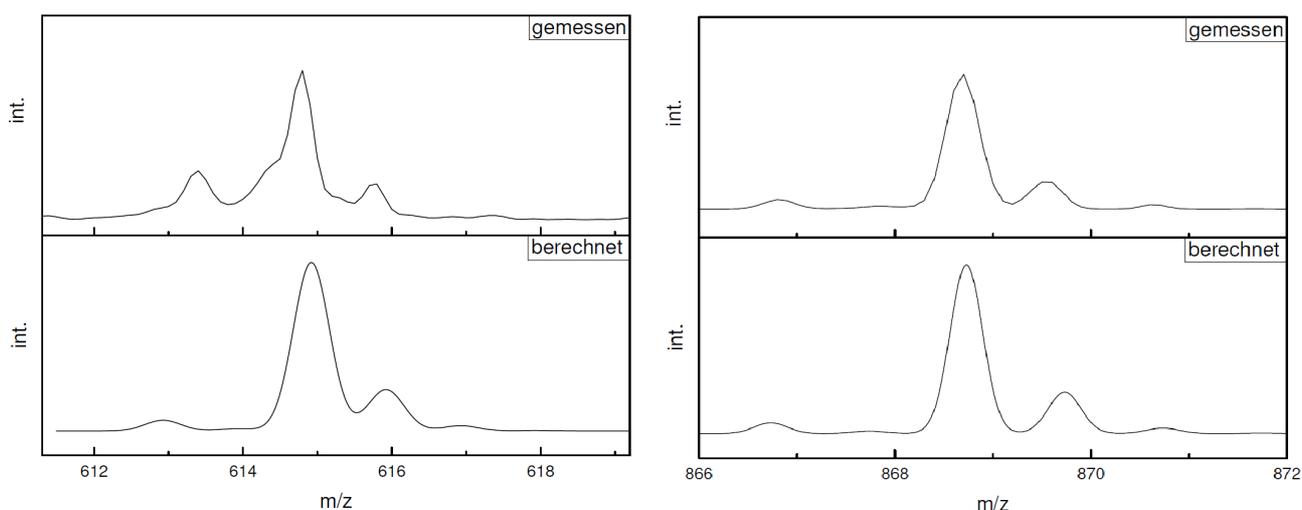


Abbildung 71: Vergleich der Isotopenmuster von **40** im kationischen Bereich im ESI-MS-Spektrum (links) und im anionischen Bereich (rechts).

In der Literatur erfährt das dikationische Phenylbisimidazoliumdiiodid als *para*-substituierte Verbindung eine Erwähnung in der Anwendung als Antimalariamittel.^[161] Die in dieser Arbeit verwendete *ortho*-substituierte Verbindung ist als Ligand am zentralen Eisenatom koordiniert. Er besitzt dabei weiterhin elektronenarme Ringe, welche ein wichtiges Kriterium für die Aktivität als Gegenmittel darstellt. Es sind somit weitere Anwendungen neben dem eigentlichen Ziel der Nutzung als Katalysatorvorstufe denkbar. Hier sollte im Zuge der Folgechemie mit Silberoxid oder einer schwachen organischen Base der Komplex deprotoniert werden. Ein resultierender *NHC*-Komplex wäre geeignet, ein weiteres Metall zu koordinieren, entweder an jedem heteroaromatischen Ring ein einzelnes Zweitmetall oder verbrückend, mit beiden Ringen koordinierend. Erste orientierende Versuche in diese Richtung scheiterten an der Reinheit der eingesetzten Silberverbindung. Hier bieten sich weitere Möglichkeiten ein weites Forschungsfeld der bi- und trimetallischen Komplexe zu erschließen.

5 Zweitkoordination eines Metalls über phosphorhaltige Gruppen

5.1 Funktionalisierung mit Phosphin

5.1.1 Synthese von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)

1995 beschrieb *Roberts* die Synthese von kationischen CpFe(aren)-Komplexen durch Umsetzung von Ferrocen, Aluminiumchlorid und Aluminium mit verschiedenen Arenen in der Mikrowelle.^[162] Durch die Anwendung dieser Methode mit Triphenylphosphin war er in der Lage, Mischungen der monokationischen Verbindung [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (**41**) und die dikationische Variante [(CpFe)₂(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)₂ (**42**) in mittleren bis guten Ausbeuten zu erhalten (Abb. 72). Allerdings hat der Autor die Trennung dieser Gemische nicht beschrieben und es gibt keinen Hinweis in der Literatur, dass diese Verbindungen jemals für die Koordination an Übergangsmetalle verwendet wurden.

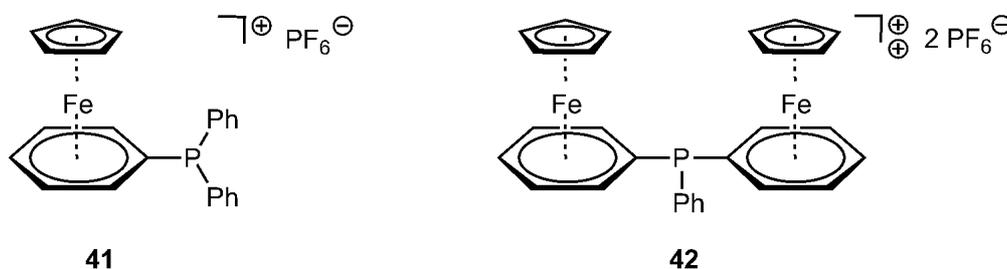


Abbildung 72: CpFe-Komplexe von Roberts mit dem Liganden Triphenylphosphan.

Im Jahr 2008 berichtete *Danjo* über die Synthese einer Reihe von Tricarbonylchrom-Verbindungen, die η^6 -koordinierende Arylphosphinliganden enthalten.^[163] Ihm gelang die Einführung der Phosphingruppe mit BH₃-geschützten Lithiumphosphiden. Dazu wählte er fluoridierte Ausgangsverbindungen, wie [Cr(CO)₃(Fluorbenzol)], da Fluorsubstituenten bekannt dafür sind, perfekte Abgangsgruppen in der nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktion zu sein. *Aubert*, *Fensterbank* und *Amouri* synthetisierten Cp*Ru(phenyldiphenylphosphan)(OTf) durch nucleophile aromatische Substitution des Chlorsubstituenten in Cp*Ru(chlorbenzol)(OTf) gegen einen

Diphenylphosphinosubstituenten.^[164,165,166] Der entsprechende Komplex, mit koordinierendem AuCl am Phosphor, katalysiert die Cyclisierung von β -Hydroxyallanin mit viel höherer Aktivität als sein Pendant $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$. Dies spricht eindeutig für ein kooperatives Zusammenspiel der Goldseite und dem kationischen CpRu(aren)-Fragment. Eine nähere Betrachtung dieses Zusammenhangs erfolgt in Kapitel 6 dieser Arbeit. Es sollte an dieser Stelle noch erwähnt sein, dass *Salzer* kationische Phosphinliganden auf der Basis der Cobaltocenstruktur synthetisierte, mit der Verwendung von Lithiumdiphenylphosphid als Transferreagenz.^[167]

Bei orientierenden Versuchen im Arbeitskreis *Thiel* gelang *Munstein* einmalig die Synthese des $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**) in Spuren. Eine Reproduktion konnte nicht realisiert werden. Im Zuge meiner Forschungen konnte der Syntheseweg aufgegriffen werden und eine verlässliche Syntheseroute erarbeitet werden. Dazu wurde Diphenylphosphan (**43**) bei niedrigen Temperaturen mit Butyllithium umgesetzt um Lithiumdiphenylphosphid (**44**) in Form von gelbem Pulver zu generieren (Abb. 73). Bei der Aufarbeitung ist es wichtig das Produkt sorgfältig mit Pentan zu waschen um keine Reste des Butyllithium in die weiteren Reaktionen einzutragen.

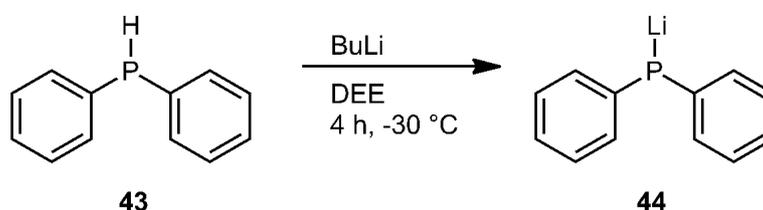


Abbildung 73: Synthese des Lithiumdiphenylphosphids **44**.

In Verbindung mit einem chlorierten Liganden gelingt durch nucleophile aromatische Substitution die Einführung des Phosphors in den Komplex. Dazu wurde $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (**11**) in THF bei Raumtemperatur mit dem Transferreagenz **44** umgesetzt (Abb. 74). Nach der Extraktion mit Dichlormethan und dem Waschen mit Diethylether kann der gewünschte Phosphorkomplex **41** in guten Ausbeuten erhalten werden.

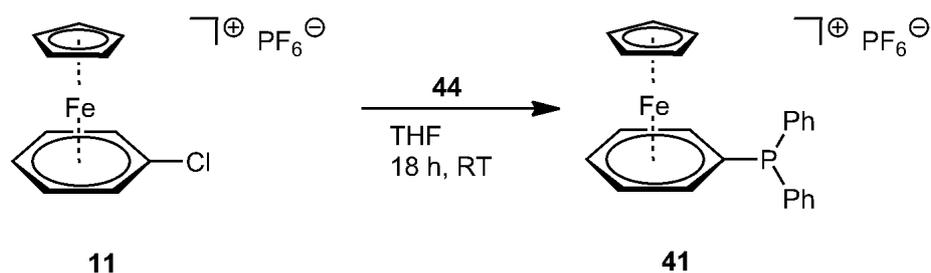


Abbildung 74: Synthese des Phosphorkomplexes **41** durch Umsetzung mit Lithiumdiphenylphosphid **44**.

Analog gelang die Synthese von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (**41**) durch Umsetzung des halogenierten Komplexes [CpFe(chlorbenzol)](PF₆) (**11**) mit Kaliumdiphenylphosphid (Abb. 75). Auch hier erfolgte die Umsetzung in THF bei Raumtemperatur. Nachteil dieser Synthese ist die geringere Ausbeute als bei der Reaktion mit Lithiumdiphenylphosphid. Sie liegt nur bei knapp über 50 %. Von Vorteil ist wiederum, dass die verwendete Kaliumverbindung als THF-Lösung kommerziell erhältlich ist und nicht selbst hergestellt werden muss. Beide Umsetzungen lieferten das Produkt als rotbraunen Feststoff. Weiterhin konnten aus den jeweiligen Ansätzen durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **41** orangefarbene Kristalle erhalten werden.

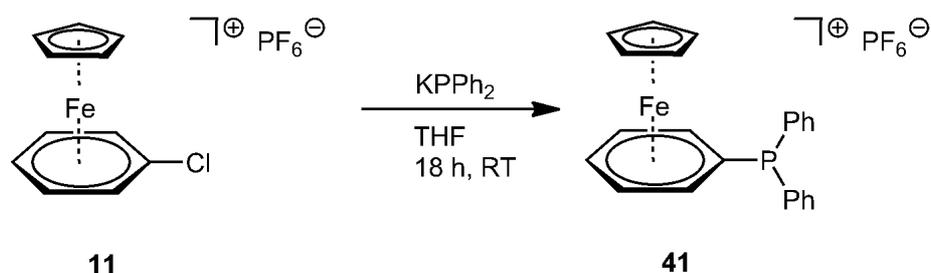


Abbildung 75: Synthese des Phosphorkomplexes **41** durch Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid.

Der erhaltene Komplex wurde durch NMR-Spektroskopie, sowie ESI-Massenspektrometrie als das Produkt **41** charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt die erfolgreiche Synthese der gewünschten Verbindung (Tab. 43). Dem Singulett bei 5.23 ppm können die Protonen des Cyclopentadienylrings zugeordnet werden. Es ist leicht zu höherem Feld verschoben im Vergleich zur Ausgangsverbindung **11**. Die Resonanzen der Protonen in der *meta*- und *para*-Position des

η^6 -koordinierenden Arenrings treten als zwei Triplets bei 6.21 und 6.57 ppm in Resonanz. Dem Dublett bei 6.60 ppm können die Protonen in der *ortho*-Position zugeordnet werden. Sie besitzen eine relativ kleine Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom. Die Resonanzen der anderen aromatischen Protonen der Diphenylphosphinyl-Einheit bilden im Bereich um 7.52 ppm ein Multiplett.

Tabelle 43: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**) (400.1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
7.53 – 7.51	m	10	-	Diphenyl-H
6.60	d	2	4.3	<i>ortho</i> -Phenyl H
6.57	t	1	6.0	<i>para</i> -Phenyl H
6.21	t	2	5.4	<i>meta</i> -Phenyl H
5.23	2	5	-	CpRing-H

Neben der typischen Septett-Resonanz des Hexafluorophosphatanions gibt es ein Singulett bei -5.9 ppm im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **41**, welches dem zentralen Phosphoratom des Kations zugeordnet werden kann (Tab. 44). Diese chemische Verschiebung ist typisch für die Triarylphosphine. Es ist im Vergleich zu Triphenylphosphin nur wenig abgeschirmt.^[168] und in guter Übereinstimmung mit den veröffentlichten Daten von *Roberts* für die Mischung aus **41** und der dikationischen Spezies **42** (s. Abb. 72). Es findet sich kein Hinweis auf die Anwesenheit eines Phosphinoxids im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum.

Tabelle 44: $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**) (242.9 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
-5.9	s	-	PPh_3
-144.5	sept	706.2	PF_6

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimententeil (Kap. 8.3) aufgeführt werden.

Die Elementaranalyse des Komplexes **41** (Tab. 45) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Tabelle 45: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**), $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeP}$, $M = 528.2 \text{ g/mol}$.

	C	H	N
berechnet	52.30	3.82	0.00
gefunden	51.98	3.77	0.00

Durch Gasdiffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **41** in Dichlormethan konnten orangefarbene, prismatische Kristalle erhalten werden. Diese eigneten sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Die Verbindung **41** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit vier Kationen und vier PF_6^- -Anionen in der Elementarzelle. Abbildung 76 zeigt die Struktur von **41** im Festkörper, wie sie von *Munstein* erhalten werden konnte und von mir reproduziert wurde. Die Strukturdiskussion von Verbindung **41** wurde in die vorliegende Dissertation aufgenommen, um einen detaillierteren Parametervergleich mit Verbindung **46** zu ermöglichen.

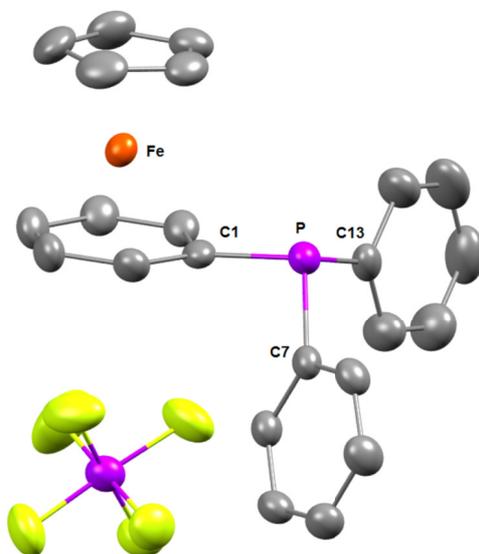


Abbildung 76: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**).

Der Komplex besitzt die typische Sandwichstruktur, in der beide Ebenen des fünf- und sechsgliedrigen Rings nahezu parallel zueinander ausgerichtet sind. Sie neigen sich nur um 0.61° gegeneinander. Die Entfernungen zwischen dem zentralen Eisenatom und den Kohlenstoffatomen der koordinierenden aromatischen Ringe sind typisch für kationische $\text{CpFe}(\text{aren})$ komplexe (Tab.

46). Von allen Abständen zwischen dem Eisenatom und den Kohlenstoffatomen des sechsgliedrigen Rings ist jener zum *ipso*-Kohlenstoffatom der längste. Dies weist auf eine leichte sterische oder elektronische Störung hin, verursacht durch das benachbarte Phosphoratom. Dies wird durch eine Neigung der C1-P-Bindung, um ca. 10° in Bezug auf die Sechsringebene zum Eisen hin, bestätigt. Die Längen der P-C-Bindungen sind vergleichbar mit denen für Diphenylphosphino-Ferrocen (1.843 Å, 1.840 Å, 1.810 Å).^[169] Gleiches gilt für die C-P-C-Winkel, welche jeweils kleiner sind als der ideale Tetraederwinkel (Mittelwerte: **41**, 101.74°; Diphenylphosphino-Ferrocen, 101.1°). Daher ist die Summe der C-P-C-Winkel in **41** mit 305.23° ebenfalls kleiner als die Summe der C-P-C-Winkel in Triphenylphosphin mit 308.57°. Dies bedingt sich durch die Koordination des elektronenziehenden CpFe-Fragments.^[170]

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (**41**).

Abstand		Winkel	
Fe-Cp _{cent}	1.669 Å	Cp _{plane} -Phenyl _{plane}	0.61°
Fe-Ph _{cent}	1.535 Å	Cp _{cent} -Fe-Ph _{cent}	179.13°
C1-Fe	2.104 Å	C1-P-C7	100.75°
C1-P	1.847 Å	C1-P-C13	100.75°
C7-P	1.826 Å	C7-P-C13	103.73°
C13-P	1.840 Å		

Es konnte gezeigt werden, dass mit einer erfolgreichen Lithiierung von Diphenylphosphan nachfolgend auch die Synthese des [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (**41**) gelingt. Dabei ist es notwendig zum Einen auf Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zu verzichten, da dieses mit dem eingesetzten Butyllithium reagiert. Zum Anderen muss bei der Aufarbeitung des reaktiven Zwischenproduktes auf hohe Reinheit geachtet werden. Mit sauberen Eisenarenkomplexen gelingt auch die Folgechemie, wie die Umsetzung mit Zweitmetallen (Kap. 5.2.1).

5.1.2 Synthese von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$

Die Umsetzung des Dichlorbenzolkomplexes **13** mit zwei Äquivalenten Lithiumdiphenylphosphid in THF führt zur Bildung von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$ (**45**) als rotbraunen mikrokristallinen Feststoff in 42 %iger Ausbeute (Abb. 77).

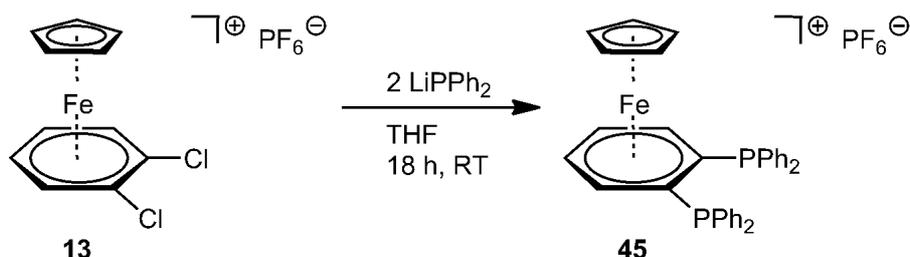


Abbildung 77: Synthese des $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$ (**45**).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einer Lösung von **45** in Acetonitril- d_3 zeigt die Anwesenheit einer reinen Verbindung (Tab. 47). Dem Singulett bei 5.16 ppm können die Resonanzen der Cp-Ringprotonen zugeordnet werden. Es befindet sich bei fast der gleichen chemischen Verschiebung wie jene Ringprotonen von **41**. Zwei Multipletts bei 6.30 und 6.75 ppm entsprechen den vier Protonen des η^6 -koordinierenden, sechsgliedrigen Rings. Ein Satz von Multipletts um 7.38 ppm kann den Protonen der nicht koordinierenden Phenylgruppen zugeordnet werden.

Tabelle 47: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$ (**45**) (400.1 MHz, $\text{MeCN-}d_3$, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7.45 – 7.30	m	20	nicht koordinierende Phenyl-H
6.75	m	2	koordinierende <i>meta</i> -Phenyl H
6.30	m	2	koordinierende <i>ortho</i> -Phenyl H
5.16	s	5	CpRing-H

Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **45** gibt es eine Resonanz bei 144.6 ppm, welche dem Hexafluorophosphat entspricht und nur ein weiteres Signal bei 9.41 ppm (Tab. 48). Das Vorhandensein von nur einem Signal für die beiden Phosphoratome in **45** spricht entweder für eine schnelle Rotation um die P-C-Bindungen, welche die Phosphoratome und den

koordinierenden Sechsring verbinden oder für das Vorliegen eines symmetrischen und gefrorenen Rotamers. Die Resonanz bei -9.41 ppm ist stark zu tiefem Feld verschoben, vergleicht man sie mit den Daten des freien 1,2- Bis(diphenylphosphino)benzols ($\delta = -14.3$ ppm).^[171] Das spricht für eine ausgeprägte Abschirmung der Phosphorzentren in der Verbindung **45**.

Tabelle 48: ³¹P-NMR-Daten von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (**45**) (162.0 MHz, MeCN-d₆, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
-9.41	s	-	PPh ₃
-144.6	sept	706.2	PF ₆

Die NMR-Spektren zeigen bereits eine hohe Reinheit des Produktes, da etwaige Fremdsignale fehlen. Die Elementaranalyse (Tab. 49) stimmt ebenfalls sehr gut mit den Theoriewerten überein.

Tabelle 49: Elementaranalyse von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (**45**), C₃₅H₂₉F₆FeP₃, M = 712.4 g/mol.

	C	H	N
berechnet	59.01	4.10	0.00
gefunden	59.31	4.21	0.00

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **45** (ohne Gegenion) mit 567.1 g/mol bei 567.3 m/z zu erkennen (Abb. 78). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für C₃₅H₂₉FeP₂ überein. Auch das Fragmentierungsmuster passt zum gewünschten Produkt. So entspricht das Signal bei 382.3 m/z dem Verlust eines PPh₂-Fragmentes (Tab. 50).

Tabelle 50: ESI-MS-Daten von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (**45**), C₃₅H₂₉F₆FeP₃, M = 712.4 g/mol.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
567.3	567.1	C ₃₅ H ₂₉ FeP ₂ = M ⁺
382.3	382.1	M ⁺ - PPh ₂

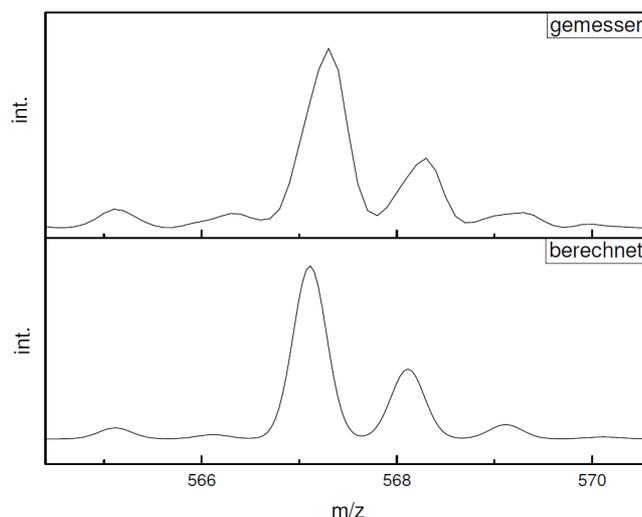


Abbildung 78: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von **45** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $C_{35}H_{29}FeP_2$ (unten).

Da der freie Ligand 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol bereits bekannt ist für seine Bildung stabiler Chelat- und Binuklearkomplexe mit einer ganzen Reihe von Übergangsmetallfragmenten^[172], eröffnet die erfolgreiche Synthese von **45** den Zugang zu einem breiten Spektrum an neuartigen heterobi- und -trimetallischen Komplexen.

5.2 Koordination eines zweiten Metalls

5.2.1 Synthese von $[CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF_6)(AuCl)$

Zur Synthese des heterobimetallischen Eisen(II)-Gold(I)-Komplexes **46**, wurde der kationische Phosphinligand **41** mit einem Äquivalent Tetrahydrothiophengold(I)chlorid in Dichlormethan umgesetzt (Abb. 79). Die Reaktion, die unter Ausschluss von Licht durchgeführt wurde, erfolgte innerhalb von 30 Minuten. Nach der Aufarbeitung wurde $[CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF_6)(AuCl)$ (**46**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % erhalten.

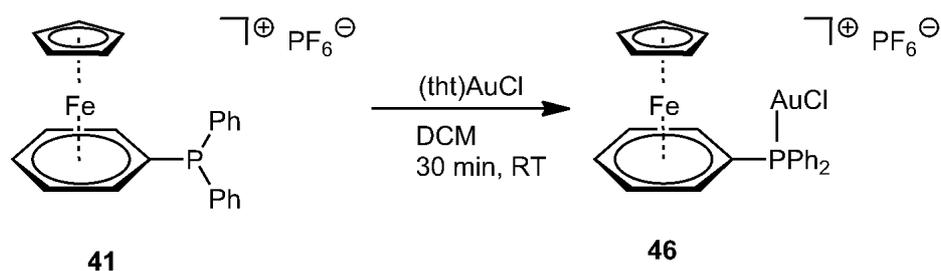


Abbildung 79: Synthese des kationischen, heterobimetallischen Komplexes **46**.

Die Charakterisierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und die Elementaranalyse. Im ^1H -NMR-Spektrum gibt es ein Singulett bei 4.95 ppm, welches der Resonanz der Cp-Ringprotonen entspricht (Tab. 51). Diese Resonanz ist geringfügig zu höherem Feld verschoben im Vergleich zum Eduktkomplex **41**. Dies ist das Ergebnis einer erhöhten Abschirmung dieser Protonen durch das Vorhandensein der AuCl-Einheit. Die Resonanzen der Protonen des koordinierenden Sechsrings befinden sich in der Region zwischen 6.25 und 6.40 ppm. Jene der beiden nicht koordinierenden Phenylringe sind bei 7.25 bis 7.80 ppm als Multiplett zu erkennen.

Tabelle 51: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**) (400.1 MHz, MeCN-d_3 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Zuordnung
7.80 – 7.25	m	10	nicht koordinierende Phenyl-H
6.40 – 6.25	m	5	koordinierende Phenyl-H
4.95	s	5	CpRing-H

Die Koordination des Phosphoratoms am Gold ist am deutlichsten im ^{31}P -NMR-Spektrum erkennbar. Die entsprechende Resonanz erscheint als Singulett bei 32.2 ppm und damit, aufgrund der Koordination des Gold(I)-Zentrums, erwartungsgemäß stark zu tiefem Feld verschoben im Vergleich zum Edukt **41**. Die Resonanz des analogen Rutheniumkomplexes $[(\text{CpRu}(\text{phenyldiphenylphosphan}))(\text{PF}_6)(\text{AuCl})]$ wurde, wie in der Literatur dokumentiert, bei 35.6 ppm beobachtet.^[164]

Tabelle 52: ^{31}P -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**) (242.9 MHz, $\text{MeCN-}d_6$, 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
32.2	s	-	PPh_3
-144.6	sept	706.2	PF_6

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^{13}C - und ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Die jeweiligen Spektren zeigen die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse (Tab. 53) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen sehr gute Reinheit.

Tabelle 53: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**), $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{AuClFeP}_2$, $M = 760.6$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	36.32	2.65	0.00
gefunden	36.22	2.44	0.00

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **46** (ohne Gegenion) mit 615.0 g/mol bei 614.9 m/z zu erkennen (Abb. 80). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{AuClFeP}$ überein. Auch das Fragmentierungsmuster passt zum gewünschten Produkt. So entspricht das Signal bei 383.0 m/z dem Verlust eines koordinierenden AuCl-Fragments (Tab. 54).

Tabelle 54: ESI-MS-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**), $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{AuClFeP}_2$, $M = 760.6$ g/mol.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
614.9	615.0	$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{AuClFeP} = \text{M}^+$
383.0	383.1	$\text{M}^+ - \text{AuCl}$

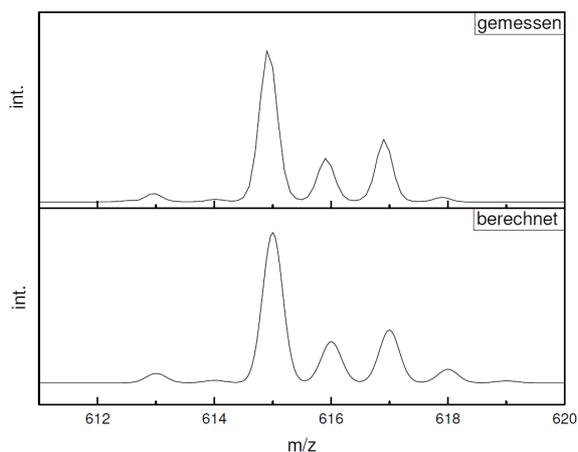


Abbildung 80: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von **46** im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $C_{23}H_{20}AuClFeP$ (unten).

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Lösung von **46** in Dichlormethan konnten gelbe Kristalle erhalten werden, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Der heterobimetallische Komplex **46** kristallisiert als Dimer in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$. Abbildung 81 zeigt die Struktur des Kations im festen Zustand und Abbildung 82 zeigt die dimere Struktur.

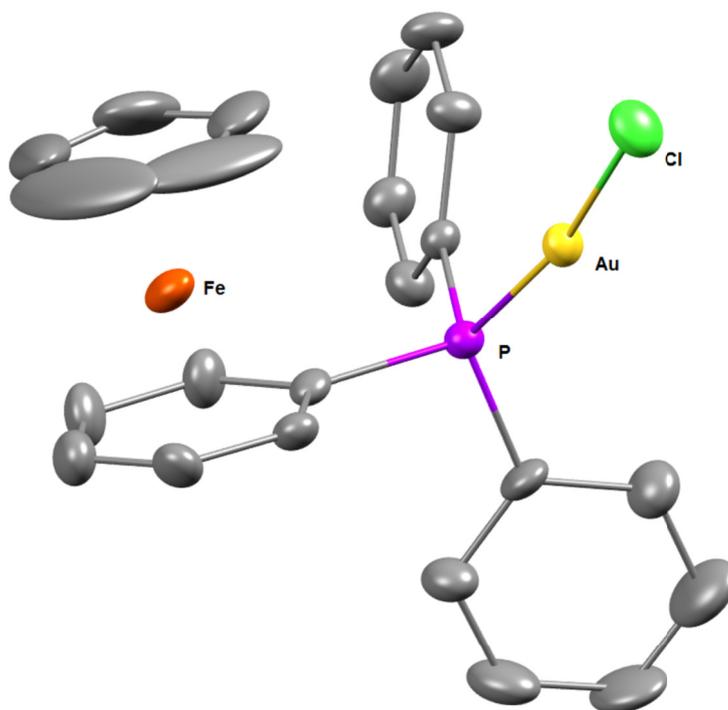


Abbildung 81: Festkörperstruktur des Kations von **46**.

In der dimeren Struktur sind zwei kationische Untereinheiten über die typische Gold(I)-Gold(I) (d^{10} - d^{10})-Wechselwirkung miteinander verbunden.^[173,174,175] Der Au-Au-Abstand ist mit 3.179 Å kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von Gold(I) mit 3.32 Å (Tab. 55). Die Au-Cl-Vektoren der beiden Untereinheiten bilden einen V-förmigen Öffnungswinkel (Cl1-Au1-Au2-Cl2) von 107.9°. Die Strukturparameter beider Untereinheiten sind nahezu identisch. Im Gegensatz zu Triphenylphosphangold(I)chlorid, welches eine nahezu lineare P-Au-Cl-Anordnung^[176] besitzt, wurden für **46** P-Au-Cl-Winkel von 170.9° und 170.6° bestimmt. Dies ist nicht auf eine sterische Abstoßung zwischen dem P-Au-Cl-Fragment und der CpFe(aren)-Seite zurückzuführen, da die Biegung des P-Au-Cl-Winkels dieses Fragment näher zum Eisenzentrum bringt. Im Gegensatz dazu könnte es eine schwache Anziehungskraft zwischen dem kationischen Zentrum und dem elektronenreichen Gold(I)-Ion geben oder schwache Wasserstoffbrücken zwischen dem Chloridliganden und den Protonen der benachbarten Cyclopentadienylprotonen. Die P-Au Abstände liegen mit 2.238 und 2.227 Å nahe dem Wert für Triphenylphosphangold(I)chlorid.^[177] Die Abstände zwischen den Eisen(II)-Zentren und den Kohlenstoffatomen der koordinierenden Sechsringe sind in Summe kürzer als die des Eduktkomplexes **41**.

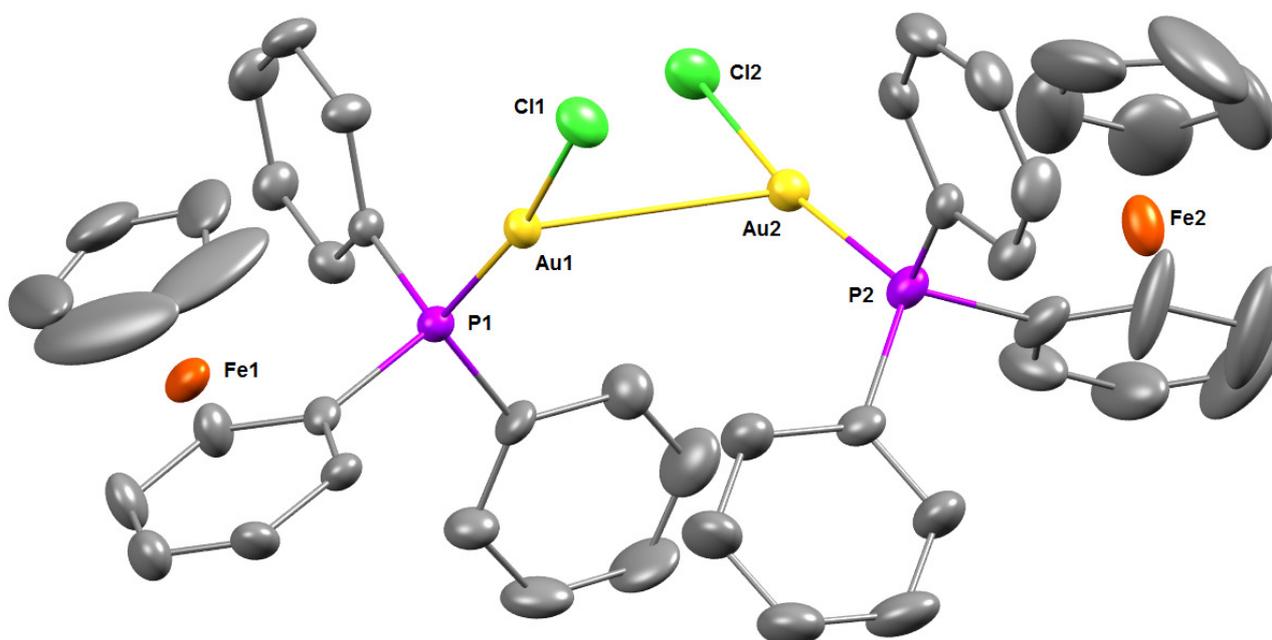


Abbildung 82: Festkörperstruktur des bimetallichen Komplexes **46** als Dimer.

Tabelle 55: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**).

	Abstand		Winkel
Fe1-Cp1 _{cent}	1.665 Å	Cp1 _{plane} -Phenyl1 _{plane}	2.89°
Fe2-Cp2 _{cent}	1.656 Å	Cp2 _{plane} -Phenyl2 _{plane}	2.24°
Fe1-Ph1 _{cent}	1.530 Å	Cp1 _{cent} -Fe-Ph1 _{cent}	178.1°
Fe2-Ph2 _{cent}	1.511 Å	Cp2 _{cent} -Fe-Ph2 _{cent}	176.3°
C1-P1	1.824 Å	C1-P-Au1	109.1°
C24-P2	1.827 Å	C24-P-Au2	109.9°
P1-Au1	2.238 Å	P1-Au1-Au2-P2	107.9°
P2-Au2	2.227 Å		
Au1-Au2	3.179 Å		

Der vorgestellte Komplex $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**) konnte in dieser Arbeit erstmals synthetisiert und ausführlich charakterisiert werden. Weitere Informationen zur gemessenen Festkörperstruktur können dem Anhang oder dem bereits veröffentlichten Artikel entnommen werden.^[178] Seine katalytische Aktivität wird in Kapitel 6 näher untersucht.

5.2.2 Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{phenylen}(\text{phenyl})(2\text{-phenoxyethylphenyl})\text{phosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$

Die Synthese von Arenkomplexen mit Ruthenium ist fast so lange bekannt wie die der Eisenkomplexe.^[179] Mit der Ordnungszahl 44 steht Ruthenium in der 8. Nebengruppe unter Eisen, ist aber chemisch betrachtet seinem schwereren, reaktionsträgen Gruppennachbarn Osmium ähnlicher. Dennoch haben sich in den letzten Jahrzehnten mehrere Syntheserouten als Zugang zu Ruthenium(aren)komplexen etabliert.^[180-184] Im Jahre 2003 optimierte *Lindel* die Synthese zu einem Eintopfverfahren, welches ausgehend von Ruthenium(III)chlorid in Anwesenheit von Zink die gewünschten $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{aren})$ komplexe lieferte.^[185] Dem in dieser Arbeit erforschten Strukturmotiv kommen die Arbeiten von *Amouri* sicher am Nächsten.^[164,165] Er synthetisierte $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{phenyldiphenylphosphan})(\text{OTf})$ durch nucleophile aromatische Substitution des Chlorsubstituenten in $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{chlorbenzol})(\text{OTf})$ gegen einen Diphenylphosphinosubstituenten. Der entsprechende Komplex, mit koordinierendem AuCl am Phosphor, katalysiert die Cyclisierung von

β -Hydroxyallanin mit viel höherer Aktivität als sein Pendant $(PPh_3)AuCl$. Dies spricht eindeutig für ein kooperatives Zusammenspiel von der Goldseite und dem kationischen $Cp^*Ru(aren)$ -Fragment. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Thiel konnte der Cp^* Rutheniumkomplex **47** etabliert werden und dieser bot eine Ausgangsverbindung für kationische, bimetallische Komplexe.^[186] In Analogie zum $CpFe$ -Komplex **46**, der im vorherigen Kapitel vorgestellt wurde, sollte daraus ein Ruthenium-Gold-Komplex mit ähnlichem Aufbau möglich sein, welcher auf seine katalytische Aktivität untersucht werden könnte. Für die Synthese des bimetallichen Komplexes wurde der Ausgangskomplex mit einem Äquivalent Tetrahydrothiophengold(I)chlorid in Dichlormethan umgesetzt (Abb. 83). Die Reaktion, die unter Ausschluss von Licht durchgeführt wurde, erfolgte innerhalb von 30 Minuten. Nach der Aufarbeitung wurde $[Cp^*Ru((phenylen(phenyl)(2-phenoxyethyl)phenyl)phosphan)](PF_6)$ ($AuCl$) (**48**) als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % erhalten.

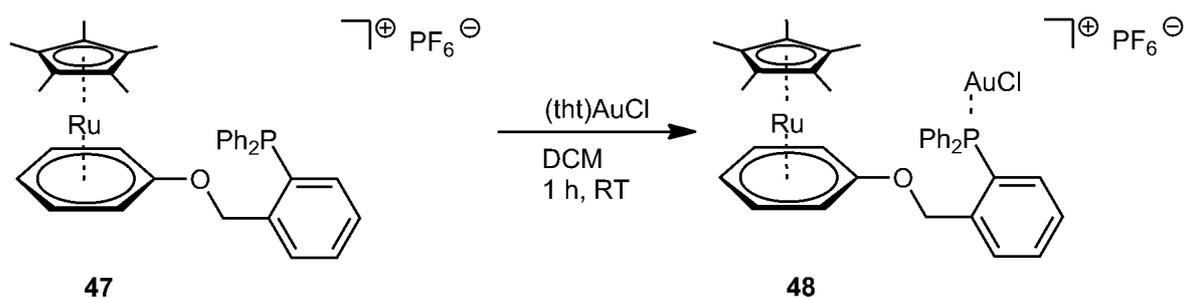


Abbildung 83: Synthese des kationischen Ruthenium-Gold-Komplexes **48**.

Die Charakterisierung erfolgte durch NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und die Elementaranalyse. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten 1H -NMR-Spektren wird im Spektrum von **48** kein klassisches Cp -Signal beobachtet (Tab. 56). Durch die Pentamethylierung des Fünfringes wird dieser nur als intensives Singulett bei 1.90 ppm detektiert. Dieses entspricht den 15 Methylprotonen, welche durch die Rotation des Liganden nur ein Signal bilden. Im aliphatischen Bereich des Spektrums treten die Methylenprotonen in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom in Resonanz. Neben den Signalen der *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen des koordinierenden Sechsrings bei 5.48, 5.52 und 5.64 ppm, sind auch die aromatischen Signale der nicht koordinierenden Ringe zu erkennen. Sie bilden im tieferen Feld des Spektrums Multipletts. Alle Signale lassen sich dem bimetallichen Komplex zuordnen. Eine Aussage über die chemische

Verschiebung der Signale gegenüber dem eingesetzten Eduktkomplex ist aber, aufgrund der Verwendung unterschiedlicher deuterierter Lösungsmittel, nicht eindeutig möglich.

Tabelle 56: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von $[\text{Cp}^*\text{Ru}((\text{phenylen}(\text{phenyl})(2\text{-phenoxyethylphenyl})\text{phosphan}))](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**48**) (400.1 MHz, DCM-d_2 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
7.71-7.52	m	10 H	-	nicht koordinierende Phenyl-H
7.43	tt	1	7.3 (3J), 1.9 (1J)	nicht koordinierende Phenyl-H
6.97	m	1	-	nicht koordinierende Phenyl-H
5.64	t	2	6.1	<i>meta</i> -Phenyl H
5.52	d	2	3.6	<i>ortho</i> -Phenyl H
5.48	t	1	5.6	<i>para</i> -Phenyl H
3.21	s	2	-	methylen H
1.90	2	15	-	$\text{Cp}^*\text{-H}$

Die Koordination des Phosphoratoms am Gold ist am deutlichsten im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum erkennbar (Tab. 57). Die entsprechende Resonanz erscheint als Singulett bei 24.4 ppm und damit, aufgrund der Koordination des Gold(I)-Zentrums, erwartungsgemäß stark zu tiefem Feld verschoben, wie schon beim Eisenkomplex **46**. Dessen Resonanz wurde in deuteriertem Acetonitril bei 32.2 ppm beobachtet. Im Spektrum findet sich kein Signal des Eduktkomplexes (-17.6 ppm, CDCl_3).

Tabelle 57: $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten von $[\text{Cp}^*\text{Ru}((\text{phenylen}(\text{phenyl})(2\text{-phenoxyethylphenyl})\text{phosphan}))](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**48**) (242.9 MHz, DCM-d_2 , 298 K).

Verschiebung δ (ppm)	Multiplizität	Kopplungskonstante J (Hz)	Zuordnung
24.4	s	-	PPh_3
-144.5	sept	706.2	PF_6

Zur Ergänzung der Charakterisierung wurden ^9F -NMR-Spektroskopiedaten gemessen. Das Spektrum zeigt die erwarteten Signale, weshalb diese Werte nur im Experimentalteil (Kap. 8.3) aufgeführt werden. Die Elementaranalyse (Tab. 58) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

Table 58: Elementaranalyse von $[\text{Cp}^*\text{Ru}((\text{phenylen}(\text{phenyl})(2\text{-phenoxyethylphenyl})\text{phosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**48**), $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{AuClF}_6\text{OP}_2\text{Ru}$, $M = 982.1$ g/mol.

	C	H	N
berechnet	42.18	3.54	0.00
gefunden	42.89	3.81	0.00

Im ESI-Massenspektrum ist die exakte Masse von **48** (ohne Gegenion) mit 837.1 g/mol bei 837.0 m/z zu erkennen (Tab. 59). Das Isotopenmuster stimmt mit der Simulation für $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{AuClOPRu}$ überein, ist jedoch aufgrund der Isotopenanzahl des Rutheniums sehr komplex.

Table 59: ESI-MS-Daten von $[\text{Cp}^*\text{Ru}((\text{phenylen}(\text{phenyl})(2\text{-phenoxyethylphenyl})\text{phosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**48**), $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{AuClF}_6\text{OP}_2\text{Ru}$, $M = 982.1$ g/mol.

Gemessene Masse (m/z)	Berechnete Massenspektrometrie (m/z)	Zuordnung
837.0	837.1	$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{AuClOPRu} = \text{M}^+$

Mit der erfolgreichen Synthese des Rutheniumgoldkomplexes steht eine weitere „3MET-Verbindung“ zur Verfügung um die Eigenschaften eines kationischen, bimetalischen Komplexes und dessen kooperativen Effekte in der Katalyse zu erforschen. Ihre katalytische Aktivität und den Einfluss der Metalle werden in Kapitel 6 am Beispiel dreier Cyclisierungsreaktionen untersucht.

6 Homogene Katalyse mit bimetallicen Komplexen

In der heterogenen Katalyse ist Eisen hauptsächlich als Hydrierkatalysator bekannt. Seine Anwendung in der Ammoniaksynthese (Haber-Bosch-Verfahren) wurde durch Zusätze erst von Osmium, heute von Aluminium, Calcium und Kalium nochmals verbessert.^[187] Eisen kann in diesem Bereich die Aktivität von deutlich teurerem Platin erreichen und lässt damit aus heutiger Sicht eine zukunftsorientierte Anwendung in Brennstoffzellen erwarten.^[188] Das im Metalloliganden gebundene Eisen hat in der hier angestrebten Verwendung aber eine unterstützende Funktion: Es soll aus dem Ligandrückgrad heraus dem katalytisch aktiven Zentrum helfen. Gold(I) ist nach der Definition von *Pearson* eine weiche Lewis-Säure und damit carbophil.^[189] Es koordiniert somit bevorzugt an ungesättigte Systeme und nicht an Sauerstoff. Diese Eigenschaft wurde lange als „chemische Inertheit eines inaktiven Metalls“ angesehen, weshalb das katalytische Potential von Gold erst spät entdeckt wurde. Heute findet Gold Anwendung in vielen Bereichen wie der heterogenen, als auch der homogenen Katalyse.^[190-193] AuCl_3 und HAuCl_4 waren die ersten Goldkatalysatoren. Sie wurde abgelöst von kationischen Goldkomplexen mit Phosphinliganden, die in verschiedensten Transformationsreaktionen der organischen Chemie zum Einsatz kommen. Es seien hier exemplarisch die Cycloisomerisierung und die Hydrofunktionalisierung genannt.^[194-196] Stets zeigt sich die Fähigkeit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zu aktivieren und dabei Reaktionsgeschwindigkeiten zu ermöglichen, welche um ein Vielfaches größer als die vergleichbarer Katalysatoren sind. Zusammen mit der deutlich besseren Selektivität werden Nebenprodukte minimiert und Ausbeuten erhöht.^[197] Gründe dafür finden sich in relativistischen Effekten die bei Gold(I) besonders ausgeprägt sind, der hohen Elektrophilie und dem weichen Lewis-Säure-Charakter. In den einzelnen Komplexen lässt sich dies an niedrigen Energien des LUMOs und den schwachen Rückbindungseigenschaften des Goldes erkennen.^[198]

Zur Anwendung in der Katalyse werden Au(I)-Katalysatoren in der Regel mit Salzen aktiviert. Die dabei entstehenden kationischen Komplexe sind die eigentlich katalytisch aktiven Verbindungen.^[199,200] Dabei hat sich gezeigt, dass besonders elektronenarme Phosphorliganden einen positiven Einfluss auf die Aktivität haben, was den Forscherdrang im Bezug auf Phospheniumkationen beflügelte.^[201-203] Hier wird Elektronendichte vom Donororbital des

Phosphors und damit indirekt vom Gold abgezogen und die Koordination an ungesättigte Systeme erleichtert. Eine größere Wechselwirkung geht dabei mit einer größeren katalytischen Aktivität einher. Dieser Effekt konnte bei Metalloliganden im Rückgrat ebenfalls beobachtet werden. Der erste Durchbruch eines solchen Goldkomplexes mit Ferrocenylphosphanliganden geht auf das Jahr 1986 zurück. *Hayashi* und *Ito* konnten mit dem bimettallischen Komplex eine hohe Aktivität für die asymmetrische Aldolkondensation erzielen (Abb. 84). Diese Reaktion war gleichzeitig das erste Beispiel einer katalysierten Aldolreaktion.^[204]

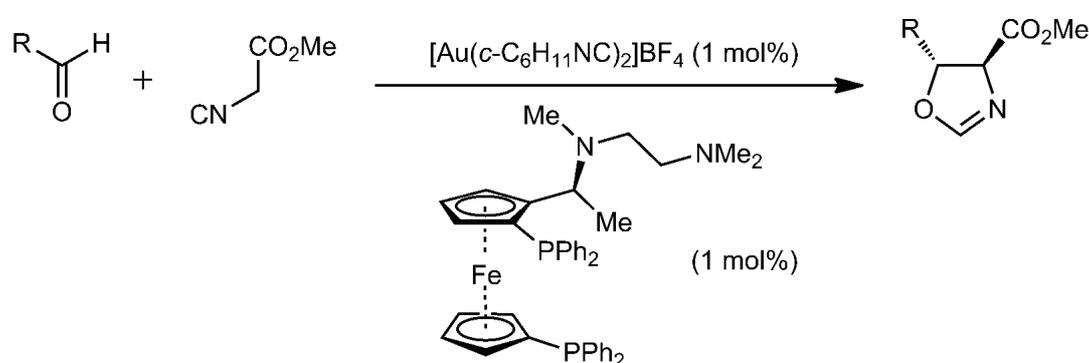


Abbildung 84: Goldkatalysierte asymmetrische Aldolkondensation nach Hayashi und Ito.

Auch der Sonderforschungsbereich Transregio 88 „3MET“ konnte im Bereich der Metalloliganden und der bimettallischen Katalyse signifikante Forschungsbeiträge liefern. Hervorzuheben sind an dieser Stelle die Publikationen der Arbeitsgruppen um Prof. Klopper, Prof. Bräse und Prof. Breher. Sie konnten zeigen, dass ein neutraler Eisen-Rutheniumkatalysator weniger reaktiv ist, als der analoge kationische Eisen-Rutheniumkomplex. In den meisten Fällen unterbindet ein geladener Komplex die Katalyse, hier zeigte er höhere Aktivität.^[205] Für den Bereich der Goldkatalyse soll an dieser Stelle auch auf die gemeinsame Arbeit der Arbeitsgruppen um Prof. Niedner-Schatteburg, Prof. Roesky, Prof. Breher und Prof. Paradies hingewiesen werden. Sie konnten die Vorzüge eines bimettallischen gegenüber einem monometallischen Goldkatalysator aufzeigen und einen Hinweis auf die zugrundeliegenden Wechselwirkungen geben.^[206]

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene Gold(I)-Komplexe synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität getestet werden (Abb. 85). Die Katalysatoren **46** und **48** wurden in Kapitel 5

zusammen mit ihrer Synthese umfangreich beschrieben. Sie werden komplettiert durch den kationischen Gold(I)komplex **49**, welcher im Arbeitskreis Thiel von *Trampert* und *Nagel* synthetisiert wurde.^[207]

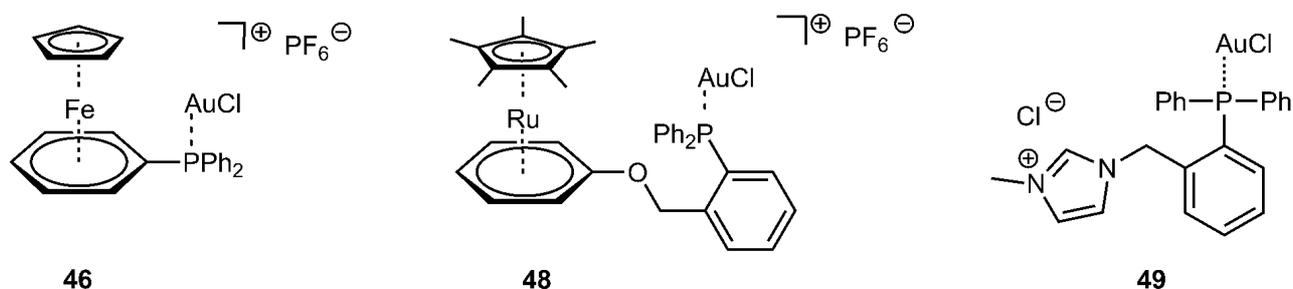


Abbildung 85: Eingesetzte kationische mono- und bimetallischen Katalysatoren.

Getestet wurden die Katalysatoren in drei Cyclisierungsreaktionen, welche im Folgenden beschrieben werden. Als Reaktionen wurden solche gewählt, bei denen Triphenylphosphangold(I)chlorid keine oder nur geringe Aktivität zeigt, um den Einfluss einer Ladung oder eines Zweitmetalles belegen zu können. Dabei sollten sich positive Effekte durch höhere Umsetzung oder größere Selektivität äußern. In einer Vielzahl an Reaktionen katalysiert Gold die Cyclisierung von Alkindiolen zu Furanen.^[197] Dabei kommt es unter Wasserabspaltung zur Ausbildung des aromatischen Rings. Die Bildung von Wasser ist für feuchtigkeitsempfindliche Katalysatoren, wie die in dieser Arbeit verwendeten, jedoch stets von großem Nachteil, da es zu einer oxidativen Zersetzung führt. In Analogie dazu wurden Cyclisierungen von Alkenolen zu Tetrahydrofuranen untersucht, die ohne Wasserabspaltung ablaufen.

6.1 Katalytische Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid zum 4,5-Dihydroxooxazol

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der drei Goldkomplexe **46**, **48** und **49** wurden die Verbindungen anhand der Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid getestet (Abb. 86). Die Synthese des Ausgangsmaterials gelang auf einfachem Wege aus dem Säurechlorid und dem Alkinamin. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, da alle Katalysatoren darin gute Löslichkeit zeigten. Mit einer Menge von nur 1 mol% wurde der Anteil an aktiver Spezies gering

gewählt. Die Reaktionsansätze wurden für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsverlauf in regelmäßigen Abständen durch NMR-Messungen überwacht.

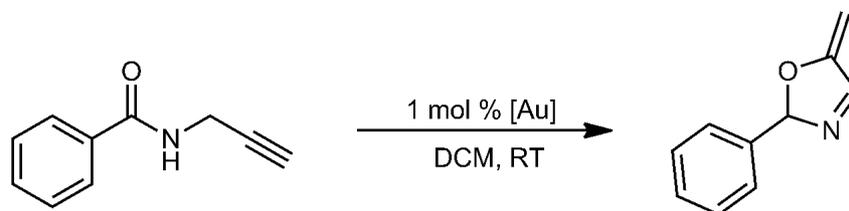


Abbildung 86: Goldkatalysierte Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid.

Als Referenz wurde der strukturverwandte, neutrale Komplex Triphenylphosphangold(I)chlorid als Katalysator getestet. Er ergab unter den genannten Bedingungen keine Umsetzung zum Produkt. Bei der Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid zu 4,5-Dihydrooxazol zeigte sich, dass der bimetallische Komplex **46** als einziger der eingesetzten Komplexe eine katalytische Aktivität für diese Reaktion besitzt (Tab. 60). Weder der bimetallische Rutheniumgoldkomplex **48** noch der kationische Goldkomplex **49** führen innerhalb der beobachteten Zeit zur Umsetzung zum cyclisierten Produkt. Damit wird die Katalyse weder durch die positive Ladung, noch die Anwesenheit eines Zweitmetalles allein bedingt. Vielmehr benötigt es die richtige Ligandstruktur und zusätzlich die Wechselwirkung der Metalle. Ähnliche Zusammenhänge konnten bei dieser Cyclisierung 2015 von *Sarkar* beobachtet werden.^[208] Am Beispiel eines Ferrocenylgoldkomplexes konnte eine ladungsinduzierte katalytische Aktivität gezeigt werden, welche den kationischen bimetallischen Eisen(III)gold(I)komplex als aktive Spezies offenbarte. Diese konnte redox-schaltbar zur inaktiven Neutralverbindung umgewandelt werden. Der Ferrocenylgoldkomplex zeigte eine erfolgreiche Umsetzung zum cyclisierten Produkt von 40 % nach fünf Stunden und von 88 % nach 24 Stunden. Im hier gezeigten Fall muss die Sandwichverbindung **46** nicht erst durch Oxidation in einen kationischen Komplex überführt werden. Durch den Arenliganden liegt er bereits als monokationischer Komplex vor und zeigt hohe katalytische Aktivität. Diese ist unter gleichen Bedingungen bei der selben Umsetzung sogar deutlich größer.

Tabelle 60: Ergebnisse der Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid zu 4,5-Dihydroxooxazol.

Katalysator	Ausbeute an 4,5-Dihydroxooxazol	
	nach 2 h	nach 4 h
Ph ₃ P-AuCl	0 %	0 %
46	95 %	97 %
48	0 %	0 %
49	0 %	0 %

Die Inaktivität des Triphenylphosphangold(I)chlorid hatte *Wegener* bereits 2015 beobachtet.^[209] Durch Zugabe von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] konnte er jedoch eine kationische Goldspezies mit schwach koordinierendem Gegenion erzeugen, welche hohe katalytische Aktivität aufwies. Mit 2 mol% Katalysatoranteil gelang in drei Stunden bei Raumtemperatur eine Umsetzung von 92 %. Dies konnte *Toste* im gleichen Jahr am Beispiel des Triphenylphosphangold(I)triflats bestätigen.^[210] Eine hohe Aktivität zeigte dieser Goldkomplex jedoch erst beim Aufbringen auf saures Trägermaterial. Wie Verbindung **49** offenbart, ist auch die Position der Ladung im kationischen Goldkomplex entscheidend. Der Einfluss sinkt mit größer werdendem Abstand zum Metallzentrum und führt bei **49** zu keiner katalytischen Aktivität.

Durch die strukturelle Charakterisierung des kationischen Komplexes [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (**46**), auch über Röntgenstrukturanalyse, ist die Anordnung der Atome bekannt. Somit ist die gesteigerte katalytische Aktivität durchaus auch auf die räumliche Nähe der beiden Übergangsmetalle und die Verbrückung über den Liganden zurück zu führen, welche eine Wechselwirkung ermöglichen.

6.2 Katalytische Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran

Cyclische Ether sind in der präparativen Chemie von großer Bedeutung, da sie Strukturmotiv vieler pharmakologisch aktiver Verbindungen sind.^[211-215] Zugänge zu selektiven Synthesen β -funktionalisierter O-Heterocyclen sind dabei von besonderem Interesse. Aus einfachen, offenkettigen Vorstufen lassen sich diese beispielsweise durch C,O-verknüpfende Reaktionen aufbauen. Vorteilhaft ist dabei die Möglichkeit, durch die Wahl der Methode und des Katalysators, die Konfiguration des Tetrahydrofurans steuern zu können (Abb. 87). Mit Rhenium^[216], Cobalt^[217],

Kupfer-^[218] und Palladium-vermittelten^[219] Reaktionen erhält man Tetrahydrofurane in hoher *trans*-Regioselektivität, mit Vanadium-katalysierten^[220] Oxidationen vermehrt *cis*-konfigurierte Produkte.

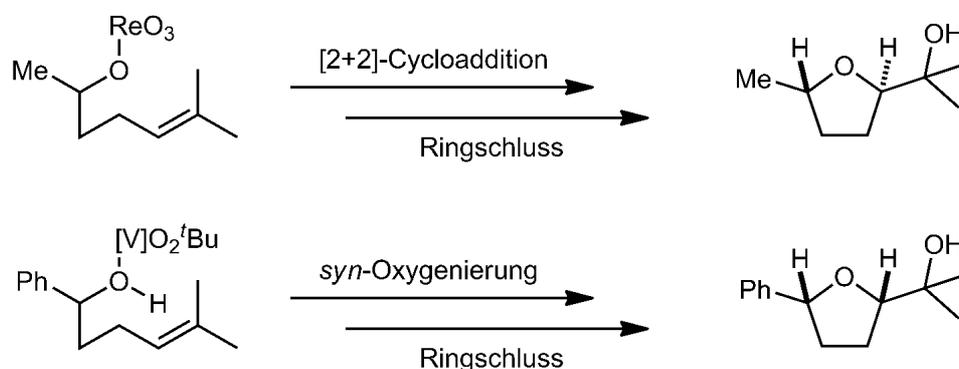


Abbildung 87: Stereochemie der Rhenium-vermittelten Oxidation bzw. Vanadium-katalysierten Oxidation.

Durch die Verwendung unsubstituierter Alkenole ist zwar kein Einfluss auf die Stereochemie zu beobachten, jedoch sind Verbindungen wie Pent-4-en-1-ol leicht verfügbar und ein erster Indikator für die katalytische Aktivität bei der Cyclisierung. Die Umsetzung des einfachen Alkenols zu 4-Methyltetrahydrofuran ist seit über 70 Jahren Grundlage für chemische Forschung und findet auch heute noch Anwendung in Untersuchungen bekannter Arbeitskreise (Abb. 88). Verschiedene Katalysatoren unterstützen die Cyclisierung, darunter Nitromethan^[221] und Schwefelsäure.^[222] Für die Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran sind allerdings nur fünf Katalysatoren mit Übergangsmetallen bekannt, die Wolframverbindung H₃PW₁₂O₄₀ von Shen^[223], Eisentrichlorid bei Zhou^[224], der Cobaltkomplex von Müller^[225], sowie die Triflatsalze des Ytterbiums, Samantiums und Lanthans bei Marks^[226]. Gerade Cobalt(II)-katalysierte oxidative Alkenol-Cyclisierungen sind seit ihrer ersten Erwähnung im Jahre 1990 von großem Interesse, da sie bei substituierten Pentenolen die stereoselektive Synthese *trans*-konfigurierter Tetrahydrofurane ermöglichen.^[227]



Abbildung 88: Katalytische Cyclisierung des unsubstituierten Alkenols.

Die Anwesenheit von Triphenylphosphangold(I)chlorid ergibt nach vier Stunden bei Raumtemperatur keine Umsetzung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran (Tab. 61). Gleiches zeigt sich bei der Verwendung von Ruthenium-Gold-Komplex **48** und dem kationischen Goldkomplex **49**. Dahingegen zeigt der Eisenarenkomplex **46** eine sehr schnelle Umsetzung. So konnte bereits innerhalb von 30 Minuten die nahezu vollständige Cyclisierung des eingesetzten Eduktes beobachtet werden. Ausbeute und Reaktionszeit sind dabei im Vergleich zu bekannten Katalysatoren nicht ungewöhnlich, jedoch ist es die niedrige Reaktionstemperatur die hier auffällt, da zumeist Umsetzungen bei 80 °C durchgeführt werden.

Tabelle 61: Ergebnisse der Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran.

Katalysator	Eingesetzte mol%	Bedingungen	Ausbeute nach	
			30 min	4 h
Ph ₃ P-AuCl	1 mol%	20 °C	0 %	0 %
46	1 mol%	20 °C	99 %	99 %
48	1 mol%	20 °C	0 %	0 %
49	1 mol%	20 °C	0 %	0 %

6.3 Katalytische Cyclisierung von Pent-1-enol zu 2-Benzyltetrahydrofuran

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der Komplexe **46**, **48** und **49** wurde die Oxyarylierung mit Pent-4-en-1-ol und Phenyltrimethylsilan näher betrachtet (Abb. 89). Diese verläuft über eine Alkoxy cyclisierung mit Selectfluor als Fluorquelle. Bereits 2010 konnte *Ball* für Triphenylphosphangold(I)chlorid eine Umsetzung von 70 % bei 70 °C in 15 Stunden publizieren.^[228] Auch *Zhang* konnte Gold als katalytisch aktives Zentrum hervorheben, als er statt der Siliziumverbindung eine phenylierte Borhydroxidverbindung einsetzte.^[229]

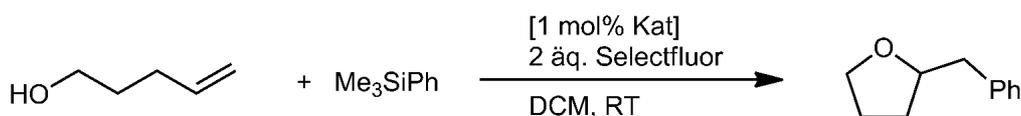


Abbildung 89: Zwei Komponenten-Oxyarylierung über eine Alkoxy cyclisierung.

In dieser Umsetzung wurde analog der angegebenen Literatur vorgegangen. Die Zugabe von Selectfluor ermöglicht die Aktivierung des Siliziums, wodurch die Benzylgruppe im Produkt geformt wird. Ohne die Fluorquelle wurde in keiner der angesetzten Reaktionen eine Umsetzung beobachtet. Mit dem Eisen-Gold-Komplex **46** konnte mit zwei Äquivalenten Selectfluor über 15 Stunden bei Raumtemperatur eine quantitative Umsetzung erreicht werden (Tab. 62). Auch hier zeigte der Rutheniumkomplex **48** unter den selben Bedingungen keine Aktivität.

Tabelle 62: Ergebnisse der Oxyarylierung von Pent-4-en-1-ol und Phenyltrimethylsilan.

Katalysator	Eingesetzte mol%	Bedingungen	Ausbeute nach 15 h
46	1 mol%	20 °C	99 %
48	1 mol%	20 °C	0

Auch in dieser Umsetzung wird deutlich, dass der Aufbau des Liganden einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. Ist der koordinierende Ring elektronenarm, wird Elektronendichte vom Gold abgezogen und so die Koordination an ungesättigte Systeme erleichtert. Eine größere Wechselwirkung geht dabei mit einer größeren katalytischen Aktivität einher.

Auf eine detaillierte Darstellung der Mechanismen in den drei untersuchten Cyclisierungsreaktionen wurde gezielt verzichtet. Für die Aufklärung dieser sind weitere Synthesen notwendig, da sich die katalytischen Umsetzungen mit Gold beispielsweise deutlich von denen des Palladiums, Quecksilbers und Rhodiums unterscheiden. Dies konnte mehrfach an Alkoxycyclisierungen, Hydroxycyclisierungen und Umlagerungsreaktionen von Alkeninen gezeigt werden.^[230]

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, eine Vielzahl neuer kationischer Eisenarenkomplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren. Dies konnte über einen Syntheseweg erreicht werden, der ausgehend vom Halbsandwichkomplex die Koordination eines ${}^4\text{CpFe}$ -Fragmentes an einen Phenylring ermöglicht. Ein großer Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass der eingesetzte Dimerkomplex dabei quantitativ zum kationischen Sandwichkomplex reagiert. Von Nachteil ist jedoch der hohe Aufwand, der benötigt wird um die Halbsandwichverbindung zu generieren. Schnellster und günstigster Zugang bleibt der Syntheseweg ausgehend vom Ferrocen, der monoaromatische wie auch polyaromatische Verbindungen durch Ligandaustausch in den Komplex einbringt. Sowohl das unsubstituierte Paracyclophan als auch das monobromierte Derivat konnten so am Eisen koordiniert werden (Abb. 90).

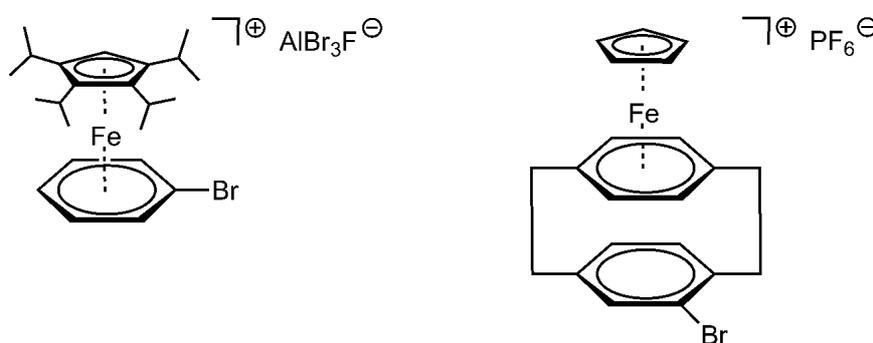


Abbildung 90: ${}^4\text{CpFe}$ -Komplex und Bromparacyclophanverbindung mit CpFe -Fragment.

Durch den Ligandaustausch beim Ferrocen mit Chlorbenzolen gelang der Zugang zu funktionalisierten Komplexen, die mit einer Vielzahl reaktiver Gruppen durch nucleophile aromatische Substitution zu neuen Sandwichkomplexen umgesetzt werden konnten. Die entstandenen kationischen Komplexe eignen sich sehr gut für eine Charakterisierung mittels Massenspektrometrie durch Elektronensprayionisierung. Hier lassen sich die Signale des Komplexes ohne Gegenion und seine Fragmente leicht zuordnen und nachweisen. Deutlich zeigte sich dies bei den hergestellten Azidverbindungen, welche in der Literatur bisher nicht isoliert und analysiert werden konnten. In Verlauf dieser Arbeit gelang es, die Azidobenzolkomplexe

nachzuweisen und zu charakterisieren. Dabei gelingt ein Austausch gegen Chlorid durch den Einsatz von Phasentransferkatalysatoren am leichtesten. Da die Elektronegativität der Azidgruppe den Halogenen sehr ähnlich ist und damit über NMR-Spektren keine absolute Aussage über die Struktur der Verbindung getroffen werden kann, lieferte hier die Massenspektrometrie einen eindeutigen Nachweis. Trotz der außergewöhnlichen Reaktionsträgheit der Azidgruppe gelang die zweifache Substitution an einem *ortho*-Dichlorbenzolliganden nach mehrstündiger Reaktionsdauer. Diese Umsetzung war auch deshalb von besonderem Interesse, da bei einer konventionellen Synthese des Liganden ohne CpFe-Fragment eine explosive Verbindung mit Kohlenstoff-Stickstoffverhältnis von eins zu eins vorliegt. Die erhaltenen Mono- und Diazidkomplexe sind aussichtsreiche Kandidaten für die Click-Chemie mit Alkinen.

Bei der Funktionalisierung von Chlorbenzolkomplexen mit Nucleophilen hat sich gezeigt, dass es notwendig ist, auf eine genaue Einwaage der Reaktanden zu achten. Wenn ein kationischer Komplex mit schwach koordinierendem Gegenion mit einem Salz umgesetzt wird, um erneut einen kationischen Komplex zu bilden, ist eine Trennung der Ionen nur schlecht möglich. Das exakte Vorlegen der Edukte kann den Erfolg einer Umsetzung deshalb signifikant beeinflussen, da nicht umgesetzte Verbindungen die Reinheit des Produktes und damit auch die Kristallisation stören. Für die Umsetzung mit Kalium-1,2,3-triazoliden konnte dennoch nicht verhindert werden, dass sich Produktgemische bildeten. Diese entstehen aufgrund der möglichen Bindungsknüpfung in 1- und 2-Position am Triazolfragment (Abb. 91). Für die Koordination eines Zweitmetalles ist die unterschiedliche Bindung kein Problem, da Phenyl-1,2,3-triazole durch C-H-Aktivierung Metalle über die *ortho*-Position und den Stickstoff in 2-Position binden können.^[231] Vor der Umsetzung mit Übergangsmetallsalzen sollten die Triazolkomplexe jedoch getrennt werden, was aufgrund ähnlicher Struktur und Löslichkeit aber schwierig ist.

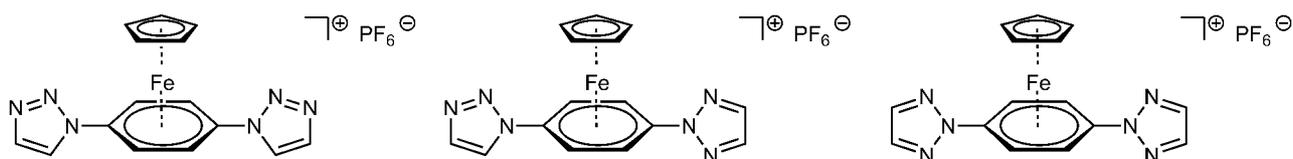


Abbildung 91: Produktgemisch durch die unterschiedliche Bindungsknüpfung der Triazolidgruppe.

Produktgemische durch unterschiedliche Bindungsknüpfung konnten mit der Verwendung von Imidazoliden als Nucleophile umgangen werden, da hier die aromatische Substitution stets nur zu einem Produkt führte. Diese Umsetzung war auf verschiedenste Imidazole übertragbar, darunter alkylierte Derivate und das polyaromatische Benzimidazol (Abb. 92). In mehreren Fällen gelang es diffraktometertaugliche Kristalle zu gewinnen um die Charakterisierung mit einer Röntgenstrukturanalyse zu ergänzen.

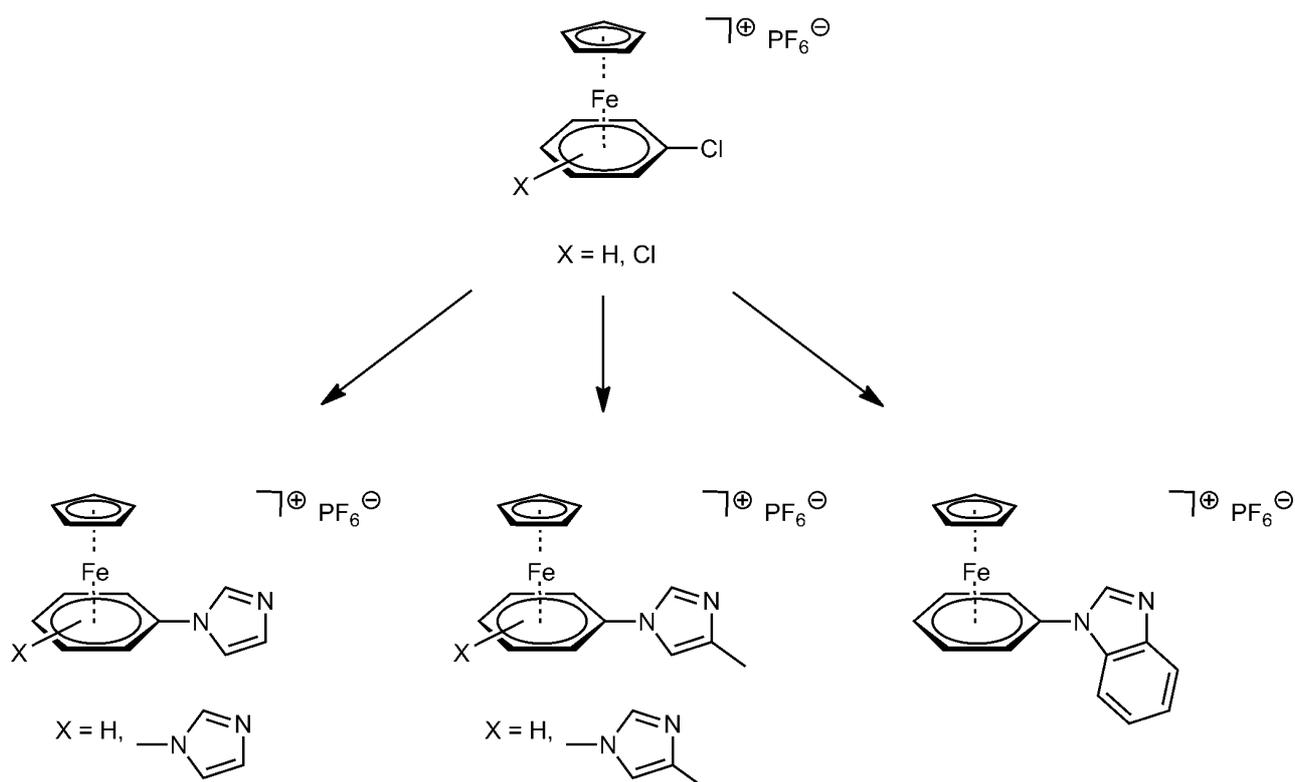


Abbildung 92: Übersicht über die erhaltenen Imidazolkomplexe durch S_NAr -Reaktion.

In der Folgechemie gelingt die Alkylierung der Imidazolkomplexe sowohl mit Methylierungs- als auch mit Benzylierungsreagenzien. Die daraus resultierenden neuartigen Verbindungen sind dikationische Eisenkomplexe, welche überraschend stabil sind und aufgrund der zusätzlichen Ladung bessere Löslichkeit in polaren Medien zeigen. Durch die Methylierung eines zweifach substituierten Sandwichkomplexes gelang erstmals die Synthese eines trikationischen Eisenarenkomplexes (Abb. 93).

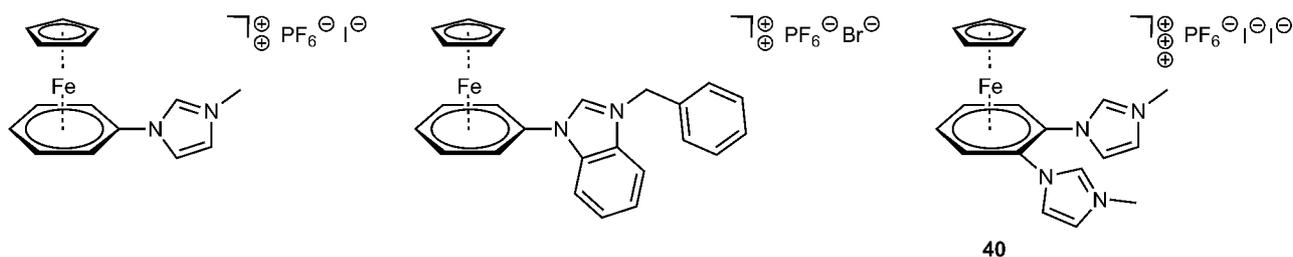


Abbildung 93: Auswahl an alkylierten Eisenarenkomplexen.

Die Bildung von *N*-heterocyclischen Carbenen konnte durch Massenspektrometrie bewiesen werden und sollte in weiteren Versuchen durch den Einsatz geeigneter Basen wiederholt werden. Ausgehend von den bi- und trikationischen Komplexen sollte so ein Zugang zu heterobimetallischen Sandwichkomplexen möglich sein. Die katalytische Aktivität solcher NHC-Katalysatoren konnte in den letzten Jahren am Beispiel ähnlicher Verbindungen gezeigt werden und sollte auf die hier synthetisierten Eisenarenkomplexe übertragbar sein.^[232]

Für $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (**41**) konnten zwei Synthesewege erarbeitet werden und anschließend auf den *ortho*-disubstituierten Komplex übertragen werden (Abb. 94). Im Gegensatz zur literaturbekannten Herstellung in der Mikrowelle konnte so eine gezielte Synthese erfolgen und die Koordination mehrerer CpFe-Fragmente an einem gemeinsamen Phosphanliganden verhindert werden. Für das Strukturmotiv des *ortho*-Phosphorkomplexes existieren über 300 Kristallstrukturen in der CCDC-Datenbank, darunter wenige Oxid- und Schwefelverbindungen, aber auch eine Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen. Die verbrückende Bindung eines Metalls oder die Koordination zweier einzelner Metalle ist auch für $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$ (**45**) von Interesse und lässt ein breites Spektrum möglicher bimetallischer Verbindungen erahnen.

Mit der Synthese des $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)(\text{AuCl})$ (**46**) konnte in dieser Arbeit ein kationischer Eisengoldkomplex synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.

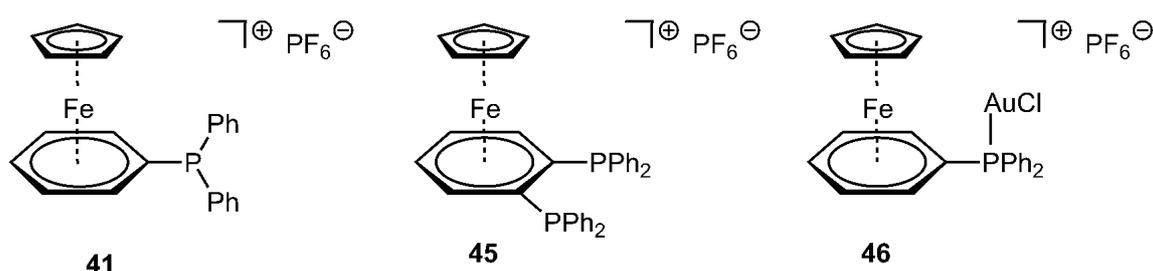


Abbildung 94: Synthetisierte mono- und bimetallische Phosphorkomplexe.

Mit Gold als katalytisch aktivem Zentrum konnten drei Cyclisierungsreaktionen getestet werden und der Eisengoldkomplex auf seine Aktivität untersucht werden. Hier zeigte sich, dass der bimetallische Komplex gegenüber literaturbekannten monometallischen Komplexen eine höhere Aktivität besitzt. In einzelnen Fällen wird die Katalyse erst durch die Anwesenheit des zweiten Metalls möglich, wie der Vergleich mit Triphenylphosphangold(I)chlorid verdeutlicht. Die erzielten Umsätze in den getesteten Reaktionen liegen über denen literaturbekannter Katalysatoren oder sind vergleichbar mit diesen, jedoch werden sie unter milderen Bedingungen erzielt. In den untersuchten Cyclisierungsreaktionen kamen auch ein bimetallischer Rutheniumgoldkomplex und ein kationischer Goldkomplex zu Einsatz. Beide besitzen unter gleichen Bedingungen keine katalytische Aktivität, was verdeutlicht, dass weder die positive Ladung allein, noch die Koordination eines Zweitmetalles die Katalyse bestimmt. Vielmehr entscheidet die Struktur des Komplexes und die räumliche Nähe der Übergangsmetalle über die Aktivität in der Katalyse.

Das im Metalloliganden gebundene Eisen hat in der hier gezeigten Verwendung eine unterstützende Funktion. Dazu fördert es aus dem Ligandrückgrad heraus das katalytisch aktive Zweitmetall. Dies entspricht sowohl einer funktionellen Kooperativität im Sinne von 3MET, da durch die Kombination der beiden Metalle eine neue, individuelle Eigenschaft, nämlich die katalytische Aktivität, gewonnen wird. Zum Anderen ist hier eine enthalpische Kooperativität im Sinne von 3MET vorhanden, da die Metallzentren zusammen die Aktivierungsbarriere der katalytischen Reaktion soweit absenken, dass eine schnelle Umsetzung bereits bei Raumtemperatur zu beobachten ist. Ein weiterer Vorteil ist die Wiederverwendbarkeit des kationischen Katalysators durch seine leichte Abtrennbarkeit von den Cyclisierungsprodukten. Diese sind meist in Lösungsmitteln wie Diethylether löslich, während es der Komplex nicht ist. Das volle Potential des Eisengoldkomplexes sollte in einer Kaskade von mehreren Katalyseumsetzungen weiter getestet werden.

Aufbauend auf diese Arbeit bieten sich Vergleiche mit jüngsten CpFe(diaryl)phosphan- und Cp₂Fe(aryl)phosphan-komplexen an, welche Palladium als Zweitmetall am Phosphor koordinieren.^[233] Zur Koordination eines Zweitmetalles könnte auch das Cp genutzt werden durch eine funktionelle Gruppe am Liganden. Solche Komplexe werden am Beispiel von Ferrocen im Forschungsgebiet der ansa-Liganden erforscht. Diese werden als Nickelverbindung in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion bereits erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.^{[234][235]}

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeitstechniken und Geräte

8.1.1 Generelle Arbeitstechniken

Alle Synthesen mit oxidations- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Dazu wurde die Schlenk-Technik verwendet. Die Apparaturen wurden unter Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Schutzgas beschickt. Zum Trocknen der Lösemittel THF, Pentan, Toluol, Diethylether und Dichlormethan wurde eine Lösemitteltrocknungsanlage der Firma *MBraun Inertgas-Systeme GmbH* vom Typ MB-SPS verwendet. Acetonitril wurde mit Phosphor(V)oxid für 10 min unter Rückfluss erhitzt und anschließend rasch abdestilliert.^[236] Die Trocknung von Methanol und Ethanol erfolgte über Magnesium und Iod. Die beiden Alkohole wurden jeweils für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann abdestilliert. Alle so erhaltenen Lösungsmittel wurden abschließend entgast. Hierzu wurde für 20 min über eine Kanüle Schutzgas in die Lösung eingeleitet. Auf diese Weise konnte auch Wasser als entgastes Lösungsmittel erhalten werden.

Sofern nicht anders angegeben, waren die verwendeten Ausgangsverbindungen kommerziell erhältlich (Acros, Sigma Aldrich, Alfa Aesar) und wurden wie erhalten verwendet.

8.1.2 Elementaranalyse

Alle Elementaranalysen wurden von der Analytikabteilung der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem „vario Micro“ der Firma *Elementar Analysetechnik/Hanau*.

8.1.3 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an Puls-FT-NMR-Geräten der Firma *Bruker* des Typs „Avance 400“ (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 400.13 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100.61 MHz, $^{19}\text{F-NMR}$: 376.50, $^{31}\text{P-NMR}$: 161.97) und „Avance 600“ (Messfrequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 600.13 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$:

151.90 MHz, ^{31}P -NMR: 242.98). Als interner Standard bei ^1H -NMR-Spektren dienen die Resonanzen der Restprotonen des jeweiligen deuterierten Lösungsmittels (Acetonitril- d_3 : 1.94 ppm; Aceton- d_6 : 2.05 ppm; Chloroform- d : 7.26 ppm; Dichlormethan- d_2 : 5.29 ppm; Methanol- d_4 : 3.31 ppm; Wasser- D_2O : 4.79 ppm). In den ^{13}C -NMR-Spektren bilden die natürlich vorkommenden ^{13}C -Atome der deuterierten Lösungsmittel den Standard (Acetonitril- d_3 : 1.32 und 118.26 ppm; Aceton- d_6 : 29.84 und 206.26 ppm; Dichlormethan- d_2 : 54.00 ppm; Chloroform- d : 77.16 ppm). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in der δ -Skala in ppm.

Messfrequenz und Lösungsmittel sind bei jeder Messung zusätzlich noch einmal angegeben. Soweit nicht anders vermerkt, erfolgte die Aufnahme der Spektren bei 20 °C. Die Multiplizität der detektierten Signale ist wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), td (Triplet von Dubletts), sept (Septett), m (Multiplet), br (breites Signal). Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Daten wurden mit der Software MestReNova v6.0.2 ausgewertet.

8.1.4 Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisations-Massenspektren wurden im Arbeitskreis Niedner-Schatteburg an einem *Bruker* „Esquire 6000“ mit Ionenfalle aufgenommen. Der Scanbereich lag zwischen 50 und 1500 m/z. Als Trägergas diente Stickstoff. Die Proben wurden auf Konzentrationen zwischen 10^{-4} bis 10^{-6} mol/l verdünnt in Acetonitril oder Dichlormethan vermessen. Zur Messung diente die Software „EsquireControl 5.3“ von *Bruker* und zur Anzeige der Spektren „DataAnalysis 3.4“ von *Bruker*.

8.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Messung der Festkörperstrukturen erfolgte an Einkristallen mit einem Röntgendiffraktometer „Gemini S Ultra“ der Firma *Oxford*. Zur Lösung und Verfeinerung der Kristallstrukturanalysen wurden die Softwarepakete SHELXL-97 und SHELXS-97 verwendet.^[237,238]

8.1.6 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der Infrarotspektren erfolgte an einem FT-ATR-IR-Spektrometer des Typs „Spectrum“ der Firma *Perkin Elmer*.

8.2 Vorstufen und Ausgangsverbindungen

Verschiedene Vorstufen sind als Ausgangsverbindungen bekannt und wurde nach allgemeinen Literaturvorschriften synthetisiert. Dazu gehören folgende Verbindungen:

2-Chlorcyclohexa-1,3-dien^[110]

(Chlorbenzol)(cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat^[123]

(Cyclopentadienyl)(1,2-dichlorbenzol)eisen(II)hexafluorophosphat^[123]

(Cyclopentadienyl)(1,3-dichlorbenzol)eisen(II)hexafluorophosphat^[123]

(Cyclopentadienyl)(1,4-dichlorbenzol)eisen(II)hexafluorophosphat^[123]

Natriumimidazolid^[239]

Kaliumtriazolid^[239]

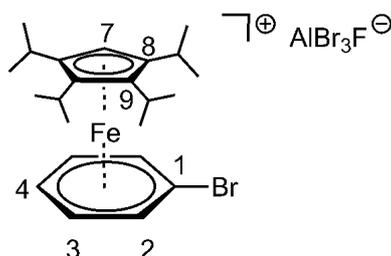
Tetrahydrothiophengold(I)chlorid^[240]

Die beiden *ansa*-Verbindungen Paracyclophan und Bromparacyclophan wurden freundlicherweise vom Arbeitskreis Prof. Dr. Stefan Bräse (Karlsruher Institut für Technologie) zur Verfügung gestellt. Der Dimerkomplex Bis[(μ -bromo)(tetraisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)] (**4**) konnte vom Arbeitskreis Prof. Dr. Helmut Sitzmann (TU Kaiserslautern) dankend erhalten werden.

Innerhalb des Arbeitskreises von Prof. Dr. Werner Thiel wurde in Zusammenarbeit mit Wasim Haider der Cp**Ru*-Komplex (**47**) und mit Marcel Nagel der kationische Gold-Komplex (**49**) zur Verfügung gestellt.

8.3 Versuchsbeschreibungen

8.3.1 (η^6 -Brombenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)tribromidfluoridoaluminat (5)



Zu einem Gemisch aus Tetraisopropylcyclopentadienyleisen(II)bromid-Dimer (368.0 mg; 0.5 mmol) und Aluminium(III)bromid (263.7 mg; 1.0 mmol) wurde Fluorbenzol (480.0 mg; 5.0 mmol) hinzugegeben. Die Suspension wurde für 12 h unter stetem Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Acetonitril (5 ml) versetzt. Nach dem Filterkanülieren wurde das Lösungsmittel erneut im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende dunkelrote Feststoff mit Pentan (3 ml) gewaschen. Ausbeute: 720.1 mg (1.0 mmol; 99 %).

Charakterisierung:

$C_{24}H_{34}AlBr_4Fe$ (727.9 g/mol).

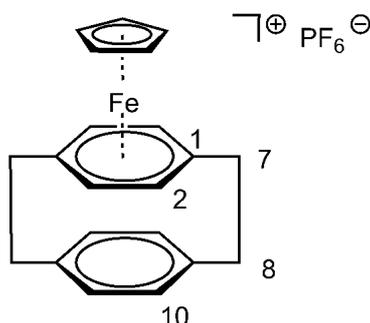
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 6.41 (t, $^3J_{HH}$ = 5.2 Hz, 2 H, H-3), 6.24 (brs, 2 H, H-2), 6.07 (brs, 1 H, H-4), 4.92 (s, 1 H, H-7), 2.92 (sept, 4 H, CH-Isopropyl), 1.50 (d, $^2J_{HH}$ = 3.4 Hz, 6 H, CH₃-Isopropyl), 1.38 (d, $^2J_{HH}$ = 3.4 Hz, 6 H, CH₃-Isopropyl), 1.25 (d, $^2J_{HH}$ = 3.4 Hz, 6 H, CH₃-Isopropyl), 1.05 (d, $^2J_{HH}$ = 3.4 Hz, 6 H, CH₃-Isopropyl) ppm.

^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 102.5 (C-1), 88.2 (C-3), 88.2 (C-4), 87.6 (C-2), 79.2 (C-8), 79.0 (C-9), 70.4 (C-7) 26.3 (CH-Isopropyl), 26.2 (CH₃-Isopropyl), 26.1 (CH-Isopropyl), 23.9 (CH₃-Isopropyl), 23.2 (CH-Isopropyl), 22.2 (CH₃-Isopropyl) ppm.

^{19}F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -137.96 ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 37.74	H: 4.68	N: 0.00
	gef.:	C: 37.11	H: 4.59	N: 0.00

8.3.2 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -paracyclophan)eisen(II)hexafluorophosphat (9)



Ferrocen (892.8 mg, 4.8 mmol), Aluminiumbromid (1265.4 mg, 4.8 mmol) und Paracyclophan (1152.2 mg, 4.8 mmol) wurden in Heptan (200 ml) vorgelegt und unter Rühren für 12 h auf 95 °C erhitzt. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt und langsam mit entgastem Wasser (150 ml) versetzt. Nach dem Isolieren der wässrigen, blaugefärbten Phase wurde diese fünfmal mit Heptan (8 ml) gewaschen. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat (782.4 mg, 4.8 mmol) fiel orangebrauner Feststoff aus, der durch Zentrifugieren isoliert werden konnte. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan aufgenommen, filterkanüliert und anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Komplex wurde als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 352.9 mg (0.7 mmol, 15 %).

Charakterisierung:

$C_{22}H_{25}F_6FeP$ (490.1 g/mol)

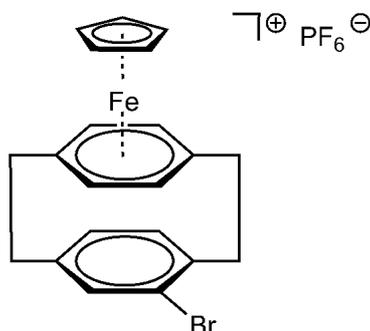
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 6.62 (s, 4 H, H-10), 5.47 (s, 4 H, H-2), 4.64 (s, 5 H, Cp), 3.12 (m, 4 H, H-7), 2.92 (m, 4 H, H-8) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.55 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 53.90	H: 5.14	N: 0.00
	gef.:	C: 52.88	H: 5.04	N: 0.00

8.3.3 (η^6 -Bromparacyclophan)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (10)



Ferrocen (647.3 mg, 3.48 mmol), Aluminiumbromid (917.7 mg, 3.48 mmol) und 4-Brom[2.2]paracyclophan (1051.3 mg, 3.48 mmol) wurden in Heptan (200 ml) vorgelegt und unter Rühren für 12 h auf 95 °C erhitzt. Die Suspension wurde mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt und langsam mit entgastem Wasser (150 ml) versetzt. Nach dem Isolieren der wässrigen, blaugrüngefärbten Phase wurde diese fünfmal mit Heptan (8 ml) gewaschen. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat (567.25 mg, 3.48 mmol) fiel blassorangefarbener Feststoff aus, der durch Zentrifugieren isoliert werden konnte. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan aufgenommen, filterkanüliert und anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Komplex wurde als blassorangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.0 g (2.0 mmol, 60 %).

Charakterisierung:

$C_{22}H_{24}BrF_6FeP$ (568.0 g/mol)

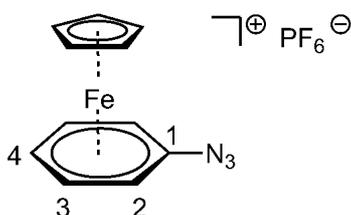
1H -NMR (Aceton- d_6 , 400.1 MHz): δ = 6.71 (brs, 1 H, Br-Ph), 6.21 (brs, 1 H, Br-Ph), 5.79 (brs, 4 H, koordinierender Ph_{PC}), 5.62 (brs, 1 H, Br-Ph), 4.89 (s, 5 H, Cp), 3.3-3.0 (m, 8 H, CH_2) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.57 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.56 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 46.43	H: 4.25	N: 0.00
	gef.:	C: 49.21	H: 4.70	N: 0.00

8.3.4 (η^6 -Azidobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (12)



Zu einer Lösung aus (η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) hexafluorophosphat (**11**) (502 mg, 1.33 mmol) in technischem DMF (20 ml) wurde Natriumazid (172 mg, 2.65 mmol) und eine katalytische Menge 18-Krone-6 hinzugegeben. Die Lösung wurde für zehn Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filterkanüliert und zur Trockne eingengt. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde mit Diethylether (8 ml) gewaschen und das orangefarbene Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 89.9 mg (230 μ mol, 18 %).

Charakterisierung:

$C_{11}H_{10}F_6FeN_3P$ (385.0 g/mol).

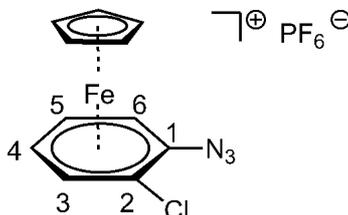
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 5.94 (t, 3J = 5.6 Hz, 2 H, H-3), 5.80 (t, 3J = 5.0 Hz, 1 H, H-4), 5.67 (d, 3J = 5.9 Hz, 2 H, H-2), 4.82 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.58 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 34.31	H: 2.62	N: 10.91
	gef.:	C: 35.53	H: 3.10	N: 9.77

8.3.5 (η^6 -2-Azido-1-chlorobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (14)



(η^6 -1,2-Dichlorobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**13**) (220 mg, 0.53 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol (10 ml) und Dichlormethan (10 ml) aufgenommen und mit Natriumazid (72 mg, 1.11 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dann erneut mit Natriumazid (72.0 mg, 1.11 mmol) versetzt. Nach weiteren 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filterkanüliert und zur Trockne eingengt. Das Produkt konnte als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 155 mg (0.37 mmol, 71 %).

Charakterisierung:

$C_{11}H_9ClF_6FeN_3P$ (419.5 g/mol).

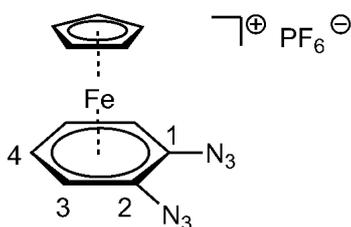
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 6.61 (dd, 3J = 6.3 Hz/1.0 Hz, 1 H, H-3), 6.55 (dd, 3J = 6.2 Hz/1.0 Hz, 1 H, H-6), 6.25 (td, 3J = 6.2 Hz/1.0 Hz, 1 H, H-5), 6.18 (td, 3J = 6.2 Hz/1.0 Hz, 1 H, H-4), 5.12 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.55 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.57 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 31.50	H: 2.16	N: 10.02
	gef.:	C: 32.88	H: 2.63	N: 9.77

8.3.6 (η^6 -1,2-Diazidobenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II) hexafluorophosphat (**15**)



(η^6 -1,2-Dichlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**13**) (220 mg, 0.53 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus Methanol (10 ml) und Dichlormethan (10 ml) aufgenommen und mit Natriumazid (72 mg, 1.11 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt und dann erneut mit Natriumazid (72.0 mg, 1.11 mmol) versetzt. Nach weiteren 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, filterkanüliert und zur Trockne eingengt. Das Produkt konnte als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

Charakterisierung:

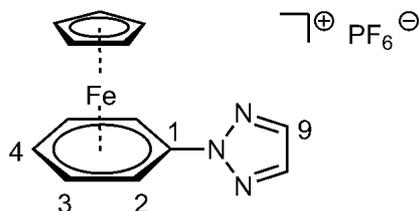
$C_{11}H_9F_6FeN_6P$ (426.0 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 6.39 – 6.36 (m, 2 H, H-3), 6.15 – 6.12 (m, 2 H, H-4), 5.02 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.55 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.57 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

8.3.7 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -2-phenyl-1,2,3-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (19)



(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (238 mg, 0.63 mmol) und Kalium-1,2,3-triazolid (68 mg, 0.63 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung von grün zu rostbraun färbte. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Extraktion mit Aceton kann der Komplex weiter aufgereinigt werden. Das Produkt liegt als bernsteinfarbener Feststoff vor.

Ausbeute: 95 mg (231 mmol, 37 %).

Charakterisierung:

$C_{13}H_{12}F_6FeN_3P$ (411.1 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.11 (s, 2 H, H-9), 7.24 (d, 3J = 6.4 Hz, 2 H, H-2), 6.47 (t, 3J = 6.2 Hz, 2 H, H-3), 6.36 (t, 3J = 5.7 Hz, 1 H, H-4), 4.97 (s, 5 H, Cp) ppm.

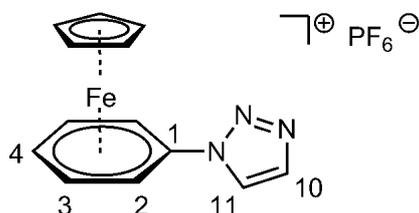
^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 139.8 (C-9), 107.4 (C-1), 88.3 (C-3), 88.1 (C-4), 79.7 (C-2), 78.9 (Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.58 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 37.98	H: 2.94	N: 10.22
	gef.:	C: 38.64	H: 3.22	N: 9.80

8.3.8 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1,2,3-triazol)eisen(II)hexafluorophosphat (20)



(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (238 mg, 0.63 mmol) und Kalium-1,2,3-triazolid (68 mg, 0.63 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung von grün zu rostbraun färbte. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether und wenig Aceton gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als bernsteinfarbener Feststoff vor.

Ausbeute: 78 mg (190 μ mol, 30 %).

Charakterisierung:

$C_{13}H_{12}F_6FeN_3P$ (411.1 g/mol).

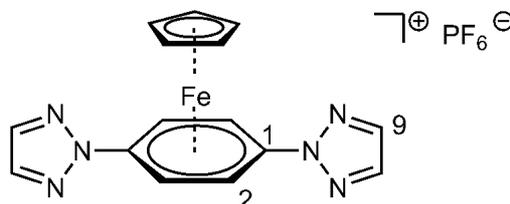
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.47 (brs, 1 H, H-10), 7.94 (brs, 1 H, H-11), 7.03 (d, 3J = 6.4 Hz, 2 H, H-2), 6.51 (t, 3J = 6.2 Hz, 2 H, H-3), 6.30 (t, 3J = 5.7 Hz, 1 H, H-4), 5.05 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.58 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 37.98	H: 2.94	N: 10.22
	gef.:	C: 38.64	H: 3.22	N: 9.80

8.3.9 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-2,2'-(1,4-phenylen-bis-1,2,3-triazol)})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (26)



$(\eta^6\text{-1,4-Dichlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**21**) (223 mg, 0.54 mmol) und Kalium-1,2,3-triazolid (116 mg, 1.08 mmol) wurden in Acetonitril (15 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung von grün zu rostbraun färbte. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als bronzegelber Feststoff vor.

Charakterisierung:

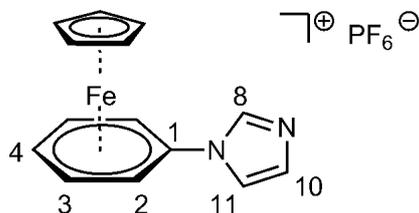
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeN}_6\text{P}$ (478.1 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): $\delta = 8.14$ (s, 4 H, H-9), 7.44 (s, 4 H, H-2), 4.93 (s, 5 H, Cp) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): $\delta = -144.52$ (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): $\delta = -72.57$ (d, $^1J = 711.6$ Hz, PF_6) ppm.

8.3.10 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-1H-imidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (27)



(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natriumimidazolid (0.12 g, 1.32 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung gelb färbte und wenig farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als gelber Feststoff vor und konnte aus Acetonitril in der Kälte als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 344 mg (832 μ mol, 63 %).

Charakterisierung:

$C_{14}H_{13}F_6FeN_2P$ (410.0 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.15 (s, 1 H, H-8), 7.67 (s, 1 H, H-10), 7.22 (s, 1 H, H-11), 6.71 (d, $^3J_{HH}$ = 3.3 Hz, 2 H, H-2), 6.43 (t, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, 2 H, H-3), 6.28 (t, $^3J_{HH}$ = 6.2 Hz, 1 H, H-4), 5.03 (s, 5 H, Cp) ppm.

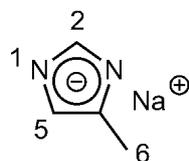
^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 137.4 (C-8), 132.4 (C-10), 119.2 (C-11), 107.7 (C-1), 88.3 (C-3), 87.9 (C-4), 80.9 (C-2), 79.0 (Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.58 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 42.28	H: 4.02	N: 6.57
	gef.:	C: 42.33	H: 4.09	N: 6.51

8.3.11 Natrium-4-methylimidazolid (29)



4-Methylimidazol (15.0 g, 183.3 mmol) und Natriumhydrid (4.4 g, 183.3 mmol) wurden vorgelegt und unter stetem Rühren wurde langsam Tetrahydrofuran (220 ml) zugegeben. Unter heftiger Gasentwicklung bildete sich eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag. Die Suspension wurde weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend wurde der Niederschlag über eine Umkehrfritte isoliert und mit kaltem Tetrahydrofuran (3x15ml) gewaschen. Der Feststoff wurde abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 15.4 g (148.1 mmol, 81 %).

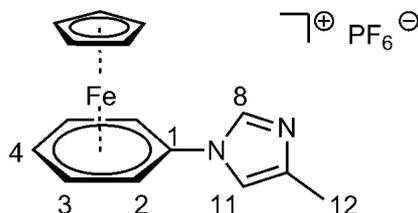
Charakterisierung:

$C_4H_5N_2Na$ (104.0 g/mol)

1H -NMR (Aceton- d_6 , 400.1 MHz): δ = 6.43 (s, 1 H, H-2), 5.86 (s, 1 H, H-5), 1.59 (s, 3 H, H-6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 46.16	H: 4.84	N: 26.91
	gef.:	C: 46.27	H: 4.80	N: 27.04

8.3.12 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenyl-4-methyl-1H-imidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (**30**)



(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natrium-4-methylimidazolid (0.14 g, 1.32 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung gelb färbte und wenig farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als gelber Feststoff vor und konnte aus Acetonitril in der Kälte als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 390 mg (922 μ mol, 70 %).

Charakterisierung:

$C_{15}H_{15}F_6FeN_2P$ (424.1 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.03 (s, 1 H, H-8), 7.52 (s, 1 H, H-11), 6.64 (brs, 2 H, H-2), 6.40 (brs, 2 H, H-3), 6.25 (brs, 1 H, H-4), 5.01 (s, 5 H, Cp), 2.20 (s, 3 H, H-12) ppm.

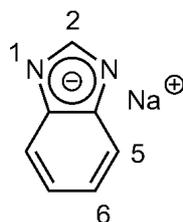
^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 137.4 (C-8), 132.5 (C-10), 131.4 (C-11), 107.6 (C-1), 86.8 (C-3), 86.1 (C-4), 79.2 (C-2), 77.28 (Cp), 12.3 (C-12) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.54 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.57 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 42.48	H: 3.56	N: 6.61
	gef.:	C: 42.11	H: 3.45	N: 6.49

8.3.13 Natriumbenzimidazolid (32)



Benzimidazol (8.85 g, 73.4 mmol) wurde in Tetrahydrofuran (100 ml) vorgelegt und portionsweise mit Natriumhydrid (1.80 g, 75.0 mmol) versetzt. Die Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Während der Reaktion fiel ein farbloser Feststoff aus. Das Lösemittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether (3x20 ml) gewaschen. Abschließend wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet. Natriumbenzimidazolid lag als farbloser Feststoff vor.

Ausbeute: 10.3 g (73.4 mmol, 99 %).

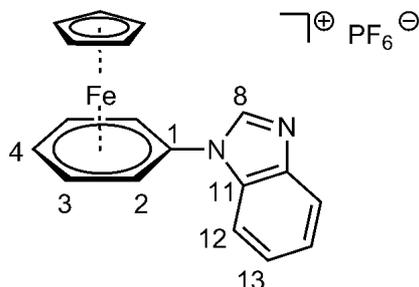
Charakterisierung:

$C_7H_5N_2Na$ (140.0 g/mol)

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 7.98 (s, 1 H, H-2), 7.57 (m, 2 H, H-5), 7.03 (m, 2 H, H-6)
ppm

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 60.00	H: 3.60	N: 19.99
	x0.25 DEE:	C: 60.57	H: 4.76	N: 17.66
	gef.:	C: 60.53	H: 4.66	N: 18.00

8.3.14 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1-phenylbenzimidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (33)



(η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natriumbenzimidazolid (0.18 g, 1.32 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung gelb färbte und wenig farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als orangefarbener Feststoff vor.

Ausbeute: 456 mg (992 μ mol, 75 %).

Charakterisierung:

$C_{18}H_{15}F_6FeN_2P$ (460.1 g/mol).

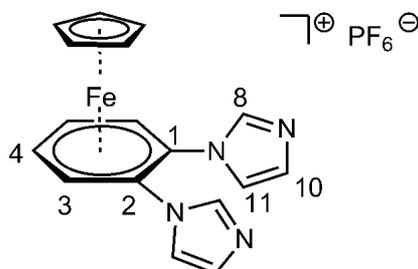
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.57 (s, 1 H, H-8), 7.93-7.87 (m, 2 H, H-12), 7.55-7.45 (m, 2 H, H-13), 6.58 (d, 2 H, H-2), 6.35 (t, 2 H, H-3), 6.23 (t, 1 H, H-4), 5.14 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.51 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

^{19}F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.58 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 46.98	H: 3.29	N: 6.09
	gef.:	C: 45.45	H: 3.10	N: 5.65

8.3.15 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,2-phenylen-bis-1H-imidazol)eisen(II) hexafluorophosphat (**34**)



(η^6 -1,2-Dichlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**13**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natriumimidazolid (0.42 g, 2.64 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung tiefrot färbte und wenig farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt liegt als roter Feststoff vor und konnte aus Acetonitril in der Kälte als rote und gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 308 mg (647 μ mol, 49 %).

Charakterisierung:

$C_{17}H_{15}F_6FeN_4P$ (476.1 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 7.61 (s, 2 H, H-8), 7.13 (brs, 2 H, H-10), 7.10 (brs, 2 H, H-11), 6.75 (m, 2 H, H-3), 6.43 (m, 2 H, H-4), 5.03 (s, 5 H, Cp) ppm.

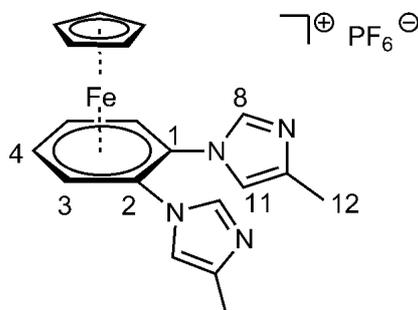
^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 139.0 (C-8), 131.9 (C-10), 121.7 (C-11), 103.4 (C-1), 88.6 (C-4), 86.0 (C-3), 80.8 (Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.51 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.55 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 43.93	H: 3.89	N: 11.38
	gef.:	C: 43.83	H: 3.81	N: 11.29

8.3.16 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylenbis-4-methyl-1H-imidazol))eisen(II)hexafluorophosphat (35)



(η^6 -1,2-Dichlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**13**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natrium-4-methylimidazolid (0.28 g, 2.64 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung orange färbte. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde als zitronenfarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 366 mg (647 μ mol, 55 %).

Charakterisierung:

$C_{19}H_{19}F_6FeN_4P$ (504.2 g/mol).

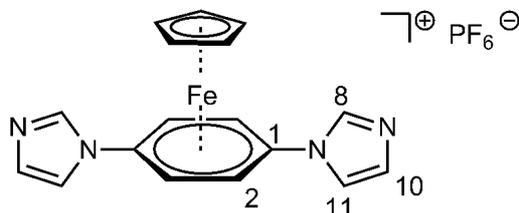
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 7.42 (s, 2 H, H-8), 6.85 (s, 2 H, H-11), 6.65 (s, 2 H, H-3), 6.49 (s, 2 H, H-4), 5.22 (s, 5 H, Cp), 2.17 (s, 6 H, H-12) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.50 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.55 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 45.26	H: 3.80	N: 11.11
	gef.:	C: 45.71	H: 4.02	N: 10.83

8.3.17 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,1'-(1,4-phenylenbis-1H-imidazol)})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**36**)



$(\eta^6\text{-1,4-Dichlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**21**) (0.50 g, 1.32 mmol) und Natriumimidazolid (0.42 g, 2.64 mmol) wurden in Acetonitril (20 ml) gelöst. Die Lösung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung tiefrot färbte. Die Lösung wurde filterkanüliert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Abschließend wurde der Rückstand mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als blassgelbe Kristalle aus Acetonitril in der Kälte erhalten werden.

Ausbeute: 239 mg (502 μmol , 38 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{P}$ (476.1 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 8.19 (s, 2 H, H-8), 7.69 (brs, 2 H, H-10), 7.23 (brs, 2 H, H-11), 6.90 (s, 4 H, H-2), 5.02 (s, 5 H, Cp) ppm.

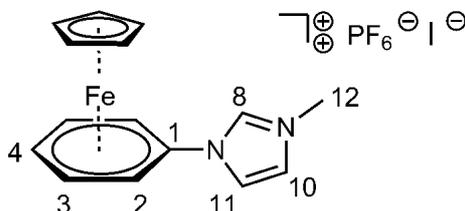
$^{13}\text{C-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 100.6 MHz): δ = 137.8 (C-8), 131.7 (C-10), 120.3 (C-11), 103.4 (C-1), 81.0 (C-3), 78.9 (Cp) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -144.57 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): δ = -72.53 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 43.93	H: 3.89	N: 11.38
	+10 % Ferrocen:	C: 44.68	H: 3.95	N: 10.97
	gef.:	C: 44.81	H: 4.12	N: 10.73

8.3.18 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenyl-3-methylimidazol})\text{eisen(II)hexafluorophosphatid (37)}$



Zu einer Lösung aus $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylimidazol})\text{eisen(II) hexafluorophosphat (27)}$ (164 mg, 0.4 mmol) in Acetonitril (20 ml) wurde langsam Methyljodid (63 mg, 0.44 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Zur Isolierung des Niederschlags wurde die überstehende, rote Lösung abdekantiert und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als safrangelbes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 209 mg (0.38 mmol, 95 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{FeIN}_2\text{P}$ (552.0 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_3 , 400.1 MHz): $\delta = 10.26$ (s, 1 H, H-8), 8.61 (s, 1 H, H-10), 8.06 (s, 1 H, H-11), 7.44 (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, H-2), 6.93 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, H-3), 6.79 (t, $^3J = 6.2$ Hz, 1 H, H-4), 5.51 (s, 5 H, Cp), 4.21 (s, 3 H, H-12) ppm.

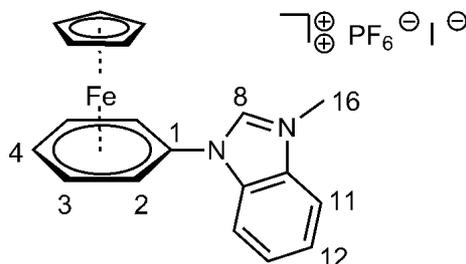
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100.6 MHz): $\delta = 134.7$ (C-8), 125.6 (C-10), 121.6 (C-11), 103.9 (C-1), 88.7 (C-4), 87.7 (C-3), 81.9 (C-2), 78.9 (Cp), 36.6 (C-12) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton- d_3 , 162.0 MHz): $\delta = -144.30$ (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Aceton- d_3 , 376.50 MHz): $\delta = 105.02$ (d, $^1J = 707.8$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 32.64	H: 2.92	N: 5.07
	gef.:	C: 32.61	H: 2.91	N: 5.05

8.3.19 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylbenzimidazol})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphatiodid (**38**)



Zu einer Lösung aus $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylbenzimidazol})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**33**) (431 mg, 0.93 mmol) in Acetonitril (30 ml) wurde langsam Methyliodid (3.00 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff mit Dichlormethan gewaschen und abschließend erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt lag als orangefarbenes Pulver vor.

Ausbeute: 54 mg (8 mmol, 9 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{FeIN}_2\text{P}$ (602.1 g/mol).

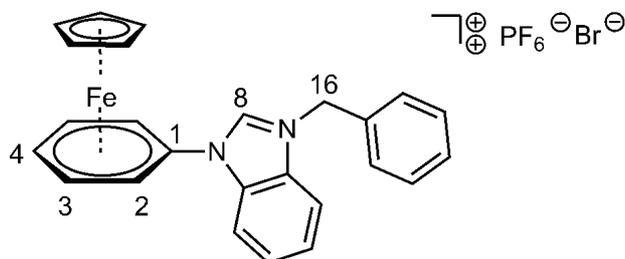
$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): $\delta = 10.08$ (s, 1 H, H-8), 8.01 (brs, 2 H, H-11), 7.84 (brs, 2 H, H-12), 7.02 (brs, 2 H, H-2), 6.69 (brs, 2 H, H-3), 6.57 (brs, 1 H, H-4), 5.35 (s, 5 H, Cp), 4.29 (s, 3 H, H-16) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): $\delta = -144.50$ (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): $\delta = -72.51$ (d, $^1J = 711.6$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 37.90	H: 3.01	N: 4.65
	gef.:	C: 36.77	H: 2.79	N: 4.02

8.3.20 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylbenzimidazol})\text{eisen(II)}$ bromidhexafluorophosphat (**39**)



Zu einer Lösung aus $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1-phenylbenzimidazol})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**33**) (460 mg, 1 mmol) in Acetonitril (10 ml) wurde Benzylbromid (1.02 g, 6 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der verbleibende Feststoff mit Dichlormethan gewaschen und abschließend erneut im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt lag als orangerotes Pulver vor. Ausbeute: 52 mg (82 μmol , 13 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{BrF}_6\text{FeN}_2\text{P}$ (631.2 g/mol).

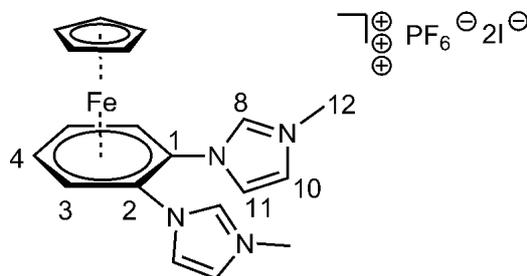
$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): $\delta = 11.46$ (s, 1 H, H-8), 7.98-7.28 (m, arom. H), 7.11 (brs, 2 H, H-2), 6.71 (brs, 2 H, H-3), 6.34 (brs, 2 H, H-4), 5.43 (s, 5 H, Cp), 4.59 (s, 2 H, H-16) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): $\delta = -144.52$ (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 376.50 MHz): $\delta = -72.50$ (d, $^1J = 711.6$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 47.57	H: 3.51	N: 4.44
	gef.:	C: 47.06	H: 3.31	N: 4.02

8.3.21 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazol))eisen(II) hexafluorophosphatdiiodid (40)



Zu einer Lösung aus (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -1,1'-(1,2-phenylen-bis-1H-imidazol)eisen(II)hexafluorophosphat (**34**) (143 mg, 0.3 mmol) in Acetonitril (20 ml) wurde langsam Methyljodid (94 mg, 0.66 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel. Zur Isolierung des Niederschlags wurde die überstehende Lösung abdekantiert und der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt konnte als safrangelbes Pulver erhalten werden.

Ausbeute: 207 mg (0.28 mmol, 91 %).

Charakterisierung:

$C_{19}H_{21}F_6FeI_2N_4P$ (760.0 g/mol).

1H -NMR (D_2O , 400.1 MHz): δ = 7.82 (s, 2 H, H-10), 7.78 (s, 2 H, H-11), 7.29 (m, 2 H, H-3), 7.02 (m, 2 H, H-4), 5.68 (s, 5 H, Cp), 4.08 (s, 6 H, H-12) ppm.

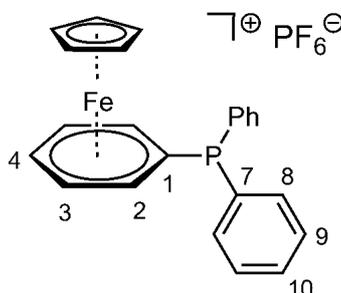
^{13}C -NMR (D_2O , 100.6 MHz): δ = 138.9 (C-8), 126.5 (C-10), 123.4 (C-11), 99.9 (C-1), 89.5 (C-4), 86.1 (C-3), 81.7 (Cp), 37.3 (C-12) ppm.

^{31}P -NMR (Methanol- d_4 , 162.0 MHz): δ = -144.62 (sept, PF_6) ppm.

9F -NMR (Methanol- d_4 , 376.50 MHz): δ = -74.40 (d, 1J = 711.6 Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 30.03	H: 2.79	N: 7.37
	gef.:	C: 29.96	H: 2.83	N: 7.21

8.3.22 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenyldiphenylphosphan)eisen(II)hexafluorophosphat (41)



Eine Lösung aus Diphenylphosphan (250 mg, 1.34 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium (0.8 ml, 688 mg, 2.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h gerührt, während sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (2x15 ml) gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und mit (η^6 -Chlorbenzol)(η^5 -cyclopentadienyl)eisen(II)hexafluorophosphat (**11**) (521 mg, 1.38 mmol) versetzt. Nachdem die Reaktionslösung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan (20 ml) aufgenommen und filterkanüliert. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether (2x15 ml) gewaschen. Aus einer Kristallisation von Dichlormethan und Diethylether konnte das Produkt in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 502 mg (0.94 mmol, 71 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{FeP}_2$ (528.2 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , 600.13 MHz): $\delta = 7.53\text{--}7.51$ (m, 10 H, Ph-*H*), 6.60 (d, $^3J = 4.3$ Hz, 2 H, H-2), 6.57 (t, $^3J = 6.0$ Hz, 2 H, H-4), 6.21 (t, $^3J = 5.4$ Hz, 2 H, H-3), 5.23 (s, 5 H, Cp) ppm.

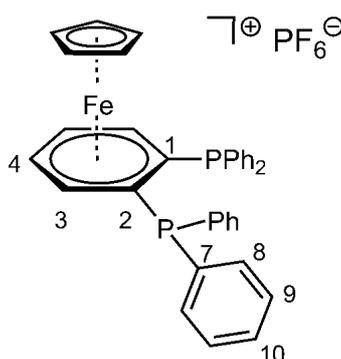
$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6 , 150.92 MHz): $\delta = 135.2$ (C-9), 135.0 (C-10), 131.3 (C-7), 130.2 (C-8), 103.0 (C-1), 91.2 (C-3), 89.4 (C-2), 88.8 (s, C-4), 78.6 (Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Aceton- d_6 , 242.94 MHz): $\delta = -5.9$ (s, PPh_3), -144.54 (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

^9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.46 MHz): $\delta = -72.50$ (d, $^1J = 707.7$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 52.30	H: 3.82	N: 0.00
	gef.:	C: 51.98	H: 3.77	N: 0.00

8.3.23 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl)})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (45)



Eine Lösung aus Diphenylphosphan (500 mg, 2.68 mmol) in Diethylether (10 ml) wurde auf -30 °C gekühlt und tropfenweise mit *n*-Butyllithium (1.6 ml, 1.38 g, 4.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h gerührt, während sie langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit *n*-Pentan (2x15 ml) gewaschen. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in Tetrahydrofuran (20 ml) gelöst und mit $(\eta^6\text{-1,2-Dichlorbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}$ hexafluorophosphat (**13**) (553 mg, 1.34 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Lösung von grün zu dunkelrot verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff in Dichlormethan (20 ml) aufgenommen und filterkanüliert. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether (2x15 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als rotbrauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 400 mg (0.56 mmol, 42 %).

Charakterisierung:

$C_{35}H_{29}F_6FeP_3$ (712.4 g/mol).

1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 7.30-7.45 (m, 20 H, Ph-*H*), 6.75 (m, 2 H, H-4), 6.30 (m, 2 H, H-3), 5.16 (s, 5 H, Cp) ppm.

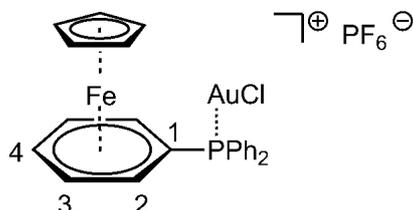
^{13}C -NMR (Acetonitril- d_3 , 101.0 MHz): δ = 134.4 (C-9), 130.9 (C-10), 129.2 (C-7), 127.7 (C-8), 107.8 (C-1), 89.7 (C-4), 88.6 (C-3), 82.1 (Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 162.0 MHz): δ = -9.41 (s, PPH_3), -144.56 (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.5 MHz): δ = -72.90 (d, $^1J = 707.7$ Hz PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 59.01	H: 4.10	N: 0.00
	gef.:	C: 59.31	H: 4.21	N: 0.00

8.3.24 (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenylendiphenylphosphan)eisen(II)gold(I)chlorid hexafluorophosphat (46)



Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (112 mg, 0.36 mmol) wurde zu einer Lösung aus (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -phenylendiphenylphosphan)eisen(II)hexafluorophosphat (**41**) (173 mg, 0.34 mmol) in Dichlormethan (15 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ausschluss von Licht für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether (2x5 ml) gewaschen. Eine Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether lieferte kristalline, gelbe Prismen.

Ausbeute: 176 mg (0.24 mmol, 71 %).

Charakterisierung:

$C_{23}H_{20}AuClFeP_2$ (760.6 g/mol).

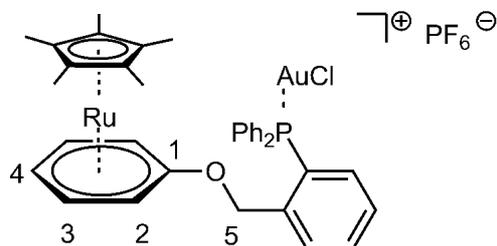
1H -NMR (Acetonitril- d_3 , 400.1 MHz): δ = 7.80–7.25 (m, 10 H, Ph-*H*), 6.33 (m, 5 H, H-2 + H-3 + H-4), 4.95 (s, 5 H, Cp) ppm.

^{31}P -NMR (Acetonitril- d_3 , 242.94 MHz): δ = 32.20 (s, PPh₃), -144.59 (sept, 1J = 706.2 Hz, PF₆) ppm.

9F -NMR (Acetonitril- d_3 , 376.46 MHz): δ = -72.90 (d, 1J = 707.7 Hz, PF₆) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 36.32	H: 2.65	N: 0.00
	gef.:	C: 36.22	H: 2.44	N: 0.00

8.3.25 $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\eta^6\text{-phenylen(phenyl)(2-(phenoxyethyl)phenyl)phosphan})\text{ruthenium(II)gold(I)chloridhexafluorophosphat (48)}$



Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (37 mg, 0.13 mmol) wurde zu einer Lösung aus $(\eta^6\text{-Phenylen(phenyl)(2-(phenoxyethyl)phenyl)phosphan})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{ruthenium(II)}$ hexafluorophosphat (**47**) (74 mg, 0.1 mmol) in Dichlormethan (10 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Ausschluss von Licht für 60 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether (5 ml) gewaschen. Das Produkt wurde als orangegelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80 mg (0.09 mmol, 87 %).

Charakterisierung:

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{AuClF}_6\text{OP}_2\text{Ru}$ (982.1 g/mol).

$^1\text{H-NMR}$ (Dichlormethan- d_2 , 400.1 MHz): $\delta = 7.71\text{-}7.52$ (m, 10 H, aromat. H), 7.43 (tt, $^3J = 7.3$ Hz, $^1J = 1.9$ Hz, 1 H, aromat. H), 6.97 (m, 1 H, aromat. H), 5.64 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2 H, H-3), 5.52 (d, $^3J = 3.6$ Hz, 2 H, H-2), 5.48 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 1 H, H-4), 3.21 (s, 2 H, H-5), 1.90 (s, 15 H, Cp*) ppm.

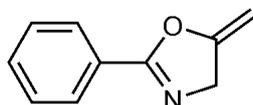
$^{31}\text{P-NMR}$ (Dichlormethan- d_2 , 242.94 MHz): $\delta = 24.43$ (s, PPh_3), -144.45 (sept, $^1J = 706.2$ Hz, PF_6) ppm.

$^9\text{F-NMR}$ (Dichlormethan- d_2 , 376.46 MHz): $\delta = -72.90$ (d, $^1J = 707.7$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse (%):	ber.:	C: 42.18	H: 3.54	N: 0.00
	gef.:	C: 42.89	H: 3.81	N: 0.00

8.3.26 Katalytische Cyclisierung von *N*-Propargylcarboxamid zu 4,5-Dihydrooxazol

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten und im Vakuum getrockneten Glas-Vials (15 ml) durchgeführt. Zu einer Lösung aus Katalysator (1 mol%) in Dichlormethan (2 ml) wurde (*N*-2-Propyn-1-yl)benzamid (0.1 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Um den Reaktionsfortschritt zu beobachten, wurden NMR-Spektren des Gemisches gemessen. Dazu wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben entnommen und das Lösungsmittel gegen deuteriertes Dichlormethan getauscht.



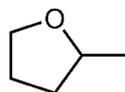
Charakterisierung:

C₁₀H₉NO (159.2 g/mol).

¹H-NMR (Chloroform-d, 400.1 MHz): δ = 7.82 (d, 2 H, Phenyl-H), 7.50 (t, 1 H, Phenyl-H), 7.33 (t, 2 H, Phenyl-H), 4.80 (s, 2 H, Methylen-H), 4.42 (dd, 2H, Ethylen-H) ppm.

8.3.27 Katalytische Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten und im Vakuum getrockneten Glas-Vials (15 ml) durchgeführt. Zu einer Lösung aus Katalysator (1 mol%) in Dichlormethan (2 ml) wurde Pent-4-en-1-ol (83 mg, 0.95 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Um den Reaktionsfortschritt zu beobachten, wurden NMR-Spektren des Gemisches gemessen. Dazu wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben entnommen und das Lösungsmittel gegen deuteriertes Dichlormethan getauscht.



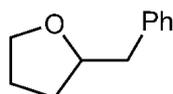
Charakterisierung:

$C_5H_{10}O$ (86.1 g/mol).

1H -NMR (Chloroform-d, 400.1 MHz): δ = 3.88-3.77 (m, 2 H), 3.63-3.58 (m, 1 H), 1.96-1.74 (m, 3 H), 1.38-1.29 (m, 1 H), 1.15 (d, 3 H, CH_3) ppm.

8.3.28 Katalytische Cyclisierung von Pent-1-enol zu 2-Benzyltetrahydrofuran

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten und im Vakuum getrockneten Glas-Vials (15 ml) durchgeführt. Zu einer Lösung aus Katalysator (1 mol%) in Dichlormethan (2 ml) wurde Pent-4-en-1-ol (83 mg, 0.1 mmol), Selectfluor (71 mg, 0.2 mmol) und Phenyltrimethylsilan (30 mg, 0.2 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Um den Reaktionsfortschritt zu beobachten, wurden NMR-Spektren des Gemisches gemessen. Dazu wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben entnommen und das Lösungsmittel gegen deuteriertes Dichlormethan getauscht.



Charakterisierung:

$C_{11}H_{14}O$ (162.2 g/mol).

1H -NMR (Chloroform-d, 400.1 MHz): δ = 7.57-7.55 (m, 2 H, Ph-H), 7.39-7.36 (m, 3 H, Ph-H), 4.10-3.67 (m, 3 H), 2.89-2.74 (m, 2 H, Methylen-H), 1.90-1.80 (m, 3 H), 1.61-1.52 (m, 1 H) ppm.

9 Literaturverzeichnis

- [1] P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 3.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [3] S. A. Miller, J. A. Trebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [4] P. L. Pauson, *Rev.* **1955**, 9, 391.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [6] a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 632. b) E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 676.
- [7] P. F. Eiland, R. Pepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4971.
- [8] G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6148.
- [9] E. O. Fischer, W. Haffner, *Z. Naturforsch. B.* **10**, **1955**, 655.
- [10] F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637, 18.
- [11] G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273.
- [12] M. L. H. Green, *Organometallic Compounds, Vol. II*, Methuen, London, **1968**.
- [13] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1980**.
- [14] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th Edn. Wiley, New York, **1980**.
- [15] M. F. Semmelhack, *N. Y. Acad. Sci.* **1977**, 295, 36.
- [16] G. Jouen, *Ibid.* **1977**, 295, 59.
- [17] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, W. E. Abels, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4+8, Pergamon Press, Oxford, **1982**.
- [18] R. B. King, *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 2, 155-187, Academic Press, New York, **1981**.
- [19] R. A. Work, R. L. McDonald, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1936.
- [20] R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlison, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1973**, 120.
- [21] E. O. Fischer, J. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1962**, 776.

- [22] A. N. Nemeyanov, *Int. Union Pure Applied Chemistry*, S. 221, Butterworth, London, **1968**.
- [23] A. N. Nemeyanov, *Adv. Organomet. Chem.* **1972**, *10*, 1.
- [24] D. W. Slocum, C. R. Ernst, *Ibid.* **1962**, *10*, 79.
- [25] W. E. Silverthorn, *Ibid.* **1975**, *12*, 47.
- [26] R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem. Library* **1977**, *3*, 311.
- [27] D. Astruc, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 4027.
- [28] E. O. Fischer, R. Böttcher, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2397.
- [29] E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *z. Naturforsch. B* **1962**, *17*, 483.
- [30] A. N. Nesmeyanov, L. I. Denisovitch, S. P. Gubin, N. A. Vol'kenau, F. I. Sirotkina, I. N. Bolesova, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *20*, 169.
- [31] R. E. Dessy, F. E. Stary, R. B. King, M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 471.
- [32] D. Astruc, R. Dabard, E. Laviron, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **1969**, *269*, 608.
- [33] D. Astruc, R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 228.
- [34] a) N. El Murr, *J. Chem. Soc.* **1981**, 219. b) N. El Murr, *Chem. Commun.* **1981**, 251.
- [35] A. Buet, Thesis, Rennes **1980**.
- [36] E. Kunz, *Chemtech* **1987**, *17*, 570.
- [37] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**, 575. b) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- [38] Green chemistry, in: P. T. Anastas, T. C. Williamson, *ACS Symp. Ser. 626*, **1996**, ACS, Washington, DC.
- [39] The Rio Environmental Declaration, United Nations Conference on Environment and Development, Rio de Janeiro, 3.-4. Juni 1992.
- [40] J. Miller, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, New York, **1968**.
- [41] J. March, *Organic Chemistry*, McGraw Hill, New York, **1985**, 584.
- [42] L. Balas, D. Jhurry, L. Latxague, S. Grelier, Y. Morel, M. Hamdani, N. Ardoin, D. Astruc, *Bull. Soc. Chim Fr.* **1990**, *127*, 401.
- [43] F. Rose, E. Rose, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 249.
- [44] J. F. Helling, W. A. Hendrickson, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 87.
- [45] C. C. Lee, C. I. Azogu, P. C. Chang, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *234*, 181.
- [46] R. G. Sutherland, P. C. Chang, C. C. Lee, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, 197.

- [47] C. C. Lee, U. S. Gill, M. Iqbal, C. I. Azogu, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 231, 151.
- [48] R. M. Moriarty, U. S. Gill, *Organometallics* **1986**, 6, 253.
- [49] U. S. Gill, R. M. Moriarty, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **1986**, 16, 485.
- [50] U. S. Gill, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 114, L25.
- [51] F. Moulines, M. Kalam-Alami, V. Martinez, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 125.
- [52] C. C. Lee, A. S. Abd El Aziz, R. L. Chowdhury, U. S. Gill, A. Pioko, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 79.
- [53] E. O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen, W. Semmlinger, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2763.
- [54] A. Wu, E. R. Biebe, P. C. Reeves, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 53.
- [55] A. Wu, E. R. Biebe, P. C. Reeves, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1972**, 11, 449.
- [56] P. C. B. Gomes, E. J. S. Vichi, P. J. S. Moran, A. Federman Neto, M. L. Maroso, J. Miller, *Organometallics* **1996**, 15, 3198.
- [57] D. A. Brown, J. R. Raju, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 40.
- [58] J. F. Bunnett, H. Herrmann, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 4081.
- [59] L. Tchissambon, G. Jouen, R. Dabard, *C. R. Seances Acaard Sci.* **1972**, 274C, 654, 806.
- [60] R. M. Moriarty, U. S. Gill, Y. Y. Ku, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 157.
- [61] A. C. Knipe, S. J. Guinness, E. W. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1981**, 193.
- [62] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Isaeva, I. N. Bolesova, *Dokl. Acad. SSSR* **1968**, 183, 184.
- [63] A. Z. Kreindlin, U. S. Khandarova, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 92, 197.
- [64] C. Lapinte, D. Catheline, D. Astruc, *Organometallics* **1988**, 7, 1683.
- [65] D. S. Barrat, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1559.
- [66] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257.
- [67] D. Jones, L. Pratt, G. Wilkinson, *Ibid.* **1962**, 2258.
- [68] P. Michaud, D. Astruc, J. H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3755.
- [69] S. G. Davies, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos, *Tetrahedron* **1978**, 34, 20.
- [70] D. W. Clack, L. A. P. Kane-Maguire, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, 199.
- [71] I. U. Khand, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2024.

- [72] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, V. A. Petrakova, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *85*, 365.
- [73] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Shilovtseva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 726.
- [74] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Dokl. Acad. SSSR* **1967**, *175*, 606.
- [75] R. G. Sutherland, A. Piorko, U. S. Gill, C. C. Lee, *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 801.
- [76] C. C. Lee, K. J. Demchuk, U. S. Gill, R. G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *247*, 71.
- [77] A. J. Pearson, I. C. Richards, D. V. Gardner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 807.
- [78] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1972**, 688.
- [79] J. W. Johnson, P. M. Treichel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1427.
- [80] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, E. I. Sirotkina, V. V. Deryabin, *Dokl. Chem.* **1967**, *177*, 1170.
- [81] E. I. Sirotkina, A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, *Izv. Akad. Nauk SSR Ser. Khim.* **1968**, 1605.
- [82] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, E. I. Sirotkina, *Ibid.* **1967**, 1170.
- [83] R. G. Sutherland, U. S. Gill, *Nat. Meeting Am. Chem. Soc.*, Las Vegas, **1980**.
- [84] a) Y. Sprinzak, *J. Org. Chem.* **1958**, 5449. b) M. Tezuka, Y. Ohkatsu, T. Osa, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1975**, *48*, 1471.
- [85] a) A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, **1995**. b) T. Colacot, *Platinum Met. Rev.* **2001**, *45*, 21.
- [86] a) J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046. b) J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 852.
- [87] T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354.
- [88] C. J. Richards, A. J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2377.
- [89] a) A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Köllner, G. Pioda, R. Schneider, A. Schnyder, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1531. b) A. Togni, in "Metallocenes", eds. A. Togni, R. L. Halterman, Wiley, New York, **1998**, 686. c) A. Togni, R. Dorta, C. Köllner, G. Pioda, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1477. d) A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1475. e) A. Togni, *Chimica* **1996**, *50*, 86.
- [90] L. Schwink, P. Knochel *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 950.
- [91] M. Sawamura, Y. Ito, *Chem Rev.* **1992**, *92*, 857.
- [92] a) A. Fihiri, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2017. b) D. A. Young, S. W. Chienb, T. S. Andy Hor, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12655. c) D. Schweinfurth, N. Büttner, S.

- Hohloch, N. Deibel, J. Klein, B. Sakar, *Organometallics* **2013**, *32*, 5834. d) M. Mohankumar, M. Holler, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12192.
- [93] U. Siemeling, T.-C. Auch, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 584.
- [94] I. R. Butler, W. R. Cullen, T.-J. Kim, S. J. Retting, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, *4*, 972.
- [95] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4405–4408.
- [96] R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 7674.
- [97] a) M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Kebeler, R. Stürmer, T. Zelinski, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 806–843. b) M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Kebeler, R. Stürmer, T. Zelinski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 788–824. c) H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17–31. d) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16.
- [98] a) C. J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, *408*, 447. b) O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science*, **1996**, *272*, 704. c) H. Kisida, H. Matsuzaki, H. Okamoto, T. Manabe, M. Yamashita, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Nature*, **2000**, *405*, 929. d) G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191. e) D. J. Tranchemontagne, J. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257. f) S. J. Garibay, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Prog. Inorg. Chem.* **2009**, *56*, 335. g) D.-L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3401.
- [99] G. Kumar, R. Gupta, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9403.
- [100] Webpräsenz des SFB 88/3MET (20.12.2017)
„<http://www.uni-kl.de/3met/projektbereiche/>“
- [101] a) S. M. Salih, S. Bergner, H. Kelm, Y. Sun, A. Grün, Y. Schmitt, R. Schoch, M. Busch, N. Deibel, S. Bräse, B. Sarkar, M. Bauer, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 6049. b) M. Busch, M. Cayir, M. Nieger, W. R. Thiel, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6108. c) F. Rajabi, J. Trampert, Y. Sun, M. Busch, S. Bräse, W. R. Thiel, *J. Organometal. Chem.* **2013**, *744*, 101. d) K. Muller, Yu Sun, A. Heimermann, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, C. van Wüllen, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7825. e) L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4305. f) M. Austeri, M. Enders, M. Nieger, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 1667. g) D. Hackenberger, M. F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Gros, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, L. J. Goosen, *ChemCatChem* **2015**, 3579.

- [102] a) S. Walg, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2015**. b) S. P. Walg, A. D. Schmidt, M. Schmitz, S. Farsadpour, J. Lang, M. Niebergall, Y. Sun, P. W. Roesky, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 1317–1322.
- [103] M. Cayir, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [104] a) M. Sato, M. Sekino, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, C31., b) M. Sato, H. Shigeta, M. Sekino, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 199.
- [105] a) J. F. Helling, D. M. Braitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7207. b) J. F. Helling, D. M. Braitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7209.
- [106] A. Schmid, H. Piotrowski, T. Lindel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2255.
- [107] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, S. Ittel, W. Nickerson, in *Inorg. Synth.*, ed. by John P. Fackler Jr, John Wiley & Sons, Inc., **1982**, S. 74–78.
- [108] M. S. Baird, P. D. Slowey, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3795 – 3796.
- [109] A. J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944**, 430.
- [110] S. Banerjee, R. Engel, G. Axelrad, *Phosphorous and Sulfur* **1983**, *15*, 15.
- [111] W. D. Rohrbach, V. Boekelheide, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3673.
- [112] A. R. Katritzky, Q.-H. Long, P. Lue, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3597.
- [113] T. H. Coffield, V. Sandel, R. D. Closson, *J. Amer. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5826.
- [114] M. L. H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1960**, 989.
- [115] a) D. Astruc, R. Dabard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1971**, *272*, 1337. b) D. Astruc, R. Dabard, *Bull. Sot. Chim. France* **1975**, 2571.
- [116] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [117] a) H. Sitzmann, M. D. Walter, G. Wolmershauser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2421. b) M. D. Walter, G. Wolmershauser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17494. c) F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271. d) M. D. Walter, D. Bentz, F. Weber, O. Schmitt, G. Wolmershauser, H. Sitzmann, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 305.
- [118] a) M. Wallasch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2002**. b) D. Weismann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2011**. c) H. Bauer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, **2013**.
- [119] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 1725.
- [120] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1963**, *149*, 615.
- [121] A. J. Pearson, A. M. Gelormini, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4561.

- [122] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, I. N. Bolesova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1966**, 166, 607.
- [123] T. Ruhland, K. S. Bang, K. Andersen, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5257.
- [124] A. R. Koray, *J. Org. Chem.* **1981**, 212, 233.
- [125] D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Org. Chem.* **1999**, 573, 292.
- [126] Laganis, E. D.; Finke, R. G.; Boekelheide, V. *Roc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1981, 78, 2657.
- [127] T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **1981**, 216, 65.
- [128] a) A. R. Koray, *J. Org. Chem.* **1981**, 212, 233. b) D. Crofts, P. J. Dyson, K. M. Sanderson, N. Srinivasan, T. Welton, *J. Org. Chem.* **1999**, 573, 292.
- [129] A. Z. Kreindlin, V. S. Khandkarova, S. P. Gubin, *J. Org. Chem.* **1975**, 92, 197.
- [130] A. Cipiciani, F. Fringuelli, V. Mancini, O. Piermatti, F. Pizzo, R. Ruzziconi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3744.
- [131] N. Mori, M. Takamori, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1661.
- [132] A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau, L. S. Isaeva, *Dokl. Acad. SSSR* **1967**, 167, 106.
- [133] A. J. Pearson, J. G. Park, S. H. Yang, Y. H. Chuang, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1363.
- [134] A. Piorko, A. S. Abd-El-Aziz, C. C. Lee, R. G. Sutherland, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 469.
- [135] A. S. Abd-El-Aziz, A. Piorko, C. C. Lee, R. G. Sutherland, *Synth. Commun.* **1988**, 18, 291.
- [136] J. R. Hamon, D. Astruc, P. J. Michand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 758.
- [137] C. C. Lee, C. I. Azogu, P. C. Chang, R. G. Sutherland, *J. Org. Chem.* **1981**, 220, 181.
- [138] P. C. B. Gomes, E. J. S. Vichi, P. J. S. Moran, A. Federman Neto, M. L. Maroso, J. Miller, *Organometallics* **1996**, 15, 3198.
- [139] a) S. K. Sur, R. G. Bryant, *Zeolites* **1996**, 16, 118. b) E. J. Martinez, J.-L. Girardet, C. Morat, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 706.
- [140] R. M. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **1992**, 430, 327.
- [141] M.G. Boswell, F.G. Yeung, C. Wolf, *Synlett.* **2012**, 23, 1240.
- [142] Y. Liu, W. Yan, Y. Chen, J. L. Petersen, X. Shi, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5389 – 5392.
- [143] X.-J. Wang, L. Zhang, H. Lee, N. Haddad, D. Krishnamurthy, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2009**, 11, 5026.
- [144] Z. Wang, C. Kuang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1549.
- [145] S. Ueda, M. Su, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8944.

- [146] F. D. Chattaway, F. L. Garton, G. D. Parkes, *J. Chem. Soc., Trans.* **1924**, 125, 1980.
- [147] a) C. Manzur, M. Fuentealba, D. Carrillo, D. Boys, J.-R. Hamon, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2001**, 46, 409. b) C. Manzur, L. Millán, W. Figueroa, D. Boys, J.-R. Hamon, D. Carrillo, *Organometallics* **2003**, 22, 153. c) C. Manzur, M. Fuentealba, L. Millán, F. Gajardo, M. T. Garland, R. Baggio, J. A. Mata, J.-R. Hamon, D. Carrillo, *J. Org. Chem.* **2002**, 660, 71. d) C. Manzur, E. Baeza, L. Millan, M. Fuentealba, P. Hamon, J.-R. Hamon, D. Boys, D. Carrillo, *J. Org. Chem.* **2000**, 608, 126. e) C. Manzur, L. Millán, W. Figueroa, J.-R. Hamon, J. A. Mata, D. Carrillo, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **2002**, 47, 431. f) N. Guajardo, M. Fuentealba, C. Manzur, D. Carrillo, *J. Org. Chem.* **2011**, 696, 2306. g) M. Fuentealba, L. Toupet, C. Manzur, D. Carrillo, I. Ledoux-Rak, J.-R. Hamon, *J. Org. Chem.* **2007**, 692, 1099. h) Y. Ishii, M. Kawaguchi, Y. Ishino, T. Aoki, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, 13, 5062. i) A. D. Hendsbee, J. D. Masuda, A. Piórko, *Acta Crystallogr. C* **2011**, 67, m391.
- [148] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Bunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4182.
- [149] Ö. Doğan, S. Demir, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, 25, 163.
- [150] R. Maity, H. Koppetz, A. Hepp, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 4966.
- [151] Y. Hoshimoto, Y. Hayashi, H. Suzuki, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Organometallics* **2014**, 33, 1276.
- [152] E. Jansen, L. S. Jongbloed, D. S. Tromp, M. Lutz, B. de Bruin, C. J. Elsevier, *ChemSusChem* **2013**, 6, 1737.
- [153] A. Flahaut, S. Roland, P. Mangeney, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 5754.
- [154] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
- [155] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, T. Ramnial, O. C. Lightbody, C. L. B. Macdonald, J. A. C. Clyburne, C. D. Abernethy, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 6301.
- [156] J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwan, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3561.
- [157] K. Verlinden, H. Buhl, W. Frank, C. Ganter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 14.
- [158] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 7790.
- [159] A. C. Tomé, *Science of Synthesis*, Georg Thieme Verlag, **2004**, 584
- [160] J. Berding, J. A. van Paridon, V. H. S. van Rixel, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 2450.

- [161] J. Z. Vlahakis, S. Mitu, G. Roman, E. Patricia Rodriguez, I. E. Crandall, W. A. Szarek, *Bioorgan. Med. Chem.* **2011**, *19*, 6525.
- [162] Q. Dabirmanesh, S. I. S. Fernando, R. M. G. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 743.
- [163] Y. Yamamoto, H. Danjo, K. Yamaguchi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **2008**, *693*, 3546.
- [164] M. R. Axet, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarets, J. Moussa, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, L. M. Chamoreau, H. Amouri, *Organometallics* **2010**, *29*, 6636.
- [165] J. Dubarle-Offner, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarets, J. Moussa, M. R. Axet, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, G. Gontard, H. Amouri, *Organometallics* **2013**, *32*, 1665.
- [166] L. T. Ball, M. Green, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4724.
- [167] C.C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics* **2000**, *19*, 3818.
- [168] S. O. Grim, A. W. Yankowsky, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1236.
- [169] J. A. Adeleke, *Acta Cryst. C49* **1993**, 680.
- [170] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 275.
- [171] G. A. Bowmaker, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3567.
- [172] L. Kang, J. Chen, T. Teng, X.-L. Chen, R. Yu, C.-Z. Lu, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11649.
- [173] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931.
- [174] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370.
- [175] P. Pyykko, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* **1997**, 1111.
- [176] N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soborofe, *Acta Cryst. B* **1976**, *32*, 962.
- [177] A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11521.
- [178] T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2016**, *821*, 130.
- [179] M. A. Bennett, T. W. Matheson, *J. Org. Chem.* **1979**, *175*, 87.
- [180] A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Org. Chem.* **1987**, *336*, 187.
- [181] R. Pasch, U. Koelle, B. Ganter, U. Englert, *Organometallics* **1997**, *16*, 3950.

- [182] P. Xue, J. Zhu, S. H. Liu, X. Huang, W. S. Ng, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics* **2006**, *25*, 2344.
- [183] P. Buglyó, E. Farkas, *Dalton Trans.* **2009**, 8063.
- [184] M. Batuecas, M. A. Esteruelas, C. García-Yebra, E. Oñate, *Organometallics* **2010**, *29*, 2166.
- [185] A. Schmid, H. Piotrowski, T. Lindel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2255.
- [186] W. Haider, *Diplomarbeit* **2016**, TU Kaiserslautern.
- [187] G. Ertl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1983**, *31*, 178.
- [188] U. I. Kramm, I. Herrmann-Geppert, J. Behrends, K. Lips, S. Fiechter, P. Bogdanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 635.
- [189] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [190] G. J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1759.
- [191] D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395.
- [192] A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7150.
- [193] G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407.
- [194] Z. Li, C. Brouwer, C. He, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239.
- [195] R. A. Widenhoefer, X. Han, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555.
- [196] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478.
- [197] R. Dorel, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9028.
- [198] M. Lein, M. Rudolph, S. K. Hashmi, P. Schwerdtfeger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2206.
- [199] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402.
- [200] C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178.
- [201] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
- [202] A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478.
- [203] D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2011**, *123*, 3883.
- [204] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405.
- [205] S. González-Gallardo, I. Kuzu, P. Oña-Burgos, T. Wolfer, C. Wang, K. W. Klinkhammer, W. Klopper, S. Bräse, F. Breher, *Organometallics* **2014**, *33*, 941.
- [206] J. M. Serrano-Becerra, A. F. G. Maier, S. González-Gallardo, E. Moos, C. Kaub, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, P. W. Roesky, F. Breher, J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *21*, 4515.

- [207] M. Nagel, *Diplomarbeit* **2017**, TU Kaiserslautern.
- [208] L. Hettmanczyk, S. Manck, C. Hoyer, S. Hohloch, B. Sarkar, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10949.
- [209] M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1328.
- [210] X.-Z. Shu, S. C. Nguyen, Y. He, F. Oba, Q. Zhang, C. Canlas, G. A. Somorjai, A. P. Alivisatos, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7083.
- [211] P. Domínguez de María, R. W. van Gemert, A. J. J. Straathof, U. Hanefeld, *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 370.
- [212] S.-G. Cao, X.-H. Wu, K.-Y. Sim, B. K. H. Tan, J. T. Pereira, S.-H. Goh, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2143.
- [213] G. Hernandez-Torres, M. C. Carreño, A. Urbano, F. Colobert, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1283.
- [214] K. Kito, S. Yoshida, M. Namikoshi, T. Ooi, T. Kusumi, *Org. Lett.* **2007**, *10*, 225.
- [215] H. Fuwa, H. Yamaguchi, M. Sasaki, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7492.
- [216] S. Tang, R. M. Kennedy, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5299 und 5303.
- [217] F. C. Sequeira, S. R. Chemler, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4482.
- [218] J. P. Wolfe, M. A. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1620.
- [219] S. Nicolai, J. Waser, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6324.
- [220] J. Hartung, S. Drees, M. Greb, P. Schmidt, I. Svoboda, H. Fuess, A. Murso, D. Stalke, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2388.
- [221] L. Coulombel, E. Dunach, *Green Chem.* **2004**, *6*, 499.
- [222] R. Paul, H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1944**, *11*, 365.
- [223] W. Pei, L. Sun, C. H. Xiong, C. Shen, *Chin. Chem. Lett.* **2005**, *16*, 1155.
- [224] F. Ke, Z. Li, H. Xiang, X. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 318.
- [225] Mike Müller, *Diplomarbeit* **2016**, TU Kaiserslautern.
- [226] A. Dzuba, T. J. Marks, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3403.
- [227] S. Inoki, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1990**, 67.
- [228] L. T. Ball, M. Green, G. C. Lloyd-Jones, C. A. Russell, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4724.
- [229] G. Zhang, L. Cui, Y. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1474.
- [230] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677.
- [231] A. Tronnier, T. Strassner, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9847.
- [232] S. Gu, D. Xu, W. Chen, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1576.

-
- [233] Y. Zou, L. Qin, X. Ren, Y. Lu, Y. Lu, J. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3504.
- [234] S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.
- [235] J. Hassan, M. Séignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1359.
- [236] W. L. F. Amergo, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6th edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, **2003**.
- [237] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112.
- [238] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3.
- [239] J. P. Collman, J. I. Brauman, K. M. Doxsee, T. R. Halbert, E. Brunnenberg, R. E. Linder, G. N. LaMar, J. Del Gaudio, G. Lang, K. Spartalian, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4182.
- [240] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturvorschläge von Woodward und Wilkinson (I) und Fischer (II), sowie die heute gebräuchliche Darstellung (III).....	1
Abbildung 2: Metalltricarbylkomplexe von Chrom und Eisen.....	2
Abbildung 3: Keine Bildung eines 18-Elektronenkomplexes in der Synthese mit Arenen.....	2
Abbildung 4: Beispiele neutraler Eisenkomplexe mit Arenliganden.....	3
Abbildung 5: Mono- und dikationische Eisenkomplexe mit Arenliganden.....	3
Abbildung 6: Redoxreaktionen der CpFe(aren)-Komplexe.....	4
Abbildung 7: Der wasserlösliche Ligand TPPTS für die zweiphasige Katalyse.....	5
Abbildung 8: Halogen-Kohlenstoff-Bindungsstärke von Arylhalogenen.....	5
Abbildung 9: Aufsteigende Aktivierung von Arylhalogenen gegenüber S _N Ar-Reaktionen.....	6
Abbildung 10: Reaktivitätsabstufung bei der nucleophilen Substitution von Chlor. ^[27]	6
Abbildung 11: Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten ausgewählter η ⁶ -koordinierter Arylhalogenide.....	7
Abbildung 12: Nucleophiler Angriff am Aromaten am "freien Komplex" und am Ionenpaar.....	8
Abbildung 13: Übersicht über mögliche Modifikationen an den koordinierenden Liganden.....	9
Abbildung 14: Substituenteneinfluss auf die Addition von Hydriden.....	9
Abbildung 15: Substituenteneinfluss auf die Addition eines Carbanions an einen kationischen CpFe(aren)-Komplex.....	10
Abbildung 16: Lösungsmittelabhängigkeit von Addition (links) und Elektronentransfer (rechts)...	11
Abbildung 17: Zugang zu polyheterocyclischen Verbindungen aus ortho-Dichlorbenzolliganden...	12
Abbildung 18: Deprotonierung einer Seitenkette und Ausbildung eines Zwitterions.....	12
Abbildung 19: Mehrfache Oxidation der Seitenketten am CpFe(aren)-Komplex.....	13
Abbildung 20: Die zweizähligen Chelatliganden dppf (links) und ppfa (rechts).....	15
Abbildung 21: Metallkombinationen der in „3MET“ verwendeten Komplexe.....	16
Abbildung 22: 3MET-Komplexe der Arbeitsgruppe Thiel. ^{[102][103]}	17
Abbildung 23: Struktur motive der kationischen Komplexe.....	18
Abbildung 24: Synthese eines Sandwichkomplexes nach der Fischer-Hafner-Methode.....	19
Abbildung 25: Eintopf-Reaktion vom Rutheniumtrichlorid zum Sandwichkomplex.....	20
Abbildung 26: Synthese des (Cymen)Rutheniumdichlorid-Dimers aus Rutheniumtrichlorid.....	21
Abbildung 27: Synthese des cyclischen Chlordiens.....	21
Abbildung 28: Reaktionsansatz zur Umsetzung des Chlordiens mit einem Rutheniumsalz.....	22

Abbildung 29: Erste CpFe(aren)-Salze von <i>Clossen</i> und <i>Wilkinson</i>	23
Abbildung 30: Synthese von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ aus dem $(\text{}^4\text{CpFeBr})$ -Dimer.....	24
Abbildung 31: Erster Ligandaustausch an Ferrocen mit Benzol nach <i>Nesmeyanov</i>	27
Abbildung 32: Dehalogenierung von Brombenzol unter Verwendung von Aluminiumpulver. ^[122]	28
Abbildung 33: Verlauf der Synthese durch Ligandaustausch am Ferrocen.....	29
Abbildung 34: Polycyclische Liganden für die Koordination am Eisen, [2.2]Paracyclophan (6) und 4-Brom[2.2]paracyclophan (7).....	30
Abbildung 35: Mögliche Syntheserouten zum $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (9).....	31
Abbildung 36: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (9) durch Ligandaustausch am Ferrocen.....	31
Abbildung 37: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{BrPC})](\text{PF}_6)$ (10) durch Ligandaustausch am Ferrocen.....	33
Abbildung 38: Synthese des Azidkomplexes 12 mit 18-Krone-6.....	36
Abbildung 39: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von 12 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FeN}_3$ (unten).....	38
Abbildung 40: Synthese des Mono- und Diazidkomplexes mit Natriumazid.....	39
Abbildung 41: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ mit $[\text{CpFe}(1,2\text{-dichlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (13), $[\text{CpFe}(1\text{-azido-2-chlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (14) und $[\text{CpFe}(1,2\text{-diazidobenzol})](\text{PF}_6)$ (15).....	40
Abbildung 42: Die Komplexe $[\text{CpFe}(1,2\text{-dichlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (13), $[\text{CpFe}(1\text{-azido-2-chlorobenzol})](\text{PF}_6)$ (14) und $[\text{CpFe}(1,2\text{-diazidobenzol})](\text{PF}_6)$ (15).....	40
Abbildung 43: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von 14 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClFeN}_3$ (unten).....	42
Abbildung 44: Natriumsalz des 1,2,3-Triazols (links) und des 1,2,4-Triazols (rechts).....	43
Abbildung 45: Eisenkomplex mit Phenyltriazolligand von <i>Roberts</i> . ^[140]	43
Abbildung 46: Synthese des Kalium-1,2,3-triazolids (20) in Methanol.....	44
Abbildung 47: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (17) und $[\text{CpFe}(\text{phenyl-1-triazol})](\text{PF}_6)$ (18).....	44
Abbildung 48: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in Acetonitril- d_3 von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (17), $[\text{CpFe}(\text{phenyl-1-triazol})](\text{PF}_6)$ (18) und der Ausgangsverbindung $[\text{CpFe}(\text{chlorbenzol})](\text{PF}_6)$ (11).....	45
Abbildung 49: Produkte aus der Umsetzung von 21 mit Kalium-1,2,3-triazolid.....	48
Abbildung 50: $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der Umsetzung von 21 mit Kalium-1,2,3-triazolid.....	49
Abbildung 51: Synthese von 27 durch Umsetzung von 11 mit Natriumimidazolid.....	51
Abbildung 52: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von 27 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{FeN}_2$ (unten).....	53
Abbildung 53: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (27).....	54
Abbildung 54: Synthese von Natrium-4-methylimidazolid (29).....	55
Abbildung 55: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (30).....	56
Abbildung 56: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (30).....	58
Abbildung 57: Synthese von Natriumbenzimidazolid (32).....	59

Abbildung 58: Synthese von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (33) aus dem Chlorbenzolkomplex 11.....	60
Abbildung 59: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (34) mit Natriumimidazolid.....	62
Abbildung 60: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (34) im gelben Kristall (links) und roten Kristall (rechts) jeweils ohne PF_6 -Gegenion.....	65
Abbildung 61: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylbis-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (35).....	67
Abbildung 62: Synthese des Komplexes $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (36).....	69
Abbildung 63: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(1,4\text{-phenylbisimidazol})](\text{PF}_6)$ (36).....	71
Abbildung 64: Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (27) mit Methyljodid.....	72
Abbildung 65: Vergleich der Isotopenmuster der Kationen von 37 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation (unten).....	74
Abbildung 66: ESI-Fragmente von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-3-methylimidazolium})](\text{PF}_6)(\text{I})$ (37).....	75
Abbildung 67: Versuch zur Transmetallierung des dikationischen Komplexes 37.....	76
Abbildung 68: Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (33) mit Methyljodid.....	78
Abbildung 69: Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (33) mit Benzylbromid.....	80
Abbildung 70: Zweifache Methylierung des Bisimidazolkomplexes 34 zum trikationischen Komplex 40.....	82
Abbildung 71: Vergleich der Isotopenmuster von 40 im kationischen Bereich im ESI-MS-Spektrum (links) und im anionischen Bereich (rechts).....	85
Abbildung 72: CpFe-Komplexe von Roberts mit dem Liganden Triphenylphosphan.....	86
Abbildung 73: Synthese des Lithiumdiphenylphosphids 44.....	87
Abbildung 74: Synthese des Phosphorkomplexes 41 durch Umsetzung mit Lithiumdiphenylphosphid 44.....	88
Abbildung 75: Synthese des Phosphorkomplexes 41 durch Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid.....	88
Abbildung 76: Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyldiphenylphosphan})](\text{PF}_6)$ (41).....	90
Abbildung 77: Synthese des $[\text{CpFe}(1,2\text{-phenylenbis}(\text{diphenylphosphinyl}))](\text{PF}_6)$ (45).....	92
Abbildung 78: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von 45 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{FeP}_2$ (unten).....	94
Abbildung 79: Synthese des kationischen, heterobimetallischen Komplexes 46.....	95
Abbildung 80: Vergleich des Isotopenmusters des Kations von 46 im ESI-MS-Spektrum (oben) und der Simulation für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{AuClFeP}$ (unten).....	97
Abbildung 81: Festkörperstruktur des Kations von 46.....	97
Abbildung 82: Festkörperstruktur des bimetallichen Komplexes 46 als Dimer.....	98
Abbildung 83: Synthese des kationischen Ruthenium-Gold-Komplexes 48.....	100
Abbildung 84: Goldkatalysierte asymmetrische Aldolkondensation nach Hayashi und Ito.....	104

Abbildung 85: Eingesetzte kationische mono- und bimetallischen Katalysatoren.....	105
Abbildung 86: Goldkatalysierte Cyclisierung von N-Propargylcarboxamid.....	106
Abbildung 87: Stereochemie der Rhenium-vermittelten Oxidation bzw. Vanadium-katalysierten Oxidation.....	108
Abbildung 88: Katalytische Cyclisierung des unsubstituierten Alkenols.....	108
Abbildung 89: Zwei Komponenten-Oxyarylierung über eine Alkoxycyclisierung.....	109
Abbildung 90: ⁴ CpFe-Komplex und Bromparacyclophanverbindung mit CpFe-Fragment.....	111
Abbildung 91: Produktgemisch durch die unterschiedliche Bindungsknüpfung der Triazolidgruppe.	112
Abbildung 92: Übersicht über die erhaltenen Imidazolkomplexe durch S _N Ar-Reaktion.....	113
Abbildung 93: Auswahl an alkylierten Eisenarenkomplexen.....	114
Abbildung 94: Synthetisierte mono- und bimetallische Phosphorkomplexe.....	115

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: ^1H -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (5) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	25
Tabelle 2: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (5) (100.6 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	26
Tabelle 3: Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{brombenzol})](\text{AlBr}_3\text{F})$ (5), $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{AlBr}_4\text{Fe}$, $M = 727.9$ g/mol.	27
Tabelle 4: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (9) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	32
Tabelle 5: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{PC})](\text{PF}_6)$ (9), $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{F}_6\text{FeP}$, $M = 490.1$ g/mol.....	32
Tabelle 6: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{BrPC})](\text{PF}_6)$ (10) (400.1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K).....	34
Tabelle 7: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (12) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	37
Tabelle 8: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (12), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$, $M = 385.0$ g/mol....	37
Tabelle 9: ESI-MS-Daten von $[\text{CpFe}(\text{azidobenzol})](\text{PF}_6)$ (12), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$ (385.0 g/mol).....	37
Tabelle 10: ^1H -NMR-Daten der Azidkomplexe (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	41
Tabelle 11: ESI-MS-Daten der Azidkomplexe 13 ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{F}_6\text{FeP} = 411.9$ g/mol), 14 ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClF}_6\text{FeN}_3\text{P} = 418.9$ g/mol) und 15 ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_6\text{FeN}_6\text{P} = 426.0$ g/mol) jeweils ohne Gegenion.....	42
Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (17). (100.6 MHz, MeCN- d_3 , 298 K). .	46
Tabelle 13: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-2-triazol})](\text{PF}_6)$ (17), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{FeN}_3\text{P}$, $M = 411.1$ g/mol.....	47
Tabelle 14: Produktverhältnis aus der Umsetzung von 21 mit Kaliumtriazolid.....	50
Tabelle 15: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (27) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K)....	52
Tabelle 16: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (27), $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P} = 410.0$ g/mol. 52	52
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenylimidazol})](\text{PF}_6)$ (27).....	55
Tabelle 18: ^1H -NMR-Daten von Natrium-4-methylimidazolid (29) (400.1 MHz, Aceton- d_6 , 298 K)..	56
Tabelle 19: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (30) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	57
Tabelle 20: Elementaranalyse von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (30), $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeN}_2\text{P}$, $M = 424.1$ g/mol.....	57
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{CpFe}(\text{phenyl-4-methylimidazol})](\text{PF}_6)$ (30).....	59
Tabelle 22: ^1H -NMR-Daten von Natriumbenzimidazolid (32) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).....	60
Tabelle 23: ^1H -NMR-Daten von $[\text{CpFe}(\text{phenylbenzimidazol})](\text{PF}_6)$ (33) (400.1 MHz, MeCN- d_3 , 298 K).	61

<i>Tabelle 24: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)](PF₆) (34) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	63
<i>Tabelle 25: Elementaranalyse von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)](PF₆) (34), C₁₅H₁₅F₆FeN₂P, M = 476.1 g/mol.....</i>	64
<i>Tabelle 26: ESI-MS-Daten von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)](PF₆) (34), C₁₅H₁₅F₆FeN₂P, M = 476.1 g/mol.....</i>	64
<i>Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)](PF₆) (34).....</i>	66
<i>Tabelle 28: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(1,2-phenylbis-4-methylimidazol)](PF₆) (35) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	68
<i>Tabelle 29: Elementaranalyse von [CpFe(1,2-phenylbis-4-methylimidazol)](PF₆) (35), C₁₉H₁₉F₆FeN₄P, M = 504.2 g/mol.....</i>	69
<i>Tabelle 30: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(1,4-phenylbisimidazol)](PF₆) (36) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	70
<i>Tabelle 31: Elementaranalyse von [CpFe(1,4-phenylbisimidazol)](PF₆) (36), C₁₅H₁₅F₆FeN₂P, M = 476.1 g/mol.....</i>	70
<i>Tabelle 32: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(phenyl-3-methylimidazolium)](PF₆)(I) (37) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	73
<i>Tabelle 33: Elementaranalyse von [CpFe(phenyl-3-methylimidazolium)](PF₆)(I) (37), C₁₅H₁₆F₆FeIN₂P, M = 552.0 g/mol.....</i>	74
<i>Tabelle 34: ESI-MS-Daten von [CpFe(phenyl-3-methylimidazolium)](PF₆)(I) (37), C₁₅H₁₆F₆FeIN₂P, 552.0 g/mol.....</i>	75
<i>Tabelle 35: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(phenyl-3-methylbenzimidazolium)](PF₆)(I) (38) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	79
<i>Tabelle 36: Elementaranalyse von [CpFe(phenyl-3-methylbenzimidazolium)](PF₆)(I) (38), C₁₉H₁₈F₆FeIN₂P, M = 602.1 g/mol.....</i>	79
<i>Tabelle 37: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(phenyl-3-benzylbenzimidazolium)](PF₆)(Br) (39) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	81
<i>Tabelle 38: Elementaranalyse von [CpFe(phenyl-3-benzylbenzimidazolium)](PF₆)(Br) (39), C₂₅H₂₂BrF₆FeN₂P, M = 631.2 g/mol.....</i>	81
<i>Tabelle 39: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolium)](PF₆)(I)₂ (40) (400.1 MHz, D₂O, 298 K).....</i>	83
<i>Tabelle 40: ¹³C-NMR-Daten von [CpFe(1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolium)](PF₆)(I)₂ (40) (100.6 MHz, D₂O, 298 K).....</i>	84
<i>Tabelle 41: Elementaranalyse von [CpFe(1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolium)](PF₆)(I)₂ (40), C₁₉H₂₁F₆FeI₂N₄P, M = 760.0 g/mol.....</i>	84

<i>Tabelle 42: ESI-MS-Daten von [CpFe(1,1'-(1,2-phenylen-bis-3-methylimidazolium)](PF₆)(I)₂ (40), C₁₉H₂₁F₆FeI₂N₄P, M = 760.0 g/mol.....</i>	85
<i>Tabelle 43: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (41) (400.1 MHz, Aceton-d₆, 298 K).....</i>	89
<i>Tabelle 44: ³¹P-NMR-Daten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (41) (242.9 MHz, Aceton-d₆, 298 K).....</i>	89
<i>Tabelle 45: Elementaranalyse von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (41), C₂₃H₂₀F₆FeP, M = 528.2 g/mol.....</i>	90
<i>Tabelle 46: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆) (41).....</i>	91
<i>Tabelle 47: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (45) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	92
<i>Tabelle 48: ³¹P-NMR-Daten von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (45) (162.0 MHz, MeCN-d₆, 298 K).....</i>	93
<i>Tabelle 49: Elementaranalyse von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (45), C₃₅H₂₉F₆FeP₃, M = 712.4 g/mol.....</i>	93
<i>Tabelle 50: ESI-MS-Daten von [CpFe(1,2-phenylenbis(diphenylphosphinyl))](PF₆) (45), C₃₅H₂₉F₆FeP₃, M = 712.4 g/mol.....</i>	93
<i>Tabelle 51: ¹H-NMR-Daten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (46) (400.1 MHz, MeCN-d₃, 298 K).....</i>	95
<i>Tabelle 52: ³¹P-NMR-Daten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (46) (242.9 MHz, MeCN-d₆, 298 K).....</i>	96
<i>Tabelle 53: Elementaranalyse von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (46), C₂₃H₂₀AuClF₆FeP₂, M = 760.6 g/mol.....</i>	96
<i>Tabelle 54: ESI-MS-Daten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (46), C₂₃H₂₀AuClF₆FeP₂, M = 760.6 g/mol.....</i>	96
<i>Tabelle 55: Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)](PF₆)(AuCl) (46).....</i>	99
<i>Tabelle 56: ¹H-NMR-Daten von [Cp*Ru((phenylen(phenyl)(2-phenoxyethylphenyl)phosphan)](PF₆)(AuCl) (48) (400.1 MHz, DCM-d₂, 298 K).....</i>	101
<i>Tabelle 57: ³¹P-NMR-Daten von [Cp*Ru((phenylen(phenyl)(2-phenoxyethylphenyl)phosphan)](PF₆)(AuCl) (48) (242.9 MHz, DCM-d₂, 298 K).....</i>	101
<i>Tabelle 58: Elementaranalyse von [Cp*Ru((phenylen(phenyl)(2-phenoxyethylphenyl)phosphan)](PF₆)(AuCl) (48), C₃₅H₃₆AuClF₆OP₂Ru, M = 982.1 g/mol.....</i>	102
<i>Tabelle 59: ESI-MS-Daten von [Cp*Ru((phenylen(phenyl)(2-phenoxyethylphenyl)phosphan)](PF₆)(AuCl) (48), C₃₅H₃₆AuClF₆OP₂Ru, M = 982.1 g/mol.....</i>	102
<i>Tabelle 60: Ergebnisse der Cyclisierung von N-Propargylcarboxamid zu 4,5-Dihydroxooxazol.....</i>	107

<i>Tabelle 61: Ergebnisse der Cyclisierung von Pent-4-en-1-ol zu 2-Methyltetrahydrofuran.....</i>	<i>109</i>
<i>Tabelle 62: Ergebnisse der Oxyarylierung von Pent-4-en-1-ol und Phenyltrimethylsilan.....</i>	<i>110</i>

12 Anhang

12.1 Kristallstrukturdaten

Folgende Definitionen gelten für alle aufgeführten Kristallstrukturdaten:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections

p = number of parameters

12.1.1 Kristallstrukturdaten von [CpFe(phenylimidazol)]PF₆ (27)

Identification code	14248o	
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₃ F ₆ FeN ₂ P	
Formula weight	410.08	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 11.0382(3) Å	α = 90°.
	b = 10.5517(3) Å	β = 112.735(3)°.
	c = 14.2240(4) Å	γ = 90°.
Volume	1527.97(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.783 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.156 mm ⁻¹	
F(000)	824	
Crystal size	0.56 x 0.51 x 0.36 mm ³	
Theta range for data collection	2.780 to 32.398°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	10634	
Independent reflections	4997 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.754 and 0.647	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4997 / 76 / 254	
Goodness-of-fit on F ²	1.051	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0913	
R indices (all data)	R1 = 0.0516, wR2 = 0.0969	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.554 e.Å ⁻³	

12.1.2 Kristallstrukturdaten von [CpFe(phenyl-3-methylimidazol)]PF₆ (30)

Identification code	1563o	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₅ F ₆ FeN ₂ P	
Formula weight	424.11	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.5042(3) Å	α = 90°.
	b = 10.3854(2) Å	β = 109.220(3)°.
	c = 15.1744(4) Å	γ = 90°.
Volume	1563.11(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.802 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.134 mm ⁻¹	
F(000)	856	
Crystal colour and habit	Yellow plate	
Crystal size	0.192 x 0.190 x 0.053 mm ³	
Theta range for data collection	2.840 to 32.415°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	16927	
Independent reflections	5202 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.96112	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5202 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0913	
R indices (all data)	R1 = 0.0578, wR2 = 0.0971	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.620 and -0.433 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1563o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

12.1.3 Kristallstrukturdaten von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)]PF₆ (34) als gelbe

Prismen

Identification code	14247o	
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ FeN ₄ P	
Formula weight	476.15	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.8224(2) Å	α = 90°.
	b = 13.5327(3) Å	β = 100.446(2)°.
	c = 15.2384(4) Å	γ = 90°.
Volume	1789.17(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.768 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.004 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Crystal size	0.43 x 0.28 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	2.718 to 32.433°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11476	
Independent reflections	5859 [R(int) = 0.0173]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.888	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5859 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0876	
R indices (all data)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0911	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.360 e.Å ⁻³	

12.1.4 Kristallstrukturdaten von [CpFe(1,2-phenylbisimidazol)]PF₆ (34) als rote Prismen

Identification code	14246o	
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₅ F ₆ FeN ₄ P	
Formula weight	476.15	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 8.9346(2) Å	α = 90°.
	b = 14.2705(3) Å	β = 101.888(2)°.
	c = 13.9544(3) Å	γ = 90°.
Volume	1741.04(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.817 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.032 mm ⁻¹	
F(000)	960	
Crystal size	0.61 x 0.36 x 0.27 mm ³	
Theta range for data collection	2.855 to 32.514°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	10655	
Independent reflections	5672 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1 and 0.696	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5672 / 0 / 262	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0767	
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0793	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.435 e.Å ⁻³	

12.1.5 Kristallstrukturdaten von [CpFe(phenyldiphenylphosphan)AuCl]PF₆ (46)

Identification code	15164o	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₀ AuClF ₆ FeP ₂	
Formula weight	760.60	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 9.2349(2) Å b = 24.0489(4) Å c = 10.9736(2) Å	α = 90°. β = 96.965(2)°. γ = 90°.
Volume	2419.13(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.088 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.957 mm ⁻¹	
F(000)	1456	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.269 x 0.171 x 0.110 mm ³	
Theta range for data collection	2.794 to 32.489°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 13, -36 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	16220	
Independent reflections	10082 [R(int) = 0.0308]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.547 and 0.252	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10082 / 121 / 613	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0652	
R indices (all data)	R1 = 0.0459, wR2 = 0.0678	
Absolute structure parameter	0.004(5)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.021 and -1.166 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1563o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

13 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Werner Thiel für die hervorragende Betreuung und das interessante Themengebiet dieser Arbeit. Seine Begeisterung für Wissen und Forschung war mit stets Quelle für die Energie und den Spaß neue Herausforderungen zu überwinden. Er war immer bereit mir nötige Freiräume zu gewähren, die mir erlaubten das Thema nach eigenen Vorstellungen zu gestalten.

Ich danke meinem Diplomvater Prof. Dr. Helmut Sitzmann für das stete Interesse an meinen Arbeiten und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg danke ich für die gute Zusammenarbeit im Projekt 3MET und die Übernahme des Prüfungsvorsitzes zu dieser Promotion.

Mein Dank gilt weiterhin:

Dr. Dirk Schaffner, der nach meinem Umzug die Organisation der Dokumenteneinreichung in Kaiserslautern übernommen hat. Dank ihm konnte ich mitunter an zwei Orten gleichzeitig sein.

Dr. Benjamin Oelkers für die fachlichen Diskussionen und den Anstoß in vielen Dingen über den Tellerrand hinaus zu sehen.

Allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des Arbeitskreises Thiel für die schöne Zeit, eine tolle Arbeitsatmosphäre und viele Gelegenheiten zum Grillen.

Meinen Forschungspraktikanten Sergej Lauk, Carsten Müller und Jens Duppe für ihre hervorragende Mitarbeit.

Harald Kelm und Christiane Müller für die Hilfestellung an den NMR-Geräten.

Für die Messungen der ESI-Massenspektren Johannes Lang, Annika Steiner und Matthias Klein.

Allen Mitarbeitern der Analytikabteilung für die Durchführung der Elementaranalysen und den Einblick in die Messverfahren.

Den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitskreise Sitzmann, Krüger und Bauer für gemeinsame Aktivitäten.

Dr. Oliver Groß für zahlreiche Ratschläge im Labor und viele gemeinsame Unternehmungen außerhalb des Labors. Mit ihm, Dirk Schaffner und Roland Schoch gelang der Selbstbau des AK-Schwenkers von der Konstruktionszeichnung bis zum Ende.

Meinen Eltern, meiner Schwester und allen Freunden, die mich auf meinem Weg unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt Verena Vossen für die Korrektur etlicher Fehler in dieser Arbeit und den Ansporn in allen Phasen der Promotion. Dafür danke ich dir von ganzem Herzen.

14 Lebenslauf

Name : Tobias Richard Eger

Werdegang:

- | | |
|-------------------|--|
| 03/2014 – 03/2017 | Promotion in Anorganischer Chemie
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Werner Thiel
Technische Universität Kaiserslautern |
| 01/2014 | Diplomarbeit in Anorganischer Chemie
Arbeitsgruppe Prof. Dr. Helmut Sitzmann
Technische Universität Kaiserslautern |
| 04/2005 – 01/2014 | Studium „Diplom Chemiker“ mit Schwerpunkt Anorganische Chemie |
| 03/2005 | Gymnasium am Römerkastell, Alzey
Allgemeine Hochschulreife |

15 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Dissertation und deren Inhalt selbstständig verfasst und ohne Zuhilfenahme anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt wurden.

Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Fassung vorgelegt.

(Ort, Datum)

Dipl.-Chem. Tobias R. Eger