

**Komplexierungsversuche  
mit rac. 1,2-disubstituierten P,N- und  
S,N-Ferrocenylliganden –  
kationische Cu<sup>I</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Komplexe  
als mögliche Katalysatoren**

**Studienarbeit**

vorgelegt von

**Tobias Müller**

Betreuer

**Prof. Dr. rer. nat. F. Mertens**

September 2010

TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Physikalische Chemie

**Dank gebührt:**

Meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Florian Mertens für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit. Sein Vertrauen ermöglichte mir ein weitgehend selbständiges Arbeiten.

Herrn Dr. Immo Weber für die fachliche Betreuung, die Hilfe bei zahlreichen fachbezogenen und experimentellen Fragen sowie die Messung von NMR-Spektren.

Frau Claudia Liebold für die weitergehende fachliche Betreuung und die Messung von NMR-Spektren.

Herrn Dr. Wilhelm Seichter für die Ausführung der Röntgeneinkristallstrukturanalyse sowie die Unterstützung bei der Auswertung der Strukturlösung.

Frau Martina Ksink für das Korrekturlesen.

Allen Kolleginnen und Kollegen der AG Mertens sowie den Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, welche mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen und mir so das Arbeiten in einer angenehmen Atmosphäre ermöglichten.

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen .....	4
Abbildungsverzeichnis .....	5
0. Zusammenfassung .....	7
1. Einleitung und Aufgabenstellung .....	8
2. Grundlagen.....	11
2.1. Der Mechanismus der Palladiumkatalyse.....	11
2.2. Nickel-katalysierte Systeme – eine Alternative zum Palladium?.....	15
2.3. Kupfer-katalysierte Systeme – Mehr als nur Ullmann-Kupplung .....	26
2.4. Liganden auf der Basis substituierter Ferrocene .....	35
3. Ergebnisse und Ausblick.....	42
3.1. Ergebnisse .....	42
3.2. Röntgenstruktur von Rac. [ $\sigma(N):\sigma(P)$ -(1-N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,Pdiphenylphosphinferrocen)(triphenylphosphin)(acetonitril)-kupfer(I)]-tetrafluorborat <b>4A</b> .....	46
3.2.1 Beschreibung der Molekülstruktur .....	46
3.2.2 Packung .....	49
3.3. Ausblick .....	51
4. Experimenteller Teil .....	54
4.1. Allgemeines.....	54
4.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien .....	54
4.1.2. Analytik .....	54
4.1.3. BuLi-Titration .....	55
4.2. Präparationsvorschriften .....	56
4.2.1. N,N-Dimethylaminomethylferrocen .....	56
4.2.2. rac. N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,P-diphenylphosphiniferrocen .....	57
4.2.3. rac. N,N-Dimethylaminomethyl-2-phenylthioferrocen .....	58
4.2.4. rac.[ $\sigma(N):\sigma(P)$ -(1- N,N-Dimethylaminomethyl- 2-P,P-diphenylphosphiniferrocen)(triphenylphosphin)]kupfer (I)]tetrafluorborat .....	59
5. Anhang .....	60
Literatur .....	62
Eidesstattliche Versicherung.....	65

## Abkürzungen

acac	Acetylacetonat (Penta-2,3-dionat)
Ar	Aryl
Bn	Benzyl
tBu/nBu	<i>tert</i> -Butyl/ <i>n</i> -Butyl
BuLi	Butyllithium
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DMA	Dimethylacetamid
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
e.e.	Enantiomerenüberschuss
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
glyme	Ethylenglycoldimethylather
h	Stunde
Hal	Halogenid (I, Br, [Cl])
HOAc/OAc	Essigsäure/Acetat
L	Ligand
Me	Methyl
MEBYNOL	2-Methylbut-2-in-3ol
NMR	<i>n</i> uclear <i>m</i> agnetic <i>r</i> esonance
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
Ph	Phenyl
r.T.	<i>r</i> oom <i>T</i> emperature
R.V.	Rotationsverdampfer
Sol	Solvens
Vak	Vakuum

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.-1 Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen.....	8
Abbildung 2.1-1 Mechanismus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung .....	11
Abbildung 2.2-1 allg. Gleichung einer Mizoroki-Heck-Reaktion. ....	15
Abbildung 2.2-2 allg. Gleichung für die Umsetzung eines Ethenhalogenids mit Ethen. ....	15
Abbildung 2.2-3 Zyklus der Mizoroki-Heck-Reaktion.....	16
Abbildung 2.2-4 Freie Energien entlang der Reaktionskoordinate.....	18
Abbildung 2.2-5 Mechanismus der Arylkupplung.....	22
Abbildung 2.2-6 Häufig verwendete Phosphinliganden .....	24
Abbildung 2.2-7 Reaktionsgleichung für die asymmetrische Negishi-Reaktion .....	25
Abbildung 2.2-8 (S)-BnCH <sub>2</sub> -Pybox .....	25
Abbildung 2.2-9 Tabelle über Ausbeute (yield) und Enantiomerenüberschuss (ee) aus der Originalpublikation.....	25
Abbildung 2.3-1 Reaktionsgleichung der Ullmann-Synthese von Arylhalogeniden .....	26
Abbildung 2.3-2a oxidative Addition des Arylhalogenids.....	26
Abbildung 2.3-2b Reduktive Eliminierung von Phenylkupfer(I).....	277
Abbildung 2.3-3 Mechanismus der Aryl-Kupplung nach Ullmann.....	277
Abbildung 2.3-4 allg. Reaktionsgleichung der Sonogashira-Hagihara-Reaktion.....	28
Abbildung 2.3-5 Mechanismus der Palladium-freien Sonogashira-Hagihara-Reaktion .....	29
Abbildung 2.3-6 Häufig verwendete Liganden für Kupfer(I)-Komplexe .....	31
Abbildung 2.3-7 Umsetzung von 6-Brom-2-methyl-hexan-3-on .....	32
Abbildung 2.3-8 Reaktionsgleichung nach Allred und Liebeskind .....	32
Abbildung 2.3-9 Mechanismus der CuTC vermittelten Stille-Reaktion nach Wang und Lin.....	33
Abbildung 2.4-1 Tabelle der Freien Reaktionsenergien der reduktiven Eliminierung von HCl bei der Nickel-katalysierten Mizoroki-Heckreaktion .....	35
Abbildung 2.4-2 Ferrocen sublimiert. ....	37
Abbildung 2.4-3 Ferrocen (Struktur).....	37
Abbildung 2.4-4 Möglichkeiten der zweifachen Substitution an Ferrocen .....	39
Abbildung 2.4-5 planare Chiralität an Ferrocen.....	39
Abbildung 2.4-6 zwei Diastereomere von PPFA und JOSIPHOS.....	40
Abbildung 2.4-7 Syntheseweg der bidentaten Liganden.....	41
Abbildung 3.1-1 Beispiel für Komplexierungsversuche mit Nickel.....	42
Abbildung 3.1-2 Verwendete Ausgangsstoffe und Komplexierungsbeispiel von Barbaro .....	43

Abbildung 3.1-3 Übersicht der ausgeführten Experimente .....	44
Abbildung 3.2-1 Molekülstruktur des Komplexes 4A .....	47
Abbildung 3.2-2 Torsionswinkel der Cp-Ringe im Ferrocen-Ligand.....	48
Abbildung 3.2-3 Packung von 4A .....	49
Abbildung 3.2-4 2x2x2-Elementarzellen-Kalottenmodell in Richtung der $\alpha$ -Achse.....	50
Abbildung 3.3-1 Vorschlag für Testreaktion .....	51
Abbildung 3.3-2 Co-Katalysator von Beupérin.....	51
Abbildung 3.3-3 Synthese tridentater Liganden nach I. Weber und G. B. Jones.....	52
Abbildung 3.3-4 Beispiel eine MOF-Liganden-Synthese mittels Stille-Reaktion.....	53
Abbildung 4.1.3-1 Reaktionsgleichung der BuLi-Titration .....	55

## 0 Zusammenfassung

In dieser Studienarbeit wird die Entwicklung eines  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - bzw.  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexes mit bidentaten Ferrocenylliganden dargelegt und der eventuelle Einsatz als Katalysator für Palladium-analoge C-C-Kupplungsreaktionen diskutiert. Als Ausgangspunkt dieses Entwicklungsprozesses werden im Abschnitt 2. zunächst eine Reihe ausführlicher theoretischer Vorbetrachtungen getätigt. Diese beinhalten u. a.:

- Mechanismus der Palladiumkatalyse, erläutert am Beispiel der *Sonogashira-Hagihara-Reaktion* (Abschnitt 2.1.)
- Vorstellung der Nickelkatalyse und Erläuterung des möglichen  $\text{Ni}^{\text{0}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ -Mechanismus am Beispiel der *Mizoroki-Heck-Reaktion* inklusive Vergleich zur Palladium-katalysierten Variante. Des Weiteren wird das  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{III}}$ -System beschrieben (Abschnitt 2.2.)
- Vorstellung bekannter Kupfer-katalysierter Reaktionen und mechanistische Betrachtung des System  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{III}}$  (Abschnitt 2.3.)
- kurze Einführung in das Themengebiet Ferrocenylliganden (Abschnitt 2.4.)

Auf der Grundlage der getätigten Überlegungen werden im Abschnitt 3 die durchgeführten Experimente sowie deren Ergebnisse vorgestellt. Als potentiell katalytisch wirksamer Komplex wurde der Kupfer(I)-Komplex *Rac. [ $\sigma(\text{N})\text{:}\sigma(\text{P})\text{-(1-N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,P-diphenylphosphinoferrocen)(triphenylphosphin)(acetonitril)$  Kupfer(I)]-tetrafluoroborat 4A* hergestellt. Seine Struktur konnte sowohl mittels NMR-Spektroskopie als auch Röntgeneinkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden.

# 1. Einleitung und Aufgabenstellung

In der modernen synthetischen Chemie nimmt die Bedeutung katalytischer Reaktionen stetig zu. Dabei reicht die Bandbreite von der Grundlagen- und angewandten Forschung bis hin zur großtechnischen chemischen Industrie. Schätzungen gehen davon aus, dass heute bereits 85-90% aller Produkte<sup>1</sup> der chemischen Industrie in Prozessen hergestellt werden, bei denen katalytische Reaktionen eine Rolle spielen. Neben Säure/Base-katalysierten Systemen nehmen katalytische Reaktionen unter der Beteiligung von Übergangsmetallkomplexen einen immensen Stellenwert ein. Zu den klassischen Vertretern geeigneter Übergangsmetalle zählen vor allem Platin-Metalle wie Pt, Pd und Rh.

Eines der vielseitigsten Übergangsmetalle ist Palladium. Seine Komplexe katalysieren neben Oxidationen wie z.B. der Olefin-Oxidation nach dem *Wacker-Hoechst-Verfahren*<sup>2</sup> vor allem zahlreiche C-C-Verknüpfungsreaktionen. Kreuzkupplungen wie die *Mizoroki-Heck*- oder die *Sonogashira-Hagihara-Reaktion* gehören heute zu den essentiellen Werkzeugen für die Darstellung zahlreicher aromatischer und aliphatischer Verbindungen. Abbildung 1.-1 soll einen Einblick in das Repertoire an Pd-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen geben.

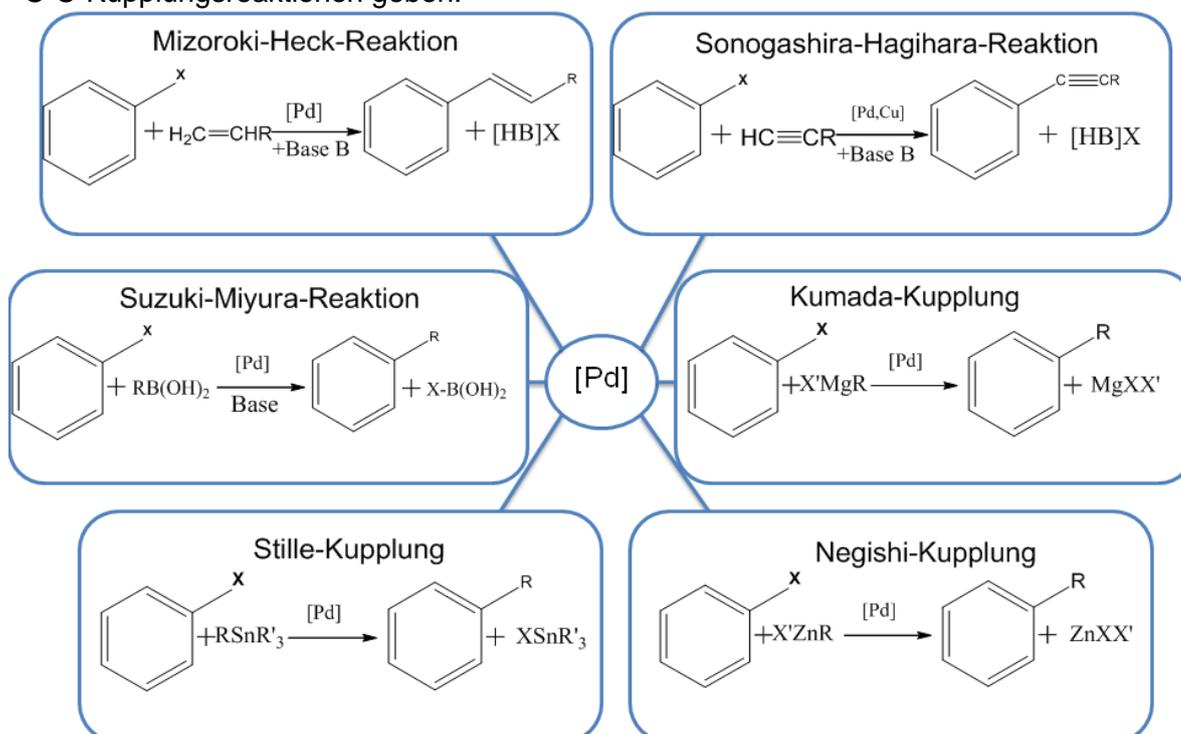


Abbildung 2.-1 Pd-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen

1 [1]

2 [2]

Natürlich erhebt dieses Schema keinen Anspruch auf Vollständigkeit, da noch viele weitere Reaktionstypen in der Literatur beschrieben sind. All diesen Reaktionen ist jedoch gemein, dass die von Pd<sup>0</sup> –bzw. Pd<sup>II</sup>-Komplexen des Typs [Pd<sup>0</sup>(PR<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bzw. [Pd<sup>II</sup>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]X<sub>2</sub> katalysiert werden. Genau darin besteht die Grundlage eines Forschungsgebietes, welches sich damit beschäftigt, die oben beschriebenen Reaktionstypen für spezielle Synthesen zu optimieren. Dafür bietet in erster Linie die Modifikation der eingesetzten Phosphinliganden eine Vielzahl von Möglichkeiten. So gelingt es durch den Einsatz chiraler Phosphinliganden wie z.B. *S,S*-*CHIRAPHOS* ((2*S*,3*S*)-(-)-Bis(diphenylphosphino)butan) oder *R*-*BINAP* ((*S*)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl) gezielt die asymmetrische Katalyse zu betreiben und die gewünschten Enantiomere mit hohen optischen Ausbeuten zu erhalten. Anwendungen lassen sich zunehmend in der pharmazeutischen Industrie<sup>3</sup> finden. Dies liegt darin begründet, dass gerade bei der Synthese von Wirkstoffen, die mehrere Chiralitätszentren enthalten, die Verfügbarkeit von effizienten asymmetrischen Synthesewegen hoher Ausbeute, insbesondere bei Mehrstufen-Reaktionen, einen erheblichen ökonomischen Wert darstellt. In der Tabelle 1.-1 sind einige Beispiele für Wirkstoffe angeführt, welche über Pd-katalysierte asymmetrische Synthesen erhalten worden sind.

Reaktionstyp	Wirkstoff	Anwendung
<b>Mizoroki-Heck</b>	Naproxen	Schmerzmittel
<b>Sonogashira-Hagihara</b>	Terbinafin	Antimykotikum
<b>Suzuki-Miyaura</b>	Losartan	Blutdrucksenker

**Tabelle 1.-1 Beispiele für Anwendung in pharmazeutischer Industrie**

Die Vorteile, welche in der Verwendung von Palladium liegen, lassen sich nun wie folgt zusammenfassen: Zum einen wirken Palladiumkomplexe auf eine Vielzahl von Reaktionen katalytisch und bieten daher ein breites Anwendungsfeld. Zum Anderen lassen sich Palladiumkomplexe gezielt für bestimmte Reaktionen und Produkte optimieren, was die Produktspezifität steigert und die Ausbeute erhöht. So könnte man annehmen, dass Palladium der ideale Grundstoff für die Entwicklung reaktions- bzw. produktspezifischer Hochleistungskatalysatoren ist.

<sup>3</sup> [3]

Dieser Idealvorstellung erteilen die Verhältnisse in der Realität eine Absage. Palladium ist nur mit ca.  $10^{-6}\%$  an der Masse der Erdkruste<sup>4</sup> beteiligt und die abbauwürdigen Lagerstätten verteilen sich auf wenige Länder wie Russland, Südafrika und Kanada. Dabei hat Russland mit rund 43% der weltweiten Palladiumförderung den größten Anteil. Des Weiteren findet Palladium natürlich nicht nur in der synthetischen Chemie Anwendung. Es ist außerdem in KFZ-Katalysatoren, Brennstoffzellen und elektronischen Bauelementen enthalten. Ebenso wird es in der Zahnmedizin verwendet und häufig auch als Schmuckmetall verarbeitet. Die jüngsten Entwicklungen auf dem internationalen Finanzmarkt lassen nicht nur Edelmetalle wie Gold und Silber, sondern nun auch Metalle wie Palladium und Platin als Anlagemetall zum Spekulationsobjekt werden<sup>5</sup>.

All diese Faktoren werden mittelfristig zu einer Preiserhöhung von Palladium als Rohstoff führen, was sich durch eine Verteuerung seiner Folgeprodukte in Form von Katalysatoren auswirken wird. Diese Tatsachen machen es unumgänglich, nach Alternativen für Palladiumverbindungen zu suchen, um unabhängiger von diesem Edelmetall und den Auswüchsen des Marktes zu werden.

Vielversprechend sind dabei Übergangsmetalle wie Nickel und Kupfer.  $\text{Ni}^0$  und  $\text{Cu}^I$  sind isoelektronisch zu  $\text{Pd}^0$  und somit prädestiniert für den Einsatz als Katalysatoren in den gleichen C-C-Kupplungsreaktionen. Zahlreiche Beispiele aus der Literatur beschreiben bereits Reaktionen, bei denen  $\text{Ni}^{II}$ - und  $\text{Cu}^I$ -Komplexe erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt wurden.

Im Rahmen dieser Studienarbeit soll ein weiterer Beitrag auf diesem Forschungsgebiet geleistet werden. So wird erprobt, ob es gelingt, einen  $\text{Ni}^{II}$ - bzw.  $\text{Cu}^I$ -Komplex auf der Basis 1,2-disubstituierter Ferrocenylliganden zu erhalten, der prinzipiell geeignet ist, eine der oben erwähnten C-C-Kupplungsreaktionen zu katalysieren.

---

4 [4]

5 [5]

## 2. Grundlagen

### 2.1. Der Mechanismus der Palladiumkatalyse

Zum Erreichen des gesetzten Ziels, einen Übergangsmetallkomplex zu entwickeln, welcher in der Lage ist, die katalytische Funktion des Palladiums zu übernehmen, empfiehlt es sich zunächst einmal die Funktionsweise eines Pd-katalysierten Systems zu beleuchten. Bemerkenswerterweise sind fast alle Mechanismen der oben angeführten Kupplungsreaktionen bis auf ein paar Besonderheiten gleich aufgebaut, so dass es hier genügt, den Mechanismus anhand einer Reaktion exemplarisch für alle zu beschreiben. Als Beispiel soll hierbei die *Sonogashira-Hagihara-Kupplung*<sup>6 7</sup> dienen, deren Mechanismus<sup>8</sup> in der Abb. (2.1-1) dargestellt ist.

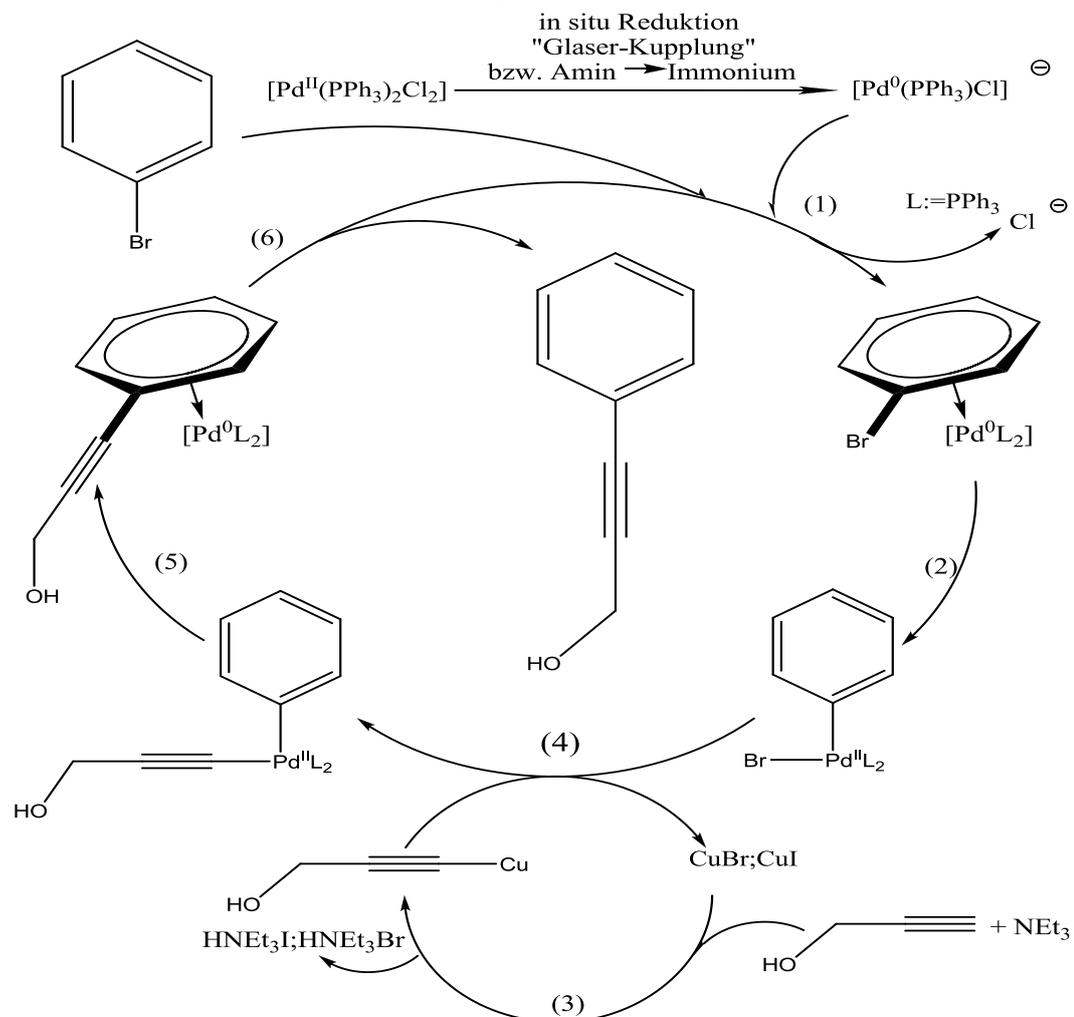


Abbildung 3.1-1 Mechanismus der Sonogashira-Hagihara-Kupplung

6 [6]

7 [7]

8 [8]

Die *Sonogashira-Hagihara-Kupplung* dient zur Verknüpfung eines terminalen Alkyls mit einem Arylhalogenid. Als Beispiel dient hier die Kupplung von Propargyl-Alkohol (2-Propin-1-ol) mit Brombenzol. Für gewöhnlich setzt man ein Katalysatorgemisch aus Bistriphenylphosphinpalladium(II)-chlorid und Kupfer(I)-iodid ein. Aber auch Mischungen aus Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphin mit den entsprechenden Mengen Kupfer(I)-iodid können verwendet werden<sup>9</sup>.

Bevor der eigentliche Katalysezyklus beginnt, muss zunächst der eingesetzte Palladium(II)-Komplex in eine katalytisch wirksame Form überführt werden. Dies geschieht bei der in situ-Reduktion des eingesetzten Bistriphenylphosphinpalladium(II)-chlorids zu Chlorobistriphenylphosphinpalladat(0)-Ionen. Dabei gibt es zwei mögliche Reaktionswege. Zum einen findet eine oxidative Dimerisierung zweier terminaler Alkine zu einem 1,3-Diin („*Glaser-Kupplung*“) statt, zum anderen erfolgt eine Reduktion des Pd<sup>II</sup> unter Oxidation des Amins zum Ammonium-Ion.

Der katalytische Zyklus läuft dann folgendermaßen ab:

Im Schritt (1) tritt das Arylbromid in Wechselwirkung mit der Koordinationssphäre des Chlorobistriphenylphosphinpalladat(0)-Ions. Dabei wird das Chlorid-Ion abgegeben und es resultiert der sogenannte  $\pi$ -Komplex, wobei Palladium noch nicht in die C-Br-Bindung insertiert ist.

Schritt (2) ist die oxidative Addition des Arylhalogenids, wobei Palladium in die C-Br-Bindung insertiert und seine Oxidationsstufe von Pd<sup>0</sup> zu Pd<sup>II</sup> wechselt. Es ist ersichtlich, dass der entstandene Komplex, in welchem Palladium vierfach koordiniert ist, *cis*-konfiguriert sein muss, da die Addition von einer Seite erfolgte. Bevor aber die anschließende Transmetallierung stattfinden kann, kommt es zunächst zu einer *cis*→*trans*-Isomerisierung des Komplexes, auf deren Visualisierung aus Übersichtsgründen im obigen Schema verzichtet wurde.

Der im Schritt (3) wiedergegebene Mechanismus stellt den Nebenzyklus des Co-Katalysators Kupfer(I)-halogenid dar. Das eingesetzte Alkin wird von Triethylamin deprotoniert und das dabei entstehende Acetylid-Ion koordiniert dann an das Kupfer(I)-Ion, so dass intermediär ein Kupfer(I)-acetylid entsteht. Das dabei freiwerdende Halogenid-Ion wird vom Ammonium-Ion abgefangen.

---

<sup>9</sup> [9]

Der Schritt (4) beinhaltet den meist geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, die Transmetallierung. Diese verläuft über einen viergliedrigen Übergangszustand, bei dem jeweils die Metallzentren bzw. das Acetylid- und das Halogenid-Ion die gegenüberliegenden Ecken bilden. Es erfolgen nun die vollständigen Brüche der Palladium-Bromid- und der Kupfer-Acetylid-Bindung unter gleichzeitiger Neubildung der Palladium-Acetylid- und der Kupfer-Bromidbindung. Als Ergebnis dieses Vorgangs ist nun das Acetylid-Ion an das Pd<sup>II</sup>-Zentrum koordiniert und der Cu<sup>I</sup>-Katalysator in Form von Kupfer(I)-bromid regeneriert, so dass er für einen neuen Co-Katalysezyklus im Schritt (3) wieder zur Verfügung steht.

Für den Schritt (5) ist zu beachten, dass sich die beiden Organylliganden in *cis*-Stellung am Pd<sup>II</sup>-Zentrum befinden müssen. Jetzt erfolgt die reduktive Eliminierung unter Knüpfung der neuen C-C-Bindung des Kupplungsproduktes aus dem Palladiumkomplex, wobei sich die Oxidationszahl des Palladiums von II wieder auf 0 erniedrigt. Das dabei entstandene Bistriphenylphosphinpalladium(0) steht derweil noch in Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten und bildet daher mit dem Kupplungsprodukt einen  $\pi$ -Komplex.

Schritt (6) stellt den letzten Schritt des Katalysezyklus dar. Der  $\pi$ -Komplex zerfällt, wodurch das gekuppelte Produkt (hier 3-Phenylprop-2-in-1-ol) frei wird. Das verbliebene Bistriphenylphosphinpalladium(0) steht nun wieder für einen neuen Zyklus bereit.

Wie aus dem eben erläuterten Mechanismus zu ersehen ist, gibt es drei wichtige Stationen:

- Die oxidative Addition des Arylhalogenids an den katalytisch aktiven Palladiumkomplex
- Die Transmetallierung des zu kuppelnden Organylrestes vom metallorganischen Kupplungsreagens auf den Arylhalogenid-Palladiumkomplex
- Die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes aus dem Diorganyl-Palladiumkomplex

Dabei wird die Transmetallierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen und entscheidet somit als quasi heikelster Teilschritt über den Erfolg oder Misserfolg einer C-C-Kupplungsreaktion. Die Tatsache, dass die Organylreste vom unedleren auf das edlere Metall übertragen werden, da sich im Gegenzug durch die Übertragung des Halogenid-Ions vom edleren auf das unedlere Metall das stabilere Metallhalogenid bildet, erklärt einen Teil der thermodynamischen Triebkraft. So werden stets unedlere Metalle wie B, Mg, Zn, Si und Sn als Träger für die zu kuppelnden Reste eingesetzt. Dazu muss auch betrachtet werden, dass beim Einsatz von Metallorganyle diese immer in großem Überschuss im Vergleich zum Palladiumkomplex vorliegen, wodurch eine weitere Triebkraft für die Transmetallierungsreaktion entsteht. Nicht zuletzt handelt es sich bei jedem Katalysezyklus um ein Fließgleichgewicht. Viele Reaktionen sind aneinander gekoppelt, wodurch ein Reaktionsschritt immer von seinem Vorgänger und Nachfolger beeinflusst wird. Als Beispiel soll die Transmetallierung bei einer *Kumada-Kupplung* vgl. Gl. (2.1-1) dienen.



Dabei ist zu erkennen, dass es durch die Verwendung eines unpolaren Solvens zur Ausfällung des Magnesiumsalzes kommt. Dadurch wird Magnesiumhalogenid aufgrund seiner geringen Löslichkeit aus dem Gleichgewicht entfernt, wodurch sich dieses auf die rechte Seite verschiebt. Natürlich sind in diesen Anmerkungen noch längst nicht alle Einflüsse berücksichtigt.

Inwieweit sich aber die bereits beschriebenen Zusammenhänge auf die Systeme mit anderen Metallen übertragen lassen und welche Rolle dort insbesondere die Liganden der katalytisch aktiven Komplexe spielen, soll in den folgenden Kapiteln erörtert werden.

## 2.2. Nickel-katalysierte Systeme – eine Alternative zum Palladium?

Schon seit Jahrzehnten versucht man das teure und zunehmend schwerer verfügbare Palladium als Katalysatormetall zu ersetzen. Als einer der vielversprechendsten Alternativen gilt Nickel. Es steht in derselben Nebengruppe direkt über Palladium und weist daher eine isoelektronische Valenzelektronenkonfiguration auf. Dies führt zu einem ähnlichen Redoxverhalten und vergleichbarer Bevorzugung bestimmter Oxidationsstufen. Daher sind in der Literatur bereits viele Beispiele<sup>10 11 12</sup> erfasst worden, wo Nickel-Komplexe als Katalysatoren für C-C-Kupplungen eingesetzt werden. Auf einige Beispiele soll an späterer Stelle eingegangen werden.

Zunächst jedoch bietet es sich an, den Mechanismus einer C-C-Kupplungsreaktion, welche sowohl von Nickel- als auch von Palladium-Komplexen katalysiert wird, eingehend zu betrachten, um auf Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider Metalle schließen zu können. Dafür ist besonders die *Mizoroki-Heck-Reaktion* geeignet.

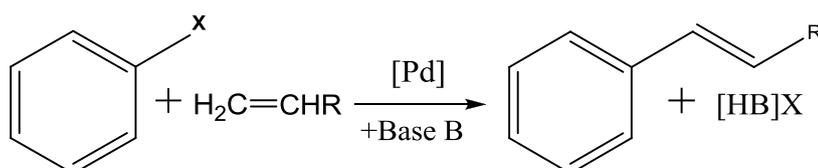


Abbildung 2.2-1 allg. Gleichung einer Mizoroki-Heck-Reaktion

Diese Kupplungsreaktion dient zur Alkenylierung von Aryl-Halogeniden und Alkenyl-Halogeniden und stellt eine der leistungsfähigsten Synthesewege in der organischen Chemie dar. *Bo-Lin Lin* und Mitarbeiter führten zu diesem Thema tiefgreifende theoretische Betrachtungen<sup>13</sup> durch. Dabei wählten sie den denkbar einfachsten Fall als Modellreaktion, nämlich die Verknüpfung eines Ethenhalogenids mit einem Ethenmolekül.

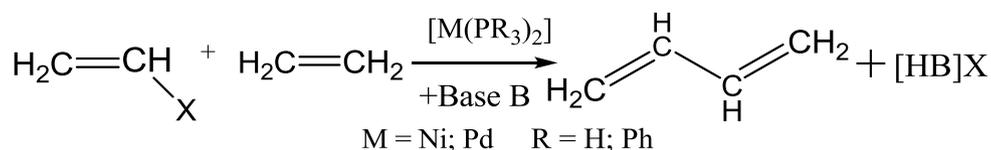


Abbildung 2.2-2 allg. Gleichung für die Umsetzung eines Ethenhalogenids mit Ethen

10 [10]

11 [11]

12 [8]

13 [12]

Alle Zwischenstufen und Übergangszustände wurden mittels *DFT/B3LYP* mit Hilfe des Programms *Gaussian 98* optimiert. Dabei verwendeten sie aus Gründen der Rechenleistung Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) statt Triphenylphosphin ( $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ) als Ligand für die Metallkomplexe. Aus den Ergebnissen kann somit der in Abb. 2.2-3 dargestellte Katalysezyklus für die *Mizoroki-Heck-Reaktion* nach Abb. 2.2-1 formuliert werden.

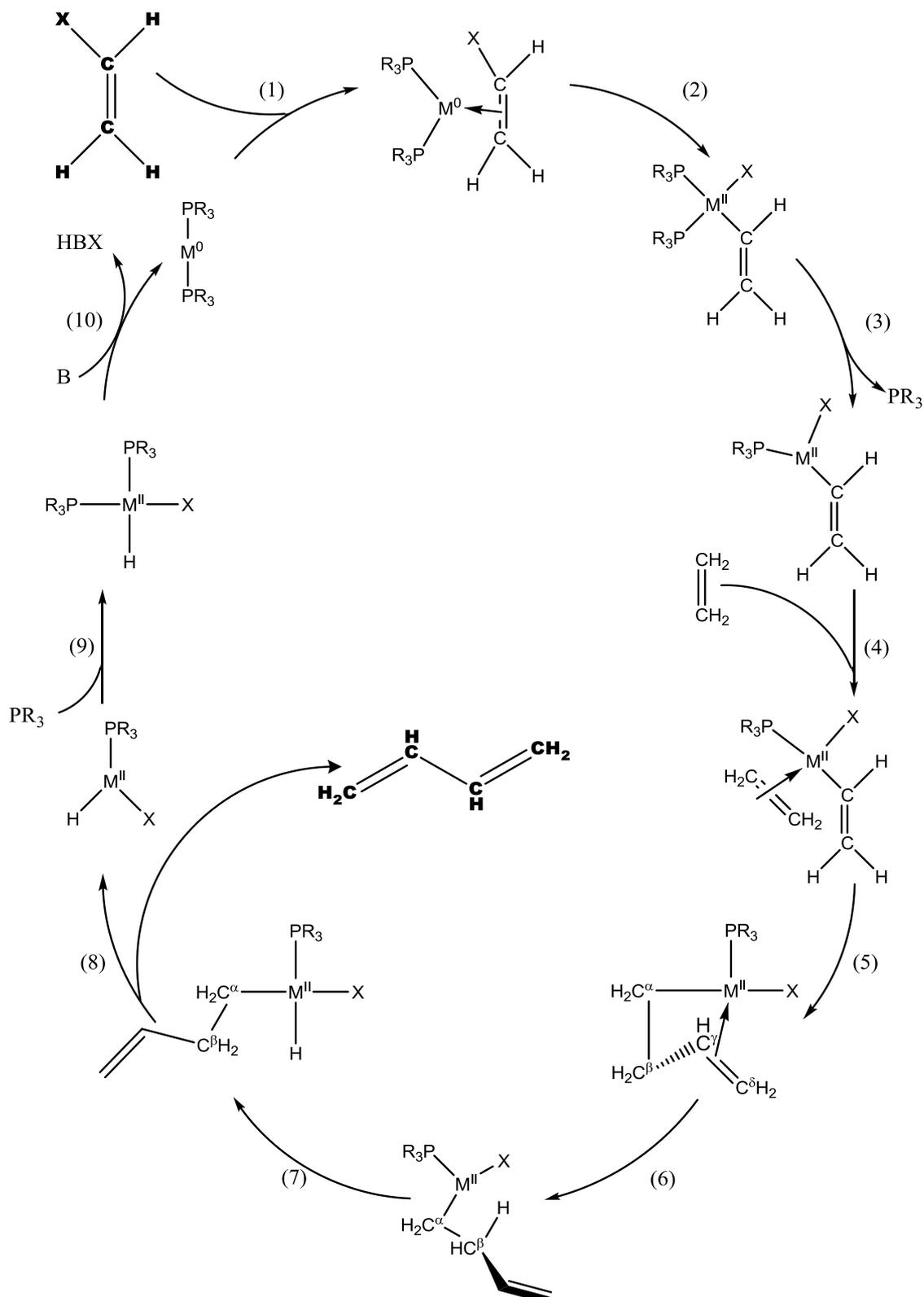


Abbildung 2.2-3 Zyklus der Mizoroki-Heck-Reaktion

Auf die Darstellung der auftretenden Übergangszustände wurde in dem Schema verzichtet, da dieses sonst gänzlich den Rahmen einer DIN A4-Seite sprengen würde. Der Zyklus beginnt im Schritt (1) mit der Anlagerung des Ethen-Halogenids an den Nickel[*Palladium*](0)-Komplex und es entsteht ein  $\pi$ -Komplex. Dadurch wird die vormals lineare Anordnung der Phosphinliganden verändert und der Komplex wird gewinkelt. Im Schritt (2) erfolgt nun die oxidative Addition des Ethenhalogenids an den Metallkomplex. Im Übergangszustand ist das Metallzentrum zunächst eindeutig über eines der beiden C-Atome koordiniert und die Bindungsneubildung der Metall-Halogen-Bindung erfolgt unter gleichzeitigem Bruch der Kohlenstoff-Halogen-Bindung. Dabei erhöht sich die Oxidationsstufe von 0 auf II und es entsteht ein vierfach koordinierter Diphosphinorganylhalogenidonickel(II)-[*palladium(II)*]-komplex. Dabei geht man bei beiden von einer cis-konfigurierten quadratisch-planaren Geometrie aus. Bevor die Insertion erfolgen kann, wird im Schritt (3) einer der beiden Phosphinliganden abgespalten, wodurch eine Koordinationsstelle am Metallzentrum frei wird. Danach koordiniert sich das zu kuppelnde Ethen an die freie Koordinationsstelle und es bildet sich im Schritt (4) abermals ein  $\pi$ -Komplex.

Der Schritt (5) beinhaltet die eigentliche Insertion des  $\pi$ -gebundenen Ethenliganden in die Metall-C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-Bindung. Dabei rotiert der  $\sigma$ -gebundene Ethenligand um die M-C-Bindungsachse, so dass er aus der Papierebene herauschaut. Der andere  $\pi$ -gebundene Ethen-Ligand bildet über eines seiner C-Atome eine neue M-C <sup>$\alpha$</sup> - $\sigma$ -Bindung aus, währenddessen er seine C-C- $\pi$ -Bindung auflöst. Über das zweite C-Atom bildet sich die neue C <sup>$\beta$</sup> -C <sup>$\gamma$</sup> - $\sigma$ -Bindung zu dem anderen Ethenliganden. Dieser wiederum bricht nun seine C-M- $\sigma$ -Bindung und bildet die neue C <sup>$\gamma$</sup> -C <sup>$\delta$</sup> - $\pi$ -Bindung aus, welche im Anschluss an das Metallzentrum koordiniert. So resultiert ein vierfach koordinierter Komplex, in welchem wieder Metall- $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung auftritt. Im folgenden Schritt (6) wird die  $\beta$ -H-Eliminierung vorbereitet. Es erfolgt die Aufhebung der Metall- $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung und eine Rotation innerhalb des Butylenyl-Restes um die C <sup>$\alpha$</sup> -C <sup>$\beta$</sup> -Bindungsachse setzt ein. Dadurch kommt es zu einer agostischen Wechselwirkung des nur noch dreifach koordinierten Metallzentrums mit einer der C <sup>$\beta$</sup> -Protonen.

Jetzt kann im Schritt (7) die  $\beta$ -H-Eliminierung erfolgen. Die C <sup>$\beta$</sup> -H-Bindung wird gebrochen, es bildet sich eine M-H-Bindung und ein vierfach koordinierter Hydrido-Metall-Komplex entsteht.

Im Schritt (8) erfolgt der Bindungsbruch der M-C <sup>$\alpha$</sup> -Bindung unter gleichzeitiger Neubildung der C <sup>$\alpha$</sup> -C <sup>$\beta$</sup> - $\pi$ -Bindung. Das Produkt, in diesem Fall Buta-1,3-dien, wird aus dem Katalysezyklus entlassen.

Der Schritt (9) beinhaltet die Anlagerung eines freien Phosphinliganden an den verbliebenen dreifach koordinierten Hydrido-Metall-Komplex. Im Anschluss daran erfolgt im letzten Schritt (10) die Regeneration des Katalysatorkomplexes mittels reduktiver Eliminierung der Halogensäure und Abfangen durch die Base B.

Natürlich lässt sich der eben beschriebene Mechanismus auch auf die Alkenylierung von Arylhalogeniden übertragen, nur wurde wegen der Übersichtlichkeit und des Bezugs auf die Ergebnisse der Rechnungen auf die entsprechende Darstellung verzichtet.

Nun geht es darum, die beiden Metalle auf einzelnen Stationen im Katalysezyklus zu vergleichen. Dazu wurden von *Bo-Lin Lin* und Mitarbeitern über *DFT/B3LYB*-Kalkulationen sämtliche freie Energien der Intermediate und Übergangszustände für die Umsetzung von Ethenchlorid mit Ethen ermittelt und in der Abb. 2.2-4 gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen.

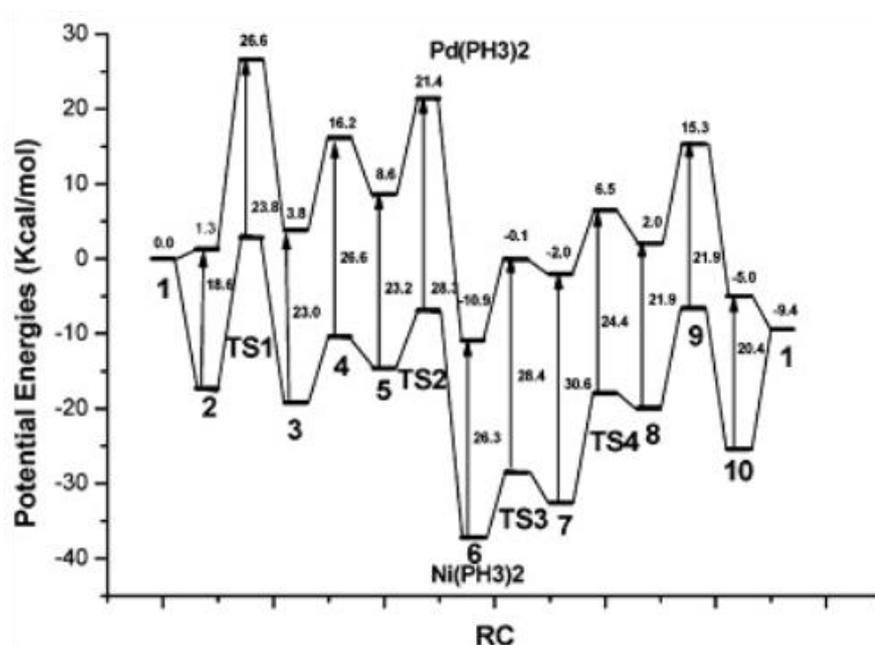


Abbildung 2.2-4<sup>14</sup> Freie Energien entlang der Reaktionskoordinate

Man beachte, dass hier nicht wie im Katalysezyklus nummeriert die Schritte gemeint sind, sondern die einzelnen Intermediate nummeriert worden sind. Die Abkürzung TS#, *transition state*, bezeichnet auftretende Übergangszustände.

<sup>14</sup> [12]

Für die beiden verwendeten Katalyse-Systeme ergeben sich folgende Unterschiede:

- a) Die Freien Energien der Nickel-Komplexe liegen stets unter denen der Palladiumkomplexe
- b) Die Bildung des  $\pi$ -Komplexes [1→2] und die oxidative Addition [2→3] verlaufen für Nickel exergonisch, aber für Palladium endergonisch. Daraus resultiert eine schnellere oxidative Addition an Nickel, was sich unter anderem damit erklären lässt, dass Nickel das niedrigere Standardelektrodenpotential aufweist.
- c) Die Nickelkomplexe haben eine geringere Insertionsbarriere [5→TS2] als ihre Palladium-Analogen. Damit läuft die Insertion bei Nickel schneller ab.
- d) Die  $\beta$ -H-Eliminierung verläuft beim Palladium einfacher und schneller als beim Nickel. Die C $^{\alpha}$ -C $^{\beta}$ -Bindung weist zwar bei Nickel eine geringere Rotationsbarriere [6→TS3] auf, entscheidend ist jedoch, dass die Energiebarriere zum Erreichen des Übergangszustands der  $\beta$ -H-Eliminierung [7→TS4] bei Nickel höher ist als bei Palladium.
- e) Die reduktive Eliminierung der Halogensäure [10→1] zur Regeneration des Katalysators verläuft bei Palladium exergonisch, bei Nickel jedoch endergonisch. Das erklärt die Beobachtungen, dass die Nickel(0)-Spezies nicht auf demselben einfachen Wege wie bei Palladium, nämlich durch den Einsatz einer Base, regeneriert werden kann. Vielmehr müssen in den meisten Fällen stöchiometrische Mengen an Reduktionsmitteln wie Zinkstaub zugesetzt werden, um den Nickel(II)-Komplex zu reduzieren und den Zyklus am Laufen zu halten.

Bei allen berechneten Werten ist zu beachten, dass die Energien der Verbindungen ausschließlich für das Vorliegen in der Gasphase berechnet wurden. Daher werden keinerlei Lösungsmittelleffekte berücksichtigt. Um aber auch auf diesen Parameter schließen zu können, berechneten *Bo-Lin Lin* und Mitarbeiter<sup>13</sup> die freien Energien in einer unpolaren (THF) und einer polaren Lösungsmittelphase. Bei dem Vergleich mit den Ergebnissen für die Gasphase konnten sie folgende Trends ableiten:

- a) Ein polareres Lösungsmittel fördert die oxidative Addition, die Olefin-Insertion und die  $\beta$ -H-Eliminierung.
- b) Ein polareres Lösungsmittel behindert die reduktive Eliminierung, da dabei das geladene M<sup>I</sup>-Ion zum ungeladenen M<sup>0</sup>-Atom reduziert wird.

Dabei ist aber der tatsächliche Einfluss des Solvens nicht so groß, dass er im Widerspruch zu den anhand der Gasphasen-Ergebnisse diskutierten Trends steht. Natürlich spielen auch die verwendeten Hilfsliganden eine Rolle. Darauf wird im Unterpunkt 2.4 eingegangen.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Nickel- und der Palladium-katalysierten *Mizoroki-Heck-Reaktion* ist, dass bei dem System Nickel auch aliphatische Halogenide wie z.B. Cyclohexylbromid eingesetzt werden können. Forschungsgruppen, die diese Beobachtung bei vorangegangenen Untersuchungen<sup>15 16</sup> machten, gehen davon aus, dass dabei die  $\beta$ -H-Eliminierung eine besondere Rolle spielt. Des Weiteren untersuchten *Bo-Lin Lin* und Mitarbeiter auch den Einfluss des verwendeten Halogens und kamen zu dem Ergebnis, dass sich die Barrieren für die oxidative Addition bei Nickel weniger stark erhöhen, wenn man statt eines Alkenyl[Aryl]-iodid ein Alkenyl[Aryl]-chlorid einsetzt. Demnach können bei Nickel-katalysierten *Mizoroki-Heck-Reaktionen* auch chlorierte Edukte bei moderaten Reaktionsbedingungen akzeptable Ausbeuten<sup>17</sup> liefern.

Neben dem bereits ausführlich diskutierten Katalysezyklus kursieren unter den Forschern weitere alternative Ansichten über Mechanismen.

Der sogenannte kationische Weg, *Cationic Pathway*, geht davon aus, dass sich beim Schritt (3) nicht der Phosphinligand ablöst, sondern das Anion, hier das Halogenid. Vor allem bei der Verwendung von Triflaten statt Halogeniden wird davon ausgegangen, da die Triflat-Metall-Wechselwirkung als besonders schwach angesehen wird. Die Berechnungen ergaben, dass hier dieselben Trends auftreten wie beim oben besprochenen neutralen Weg, *Neutral Pathway*. Dies gilt insbesondere bei der Olefin-Insertion, der  $\beta$ -H-Eliminierung und der Regeneration des Katalysators durch reduktive Eliminierung.

*C. Amatore* und *A. Jutand* gehen von einem anionischen Weg<sup>18</sup> aus, *Anionic Pathway*. Dabei soll nicht (wie bisher angenommen) ein zweifach koordinierter Komplex der Form  $[M^0L_2]$ , sondern ein dreifach koordinierter Komplex der Form  $[M^0L_2Cl]^-$  bzw.  $[M^0L_2OAc]^-$  katalytisch wirksam sein. Um diese Annahmen zu untersuchen, probierten *Bo-Lin Lin* und Mitarbeiter den Mechanismus unter Verwendung von  $[M^0(PH_3)_2Cl]^-$  als Katalysatoren zu modellieren. Sie stellten jedoch fest, dass die dabei durch oxidative Addition entstanden fünffach koordinierten Komplexe der Form  $[RM^I(PH_3)_2XCl]^-$  nicht stabil sind, insbesondere bei Nickel. Somit widersprechen ihre Ergebnisse den Annahmen von *Amatore* und *Jutand* über den anionischen Weg. Deswegen setzte das Team *Bo-Lin Lin* als Katalysatoren die ebenfalls bei *Amatore* und *Jutand* auftretenden Zwischenstufen der Form  $[M^0LCI]^-$  ein. Mit diesen konnten dann alle auftretenden Zwischenstufen und Übergangszustände erfolgreich modelliert werden. Dabei kehrte sich in der Gasphase

---

15 [13]

16 [14]

17 [10]

18 [15]

die bei der oxidativen Addition im neutralen Weg gemachte Beobachtung um. Es stellte sich heraus, dass die Energiebarriere nun bei Palladium geringer ist als bei Nickel und damit bei Palladium auch die leichtere Addition stattfinden müsste. Als sie aber Solvens-Einflüsse mit einbezogen, kamen sie zu dem Ergebnis, dass bei THF gleiche Werte für die Energiebarriere resultieren. Bei DMF ergab sich sogar der gleiche Trend wie beim neutralen Weg. Somit führt in Lösung auch der anionische Weg zu einer leichteren oxidativen Addition bei Nickel.

Alle bisher betrachteten Mechanismen gehen davon aus, dass Nickel im Verlauf des katalytischen Zyklus ausschließlich zwischen den Oxidationsstufen 0 und II wechselt. Was aber wenn dem nicht so ist? *T. Tsou* und *J. Kochi* untersuchten bereits in den siebziger Jahren den Mechanismus der Nickel-katalysierten Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen<sup>19</sup>, vgl. Gl. (2.2-1).



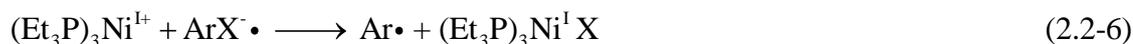
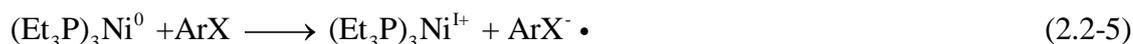
Auch hier könnte man von einem klassischen 0-II-Mechanismus ausgehen. Dies deckte sich jedoch nicht mit den Beobachtungen, da neben dem gewünschten Kupplungsprodukt  $\text{Ar}_1\text{-Ar}_2$  noch weitere Nebenprodukte auftauchten wie  $\text{Ar}_1\text{-Ar}_1$ ,  $\text{Ar}_2\text{-Ar}_2$  sowie diverse Arylphosphoniumsalze. Des Weiteren ermittelten sie für die Weiterreaktion nach der oxidativen Addition eine ungewöhnliche Stöchiometrie, vgl. Gl. (2.2-2).



Nach eingehenden Untersuchungen kamen sie zu dem Ergebnis, dass in diesem Fall zusätzlich ein  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{III}}$ -Mechanismus unter der Beteiligung von radikalischen Intermediaten vorliegt. Zunächst erfolgt die oxidative Addition eines Arylhalogenids an den eingesetzten  $\text{Ni}^0\text{L}_4$ -Katalysator, [ $\text{L} = \text{PEt}_3$ ], vgl. Gl. (2.2-3).



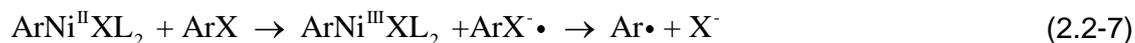
Daneben findet aber auch folgende Reaktionskette statt, bei der ein Arylradikal entsteht, vgl. Gl (2.2-4)-(2.2-6).



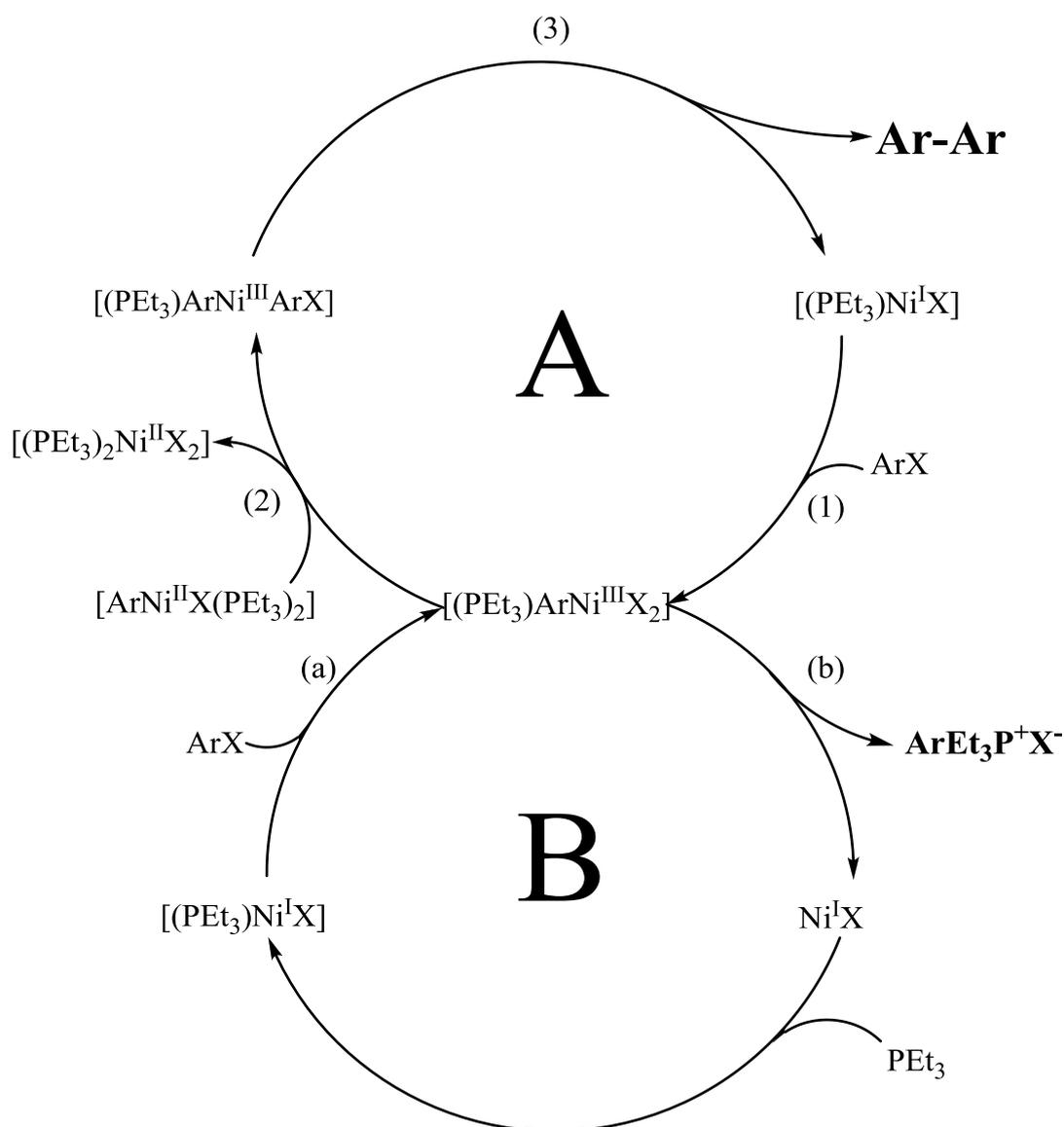

---

<sup>19</sup> [16]

Der bei der Reaktion in Gl. (2.2-3) entstandene Nickel(II)-Komplex kann durch ein Arylhalogenid unter Radikalbildung oxidiert werden, vgl. Gl (2.2-7).



Der gesamte Mechanismus für die Arylkupplung **[A]** inklusive der Bildung des Arylphosphoniumsalzes **[B]** kann nun folgendermaßen formuliert werden:



**Abbildung 2.2-5 Mechanismus der Arylkupplung**

Die Kupplung der Arylhalogenide **[A]** startet im Schritt (1) mit der oxidativen Addition eines Arylhalogenids an den Nickel(I)-Komplex unter Bildung eines vierfach koordinierten Nickel(III)-Komplexes.

Im Anschluss erfolgt in Schritt (2) die Transmetallierung eines weiteren Aryl-Restes von einem vierfach koordinierten Nickel(II)-Komplex auf den Nickel(III)-Komplex. Dabei wird gleichzeitig auch ein Halogenid-Ion auf den Nickel(II)-Komplex übertragen, so dass sowohl ein vierfach koordinierter Nickel(III)-Komplex mit den zwei Aryl-Resten als auch ein Diphosphinonickel(II)-halogenid entstehen.

Als letztes wird im Schritt (3) das Kupplungsprodukt durch reduktive Eliminierung aus dem Nickel(III)-Komplex freigesetzt und der Zyklus beginnt von neuem.

Die Bildung des Arylphosphoniumsalzes **[B]** verläuft ebenfalls über einen dreigliedrigen Zyklus. Als erstes addiert sich im Schritt (a) wie in Zyklus [A] ein Arylhalogenid an einen phosphinhaltigen Nickel(I)-Komplex und es entsteht der gleiche vierfach koordinierte Nickel(III)-Komplex. Als nächstes reagiert dieser jedoch nicht wie in Schritt (2) mit einem arylhaltigen Nickel(II)-Komplex, sondern zerfällt im Schritt (b) zu einem Aryltriethylphosphoniumhalogenid und Nickel(I)-halogenid. An letzteres lagert sich in Schritt (c) wieder ein freier Triethylphosphinligand an.

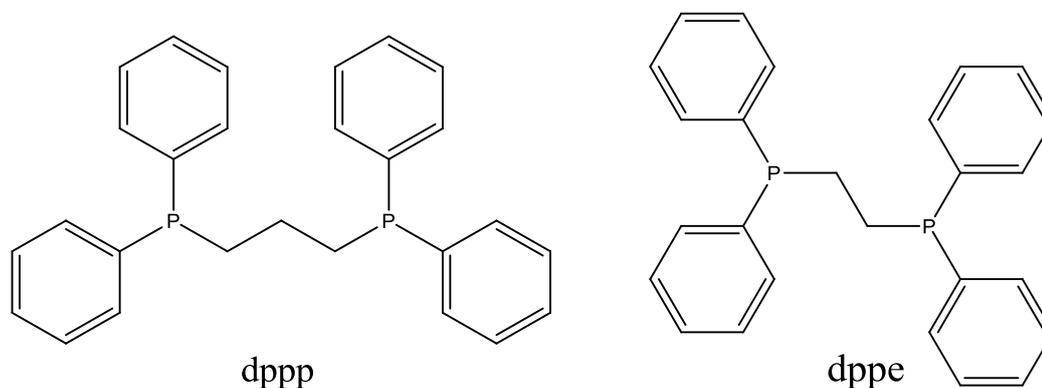
In der Verwobenheit dieser beiden Zyklen liegt die Problematik dieser Katalyse, denn sie behindern sich gegenseitig. Die Phosphinliganden, welche durch ihre stabilisierende Wirkung auf die Nickel(0)- bzw. Nickel(II)-Spezies die Arylkupplung antreiben, behindern diese zugleich. Der Zyklus zur Bildung des Arylphosphoniumsalzes beinhaltet teilweise dieselben Intermediate und entzieht dem System Phosphin sowie Arylhalogenid.

Zusammenfassend lassen sich folgende Vor- und Nachteile für Nickel-katalysierte Systeme festhalten:

Nickel ermöglicht in den gängigen Kupplungsreaktionen auch den Einsatz von Alkylhalogeniden, was bei Palladium nicht möglich ist. Des Weiteren können auch chlorierte Kupplungsprodukte verwendet werden ohne die Reaktionsbedingungen drastisch zu verschärfen. Nicht zuletzt bietet Nickel aufgrund seines geringen Preises eine attraktive wirtschaftliche Alternative zum Katalysatormetall Palladium. Auf der anderen Seite ergeben sich jedoch auch einige Probleme. So bereitet bei einigen Anwendungen immer noch der Schritt der reduktiven Eliminierung Probleme, so dass zusätzlich zum Nickel-Katalysator noch stöchiometrische Mengen an Reduktionsmitteln wie Zinkstaub nötig sind. Zwar kann die Energiebarriere für diesen Schritt durch die Wahl geeigneter Liganden gesenkt werden, aber gerade diese führen zu einer neuen Problemstellung.

Das Beispiel der Nickel-katalysierten Arylkupplung verdeutlicht dies. Es bildete sich ein weiteres katalytisches System unter Beteiligung der Hilfsliganden, welches dem eigentlichen Zyklus entgegen wirkte. Des Weiteren sind neben den Palladium-analogen  $\text{Ni}^0\text{-Ni}^{\text{II}}$ -Mechanismen auch  $\text{Ni}^{\text{I}}\text{-Ni}^{\text{III}}$ -Mechanismen möglich.

An dieser Stelle soll der Leser auf die neueren Entwicklungen in der angewandten Nickelkatalyse hingewiesen werden. Viele der klassischen Pd-vermittelten Kupplungsreaktionen konnten bereits mit Nickelkomplexen realisiert werden. So sind auf dem Gebiet der *Kumada-Reaktion* vor allem die Arbeiten von *Kohei Tamao* und *Koji Sumitan*<sup>20</sup> zu nennen. Ihnen gelang es schon 1972 mit den zweizähligen Phosphinliganden *dppp*, 1,3-Bisdiphenylphosphinpropan, und *dppe*, 1,2-Bisdiphenylphosphinethan, bei der Alkylierung von Arylchloriden Ausbeuten über 90% zu erzielen.



**Abbildung 2.2-6 Häufig verwendete Phosphinliganden**

Bei der Erforschung der *Suzuki-Miyaura-Reaktion* erlangten die Arbeitsgruppen *Gregory C. Fu*<sup>21</sup> sowie *Vergil Percec*<sup>22</sup> beträchtliche Erfolge. Insbesondere *Percec* erzielte bei der Arylierung von p-Monosubstituierten Chloraromaten unter der Verwendung von *dppe* Ausbeuten über 90%.

Abschließend seien noch die Fortschritte in der *Negishi-Kupplung* erwähnt, welche aus den Arbeiten von *Sunghee Son*<sup>23</sup>, *Christian Fischer*<sup>24</sup> und *Gregory C. Fu*<sup>25</sup> hervorgehen.

<sup>20</sup> [17]

<sup>21</sup> [18]

<sup>22</sup> [19]

<sup>23</sup> [20]

<sup>24</sup> [21]

<sup>25</sup> [22]

Dabei stellt die von *Son* und *Fu* entwickelte asymmetrische Kupplung sekundärer Allylchloride mit Alkylzinkhalogeniden ein interessantes Beispiel dar. In diesem Fall kommt vor allem dem verwendeten Liganden, (*S*)-*BnCH<sub>2</sub>*-Pybox, bei der Steuerung der Enantioselektivität die Schlüsselbedeutung zu.

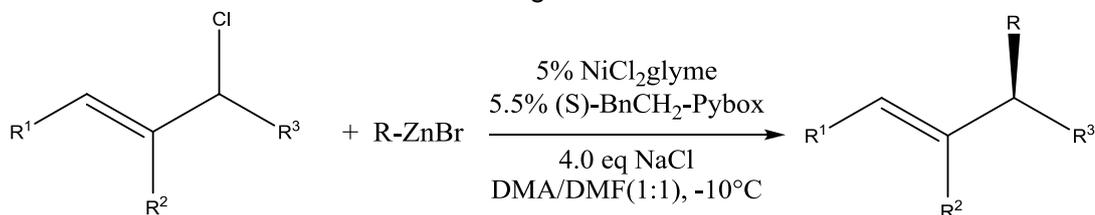


Abbildung 2.2-7 Reaktionsgleichung für die asymmetrische Negishi-Reaktion

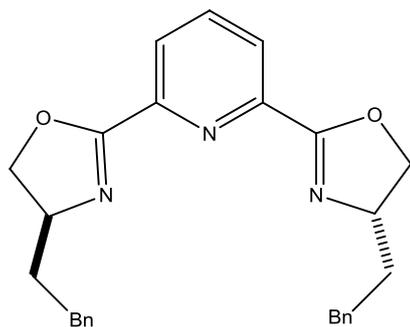


Abbildung 2.2-8 (*S*)-*BnCH<sub>2</sub>*-Pybox

Es konnten mit diesem System für verschieden substituierte Allylchloride und mehrere eingesetzte Organo-Zink-Verbindungen Ausbeuten über 90% und Enantiomerenüberschüsse von über 80% erreicht werden, siehe Abb. (2.2-9).

**Table 1.** Enantioselective Negishi Cross-Couplings of "Symmetrical" Allylic Chlorides with Alkylzinc Reagents (for the Reaction Conditions, See eq 1)

entry	allylic chloride	R-ZnBr	ee (%)	yield (%) <sup>a</sup>
1		<i>n</i> -Hex-ZnBr	87	95 <sup>b</sup>
2			90	93
3 <sup>c</sup>			85	81
4			79	81
5			69	57
6			98	54

Abbildung 2.2-9<sup>26</sup> Tabelle über Ausbeute (yield) und Enantiomerenüberschuss (ee) aus der Originalpublikation

<sup>26</sup> [20]

### 2.3. Kupfer-katalysierte Systeme – Mehr als nur Ullmann-Kupplung

Neben Nickel ist auch Kupfer ein Übergangsmetall, welches großes katalytisches Potential besitzt und aufgrund seines vergleichsweise geringen Preises eine weitere exzellente ökonomische Alternative zu Palladium darstellen würde. So wird bereits seit Jahrzehnten in die Forschung nach geeigneten Kupfer-Verbindungen investiert, welche Palladium-analoge C-C-Kupplungsreaktionen katalysieren können.

Seit nunmehr einhundert Jahren ist die *Ullmann-Synthese*<sup>27</sup> bekannt. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die Kupfer-vermittelte Verknüpfung von Arylhalogeniden zu Biarylen<sup>28</sup>, vgl. Abb. (2.3-1).

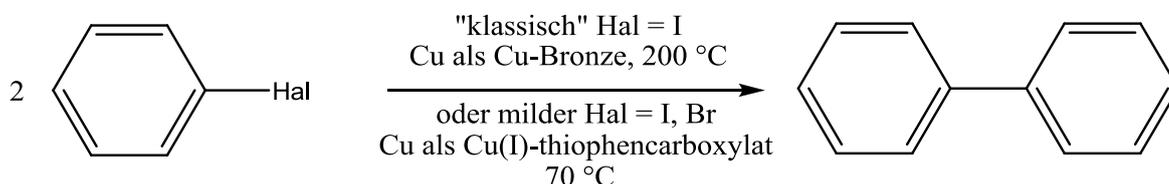


Abbildung 2.3-1 Reaktionsgleichung der Ullmann-Synthese von Arylhalogeniden

Der erste Schritt ist die Bildung einer Phenylkupfer(I)-Verbindung. Dabei erfordert die Aktivierung des Halogenaromaten den größten Energieanteil und begründet im klassischen Verfahren den alleinigen Einsatz von iodierten Aromaten und die vergleichsweise hohe Reaktionstemperatur von 200 °C. Die neuere Entwicklung unter dem Einsatz von Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat machte es möglich, diese Energiebarriere elegant zu umgehen, so dass nicht nur die Reaktionstemperatur auf 70 °C gesenkt werden konnte, sondern nun auch bromierte Aromaten eingesetzt werden können. Die Bildung der Phenylkupfer(I)-Verbindung erfolgt nach folgender Reaktionsfolge, vgl. Abb. (2.3-2a-b).

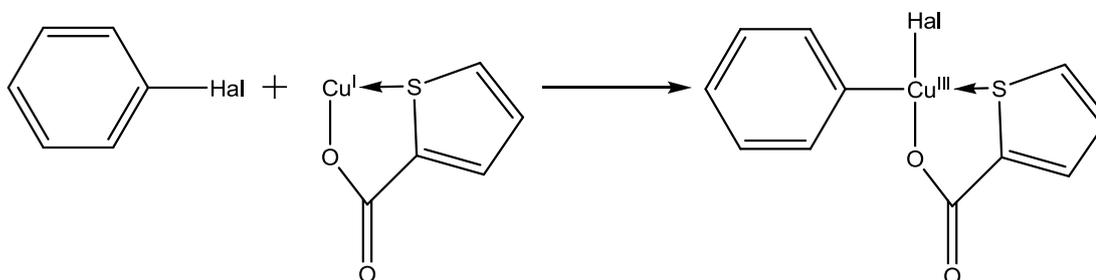
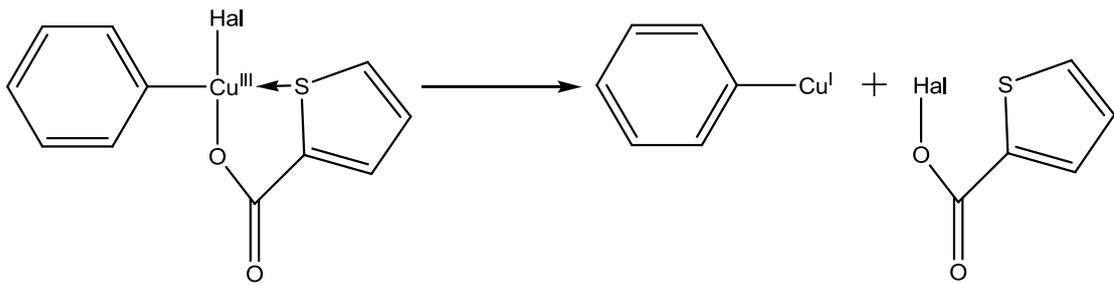


Abbildung 2.3-2a oxidative Addition des Arylhalogenids

<sup>27</sup> [23]

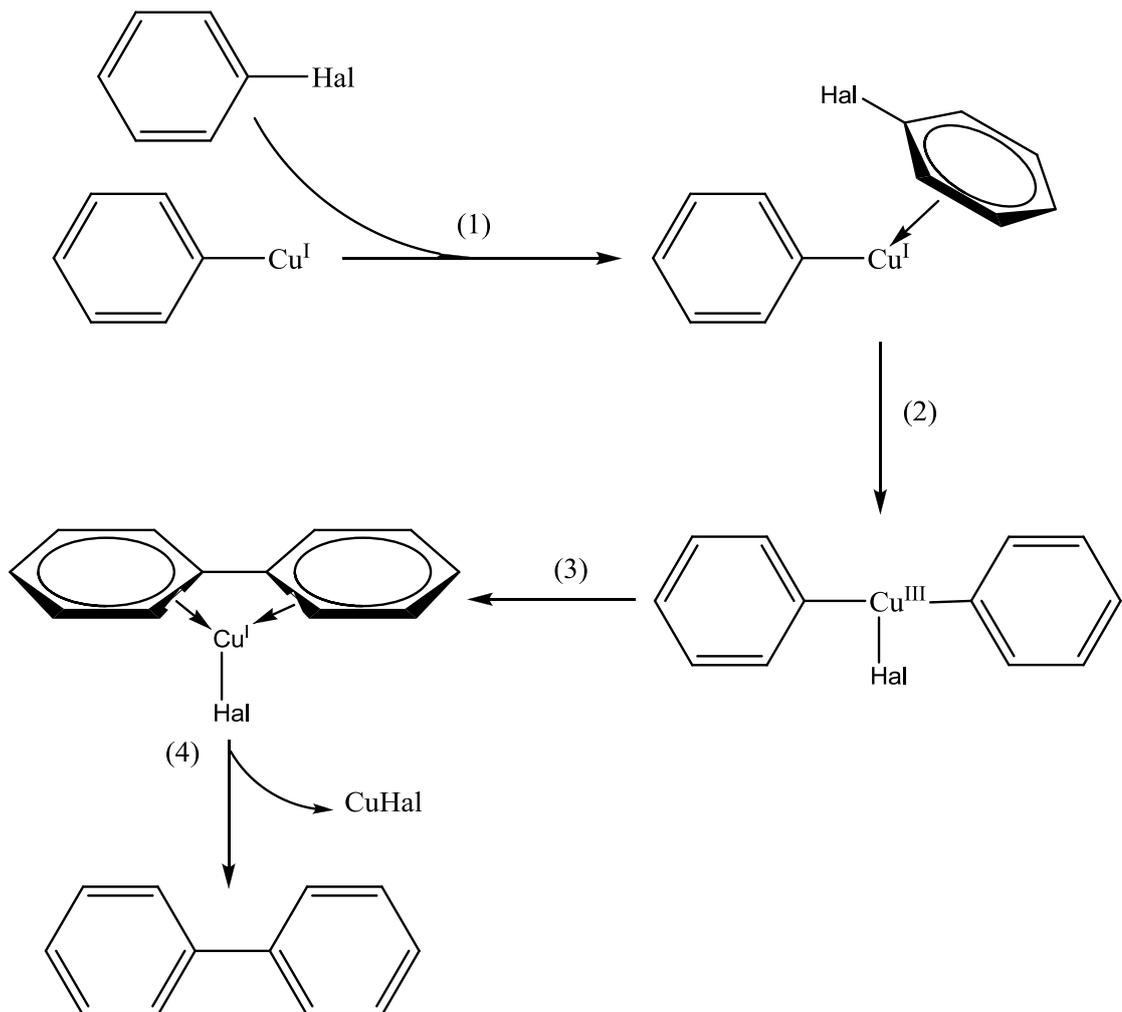
<sup>28</sup> [8]



**Abbildung 2.3-2b Reduktive Eliminierung von Phenylkupfer(I)**

Als erstes koordiniert das Arylhalogenid an das Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat und bildet einen  $\pi$ -Komplex. Im Anschluss erfolgt die in Abb. (2.3-2a) dargestellte oxidative Addition unter Bildung eines vierfach koordinierten Kupfer(III)-Komplexes. Dieser zerfällt nach der Reaktionsgleichung in Abb. (2.3-2b) unter reduktiver Eliminierung zu Thiophen-2-acylhalogenid und Phenylkupfer(I).

Die C-C-Verknüpfung erfolgt nach folgendem Mechanismus, vgl. Abb. (2.3-3).

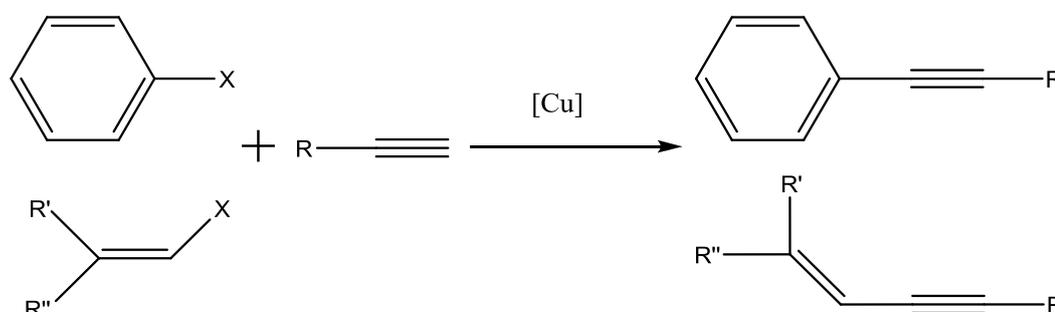


**Abbildung 2.3-3 Mechanismus der Aryl-Kupplung nach Ullmann**

Im Schritt (1) kommt es zur Wechselwirkung des Kupfer(I)-Ions mit den  $\pi$ -Elektronen des zu kuppelnden Arylhalogenids und es entsteht wieder ein  $\pi$ -Komplex. Danach erfolgt im Schritt (2) eine oxidative Addition an das Kupfer(I)-Zentrum unter Bildung eines Kupfer(III)-Komplexes. Der nachfolgende Schritt (3) beinhaltet den Zerfall des Kupfer(III)-Komplexes unter reduktiver Eliminierung des Kupplungsproduktes, welches aber noch zunächst über  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung an das Kupferatom gebunden bleibt. Im letzten Schritt (4) zerfällt der  $\pi$ -Komplex und das gekuppelte Biaryl wird frei.

Die Tatsache, dass es sich bei dieser Reaktion um einen nicht zyklischen Mechanismus handelt, begründet den min. stöchiometrischen Einsatz elementaren Kupfers bzw. Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat. Damit ist diese Reaktion keine Katalyse im eigentlichen Sinn, da das vermittelnde Agens nach der Reaktion nicht wieder regeneriert wird. Daneben existieren auch die sogenannten *Ullmann-Reaktionen* zur Knüpfung von C-C- und C-Heteroatom-Bindungen<sup>29</sup>. Bei diesen kommen Kupfer(I)-Verbindungen tatsächlich nur katalytisch zum Einsatz. Die Erläuterung dieses Reaktionsmechanismus soll an dieser Stelle lediglich die Fähigkeit von Kupfer verdeutlichen, durch einen Oxidationsstufenwechsel zwischen I und III, die Teilschritte oxidative Addition und reduktive Eliminierung, zu ermöglichen. Genau dies ist letztendlich eine der wichtigsten Voraussetzungen, welche ein Übergangsmetall erfüllen muss, um Palladium-analoge Katalyse zu betreiben.

In den letzten Dekaden wurden vor allem auf dem Gebiet der *Sonogashira-Hagihara-Kupplung* erhebliche Fortschritte erzielt. Diese wird im Normalfall von Palladium und Kupfer(I) kokatalysiert, siehe Abschnitt 2.1. Bereits Ende der achtziger Jahre berichteten *T.Ogawa* und Mitarbeiter<sup>30</sup> von Methoden der Alkinylierung von Aromaten ohne den Einsatz von Palladium-Komplexen. 1993 stellten *Kazumi Okuro, Masahiro Miura* und Mitarbeiter<sup>31</sup> detaillierte Untersuchungen zur Synthese von Aryl- und Vinylacetylen mit der Kupfer(I)-katalysierten Kupplung von Aryl- und Vinylhalogeniden an.



**Abbildung 2.3-4 allg. Reaktionsgleichung der Sonogashira-Hagihara-Reaktion**

29 [24]

30 [25]

31 [26]

Auf dieser Grundlage konnte der in Abb. (2.3-5) dargestellte Mechanismus für die Palladium-freie *Sonogashira-Hagihara-Reaktion* aufgestellt werden.

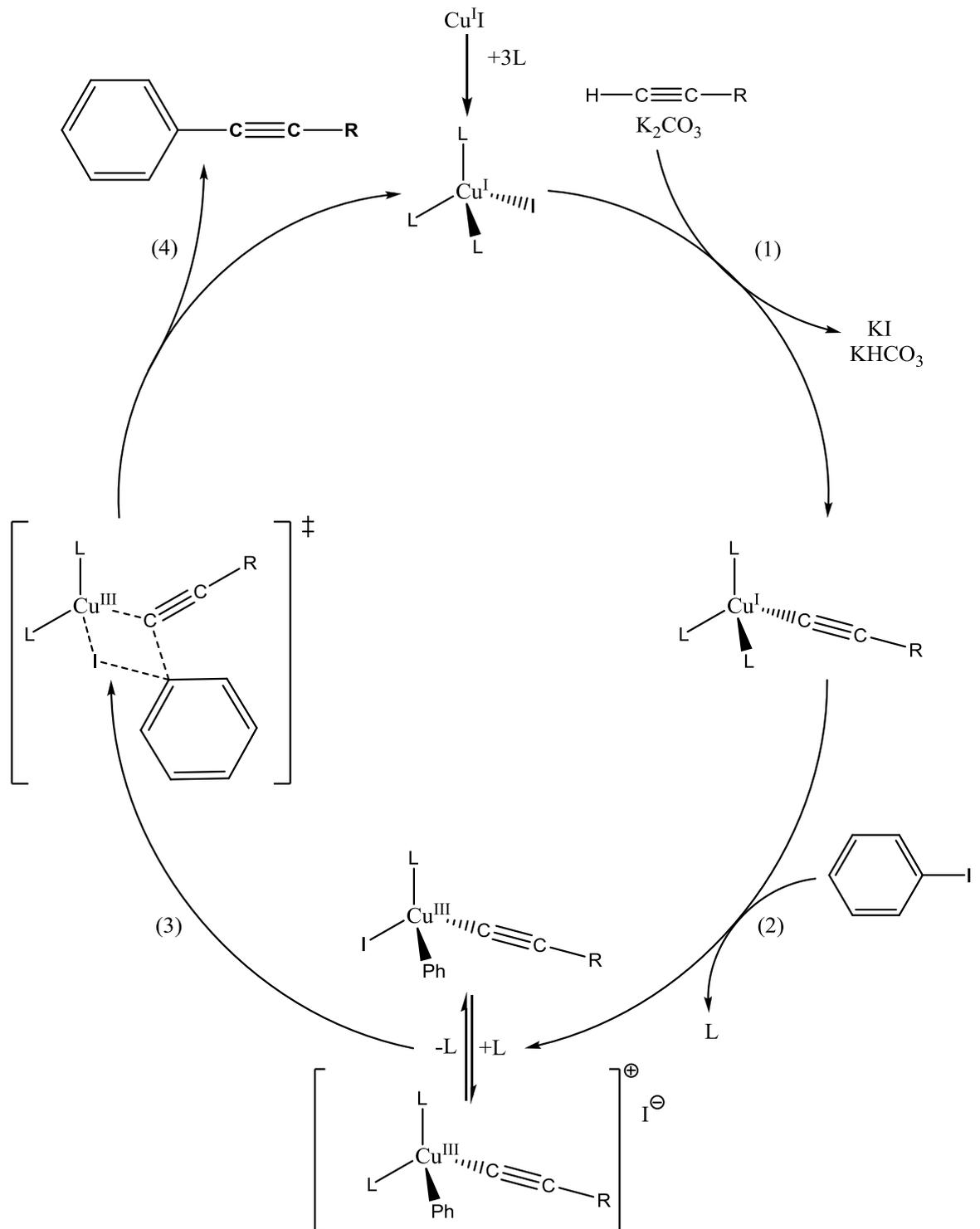


Abbildung 2.3-5 Mechanismus der Palladium-freien Sonogashira-Hagihara-Reaktion

Bevor der eigentliche Zyklus beginnt, muss der katalytisch wirksame Kupfer(I)-Komplex generiert werden. Dazu reagiert in diesem Fall der Precursor, Kupfer(I)-iodid mit drei Liganden oder Solvens-Molekülen. Dabei bezeichnet jedes L aber nur ein Haftatom. Dementsprechend verändert sich die Stöchiometrie bei der Verwendung mehrdentater Liganden.

Im Schritt (1) wird das eingesetzte terminale Alkin von der verwendeten Base, hier Kaliumcarbonat, deprotoniert. Das dabei entstehende Acetylid tauscht sich gegen das Iodid-Ion am Kupfer(I)-Zentrum aus und es entsteht ein vierfach koordinierter Kupfer(I)-Acetylid-Komplex.

Danach erfolgt im Schritt (2) die oxidative Addition des Aryliodids. Der dabei entstehende Kupfer(III)-komplex kann nach *Monnier* und Mitarbeitern<sup>32</sup> in zwei Formen auftreten, einer neutralen und einer kationischen Form.

Die Schritte (3) und (4) beinhalten die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes. Dabei formt sich in Schritt (3) ein vierzentriger Übergangszustand, wie er in ähnlicher Form bereits 1963 von *C.E. Castro* und *R.D. Stephens*<sup>33</sup> vorgeschlagen wurde. Es vollzieht sich die Bindungsneubildung der C-C-Bindung zwischen Aryl und Acetylid unter gleichzeitiger Bindungsauflösung der Cu-C-Bindungen, so dass im Schritt (4) das gekuppelte Arylalkin reduktiv eliminiert und der Kupfer(I)-komplex wieder für einen neuen Katalysezyklus zur Verfügung steht.

Die Evolutionsgeschichte der Palladium-freien Katalysatorsysteme für *Sonogashira-Hagihara-Reaktionen* begann mit den bereits oben genannten Arbeiten von *Miura* und *Okuro* unter der Verwendung von Kupfer(I)-iodid und Triphenylphosphin. Dabei konnten aber lediglich iodierte Aromaten mit terminalen Alkinen umgesetzt werden. Später gelang es *Venkaterman* und Mitarbeitern<sup>34</sup>, 1,10-Phenanthrolin als Liganden der Kupfer(I)-komplexe erfolgreich einzusetzen. Des Weiteren entwickelten *Rothenberg* und Mitarbeiter<sup>35</sup> eine ligandenfreie Variante der Kupplungsreaktion, bei der auch Arylbromide als Substrate eingesetzt werden können. Dafür verwendeten sie nanokolloidales Kupfer. Eine andere Möglichkeit, bromierte und auch chlorierte Aromaten einzusetzen, entwickelten *Jing-Heng Li*, *De-Ping Wang* und Mitarbeiter<sup>36</sup>. Sie verwendeten dabei den tridentaten Liganden *DABCO*, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Cäsiumcarbonat als Base.

---

32 [27]

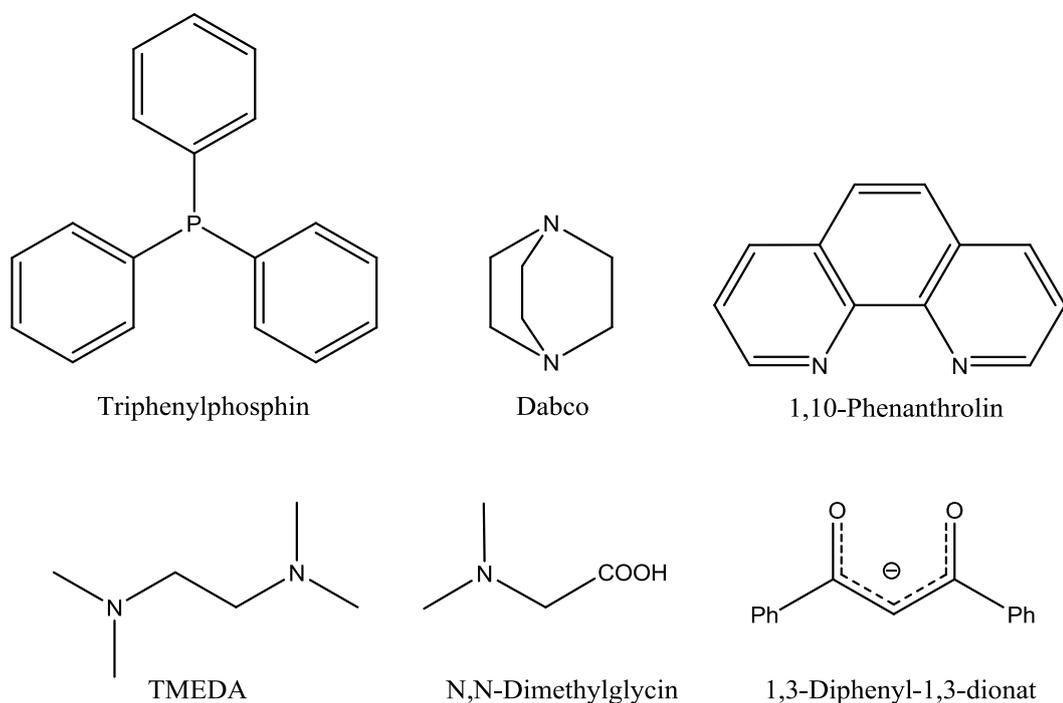
33 [28]

34 [29]

35 [30]

36 [31]

Diese eben genannten Systeme lassen sich oftmals auch auf *Mizoroki-Heck-* und *Suzuki-Reaktionen* übertragen. Abb. (2.3-6) gibt einige Beispiele für häufig verwendete Liganden.



**Abbildung 2.3-6 Häufig verwendete Liganden für Kupfer(I)-Komplexe**

Häufig verwendete Lösungsmittel sind u.a.:

- Ethanol
- DMF (Dimethylformamid)
- Toluol
- Acetonitril

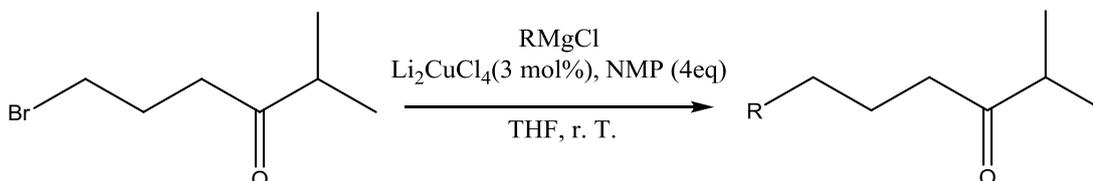
Häufig eingesetzte Basen sind u.a.

- Kaliumcarbonat
- Cäsiumcarbonat
- Kaliumphosphat

Es wird bei Temperaturen zwischen 90°C und 120°C gearbeitet. Die Katalysatormenge beträgt in der Regel 5-10 mol% bei einem mindestens stöchiometrischen Einsatz der Base.

Des Weiteren sind auch durch Kupfer(I)-Verbindungen vermittelte Reaktionen von Aryl- und Vinylhalogeniden mit metallorganischen Reagenzien bekannt.

In der Reaktion mit Grignard-Reagenzien, der *Kumada-Kupplung*, hat sich vor allem die Verbindung  $\text{Li}_2\text{CuCl}_4$  bewährt, siehe dazu die Beispiele von *J.R. Vyvyan*<sup>37</sup> und *A. Nivlet*<sup>38</sup>. Durch den Zusatz von NMP, N-Methylpyrrolidon, ist es außerdem gelungen, die Reaktion von Kupplungspartnern mit reaktiven Gruppen wie Carbonyl oder Alkoxy-carbonyl zu realisieren. Die Abb. (2.3-7) zeigt ein Reaktionsbeispiel aus den Arbeiten von *G. Cahiez*<sup>39</sup>

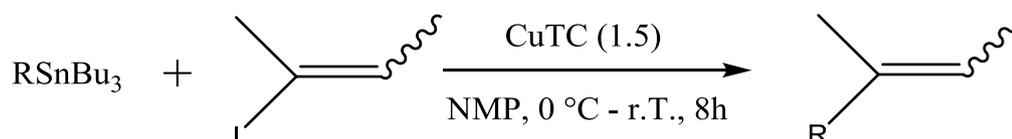


**Abbildung 2.3-7 Umsetzung von 6-Brom-2-methyl-hexan-3-on**

Ebenso ist mit dieser Methode auch die Umsetzung von *tert*-Alkyl-Grignard-Verbindungen gelungen, welche normalerweise nicht reagieren.

Weitere Fortschritte sind auch bei der Reaktion mit Organozinn-Verbindungen, *Stille-Kupplung*, erzielt worden. Seit jeher ist bekannt, dass der Zusatz von Kupfer(I)-Salzen wie  $\text{CuCN}$  eine beschleunigende Wirkung hat<sup>40</sup>.

Als Beispiel dient die von *Allred* und *Liebeskind*<sup>41</sup> beschriebene Reaktion von Aryl- oder Alkenylzinn-Verbindungen mit Alkenyl-iodiden in NMP unter dem Einfluss von  $\text{CuTC}$ , Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat, vgl. Abb. (2.3-8).



**Abbildung 2.3-8 Reaktionsgleichung nach Allred und Liebeskind**

Dabei zeigt sich eine mechanistische Besonderheit. *Meiyan Wang* und *Zhengyang Lin*<sup>42</sup> untersuchten mit DFT-Methoden den Reaktionsmechanismus anhand der Modellreaktion von Vinyljodid mit Vinyltrimethylstannan.

37 [32]

38 [33]

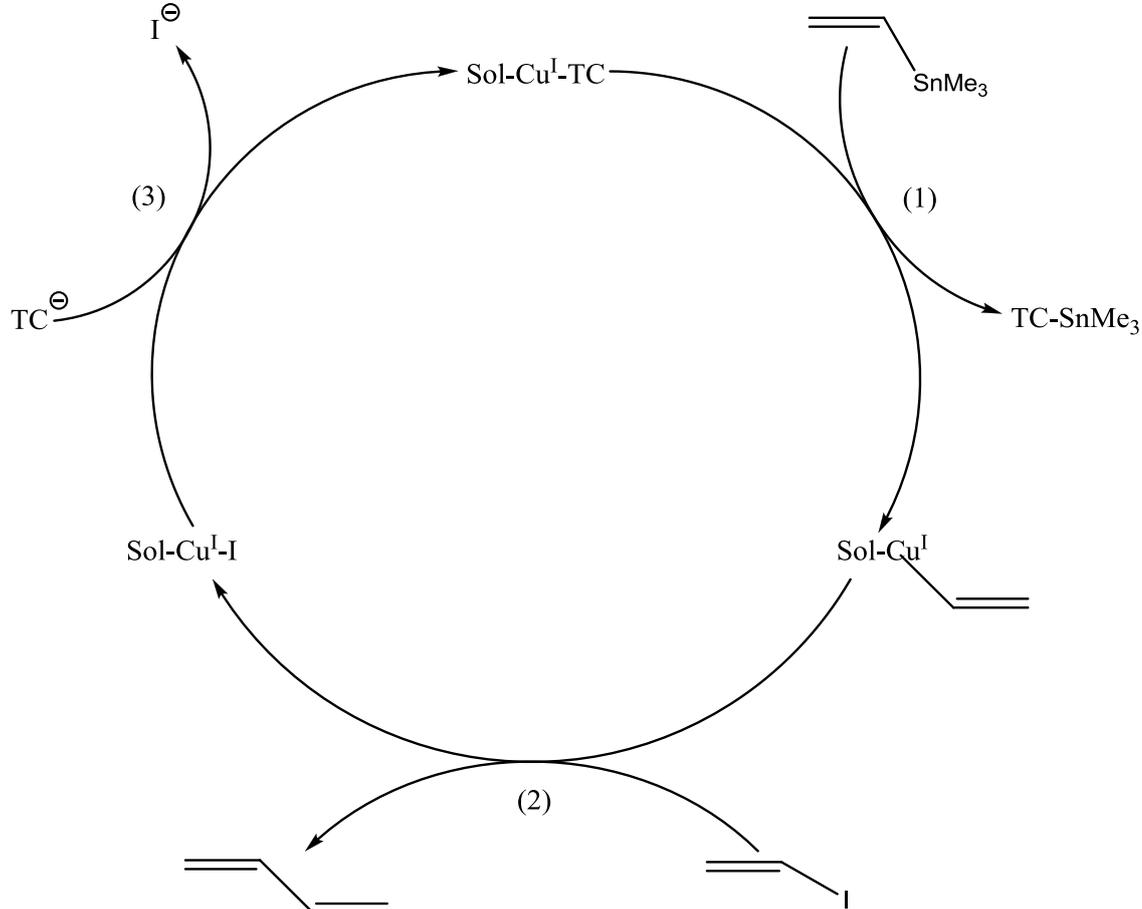
39 [34]

40 [35]

41 [36]

42 [37]

Sie fanden heraus, dass kein klassischer I-III Mechanismus mit der Schrittfolge oxidative Addition, Transmetallierung und reduktive Eliminierung vorliegt, wie etwa bei der Palladium-katalysierten Variante. Vielmehr folgt der Mechanismus dem folgenden Schema in Abb. (2.3-9).



**Abbildung 2.3-9 Mechanismus der CuTC vermittelten Stille-Reaktion nach Wang und Lin**

Im Schritt (1) findet eine Transmetallierung zwischen dem solvatisierten Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat und Trimethylvinylstannan statt. Dabei tritt eine Metathese zwischen der  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}(\text{TC})$  und der Vinyl-Sn-Bindung auf, so dass ein (NMP)- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Vinyl}$ -Komplex entsteht. Dieser Schritt wird letztendlich entscheidend von der energetisch günstigen Ausbildung der Sn-O-Bindung im nebenbei entstandenen  $\text{Me}_3\text{Sn-O}(\text{TC})$  begünstigt.

Der Schritt (2) beinhaltet einen einstufigen Prozess, bei welchem sowohl die oxidative Addition des Vinyl-Halogenids als auch die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes, Butan-1,3-dien, vonstatten geht. Dabei tritt Kupfer nur im Übergangszustand in der Oxidationsstufe III auf. *Wang* und *Lin* begründen das gleichzeitige Auftreten dieser Reaktionsschritte mit der relativen Instabilität des entsprechenden intermediär auftretenden Bisvinylkupfer(III)-Komplexes.

Das aus dem Schritt (2) übrig gebliebene von NMP solvatisierte Kupfer(I)-iodid wird im Schritt (3) durch Ligandenaustausch wieder zum katalytisch aktiven Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat regeneriert.

Führt man sich in dem eben beschriebenen Mechanismus die Rolle des Thiophen-2-carboxylats vor Augen, so wird ersichtlich, dass es aufgrund der Bildung des stabilen  $\text{Me}_3\text{SnTC}$  als Nebenprodukt quasi als Motor für den Transmetallierungsschritt dient. Damit lassen sich sowohl sein stöchiometrischer Einsatz begründen als auch nochmals der entscheidende Unterschied zur Pd-katalysierten Stille-Reaktion verdeutlichen. Diese weist, wie erwähnt, nicht nur eine andere Schrittfolge auf, sondern benötigt außerdem auch kein entsprechendes Hilfsreagenz. Angesichts dieser Erkenntnisse mag man auch die Rolle des TC in der *Ullmann-Synthese* von Biarylen, wie sie am Anfang dieses Abschnitts geschildert wurde, in einem ganz anderen Licht sehen. Es liegt nahe, dass auch dort eine katalytische Menge an einer geeigneten Kupfer(I)-Verbindung genügen könnte, wenn zusätzlich eine mindestens stöchiometrische Menge an TC eingesetzt wird.

## 2.4. Liganden auf der Basis substituierter Ferrocene

Bei allen bereits besprochenen Kupplungsreaktionen spielen die energetischen Profile der dabei durchlaufenen Mechanismen eine entscheidende Rolle. Da dabei fast ausschließlich Übergangsmetallkomplexe auftreten, haben die darin enthaltenen Liganden einen direkten Einfluss auf deren Totalenergien und somit auf besagtes Energieprofil. Neben denen von der Reaktionsführung vorgegebenen Substrat-liganden sind die verwendeten Hilfsliganden ein wichtiger Parameter. In der im Abschnitt 2.2 angeführten DFT-Studie über Nickel- bzw. Palladium-katalysierte *Mizoroki-Heck-Reaktionen* von *Bo-Lin Lin* und Mitarbeitern<sup>13</sup> wurde auch der Einfluss der Hilfsliganden untersucht. Als sie im Detail den Einfluss auf den Schritt der reduktiven Eliminierung der Halogensäure untersuchten, kamen sie zu dem Ergebnis, dass der verwendete Ligand direkten Einfluss auf die Energiebarriere dieses Schrittes hat, vgl. Abb. (2.4-1)

ligands	$\Delta G$	$E_{\text{HOMO}}$ (au) <sup>a</sup>	$E_{\text{LUMO}}$ (au) <sup>a</sup>
none	79.2		
NH <sub>3</sub>	27.1	-0.252	0.079
H <sub>2</sub> O	32.6	-0.291	0.063
PH <sub>3</sub>	16.0	-0.276	0.032
H <sub>2</sub> S	19.7	-0.262	0.020
H <sub>2</sub> P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -PH <sub>2</sub>	26.6	-0.240	0.024
H <sub>2</sub> P-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -PH <sub>2</sub>	24.6	-0.242	0.021
H <sub>2</sub> P-O-CH <sub>2</sub> -O-PH <sub>2</sub>	23.1	-0.254	-0.012
PMe <sub>3</sub>	21.9	-0.220	0.064
P(OMe) <sub>3</sub>	28.3	-0.232	0.038
P(OH) <sub>3</sub>	21.0	-0.266	0.021
OH <sup>-</sup>	58.7	0.161	0.413
SCN <sup>-</sup>	43.8	-0.015	0.272
CN <sup>-</sup>	42.8	0.018	0.354
H <sub>2</sub> C=NH	16.4	-0.268	-0.009
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C:	27.0	-0.188	0.062
CO	-6.8	-0.371	-0.022
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-6.0	-0.267	0.019

<sup>a</sup>  $E_{\text{HOMO}}$  and  $E_{\text{LUMO}}$  were calculated with the B3LYP/6-31G(d) method.

Abbildung 2.4-1<sup>43</sup> Tabelle der Freien Reaktionsenergien der reduktiven Eliminierung von HCl bei der Nickel-katalysierten Mizoroki-Heckreaktion

43 [12]

Anhand der Daten lassen sich für dieses Beispiel folgende Trends ableiten: Zum einen wird deutlich, dass neutrale Liganden die Energiebarriere stärker absenken als anionische. Dies kann unter anderem darauf zurückgeführt werden, dass das bei der reduktiven Eliminierung entstehende neutrale Ni<sup>0</sup>-Zentralatom für eine negativ geladene Koordinationssphäre ungünstig ist.

Zum anderen zeigt sich, dass die Absenkung umso größer wird, je höher die  $\pi$ -Akzeptorstärke des Liganden wird. Somit haben die stärksten  $\pi$ -Akzeptorliganden wie Carbonylliganden die niedrigsten Werte. Dabei fällt auch auf, wie die  $\pi$ -Akzeptorstärke durch die unterschiedliche Substitution des Haftatoms beeinflusst wird. Offensichtlich senken Gruppen mit +I-Effekt diese ab und führen so zu einer höheren Energiebarriere bei Trimethylphosphin gegenüber unsubstituiertem Phosphin.

Natürlich spielen nicht nur die elektronischen Eigenschaften des Liganden eine Rolle. Hinzu kommen noch eine ganze Reihe weiterer Parameter. Da sich bei den oben beschriebenen Mechanismen oftmals vierfach koordinierte quadratische Zwischen-Komplexe bilden, können Trans-Effekte<sup>44</sup> auftreten. Des Weiteren haben raumgreifende Substituenten wie z.B. bei Triphenylphosphin einen entsprechenden sterischen Einfluss auf die Stabilität der Komplexe.

Aus vielerlei experimentellen Erfahrungen über den Einfluss verschiedener Hilfsliganden setzten sich in den meisten Fällen mehrdentate Liganden auf der Basis von Phosphinen und Aminen durch, wie die in den vorhergehenden Abschnitten genannten Beispiele verdeutlichen. Eingehende Untersuchungen zu den kritischen Effekten verschiedener Phosphinliganden auf Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen von *Ananikov* und *Musaev*<sup>45</sup> hoben Triphenylphosphin als einen universell anwendbaren Hilfsliganden hervor.

Es sei jedoch erwähnt, dass solche, wie es heißt, universellen Hilfsliganden stets nur eine Kompromisslösung sein können. Um die vorhergehend besprochenen Systeme wirklich mit annehmbaren Ausbeuten betreiben zu können, bedarf es einer gezielten Optimierung hinsichtlich der verwendeten Liganden auf die entsprechenden Reaktionsbedingungen.

Daher besteht eines der Ziele dieser Arbeit darin, einen Liganden zu entwickeln, der möglichst ein großes Spektrum der erwähnten Parameter abdeckt, um so die Wahrscheinlichkeit zu steigern, einen Nickel- oder Kupferkomplex zu synthetisieren, welcher tatsächlich eine der angeführten Reaktionen katalysiert. Es bietet sich ein bidentater Ligand an.

---

44 [38]

45 [39]

Der dabei auftretende Chelateffekt<sup>46</sup> sollte dazu führen, dass die Komplexierung des gewünschten Zentralatoms mit einer möglichst hohen Ausbeute vonstatten geht und daher die Synthese des Katalysators mit vertretbaren Ausbeuten abläuft.

Um eine große Bandbreite der spektrochemischen Reihe<sup>47</sup> der Liganden abzudecken, wurden drei verschiedene Haftatome, nämlich Phosphor, Stickstoff und Schwefel, ausgewählt.

Das Stickstoffatom steht als reiner  $\sigma$ -Donor im mittleren Bereich der Reihe und soll jeweils mit einem der beiden anderen kombiniert werden. In der Kombination mit Phosphor, einem starken  $\sigma$ -Donor und mäßigem  $\pi$ -Akzeptor, soll ein eher starker Ligand dargestellt werden. Währenddessen soll in der Kombination mit weichem Schwefel, einem schwachen  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor, ein weicher Ligand synthetisiert werden.

Als Grundkörper für den Aufbau dieser bidentaten Liganden eignet sich kaum eine Verbindungsklasse so gut wie die der Ferrocene. Mit seiner Entdeckung im Jahre 1951 von *Pausen*<sup>48</sup> bzw. *Miller*<sup>49</sup> und Mitarbeitern sowie der Strukturaufklärung 1952<sup>50</sup> erschloss sich dem Chemiker eine völlig neue metallorganische Verbindungsklasse, deren Vielfalt<sup>51</sup> seinesgleichen sucht. Die Vorteile von Ferrocenen sind vielfältig. Sie besitzen eine außergewöhnliche Stabilität und lassen sich vergleichsweise einfach derivatisieren. Dies ist die Voraussetzung dafür, dass schon heute ein breites Forschungs- und Anwendungsspektrum etabliert wurde.



Abbildung 2.4-2<sup>52</sup> Ferrocen sublimiert

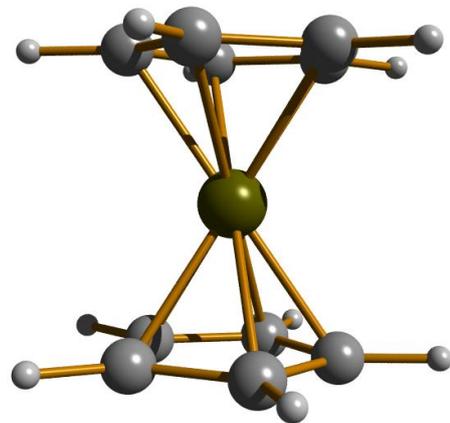


Abbildung 2.4-3 Ferrocen (Struktur)

---

46 [40]

47 [41]

48 [42]

49 [43]

50 [44]

51 [45]

52 [46]

Die Cyclopentadienid-Liganden des Sandwich-Komplexes zeigen ein ähnliches Reaktionsverhalten wie elektronenreiche Aromaten, insbesondere bei elektrophilen Substitutionen<sup>53</sup>. Somit lassen sich zahlreiche Derivate des Ferrocens herstellen, da man die Cyclopentadienidringe wie einen Phenylring substituieren bzw. funktionalisieren kann. Der starke Donorcharakter der Ferrocenylgruppe macht es dabei sogar noch reaktiver als die klassischen Aromaten<sup>54</sup>.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich beim praktischen Umgang mit Ferrocenderivaten. Durch ihre ausgeprägte Farbigkeit lassen sie sich die gewünschten Produkte bei der Aufarbeitung von Batches, insbesondere bei der säulenchromatographischen Trennung, schneller isolieren. Das liegt daran, dass der Experimentator die Möglichkeit hat, die gewünschte Fraktion z. T. ohne UV-Untersuchung mittels DC direkt auf der Säule zu verfolgen. Dies ist bei klassischen aromatischen Liganden in der Regel nicht möglich, da diese vorwiegend im UV- statt im VIS-Bereich absorbieren. Außerdem haben Ferrocene bessere Kristallisationseigenschaften, so dass sich leichter größere Einkristalle züchten lassen, welche z. B. für eine Untersuchung mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse benötigt werden. Größere planare Aromaten kristallisieren dagegen meist in dünnen Plättchen, welche sich nur schwer mit dieser Methode untersuchen lassen<sup>55</sup>.

Vorsicht ist jedoch geboten beim Eisen(II)-Zentralion. Dieses lässt sich leicht oxidieren, so dass aus dem ganzen Komplex ein Ferrocenium-Kation entsteht. Eine weitere Besonderheit ist, dass sich mesomere Effekte nicht wie bei den klassischen Aromaten übertragen lassen.

Ein Ziel dieser Arbeit soll es sein, den Ferrocen-Grundkörper in geeigneter Weise zu funktionalisieren, so dass ein bidentater Ligand mit den Haftatom-Kombinationen P,N bzw. S,N entsteht. Aufgrund der in vorangegangenen Experimenten gesammelten Erkenntnisse wird das Stickstoffatom als tertiäre Aminogruppe in der Form  $-NMe_2$  eingesetzt. Um das häufig in der Literatur verwendete Triphenylphosphin,  $PPh_3$ , zu repräsentieren, soll es als Diphenylphosphino-Gruppe,  $-PPh_2$ , an den Ferrocenring gebunden werden. Mitte der Achtziger Jahre wurden von *Honeychuck* und Mitarbeitern<sup>56</sup> Untersuchungen zur Verwendung von Schwefel als Haftatom bei Ferrocenylliganden unternommen. Dabei kam heraus, dass Phenylthiogruppen,  $-SPh$ , in Verbindung mit Amin-Gruppen ebenfalls hilfreiche Liganden für Palladium-basierte Katalysatoren bilden. Demzufolge soll das Schwefelatom auch über eine Phenylthiogruppe eingeführt werden.

---

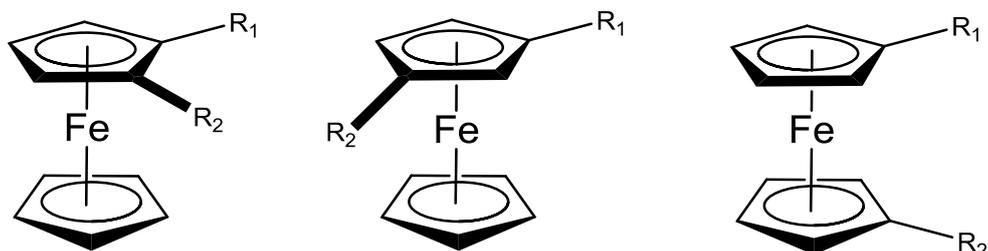
53 [47]

54 [48]

55 [49]

56 [50]

Die Besonderheiten bei einer zweifachen Substitution des Ferrocens werden in Abb. (2.4-4) verdeutlicht.



1,2-Substitution                      1,3-Substitution                      1,1'-Substitution  
**Abbildung 2.4-4 Möglichkeiten der zweifachen Substitution an Ferrocen**

Es kann eine 1,2-, 1,3- oder 1,1'-Substitution auftreten. In diesem Fall wird eine 1,2-Substitution bevorzugt. In den ersten beiden Fällen tritt außerdem planare Chiralität auf. Die Nomenklatur unterliegt dabei den Regeln von *Cahn, Ingold und Prelog*<sup>57</sup>. Da sich aber bei Ferrocenen das *P,M-System*, welches bei planarer Chiralität angewendet werden soll, nicht durchsetzte, erfolgt die Benennung ebenfalls mit dem *R,S-System*, vgl. Abb. (2.4-5)



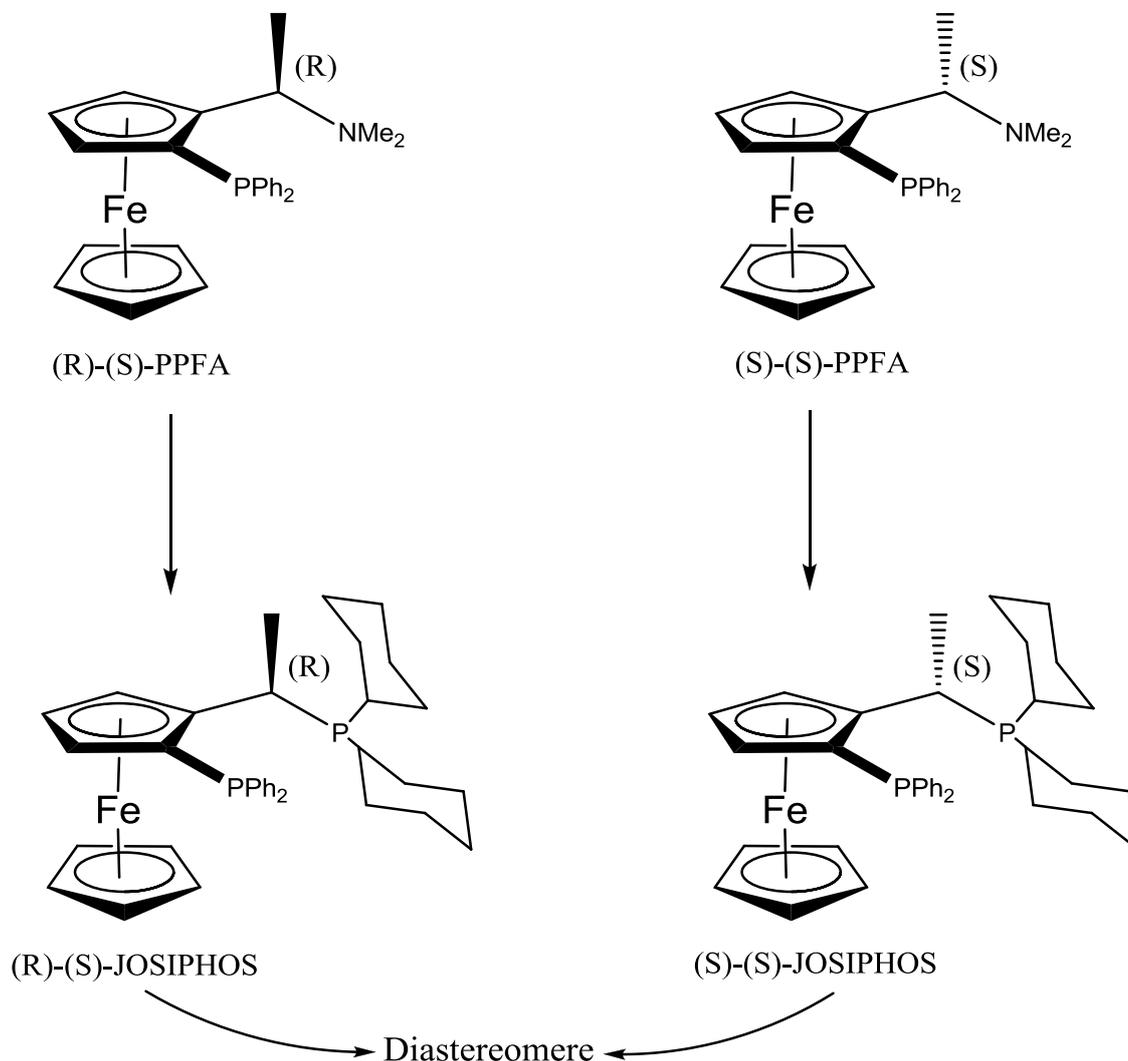
(S)-1-Brom-2-chlorferrocen                      (R)-1-Brom-2-chlorferrocen  
 bzw.    bzw.  
 (M)-1-Brom-2-chlorferrocen                      (P)-1-Brom-2-chlorferrocen  
**Abbildung 2.4-5 planare Chiralität an Ferrocen**

Substituiert man eine der beiden Enantiomere mit einem Molekül, welches zentrale Chiralität besitzt, so erhält man diastereomere Ferrocene, welche sich dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation oder Säulenchromatographie trennen lassen. Auf diese Weise sind diastereomere Liganden auf Ferrocenbasis leicht zugänglich und bereits in vielen Bereichen der asymmetrischen Katalyse etabliert<sup>58</sup>. Einer der bekanntesten bidentaten Ferrocenylliganden, der über die Haftatome P und N verfügt, ist *PPFA*, N,N-Dimethyl-1-diphenylphosphinoferrocenyl]ethylenamin.

57 [51]

58 [52]

Er dient unter anderem als Ausgangsstoff für die Herstellung des bekannten Diphosphinliganden *JOSIPHOS*<sup>59</sup>, vgl. Abb. (2.4-6).



**Abbildung 2.4-6 zwei Diastereomere von PPFA und JOSIPHOS**

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die beiden Kombinationen der Haftatome in der Form von 1,2-disubstituierten Ferrocen realisiert werden. Ausgehend von Ferrocen **1** soll über N,N-Dimethylaminomethylferrocen **2** der bidentate Ligand 1-N,N-Dimethylaminomethyl-2-(diphenylphosphino)-ferrocen **4** als P,N-Ligand bzw. 1-N,N-Dimethylaminomethyl-2-(phenylthio)-ferrocen **5** als S,N-Ligand dargestellt werden. Die genaue Verfahrensweise kann der Abb. (2.4-7) entnommen werden. Die entsprechenden Präparationsvorschriften befinden sich im Kapitel 4 „Experimenteller Teil“.

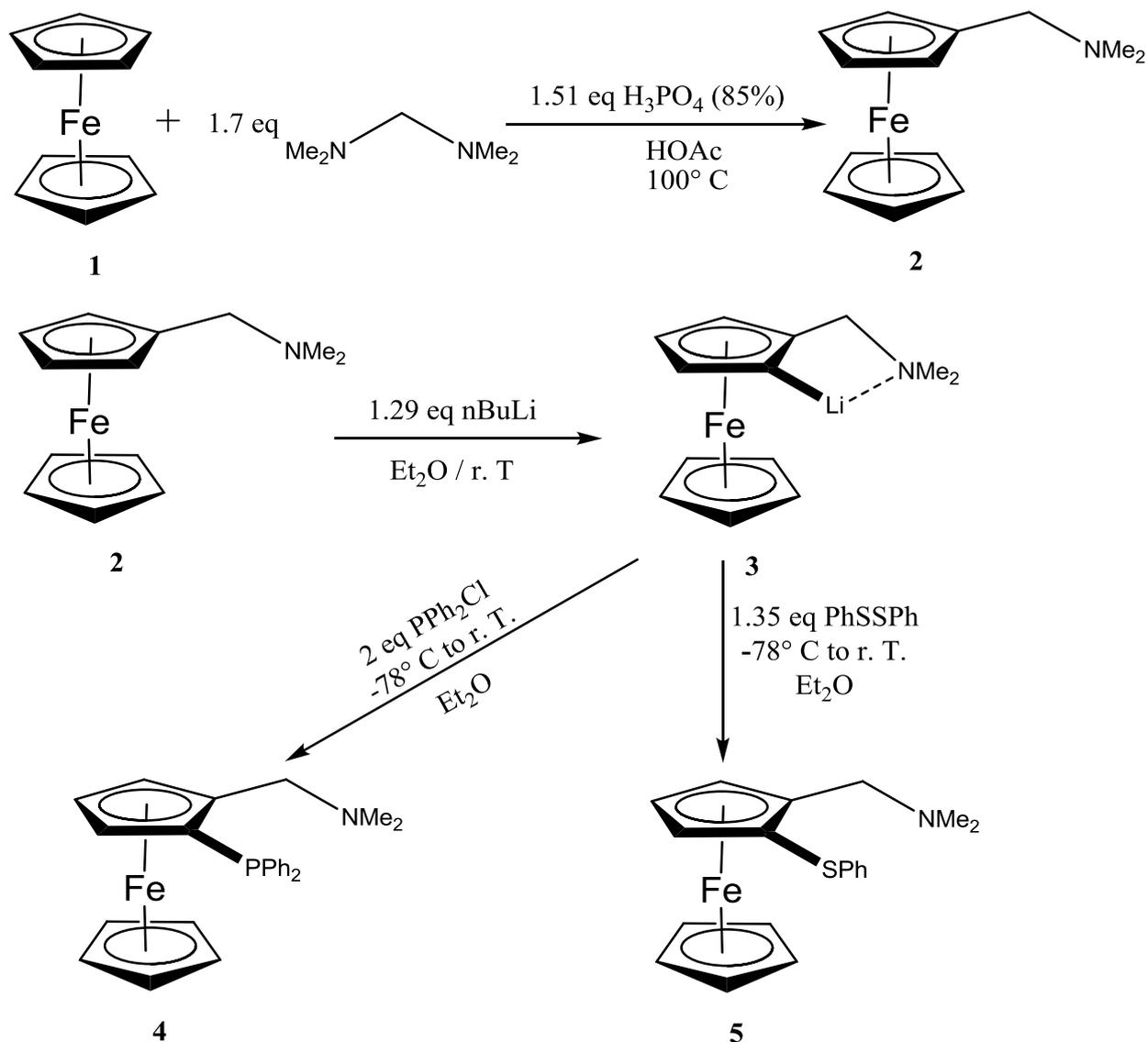


Abbildung 2.4-7 Syntheseweg der bidentaten Liganden

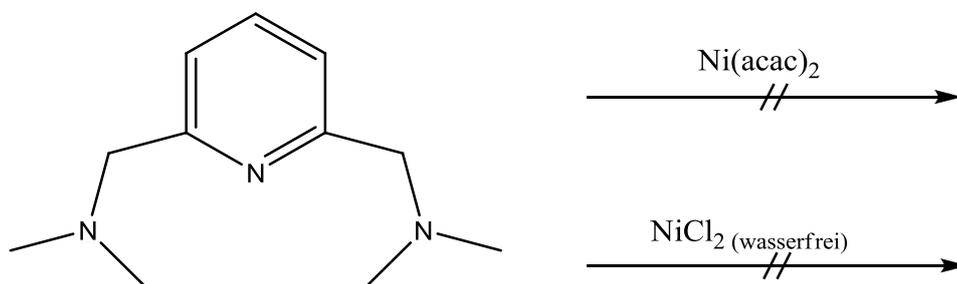
Der Weg beginnt beim Ferrocen **1**, welches mit Hilfe einer elektrophilen aromatischen Substitution mit der N,N-Dimethylaminomethyl-Gruppe zum Zwischenprodukt **2** funktionalisiert wird. Um die zweite Funktionalität anzuknüpfen, wurde zunächst eine Lithiierung vorgenommen. Dabei ist anzumerken, dass diese ausschließlich in ortho-Stellung erfolgt, da die bereits vorhandene Amino-Gruppe mit dem Stickstoffatom als  $\sigma$ -Donor den intermediär entstehenden Lithiumkomplex **3** stabilisiert. Die anschließende Zugabe der Kupplungskomponenten Chlorodiphenylphosphin bzw. Diphenyldisulfid führte zu den gewünschten P,N- und S,N-Liganden **4** bzw. **5**. Die entstandenen Produkte fallen racemisch an. Auf eine Racematspaltung z.B. mittels Säulenchromatographie mit chiraler stationärer Phase wurde aus Zeit- und Kostengründen verzichtet.

### 3. Ergebnisse und Ausblick

#### 3.1. Ergebnisse

Sowohl der P,N-Ligand **4** als auch der S,N-Ligand **5** konnten in ausreichender Ausbeute von  $\eta_4 = 67\%$  bzw.  $\eta_5 = 70\%$  hergestellt und charakterisiert werden. Die Aufarbeitung der Rohprodukte gelang mittels säulenchromatographischer Trennung. Die Charakterisierung und Reinheitsprüfungen wurden mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie vorgenommen. Der verwendete Spektrometertyp war das Modell „AVANCE III 500 MHz“ der Firma Bruker. Die detaillierten Präparationsvorschriften inklusive spektroskopischer Daten und Methoden befinden sich im Kapitel 4 „Experimenteller Teil“.

Für die eigentliche Komplexierung wurden die beiden Metallzentren  $\text{Cu}^{\text{I}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  als Acetonitrilkomplexe eingesetzt, vgl. Abb. (3.1-2). Dies geschah aufgrund der Erfahrungen vergangener Komplexierungsversuche mit anderen bi- und tridentaten Liganden, insbesondere bei Nickel. Bei diesen führten weder der Einsatz von Nickel(II)-acetylacetonat noch von wasserfreiem Nickel(II)-chlorid zum Erfolg, vgl. Abb (3.1-1).

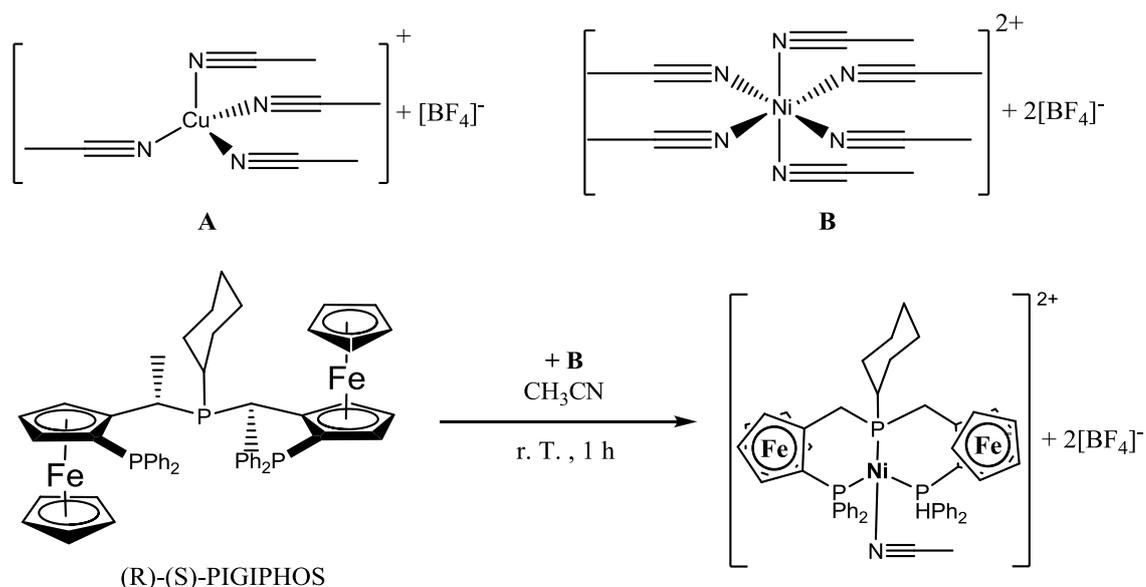


2,6-Bis[(dimethylethyl)aminomethyl]pyridin

**Abbildung 3.1-1 Beispiel für Komplexierungsversuche mit Nickel**

Als Lösungsmittel für die Komplexierung wurde zunächst THF gewählt. Die Lösung wurde anschließend mit Chloroform überschichtet, um die Kristallisation durch Lösungsmitteldiffusion einzuleiten. Mit dieser Methode konnte jedoch bei keinem der Ansätze eine Kristallisation beobachtet werden.

Einen wichtigen Hinweis für die Wahl des richtigen Reaktions- bzw. Kristallisations-Solvens gaben die Arbeiten von *P. Barbaro, A. Togni* und Mitarbeitern<sup>60</sup>. Sie stellten u.a. Nickel(II)-komplexe mit tridentaten Phosphinliganden auf Ferrocenbasis des Typs *PIGIPHOS* her. Dazu verwendeten sie als Ausgangsstoff ebenfalls Hexakisacetonitrilnickel(II)-tetrafluoroborat **B**. Als Reaktions-Solvens benutzten sie absolutes Acetonitril, welches sie zur Kristallisation mit absoluten Diethylether überschichteten, vgl. Abb. (3.1-2).



**Abbildung 3.1-2** Verwendete Ausgangsstoffe und Komplexierungsbeispiel von *Barbaro*<sup>60</sup>

Daher wurde diese Vorschrift als Grundlage für die Komplexierungsexperimente dieser Arbeit gewählt und entsprechend den hier gegebenen Besonderheiten modifiziert. Die Ausgangsstoffe **A** und **B** wurden vom Fachbetreuer zur Verfügung gestellt.

In den ersten Versuchen wurde diese Methode analog auf die Liganden **4** und **5** angewendet. Dies führte weder mit **A** noch mit **B** zu kristallinen Produkten. Vielmehr fielen amorphe Niederschläge aus, welche später als Zersetzungsprodukte der Ausgangsstoffe identifiziert werden konnten. Offensichtlich sind beide bidentate Liganden nicht allein in der Lage mit **A** und **B** stabile Komplexe zu bilden.

Um dieses Problem zu lösen, wurde zusätzlich zu den Ferrocen-Liganden **4** und **5** jeweils ein Äquivalent Triphenylphosphin hinzugegeben. Die Ansätze wurden dann analog zu den vorhergehenden Versuchen präpariert und aufgearbeitet. Die damit erzielten Ergebnisse sind in Abb. (3.1-3) zusammengefasst.

<sup>60</sup> [54]

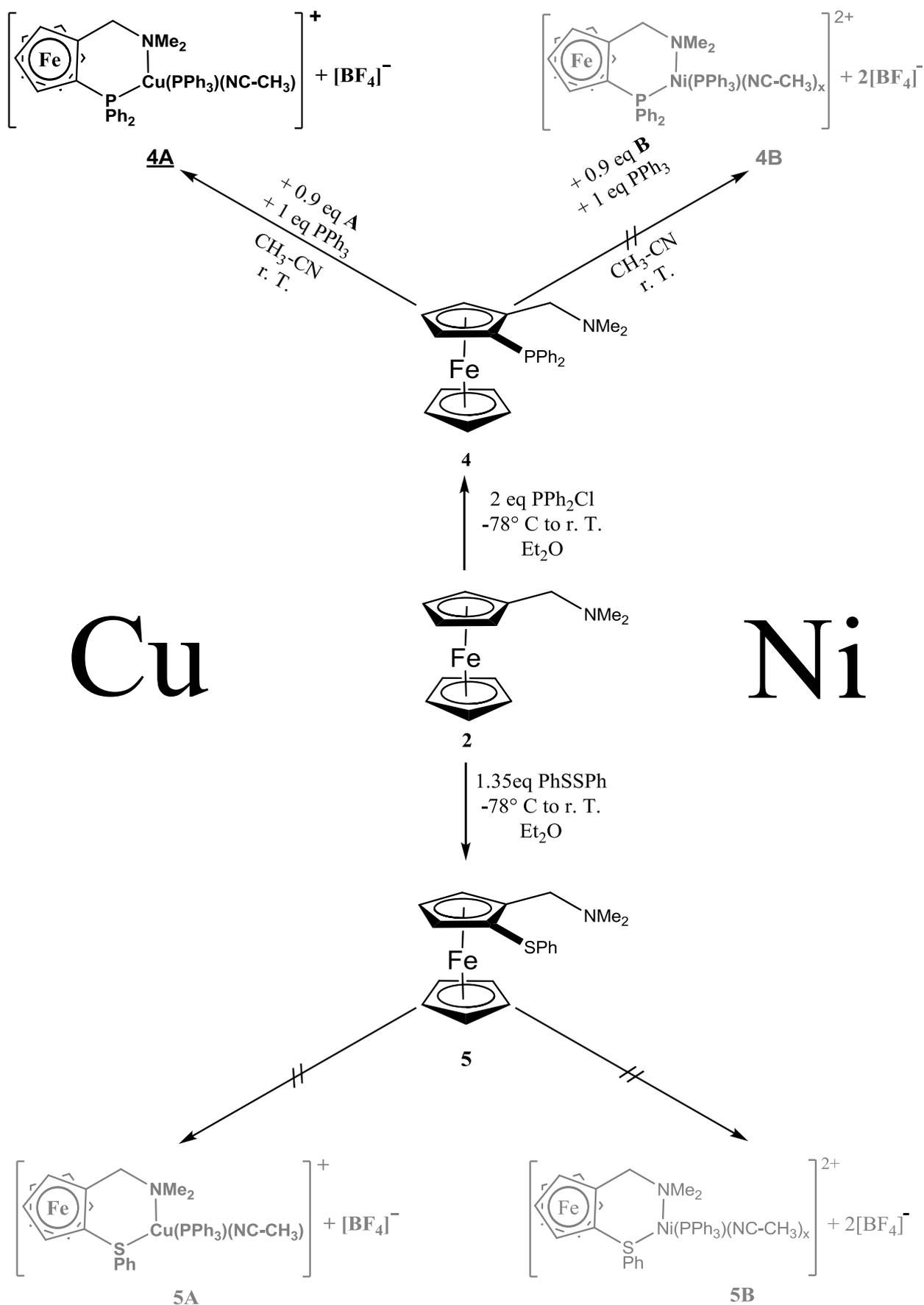


Abbildung 3.1-3 Übersicht der ausgeführten Experimente

Es konnten sowohl beim Ansatz von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  als auch von  $\text{Ni}^{\text{II}}$  mit dem P,N-Liganden **4** kristalline Produkte gefunden werden. Rac.  $[\sigma(\text{N}):\sigma(\text{P})-(1\text{-N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,P-diphenylphosphinoferrocen})(\text{triphenylphosphin})(\text{acetonitril})\text{kupfer}(\text{I})]$ -tetrafluoroborat **4A** konnte mittels NMR-Spektroskopie, siehe Abschn. 4, und Röntgen-einkristallstrukturanalyse, siehe Unterpunkt 3.2, charakterisiert werden.

Es zeigte sich, dass sich **4A** in Chloroform-d bereits nach zwei Tagen nahezu vollständig zersetzt hatte. Dies erklärt einerseits, warum die ersten Komplexierungsversuche mit dem System THF/Chloroform fehlschlagen. Andererseits begründet es die Notwendigkeit bei der NMR-Untersuchung Lösungsmittel wie  $\text{DMSO-d}_6$  zu verwenden.

Die in geringen Mengen anfallenden Kristalle von **4B** zerfielen nach wenigen Tagen bei r. T. und ein schwarzer amorpher Niederschlag blieb zurück. Die röntgenkristallographischen Untersuchungen der vermeintlichen Kristalle von **4B** brachten die ernüchternde Erkenntnis, dass es sich dabei nicht um den angestrebten  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex **4B** handelte. Vielmehr handelt es sich dabei um Zersetzungsprodukte des Ferrocenylliganden **4**. Des Weiteren wurden Wassermoleküle registriert. Die verwendete Kristallisationsmethoden in absolutierten Lösungsmitteln und unter Schutzgas schließt jedoch eine derartige Verunreinigung mit Wasser nahezu aus. Daher bleibt als einziger Faktor die Qualität des Ausgangsstoffes **B**.

Die Versuche zur Synthese der Komplexe Rac.  $[\sigma(\text{N}):\sigma(\text{S})-(1\text{-N,N-Dimethylaminomethyl-2-S-phenylthioferrocen})(\text{triphenylphosphin})\text{kupfer}(\text{I})]$ -tetrafluoro-borat **5A** und Rac.  $[\sigma(\text{N}):\sigma(\text{S})-(1\text{-N,N-Dimethylaminomethyl-2-S-phenylthioferrocen})(\text{triphenylphosphin})\text{nickel}(\text{II})]$ -tetrafluoroborat **5B** führten trotz Variation der experimentellen Parameter zu keinem Erfolg.

Die Schwefelatome der Phenylthiogruppe sind im Vergleich zu den Phosphoratomen der Diphenylphosphinogruppe viel schwächere  $\sigma\sigma^*$ -Akzeptoren. Damit sind die vom Metallatom ausgehenden  $\pi$ -Rückbindungen mit S-Haftatomen der Thioether viel schwächer als analoge  $\pi$ -Rückbindungen zu P-Haftatomen der Phosphine. Insbesondere bei  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ergibt sich so eine höhere Oxidationsempfindlichkeit der Thioetherkomplexe<sup>61</sup> gegenüber den analogen Phosphin- oder Aminkomplexen.

---

61 [55]

### 3.2. Röntgenstruktur von Rac. [ $\sigma(\text{N})$ : $\sigma(\text{P})$ -(1-N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,P-diphenylphosphinoferrocen)(triphenylphosphin)(acetonitril)kupfer(I)]-tetrafluoroborat **4A**

Der Kupferkomplex fällt aus einem Solvensgemisch Diethylether/Acetonitril in Form orange gefärbter Kristalle an, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Die kristallographischen Daten sowie die fraktionellen Koordinaten der Nicht-Wasserstoffatome des Moleküls sind in Tabelle A1 (siehe Anhang) zusammengefasst. Informationen über die relevanten geometrischen Parameter sowie mögliche H-Brückenbindungen im Kristall liefern die Tabellen (3.2-1) und (3.2-2).

#### 3.2.1 Beschreibung der Molekülstruktur

Die Kristalle des Komplexes liegen in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  vor. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle befindet sich ein Komplex-Kation der Struktur  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{FePN})(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P})(\text{C}_2\text{H}_3\text{N})]^+$ , und ein  $\text{BF}_4^-$ -Ion, d. h. eine komplette Formeleinheit **4A**, sowie ein Molekül Diethylether. Letzteres ist auf einem Symmetrie-Zentrum lokalisiert und um dieses fehlgeordnet. Die Struktur des Komplexes ist aus Abb. 3.2-1 ersichtlich. Das  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Ion besitzt eine verzerrte tetraedrische Koordinationsumgebung der Struktur  $\text{N}_2\text{P}_2$ , in der die 1-Diphenylphosphino-2-dimethylaminomethylferrocen-Einheit als bidentater Ligand wirkt. Ein Triphenylphosphinligand und ein Molekül Acetonitril vervollständigen die Koordinationssphäre des  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Kations. Die Cu-P-Bindungslängen betragen 2.258(1) und 2.235(1) Å, die Cu-N-Bindungen besitzen eine Länge von 2.157(2) und 2.035(2) Å. Das  $\text{BF}_4^-$ -Ion ist über drei Lagen fehlgeordnet, die das Fluoratom F(1) als gemeinsame Position besitzen. Die Tatsache, dass die Fluoratome in allen Fehlordnungslagen an der Koordination zum Komplexkation beitragen, weist auf statische Fehlordnung hin. Die relativen Besetzungsfaktoren betragen 0.5, 0.25 und 0.25. In der Abb. (3.2-1) sind die Bindungen zu der Fehlordnungslage mit dem Besetzungsfaktor 0.5 schwarz dargestellt. Bei den beiden anderen erfolgt die Darstellung in Grau bzw. Weiß. Die beiden Fünfringe (A, B) der Ferrocen-Einheit weichen geringfügig von der Coplanarität ab, was sich in einem Winkel von  $178.0^\circ$  zwischen dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ion und den beiden Ringzentren [ $\text{cg}(\text{A})$ ,  $\text{cg}(\text{B})$ ] äußert.

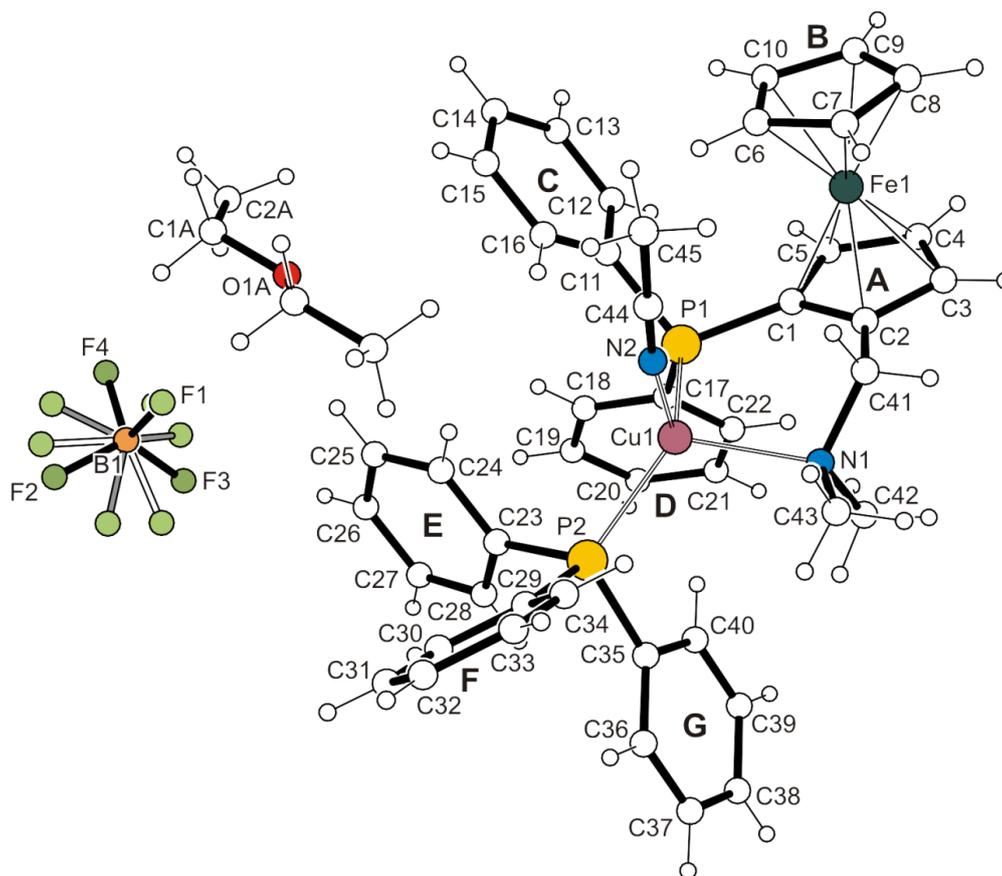


Abbildung 3.2-1 Molekülstruktur des Komplexes 4A

Interplanarwinkel (°) <sup>a</sup>	
C/D	75.0(1)
E/F	78.6(1)
F/G	82.6(1)
E/G	73.2(1)
<b>Bindungslängen (Å)</b>	
Cu(1)-P(1)	2.258(1)
Cu(1)-P(2)	2.235(1)
Cu(1)-N(1)	2.157(2)
Cu(1)-N(2)	2.035(2)
P(1)-C(1)	1.803(2)
Fe(1)-cg(A) <sup>b</sup>	1.637(2)
Fe(1)-cg(B) <sup>b</sup>	1.652(2)
<b>Bindungswinkel (°)</b>	
P(1)-Cu(1)-P(2)	119.0(1)
N(1)-Cu(1)-N(2)	96.8(1)
P(1)-Cu(1)-N(1)	100.2(1)
P(1)-Cu(1)-N(2)	108.4(1)
P(2)-Cu(1)-N(1)	115.7(1)
P(2)-Cu(1)-N(2)	113.7(1)
cg(A)-Fe(1)-cg(B)	178.0(1)
<b>Torsionswinkel (°)</b>	
C(1)-cg(A)-cg(B)-C(6)	19.8(1)

<sup>a</sup> Bedeutet Winkel zwischen aromatischen Ringen

Ring A: C(1)...C(5)

Ring B: C(6)...C(10)

Ring C: C(11)...C(16)

Ring D: C(17)...C(22)

Ring E: C(23)...C(28)

Ring F: C(29)...C(34)

Ring G: C(35)...C(40)

<sup>b</sup>cg bedeutet Zentrum des Fünfrings

Ring A: C(1)...C(5)

Ring B: C(6)...C(10)

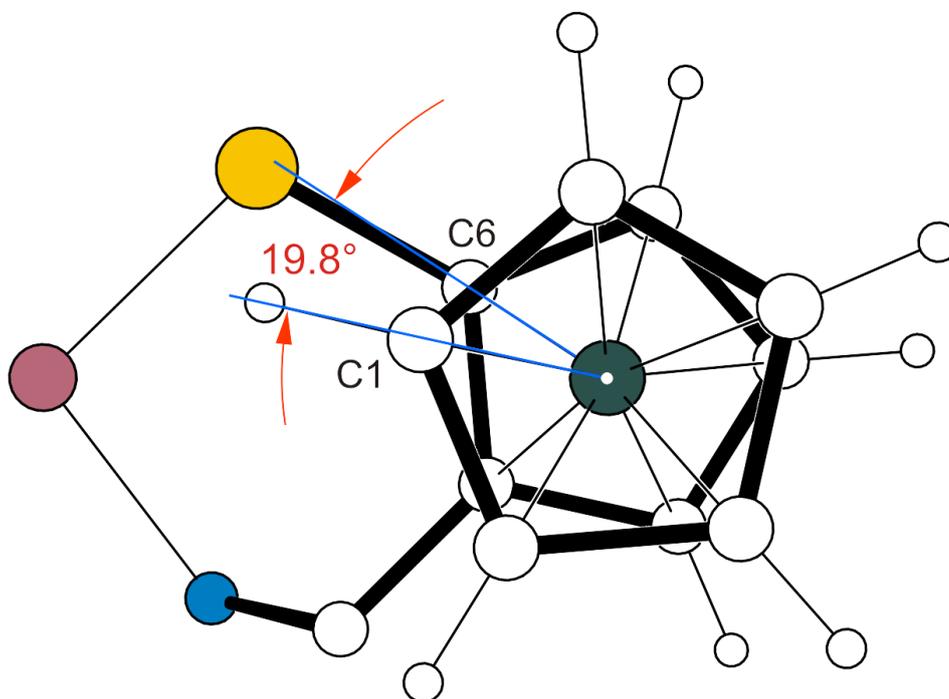
Tabelle 3.2-1 Wichtige konformative Parameter von 4A

Atome	Symmetrie	Abstand	Abstand	Winkel
D-H...A		D...A	H...A	D-H...A
C(45)-H(45B)...F(1)	1-x, 1-y, 1-z	3.301(2)	2.54	136.4
C(10)-H(10)...F(2)	x, -1+y, z	3.386(2)	2.65	132.2
C(38)-H(38)...F(3)	1-x, 1-y, -z	3.159(2)	2.37	142.3
C(7)-H(7)...F(4)	-1+x, -1+y, z	3.009(2)	2.04	169.6
C(45)-H(45A)...F(2A)	-1+x, -1+y, z	3.079(2)	2.25	143.4
C(31)-H(31)...F(4A)	-1+x, y, z	3.065(2)	2.29	141.2
C(45)-H(45A)...F(2B)	-1+x, -1+y, z	2.984(2)	2.16	142.9
C(7)-H(7)...F(2B)	-1+x, -1+y, z	3.545(2)	2.59	166.0
C(5)-H(5)...F(3B)	x, -1+y, z	3.311(2)	2.57	132.4
C(31)-H(31)...F(4B)	-1+x, y, z	3.015(2)	2.29	134.5
C(38)-H(38)...F(4B)	1-x, 1-y, -z	3.399(2)	2.51	160.9

**Tabelle 3.2-1 Daten zu Wasserstoffbrückenbindungen**

**D = Donor; A = Akzeptor**

Die Abb. (3.2-2) zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des Komplex-Kations. Die Draufsicht auf den Ferrocen-Liganden zeigt den Torsionswinkel zwischen den beiden Cp-Ringen von 19.8°.



**Abbildung 3.2-2 Torsionswinkel der Cp-Ringe im Ferrocen-Ligand**

### 3.2.2 Packung

In der Abbildung (3.2-3) ist die Packungs-Struktur des Komplexes **4A** dargestellt. Die Blickrichtung folgt der kristallographischen *a*-Achse. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome entfernt.

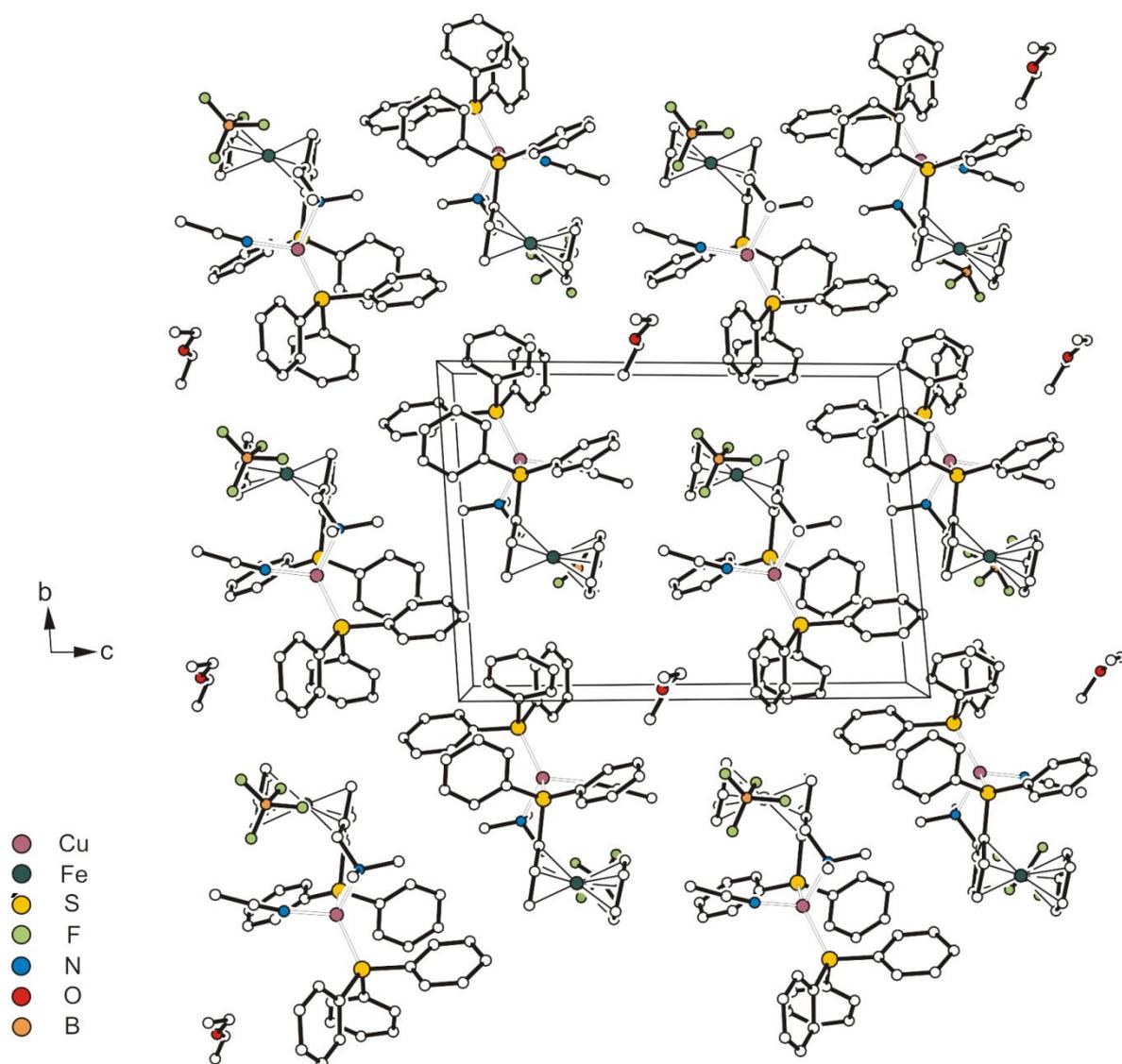
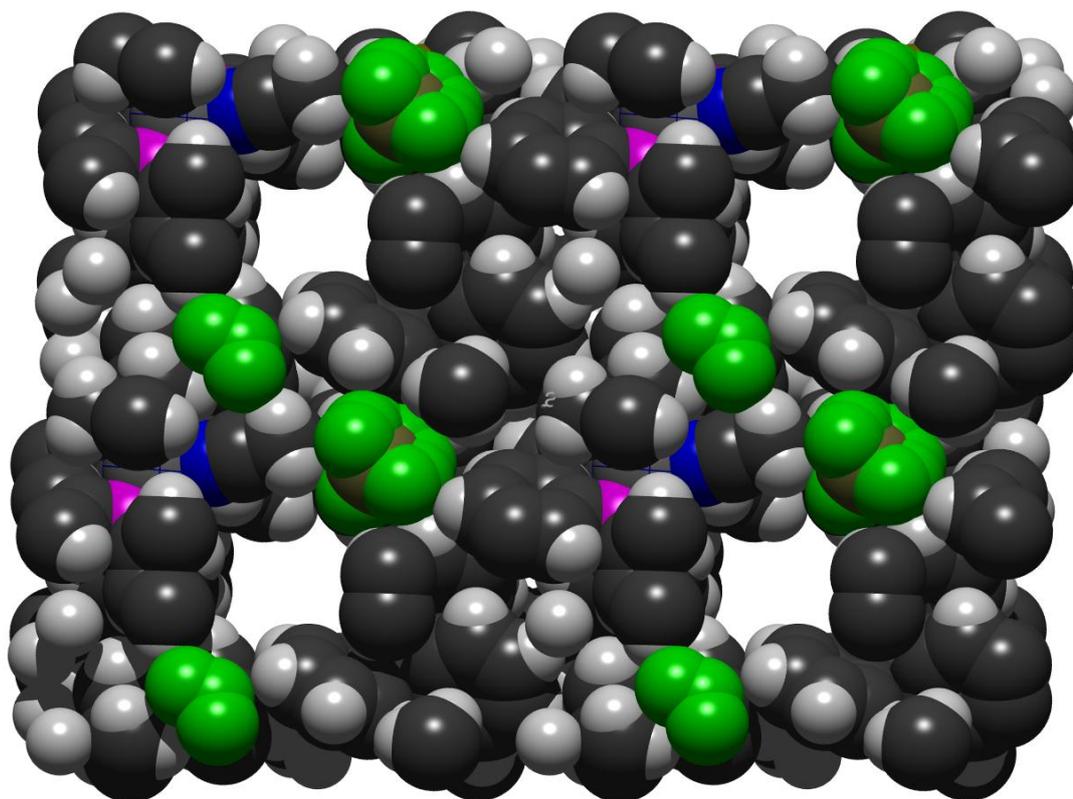


Abbildung 3.2-3 Packung von **4A**

In der Abbildung ist ebenfalls die Elementarzelle dargestellt. In ihr sind jeweils beide enantiomeren Formen von **4A** vertreten und werden über ein Inversionszentrum ineinander überführt. Damit handelt es sich um ein kristallines Racemat.



**Abbildung 3.2-4 2x2x2-Elementarzellen-Kalottenmodell in Richtung der *a*-Achse**

In der Abb. (3.2-4) wurden die Diethylethermoleküle eliminiert. Es zeigt sich, dass der Komplex **4A** ein kanalartiges Wirtgitter aufbaut, in welches die Solvensmoleküle eingelagert sind. Ihre Fehlordnung weist darauf hin, dass keine wirksamen Kontakte zwischen ihnen und den Komplex-Molekülen **4A** vorliegen.

### 3.3. Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Kupfer(I)-Komplex **4A** synthetisiert und charakterisiert werden. Außerdem wurde dessen Röntgenstruktur bestimmt. Nun heißt es auf die hier erworbenen Grundlagen aufzubauen. Dazu lassen sich folgende Zielstellungen für weiterführende Arbeiten formulieren:

- a) Der Komplex **4A** soll in einer geeigneten Modellreaktion auf seine katalytische Wirksamkeit untersucht werden. Eine erfolgversprechende Möglichkeit wäre die Kupplung von MEBYNOL und Brombenzol mittels Sonogashira-Hagihara-Reaktion, vgl. Abb. (3.3-1).

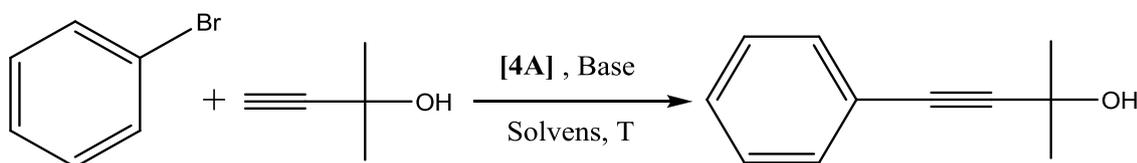


Abbildung 3.3-1 Vorschlag für Testreaktion

Als Solvenzien kämen dabei die bereits von *Monnier* und Mitarbeitern<sup>32</sup> erprobten Vertreter DMF, Toluol und Acetonitril in Frage. Als Basen dementsprechend  $K_2CO_3$ ,  $Cs_2CO_3$ , usw. Sollten die Versuche erfolgreich sein, dann schließe sich die mechanistische und kinetische Aufklärung der Katalyse an.

- b) *M. Beaupérin* und Mitarbeiter<sup>62</sup> synthetisierten einen Kupfer(I)-Komplex mit Liganden auf Ferrocenbasis, vgl. Abb. (3.3-2)

Dieser entpuppte sich als idealer Co-Katalysator für die klassische *Sonogashira-Reak.* mit Palladium. Daher wäre auch der Komplex **4A** dafür prädestiniert und sollte dementsprechend als Co-Katalysator erprobt werden.

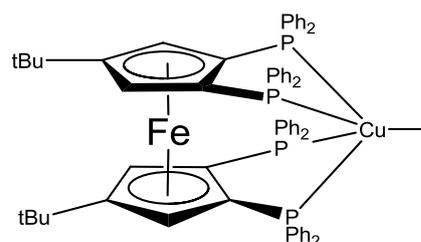


Abbildung 3.3-2 Co-Kat. von  
Beaupérin

- c) Die Synthese des Nickel(II)-komplexes **4B** sollte nochmals unter Verwendung der Verbindung **B** versucht werden. Dabei sollte aber ein anderes Präparationsverfahren, z.B. nach *Heintz*<sup>63</sup>, für **B** verwendet werden, um eine bessere Qualität zu erhalten. An die erfolgreiche Synthese von **4B** schließt sich die Charakterisierung mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse an.
- d) Ausgehend von **4** oder **5** kann versucht werden über die Umsetzung mit Methylchloroformat und (S)-Prolinol die tridentaten P,N,O- bzw. S,N,O-Liganden **7** und **8** zu erhalten.

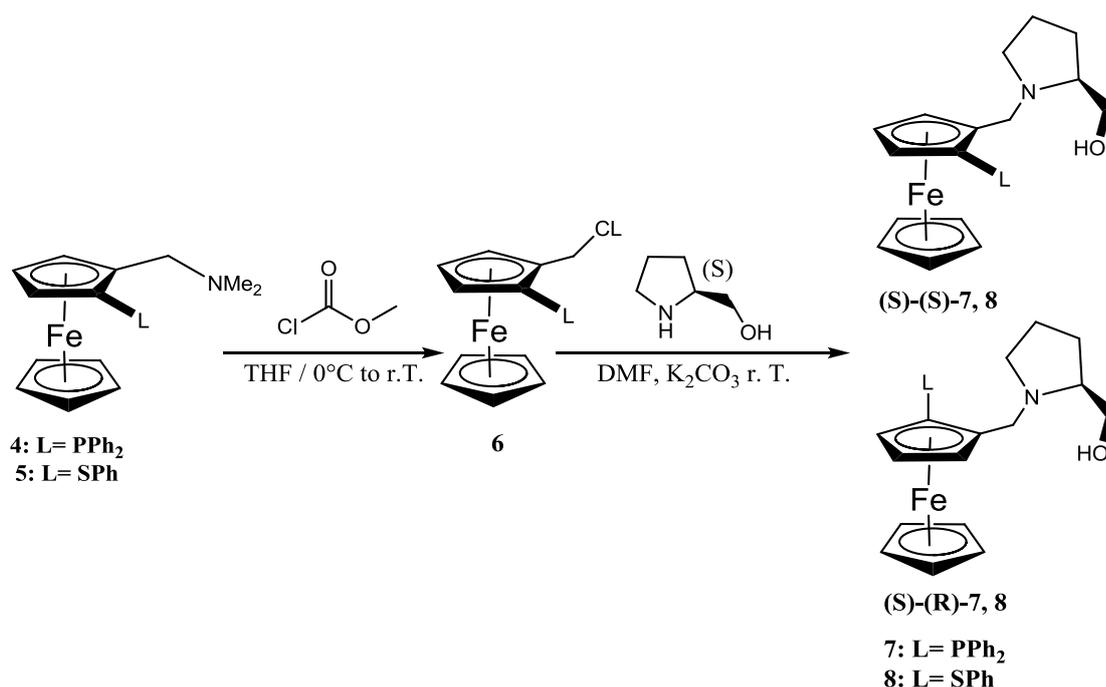


Abbildung 3.3-3 Synthese tridentater Liganden nach I. Weber und G. B. Jones<sup>64</sup>

Dabei sei angemerkt, dass dabei aufgrund des racemischen Einsatzes von **4** bzw. **5** die tridentaten Liganden **7** und **8** als Diastereomere anfallen. Somit lassen sich diese säulenchromatographisch trennen und in der asymmetrischen Katalyse erproben.

63 [57]

64 [58]

- e) Der bereits synthetisierte Komplex **4A** und seine eventuellen Nachfolger **7A**, **7B**, **8A**, und **8B** sollen zur preiswerten Palladium-freien Synthese potentieller MOF-Liganden eingesetzt werden, vgl. Abb. (3.3-4).

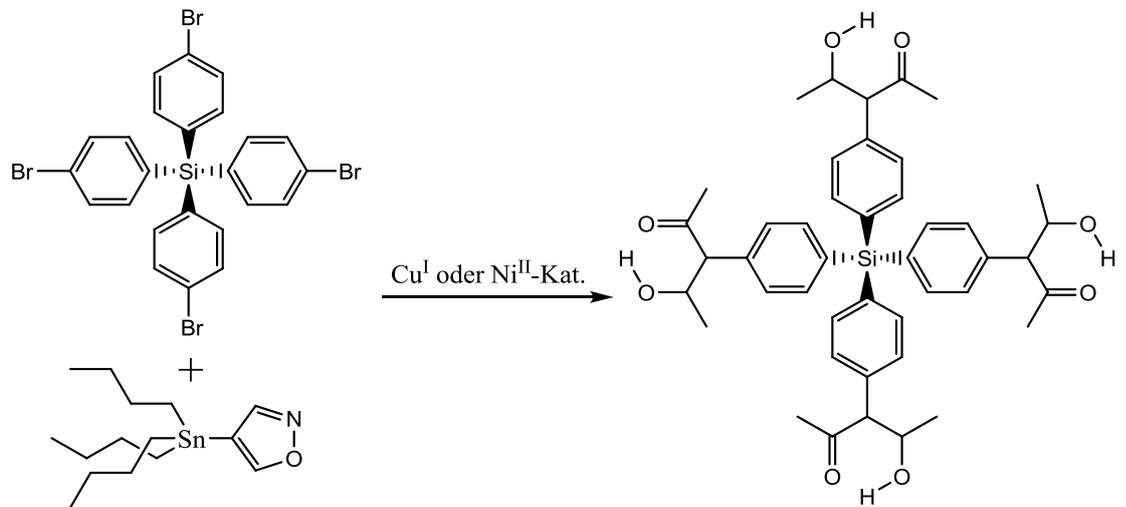


Abbildung 3.3-4 Beispiel eine MOF-Liganden-Synthese mittels Stille-Reaktion

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Allgemeines

#### 4.1.1. Arbeitstechniken und Chemikalien

Alle Chemikalien, welche kommerziell bezogen wurden, stammten von den Firmen Merck, ABCR Chemicals und Arcos. Die Ausgangsstoffe Diphenylphosphinchlorid ( $\text{PPh}_2\text{Cl}$ ) und Diphenyldisulfid ( $\text{PhSSPh}$ ) wurden vor dem Gebrauch frisch destilliert. Alle Reaktionen wurden ausschließlich unter Argon-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik ausgeführt. Die dabei verwendeten Glasgeräte, Nadeln aus rostfreiem Edelstahl sowie Glas- und Keramikfritten wurden bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt. Die verwendeten Einwegspritzen (medizinisch rein, sterilisiert) wurden stets über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  im Exsikkator gelagert.

Die Lösungsmittel Toluol, Diethylether und THF wurden über KOH vorgetrocknet, anschließend über Na/Benzophenon destilliert und danach unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert. Die Lösungsmittel Acetonitril und Methylenchlorid wurden über  $\text{CaH}_2$  destilliert und ebenfalls unter Ar-Schutzgasatmosphäre gelagert. Alle Aufarbeitungen wurden unter Luft durchgeführt.

Bei säulenchromatographischen Trennungen kam als stationäre Phase ausschließlich Kieselgel des Typs „KF 60“ (230 – 400 mesh) der Firma Fluka zum Einsatz. Die verwendeten Laufmittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, in technischer Qualität bezogen, über KOH getrocknet und abrotiert. Die Überwachung erfolgte über DC auf  $\text{SiO}_2/\text{Al}$ -Folien mit Fluoreszenzindikator mittels UV/VIS.

#### 4.1.2. Analytik

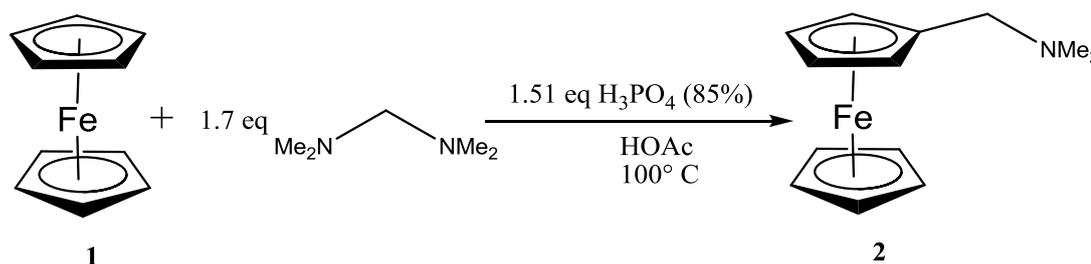
Alle NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Lösungsspektrometers des Typs „AVANCE III 500 MHz“ der Firma Bruker ausgeführt. Es wurde stets, wenn nicht anders vermerkt Chloroform-d mit TMS als innerer Standard verwendet. Alle Spektren wurden als Spektren erster Ordnung ausgewertet. Die Angabe der Informationen erfolgt dabei in folgendem Format: chem. Verschiebung in ppm (Multipllett, Anzahl der Kerne, Zuordnung) mit [s=Singulett; d=Duplett; t=Triplett; q=Quartett; m=Multipllett]. Außer den



Dieses wird nun tropfenweise durch ein Septum in die gut gerührte etherische Lösung gegeben. Sofort beginnt das weiße Lithiumdiphenylacetat auszufallen. Der Äquivalenzpunkt wird durch die beginnende Gelbfärbung der Lösung durch das Enolat angezeigt.

## 4.2. Präparationsvorschriften

### 4.2.1. *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen<sup>66 67</sup>



In einem 500 ml Zweihalskolben mit dickem Rührfisch und Eiskühlung werden 200 ml Eisessig vorgelegt und vorsichtig 13 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 85 %Vol zugegeben. Nach 3x Vak/Ar werden innerhalb von 5 min im Ar-Gegenstrom und unter gutem Rühren 21.72g, 212,6 mmol Tetramethylmethylen-diamin zugespritzt (*Vorsicht exotherme Reaktion!*). Anschließend wird portionsweise 18.56g, 125 mmol **1** zugeschüttet (orange Suspension). Nach 3x Vak/Ar wird die Suspension ca. 17 h im Ölbad bei 100 °C gerührt (klare rote Lösung).

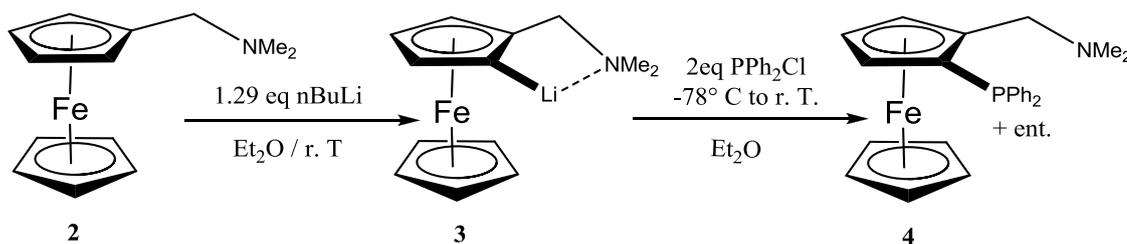
Nach dem Abkühlen auf r. T. wird die Lösung auf ca. 250 ml dest. Wasser gekippt. Danach wird mittels dreimaligen Ausschüttelns mit Hexan im Scheidetrichter überschüssiges **1** extrahiert. Als nächstes wird die wässrige Phase vorsichtig durch die Zugabe von festem KOH alkalisch gemacht (exotherm, Farbänderung von Rot zu Orange!) Nach dem Abkühlen auf r. T. wird **2** durch viermaliges Ausschütteln im Scheidetrichter extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Solvens im R.V. entfernt. Abschließend wird der Rückstand über CaH<sub>2</sub> destilliert. → dunkelrotes Öl, 91% Ausbeute

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 4.15-4.13 (d, 2H, CH-η<sup>5</sup>-Cp); 4.10 - 4.05 (s und m, 7H, CH-η<sup>5</sup>-Cp and CH-η<sup>5</sup>-Cp'); 3.27 (s, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.16 (s, 6H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

66 [60]

67 [59]

#### 4.2.2. *rac.* N,N-Dimethylaminomethyl-2-P,P-diphenylphosphinoferrocen



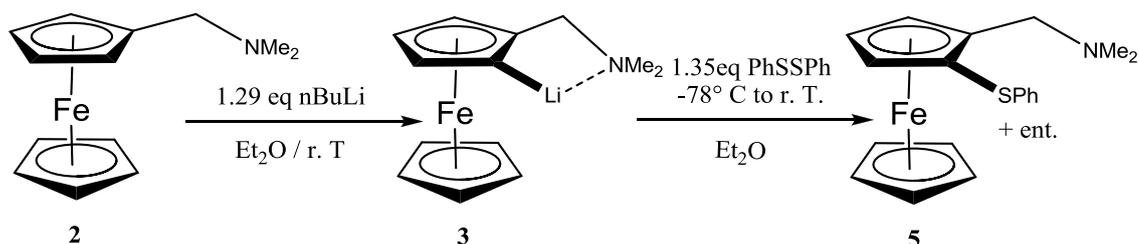
In einem 250 ml Schlenk-Kolben unter Ar werden 12,28g, 49,9 mmol **2** in 30 ml Et<sub>2</sub>O gelöst (→klare rote Lösung). Dann werden innerhalb von 5 min unter gutem Rühren 23 ml, 64.442 mmol nBuLi in Hexan bei r. T. mit Spritze zugetropft (Erwärmung, klare dunkelrote Lösung) und 25 min bei r. T. gerührt.

Anschließend wird der Kolben mittels eines Dewers (gefüllt mit Aceton/Trockeneis) auf -78 °C herunter gekühlt. Zur gleichen Zeit werden in einem Spitz-Schlenk-Rohr 17.9 ml Diphenylphosphinchlorid, 99.8 mmol in 60 ml Et<sub>2</sub>O gelöst. Diese Lösung wird nun mittels Ar-Druck durch eine Doppelkanüle innerhalb von 10 min in den ersten Schlenk-Kolben zu der Lösung an **3** überführt (*Vorsicht, reagiert heftig!*) Danach wird die Lösung im Kühlbad bis zum Auftauen auf r. T. ca. 14 h lang gerührt. (LiCl fällt aus)

Der Batch wird mit ges. wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gequenchet und anschließend im Scheidetrichter auf Sole geschüttelt. Die wässrige Phase wird 4x mit Ethylacetat ausgeschüttelt (org. Phase muss klar sein!). Die organischen Phasen werden vereinigt und das Solvens wird mittels R.V. entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Hexan/Ethylacetat 3:1 + 10%Vol NEt<sub>3</sub>) gereinigt. → gelbes Pulver, 67% Ausbeute

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 7.35-7.16 (m, 10H, CH-Ar); 4.53 (d, 1H, CH-η<sup>5</sup>-Cp); 4.29 (t, 1H, CH-η<sup>5</sup>-Cp); 3.92 (s, 5H, CH-η<sup>5</sup>-Cp); 3.86 (s, 1H, CH-η<sup>5</sup>-Cp); 3.61 bzw. 3.41 (q bzw. d, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1.99 (s, 6H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

### 4.2.3. *rac.* *N,N*-Dimethylaminomethyl-2-phenylthioferrocen



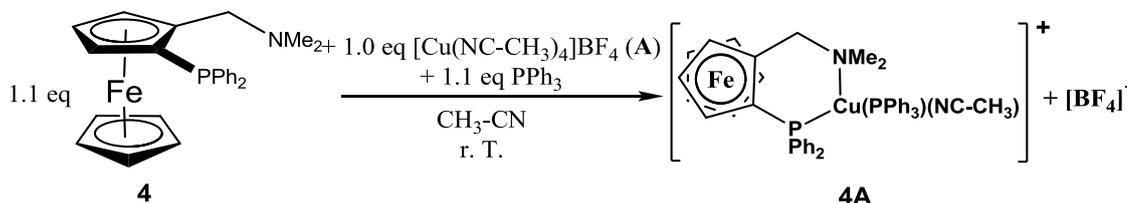
In einem 250 ml Schlenk-Kolben unter Ar werden 12,28g, 49,9 mmol **2** in 30 ml  $Et_2O$  gelöst ( $\rightarrow$ klare rote Lösung). Dann werden innerhalb von 5 min unter gutem Rühren 23 ml, 64.442 mmol *n*BuLi in Hexan bei r. T. mit Spritze zugestopft (Erwärmung, klare dunkelrote Lösung) und 25 min bei r. T. gerührt.

Anschließend wird der Kolben mittels eines Dewers (gefüllt mit Aceton/Trockeneis) auf  $-78^\circ C$  herunter gekühlt. Zur gleichen Zeit werden in einem Spitz-Schlenk-Rohr 10 ml Diphenyldisulfid, 67.36 mmol in 70 ml THF gelöst. Diese Lösung wird nun mittels Ar-Druck durch eine Doppelkanüle innerhalb von 40 min in den ersten Schlenk-Kolben zu der Lösung an **3** überführt (reagiert weniger heftig!) Danach wird die Lösung im Kühlbad bis zum Auftauen auf r. T. ca. 14 h lang gerührt. (LiCl fällt aus, überstehende Lösung rot und klar)

Der Batch wird mit ges. wässriger  $K_2CO_3$ -Lsg. gequenchet und anschließend im Scheidetrichter auf Sole geschüttet. Die wässrige Phase wird 4x mit  $Et_2O$  ausgeschüttelt (org. Phase muss klar sein!). Die organischen Phasen werden vereinigt und das Solvens wird mittels R.V. entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Laufmittel:  $Et_2O$ /Toluol 1:1 + 10%Vol  $NEt_3$ ) gereinigt.  $\rightarrow$  brauner Feststoff, 70% Ausbeute

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz):  $\delta = 7.13$ - $7.01$  (m, 5H, CH-Ar); 4.52 (d, 1H, CH- $\eta^5$ -Cp) ; 4.47 (d, 1H, CH- $\eta^5$ -Cp); 4.33 (t, 1H, CH- $\eta^5$ -Cp); 4.16 (s, 5H, CH- $\eta^5$ -Cp); 3.43 (q, 2H, Fc- $CH_2$ -N(CH $_3$ ) $_2$ ); 2.03 (s, 6H, -N(CH $_3$ ) $_2$ )

**4.2.4. *rac.*[ $\sigma(N)$ : $\sigma(P)$ -(1- *N,N*-Dimethylaminomethyl-2-*P,P*-diphenylphosphinoferrocen)](triphenylphosphin)(acetonitril)kupfer (I)]tetrafluoroborat **4A****



In einem 100 ml Schlenk-Rohr (3x Vak/Ar) werden 0.5g, 1.59 mmol **A** vorgelegt und in der min Menge an Acetonitril (ca. 40 ml) gelöst. Im Anschluss werden 0.747g, 1.174 mmol **4** und 0.46g, 1.174 mmol Triphenylphosphin im Ar-Gegenstrom zugegeben und ca. 1 h bei r. T. gerührt.

Die Lösung wird in einen 100 ml Rundkolben überführt und auf die Hälfte des Volumens am R.V. eingeeengt. Danach wird sie mit ca. 60 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet und vorsichtig zum Tiefkühlschrank (*Achtung* Schichten dürfen nicht verwirbeln) transportiert. Nach ca. 2 Wochen bei -30°C Entstehung orange Kristalle. Die Kristalle werden abdekantiert, mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und im HV getrocknet.

→ orange Kristalle, 95% Ausbeute

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 7.77-7.13 (m, 25H, CH-Ar); 4.51 (d, 1H, CH- $\eta$ 5-Cp); 4.08 (s, 1H, CH- $\eta$ 5-Cp); 3.64 (s, 5H, CH- $\eta$ 5-Cp); 3.06 (s, 1H, CH- $\eta$ 5-Cp); 3.06 bzw. 3.34 (q bzw. d, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.14 (s, 6H, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CN)

## 5. Anhang

**Tabelle A1:**

Kristallparameter und Daten zur Verfeinerung der Kristallstruktur **4A**

Empirische Formel	$C_{45}H_{44}N_2B_1F_4P_2Fe_1Cu \cdot 0.5 C_4H_{10}O$
Molekulargewicht ( $g\ mol^{-1}$ )	926.02
Temperatur (K):	153(2)
Strahlung	MoK $_{\alpha}$

Kristalldaten:

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P1</i>
Zellparameter:	$a = 10.3028(2)\ \text{\AA}$ $b = 12.7328(2)\ \text{\AA}$ $c = 17.4093(3)\ \text{\AA}$ $\alpha = 92.771(1)^\circ$ $\beta = 98.221(1)^\circ$ $\gamma = 100.508(1)^\circ$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	2215.93(8)
Z	2
Dichte $\rho$ ( $g\ cm^{-3}$ )	1.388
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $cm^{-1}$ )	0.934
$F(000)$	958
Kristallgröße ( $mm^3$ )	0.53 x 0.45 x 0.38
$\vartheta$ -Bereich der Datensammlung ( $^\circ$ )	1.63 – 34.10
Indexbereich:	$-16 \leq h \leq 16$ ; $-20 \leq k \leq 20$ ; $-27 \leq l \leq 27$
Zahl der Reflexe:	
gemessen	136500
unique	17983
beobachtet	14597
Goodness of fit on $F^2$	1.067
Zahl der verfeinerten Parameter	533
R-Indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0508$ $wR^2 = 0.1374$
R-Indices (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0671$ $wR^2 = 0.1561$
Restelektronendichte	1.12/-1.17

Fraktionelle Koordinaten und isotrope Bewegungsparameter aller Nichtwasserstoffatome

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Cu(1)	0.26993(2)	0.179633(18)	0.223832(13)	0.02379(6)
Fe(1)	0.42911(3)	-0.12924(2)	0.285673(17)	0.02921(7)
P1	0.46976(5)	0.12989(4)	0.22585(3)	0.02169(8)
P2	0.24114(5)	0.33488(4)	0.17587(3)	0.02385(9)
N1	0.13930(18)	0.03828(14)	0.16462(11)	0.0314(3)
N2	0.21316(19)	0.16076(17)	0.33038(11)	0.0338(4)
B1	0.9043(3)	0.8290(2)	0.33311(16)	0.0402(5)
B1A	0.9043(3)	0.8290(2)	0.33311(16)	0.0402(5)
F1	0.8297(2)	0.75127(18)	0.36987(14)	0.0683(5)
F2	0.8733(5)	0.9223(4)	0.3536(3)	0.0662(10)
F3	0.8979(5)	0.7966(4)	0.2591(2)	0.0653(9)
F4	1.0347(6)	0.8275(6)	0.3684(4)	0.0991(16)
F1A	0.8297(2)	0.75127(18)	0.36987(14)	0.0683(5)
F2A	0.9484(12)	0.9288(6)	0.3687(5)	0.0662(10)
F3A	0.8305(9)	0.8364(8)	0.2560(4)	0.0653(9)
F4A	1.0171(11)	0.7960(11)	0.3125(9)	0.0991(16)
F4B	0.9673(7)	0.7804(5)	0.2824(4)	0.0369(11)
F2B	1.0064(10)	0.9010(8)	0.3815(6)	0.074(2)
F3B	0.8236(11)	0.8908(9)	0.2926(7)	0.088(3)
C1	0.43792(19)	-0.01387(15)	0.20846(10)	0.0246(3)
C2	0.3059(2)	-0.08116(15)	0.19769(11)	0.0268(3)
C3	0.3215(3)	-0.18823(16)	0.17937(12)	0.0348(4)
C4	0.4590(3)	-0.18945(18)	0.18024(14)	0.0388(5)
C5	0.5309(2)	-0.08261(18)	0.19718(12)	0.0326(4)
C6	0.4369(5)	-0.0628(3)	0.39550(16)	0.0626(10)
C7	0.3326(4)	-0.1505(4)	0.37957(18)	0.0680(11)
C8	0.3890(4)	-0.2422(3)	0.36216(17)	0.0594(9)
C9	0.5270(3)	-0.2069(3)	0.36853(17)	0.0535(7)
C10	0.5552(4)	-0.0968(3)	0.38860(16)	0.0604(9)
C11	0.59938(19)	0.16447(16)	0.31047(11)	0.0269(3)
C12	0.7235(2)	0.1346(2)	0.31288(16)	0.0417(5)
C13	0.8181(3)	0.1597(3)	0.37995(19)	0.0511(7)
C14	0.7917(3)	0.2165(3)	0.44367(17)	0.0538(7)
C15	0.6709(3)	0.2485(3)	0.44088(14)	0.0503(7)
C16	0.5744(2)	0.2224(2)	0.37457(12)	0.0351(4)
C17	0.56152(19)	0.17857(15)	0.14801(11)	0.0258(3)
C18	0.6419(2)	0.28029(17)	0.15888(14)	0.0343(4)
C19	0.7049(3)	0.3238(2)	0.09887(16)	0.0447(6)
C20	0.6883(3)	0.2663(2)	0.02798(17)	0.0526(7)
C21	0.6088(4)	0.1655(2)	0.01667(16)	0.0565(8)
C22	0.5455(3)	0.12134(19)	0.07630(13)	0.0413(5)
C23	0.39706(18)	0.43262(15)	0.18503(12)	0.0263(3)
C24	0.4728(2)	0.45541(18)	0.25892(13)	0.0326(4)
C25	0.5928(2)	0.5290(2)	0.27025(16)	0.0397(5)
C26	0.6395(2)	0.57839(19)	0.20779(17)	0.0410(5)
C27	0.5652(2)	0.55570(19)	0.13446(17)	0.0404(5)
C28	0.4435(2)	0.48380(17)	0.12291(14)	0.0334(4)
C29	0.13341(19)	0.41077(16)	0.22019(11)	0.0263(3)
C30	0.1561(2)	0.52232(17)	0.22416(14)	0.0330(4)
C31	0.0754(2)	0.5783(2)	0.26031(16)	0.0388(5)
C32	-0.0303(2)	0.5230(2)	0.29254(16)	0.0417(5)
C33	-0.0534(3)	0.4125(2)	0.28922(17)	0.0446(6)
C34	0.0281(2)	0.35604(19)	0.25330(15)	0.0365(4)
C35	0.1797(2)	0.32405(16)	0.07188(12)	0.0281(3)
C36	0.0709(2)	0.3667(2)	0.03914(14)	0.0395(5)
C37	0.0301(3)	0.3546(3)	-0.04165(16)	0.0485(6)
C38	0.0950(3)	0.2995(2)	-0.08935(14)	0.0457(6)
C39	0.2023(3)	0.25618(19)	-0.05699(14)	0.0405(5)
C40	0.2446(2)	0.26844(18)	0.02282(13)	0.0348(4)
C41	0.1734(2)	-0.05340(16)	0.20763(13)	0.0305(4)
C42	0.1458(3)	0.0176(2)	0.08161(14)	0.0420(5)
C43	0.0003(2)	0.0457(2)	0.1730(2)	0.0470(6)
C44	0.1897(2)	0.1375(2)	0.38968(13)	0.0367(5)
C45	0.1609(3)	0.1055(4)	0.46557(16)	0.0665(11)
O1A	0.5635(9)	0.5043(7)	0.4930(6)	0.204(4)
C1A	0.6909(18)	0.5679(12)	0.5332(9)	0.266(10)
C2A	0.843(3)	0.5541(17)	0.5083(8)	0.52(3)

## Literatur

- [1] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden, **2007**.
- [2] R. Jira (Ed.) *Oxidations: oxidation of olefins to carbonyl compounds (Wacker process)*. Appl. Homogeneous Catal. Organomet. Compd. (2nd Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2002**.
- [3] A. O. King, N. Yasuda, *Topics in Organometallic Chemistry* **2004**, 6, 205–245.
- [4] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [5] Johannes Heinritzi, *FOCUS-MONEY* **2010**, 40–42.
- [6] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Letters* **1975**, 4467–4470.
- [7] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.
- [8] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, Spektrum, Akad. Verl.&rft\_dat=BV035773932>, Heidelberg [u.a.], **2009**.
- [9] S. Winter, TU Bergakademie, Freiberg, **2003**.
- [10] G. P. Boldrini, D. Savoia, E. Tagliavini, C. Trombini, A. U. Ronchi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 301, C62-C64.
- [11] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [12] B.-L. Lin, L. Liu, Y. Fu, S.-W. Luo, Q. Chen, Q.-X. Guo, *Organometallics* **2004**, 23, 2114–2123.
- [13] S. A. Lebedev, V. S. Lopatina, E. S. Petrov, I. P. Beletskaya, *Journal of Organometallic Chemistry* **1988**, 344, 253–259.
- [14] R. Sustmann, P. Hopp, P. Holl, *Tetrahedron Letters* **1989**, 30, 689–692.
- [15] C. Amatore, A. Jutand, *Accounts of Chemical Research*, doi:10.1021/ar980063a / <http://dx.doi.org/10.1021/ar980063a>.
- [16] T. T. Tsou, J. K. Kochi, *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 7547–7560.
- [17] K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *Journal of the American Chemical Society*, doi:10.1021/ja00767a075 / <http://dx.doi.org/10.1021/ja00767a075>.
- [18] F. Gonzalez-Bobes, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 5360–5361.
- [19] V. Percec, G. M. Golding, J. Smidrkal, O. Weichold, *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 3447–3452.
- [20] S. Son, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 2756–2757.

- [21] C. Fischer, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 4594–4595.
- [22] J. Zhou, G. C. Fu, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 14726–14727.
- [23] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9–21.
- [24] F. Monnier, M. Taillefer, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47, 3096–3099.
- [25] T. Ogawa, K. Kusume, M. Tanaka, K. Hayami, H. Suzuki, *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry* **1989**, 19, 2199–2207.
- [26] K. Okuro, M. Furuune, M. Enna, M. Miura, M. Nomura, *The Journal of organic chemistry*, doi:10.1021/jo00069a040 / <http://dx.doi.org/10.1021/jo00069a040>.
- [27] F. Monnier, F. Turtaut, L. Duroure, M. Taillefer, *Organic Letters*, doi:10.1021/ol801025u / <http://dx.doi.org/10.1021/ol801025u>.
- [28] R. D. Stephens, C. E. Castro, *The Journal of organic chemistry*, doi:10.1021/jo01043a050 / <http://dx.doi.org/10.1021/jo01043a050>.
- [29] P. Saejueng, C. G. Bates, D. Venkataraman, *Synthesis* **2005**, 2005, 1706–1712.
- [30] M. B. Thathagar, J. Beckers, G. Rothenberg, *Green Chem.* **2004**, 6, 215–218.
- [31] J.-H. Li, J.-L. Li, D.-P. Wang, S.-F. Pi, Y.-X. Xie, M.-B. Zhang, X.-C. Hu, *Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72, 4586.
- [32] J. R. Vyvyan, C. L. Holst, A. J. Johnson, C. M. Schwenk, *The Journal of organic chemistry* **2002**, 67, 2263–2265.
- [33] A. Nivlet, L. Dechoux, J.-P. Martel, G. Proess, D. Mannes, L. Alcaraz, J. J. Harnett, G. T. Le, C. Mioskowski, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 3241–3249.
- [34] G. Cahiez, C. Chaboche, M. Jezequel, *Tetrahedron* **2000**, 56, 2733–2737.
- [35] L. S. Liebeskind, R. W. Fengl, *Journal of Organic Chemistry* **1990**, 55, 5359–5364.
- [36] G. D. Allred, L. S. Liebeskind, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 2748–2749.
- [37] M. Wang, Z. Lin, *Organometallics*, doi:10.1021/om100304t / <http://dx.doi.org/10.1021/om100304t>.
- [38] J. V. QUAGLIANO, L. E. SCHUBERT, *Chemical Reviews*, doi:10.1021/cr60156a001 / <http://dx.doi.org/10.1021/cr60156a001>.
- [39] V. P. Ananikov, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 5390–5399.
- [40] G. Schwarzenbach, *HCA* **1952**, 35, 2344–2359.
- [41] E. Riedel, R. Alsfasser, *Moderne anorganische Chemie. Mit CD-Rom*, de Gruyter, Berlin u.a., **2007**.

- [42] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature (London, United Kingdom)* **1951**, 168, 1039–1040.
- [43] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [44] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 2125–2126.
- [45] *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. Part A: Organoirons Compounds*, Springer, Berlin, Heidelberg, **1995**.
- [46] Bucki at de.wikipedia, "Ferrocen.jpg (JPEG-Grafik, 640x480 Pixel)", can be found under <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/74/Ferrocen.jpg>, **2010**.
- [47] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, 74, 3458–3459.
- [48] P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, G. M. Whitman, *Journal of the American Chemical Society* **1957**, 79, 3416–3420.
- [49] Dr. rer. nat. habil. U. Böhme, *Vorlesung Röntgenkristallstrukturanalyse. Strukturbestimmung mittels Einkristalldiffraktometrie*, TU Bergakademie, Freiberg.
- [50] R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. H. Shen, C. H. Brubaker, JR., *Organometallics* **1986**, 5, 482–490.
- [51] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angewandte Chemie* **1966**, 78, 413–447.
- [52] A. Togni, *Ferrocenes. Homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [53] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *Journal of the American Chemical Society*, doi:10.1021/ja00088a047 / <http://dx.doi.org/10.1021/ja00088a047>.
- [54] P. Barbaro, C. Bianchini, W. Oberhauser, A. Togni, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 145, 139–146.
- [55] D.-H. Lee, L. Q. Hatcher, M. A. Vance, R. Sarangi, A. E. Milligan, A. A. Narducci Sarjeant, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, K. O. Hodgson, B. Hedman et al., *Inorganic Chemistry*, doi:10.1021/ic700541k / <http://dx.doi.org/10.1021/ic700541k>.
- [56] M. Beaupérin, E. Fayad, R. Amardeil, H. Cattey, P. Richard, S. Brandès, P. Meunier, J.-C. Hierso, *Organometallics*, doi:10.1021/om700700q / <http://dx.doi.org/10.1021/om700700q>.
- [57] R. A. Heintz, J. A. Smith, P. S. Szalay, A. Weisgerber, K. R. Dunbar, K. Beck, D. Coucouvanis, *Inorganic Syntheses* **2002**, 33, 75–83.
- [58] I. Weber, G. B. Jones, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 6983–6986.
- [59] I. Weber, *Chiral ansa-Ligated Ruthenium(II) [eta]6-Arene complexes. An odyssey toward a revised design of enantioselective transfer hydrogenation catalysts*. Univ., Diss.--Erlangen, 2006., **2006**.
- [60] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *Journal of Organic Chemistry* **1957**, 22, 355–358.

## Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'T. Müller', is centered on a light green rectangular background.

Freiberg, den 16.09.2010