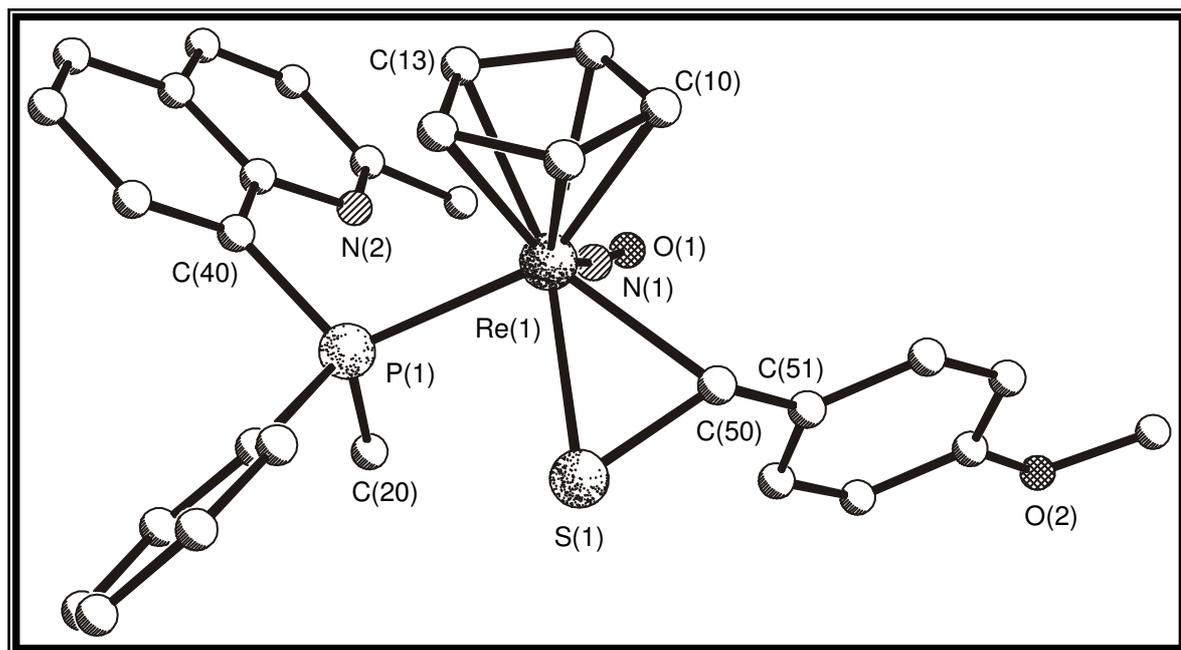


Synthese und stereoselektive Reaktionen isomerenreiner Rheniumthioaldehydkomplexe



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Frank Bock
aus Fritzlar

Würzburg 2007

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation „Synthese und stereoselektive Reaktionen isomerenreiner Rheniumthioaldehydkomplexe“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

(Frank Bock)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2004 bis Juli 2007 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk angefertigt.

Meinem akademischen Lehrer, Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk, danke ich für das attraktive und vielfältige Thema, seine ständige Diskussionsbereitschaft und die allzeit gewährte Unterstützung.

Dr. Stefan Dilsky danke ich für seine fortwährende Diskussionsbereitschaft und insbesondere für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Dr. Frank Fischer danke ich für die Vermessung des Gros der Kristalle und die zugehörigen Strukturlösungen. Dr. Krzysztof Radacki gilt mein Dank für die großzügige Hilfe bei kristallographischen Problemen und die Strukturbestimmung des Palladiumkomplexes. Tobias Gulder danke ich für die Durchführung der chiralen HPLC.

Den Studenten Johannes Sprafke und Steffen Blömer sei für ihr Engagement und die im Rahmen ihrer F-Praktika erbrachten, sehr guten Leistungen gedankt.

Allen Mitarbeitern danke ich für das produktive und angenehme Arbeitsklima.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung und ihr Interesse während meines gesamten Studiums.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht

F. Bock, W. A. Schenk, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, 11.-14. September **2005**,
Universität Düsseldorf.

„Enantiomerenreine Rhenium-Komplexe mit hemilabilen Phosphanliganden“

F. Bock, F. Fischer, W. A. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 68-69.

„Diastereoselective Proton Transfer: A Route to Enantiomerically Pure Halfsandwich
Rhenium Complexes“

F. Bock, W. A. Schenk, *XXII. International Conference on Organometallic Chemistry
(ICOMC)*, 23.-28. Juli **2006**, Zaragoza (Spanien).

„Synthesis and Stereoselective Reactions of Diastereomerically Pure Rhenium
Thioaldehyde Complexes“

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Chirale Phosphanliganden	3
2.2	Hemilabile Phosphanliganden.....	8
2.3	Freie Thioaldehyde.....	10
2.4	Thioaldehydkomplexe.....	13
2.5	Thiolatkomplexe	16
2.6	Das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$	18
3	Aufgabenstellung	24
4	Diskussion der Ergebnisse	25
4.1	Synthese der racemischen Phosphane	25
4.2	Synthese der enantiomerenreinen Phosphane.....	27
4.2.1	Synthese von enantiomerenreinem $\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{o-NMe}_2)$ (1a[*])	27
4.2.1.1	Versuch zur Darstellung von 1a [*] über Menthylphosphinsäureester ..	27
4.2.1.2	Versuch zur Darstellung von 1a [*] über Diaceton- <i>D</i> -glucose-phosphinsäureester	29
4.2.1.3	Versuch zur Darstellung von 1a [*] über Oxazaphospholidinboran	30
4.2.1.4	Darstellung des enantiomerenangereicherten Phosphans (<i>R</i>)- $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{o-NMe}_2)$ ((R)-1a)	31
4.2.2	Synthese von enantiomerenreinem $\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})$ (1b[*])	33
4.2.2.1	Versuch zur Darstellung von 1b [*] über enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran	33
4.2.2.2	Versuche zur Darstellung diastereomerer Boranaddukte von 1b	35
4.2.2.3	Versuche zur Darstellung von $\text{P}(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})(\text{OMent})$	36
4.2.2.4	Enantiomerentrennung mittels diastereomerer Palladiumkomplexe	41
4.2.2.5	Struktur von <i>cis</i> -[(<i>S</i>)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2N][(<i>S</i>)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat.....	45
4.3	Synthese der racemischen Rheniumkomplexe.....	47
4.3.1	Synthese der Carbonylkomplexe	47
4.3.1.1	Darstellung von <i>rac</i> - $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{R})\}]\text{BF}_4$ (2a-d) .	47

4.3.1.2	Strukturen von <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF ₄ (2a) und <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(2-pyridiny)]}BF ₄ (2c)	50
4.3.2	Synthese der Methylkomplexe	53
4.3.2.1	Darstellung von [CpRe(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(R)}(CH ₃)]BF ₄ (3a-c).....	53
4.3.2.2	Struktur von <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(CH ₃)] (<i>l</i> - 3a)	56
4.3.3	Synthese der Chelatkomplexe	57
4.3.3.1	Darstellung von <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF ₄ (<i>u</i> - und <i>l</i> - 4a) und <i>rac</i> -[CpRe(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(R)}]BF ₄ (4b,c)	57
4.3.3.2	Struktur von <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF ₄ (<i>l</i> - 4a)	62
4.3.4	Öffnung des Chelatrings	64
4.3.4.1	Ringöffnung von <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF ₄ (<i>u</i> - und <i>l</i> - 4a) mit Schwefel-Nucleophilen	64
4.3.4.2	Struktur von <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(SCH ₂ Ph)] (<i>l</i> - 5a)	67
4.3.4.3	Struktur von <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(SH)] (<i>l</i> - 5b)	69
4.3.4.4	Versuche zur Ringöffnung von <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF ₄ (<i>u</i> - und <i>l</i> - 4a) mit Stickstoff- und Sauerstoff-Nucleophilen	70
4.3.4.5	Versuche zur Ringöffnung von <i>rac</i> -[CpRe(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂)}]BF ₄ (4d)	71
4.3.5	Synthese der Thioaldehydkomplexe	72
4.3.5.1	Versuche zur Darstellung des Thiobenzaldehydkomplexes [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(S=CHPh)]BF ₄ (6a) aus dem Benzylthiolatkomplex 5a	72
4.3.5.2	Darstellung der Thioaldehydkomplexe <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(S=CHR)]BF ₄ (<i>u</i> - und <i>l</i> - 6a-d) aus den Hydrogensulfidkomplexen <i>u</i> - und <i>l</i> - 5b	74
4.3.5.3	Struktur von <i>u</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(S=CHC ₆ H ₄ p-OMe)]BF ₄ (<i>u</i> - 6c)	77
4.3.6	Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehydkomplexen	79
4.3.6.1	Additionsreaktionen mit Grignardreagenzien, CH-aciden Verbindungen und Thiolaten	79
4.3.6.2	Struktur von <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}-{SCH(S ^t Bu)Ph}] (<i>l</i> - 7d)	84

4.3.6.3	Versuche zur Abspaltung gebundener Thiolatliganden	85
4.3.7	Synthese der enantiomerenreinen Rheniumkomplexe	88
4.3.7.1	Synthese der Rheniumkomplexe mit (<i>R</i>)-P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂) ((<i>R</i>)- 1a)	88
4.3.7.2	Struktur von (<i>S_P</i> , <i>R_{Re}</i>)-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂)(CH ₃)}] ((<i>S_P</i> , <i>R_{Re}</i>)- 3d)	90
4.3.7.3	Synthese der Rheniumkomplexe mit (<i>R</i>)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) ((<i>R</i>)- 1b)	91
4.4	<i>Fazit und Ausblick</i>	97
5	Experimentalteil	99
5.1	<i>Allgemeine Arbeitstechniken</i>	99
5.2	<i>Analytische Methoden</i>	99
5.3	<i>Spektroskopische Methoden</i>	99
5.4	<i>Röntgenstrukturanalysen</i>	100
5.5	<i>Lösungsmittel</i>	100
5.6	<i>Ausgangsverbindungen</i>	100
5.7	<i>Synthese der racemischen Phosphane</i>	102
5.8	<i>Synthese der enantiomerenreinen Phosphane</i>	104
5.8.1	Darstellung von enantiomerenreinem P*(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂) (1a*)	104
5.8.1.1	Versuch zur Darstellung von 1a* über Menthylphosphinsäureester	104
5.8.1.2	Versuch zur Darstellung von 1a* über Diaceton- <i>D</i> -glucose- phosphinsäureester	105
5.8.1.3	Versuch zur Darstellung von 1a* über Oxazaphospholidinboran	106
5.8.1.4	Darstellung des enantiomerenangereicherten Phosphans (<i>R</i>)- P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂) ((<i>R</i>)- 1a)	109
5.8.2	Darstellung des enantiomerenreinen Phosphans P*(Me)(Ph)(8- chinaldinyl) (1b*)	110
5.8.2.1	Versuch zur Darstellung von 1b* über enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran	110
5.8.2.2	Versuche zur Darstellung diastereomerer Boranaddukte von 1b	112
5.8.2.3	Versuche zur Darstellung von P(Ph)(8-chinaldinyl)(OMent) über verschiedene Zwischenstufen	113
5.8.2.4	Trennung der Enantiomeren von 1b mittels diastereomerer Palladiumkomplexe	116

5.9	<i>Synthese der racemischen Rheniumkomplexe</i>	118
5.9.1	Darstellung der Carbonylkomplexe <i>rac</i> -[CpRe(CO)(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(R)}]BF ₄ (2a-d).....	118
5.9.2	Darstellung der Methylkomplexe [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(R)}(CH ₃)] (3a-c)	121
5.9.3	Darstellung der Chelatkomplexe [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(R)}]BF ₄ (4a-c)	125
5.9.4	Versuche zur Ringöffnung von [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]]BF ₄ (4a).....	128
5.9.5	Darstellung der Benzylthiolatkomplexe <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(SCH ₂ Ph)] (<i>u</i> - und <i>l</i> - 5a).....	129
5.9.6	Darstellung der Hydrogensulfidkomplexe [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(SH)] (5b)	131
5.9.7	Versuche zur Ringöffnung von <i>rac</i> -[CpRe(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ O-NMe ₂)}]BF ₄ (4d)	134
5.9.8	Versuch zur Darstellung von <i>rac</i> -[CpRe(NO){ <i>rac</i> -P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(O=CHPh)]BF ₄	134
5.9.9	Darstellung der Thioaldehydkomplexe <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(S=CHR)]BF ₄ (<i>u</i> - und <i>l</i> - 6a-d)	135
5.9.10	Darstellung der Thiolatkomplexe <i>u</i> - und <i>l</i> -[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}{SCH(R)Ph}] (<i>u</i> - und <i>l</i> - 7a-e) durch nucleophile Additionsreaktionen an Thiobenzaldehydkomplexen (<i>u</i> - und <i>l</i> - 6a)	143
5.9.11	Versuche zur Abspaltung gebundener Thiolatliganden.....	155
5.10	<i>Synthese der enantiomerenreinen Rheniumkomplexe</i>	157
5.10.1	Darstellung der Rheniumkomplexe mit (<i>R</i>)-P(Me)(Ph)-(C ₆ H ₄ O-NMe ₂) ((<i>R</i>)- 1a)	157
5.10.2	Darstellung der Rheniumkomplexe mit (<i>R</i>)-P(Me)(Ph)-(8-chinaldiny) ((<i>R</i>)- 1b).....	160
6	Zusammenfassung	166
7	Summary	186
8	Literaturverzeichnis	206
9	Anhang	211
9.1	<i>Struktur von cis-[(S)-Dimethyl(1-ethyl-α-naphthyl)-aminato-C₂N][(S)-methylphenyl(8-chinaldiny)-phosphan]palladium(II)hexafluorophosphat..</i>	<i>211</i>

9.2	Struktur von $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{rac}\text{-}P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (2a)	213
9.3	Struktur von $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{rac}\text{-}P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-pyridiny})\}]\text{BF}_4$ (2c)	... 215
9.4	Struktur von $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac}\text{-}P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ (3a) 217
9.5	Struktur von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})(P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (l-4a) 219
9.6	Struktur von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ (l-5a) 221
9.7	Struktur von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{SH})]$ (l-5b) 223
9.8	Struktur von $u\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\text{-}$ $(\text{S}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{p}\text{-OMe})]\text{BF}_4$ (u-6c) 225
9.9	Struktur von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{SCH}(\text{S}^t\text{Bu})\text{Ph})]$ (l-7d) 227
9.10	Struktur von $(S_P, R_{Re})\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{P(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{o}\text{-NMe}_2)\}(\text{CH}_3)]$ $((S_P, R_{Re})\text{-3d})$ 229

Verzeichnis der Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>s</i> -Bu	<i>sekundär</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
CHIRAPHOS	2,3-Bis-(diphenylphosphino)butan
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
<i>de</i>	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
DIBAL-H	Diisobutylaluminiumhydrid
<i>dr</i>	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
DuPHOS	1,2-Bis-(phospholanyl)-benzol
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
Et	Ethyl
Eu(tfc) ₃	Tris-[3-(trifluormethylhydroxymethylen)camphorato]europium
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	high pressure liquid chromatography (Hochdruckflüssig-chromatographie)
IR	Infrarot
<i>kat.</i>	katalytische Menge
<i>l</i>	like
L-Dopa	β-(4,5-Dihydroxyphenyl)alanin
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
<i>m</i>	meta
Me	Methyl
Ment	Menthyl
NMR	nuclear magnetic resonance (kernmagnetische Resonanz)
NOESY	nuclear Overhauser effect spectroscopy
<i>o</i>	ortho
OTf	Trifluormethansulfonat
<i>p</i>	para
PAMP	Phenyl- <i>ortho</i> -anisylmethylphosphan

PCp	Pinen-kondensiertes Cyclopentadienyl
PE	Petrolether 50/70
Ph	Phenyl
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>rac</i>	racemisch
ROESY	rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy
RT	Raumtemperatur
TFAE	1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
<i>u</i>	unlike

NMR-Daten

b	breit
d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
m	Multiplett
s	Singulett
t	Triplett
tt	Triplett von Triplett

IR-Daten

b	broad (breite Bande)
m	middle (mittelstarke Bande)
s	strong (starke Bande)
w	weak (schwache Bande)

Verzeichnis der Verbindungen

1a	P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ <i>o</i> -NMe ₂)
1b	P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)
1c	P(Me)(Ph)(8-chinolinyI)
1d	P(Me)(Ph)(2-pyridinyI)
1e	P(Me)(Ph)(CH ₂ NMe ₂)
2a	[CpRe(CO)(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF ₄
2b	[CpRe(CO)(NO){P(Me)(Ph)(8-chinolinyI)}]BF ₄
2c	[CpRe(CO)(NO){P(Me)(Ph)(2-pyridinyI)}]BF ₄
2d	[CpRe(CO)(NO){P(Me)(Ph)(CH ₂ NMe ₂)}]BF ₄
3a	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](CH ₃)
3b	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinolinyI)}](CH ₃)
3c	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(2-pyridinyI)}](CH ₃)
3d	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ <i>o</i> -NMe ₂)}](CH ₃)
4a	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF ₄
4b	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinolinyI)}]BF ₄
4c	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(2-pyridinyI)}]BF ₄
4d	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C ₆ H ₄ <i>o</i> -NMe ₂)}]BF ₄ /SO ₃ Me
5a	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH ₂ Ph)]
5b	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SH)]
6a	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](S=CHPh)]BF ₄
6b	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](S=CHMe)]BF ₄
6c	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](S=CHC ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe)]BF ₄
6d	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](S=CHC ₆ F ₅)]BF ₄
7a	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH(acac)Ph)]
7b	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH(SCH ₂ Ph)Ph)]
7c	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH(SET)Ph)]
7d	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH(S ^t Bu)Ph)]
7e	[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}](SCH(CN)Ph)]
8	(Me)(Ph)S(CH{SCH ₂ Ph})

Zur Unterscheidung der Isomeren werden den Nummern und Formeln die jeweiligen Deskriptoren (*μ*-, *l*-, (*R*)-, (*S*-) vorangestellt. Enantiomerenreine Verbindungen, deren Konfiguration nicht bekannt ist, werden mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

1 EINLEITUNG

Die Organometallchemie der Übergangsmetalle stellt das Bindeglied zwischen anorganischer und organischer Chemie dar. Seit ihren Anfängen Mitte des achtzehnten Jahrhunderts hat sich die Organometallchemie zu einem bedeutenden Teilgebiet der Chemie entwickelt. Sie umfasst ein weites Feld von unterschiedlichen Molekülstrukturen und Reaktionsmechanismen, deren Erforschung auch heute noch eine Herausforderung darstellt.

Ein wichtiger Teilaspekt der Organometallchemie ist ihre Anwendung bezüglich der Synthese organischer Verbindungen und der Katalyse organischer Reaktionen. So spielen Übergangsmetallkomplexe in der industriellen Synthese als Katalysatoren eine große Rolle. Genannt seien hier nur das Ziegler-Natta-Verfahren zur Olefinpolymerisation,^[1] das Wacker-Verfahren zur Olefinoxidation^[2] und die Hydrierung von Alkenen mit Hilfe des Wilkinson-Katalysators und seiner Weiterentwicklungen.^[3]

Für die Synthese optisch aktiver organischer Verbindungen, wie Naturstoffe oder pharmakologisch wirksame Substanzen, ist häufig nicht eine hohe Ausbeute an racemischem Gemisch von Bedeutung, sondern die gezielte Darstellung eines Enantiomers. Um eine aufwendige und kostenintensive Racematspaltung zu vermeiden, ist der Einsatz chiraler Katalysatoren oder Reagenzien nötig, die mittels asymmetrischer Induktion eine stereoselektive Synthese ermöglichen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang die stereoselektive Totalsynthese der chiralen Aminosäure L-Dopa,^[3] welche therapeutische Wirksamkeit gegen Morbus Parkinson besitzt, und die Totalsynthese des blutdrucksenkenden chiralen Wirkstoffs Captopril,^[4] bei dessen Synthese dem Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{C}(\text{O})\text{Me})]$ die entscheidende Bedeutung zukommt. Der Komplex weist ein konfigurationsstabiles, stereogenes Zentrum am Zentralmetall auf. Die Isolierung enantiomerenreiner Organometallkomplexe mit asymmetrisch substituiertem Metall ist noch immer eine diffizile Angelegenheit.

Phosphane haben sich als Liganden in Organometallkomplexen bewährt. Chirale Phosphanliganden finden vor allem in Katalysatoren zur stereoselektiven Synthese breite Anwendung. In enantiomerenreiner Form eingesetzt lassen sich mit ihnen

diastereomere, *at-metal*-chirale Komplexe darstellen, die sich nur in der Konfiguration des Metallzentrums unterscheiden.

Eine gut untersuchte Reihe von konfigurationsstabilen Organometallkomplexen stellen die Verbindungen $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)\text{X}]^+$ mit verschiedenen Phosphanen und Liganden X dar.^[5] Es kann sich bei X um Alkene, Ketone, Aldehyde oder Thioaldehyde^[6] handeln, bei PR_3 um chirale und achirale Phosphane.^[7,8] Der stereochemische Verlauf von Reaktionen am koordinierten Substrat X ist bisher nur mit achiralen Phosphanliganden untersucht worden. Daher beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese diastereo- und enantiomerenreiner Komplexe des Typs $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PRR}'\text{R}'')\text{X}]^+$ und deren Reaktivität.

2 KENNTNISSTAND

2.1 Chirale Phosphanliganden

Zwischen zwei Arten chiraler Phosphane wird unterschieden: Phosphane mit stereogenem Zentrum direkt am Phosphoratom (a) und solche mit einem oder mehreren stereogenen Zentren in der Kohlenstoff-Seitenkette (b) (Abbildung 2-1).

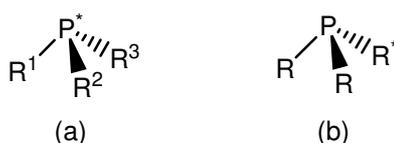
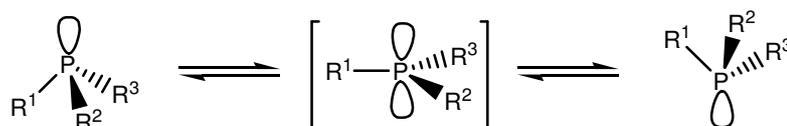


Abbildung 2-1: Typen chiraler Phosphane

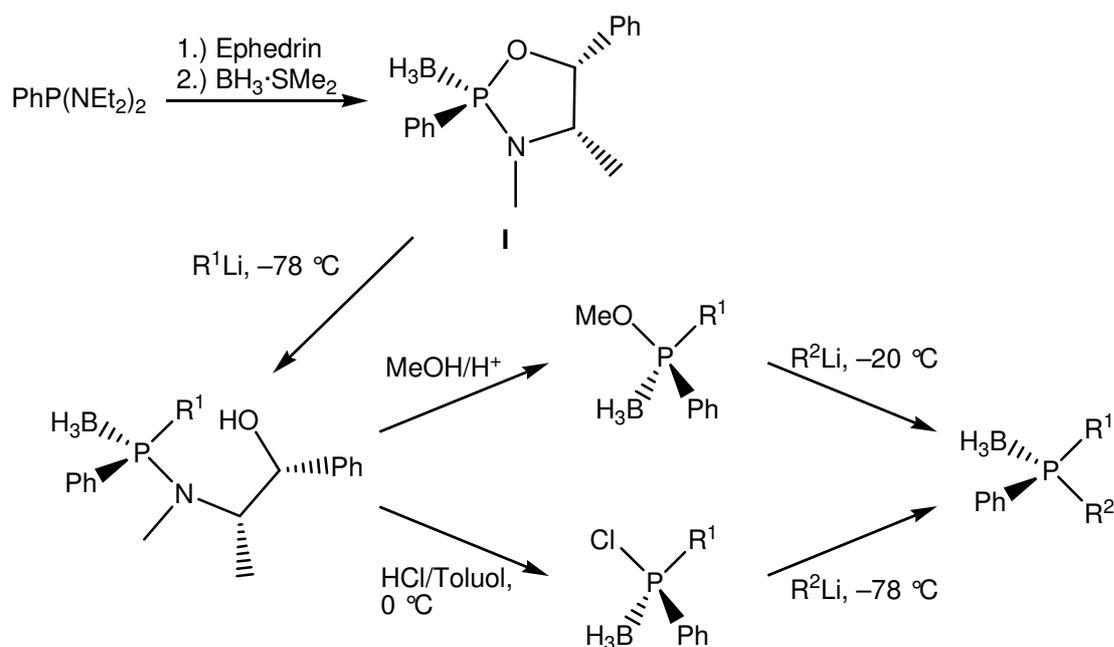
Mitte der sechziger Jahre entwickelten Horner und Mislow Methoden zur Herstellung chiraler, enantiomerenangereicherter Phosphane des ersteren Typs.^[3] Im Gegensatz zu ihren Stickstoff-Analoga sind Phosphane bei Raumtemperatur stabil gegenüber Inversion und auch bei Temperaturen bis 150 °C weisen sie recht lange Halbwertszeiten auf (Schema 2-1). Die Inversionsbarriere der einfachsten Vertreter liegen für NH₃ bei 25 kJ/mol, für PH₃ dagegen bei 155 kJ/mol.^[9] Jedoch ist die Barriere für die Inversion dreiwertiger Phosphane über den planaren Übergangszustand stark von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten abhängig. So wurde beispielsweise für das P-chirale Methylphenylpropylphosphan („Horner-Phosphan“) eine Energiebarriere für den Racemisierungsprozess von 125 kJ/mol ermittelt. Dies entspricht einer Halbwertszeit von 3 bis 5 Stunden bei 130 °C.^[10] Sind Heteroatome wie O, N, S oder Halogene an den Phosphor gebunden, sinkt die Barriere für die Racemisierung erheblich. In diesen Fällen können neben der beschriebenen intramolekularen Inversion auch intermolekulare Mechanismen auftreten.



Schema 2-1: Inversion eines chiralen Phosphans

Phosphane mit chiraler Kohlenstoff-Seitenkette sind weitaus stabiler, da hier zur Epimerisierung Bindungen gebrochen werden müssen. Ein solcher Prozess erfordert, wenn es sich um C–C- oder C–H-Bindungen handelt, ca. 400 kJ/mol.

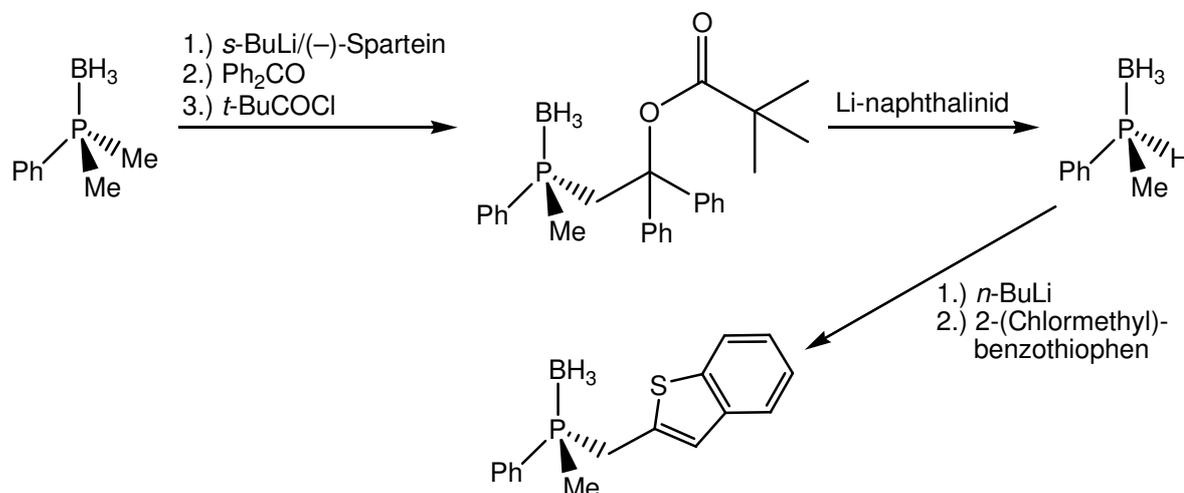
Phosphane des Typs (a) können mittels stereoselektiver Synthese oder durch Racematspaltung in enantiomerenreiner Form erhalten werden. Dabei sind Phosphanoxide, Phosphoniumsalze, Phosphonite und Phosphino-Borane häufige Zwischenprodukte, die sich unter bestimmten Bedingungen ohne Verlust der Stereoinformation in das optisch aktive Phosphan umwandeln lassen.^[11] Jugé hat eine effiziente stereoselektive Syntheseroute für P-chirale Phosphane entwickelt. Die Schlüsselschritte der in Schema 2-2 skizzierten Strategie sind zum einen die Diastereoselektivität bei der Darstellung des Oxazaphospholidinborans **I**, zum anderen die Regio- und Stereoselektivität der Ringöffnung.^[12,13]



Schema 2-2: Stereoselektive Synthesestrategie für chirale Phosphino-Borane

Die Boran-Schutzgruppe kann mit Diethylamin unter relativ milden Bedingungen und ohne Verlust der Stereoinformation entfernt werden.^[14] Vorteile dieser Synthesestrategie sind gute Ausbeuten, das Entfallen aufwendiger Racematspaltungen sowie kostengünstige Ausgangsmaterialien.

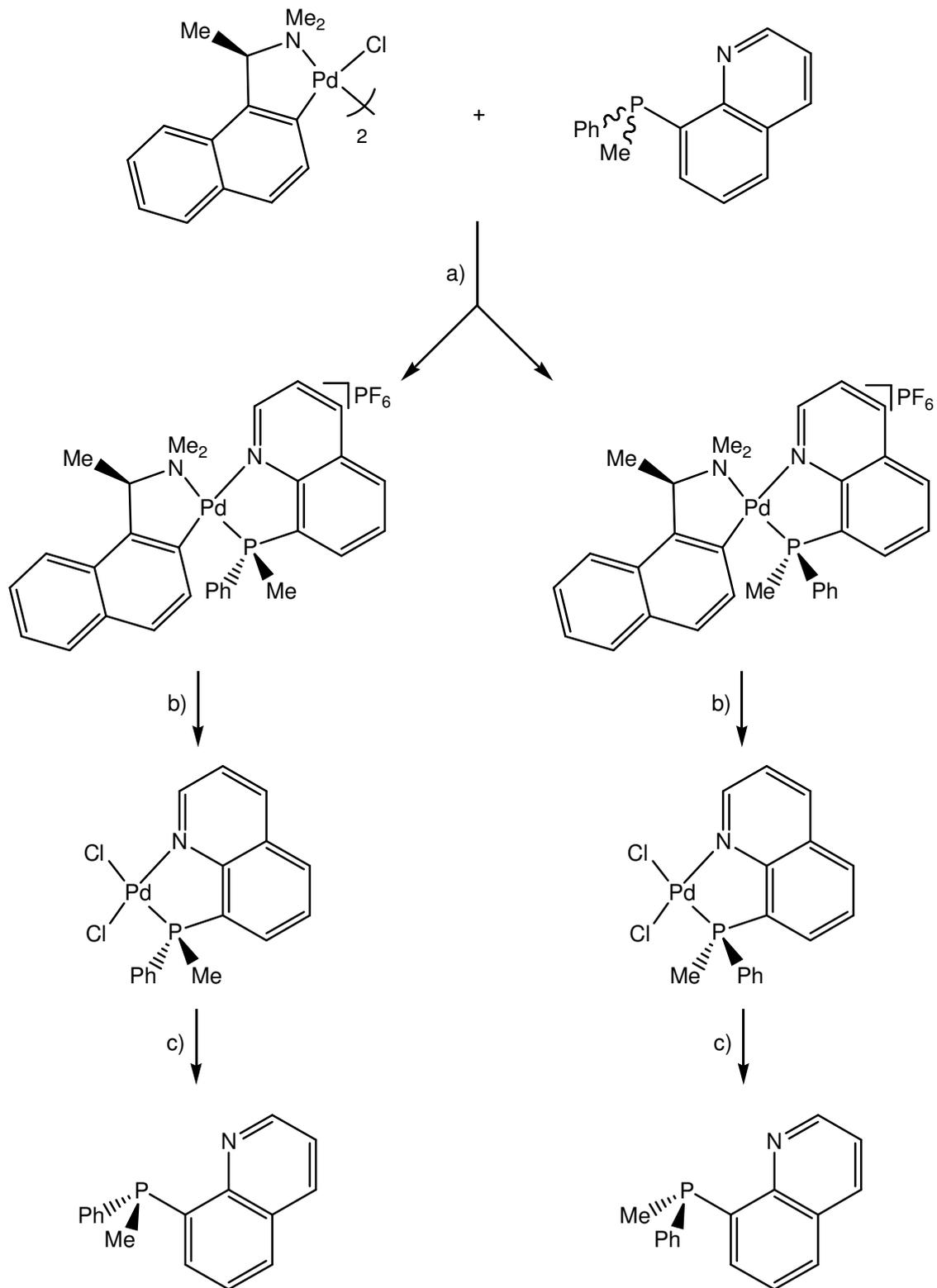
Eine alternative Synthesestrategie, bei der das Phosphor-Fragment als Nucleophil wirken kann, bedient sich (–)-Spartein als chiralem Auxiliar (Schema 2-3).^[15]



Schema 2-3: Asymmetrische Lithierung mit *s*-BuLi/(–)-Sparteine

Dimethylphosphanboran wird mit dem *s*-BuLi/(–)-Sparteine-Komplex stereoselektiv an nur einer Methylgruppe lithiert. Die Organolithiumverbindung wird mit Benzophenon abgefangen, danach erfolgt Acylierung mit Pivaloylchlorid. Der so erhaltene Ester hat eine optische Reinheit von über 75%, die durch Umkristallisieren auf über 99% gesteigert werden kann. Durch reduktive Eliminierung mit Lithiumnaphthalinid kann aus dem Ester enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran erhalten werden, welches sich bei tiefer Temperatur ohne Verlust der Stereoinformation lithieren und weiter umsetzen lässt.

Beispiele für effektive Racematspaltungen mit Hilfe von chiralen Palladiumkomplexen liefert Wild.^[16,17] Der Schlüsselschritt der in Schema 2-4 gezeigten Antipodentrennung ist die fraktionierende Kristallisation diastereomerer Komplexe. Laut Literatur lässt sich zwar der eingesetzte dimere Chlorokomplex nicht zurückgewinnen, aber das chirale Amin. Neben den hohen Kosten der Edukte ist die Beschränkung der Anwendbarkeit auf zweizählige Phosphane ebenfalls ein Nachteil.



Schema 2-4: Racematspaltung mit einem chiralen Palladiumkomplex

[a) 1. MeOH , 2. $\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$, 3. frakt. Kristallisation; b) 1. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 2. LiCl ; c) $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O}$]

Zur Synthese der Phosphane des Typs (b) kann man sich zum Teil aus dem chiral pool bedienen. Phosphane mit einer chiralen Seitenkette können durch Reaktion von Organolithium- oder Grignardverbindungen mit Chlorphosphanen oder durch den Umsatz von Metallphosphiden mit dem Halogenid der entsprechenden chiralen organischen Verbindung erhalten werden.

Die Handhabung beider Typen ist aufgrund der hohen Inversionsbarriere ohne den Verlust der chiralen Information möglich. Abbildung 2-2 zeigt einige wichtige chirale Phosphane.

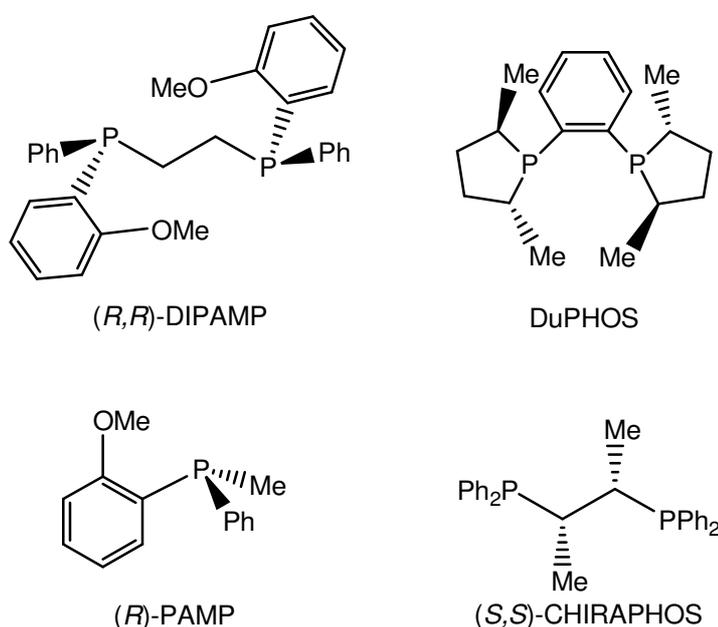
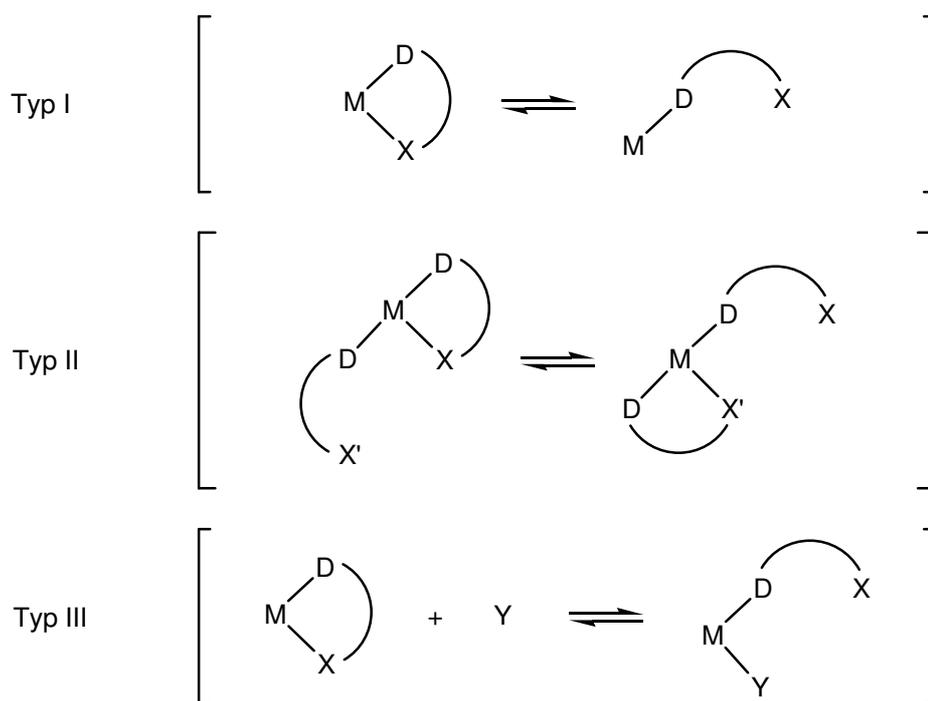


Abbildung 2-2: Beispiele chiraler Phosphane

Optisch aktive Phosphane sorgen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen für die chirale Induktion bei katalytisch oder stöchiometrisch gesteuerten Reaktionen.^[11] Knowles verwendete Komplexe mit chiralen Phosphanen erstmals in den sechziger Jahren zur stereoselektiven Hydrierung von Olefinen. Besonders im Rahmen der Entwicklung einer Totalsynthese für L-Dopa stellte man zahlreiche chirale Phosphane dar, darunter auch Phenyl-*ortho*-anisylmethylphosphan (PAMP).^[3] Zunächst wurde angenommen, dass die chirale Information zur Erzielung hoher *ee*-Werte möglichst nahe am Metall liegen muss, also am Phosphor. Diese Annahme konnte allerdings dadurch widerlegt werden, dass auch Phosphane mit einer chiralen Seitenkette zu sehr hohen Selektivitäten führen.^[3]

2.2 Hemilabile Phosphanliganden

Der Begriff „hemilabil“ wurde 1979 von Jeffrey und Rauchfuss zur Bezeichnung spezieller Chelatliganden eingeführt.^[18] Das entscheidende Merkmal hemilabiler Liganden ist, dass sie neben einer oder mehreren substitutionsinerten mindestens auch eine substitutionslabile Donorfunktion enthalten. Diese substitutionslabile Donorfunktion kann freie Koordinationsstellen am Metall zeitweise besetzen und, je nach Art des Systems, unter bestimmten Umständen wieder freigeben. Definitionsgemäß handelt es sich dabei um einen reversiblen Prozess. Drei verschiedene Typen von Hemilabilität werden in Abhängigkeit vom Öffnungsmechanismus unterschieden: Erfolgt spontane Öffnung, so spricht man vom Typ I. Findet intramolekulare Verdrängung des substitutionslabilen Donors statt, handelt es sich um Hemilabilität vom Typ II. Substitution durch ein externes Reagenz wird als Hemilabilität des Typs III bezeichnet (siehe Schema 2-5).^[19]



Schema 2-5: Typen hemilabilen Verhaltens (M = Metall, D = inerter Donor, X, X' = labiler Donor, Y = externer Ligand)

Aufgrund ihrer Eigenschaften sind hemilabile Liganden in der Lage, reaktive Intermediate durch die temporäre Besetzung freier Koordinationsstellen zu

stabilisieren. Gleichzeitig können sie Koordinationstellen am Metall während einer Reaktion zur Verfügung stellen.

Bei der am besten untersuchten Klasse hemilabiler Liganden handelt es sich um bifunktionelle Phosphanliganden.^[20] Neben dem substitutionsinerten Phosphordonor können hemilabile Phosphanliganden substitutionslabile Sauerstoff-, Stickstoff-, Kohlenstoff-, Schwefel- und Arsenfunktionen enthalten.

Als Sauerstoffdonoren können Alkohol-, Ether-, Ester-, Keton-, Amid-, Phosphanoxid- und Phosphonatgruppen wirken (siehe Abbildung 2-3). Bei dem ersten als hemilabil bezeichneten Liganden handelte es sich mit *ortho*-Anisyldiphenylphosphan um einen Phosphan-Ether-Liganden (Abbildung 2-3 (a)).

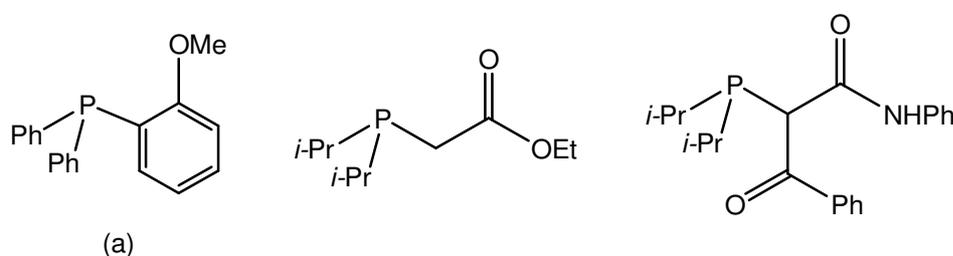
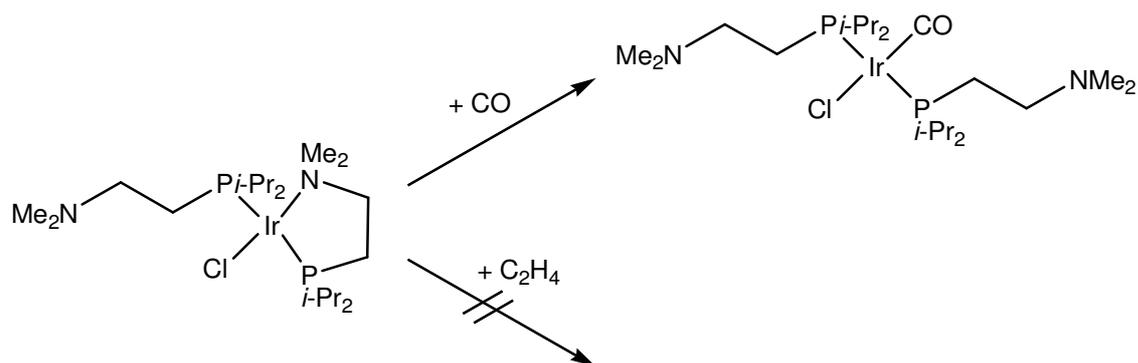


Abbildung 2-3: Phosphanliganden mit einer oder mehreren Sauerstofffunktionen

Weiterhin gut erforscht sind Phosphanliganden mit Stickstofffunktionen. Viele Komplexe, welche derartige Liganden enthalten, dienen als Katalysatoren in verschiedenen Syntheseprozessen.^[20,21] Im Vergleich zu den Sauerstoffdonoren bilden Stickstoffdonoren, zu denen Amine, Pyridine, Amide, Imine und Nitrile zählen, zu späten Übergangsmetallen häufig stärkere Bindungen aus.^[20] Als Konsequenz kann daher beispielsweise eine größere Selektivität bezüglich der Ringöffnung durch ein externes Reagenz beobachtet werden. So reagiert der in Schema 2-6 dargestellte Iridiumkomplex nur mit CO, nicht aber mit Ethen unter Öffnung des Chelatrings.^[22]



Schema 2-6: Selektive Ringöffnung bei hemilabilen Chelatliganden

Bei Betrachtungen der Labilität der Stickstofffunktion eines hemilabilen Liganden müssen neben elektronischen auch andere, bisher nur ungenügend untersuchte Faktoren wie zum Beispiel sterische Effekte berücksichtigt werden. Eine Prognose der Eigenschaften von Phosphor-Stickstoff-Liganden ist bei dem derzeitigen Kenntnisstand daher noch nicht möglich.^[20]

2.3 Freie Thioaldehyde

Dem allgemeinen Trend in den Hauptgruppen folgend, ist die C=S-Doppelbindung weniger stabil als die C=O-Doppelbindung. Dieser Sachverhalt manifestiert sich unter anderem im Vergleich der Bindungsdissoziationsenergien beider Doppelbindungen: $BE(C=S) \approx 480 \text{ kJ/mol}$; $BE(C=O) \approx 680 \text{ kJ/mol}$.^[23] Freie Thioaldehyde sind daher äußerst reaktiv und instabil. Sie neigen zur Oligo- und Polymerisierung unter Ausbildung von C–S-Einfachbindungen.

Eine anschauliche Erklärung für die unterschiedlichen Reaktionsweisen der Aldehyde und Thioaldehyde gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen liefert der Vergleich der Grenzorbitalenergien. Es zeigt sich, dass der HOMO-LUMO-Abstand bei den Thioaldehyden kleiner ist als bei den Aldehyden. Das HOMO ($n_{S/O}$) der Thioaldehyde ist energiereicher als das der Aldehyde, gleichzeitig ist das LUMO ($\pi^*_{CS/CO}$) energieärmer (vgl. Abbildung 2-4). Folglich ist sowohl die Nucleophilie als auch die Elektrophilie der Thioaldehyde gesteigert (ambiphiles Verhalten).^[24]

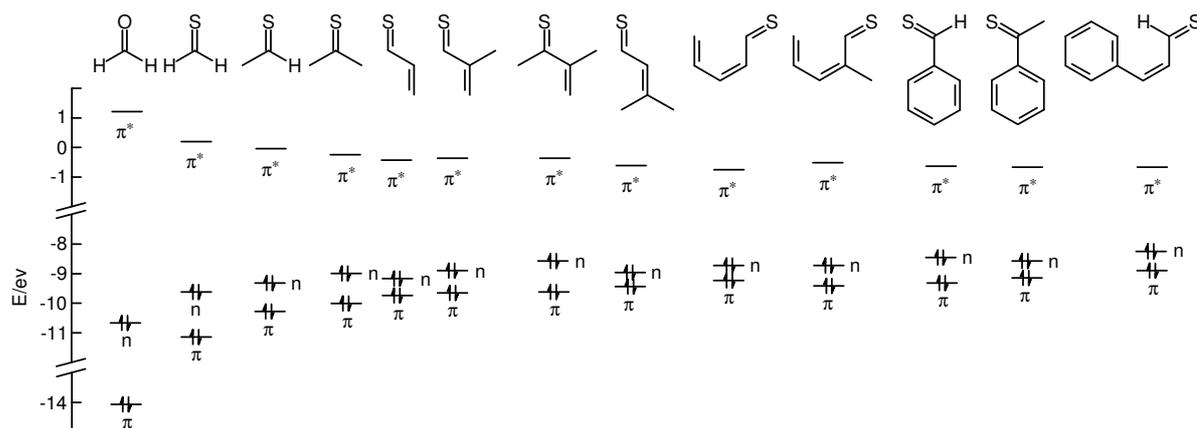


Abbildung 2-4: Grenzorbitale verschiedener Thioaldehyde und -carbonyle i. Vgl. zu Formaldehyd

Zur Stabilisierung von Thioaldehyden gibt es drei Möglichkeiten:^[24]

- 1.) Elektronische Stabilisierung (Resonanzstabilisierung) durch Wechselwirkung mit benachbarten Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel über π -Systeme. (Abbildung 2-5)
- 2.) Kinetische Stabilisierung durch sterische Abschirmung der Thioaldehyd-Funktion mit Hilfe voluminöser Substituenten. (Abbildung 2-5)
- 3.) Stabilisierung durch Koordination an Übergangsmetalle. (Auf diesen Punkt wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen.)

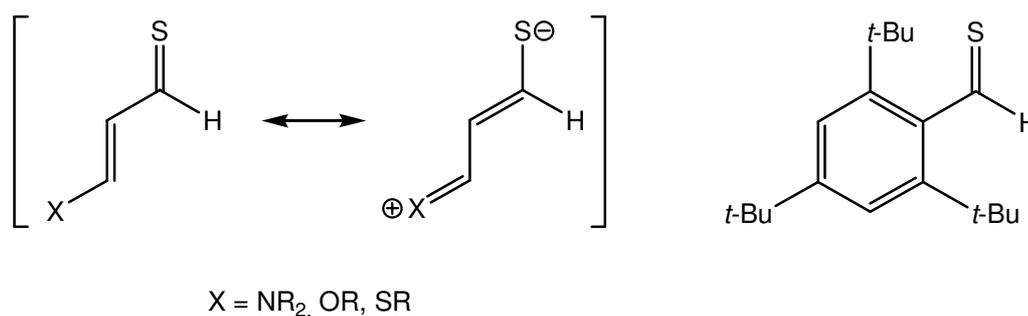
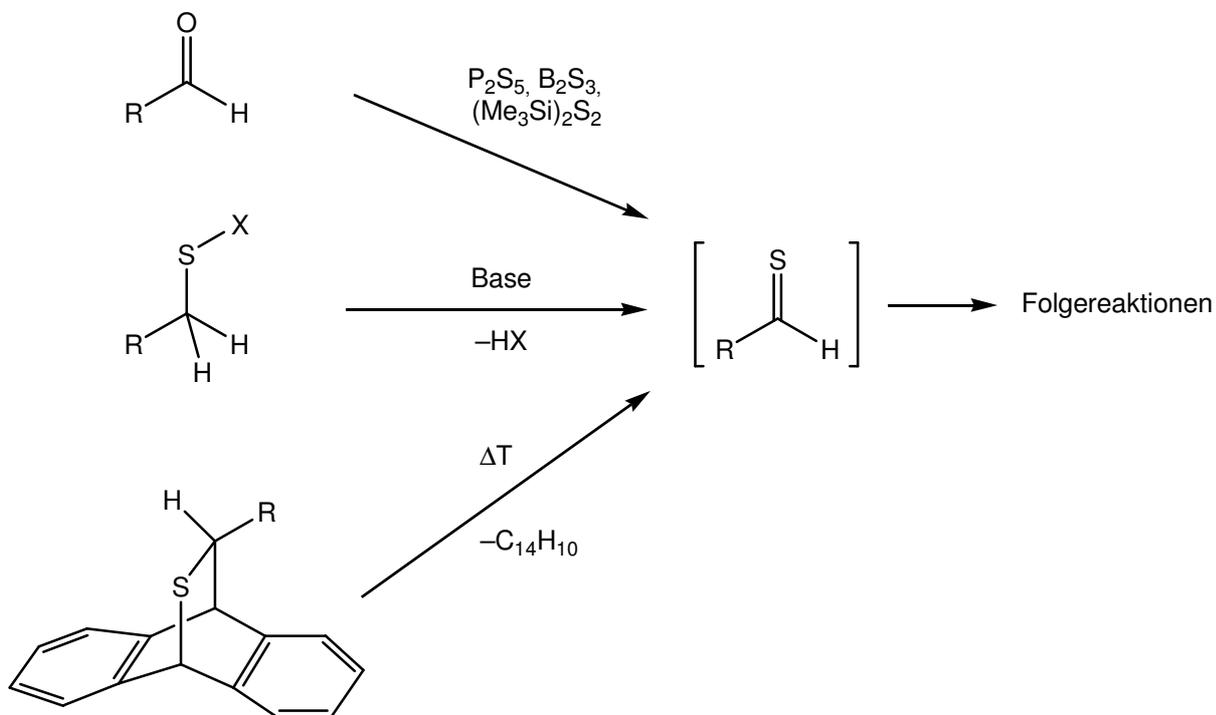


Abbildung 2-5: Elektronische und kinetische Stabilisierung von Thioaldehyden

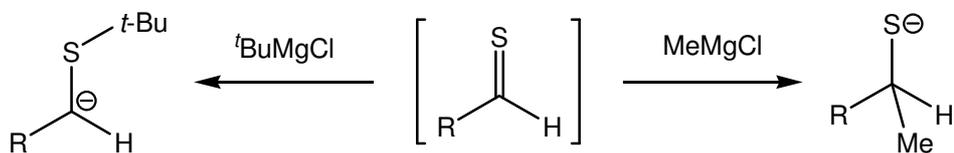
Thioaldehyde lassen sich durch Austausch des Sauerstoffs von Aldehyden gegen Schwefel mit P_2S_5 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, B_2S_3 oder H_2S darstellen. Auch können sie durch baseninduzierte Eliminierung von HX oder Cycloreversion aus geeigneten Vorläufermolekülen erhalten werden.^[23] Aufgrund ihrer Instabilität werden reaktive Thioaldehyde mit Dienen wie Cyclopentadien oder Anthracen in Form ihrer

Cycloadditionsprodukte abfangen und für weitere Umsetzungen daraus *in situ* freigesetzt oder in einer Matrix isoliert.^[24]



Schema 2-7: Darstellungsmöglichkeiten von Thioaldehyden

Wie oben erwähnt gehen Thioaldehyde bereitwillig Cycloadditionen mit Dienen ein. In nucleophilen Additionsreaktionen können Thioaldehyde im Gegensatz zu Aldehyden sowohl am Thiocarbonyl-Kohlenstoff als auch am Schwefel angegriffen werden.^[23]



Schema 2-8: Thio- und carbophiler Angriff

2.4 Thioaldehydkomplexe

Die Koordination an Übergangsmetalle stellt, wie oben schon erwähnt, eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung von Thioaldehyden dar. In einkernigen Komplexen kann der Thioaldehydligand η^1 oder η^2 an das Metall gebunden sein.



Abbildung 2-6: η^1 - und η^2 -Koordination

Im η^1 -Bindungsmodus ist die σ -Donierung von dem freien Elektronenpaar am Schwefel in ein unbesetztes d-Orbital am Metallatom entscheidend. Eine mögliche Rückbindung von einem besetzten d-Orbital am Metall in das π^* -Orbital der S=C-Doppelbindung findet kaum statt.^[24]



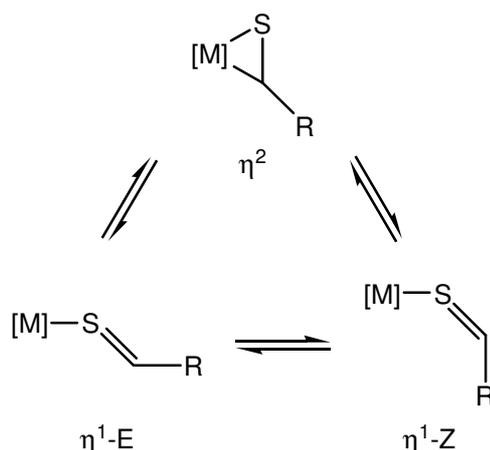
Abbildung 2-7: Orbitalbeteiligung bei der η^1 -Koordination

Im Fall der side-on-Koordination kommt es zu einer Hinbindung von dem besetzten π -Orbital der S=C-Doppelbindung in ein leeres d-Orbital des Metalls und einer π -Rückbindung von einem besetzten Metall-d-Orbital in das π^* -Orbital des Liganden. Die Rückbindung ist hier die entscheidende Wechselwirkung.^[24]



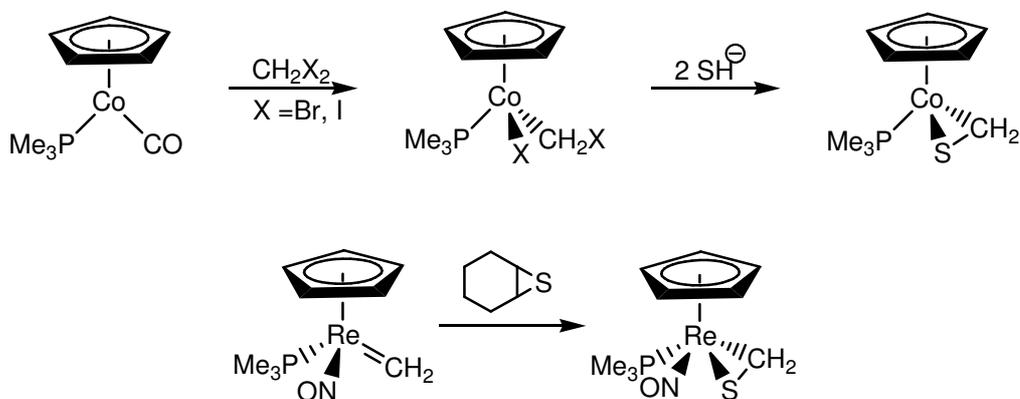
Abbildung 2-8: Orbitalbeteiligung bei der η^2 -Koordination

Welcher Koordinationstyp vorliegt, ist abhängig vom Übergangsmetall, den übrigen Komplexliganden und dem Rest am Thioaldehyd. Während im Kristall nur eine Koordinationsweise vorliegt, können in Lösung Isomerisierungsprozesse stattfinden. Es liegt dann ein Gleichgewicht zwischen drei Isomeren (Schema 2-9) vor, dessen Lage auch von der Solvenspolarität und der Temperatur abhängt.^[25]



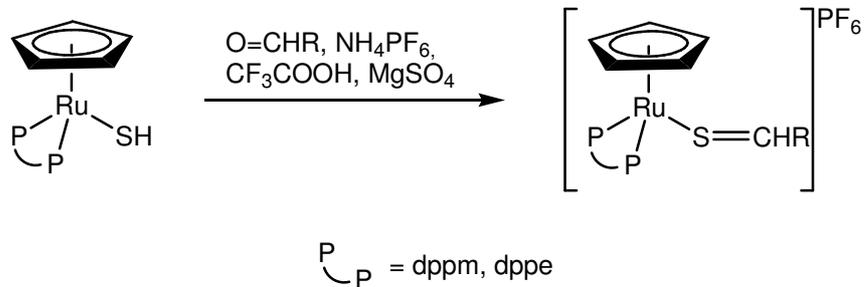
Schema 2-9: Isomerisierung von Thioaldehydkomplexen

Aufgrund ihrer Neigung zur Polymerisation werden reaktive Thioaldehydliganden meist aus komplexierten Vorläufermolekülen synthetisiert. Die Substitution eines Liganden durch ein freies Thioaldehydmolekül ist nur bei stabilen Thioaldehyden möglich. Für die Transformation koordinierter Liganden zu Thioaldehydliganden gibt es mehrere gängige Möglichkeiten. Bestimmte Alkylkomplexe (carbenoide Komplexe), Carben-, Vinyliden- und Carbinkomplexe lassen sich durch die Reaktion mit Schwefeldonoren in Thioaldehydkomplexe umwandeln.^[24,26]



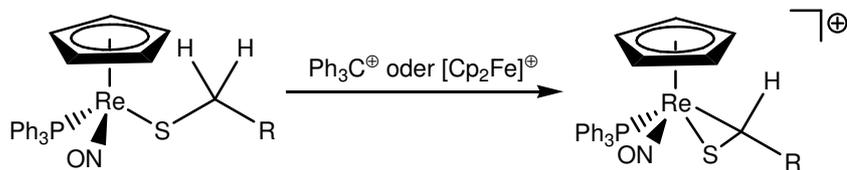
Schema 2-10: Darstellung aus einem carbenoide (oben) und einem Carbenkomplex (unten)

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ist die Reaktion von Hydrogensulfidkomplexen mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden^[27,28] oder Iminen^[29] unter Säurekatalyse.



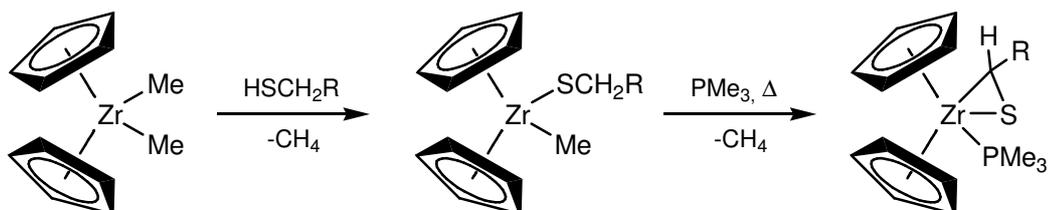
Gleichung 2-1: Darstellung durch Kondensationsreaktion mit Aldehyden

Überdies ist es möglich koordinierte Thiolate durch Oxidation (einer formalen β -Hydridabstraktion) in Thioaldehyde umzuwandeln. So können neutrale Rhenium- und Rutheniumthiolatkomplexe durch Oxidation mit Tritylium- oder Ferroceniumsalsen in kationische Thioaldehydkomplexe überführt werden. Dabei finden zunächst zwei Ein-Elektronentransfer-Schritte und anschließend eine Protonen-Übertragung statt, wie cyclovoltametrise Messungen belegen.^[6,25]



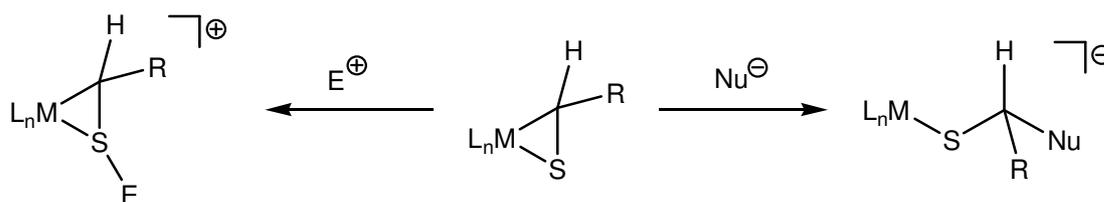
Gleichung 2-2: Oxidation eines primären Rheniumthiolatkomplexes

Schema 2-11 zeigt die intramolekulare Deprotonierung eines Thiolatliganden.^[30]



Schema 2-11: Oxidation mit intramolekularer Protonenübertragung

Die Reaktivität der gebundenen Thioaldehyde hängt stark von der Art der Koordination ab. So sind η^1 -gebundene Thioaldehyde meist reaktiver als η^2 -gebundene, insbesondere bei Cycloadditions-Reaktionen. Elektrophile addieren an den Schwefel, Nucleophile, anders als bei freien Thioaldehyden, ausschließlich an den Kohlenstoff, unter Ausbildung von Thiolatkomplexen.^[24] Entsteht hierbei ein asymmetrisches Zentrum, so ist eine stereoselektive Umsetzung besonders interessant.



Schema 2-12: Addition eines Elektro- und eines Nucleophils an einen Thioaldehydliganden

2.5 Thiolatkomplexe

Thiolate können aufgrund der freien Elektronenpaare am Schwefel terminal μ^1 , μ^2 -verbrückend oder μ^3 -verbrückend an Metallzentren binden. Terminale Thiolatliganden besitzen ein hohes π -Donorvermögen, wodurch sich hohe Oxidationsstufen am Metall stabilisieren lassen und die Abspaltung anderer Liganden erleichtert wird.^[31] Vergleicht man den Thiolat- mit dem Carbonylliganden, so ist erkennbar, dass der Thiolatligand neben dem σ -Donor-Orbital ein besetztes, nichtbindendes 3p-Orbital besitzt und damit als π -Donor fungieren kann. Daher können Thiolate in Komplexen mit Übergangsmetallen in einer hohen Oxidationsstufe als Vier-Elektronen-Donor wirken.^[32]

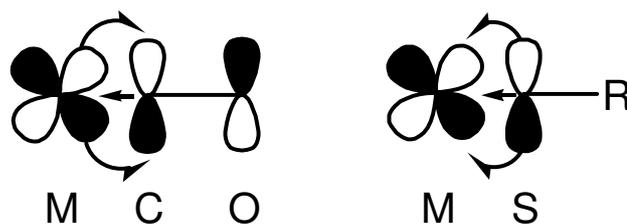
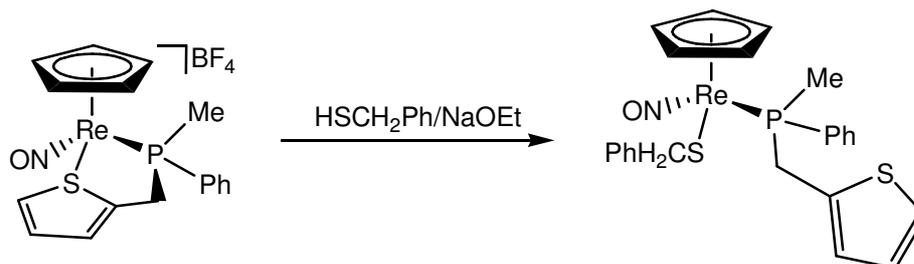


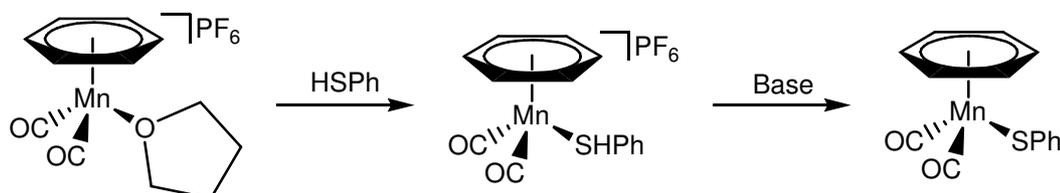
Abbildung 2-9: Donor-/Akzeptorverhalten des Carbonyl- und des Thiolatliganden

Es existieren vielfältige Darstellungsmöglichkeiten für Übergangsmetall-Thiolatkomplexe. Meist erfolgt die Substitution eines Halogen- durch einen Thiolatliganden. Als Thiolatquelle können Organozinn-, Lithium- und Natrium-Thiolate sowie Thiole zusammen mit Hilfsbasen dienen. Gleichung 2-3 zeigt die Verdrängung des hemilabilen Henkels eines Phosphanliganden durch ein *in situ* erzeugtes Thiolation.^[33]



Gleichung 2-3: Thiol mit Hilfsbase als Thiolatquelle

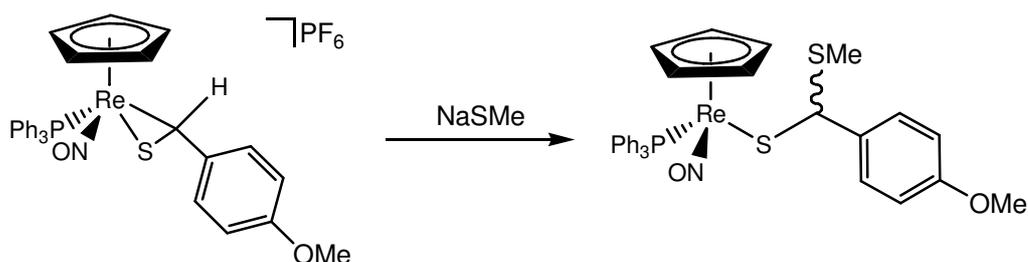
Des weiteren können Disulfide oder Thiole oxidativ addiert werden.^[34] Als Alternative bietet sich die Deprotonierung koordinierter Thiolliganden an, deren Acidität aufgrund ihrer Komplexierung stark gesteigert ist.^[35,36]



Schema 2-13: Deprotonierung eines Thiolliganden

J. A. Gladysz gelang eine diastereoselektive [2,3]-sigmatrope Umlagerung von Thioether-Komplexen mit Hilfe von Kalium-*tert*-butanolat, die zu Thiolatkomplexen mit einem Stereozentrum am α -Kohlenstoffatom führt.^[37] Bei Verwendung stärkerer Basen kommt es zu einer [1,2]-sigmatropen Umlagerung.^[38]

Schließlich können Thiolatkomplexe auch durch die Addition von Nucleophilen an den Thioaldehyd-Kohlenstoff von Thioaldehydkomplexen erzeugt werden.^[39,40]



Gleichung 2-4: Nucleophile Addition an einen Thioaldehydliganden

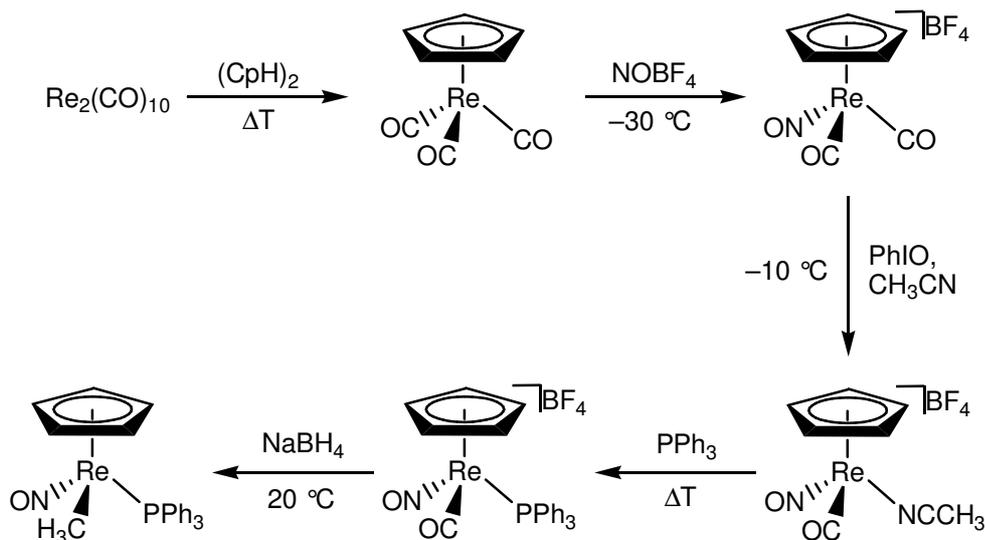
Die Reaktivität koordinierter Thiolate ist vielseitig. Sie lassen sich leicht zu Thioetherliganden alkylieren und zu Thiolliganden protonieren.^[32,41,42,43] Weiterhin lassen sie sich mit Dimethyldioxiran zu Sulfinatkomplexen oxidieren.^[44] Mit Trityliumsalzen und Ferrocenyl-Kationen können aus Thiolatkomplexen wie in Kapitel 2.4 beschriebenen Thioaldehydkomplexe erhalten werden.

Die Untersuchung von Thiolatkomplex-Clustern dient dem besseren Verständnis sulfidischer Festkörperstrukturen.^[45]

Da es sich bei vielen Metallenzymen wie Ferredoxin um große Übergangsmetall-Thiolat-Komplexe handelt, ist die Synthese kleiner Ausschnitte, die den aktiven Zentren entsprechen, hilfreich für die Untersuchung der Wirkungsweisen dieser Enzyme.^[46]

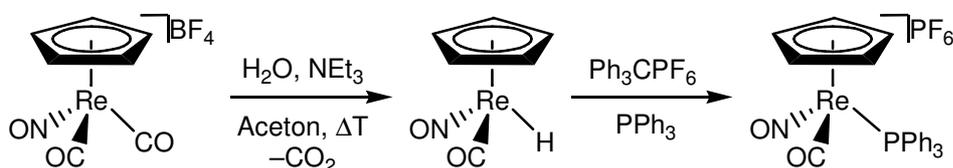
2.6 Das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$

Seit den frühen achtziger Jahren ist das kationische Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$ eingehend untersucht worden. Es stellt die Vorstufe zu einer reichhaltigen Organometallchemie dar.^[5] Zugänglich ist es aus dem Methylkomplex $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{CH}_3)]$ durch säureinduzierte Abspaltung von Methan. Ein effizienter, vierstufiger Syntheseweg zum Methylkomplex mit verschiedenen Phosphanliganden PR_3 geht aus von $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ und verläuft über die Zwischenprodukte $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$, $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$, dem nicht notwendigerweise zu isolierenden Acetonitril-Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$, sowie $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$ (Schema 2-14).^[5,47]



Schema 2-14: Syntheseweg zum Methylkomplex [CpRe(NO)(PPh₃)(CH₃)]

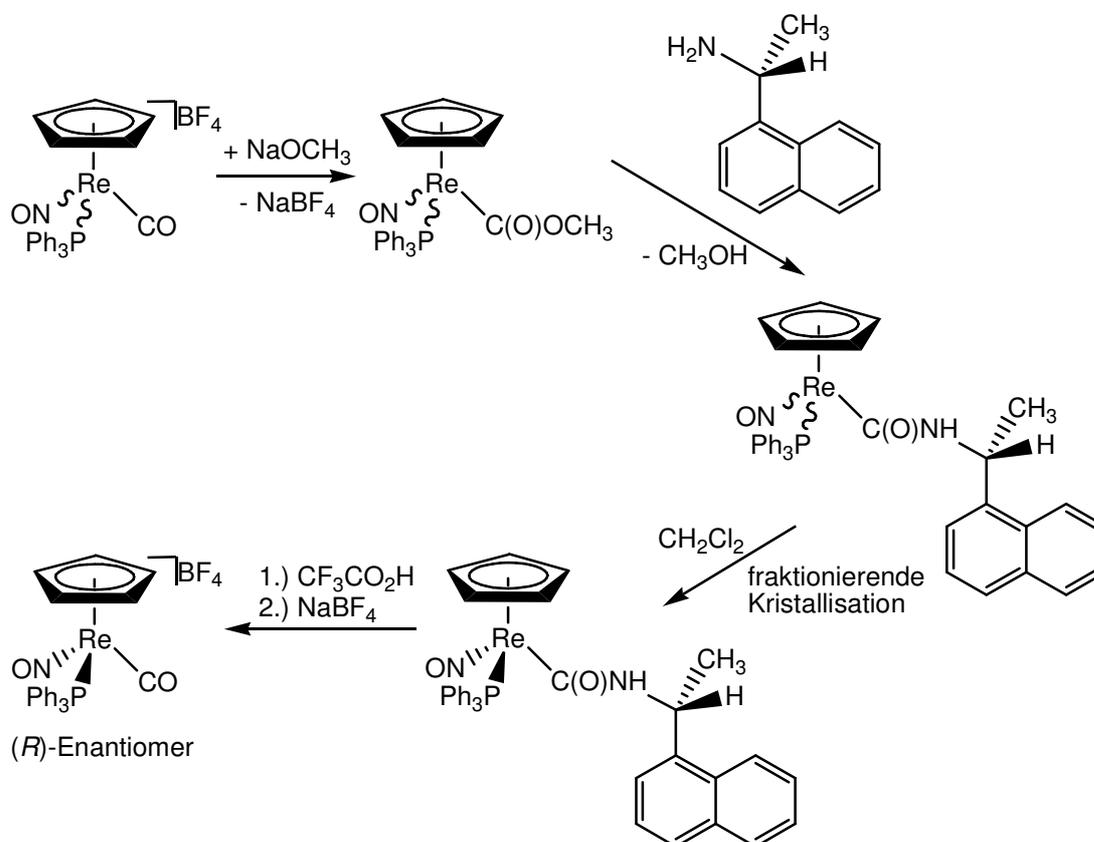
Eine alternative Synthesestrategie verläuft über einen Nitrosyl-Hydridkomplex, welcher in einer Hieber-Basen-ähnlichen Reaktion gebildet wird. Der Hydridligand lässt sich bei tiefen Temperaturen mit Trityliumsalzen abstrahieren und gegen andere Liganden austauschen (Schema 2-15).^[48]



Schema 2-15: Synthese von [CpRe(CO)(NO)(PPh₃)]⁺ über den Nitrosyl-Hydridkomplex

Bei dem Methylkomplex und seinen Vorläufern [CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ und [CpRe(CO)(NO)(PR₃)]BF₄ handelt es sich um chirale Komplexe, die im Falle von R = Ph mittels einer aufwendigen, fünfstufigen Racematspaltung enantiomerenrein erhalten werden können (Schema 2-16).^[5,47] Durch nucleophilen Angriff am Carbonyl-Kohlenstoffatom mit Methanolat wird der Carbonylligand am Komplex [CpRe(CO)(NO)(PPh₃)]BF₄ modifiziert. Durch Umsetzung des Produktes mit enantiomerenreinen Aminen, wie z.B. (+)-(*R*)-(1-Naphtyl)ethylamin, erhält man diastereomere Komplexe. Diese können durch fraktionierende Kristallisation getrennt

werden. Der enantiomerenreine Komplex $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ kann durch Abspaltung des chiralen Hilfsreagenz mit Trifluoressigsäure freigesetzt werden.



Schema 2-16: Racematspaltung von $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PR}_3)]\text{BF}_4$

Wie oben erwähnt, erhält man das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$ durch Freisetzung von Methan aus dem Methylkomplex unter sauren Bedingungen. Massenspektren zeigen, dass dieses chirale, pyramidale d^6 -16-Elektronen-Fragment als diskrete Spezies existieren kann; in Lösung wird es jedoch kaum erzeugt. Sämtliche Ligandenaustauschreaktionen finden unter Retention der Konfiguration am Metall statt. Das Fragment ist ein starker π -Donor mit dem HOMO-d-Orbital, dessen Energie von den Akzeptoreigenschaften des jeweiligen Phosphanliganden abhängt. Die bestmögliche Überlappung mit diesem Orbital und die Größenunterschiede zwischen den Zuschauerliganden ($\text{PPh}_3 > \text{Cp} > \text{NO}$) bestimmen die Konformation gebundener, ungesättigter Liganden. Die Stereoselektivität von Reaktionen an diesen wird jedoch von einem Gleichgewicht zwischen η^1 - und η^2 -Form beeinflusst. Sterische und elektronische Schlüsselmerkmale von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ sind in Abbildung 2-10 gezeigt.^[5]

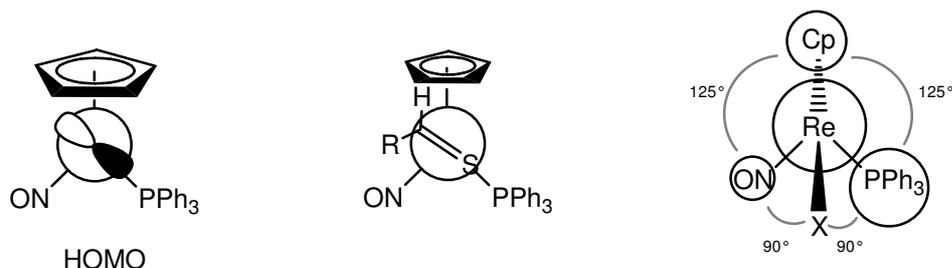
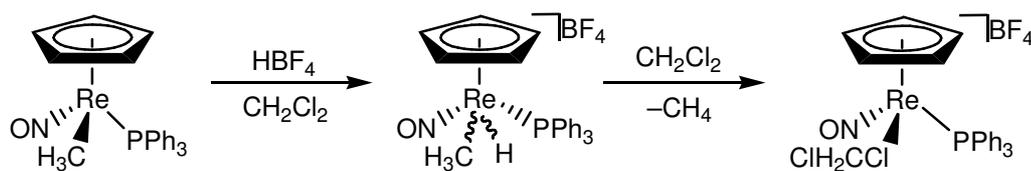


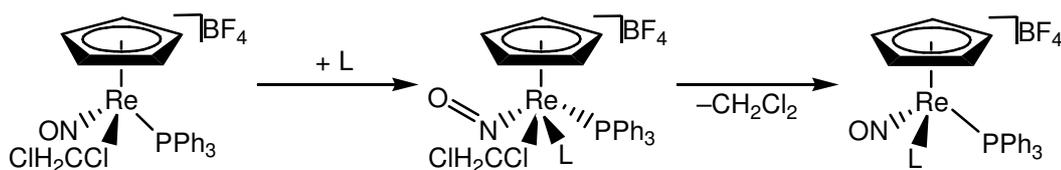
Abbildung 2-10: Sterische und elektronische Eigenschaften von $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ und Lewis-Base-Addukten

Bei der Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren zur Methanabspaltung entstehen die entsprechenden Halogenokomplexe.^[49] Werden Säuren mit nicht nucleophilen Anionen wie BF_4^- oder PF_6^- verwendet, gelangt man zu einem *in situ* nachweisbaren lösungsmittelstabilisierten Komplex, sofern die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt wird. Die Bildung des Komplexes erfolgt unter Retention (Schema 2-17).^[5,50]



Schema 2-17: Bildung des Dichlormethankomplexes

Der Dichlormethanligand ist leicht gegen andere Liganden austauschbar, weshalb dieser Komplex lange als reaktive Zwischenstufe bei der Synthese optisch aktiver Rheniumkomplexe diente.^[50] Die Substitution des Dichlormethanliganden erfolgt in einem zweistufigen Mechanismus unter Retention der Konfiguration (Schema 2-18).^[51] Die 20-Valenzelektronen-Zwischenstufe wird vermutlich durch eine Abwinkelung des Nitrosylliganden stabilisiert.



Schema 2-18: Assoziative Substitution von Dichlormethan unter Retention

Das häufige Auftreten von Nebenreaktionen^[52,53] und Zersetzung bei Temperaturen über -20 °C ^[50,53] sind als Nachteile des Dichlormethankomplexes zu nennen. In neuerer Zeit kommt daher häufig der entsprechende Triflatkomplex als reaktive Zwischenstufe zum Einsatz.^[54]

Im Rahmen der Untersuchungen von Rhenium-Thiolatkomplexen des Typs $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{SR}')]]$ und Rhenium-Thioaldehydkomplexen des Typs $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{S}=\text{CHR}')] \text{BF}_4$ wurden verschiedene achirale Phosphanliganden eingesetzt, um deren elektronischen und sterischen Einfluss auf die Reaktivität der Thiolat- und Thioaldehydliganden zu untersuchen.^[6,52,55,56]

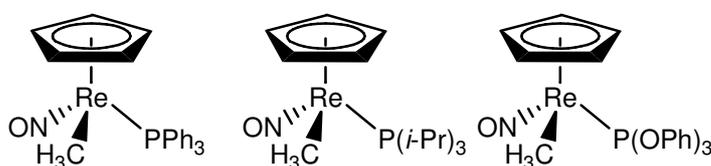
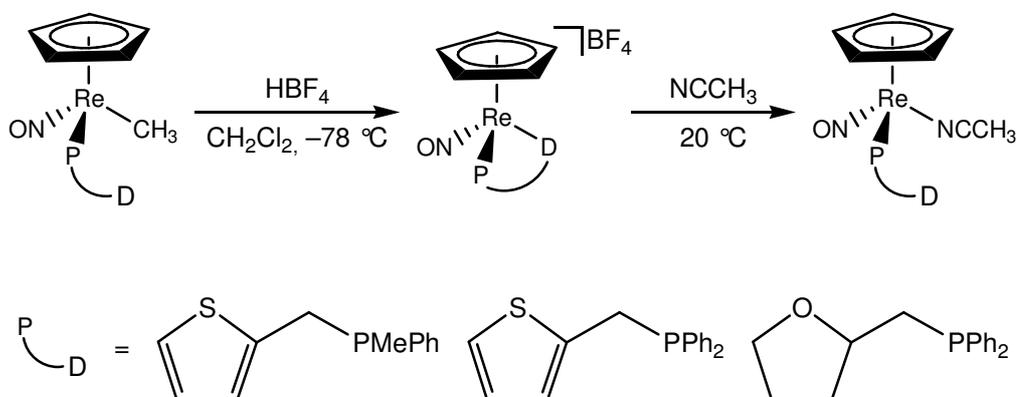


Abbildung 2-11: Verschiedene $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)(\text{CH}_3)]$ -Komplexe

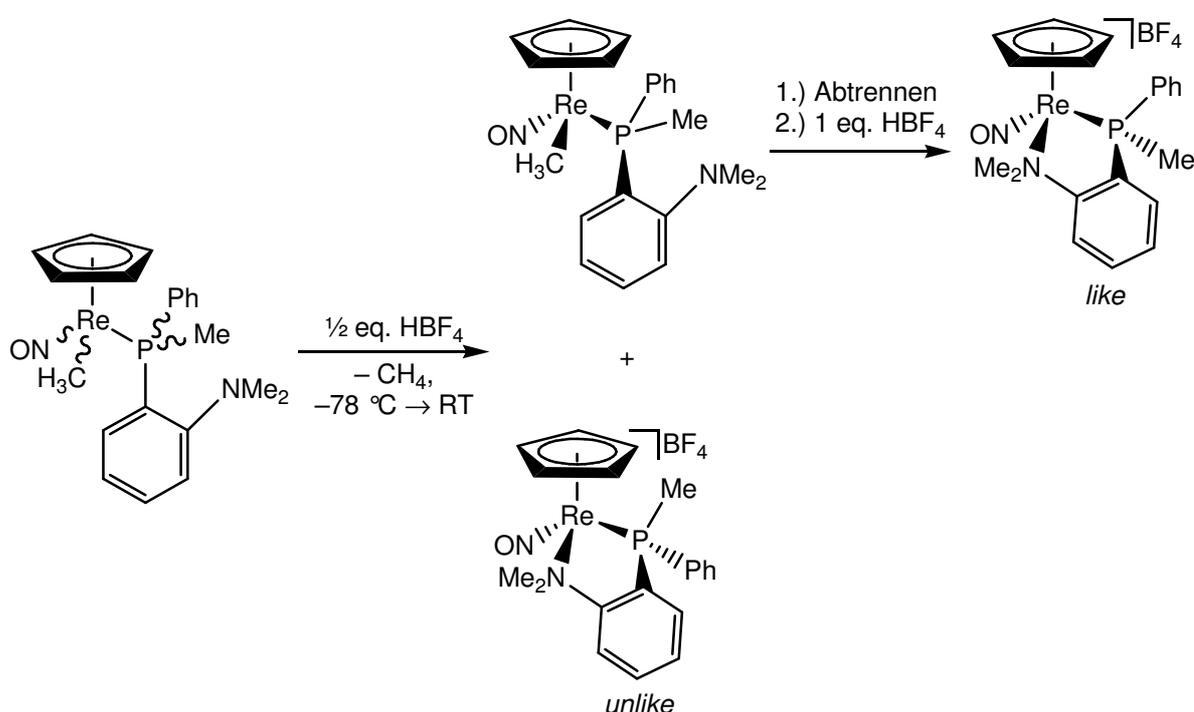
Zur Erhöhung der asymmetrischen Induktion eignet sich die Einführung eines zweiten stereogenen Zentrums in das Komplexfragment in Form von chiralen Phosphanen. Diese chiralen Liganden enthalten in der Kohlenstoff-Peripherie einen weiteren Donor (Schwefel oder Sauerstoff), wodurch sie zum Teil in der Lage sind, das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$ intramolekular zu stabilisieren. Die oben genannte Problematik des Dichlormethankomplexes wird dadurch vermieden. Chirale Phosphane wurden ausschließlich im racemischen Gemisch eingesetzt.^[7,8]



Schema 2-19: Ringschluss und -öffnung

Aufgrund des Ringschlusses kann im ^{31}P -NMR für das Phosphorsignal eine Tieffeldverschiebung von 20-30 ppm im Vergleich zum entsprechenden, ebenfalls kationischen Carbonylkomplex beobachtet werden. Dies ist für fünfgliedrige Ringe charakteristisch.^[57,58] Mit Acetonitril kann der Chelatring wieder geöffnet werden, womit die Hemilabilität der Phosphanliganden bewiesen ist.

Eine beträchtliche Diastereoselektivität der Ringschlussreaktion kann mit (*o*-*N,N*-Dimethyl)aniliny)methylphenylphosphan beobachtet werden.^[59] Die kinetisch kontrollierte Reaktion ist in Schema 2-20 gezeigt.



Schema 2-20: Diastereoselektive Ringschlussreaktion

Bei tiefer Temperatur reagiert zunächst nur das *unlike*-Diastereomer des Methylkomplexes zum kationischen Chelatkomplex, welcher leicht isoliert werden kann. Das *like*-Diastereomer kann nach der Abtrennung weiter umgesetzt werden. Die Chelatkomplexe können mittels dieser Methode mit einem Diastereomerenüberschuss von bis zu 98% erhalten werden.

3 AUFGABENSTELLUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese diastereo- und enantiomerenreiner Rheniumkomplexe mit verschiedenen hemilabilen P-chiralen Phosphanliganden. Zunächst sollten diastereomerenreine Rheniumchelatkomplexe des Typs $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\cup\text{N})\}]\text{BF}_4$ mittels der Methode der diastereoselektiven Protonierung von Methylkomplexen $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\cup\text{N})\}(\text{CH}_3)]$ dargestellt werden.^[59] Die Chelatkomplexe stellen eine isolier- und lagerbare Variante des 16-Valenzelektronen-Komplexfragments $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{PR}_3\}]^+$ dar. Unter Ausnutzung der Hemilabilität der Phosphanliganden sollten ungesättigte Liganden, wie Thioaldehyde, Aldehyde und Imine, unter Öffnung des Chelatrings an das Metall koordiniert werden. Die Addition verschiedener Nucleophile an diese Liganden unter Direktion des chiralen Komplexfragments sollte insbesondere im Hinblick auf ihre Diastereoselektivität untersucht werden. Schließlich sollte der modifizierte Ligand unter Rückgewinnung der Chelatkomplexe abgespalten werden.

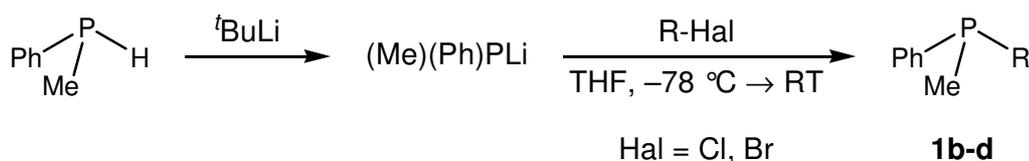
Die zunächst im racemischen Gemisch eingesetzten Phosphane sollten auch enantiomerenrein dargestellt werden. Mit den enantiomerenreinen, P-chiralen Phosphanen sollten dann die Synthesen der entsprechenden enantiomerenreinen Rheniumkomplexe und enantiomerenangereicherter organischer Substrate erfolgen.

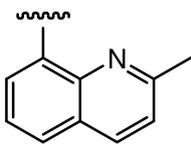
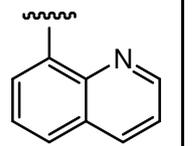
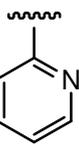
4 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

4.1 Synthese der racemischen Phosphane

Die Synthese des racemischen Phosphans (*ortho-N,N*-Dimethyl)anilinylmethylphenylphosphan (**1a**) wurde bereits in einer früheren Arbeit diskutiert.^[59]

Die als Liganden eingesetzten Phosphane 8-Chinaldinylmethylphenylphosphan (**1b**), 8-Chinolinylmethylphenylphosphan (**1c**), Methylphenyl-2-pyridinylphosphan (**1d**) und (Dimethylaminomethyl)methylphenylphosphan (**1e**) wurden als Racemate dargestellt. Zur Synthese von **1b-d** wird zunächst Methylphenylphosphan mit *tert*-Butyllithium deprotoniert. Durch Zutropfen der so erhaltenen Lithiumphosphidlösung zu 8-Chlorchinaldin, 8-Chlorchinolin und 2-Brompyridin bei tiefer Temperatur und anschließendem langsamen Auftauen werden die Verbindungen **1b-d** erhalten.

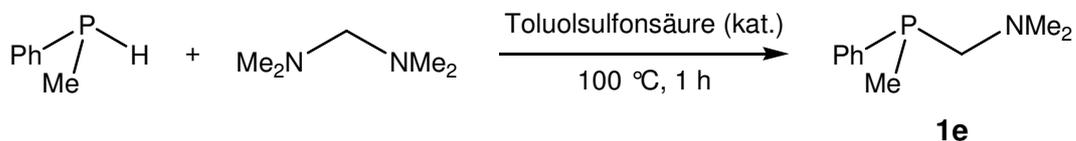


Verbindung	1b	1c	1d
R			
Ausbeute	70%	65%	74%
³¹ P-NMR-Daten (CDCl ₃), [ppm]	-33.8	-34.7	-23.4

Gleichung 4-1: Synthese der Phosphane **1b-d**

Die Synthesen von **1c** und **1d** erfolgten in Anlehnung an die Literaturvorschriften.^[60,61] Im Fall von **1d** konnte eine Steigerung der Ausbeute, von den in der Literatur angegeben 42% auf 74% durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen erzielt werden. **1b** und **1c** wurden als gelbe Feststoffe, **1d** als schwach gelbe Flüssigkeit erhalten. Die festen Phosphane sind zumindest kurzzeitig luftstabil.

Das Phosphan **1e** wurde analog der Literaturvorschrift dargestellt.^[62] Methylphenylphosphan, Bis-(dimethylamino)methan und katalytische Mengen Toluolsulfonsäure werden, ohne Lösungsmittel für eine Stunde auf 100 °C erhitzt (Gleichung 4-2).



Verbindung	1e
Ausbeute	81%
³¹ P-NMR-Daten (CDCl ₃), [ppm]	-44.2

Gleichung 4-2: Synthese von 1e

Nach fraktionierender Destillation wird das Produkt mit einer Ausbeute von 81% als farblose Flüssigkeit erhalten. Das Phosphan ist äußerst oxidationsempfindlich und kann daher nur unter Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden.

4.2 Synthese der enantiomerenreinen Phosphane

Um mit enantiomerenreinen Komplexen arbeiten zu können, mussten zuvor die benötigten Phosphanliganden in optisch reiner Form dargestellt werden. Im Verlauf der Arbeit stellte sich heraus, dass viele der in der Literatur beschriebenen gängigen Verfahren zur Darstellung enantiomerenreiner Phosphane nicht zur Synthese der Phosphane **1a** und **1b** herangezogen werden konnten, so dass eine größere Anzahl an Versuchen notwendig war.

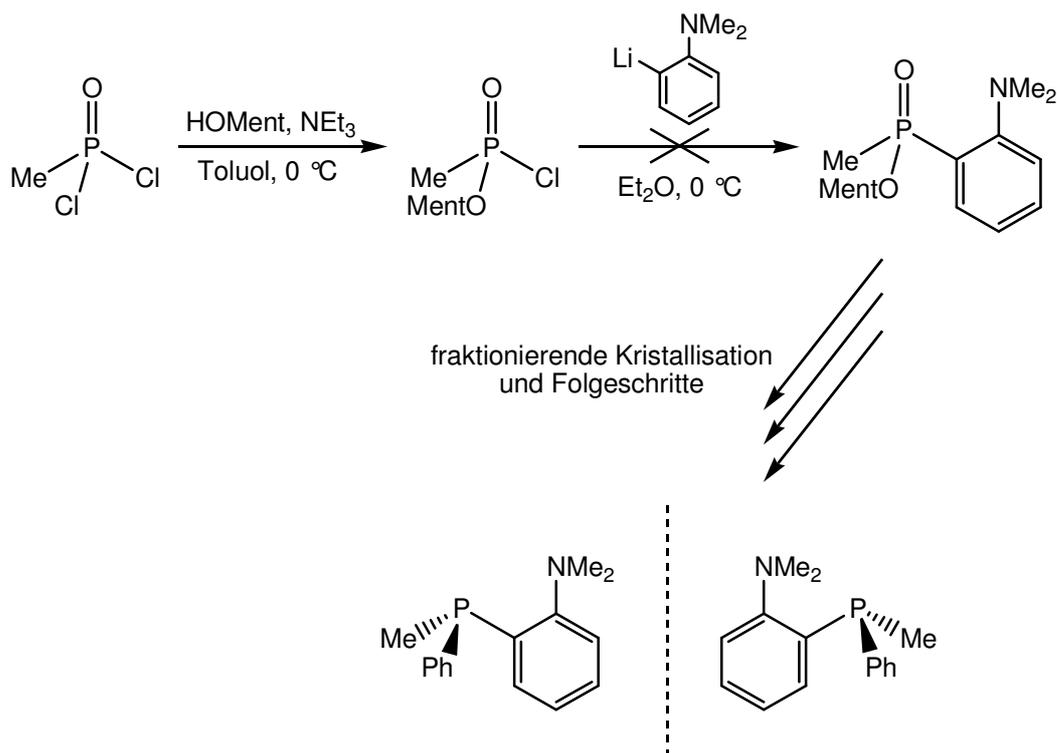
4.2.1 Synthese von enantiomerenreinem $P^*(Me)(Ph)(C_6H_4\text{-}o\text{-}NMe_2)$ (**1a***)

Ortho-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin wurde nicht isoliert. Die Reaktionslösung wurde direkt verwendet, wobei von einem 55%igen Umsatz^[63] ausgegangen wurde. Die Konzentrationsangaben können daher Ungenauigkeiten aufweisen. Da *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin meist im Überschuss verwendet wurde, sind diese jedoch vernachlässigbar.

Ein Teil der bisher durchgeführten Versuche zur Darstellung von **1a*** wurde bereits beschrieben.^[59]

4.2.1.1 Versuch zur Darstellung von **1a*** über Menthylphosphinsäureester

Es wurde versucht diastereomere Menthylphosphinsäureester darzustellen, die durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden sollten. Die geplante Reaktionsfolge ist in Schema 4-1 dargestellt.

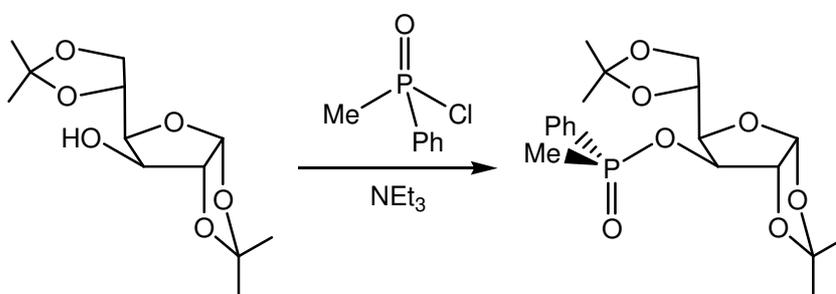


Schema 4-1: Geplante Syntheseroute zur Darstellung von 1a*

Methylphosphonsäuredichlorid wurde mit einem Äquivalent Menthol in Gegenwart von Triethylamin verestert. Aufgrund der großen Ähnlichkeit des Produkts zu Chlor-Sarin und der damit verbundenen hohen Toxizität wurde auf eine Aufarbeitung und Charakterisierung verzichtet und das Rohprodukt nach Abtrennung von entstandenem Triethylammoniumchlorid direkt weiter mit *ortho*-lithiertem *N,N*-Dimethylanilin bei 0 °C in Diethylether umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde wässrig aufgearbeitet. Die ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten des öligen Rohproduktes ergaben, dass das gewünschte Produkt nicht erhalten wurde.

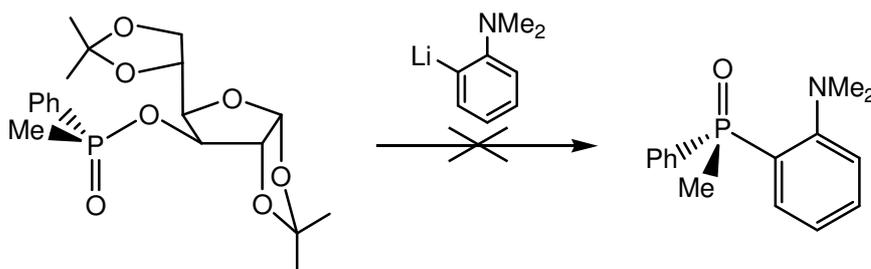
4.2.1.2 Versuch zur Darstellung von 1a* über Diaceton-D-glucosephosphinsäureester

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung optisch aktiver Phosphane besteht in der Verwendung von Diaceton-D-glucosephosphinsäureester.^[64] Zunächst wird Methylphenylphosphin-säurechlorid mit Diaceton-D-Glucose verestert, wobei selektiv nur ein Diastereomer gebildet wird. Die Konfiguration des Phosphors lässt sich laut Literatur durch die Wahl der Hilfsbase beeinflussen. Diastereomerenüberschüsse von bis zu 94% sind möglich. Anschließend kann der Diaceton-D-Glucose-Rest mit verschiedenen Nucleophilen, wie beispielsweise *ortho*-Anisylmagnesiumbromid unter Erhalt der Stereoinformation substituiert werden.



Gleichung 4-3: Darstellung von Diaceton-D-glucosephosphinsäureester

In Analogie zu diesen Ergebnissen wurde die Reaktion von Diaceton-D-glucosephosphinsäureester, welcher gemäß der Literatur^[64] mit Triethylamin als Hilfsbase dargestellt wurde, mit *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin durchgeführt. Zu einer Lösung des Esters wurde der lithiierte Aromat getropft. Obwohl Lösungsmittel, Temperatur und Mengenverhältnisse variiert wurden (siehe Tabelle 4-1), konnten nur Produktgemische erhalten werden, eine Isolierung des gewünschten Produkts war nicht möglich.



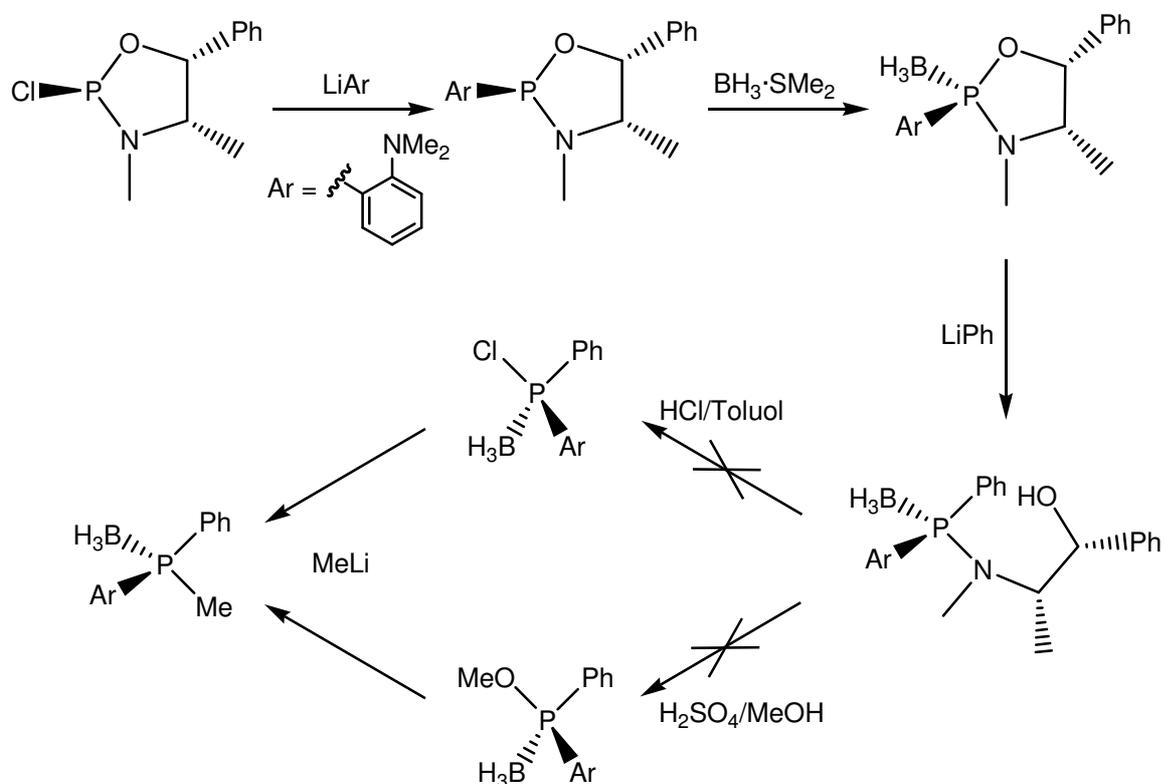
Gleichung 4-4: Umsetzung von Diaceton-D-glucosephosphinsäureester mit *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin

Tabelle 4-1: Variationen der Reaktion von Diaceton-*D*-glucosephosphinsäureester mit *ortho*-lithiertem *N,N*-Dimethylanilin

Lösungsmittel	Temperatur	Äquivalente LiAr
THF	20 °C	1.0
THF	0 °C	1.0
THF	20 °C	Überschuss
Toluol	20 °C	1.0

4.2.1.3 Versuch zur Darstellung von 1a* über Oxazaphospholidinboran

Eine von Jugé entwickelte stereoselektive Synthesestrategie mit (-)-Ephedrin als chiraletem Auxiliar wurde dahingehend modifiziert, dass nicht von P(Ph)(NEt₂)₂ sondern von PCl₃ ausgegangen wurde. PCl₃ reagiert mit (-)-Ephedrin zu einem Chloroxazaphospholidin.^[65] Nach Substitution des verbliebenen Chlorids durch *N,N*-Dimethylanilinyl wird die Boran-Schutzgruppe eingeführt (siehe Schema 4-2).

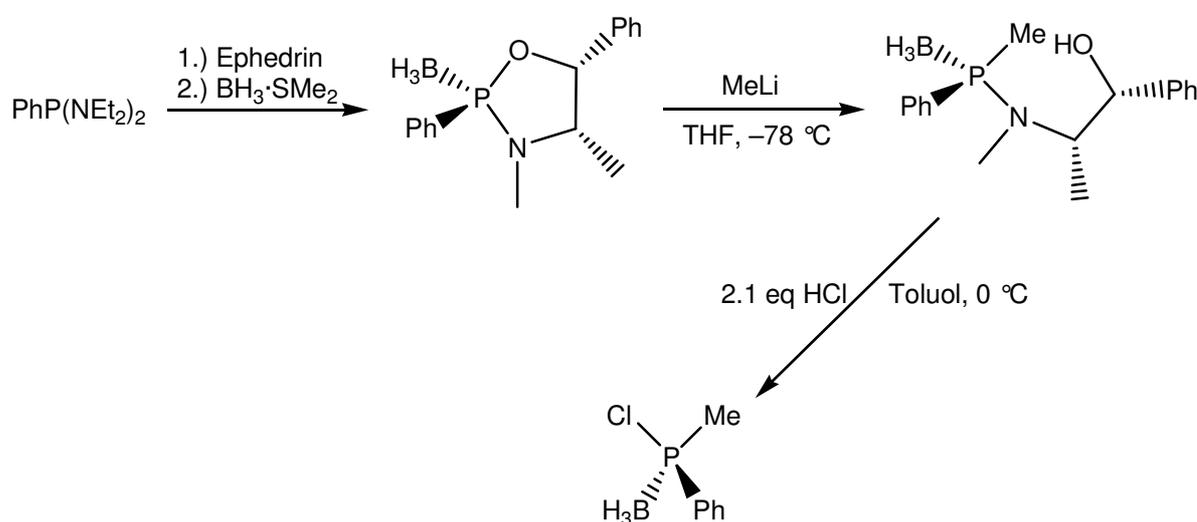


Schema 4-2: Syntheseroute über diastereomenreines Oxazaphospholidinboran

Die Ringöffnung mit Phenyllithium erfolgt chemo- und stereoselektiv. Im nächsten Schritt sollte der Ephedrinyll-Rest entweder durch saure Methanolyse oder durch HCl-Acidolyse abgespalten werden. Beide Reaktionen waren jedoch nicht erfolgreich. In der Reaktionsmischung konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch jeweils nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden, obwohl beide Reaktionen laut Literatur^[12,13] mit *ortho*-Anisylmagnesiumbromid erfolgreich sind. Vermutlich stört die Aminofunktion des *N,N*-Dimethylanilinyllsubstituenten die Acidolyse.

4.2.1.4 Darstellung des enantiomerenangereicherten Phosphans (R)-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((R)-1a)

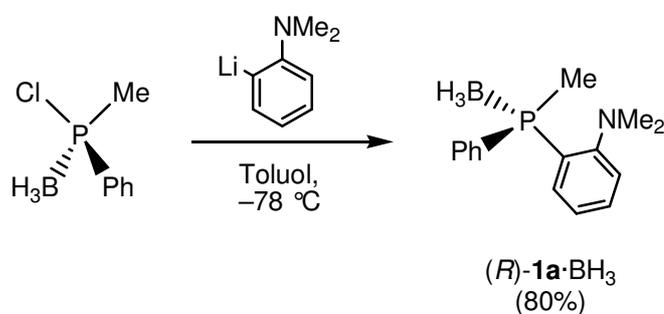
Aufgrund der im vorigen Kapitel geschilderten Resultate erscheint es sinnvoll, den *N,N*-Dimethylanilinyllsubstituenten erst nach der Acidolyse einzuführen, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Daher wurde nach der Methode von Jugé^[13] zunächst enantiomerenangereichertes Chlormethylphenylphosphanboran dargestellt (Schema 4-3).



Schema 4-3: Synthese von enantiomerenangereichertem Chlormethylphenylphosphanboran

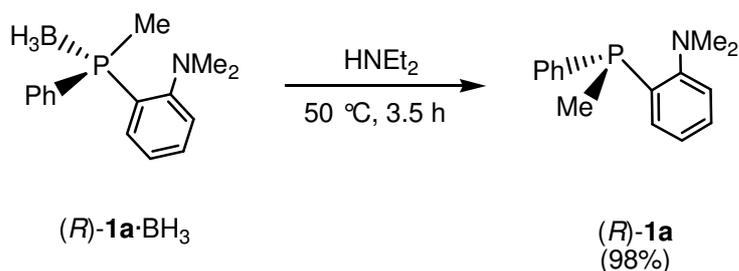
Obwohl das Boranaddukt im Gegensatz zum ungeschützten Chlorphosphan konfigurationsstabiler ist, muss es sehr vorsichtig gehandhabt werden, um Racemisierung zu vermeiden. Infolgedessen wird stark verdünnt (ca. 0.02 mol/l) und bei niedriger Temperatur ($0\text{ }^\circ\text{C}$) gearbeitet. Auch die Menge der zugegebenen

toluolischen HCl-Lösung muss exakt eingehalten werden, weshalb es empfehlenswert ist, den genauen Säuregehalt der Lösung direkt vor der Zugabe durch Titration zu bestimmen. Etherische Säurelösung darf nicht verwendet werden. Die Anwesenheit von Ether in der Reaktionsmischung verringert den Enantiomerenüberschuss des Endproduktes erheblich (ca. 70% Verlust). Nach Reaktionsende wird vom ausgefallenen Ephedrinhydrochlorid abfiltriert und überschüssige Säure durch mehrfaches Evakuieren entfernt. Das Produkt wird nicht isoliert, sondern sofort mit *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin bei -78 °C umgesetzt. Das Boranaddukt von **1a*** wurde nach Aufarbeitung in 80%iger Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte Aminophosphanboran, erhalten.



Gleichung 4-5: Reaktion zum Boranaddukt von (R)-1a

Die Boran-Schutzgruppe kann durch mehrstündiges Rühren in HNEt₂ bei 50 °C ohne Verlust der Stereoinformation entfernt werden (Gleichung 4-6).



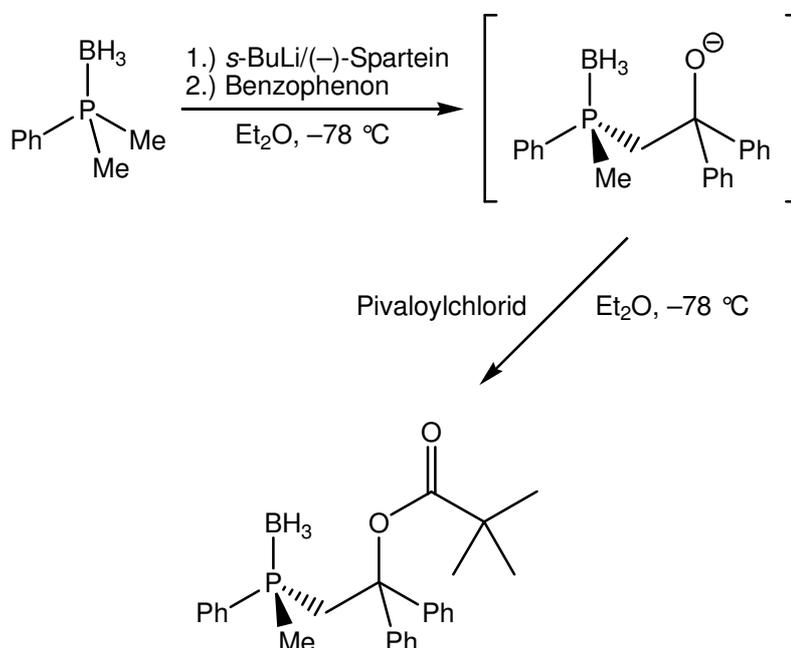
Gleichung 4-6: Entfernung der Boran-Schutzgruppe

(*R*)-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((*R*)-**1a**) wird mit 92% ee erhalten, wie durch ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart des chiralen Shift-Reagenzes (*R*)-(-)-TFAE nachgewiesen werden kann.

4.2.2 Synthese von enantiomerenreinem P*(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (1b*)

4.2.2.1 Versuch zur Darstellung von 1b* über enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran

Racemisches P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (**1b**) wird ausgehend von Methylphenylphosphan synthetisiert. Das sekundäre Phosphan wird mit Butyllithium deprotoniert und dann mit 8-Chlorchinaldin umgesetzt. Es liegt daher nahe einen ähnlichen Weg zur Synthese von enantiomerenreinem **1b*** zu beschreiben. In der Literatur wird eine Möglichkeit zur Darstellung von enantiomerenreinem Methylphenylphosphanboran beschrieben.^[15] Dieses kann bei tiefer Temperatur ohne Verlust der Stereoinformation deprotoniert und mit Elektrophilen umgesetzt werden. Die Synthesevorschrift konnte jedoch nur mit diversen Modifizierungen nachvollzogen werden. Zunächst wird Dimethylphenylphosphanboran stereoselektiv mittels *s*-BuLi/(–)-Sparteïn bei –78 °C deprotoniert und im Anschluss daran sofort mit Benzophenon umgesetzt. Das entstehende Alkoholat wird mit Pivaloylchlorid verestert (Gleichung 4-7).

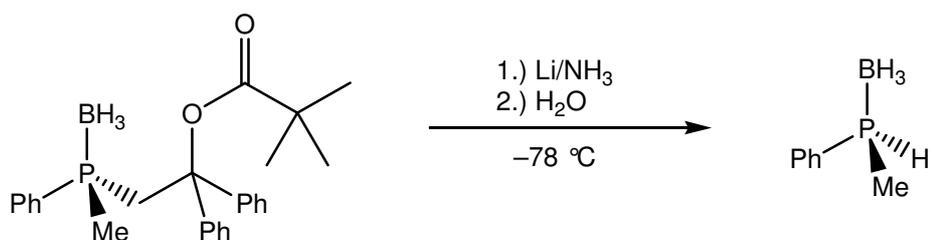


Gleichung 4-7: Stereoselektive Deprotonierung mit *s*-BuLi/(–)-Sparteïn

Wurde die Aufarbeitung, wie in der Literatur beschrieben, mit 5%iger Schwefelsäure durchgeführt, kam es teilweise zur Esterspaltung und der entsprechende Alkohol

wurde isoliert. Dieses Problem tritt nicht auf, wenn statt Schwefelsäure mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung aufgearbeitet wird. Die Ausbeute beträgt nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan 52%.

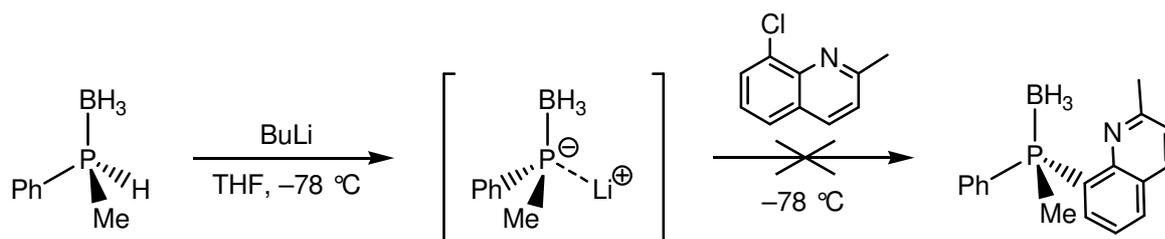
Im nächsten Schritt soll durch Reduktion mit Lithiumnaphthalinid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die 1,1-Diphenylethyl-2,2-dimethylpropionat-Gruppe abgespalten und nach saurer Aufarbeitung enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran erhalten werden. Statt dem in der Literatur beschriebenen einen Äquivalent Lithiumnaphthalinid muss für eine vollständige Reduktion die zehnfache Menge eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, dass nach der Aufarbeitung mit Methanol/Essigsäure große Mengen Naphthalin anfallen, die nur säulenchromatographisch und mit großen Ausbeuteverlusten abgetrennt werden können. Zur Vermeidung dieser Problematik wird als Reduktionsmittel Lithium (10 Äquivalente) in flüssigem Ammoniak eingesetzt.



Gleichung 4-8: Reduktion führt zu enantiomerenreinem Methylphenylphosphanboran

Nach wässriger Aufarbeitung erhält man Methylphenylphosphanboran in einem 1:1-Gemisch mit ebenfalls entstandenem 1,1-Diphenylethan. Die Ausbeute an Methylphenylphosphanboran beträgt 76%.

Laut Literatur kann das enantiomerenreine Methylphenylphosphanboran bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Butyllithium deprotoniert und ohne Verlust der Stereoinformation mit Elektrophilen umgesetzt werden. In Analogie zu diesen Ergebnissen sollte die Umsetzung des borangeschützten Phosphids mit 8-Chlorchinaldin erfolgen (siehe Gleichung 4-9).



Gleichung 4-9: Es erfolgt keine Reaktion mit 8-Chlorchinaldin

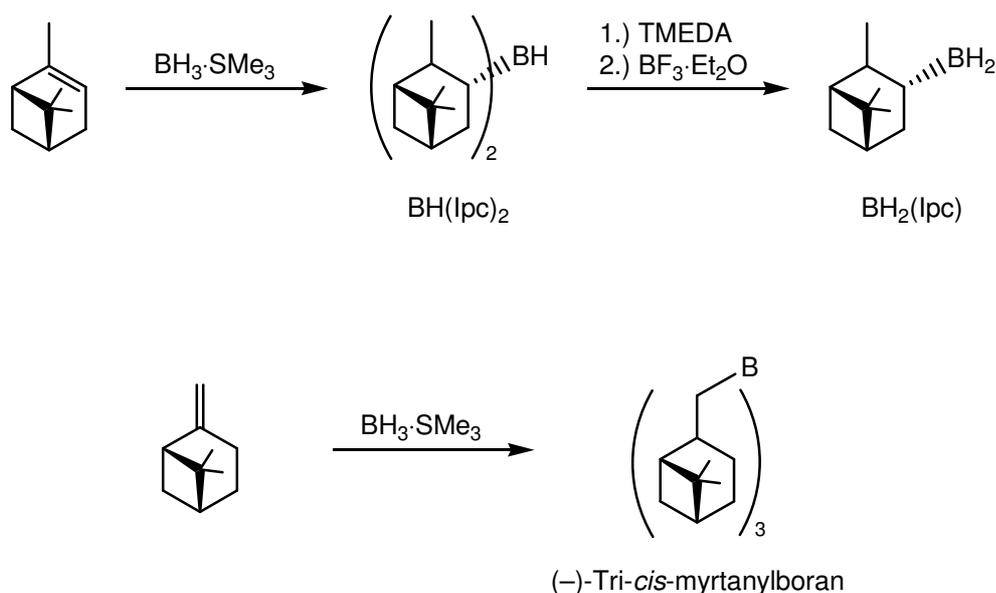
Es fand jedoch keine Reaktion zwischen dem Phosphid und 8-Chlorchinaldin statt. Auch die Zugabe aktivierender Reagenzien, wie TMEDA, 18-Krone-6 und 12-Krone-4, führte nicht zum Erfolg. Die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur, welche eine Racemisierung des Phosphids zur Folge gehabt hätte, brachte kein anderes Ergebnis.

Wider Erwarten setzt die Komplexbildung mit Boran die Reaktivität des Phosphids im Vergleich zum ungeschützten Analogon zu stark herab, als dass eine nucleophile Reaktion am Aromaten erfolgen könnte.

4.2.2.2 Versuche zur Darstellung diastereomerer Boranaddukte von **1b**

Zur Trennung der Enantiomeren von P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (**1b**) müssen zunächst durch Einbringen einer weiteren Stereoinformation Diastereomere generiert werden. Mit chiralen Boranen wäre die Bildung diastereomerer Phosphan-Boranaddukte möglich.

Brown entwickelte im Rahmen von Untersuchungen zur stereoselektiven Hydroborierung von Alkenen unkomplizierte Synthesen zur Darstellung chiraler Borane auf der Basis von α -Pinen. Anhand der Literaturvorschriften wurden $\text{BH}(\text{lpc})_2$ ^[66] und $\text{BH}_2(\text{lpc})$ ^[67] synthetisiert. Analog verläuft die Synthese von (-)-Tri-*cis*-myrtanylboran ausgehend von β -Pinen^[68] (siehe Gleichung 4-10).



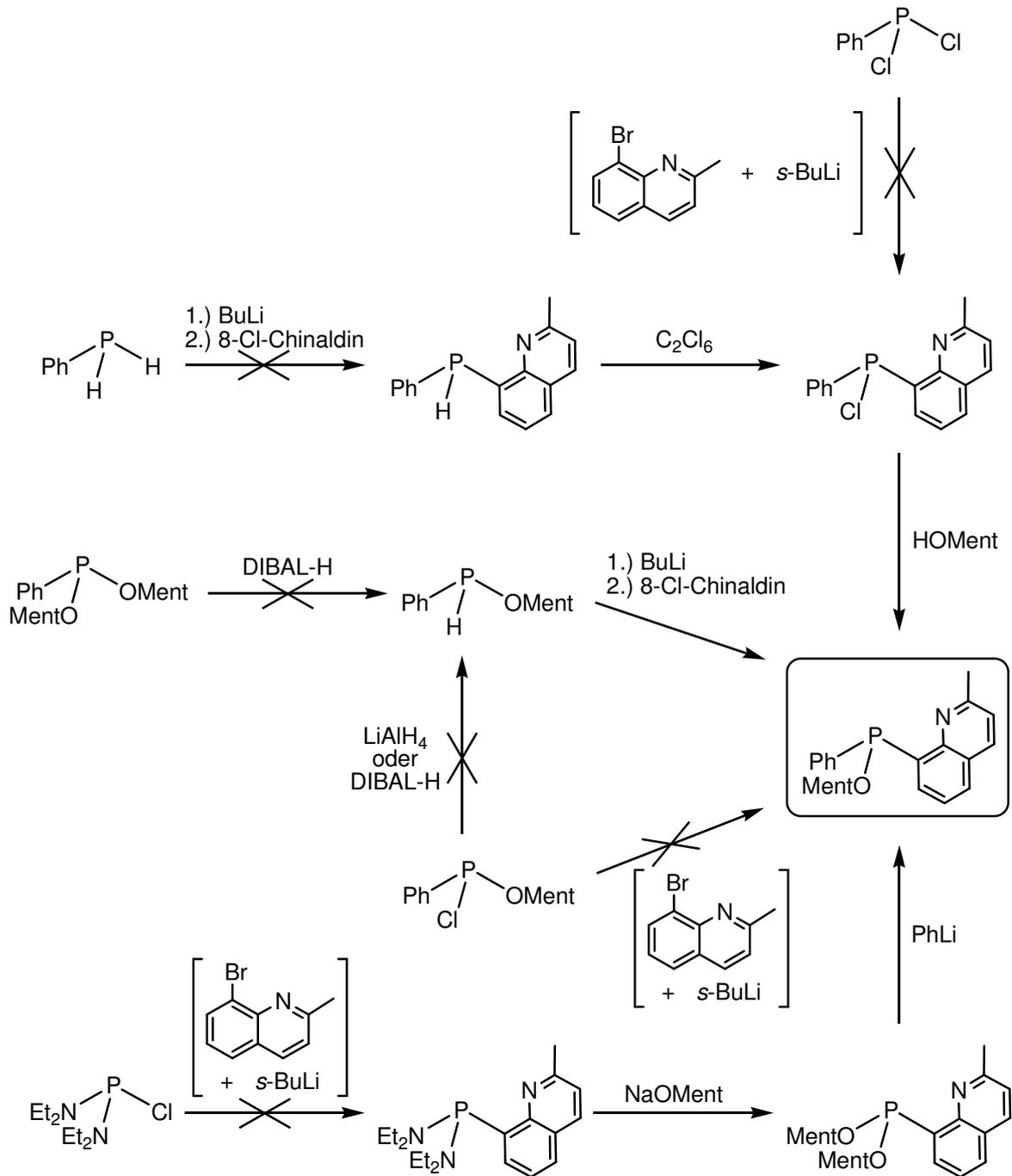
Gleichung 4-10: Synthese von $\text{BH}(\text{lpc})_2$, $\text{BH}_2(\text{lpc})$ und (-)-Tri-*cis*-myrtanylboran

Damit stehen drei Borane mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen zur Verfügung ($\text{BH}_2(\text{lpc}) < \text{BH}(\text{lpc})_2 < (-)\text{-Tri-cis-myrtanylboran}$). Zur Darstellung der Phosphanaddukte wurden die Borane zu einer Lösung des Phosphans **1b** in THF gegeben und die Mischungen ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht. Mit $(-)\text{-Tri-cis-myrtanylboran}$ fand keine Adduktbildung statt. Es konnte nur freies Phosphan detektiert werden. Im Fall von $\text{BH}(\text{lpc})_2$ konnte das Signal des freien Phosphans und ein breiter Peak bei 2.8 ppm im Verhältnis 1:1 beobachtet werden, was für die selektive Bildung eines diastereomeren Addukts spricht. Versuche, entweder das freie Phosphan oder das Boranaddukt aus verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen bei Raumtemperatur oder $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu kristallisieren, waren nicht erfolgreich. Auch mit $\text{BH}_2(\text{lpc})$ konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum ein breites Signal bei 3.0 ppm neben wenig freiem Phosphan beobachtet werden. Es konnte aber ebenfalls kein Produkt kristallisiert werden. Vermutlich sind die Phosphanboranaddukte relativ instabil und lassen sich daher nicht isolieren. Außerdem erschwert das Vorliegen mehrerer Substanzen in gleichen Anteilen in Lösung die Kristallisation erheblich.

4.2.2.3 Versuche zur Darstellung von $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\text{(OMent)}$

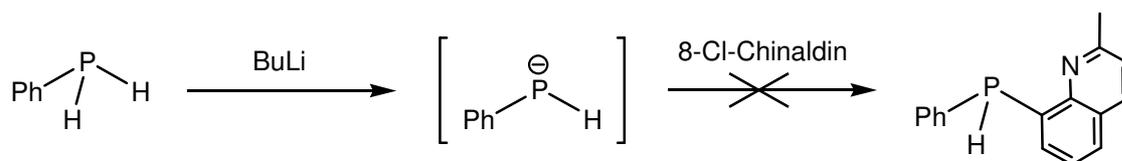
$(-)\text{-Menthol}$ ist ein billiger enantiomerenreiner Naturstoff und wird häufig genutzt, um durch Reaktion mit einem chiralen oder prochiralen Molekül Diastereomere zu erzeugen, die mittels fraktionierender Kristallisation oder säulenchromatographisch getrennt werden können. Aus diesem Grund wurde versucht $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\text{(OMent)}$ darzustellen. Nach Trennung der Diastereomeren sollte es mit Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid zu **1b*** umgesetzt werden.

Wie Schema 4-4 zeigt, scheiterten die verschiedenen Syntheseveruche von $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\text{(OMent)}$ schon in den ersten Schritten.



Schema 4-4: Übersicht über verschiedene Syntheserouten zu P(Ph)(8-chinaldinyl)(OMent)

Zuerst wurde versucht Phenylphosphan einfach zu deprotonieren und dann mit 8-Chlorchinaldin umzusetzen. Die Bildung des Phosphids konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch verifiziert werden.



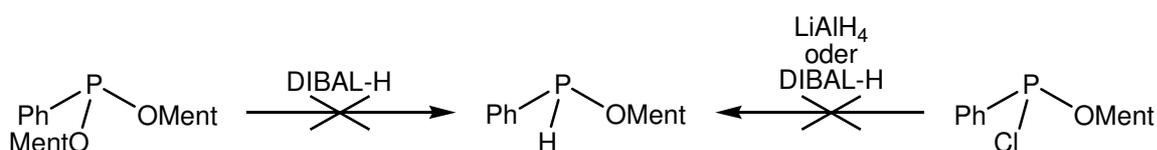
Gleichung 4-11: Deprotonierung von PhPH_2 und Umsetzung mit 8-Chlorchinaldin

Obwohl sich die Reaktion kaum von der Darstellung des racemischen Phosphans **1b** unterscheidet, konnte nur ein Produktgemisch erhalten werden. Ein Signal bei -50 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum könnte zu dem gewünschten Produkt gehören. Aufgrund der geringen Menge und der Anzahl an Nebenprodukten wurde auf eine Isolierung verzichtet. Veränderungen der Reaktionsbedingungen hatten keine selektivere Produktbildung zur Folge. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Variationen der Reaktionsbedingungen zur Darstellung von $\text{P}(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\text{(H)}$

Äquivalente 8-Chlorchinaldin	Temperatur	Zutropfrichtung
1.1	20 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
1.1	-78 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
2.5	-78 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
1.1	20 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$
1.1	-78 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$
2.0	-78 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$

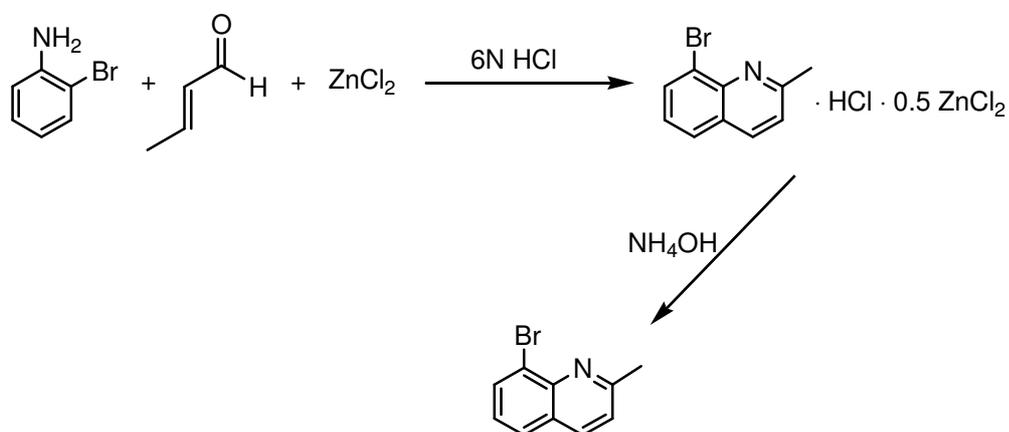
Als nächstes wurde versucht durch selektive Reduktion von $\text{P}(\text{Ph})(\text{OMent})_2$ oder $\text{P}(\text{Ph})(\text{Cl})(\text{OMent})$ das sekundäre Phosphan $\text{PH}(\text{Ph})(\text{OMent})$ zu erhalten. Als Reduktionsmittel wurden LiAlH_4 und Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) eingesetzt. NaBH_4 konnte nicht eingesetzt werden, weil entstehendes Boran zur Bildung von Addukten führen würde.



Gleichung 4-12: Versuche zur Darstellung von $\text{PH}(\text{Ph})(\text{OMent})$

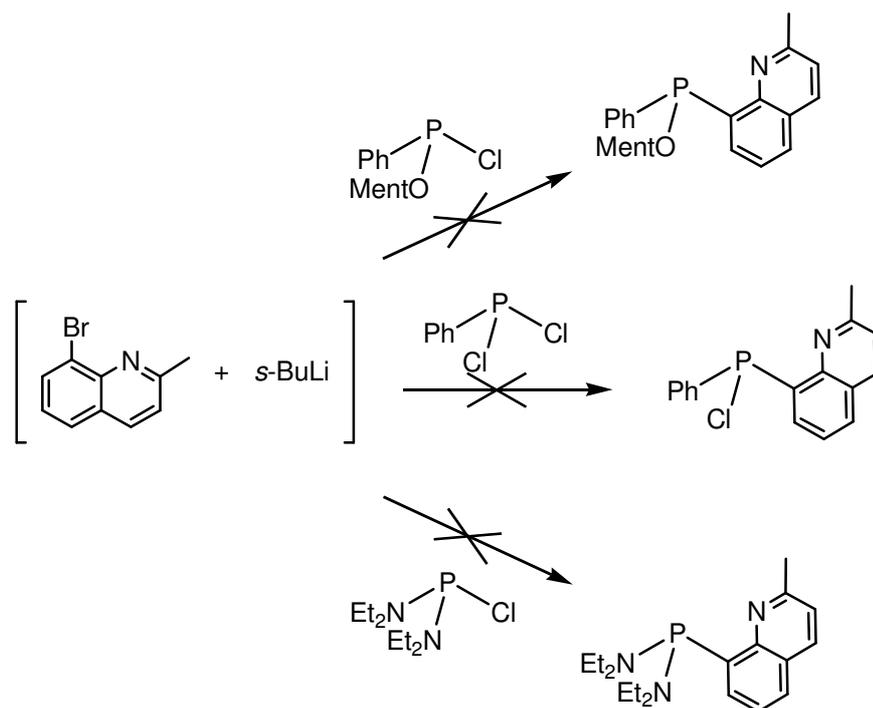
Mit einem und mit einem halben Äquivalent LiAlH_4 wurde das primäre Phosphan PhPH_2 erhalten. Die Verwendung von 0.25 Äquivalenten LiAlH_4 oder einem Äquivalent DIBAL-H führte jeweils zu Produktgemischen. Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

Allen bisherigen Syntheseversuchen ist gemein, dass der Chinaldinyl-Substituent in Form des elektrophilen 8-Chlorchinaldins eingeführt werden sollte. Ein Metall-Chlor-Austausch ist nicht möglich. So führt die Reaktion von 8-Chlorchinolin mit Butyllithium zur Substitution des Chloratoms durch einen Butylrest.^[69] Die Lithiierung des Brom-Analogons hingegen ist laut Literatur durchführbar.^[70] 8-Bromchinaldin ist in einer zweistufigen Synthese erhältlich (siehe Gleichung 4-13).^[71]



Gleichung 4-13: Synthese von 8-Bromchinaldin

In Analogie zur Literatur^[70] wurde versucht, 8-Bromchinaldin mit *s*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zu metallieren und anschließend mit verschiedenen Chlorphosphanen umzusetzen (siehe Schema 4-5). Trotz vieler Variationen der Versuchsdurchführung konnten nur Produktgemische erhalten werden.



Schema 4-5: Metallierung von 8-Bromchinaldin und Umsetzung mit verschiedenen Chlorphosphanen

In Tabelle 4-3 sind die Reaktionsbedingungen der verschiedenen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 4-3: Variationen der Reaktionsbedingungen

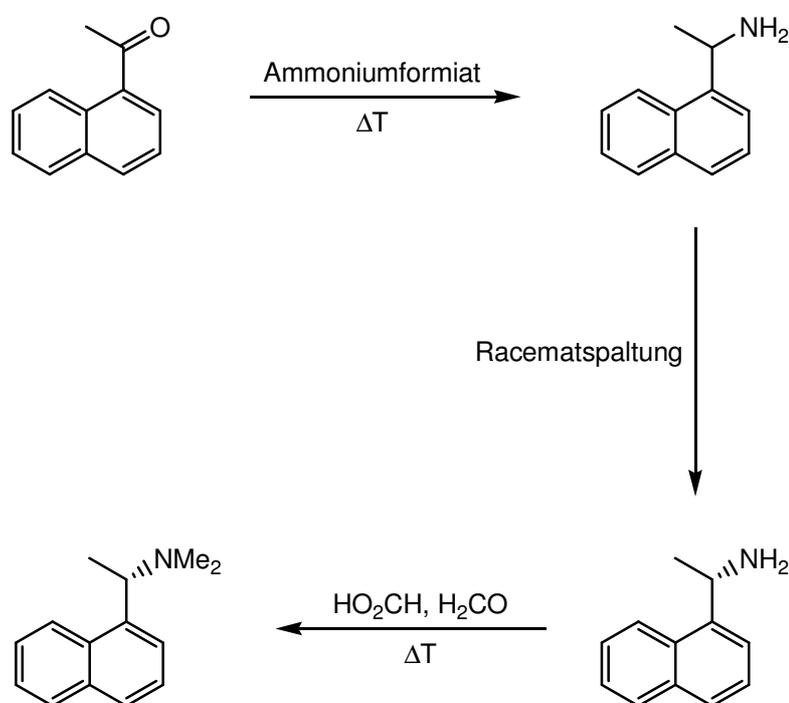
Base (Äquivalente)	Chlorphosphan (Äquivalente)	Zutropfrichtung
<i>s</i> -BuLi (2)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
<i>s</i> -BuLi (1)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
<i>s</i> -BuLi (1)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ (1)	Chlorphosphan → „8-Li-Chinaldin“
<i>s</i> -BuLi (1)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ (2)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
<i>s</i> -BuLi (1) + TMEDA (1)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
<i>s</i> -BuLi (1)	PPhCl_2 (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
<i>s</i> -BuLi (1)	$\text{P}(\text{Cl})(\text{NEt}_2)_2$ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan

Vermutlich verhindert die Acidität der Methylgruppe in 2-Position den erwünschten Halogen-Metall-Austausch in 8-Position.

4.2.2.4 Enantiomerentrennung mittels diastereomerer Palladiumkomplexe

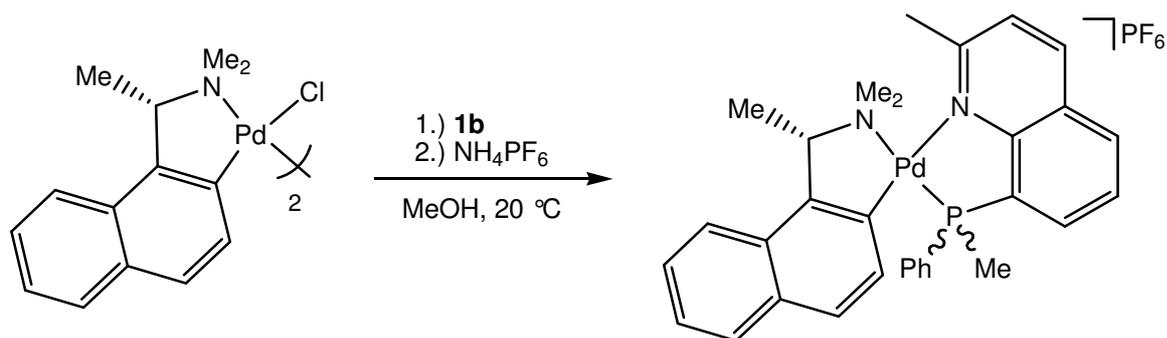
Die Trennung der Enantiomeren von $P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinolinyl})$ (**1c**) mit Hilfe eines Palladiumkomplexes als chiralem Auxiliar wird in der Literatur beschrieben.^[16] Es wurde versucht, diese Methode zur Racematspaltung von **1b** anzuwenden.

Träger der Stereoinformation des Palladiumkomplexes ist der chirale Ligand (*S*)-(-)- α -(1-Naphthyl)ethylamin. Er kann in einer aufwendigen Synthese in enantiomerenreiner Form dargestellt werden (siehe Schema 4-6). Die Racematspaltung erfolgt mit (-)-2,3:4,6-Di-*O*-isopropyliden-2-keto-L-gulonsäurehydrat.



Schema 4-6: Synthese von (*S*)-(-)- α -(1-Naphthyl)ethylamin

Durch Reaktion von (*S*)-(-)- α -(1-Naphthyl)ethylamin mit Palladiumdichlorid wird ein dimerer Palladiumchlorokomplex erhalten, der mit **1b** bei Raumtemperatur in Methanol weiter umgesetzt wird. Nach Austausch des Chlorid-Gegenions gegen Hexafluorophosphat werden die diastereomeren Komplexe mit 93% Ausbeute erhalten.



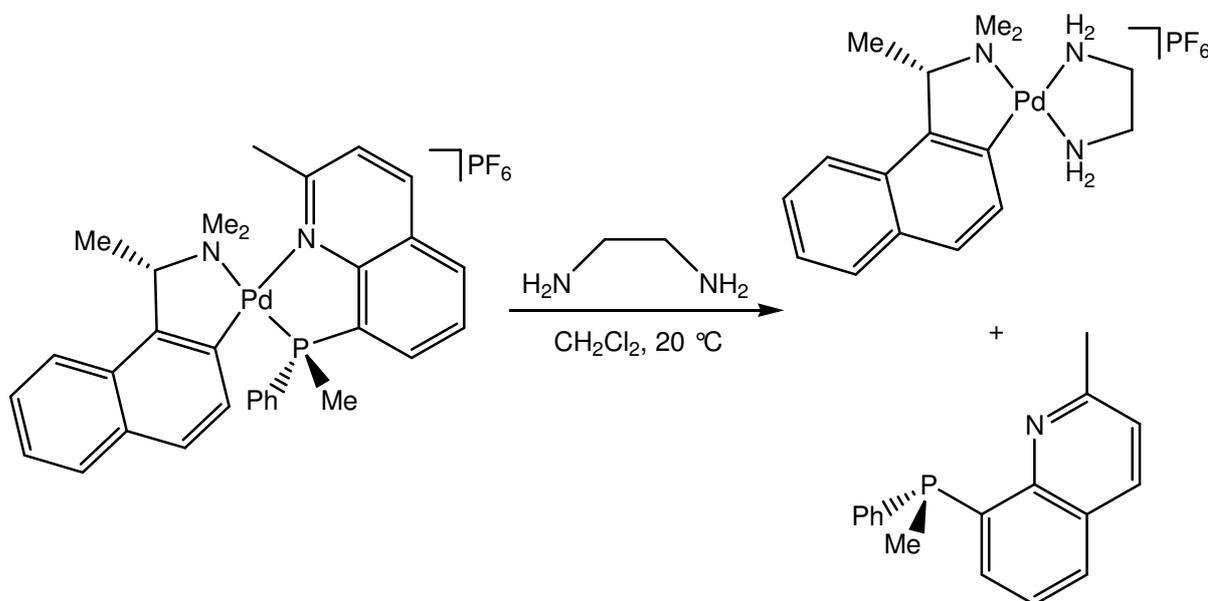
Gleichung 4-14: Darstellung der diastereomeren Phosphanpalladiumkomplexe

Die Trennung der Diastereomeren erfolgt durch fraktionierende Kristallisation. Die Komplexe zeigen im Vergleich zu den Chinolinyl-Analoga ein stark verändertes Löslichkeitsverhalten. So sind beide Isomere schon bei Raumtemperatur in geringen Mengen Aceton löslich, ebenso in THF und Acetonitril. In Methanol, Ethanol, 2-Propanol und Formamid ist die Löslichkeit zwar geringer, jedoch zeigt sich in den ^{31}P -NMR-Spektren der Lösungen keine Diastereomerenanreicherung. Erfolgreicher verläuft die Umkristallisation aus einem Gemisch von Ethanol und Aceton. Es wurden klare blaßgelbe Kristalle in geringer Ausbeute, aber mit einem *de* von über 99% erhalten. Das ^1H -NMR-Spektrum und die Struktur (Kapitel 4.2.2.5) zeigen, dass es sich um das *like*-Isomer handelt (S_C, S_P), welches als Aceton-Addukt auskristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch lieferte wieder Kristalle, die sich jedoch als das andere Diastereomer herausstellten, welches kein Lösungsmittel enthält. Umkristallisieren aus einem Ethanol/Aceton-Gemisch führt also zu keinem reproduzierbaren Ergebnis. Bei Verwendung von reinem 2-Butanon wird ausschließlich das *like*-Diastereomer mit einem *de* von über 99% erhalten. Das Produkt kristallisiert als Lösungsmittel-Addukt in Form gelber Kristalle. Die Ausbeute beträgt 54%. Ausgewählte NMR-Daten beider Isomere sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

Tabelle 4-4: Wichtige NMR-Daten der diastereomeren Phosphanpalladiumkomplexe

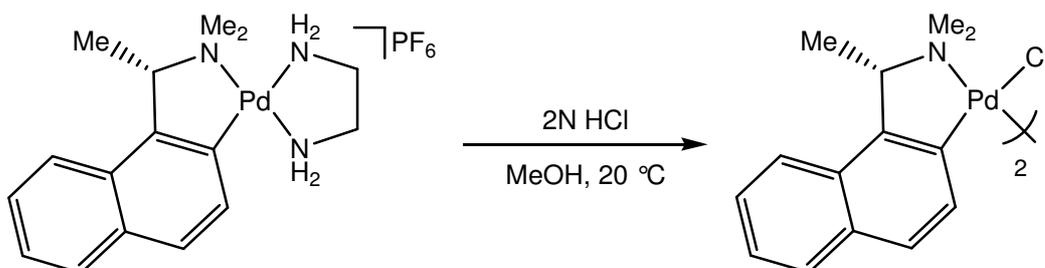
	$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2), [ppm]				$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2), [ppm]		$^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2) [ppm]
	PCH_3 ($^2J(\text{P,H})$)	ArCH_3	NCH_3 ($^4J(\text{P,H})$)	NCH_3 ($^4J(\text{P,H})$)	PCH_3 ($^1J(\text{P,C})$)	ArCH_3	
<i>like</i>	2.36 (10.9 Hz)	3.29	2.74 (3.5 Hz)	2.84 (2.0 Hz)	12.4 (26.7 Hz)	28.3	23.3
<i>unlike</i>	2.33 (11.3 Hz)	3.35	2.73 (3.5 Hz)	2.86 (2.2 Hz)	10.4 (40.2 Hz)	28.2	22.1

Laut Literaturvorschrift soll nun zunächst (*S*)-(-)- α -(1-Naphthyl)ethylamin mit Schwefelsäure/Lithiumchlorid abgespalten und danach das enantiomerenreine Phosphan mit Kaliumcyanid freigesetzt werden. Auf diese Weise lässt sich zwar das chirale Amin teilweise zurückgewinnen, das teure Metall ist jedoch verloren. Setzt man aber den Phosphanpalladiumkomplex mit einem fünffachen Überschuß Ethylendiamin um, wird das Phosphan glatt unter Bildung des Ethylendiaminkomplexes freigesetzt.

Gleichung 4-15: Freisetzung von (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) ((*R*)-1b)

Die Ausbeuten betragen 90% für den Komplex und 83% für das Phosphan (*R*)-**1b**. Der Enantiomerenüberschuss des Phosphans wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Gegenwart des chiralen Solvatationsreagenzes (-)-TFAE auf $\geq 99\%$ bestimmt.

Aus dem Ethylendiaminkomplex kann mit Salzsäure der dimere Palladiumchlorokomplex in 97% Ausbeute zurückgewonnen werden.



Gleichung 4-16: Rückgewinnung des dimeren Palladiumchlorokomplexes

Das teure Ausgangsmaterial steht damit für mehrere Trennungszyklen zur Verfügung.

4.2.2.5 Struktur von *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

Wie oben beschrieben konnten aus EtOH/Aceton für Röntgenbeugungsexperimente geeignete Kristalle gewonnen werden. Abbildung 4-1 zeigt die Struktur des Kations des (S_C, S_P)-Enantiomers.

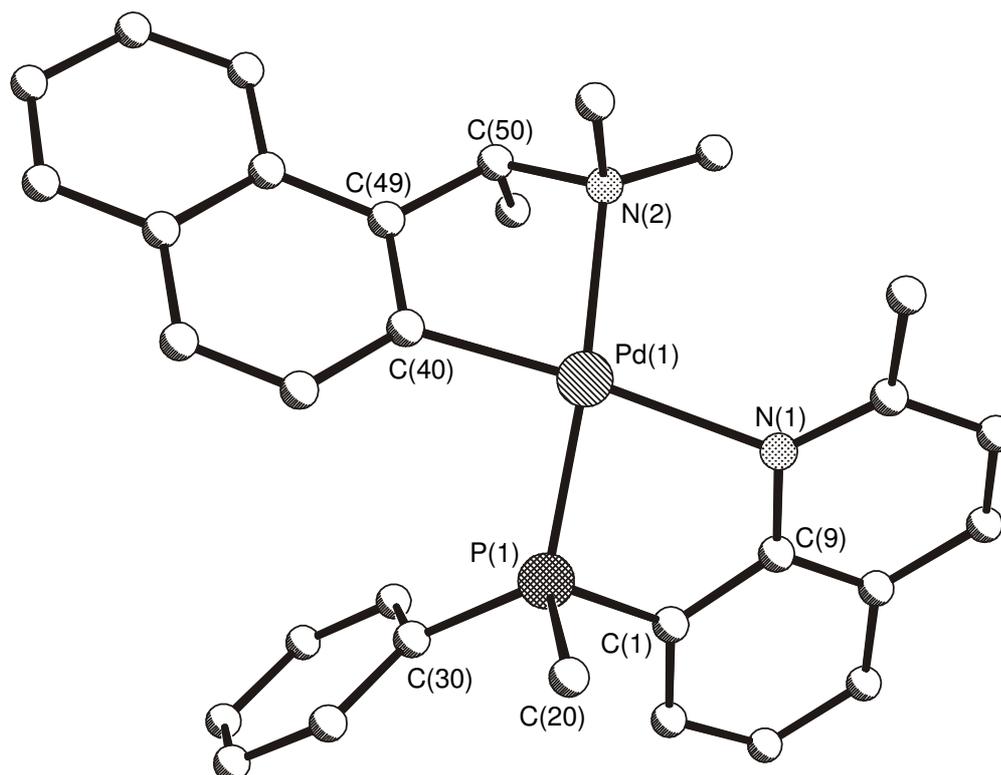


Abbildung 4-1: Struktur des Kations von *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

In Tabelle 4-5 und Tabelle 4-6 sind wichtige Bindungslängen und -winkel angegeben.

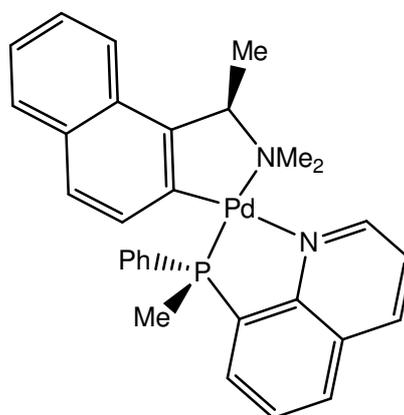
Tabelle 4-5: Ausgewählte Bindungslängen von *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Pd(1)–P(1)	2.2174(6)	P(1)–C(1)	1.810(3)
Pd(1)–N(1)	2.237(2)	C(1)–C(9)	1.415(3)
Pd(1)–N(2)	2.168(2)	C(9)–N(1)	1.389(3)
Pd(1)–C(40)	1.999(3)		

Tabelle 4-6: Ausgewählte Bindungswinkel von cis-[(S)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-amino-C₂,N][(S)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

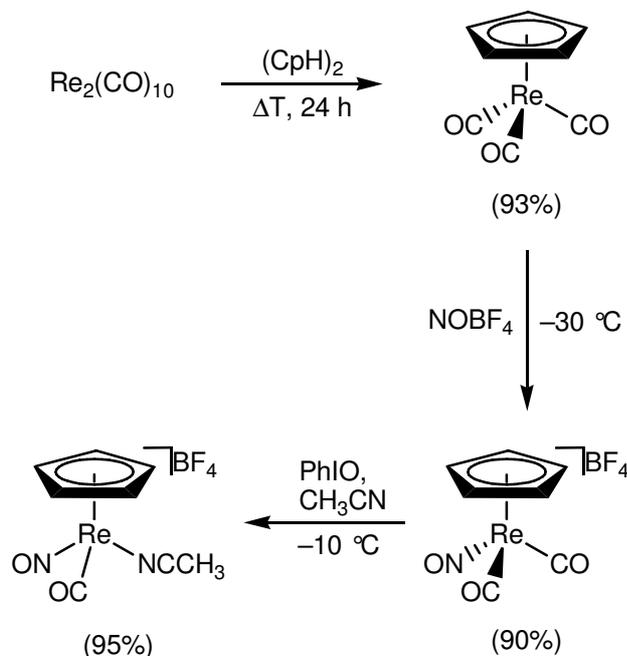
Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
P(1)-Pd(1)-N(1)	80.23(5)	C(40)-Pd(1)-P(1)	95.33(7)
N(2)-Pd(1)-N(1)	103.69(8)	C(1)-P(1)-Pd(1)	99.04(8)
C(40)-Pd(1)-N(2)	80.04(9)	C(9)-N(1)-Pd(1)	111.41(15)

Wie auch bei dem literaturbekannten (*R_C*, *S_P*)-Komplex mit Chinolinyll statt Chinaldinyll (siehe Abbildung rechts) sind zwei Kationen in der asymmetrischen Einheit vorhanden, die sich nur geringfügig in Bezug auf Bindungslängen und -winkel unterscheiden. Aufgrund der zusätzlichen Methylgruppe in Position 2 am Chinolin-Gerüst ist der Abstand zwischen Pd(1) und N(1) um 4 pm länger. Dies ist vermutlich auch der Grund für die Aufweitung des Winkels zwischen N(2)-Pd(1)-N(1) um 2°. Die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Palladiums ist durch die zweifache Chelatisierung verzerrt.



4.3 Synthese der racemischen Rheniumkomplexe

Die Darstellung der Vorstufen $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$, $[\text{CpRe}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{BF}_4$ und *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})(\text{NCCH}_3)]\text{BF}_4$ erfolgt nach literaturbekannten Methoden (siehe Schema 4-7).^[47] Die Literaturliteraturausbeuten konnten gut reproduziert werden.



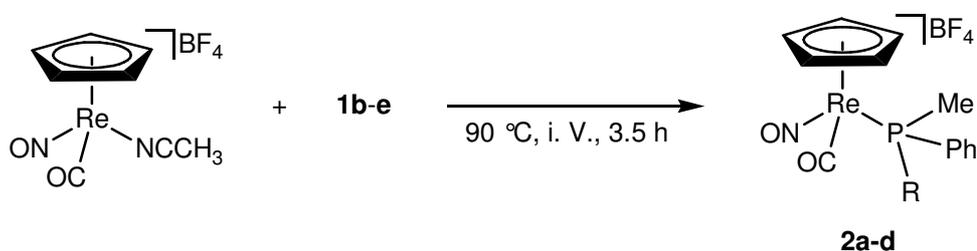
Schema 4-7: Synthese der Komplex-Vorstufen

4.3.1 Synthese der Carbonylkomplexe

4.3.1.1 Darstellung von *rac*- $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{R})\}]\text{BF}_4$ (2a-d)

Die Substitution des Acetonitrilliganden durch ein Phosphan kann mittels verschiedener Methoden erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Reaktion der Edukte in 2-Butanon^[47] unter Rückfluss über 24 Stunden. Alternativ dazu können die Edukte ohne Lösungsmittel für wenige Stunden im Vakuum erhitzt werden.^[59] Hier wurde auf die zweite Variante zurückgegriffen, weil sie bei kürzer Reaktionszeit zu sehr guten Ausbeuten führt, was insbesondere bei Verwendung enantiomerenreiner Phosphane vorteilhaft ist.

Die Phosphane **1b-e** werden mit dem Acetonitrilkomplex ohne Verwendung eines Lösungsmittels im Vakuum bei 90 °C umgesetzt. Die Reaktionen liefern nach nur 3.5 Stunden die gewünschten Carbonylkomplexe **2a-d**.



Verbindung	2a	2b	2c	2d
R				
Ausbeute	99%	91%	89%	47%

Gleichung 4-17: Synthese der Carbonylkomplexe 2a-d

Zur Aufarbeitung der Komplexe **2a-c** wird nach Reaktionsende THF hinzugegeben und gerührt, bis das Produkt ausfällt. Die Fällung wird durch Zugabe von Diethylether vervollständigt. Nach mehrmaligem Waschen mit Diethylether erhält man die Komplexe in sehr guter Ausbeute als Gemisch der Diastereomeren. Die Aufarbeitung von **2d** gestaltete sich ungleich schwieriger, da beim Versuch das Produkt mit THF auszufällen ein Öl entstand. Das Lösen in Aceton und anschließendes Ausfällen mit Diethylether führt zu einem pulvrigen Feststoff. Trotz mehrmaligen Waschens mit Diethylether und Pentan waren im ¹H-NMR-Spektrum jedoch noch Verunreinigungen zu erkennen.

Die Carbonylkomplexe sind unter Schutzgasatmosphäre nahezu unbegrenzt haltbar und können kurzzeitig problemlos an Luft gehandhabt werden. In Tabelle 4-7 sind wichtige spektroskopische Daten angegeben.

Tabelle 4-7: Wichtige spektroskopische Daten von 2a-d (Diastereomerengemische)

	IR (CH ₂ Cl ₂), [cm ⁻¹]		¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂) [ppm]
	v(NO)	v(CO)	C ₅ H ₅ (³ J(P,H))	PCH ₃ (² J(P,H))	C ₅ H ₅	PCH ₃ (¹ J(P,C))	
2a	1764	2020	5.66 (0.6 Hz), 5.68 (0.8 Hz)	2.71 (10.5 Hz), 2.83 (10.8 Hz)	94.3, 94.4	20.3 (41.7 Hz), 21.0 (43.6 Hz)	-14.4, -12.9
2b	1763	2024	5.64 (0.7 Hz), 5.66 (0.7 Hz)	2.67 (10.4 Hz), 2.78 (10.5 Hz)	94.2, 94.3	20.5 (42.7 Hz), 20.7 (40.7 Hz)	-15.7, -13.8
2c	1764	2023	5.90 (0.6 Hz), 5.93 (0.6 Hz)	2.57 (10.5 Hz), 2.58 (10.5 Hz)	93.9, 94.0	18.2 (40.7 Hz), 18.2 (40.7 Hz)	-2.1, -0.9
2d			5.91 (0.7 Hz), 5.92 (0.6 Hz)	2.55 (10.4 Hz), 3.22 (10.3 Hz)			-6.7, -4.8

Die ³¹P-NMR-Signale sind bei **2a-d**, im Vergleich zu den jeweiligen freien Phosphanen, um ca. 20 ppm zu tiefem Feld verschoben. Die Verschiebung liegt im Bereich vergleichbarer Komplexe.^[7,8] Bei **2d** beträgt die Verschiebung 38 ppm.

4.3.1.2 Strukturen von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF₄ (**2a**) und *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridiny)]}BF₄ (**2c**)

Von den Komplexen **2a** und **2c** konnten aus Dichlormethan/Diethylether bei 20 °C für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle erhalten werden. Die Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF₄ (**2a**) ist in Abbildung 4-2 gezeigt, wichtige Bindungsparameter sind in Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9 aufgelistet.

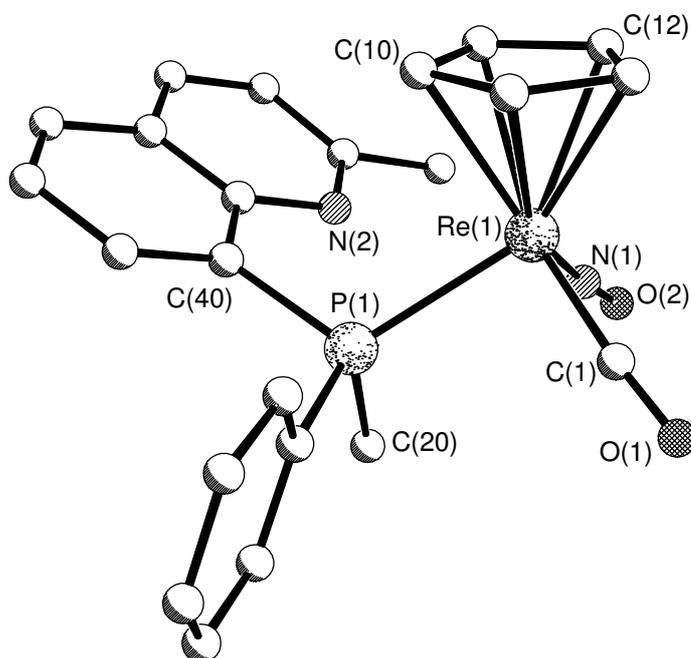


Abbildung 4-2: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF₄ (**2a**)

Tabelle 4-8: Wichtige Bindungslängen von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]}BF₄ (**2a**)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(10)	2.308(5)	Re(1)–N(1) ^{a)}	1.848(4)
Re(1)–C(12)	2.269(4)	N(1)–O(2) ^{a)}	1.153(5)
Re(1)–P(1)	2.4141(11)	C(1)–O(1) ^{a)}	1.141(5)
Re(1)–C(1) ^{a)}	1.856(4)		

^{a)} N(1) und C(1) fehlgeordnet (siehe Text)

Tabelle 4-9: Wichtige Bindungswinkel von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (2a**)**

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
P(1)–Re(1)–C(1) ^a	93.16(12)	Re(1)–N(1)–O(2) ^a	175.8(4)
P(1)–Re(1)–N(1) ^a	91.72(12)	Re(1)–C(1)–O(1) ^a	175.3(4)
C(1)–Re(1)–N(1) ^a	92.46(16)	Re(1)–P(1)–C(40)	113.52(13)

^a) N(1) und C(1) fehlgeordnet (siehe Text)

Abbildung 4-3 zeigt die Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**). Wichtige Bindungsparameter finden sich in Tabelle 4-10 und in Tabelle 4-11.

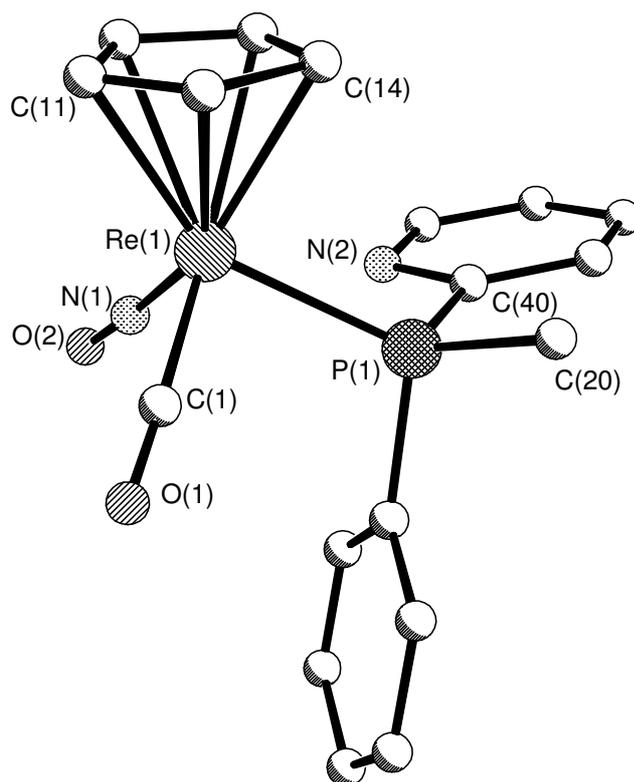


Abbildung 4-3: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (2c**)**

Tabelle 4-10: Wichtige Bindungslängen *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)]BF₄ (2c)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(11)	2.251(11)	Re(1)–N(1) ^{a)}	1.839(7)
Re(1)–C(14)	2.278(10)	N(1)–O(2) ^{a)}	1.160(8)
Re(1)–P(1)	2.3761(17)	C(1)–O(1) ^{a)}	1.153(9)
Re(1)–C(1) ^{a)}	1.875(7)		

^{a)} N(1) und C(1) fehlgeordnet (siehe Text)

Tabelle 4-11: Wichtige Bindungswinkel von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)]BF₄ (2c)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
P(1)–Re(1)–C(1) ^{a)}	90.7(2)	Re(1)–N(1)–O(2) ^{a)}	176.8(6)
P(1)–Re(1)–N(1) ^{a)}	91.0(2)	Re(1)–C(1)–O(1) ^{a)}	177.0(7)
C(1)–Re(1)–N(1) ^{a)}	95.5(3)	Re(1)–P(1)–C(40)	113.8(2)

^{a)} N(1) und C(1) fehlgeordnet (siehe Text)

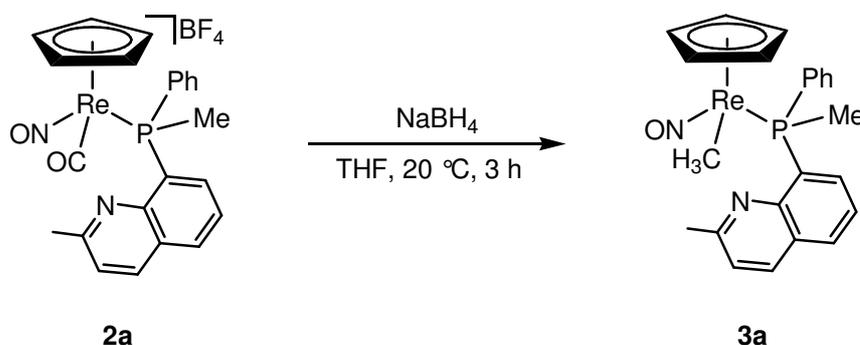
Die Koordinationsgeometrie des Rheniums ist in beiden Komplexen pseudotetraedrisch mit Nitrosyl, Carbonyl, Phosphan und Cyclopentadienyl an den vier Eckpunkten. Dies manifestiert sich in den Winkeln zwischen N(1), C(1), P(1) und dem Zentralatom, die in einem Bereich von 90-96° liegen. Der hemilabile Phosphanligand bindet wie erwartet über das Phosphoratom an das Zentralmetall. Der Nitrosylligand ist mit einem Winkel von 175.8(4)° und 176.8(6)° nahezu linear koordiniert. Im Vergleich mit *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄-NMe₂)}]AlF₄,^[59] ergeben sich keine signifikanten Abweichungen bezüglich Bindungswinkel und -längen. Auffallend sind die nahezu identischen Bindungslängen zwischen Zentralatom und Carbonylligand einerseits und Zentralatom und Nitrosylligand andererseits. Die Länge der Re-NO-Bindung sollte ca. 175 pm betragen und die der Re-CO-Bindung mit über 190 pm deutlich länger sein. Jedoch kommt es aufgrund der nahezu gleichen Größe dieser Liganden bei der Kristallisation zu einer statistischen Verteilung. Dies führt zu einer Ausmittelung der

Bindungslängen.^[72] Das Atom mit dem kürzeren Abstand zum Rhenium wurde willkürlich als N definiert. Eine Verfeinerung der Strukturen ist ohne signifikante Änderung der entscheidenden Werte auch mit einer vertauschten CO/NO-Zuordnung möglich.

4.3.2 Synthese der Methylkomplexe

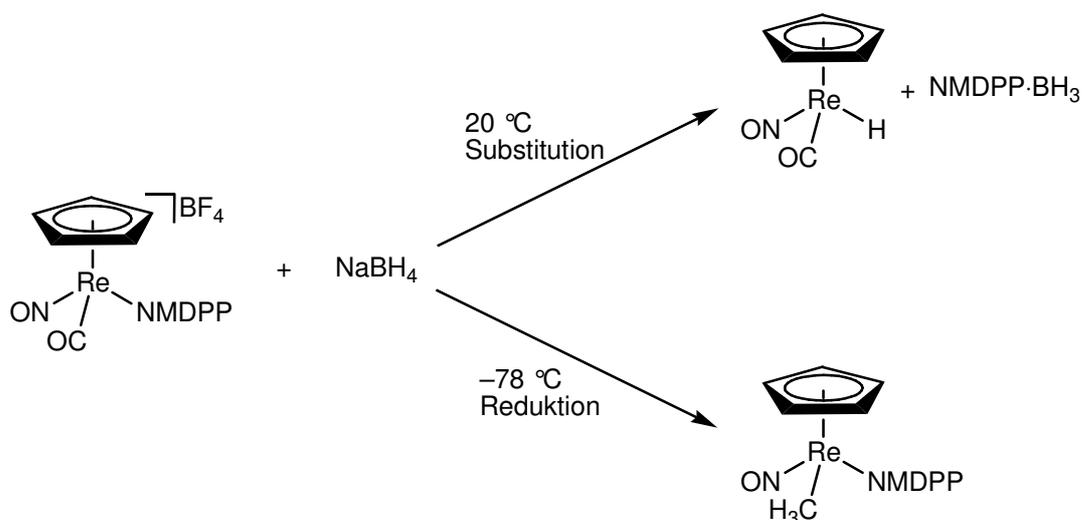
4.3.2.1 Darstellung von $[CpRe(NO)\{rac\text{-}P(Me)(Ph)(R)\}(CH_3)]BF_4$ (**3a-c**)

Der verbliebene Carbonylligand sollte mit 3.5 Äquivalenten Natriumborhydrid bei Raumtemperatur zum Methyliganden reduziert werden (Gleichung 4-18). Die Reduktion von **2a** ist nach drei Stunden beendet. Der Reaktionsverlauf ist anhand der Farbänderung von gelb nach orangerot und der auftretenden Gasentwicklung gut zu verfolgen. Man erhält zunächst ein Gemisch der beiden Diastereomere. Durch Umkristallisieren aus Toluol ist aber eine signifikante Isomerenanreicherung zu erzielen. Das *unlike*-Diastereomer verbleibt in Lösung, während das *like*-Diastereomer in Toluol weitgehend unlöslich ist. Auf diese Weise wird *like*-**3a** mit einem Diastereomerenüberschuss von 77% und einer Ausbeute von 86% und *unlike*-**3a** mit 74% *de* und einer Ausbeute von 81% erhalten. Die Zuordnung der beiden Diastereomeren konnte sowohl anhand der Kristallstrukturanalyse des *like*-Isomers (siehe Kapitel 4.3.2.2), als auch rückwirkend, nach eindeutiger Aufklärung der Konfiguration der intramolekular stabilisierten Komplexe *u*- und *l*-**4a** durchgeführt werden. Dieser Rückschluss ist zulässig, weil die Ringschlussreaktion aller Wahrscheinlichkeit nach unter Retention der Konfiguration am Rhenium erfolgt.^[59]



Gleichung 4-18: Reduktion der Carbonylgruppe führt zum Methylkomplex **3a**

Die Reaktion von Natriumborhydrid mit Suspensionen von **2b** und **c** in THF bei 20 °C verläuft hingegen sehr unvollständig und unter Bildung von Nebenprodukten. Es konnten nur geringe Mengen der gewünschten Methylkomplexe **3b** und **c** isoliert werden, die Ausbeuten betragen in etwa 20%. Zur Optimierung wurden verschiedene Parameter wie Reaktionsdauer, Temperatur und die Menge des zugesetzten Reduktionsmittels variiert. Die Verlängerung der Reaktionszeit von 3.5 auf 12 Stunden ergab keine gesteigerte Ausbeute. Die Absenkung der Reaktionstemperatur auf -78 °C brachte eine geringe Verbesserung der Reinheit, jedoch entstand neben **3c** immer noch ein Nebenprodukt in beträchtlichen Mengen, dessen Signal im ³¹P-NMR-Spektrum bei 42.8 ppm erschien, und das nicht vom Produkt abgetrennt werden konnte. Statt NaBH₄ wurde auch LiAlH₄ als Reduktionsmittel eingesetzt, jedoch war damit abgespaltenes freies Phosphan das Hauptprodukt der Reaktion. Statt der Reduktion der Carbonylgruppe muss der Phosphanligand substituiert worden sein. Wahrscheinlich tritt diese Nebenreaktion auch bei der Verwendung von NaBH₄ auf. Das freie Phosphan wird durch das ebenfalls entstehende BH₃ quaternisiert, wodurch eine Detektion des Phosphans im ³¹P-NMR-Spektrum aufgrund der Quadrupolkopplung schwierig ist. Die gleiche Beobachtung wurde bereits bei der Reaktion von *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄ mit Natriumborhydrid beschrieben. Hier erfolgt die Substitution des Phosphanliganden durch Hydrid, was anhand der Isolierung und Charakterisierung der entstandenen Produkte *rac*-[CpRe(CO)(NO)(H)] und NMDPP•BH₃ belegt wurde (Schema 4-8).^[7]



Schema 4-8: Unterschiedliche Reaktionswege bei der Reaktion von NaBH₄ mit *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NMDPP)]BF₄

In Tabelle 4-12 sind ausgewählte spektroskopische Daten der Methylkomplexe aufgelistet.

Tabelle 4-12: Charakteristische NMR-spektroskopische Daten von *l*- und *u*-3a, 3b und 3c (Diastereomengemische)

	IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹] v(NO)	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]		¹³ C-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]		³¹ P-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]
		C ₅ H ₅	ReCH ₃ (³ J(P,H))	C ₅ H ₅ (² J(P,C))	ReCH ₃ (² J(P,C))	
<i>l</i>-3a	1617	4.74	1.30 (6.3 Hz)	89.0	-37.7 (6.6 Hz)	0.9
<i>u</i>-3a	1617	4.70	1.36 (5.9 Hz)	88.7 (1.7 Hz)	-38.9 (6.7 Hz)	2.9
3b	1617	4.70	1.20 (6.7 Hz)	88.8 (2.2 Hz)	-38.8	0.3
		4.80	1.35 (5.6 Hz)	89.2 (2.5 Hz)	-38.7	4.1
3c	1625	4.69	1.18 (6.3 Hz)	88.3 (2.2 Hz)	-39.7 (8.9 Hz)	7.4
		4.72	1.26 (6.3 Hz)	88.5 (2.2 Hz)	-39.4 (8.3 Hz)	8.6

Die Verschiebungen der NMR-Signale liegen in den gleichen Bereichen wie die analoger Rheniummethylkomplexe.^[7,8,59] Die Phosphorsignale sind im Vergleich zu den Carbonylkomplexen **2a-c** um jeweils 10-13 ppm zu tieferem Feld verschoben.

4.3.2.2 Struktur von $I\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ (*I-3a*)

Von dem Methylkomplex $I\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ (*I-3a*) konnten aus Benzol/Hexan bei 20 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

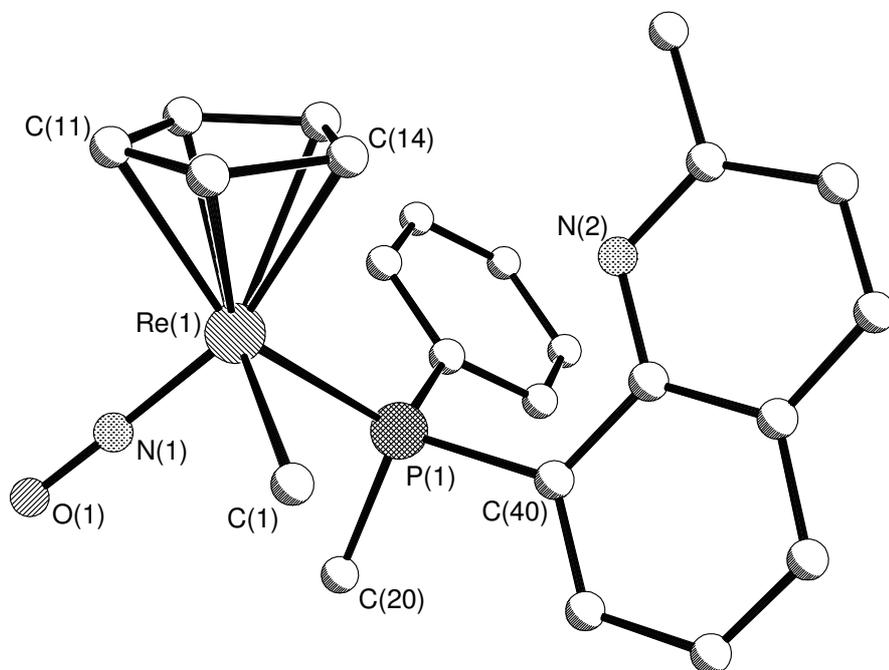


Abbildung 4-4: Struktur von $I\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ (*I-3a*)

In Tabelle 4-13 und in Tabelle 4-14 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel des Moleküls angegeben.

Tabelle 4-13: Wichtige Bindungslängen $I\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ (*I-3a*)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(11)	2.272(8)	Re(1)–N(1)	1.743(5)
Re(1)–C(14)	2.285(8)	N(1)–O(1)	1.210(7)
Re(1)–P(1)	2.3512(14)	Re(1)–C(1)	2.133(7)

Tabelle 4-14: Wichtige Bindungswinkel von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(CH₃)] (*l*-3a)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
P(1)–Re(1)–C(1)	84.1(2)	Re(1)–N(1)–O(1)	178.3(6)
P(1)–Re(1)–N(1)	92.83(18)	Re(1)–P(1)–C(40)	117.25(16)
C(1)–Re(1)–N(1)	94.0(3)		

Im Vergleich mit der literaturbekannten Struktur von *u*-[CpRe(NO)(PAMP)(CH₃)]^[7,8] zeigen sich nur geringfügige Unterschiede in den Bindungslängen, wohingegen die Bindungswinkel zwischen den Liganden um bis zu 4° voneinander abweichen. Der Winkel zwischen Phosphan- und Methyligand beträgt in *l*-3a 84.1(2)°, der zwischen Phosphan- und Nitrosylligand 92.83(18)°. Bei dem PAMP-Analogen betragen diese Winkel 90.24(12)° und 88.89(11)°. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Orientierung der Phosphanliganden. Bei *l*-3a zeigt der Methylsubstituent am Phosphor vom Cp-Ring weg, beim PAMP-Komplex die Phenylgruppe.

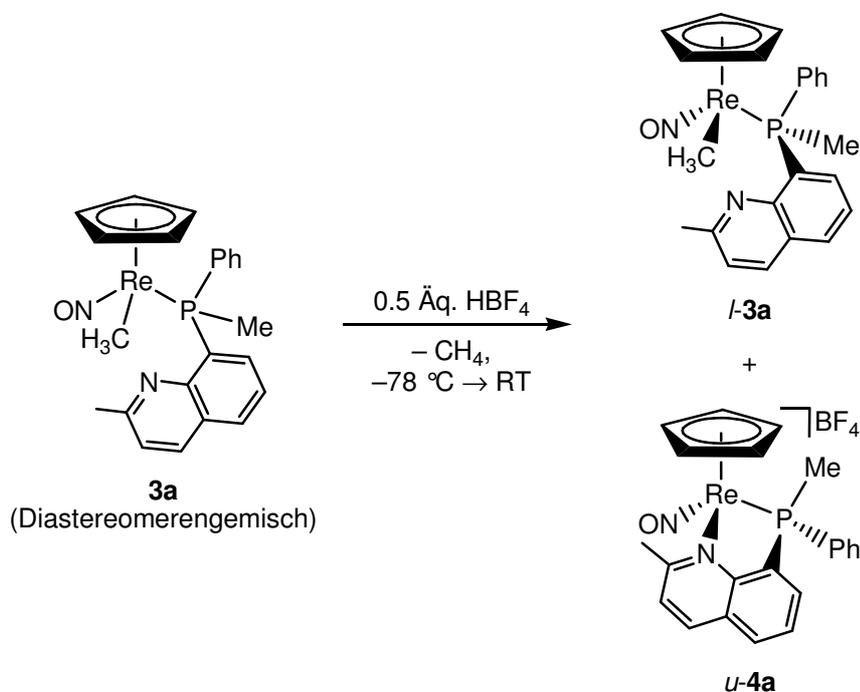
4.3.3 Synthese der Chelatkomplexe

4.3.3.1 Darstellung von *u*- und *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*u*- und *l*-4a) und *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(R)}]BF₄ (4b,c)

Behandelt man einen Komplex vom Typ [CpRe(NO)(PR₃)(CH₃)] mit Säure, so spaltet dieser nach vorangehender Protonierung Methan ab. Das so entstandene ungesättigte 16-Valenzelektronen-Fragment [CpRe(NO)(PR₃)]⁺ kann durch die Besetzung der freien Koordinationstelle durch Lösungsmittelmoleküle oder andere zur Verfügung stehende Lewisbasen stabilisiert werden. Enthält der Phosphanligand eine weitere Donorfunktion in der Peripherie, so kann diese die freie Koordinationsstelle intramolekular besetzen, wodurch stabile und isolierbare Chelatkomplexe erhalten werden. Als Donoratome eignen sich Schwefel, Sauerstoff^[7,8] und Stickstoff^[59]. Rheniumkomplexe mit dem Phosphanliganden P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂) (**1a**) weisen eine hohe Diastereoselektivität der Ringschlussreaktion auf. Nach der Zugabe eines halben Äquivalents Säure zu einer Lösung der diastereomeren Methylkomplexe bei –78 °C wird nahezu isomerenreines

unlike-Diastereomer gebildet. Der ionische Chelatkomplex kann leicht vom neutralen Methylkomplex abgetrennt werden. Der Methylkomplex kann anschließend zum diastereomerenreinen *like*-Chelatkomplex umgesetzt werden. Auf diese Weise lassen sich Diastereomerenüberschüsse von bis zu 98% erzielen.^[59]

In Analogie zu diesen Ergebnissen wurde die Reaktion von **3a** mit Säure bezüglich ihrer Stereoselektivität getestet. Obwohl Methylkomplexe mit Diastereomerenüberschüssen um 75% erhältlich sind, wurde zunächst ein 1:1-Gemisch mit einem halben Äquivalent Tetrafluoroborsäure bei -78 °C umgesetzt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnte, wie erhofft, eine hohe Selektivität der Reaktion beobachtet werden.



Gleichung 4-19: Selektive Ringschlussreaktion nach Protonierung von 3a (es wurde nur je ein Enantiomer abgebildet)

Werden die diastereomerenangereicherten Methylkomplexe *u*-**3a** und *l*-**3a** eingesetzt, kann die Methode genutzt werden, um die Diastereomerenreinheit noch zu erhöhen. Zur Darstellung des *unlike*-Isomers wurden 0.85 Äquivalente HBF_4 verwendet und anschließend das Produkt mit Diethylether ausgefällt. Bei einer Ausbeute von 74% konnte eine Erhöhung des *de* von 74% auf 97% erreicht werden. Im Falle des *like*-Diastereomers wurden zunächst 0.12 Äquivalente Säure zugegeben um noch vorhandenes *unlike*-Isomer abtrennen zu können. Dieses wurde

mit Diethylether ausgefällt, die überstehende Lösung abgetrennt und anschließend mit einem Überschuss an Tetrafluoroborsäure umgesetzt. So konnte eine Ausbeute von 76% und eine Verbesserung des Diastereomerenüberschusses auf 94% erreicht werden. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde bereits diskutiert.^[59] Wichtige spektroskopische Daten der diastereomerenreinen Chelatkomplexe *u*- und *l*-**4a** sind in Tabelle 4-15 aufgeführt.

Tabelle 4-15: Ausgewählte spektroskopische Daten von *u*-4a** und *l*-**4a****

	IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹] ν(NO)	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂) [ppm]
		C ₅ H ₅ (³ J(P,H))	PCH ₃ (² J(P,H))	C ₅ H ₅ (² J(P,C))	PCH ₃ (¹ J(P,C))	
		<i>u</i> - 4a	1696	5.64 (0.6 Hz)	2.48 (10.5 Hz)	
<i>l</i> - 4a	1696	5.27 (0.7 Hz)	2.47 (10.7 Hz)	91.8	16.6 (42.2 Hz)	14.3

Die Bildung des fünfgliedrigen Chelatrings wird durch die ³¹P-NMR-Verschiebung bestätigt. Die Wellenzahl der NO-Schwingung entspricht mit 1696 cm⁻¹ denen vergleichbarer offenkettiger Amin-Komplexe. So beträgt die Schwingungswellenzahl der NO-Liganden im Komplex [CpRe(NO)(PPh₃)(NMe₃)]OTf 1698 cm⁻¹.^[73]

Die Identifizierung der beiden Diastereomeren erfolgte mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Messungen. Dazu wurde von *l*-**4a** ein ¹H-¹H-NOESY-Spektrum und von *u*-**4a** ein ¹H-¹H-ROESY-Spektrum gemessen, da das NOESY-Experiment im Fall von *u*-**4a** aufgrund der zu geringen Korrelationszeit keine verwertbaren Ergebnisse lieferte. Im Spektrum von *u*-**4a** koppelt der Cyclopentadienylligand nur mit der phosphorgebundenen Methylgruppe und nicht mit dem Phenylring. Dies lässt den Schluss zu, dass die beiden stereogenen Zentren unterschiedlich konfiguriert sind und folglich die *unlike*-Form vorliegt (siehe Abbildung 4-2). Im Falle von *l*-**4a** ist eine Kopplung des Phenylrings mit den Protonen des Cyclopentadienylliganden zu beobachten. Die daraus abzuleitende größere räumliche Nähe im Vergleich zur Methylgruppe kann nur bei der *like*-Form auftreten.

Bei **l-4a** ist zusätzlich zu dem erwarteten Signal noch eine schwache Kopplung der phosphorgebundenen Methylgruppe mit dem Cyclopentadienylliganden zu beobachten.

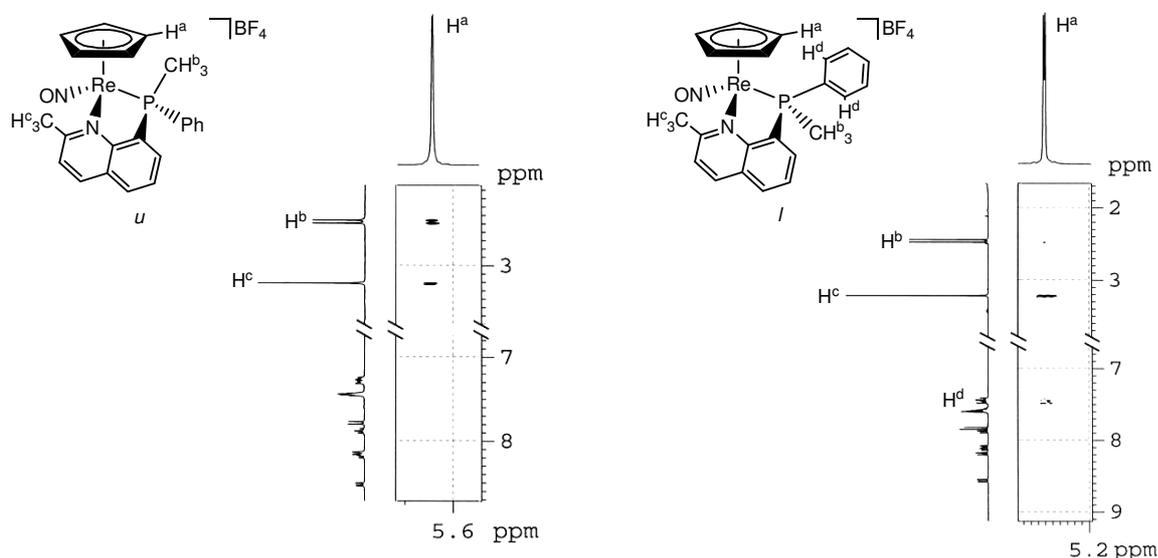
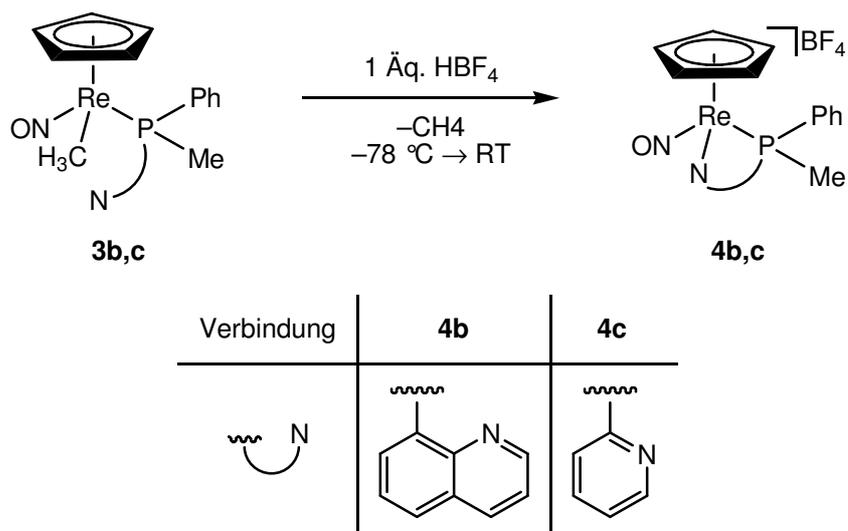


Abbildung 4-5: ^1H - ^1H -ROESY von **u-4a** und ^1H - ^1H -NOESY von **l-4a**

Die Ringschlussreaktion ist gegenüber der Anlagerung externer Liganden bevorzugt. Dies ergab die Durchführung der Reaktion in Anwesenheit eines Überschusses Benzaldehyd.

Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Mengen der Methylkomplexe **4b** und **c** wurde die Ringschlussreaktion nicht bezüglich der Diastereoselektivität getestet. Bei der Umsetzung mit einem Äquivalent Tetrafluoroborsäure konnte die Bildung des Chelatrings in beiden Fällen anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums bestätigt werden. Während die Signale von **4b** die für fünfgliedrige Ringe typische Tieffeldverschiebung von ca. 20 ppm im Vergleich zu analogen offenkettigen Komplexen zeigen, sind die NMR-Signale von **4c** verglichen mit den Carbonylkomplexen **4c** um 52 ppm zu hohem Feld verschoben. Dieser Hochfeldshift ist für viergliedrige Ringe charakteristisch.^[57,58] **4b** konnte aufgrund zu geringer Produktmenge nicht vollständig spektroskopisch charakterisiert werden. Wichtige spektroskopische Daten sind in Tabelle 4-16 angegeben.



Gleichung 4-20: Synthese der Chelatkomplexe 4b und c

Tabelle 4-16: Wichtige spektroskopische Daten von 4b und c (Diastereomergemische)

	IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹] v(NO)	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂), [ppm]		³¹ P-NMR (CD ₂ Cl ₂) [ppm]
		C ₅ H ₅	PCH ₃ (² J(P,H))	C ₅ H ₅	PCH ₃ (¹ J(P,C))	
4b	X	X	X	X	X	10.2 11.4
4c	1692	5.60 5.83	2.31 (10.8 Hz) 2.50 (11.3 Hz)	89.5 90.1	11.6 (33.3 Hz) 13.1 (33.3 Hz)	-55.1 -54.2

4.3.3.2 Struktur von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-4a)

Von der Verbindung *l*-4a konnten aus CDCl₃ für Röntgenbeugungsexperimente geeignete klare rote Kristalle gewonnen werden. Abbildung 4-6 zeigt die Struktur, in Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

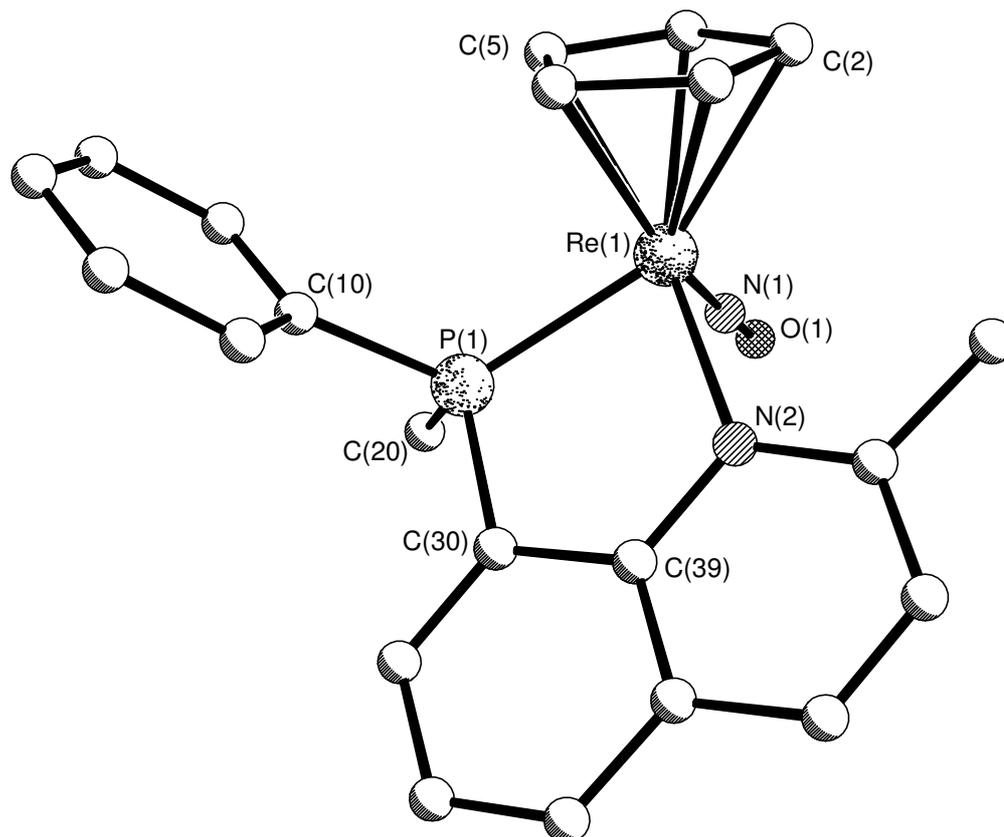


Abbildung 4-6: Struktur des Kations von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-4a)

Tabelle 4-17: Wichtige Bindungslängen von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-4a)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(2)	2.326(4)	N(2)–C(39)	1.409(4)
Re(1)–C(5)	2.220(4)	P(1)–C(30)	1.799(4)
Re(1)–P(1)	2.315(9)	Re(1)–N(1)	1.764(3)
Re(1)–N(2)	2.189(3)	N(1)–O(1)	1.196(4)

Tabelle 4-18: Wichtige Bindungswinkel von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-4a)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
N(2)-Re(1)-P(1)	81.12(8)	C(39)-N(2)-Re(1)	119.3(2)
N(2)-Re(1)-N(1)	96.68(13)	C(30)-P(1)-Re(1)	103.92(12)
N(1)-Re(1)-P(1)	92.59(10)	O(1)-N(1)-Re(1)	173.6(3)

Während die Bindungswinkel zwischen den Nitrosyl- und Phosphan- bzw. den Nitrosyl- und Stickstoffliganden wie beim Carbonylkomplex **2a** ca. 90° betragen, ist der Winkel zwischen den Phosphan- und Stickstoffliganden mit 81.12(8)° durch den Ringschluss deutlich verkleinert.

Die Bindungslängen zwischen dem Zentralmetall und den einzelnen Liganden liegen im gleichen Bereich wie beim Carbonylkomplex **2a**. Der Abstand vom Rhenium zum Stickstoff des Methylchinolins von 2.189(3) Å ist gut mit demjenigen im oktaedrischen Re^{III}-Komplex [ReOCl₂(Hamq)(PPh₃)] (2.165(4) Å) vergleichbar (rechts abgebildet).^[74]



Betrachtet man die in Tabelle 4-19 aufgeführten Torsionswinkel, so zeigt sich die nahezu vollkommene Planarität des Chelatrings.

Tabelle 4-19: Torsionswinkel innerhalb des Chelatrings von *l*-4a

Eckpunkte	Torsionswinkel (°)
P(1)-C(30)-C(39)-N(2)	-1.2(4)
C(30)-C(39)-N(2)-Re(1)	1.1(4)
C(39)-C(30)-P(1)-Re(1)	0.7(3)
C(39)-N(2)-Re(1)-P(1)	-0.4(2)
C(30)-P(1)-Re(1)-N(2)	-0.15(14)

Die Planarität ist wahrscheinlich die Konsequenz aus der sp²-Hybridisierung von C(30), C(39) und N(2) und steht im Gegensatz zum stark gefalteten Chelatring in *l*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]O₃SMe^[59], bei dem der Stickstoffligand sp³-hybridisiert ist. Dort wird durch die Faltung letztlich eine Vergrößerung des

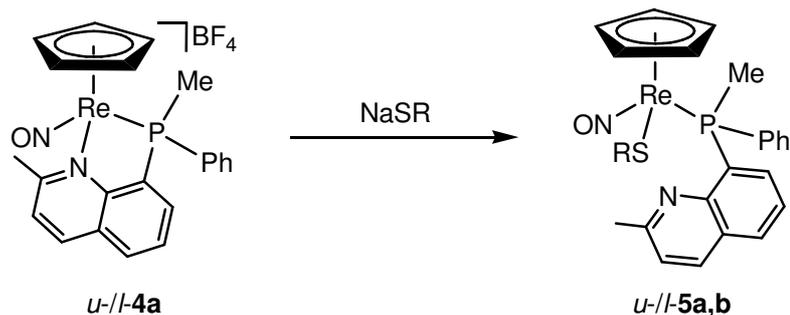
Abstandes zwischen phosphorgebundener Phenylgruppe und Cyclopentadienylliganden erreicht. Weil der Abbau der sterischen Hinderung bei ***l*-4a** nicht möglich ist, bleibt das Molekül gespannt. Eine erhöhte Ringspannung ist im Hinblick auf die Ringöffnung, das heißt Substitution des Chinaldinylliganden, durchaus gewünscht.

4.3.4 Öffnung des Chelatrings

Die diastereomerenreinen Chelatkomplexe *u*- und ***l*-4a** und ***d*** sollen letztendlich als stabile und lagerbare Variante des chiralen Komplexfragments $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{PR}_3\}]^+$ dienen. Um diesen Zweck erfüllen zu können, muss der Phosphanligand hemilabile Eigenschaften besitzen, das heißt, der Stickstoffdonor sollte leicht und ohne Verlust der Stereoinformation substituierbar sein.

4.3.4.1 Ringöffnung von *u*- und *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF₄ (*u*- und *l*-4a) mit Schwefel-Nucleophilen

Als Nucleophile zur Ringöffnung von *u*- und ***l*-4a** wurden im Hinblick auf die nachstehende Synthese der Thioaldehydkomplexe Natriumbenzylthiolat und Natriumhydrogensulfid gewählt. Beide Nucleophile sind in der Lage den Aminoliganden unter Öffnung des Chelatrings zu verdrängen, wobei die entsprechenden Benzylthiolat- und Hydrogensulfidkomplexe *u*-/***l*-5a** und ***b*** in guten bis sehr guten Ausbeuten gebildet werden (Gleichung 4-21). Die Reaktionen verlaufen unter Erhalt der Stereoinformation am Metall. Der *de* entspricht somit dem der Chelatkomplexe. Obwohl der exakte Mechanismus der Ringöffnung nicht bekannt ist, kann man davon ausgehen, dass die Reaktion unter Retention der Konfiguration am Rhenium verläuft. Dies kann anhand der in den Kapiteln 4.3.4.2 und 4.3.4.3 diskutierten Strukturen von ***l*-5a** und ***l*-5b** belegt werden.



Verbindung	<i>u-5a</i>	<i>l-5a</i>	<i>u-5b</i>	<i>l-5b</i>
R	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	H	H
Ausbeute	71%	78%	90%	89%

Gleichung 4-21: Synthese der Benzylthiolat- und Hydrogensulfidkomplexe *u-/l-5a* und *b*

Im Laufe der Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass der Erfolg der Umsetzungen empfindlich von der Einhaltung der Bedingungen abhängt. In Tabelle 4-20 sind die optimalen Reaktionsparameter angegeben.

Tabelle 4-20: Optimale Bedingungen der Ringöffnungsreaktionen

Nucleophil Edukt	NaSCH ₂ Ph	NaSH
<i>u-4a</i>	THF/EtOH (1:1), -78 °C, 1.1 Äquivalente Nucleophil	THF, 0 °C, 3 Äquivalente Nucleophil
<i>l-4a</i>	THF/EtOH (3:2), -78 °C, 1.1 Äquivalente Nucleophil	THF/EtOH (20:1), 0 °C, 3 Äquivalente Nucleophil

Wurden andere Lösungsmittel eingesetzt oder wichen die Mischungsverhältnisse zu stark von den hier angegebenen Werten ab, nahm die Menge an Zersetzungsprodukten stark zu, was am Vorliegen freien Phosphors **1b** und dessen Sulfids im ³¹P-NMR-Spektrum gut zu erkennen war. Gänzlich ist die Bildung geringer Mengen **1b** jedoch nie zu vermeiden.

Die ockerfarbenen Komplexe sind nur begrenzt lagerbar. Die *unlike*-Isomere beginnen sich schon nach wenigen Tagen trotz Lagerung unter Stickstoffatmosphäre zu zersetzen, erkennbar an der Farbänderung nach dunkelbraun und dem Auftreten von Signalen der Zersetzungsprodukte im ³¹P-NMR-Spektrum. Die *like*-Komplexe

sind etwas stabiler, sie lassen sich einige Wochen unter Stickstoffatmosphäre aufbewahren. Wichtige spektroskopische Daten von *u*-/*l*-**5a** und **b** sind in Tabelle 4-21 angegeben.

Tabelle 4-21: Spektroskopische Daten von *u*-/*l*-**5a** und **b**

	IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹] v(NO)	¹ H-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]		¹³ C-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]		³¹ P-NMR (C ₆ D ₆) [ppm]
		C ₅ H ₅	SCH ₂ ^{a)} (² J(H,H))	C ₅ H ₅ (² J(P,C))	SCH ₂ (³ J(P,C))	
<i>u</i> - 5a	1636	4.85	4.05 4.20 (12.7 Hz)	90.5	47.8 (7.9 Hz)	-1.8
<i>l</i> - 5a	1636	4.89	3.98 4.19 (12.6 Hz)	91.1 (1.4 Hz)	47.9 (7.9 Hz)	-4.0
			SH (³ J(P,H))		PCH ₃ (¹ J(P,C))	
<i>u</i> - 5b	1644	4.83 ^{b)}	0.23 (13.2 Hz)	90.8 (1.7 Hz)	18.1 (37.4 Hz)	-1.4
<i>l</i> - 5b	1644	4.89 ^{c)}	0.10 (13.7 Hz)	91.0 (1.8 Hz)	19.1 (37.5 Hz)	-3.6

^{a)} AB-System

^{b)} ³J(P,H) = 0.3 Hz

^{c)} ⁴J(H,H) = 0.5 Hz

Die ³¹P-NMR-Signale befinden sich erwartungsgemäß in einem ähnlichen Bereich wie die der ebenfalls neutralen Methylkomplexe **3a**. Die Protonen der SCH₂-Gruppe von *u*- und *l*-**5a** bilden ein AB-System. Die NO-Schwingungen liegen im Bereich vergleichbarer Komplexe wie *rac*-[CpRe(NO){P(Ph)(Me)(CH₂C₄H₃S)}(SCH₂Ph)].^[7,8] Die Verschiebung des Protons der SH-Gruppe und die Lage der Bande der NO-Schwingung von *u*- und *l*-**5b** stimmen gut mit den Werten des ähnlichen Komplexes [CpRe(NO)(PPh₃)(SH)] überein.^[56]

Mögliche Gründe, weshalb die Reaktion von *u*- und *l*-**4a** mit Schwefel-Nucleophilen zum Erfolg führt, finden sich in den elektronischen und strukturellen Unterschieden

zu dem im vorigen Kapitel diskutierten Komplex **4d**. So ist der Stickstoff der Chinaldinylgruppe sp^2 -hybridisiert, in dem Aniliny substituenten hingegen sp^3 . Außerdem ist das Chinaldinylgerüst weniger flexibel als das Anilinygerüst. Das führt vermutlich zu einer größeren Spannung des fünfgliedrigen Chelatrings, wie bereits bei dem Vergleich der Strukturen von **1-4a** und **1-4d** in Kapitel 4.3.3.2 erläutert wurde.

4.3.4.2 Struktur von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SCH₂Ph)] (**1-5a**)

Durch Diffusion von Hexan in eine Lösung des Benzylthiolatkomplexes **1-5a** in Benzol konnten für Diffraktometermessungen geeignete gelbe Kristalle gewonnen werden. Abbildung 4-7 zeigt die Struktur im Kristall.

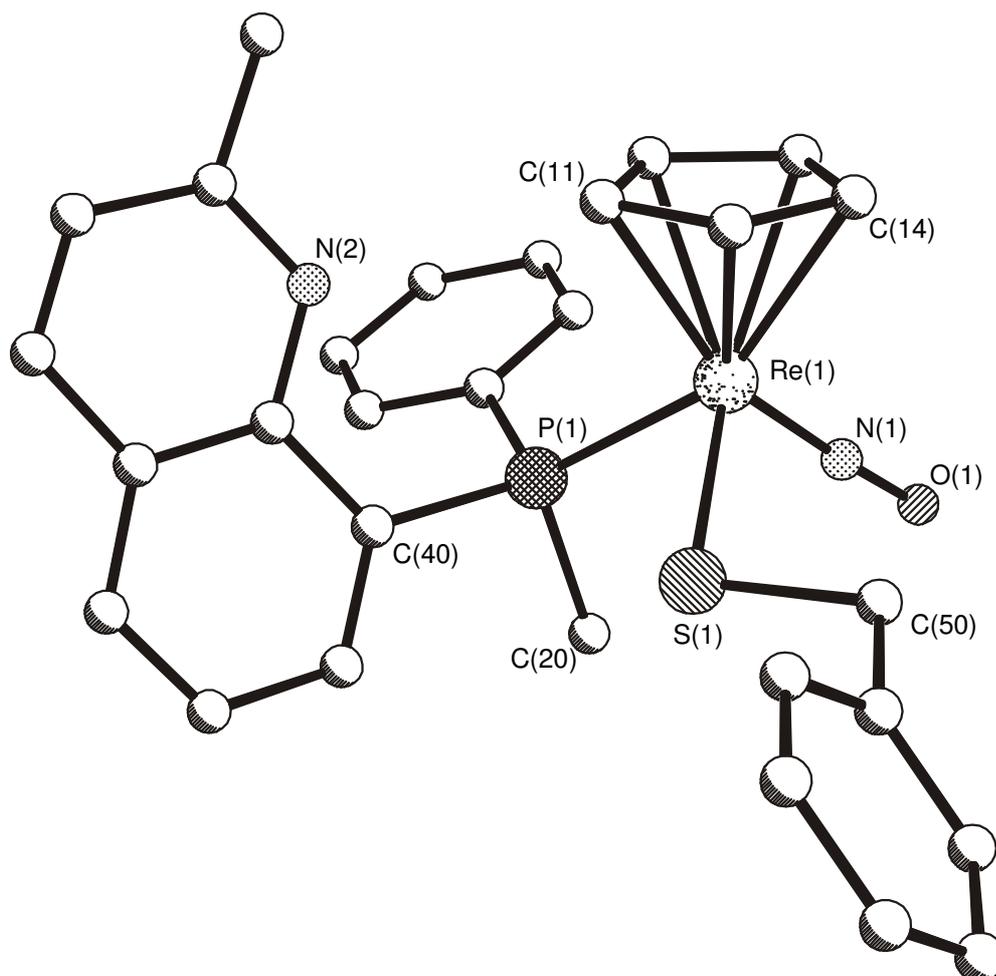


Abbildung 4-7: Struktur von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SCH₂Ph)] (**1-5a**)

Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4-22 und Tabelle 4-23 angegeben.

Tabelle 4-22: Ausgewählte Bindungslängen von $[CpRe(NO)\{P(Me)(Ph)(8\text{-chinaldinyI})\}(SCH_2Ph)]$ (*I-5a*)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(11)	2.298(3)	Re(1)–N(1)	1.757(2)
Re(1)–C(14)	2.321(4)	S(1)–C(50)	1.835(3)
Re(1)–P(1)	2.3653(7)	N(1)–O(1)	1.201(3)
Re(1)–S(1)	2.3873(8)		

Tabelle 4-23: Ausgewählte Bindungswinkel von $[CpRe(NO)\{P(Me)(Ph)(8\text{-chinaldinyI})\}(SCH_2Ph)]$ (*I-5a*)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
N(1)-Re(1)-P(1)	91.02(8)	C(50)-S(1)-Re(1)	103.38(11)
S(1)-Re(1)-N(1)	98.95(9)	C(51)-C(50)-S(1)	112.2(2)
S(1)-Re(1)-P(1)	84.60(3)	O(1)-N(1)-Re(1)	177.0(3)

Der Vergleich mit dem neutralen Methylkomplex zeigt kaum Besonderheiten bezüglich der Bindungslängen und -winkel. Lediglich der Winkel zwischen Thiolat- und Nitrosylliganden ist signifikant aufgeweitet. Unerwartet große S-Re-N-Winkel findet man generell in Thiolatkomplexen dieses Typs. Die Ursache dafür ist in einer antibindenden Wechselwirkung des p-artigen freien Elektronenpaares am Schwefel mit dem HOMO–1 des Komplexfragments $[CpRe(NO)(PR_3)]^+$ zu suchen.^[55]

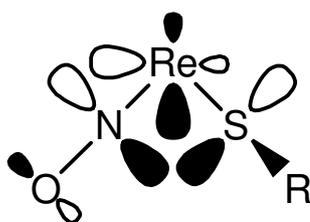


Abbildung 4-8: Repulsive Wechselwirkung des des p-artigen freien Elektronenpaares am Schwefel mit dem HOMO–1 des Komplexfragments

4.3.4.3 Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*l*-5b)

Durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Hydrogensulfidkomplexes *l*-5b in Benzol konnten für Diffraktometermessungen geeignete orange Kristalle gewonnen werden.

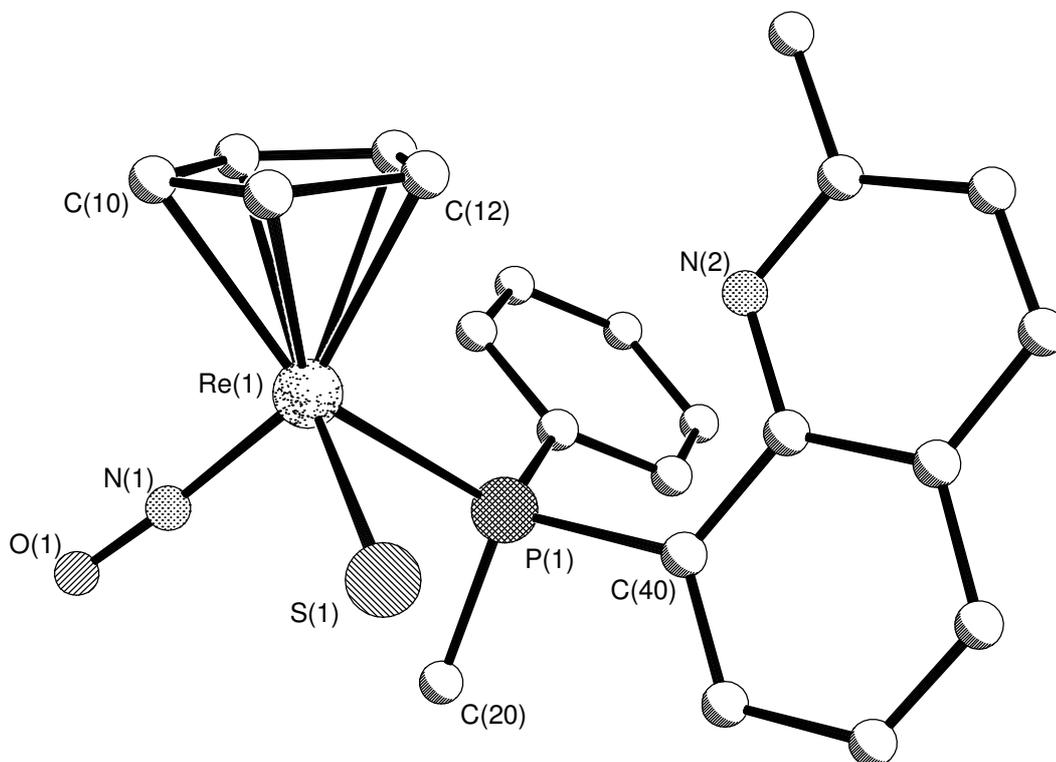


Abbildung 4-9: Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*l*-5b)

Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4-24 und Tabelle 4-25 angegeben.

Tabelle 4-24: Ausgewählte Bindungslängen von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*l*-5b)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(10)	2.286(7)	Re(1)–S(1)	2.391(2)
Re(1)–C(12)	2.281(7)	Re(1)–N(1)	1.796(6)
Re(1)–P(1)	2.3711(15)	N(1)–O(1)	1.150(8)

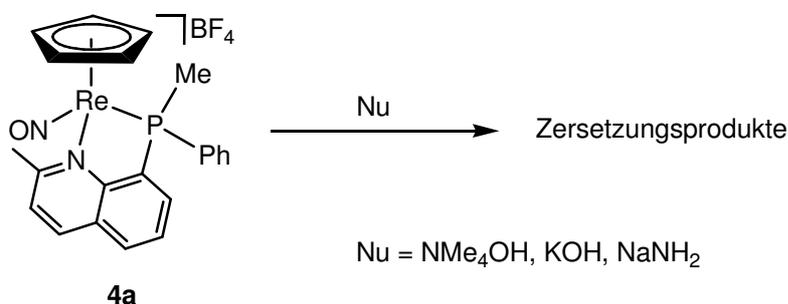
Tabelle 4-25: Ausgewählte Bindungswinkel von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*l*-5b)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
N(1)-Re(1)-P(1)	91.81(17)	S(1)-Re(1)-P(1)	83.76(6)
S(1)-Re(1)-N(1)	98.52(18)	O(1)-N(1)-Re(1)	176.3(5)

Im Vergleich zur Struktur des Benzylthiolatkomplexes *l*-5a fällt die exakt gleiche Lage des Phosphanliganden mit zum Cyclopentadienyling zeigendem Chinaldinylrest auf. Bindungslängen und -winkel zeigen keine Besonderheiten.

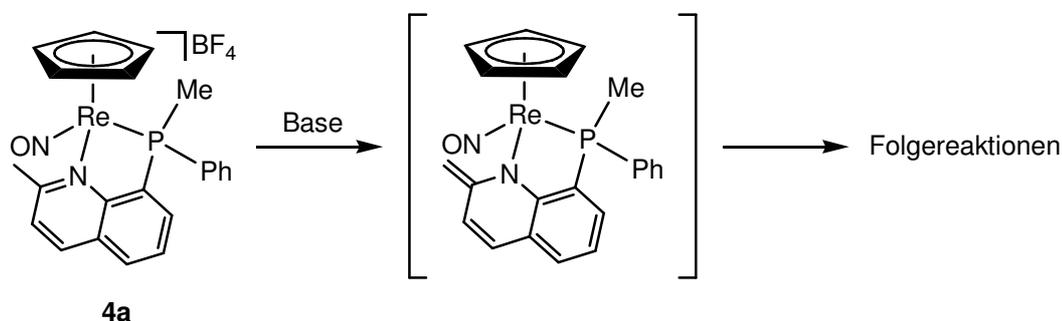
4.3.4.4 Versuche zur Ringöffnung von *u*- und *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*u*- und *l*-4a) mit Stickstoff- und Sauerstoff-Nucleophilen

Um die Einsatzmöglichkeiten der Chelatkomplexe *u*- und *l*-4a zu erweitern, wurden auch Reaktionen mit N- und O-Nucleophilen getestet, die unter Öffnung des Chelatringes verlaufen sollten. Zur Synthese von SH-Komplex-Analoga wurden Tetramethylammoniumhydroxid, Kaliumhydroxid und Natriumamid als Nucleophile eingesetzt. In keinem Fall konnte das gewünschte Produkt erhalten werden. Meist kam es zur vollständigen Zersetzung der Komplexe, was sich in einer Farbänderung der Reaktionslösungen nach violett oder schwarz und der Abspaltung des Phosphanliganden manifestierte.


Gleichung 4-22: Reaktion von 4a mit N- und O-Nucleophilen führt zur Zersetzung

Die Ursache der unerwünschten Reaktionen ist vermutlich die stärkere Basizität der N- und O-Nucleophile im Vergleich zu den S-Nucleophilen. Die Deprotonierung der

Methylgruppe des Chinaldinylliganden würde zunächst zum neutralen Enaminkomplex führen, welcher sich anschließend zersetzt (siehe Gleichung 4-23).

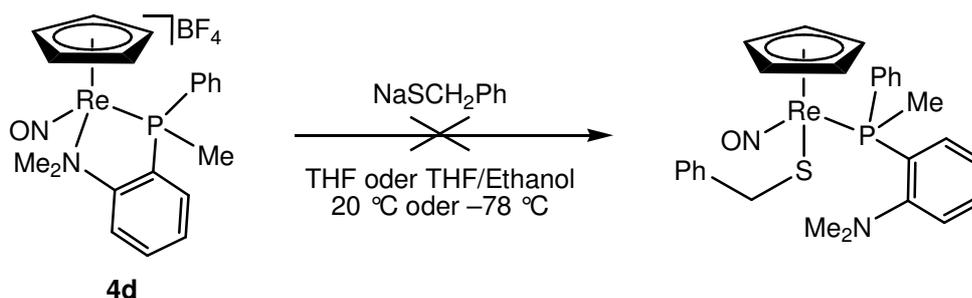


Gleichung 4-23: Mögliche Nebenreaktion mit stark basischen Nucleophilen

In siedendem Acetonitril oder mit Natriumacetylacetonat erfolgt hingegen überhaupt keine Reaktion. Die Nucleophilie des Nitrils und der C,H-aciden Verbindung ist zu gering um den Aminoliganden zu verdrängen.

4.3.4.5 Versuche zur Ringöffnung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)-(C₆H₄o-NMe₂)}]BF₄ (**4d**)

Es wurde versucht den Aminoliganden unter Öffnung des Chelatrings mit Benzylthiolat zu substituieren. Zu einer Suspension von **4d** in THF wurde Natriumbenzylthiolat fest oder in Ethanol gelöst gegeben. Die Zugabe erfolgte sowohl bei 20 °C als auch bei -78 °C. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich im Verlauf der Reaktion in beiden Fällen von ocker nach dunkel-violett. Im ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung konnte nur noch das Signal des freien Phosphans **1a** detektiert werden. Der gewünschte Benzylthiolatkomplex wurde nicht erhalten.



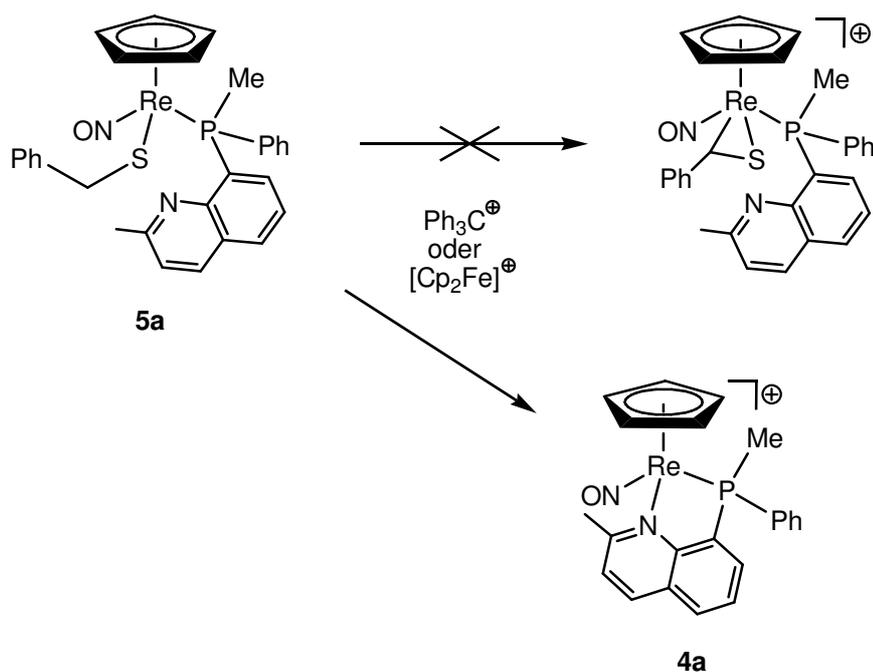
Gleichung 4-24: Die Reaktion von **4d** mit Benzylthiolat führt nicht zur Ringöffnung

Die Hemilabilität des Phosphanliganden **1a** konnte nicht bestätigt werden. Der Komplex **4d** ist somit nicht als ein Analogon für das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PR}_3)]^+$ geeignet.

4.3.5 Synthese der Thioaldehydkomplexe

4.3.5.1 Versuche zur Darstellung des Thiobenzaldehydkomplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{S}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (**6a**) aus dem Benzylthiolatkomplex **5a**

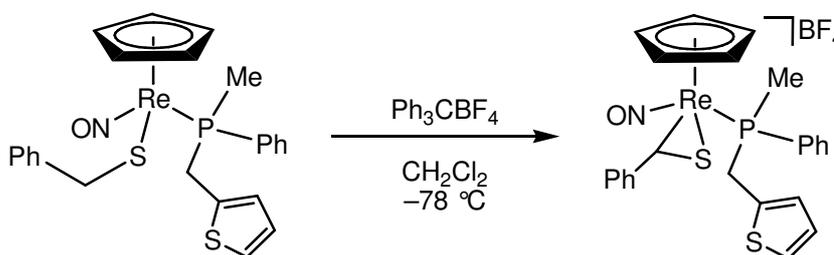
Als nächstes sollte der Thiobenzaldehydkomplex **6a** ausgehend von dem Benzylthiolatkomplex **5a** dargestellt werden. Eine zu diesem Zweck bisher äußerst erfolgreich bei Ruthenium-^[25] und Rheniumkomplexen^[6,52] angewandte Methode ist die formale Hydridabstraktion an der dem Schwefel benachbarten Methylengruppe mit Hilfe von Tritylium- oder Ferrocenium-Salzen. Die Reaktion mit dem Benzylthiolatkomplex **5a** führt allerdings nicht zum gewünschten Thioaldehydkomplex. Es konnte sowohl mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ in Dichlormethan als auch mit $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$ in Aceton ausschließlich die Bildung der Chelatkomplexe **4a** beobachtet werden.



Gleichung 4-25: Reaktion von **5a** mit $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$ oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$ führt zur Bildung von **4a**

Eine Erklärung für die unerwartete Bildung des Chelatkomplexes könnte der Reaktionsmechanismus liefern. Es erfolgt genau genommen keine Übertragung eines hydridischen Wasserstoffs, sondern zwei Ein-Elektronen-Oxidationen mit anschließendem Protonen-Transfer. Dies konnte durch cyclovoltametrische Messungen im Fall von Ph_3CBF_4 belegt werden.^[6] Der Mechanismus wird durch die Tatsache gestützt, dass $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ auch in anderen Reaktionen als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel fungiert.^[6,25] Als Zwischenstufe muss demnach eine elektronisch ungesättigte Spezies vorliegen. Diese stabilisiert sich vermutlich intramolekular durch Koordination des Chinaldinylnickstoffs an das Zentralmetall unter Abspaltung eines Mercaptylradikals. Das Radikal kann verschiedene Folgereaktionen eingehen, was den Nachweis eines einheitlichen Abspaltungsproduktes verhindert.

Der ähnliche Thiolatkomplex $\text{rac}[\text{CpRe}(\text{NO})\text{rac}(\text{P}(\text{Ph})(\text{Me})(\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{S}))(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ reagiert unter denselben Bedingungen problemlos zum entsprechenden Thioaldehydkomplex (siehe Gleichung 4-26), obwohl er ebenfalls ein hemilabiles Phosphan enthält.^[33,7]



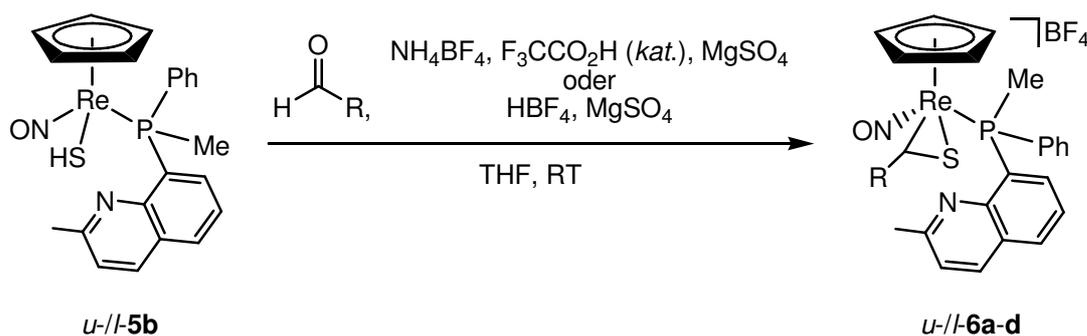
Gleichung 4-26: Erfolgreiche Reaktion zum Thioaldehydkomplex trotz hemilabilem Phosphanliganden

Um den Angriff des Stickstoffdonors zu verhindern, wurde versucht diesen durch Protonierung zu „schützen“. Dazu wurden zu einer Lösung des Komplexes **5a** in Dichlormethan vorab vier Äquivalente HBF_4 gegeben, um eine vollständige Protonierung zu gewährleisten. Dennoch wurde der gewünschte Thioaldehydkomplex **6a** nicht erhalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnten nur mehrere Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Die Darstellung von Thioaldehydkomplexen aus Thiolatkomplex-Vorstufen ist in diesem Fall offenbar nicht möglich.

4.3.5.2 Darstellung der Thioaldehydkomplexe *u*- und *l*-[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHR)]BF₄ (*u*- und *l*-6a-d) aus den Hydrogensulfidkomplexen *u*- und *l*-5b

Eine andere Möglichkeit zur Darstellung von Thioaldehydkomplexen ist die säurekatalysierte Kondensation von Aldehyden an Hydrogensulfidkomplexe. Diese bei Rutheniumkomplexen etablierte Methode^[27,28] konnte nun auch auf die Rheniumkomplexe mit Erfolg angewendet werden. Setzt man **5b** mit einem zehnfachen Überschuss Aldehyd in Gegenwart von Säure um, so ist die Reaktion zum Thioaldehydkomplex innerhalb von 10 Minuten beendet. Zwei Varianten der Reaktion wurden getestet. Zum einen kann eine äquimolare Menge NH₄BF₄ als Protonenquelle eingesetzt und die Reaktion mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure gestartet werden. Zum anderen können zwei Äquivalente Tetrafluoroborsäure dem gleichen Zweck dienen, wobei nach Reaktionsende basisches Aluminiumoxid zur Reaktionsmischung gegeben wird, um überschüssige Säure zu neutralisieren. Zum Abfangen des freiwerdenden Wassers wird in jedem Fall schon vor der Reaktion wasserfreies Magnesiumsulfat zugesetzt. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung, wie im Falle der Rutheniumkomplexe, ist nicht nötig, die Komplexe **6a-d** fallen als helle ockerfarbene Pulver in guten bis sehr guten Ausbeuten an. Sie sind unter Stickstoffatmosphäre über Wochen stabil und lassen sich auch kurzzeitig an Luft handhaben.



Verbindung	<i>u</i> -6a	<i>l</i> -6a	<i>u</i> -6b	<i>l</i> -6b	<i>u</i> -6c	<i>l</i> -6c	<i>u</i> -6d	<i>l</i> -6d
R	Ph	Ph	Me	Me	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe	C ₆ H ₄ <i>p</i> -OMe	C ₆ F ₅	C ₆ F ₅
Ausbeute	91%	82%	76%	78%	79%	81%	90%	93%

Gleichung 4-27: Darstellung der Thioaldehydkomplexe *u*- und *l*-6a-d

Die Reaktion verläuft unter Erhalt der Stereoinformation. Der Diastereomerenüberschuss entspricht somit dem des SH-Komplexes **5b**. Wichtige spektroskopische Daten der Thioaldehydkomplexe sind in Tabelle 4-26 angegeben.

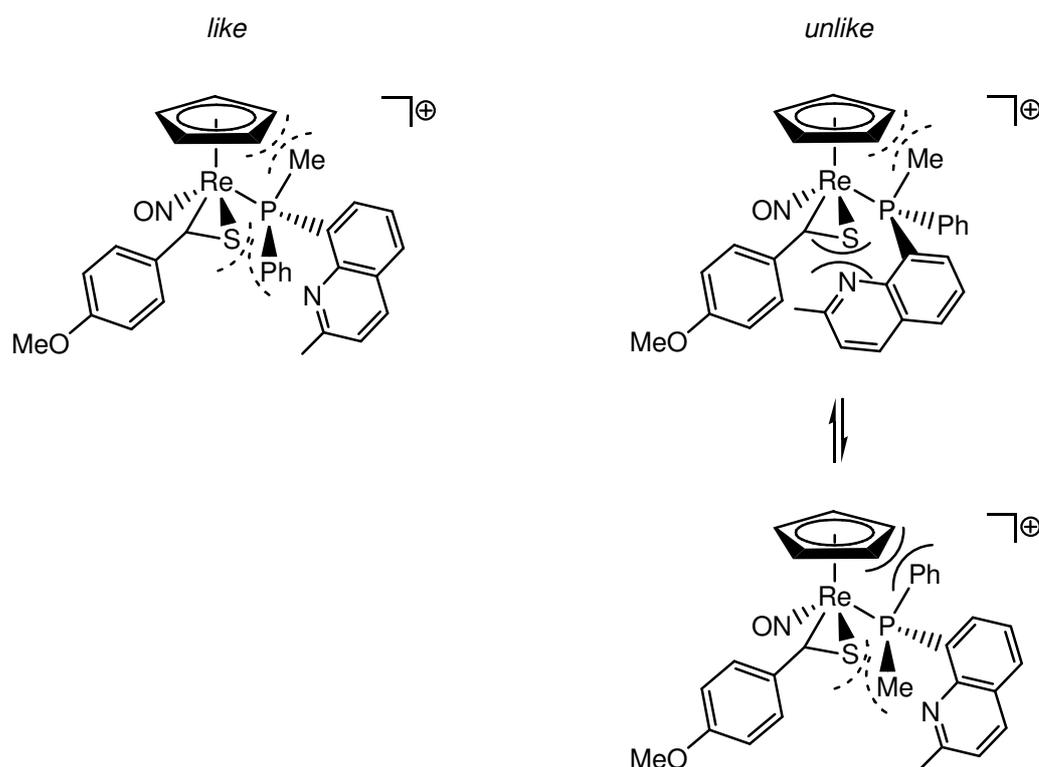
Tabelle 4-26: Wichtige spektroskopische Daten der Thioaldehydkomplexe *u*- und *l*-6a-d

	IR (CH ₂ Cl ₂) [cm ⁻¹] ν(NO)	¹ H-NMR (d ₆ -Aceton) [ppm]		¹³ C-NMR (d ₆ -Aceton) [ppm]		³¹ P-NMR (d ₆ -Aceton) [ppm]
		C ₅ H ₅ (³ J(P,H))	SCH (² J(P,H))	C ₅ H ₅ (² J(P,C))	SCH (² J(P,C))	
<i>u</i> - 6a	1757 (s) 1702 (w)	6.27	6.99 (0.8 Hz)	100.9	51.8	-9.4
<i>l</i> - 6a	1741 (s) 1702 (w)	6.31 (1.0 Hz)	7.01 (1.5 Hz)	101.7 (0.4 Hz)	51.6	-10.7
<i>u</i> - 6b	1752	6.17 (0.9 Hz)	5.85 ^{a)} (1.5 Hz)	100.5 (0.4 Hz)	48.8	-9.8
<i>l</i> - 6b	1737	6.15 (1.0 Hz)	5.86 ^{a)} (1.7 Hz)	101.2 (0.6 Hz)	48.3	-12.1
<i>u</i> - 6c	1752 (s) 1701 (s)	6.21	7.03	100.7	52.6	-9.5
<i>l</i> - 6c	1740	6.29	7.07	101.6	52.4	-10.9
<i>u</i> - 6d	1758 (s) 1712 (m)	6.30	6.69	101.6	35.5	-10.3
<i>l</i> - 6d	1744	6.40 (1.0 Hz)	6.65	102.4	34.7	-11.3

^{a)} ³J(H,H) = 5.7 Hz

Die IR-Spektren der einzelnen Komplexe weisen interessante Unterschiede auf. Aus der Schwingungswellenzahl des NO-Liganden lässt sich auf die Koordinationsweise des Thioaldehydliganden schließen, denn die NO-Valenzschwingung reagiert sehr sensibel auf elektronische Veränderungen am Metall. Eine verstärkte Rückbindung vom Metall zum NO-Liganden führt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen. Hierzu muss ergo eine höhere Elektronendichte am Metall vorliegen,

wie im Fall der η^1 -Koordination aufgrund der donativen Bindung eines freien Elektronenpaares am Schwefel in ein unbesetztes Metall-d-Orbital. Umgekehrt ist die NO-Schwingung zu höheren Wellenzahlen verschoben, wenn als Folge der η^2 -Koordination Elektronendichte vom Metall in das π^* -Orbital der C=S-Doppelbindung verschoben wird, da nun die Rückbindung vom Metall zum NO-Liganden schwächer ist. Die IR-Spektren der Komplexe *u*- und *l*-**6a**, *u*-**6c** und *u*-**6d** zeigen Banden, die auf das Vorliegen beider Koordinationsformen in Lösung deuten. Bei den Thiobenzaldehydkomplexen *u*- und *l*-**6a** sind die Banden der η^1 -Isomere nur schwach ausgeprägt, bei dem *para*-Methoxythiobenzaldehydkomplex *u*-**6c** liegen beide Isomere ungefähr in gleichen Mengen vor. Die Komplexe *u*- und *l*-**6b**, *l*-**6c** und *l*-**6d** zeigen nur die Bande des η^2 -Isomers. Die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Diastereomeren bezüglich des Vorliegens unterschiedlicher Koordinationsformen haben vermutlich sterische Gründe, wie Schema 4-9 verdeutlicht.



Schema 4-9: Die η^2 -Koordination hat für das *unlike*-Diastereomer von **6c** stärkere sterische Wechselwirkungen als für das *like*-Isomer zur Folge. (Hier nicht dargestellt: das Thioaldehydproton zeigt zum Cp-Liganden, der aromatische Rest von diesem weg.)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sprechen für eine π -Koordination des Thioaldehydliganden. Nur das ^1H -NMR des *para*-Methoxythiobenzaldehyd-komplexes **u-6c** weist aufgrund einer Verbreiterung aller Signale auf ein Gleichgewicht zwischen η^1 - und η^2 -Koordinationisomeren hin.

Die Phosphorverschiebungen entsprechen denen anderer ionischer Komplexe wie des Carbonylkomplexes **2a**.

4.3.5.3 Struktur von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆H₄p-OMe)]BF₄ (**u-6c**)

Durch Diffusion von Diethylether in eine Lösung von Komplex **u-6c** in Aceton konnten Kristalle gewonnen werden, die für Diffraktometermessungen geeignet waren. Abbildung 4-10 zeigt die Struktur des Kations im Festkörper. Das Gegenion wurde nicht abgebildet. In der Elementarzelle befinden sich außerdem ein fehlgeordnetes Molekül Diethylether auf spezieller Lage. Es handelt sich wie erwartet um das *unlike*-Diastereomer bezogen auf die relative Konfiguration am Phosphor und Rhenium.

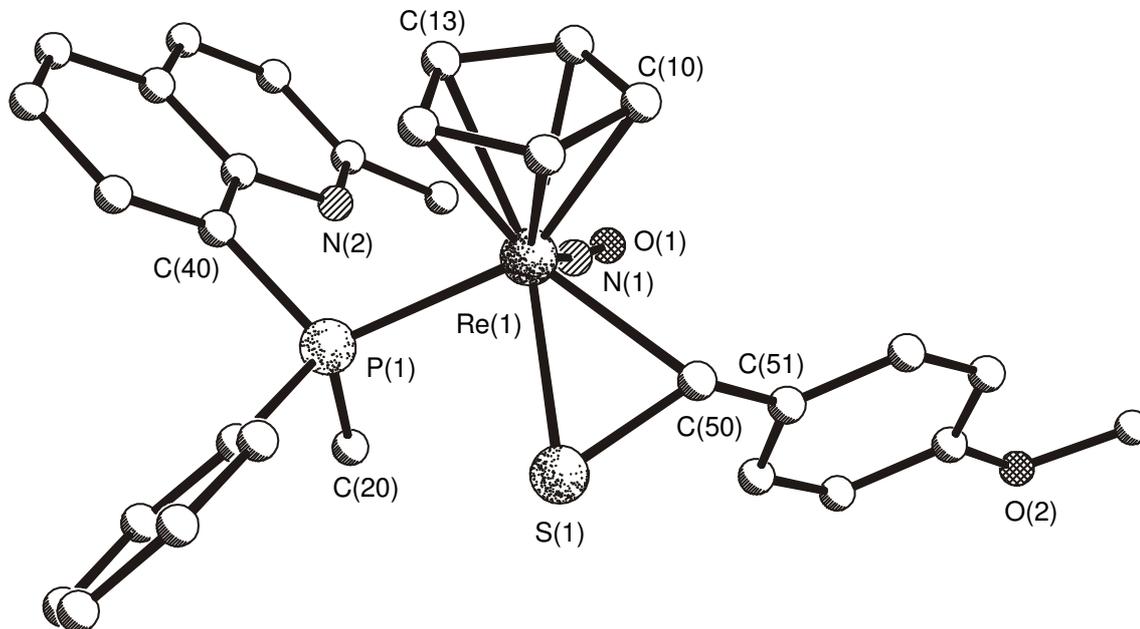


Abbildung 4-10: Struktur des Kations von **u-6c**

Der aromatische Rest des Thioaldehydliganden steht *trans* zum Cyclopentadienyling und geht folglich die geringsten sterischen Wechselwirkungen mit den übrigen Liganden am Rhenium ein.

Wichtige strukturelle Parameter sind in Tabelle 4-27 und Tabelle 4-28 angegeben. Sämtliche Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich nur unwesentlich von denen des Rheniumthiobenzaldehydkomplexes $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{S}=\text{CHPh})]\text{PF}_6$.^[39]

Tabelle 4-27: Wichtige Bindungslängen von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]-(S=CHC₆H₄p-OMe)]BF₄ (μ -6c)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(10)	2.297(6)	Re(1)–C(50)	2.232(5)
Re(1)–C(13)	2.271(6)	Re(1)–N(1)	1.760(5)
Re(1)–P(1)	2.4322(14)	S(1)–C(50)	1.731(6)
Re(1)–S(1)	2.3912(14)	N(1)–O(1)	1.174(7)

Tabelle 4-28: Wichtige Bindungswinkel von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]-(S=CHC₆H₄p-OMe)]BF₄ (μ -6c)

Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
N(1)-Re(1)-P(1)	90.42(17)	C(50)-Re(1)-N(1)	91.0(2)
S(1)-Re(1)-P(1)	79.80(5)	S(1)-C(50)-C(51)	122.3(4)
S(1)-Re(1)-C(50)	43.80(15)	O(1)-N(1)-Re(1)	171.9(5)

Die Lage der S=C-Bindung spiegelt, wie in der Projektion gut zu erkennen ist, die Position des HOMOs am Komplex-Fragment wieder (Abbildung 4-11). Über dieses erfolgt die Rückbindung in das unbesetzte π^* -Orbital der S=C-Doppelbindung, was zu einer Vergrößerung des S-C-Abstandes um etwa 10 pm im Vergleich zu η^1 -Thioaldehydkomplexen, wie $[\text{CpRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (1.627 Å)^[75], oder freiem 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)thiobenzaldehyd (1.602 Å)^[76] führt.

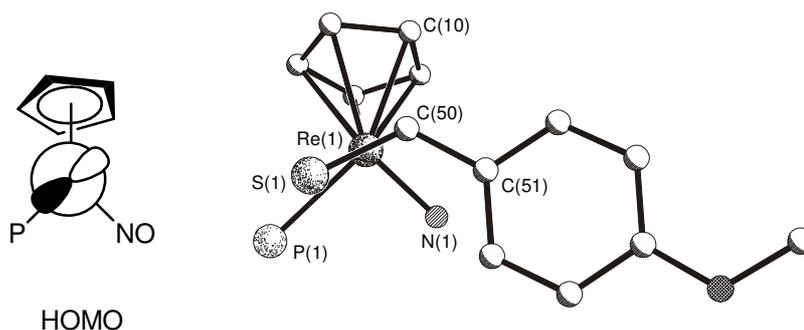


Abbildung 4-11: Die Lage der S=C-Bindung spiegelt die Position des HOMO's wieder

4.3.6 Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehydkomplexen

Zur Untersuchung der Addition von Nucleophilen an koordinierte Thioaldehyde wurden die Thiobenzaldehydkomplexe *u*- und *l*-**6a** herausgegriffen. Besonderes Augenmerk galt den Stereoselektivitäten der Reaktionen unter dem Einfluss des Komplexfragments mit zwei chiralen Zentren. Auch die Möglichkeit der Bildung eines Templats bestehend aus angreifendem Nucleophil und Komplex sollte untersucht werden.

4.3.6.1 Additionsreaktionen mit Grignardreagenzien, CH-aciden Verbindungen und Thiolaten

Nucleophile können an die S=C-Funktion der Rheniumthioaldehydkomplexe addieren. Der Angriff erfolgt am Kohlenstoffatom, wobei ein neues Stereozentrum gebildet wird. Zunächst wurde *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}](S=CHPh)]BF₄ (*l*-**6a**) mit Natriumacetylacetonat umgesetzt. Das Nucleophil wird in vierfachem Überschuss bei -78 °C zu einer Lösung oder Suspension des Thioaldehydkomplexes gegeben. Anschließend wird die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion verläuft glatt unter Bildung des entsprechenden Thiolatkomplexes. Überschüssiges Nucleophil kann leicht durch Filtration über einen Spritzenvorsatzfilter abgetrennt werden. Komplex **7a** löst sich sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln, wodurch eine Aufarbeitung bei -78 °C notwendig wird. Erfolgt die Aufarbeitung bei höheren Temperaturen treten Ausbeuteverluste auf. Wie sich herausstellte ist die Stereoselektivität der Reaktion, erkennbar an den erzielten Diastereomerenüberschüssen des Produktes *l*-

[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SCH(acac)Ph)]BF₄ (**-7a**), stark von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel abhängig. Wird die Reaktion in Aceton oder THF durchgeführt, liegt der *de* unter 15%. Das beste Ergebnis lieferte Toluol mit einem *de* von 53%. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Aminofunktion des Phosphanliganden eine dirigierende Wirkung während des nucleophilen Angriffs entfaltet. Dabei wird das Natriumion von dem Stickstoffatom komplexiert (siehe Abbildung 4-12).

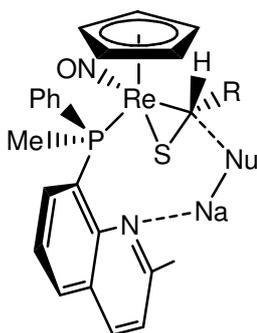
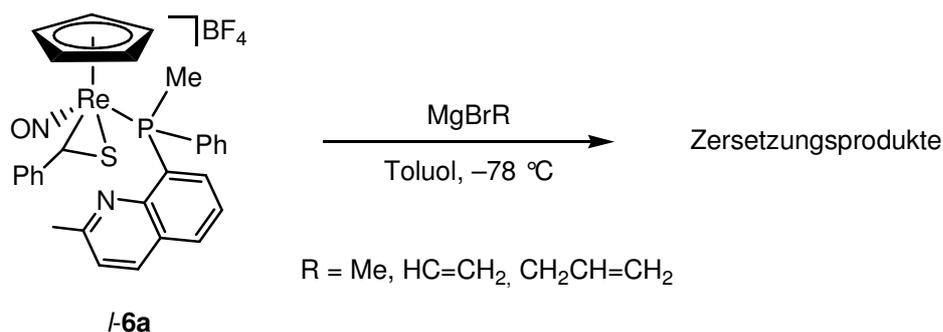


Abbildung 4-12: Schematische Darstellung der dirigierenden Wirkung der Aminofunktion (Nu = Nucleophil)

In Gegenwart polarer Lösungsmittelmoleküle kann sich dieser Effekt nicht einstellen, weil das nucleophile Salz durch eine Solvathülle abgeschirmt ist. In der Literatur finden sich viele Beispiele für einen solchen Templat-Effekt. So werden einige optisch aktive organische Amine wie (–)-Sparteine schon seit längerem zur Komplexierung von Lithiumalkylen in enantioselektiven Synthesen eingesetzt.^[77] Auch Zinkorganyle können in Verbindung mit chiralen Komplexierungsreagenzien zu hoch enantioselektiven Alkylierungen genutzt werden.^[78,79,80]

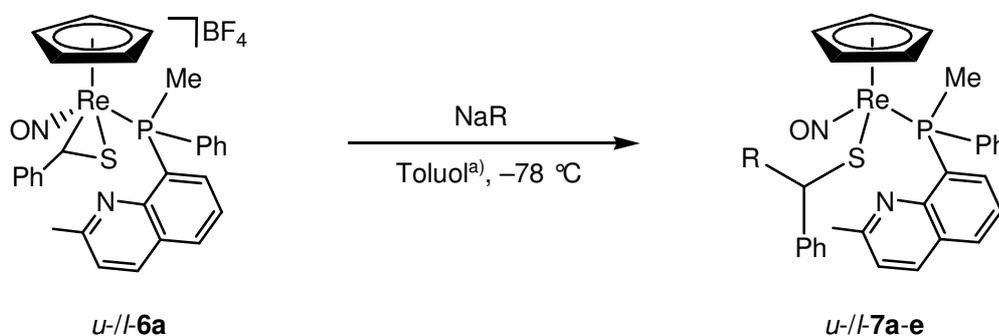
Als nächstes wurden verschiedene Grignardreagenzien als Nucleophile eingesetzt. Die Durchführung erfolgte wie oben beschrieben mit dem Unterschied, dass die kommerziell erhältlichen Reagenzien Methyl-, Vinyl- und Allylmagnesiumbromid als Lösungen in Diethylether oder THF gehandhabt wurden. Keine der Reaktionen führte zum gewünschten Ergebnis. Es wurden lediglich unlösliche Zersetzungsprodukte erhalten.



Gleichung 4-28: Die Reaktion von I-6a mit Grignardreagenzien führt nicht zum gewünschten Ergebnis

Vermutlich sind unerwünschte Redoxreaktionen, die Grignard- und auch Organolithiumreagenzien häufig eingehen, die Ursache.

Erfolgreicher sind die Reaktionen mit verschiedenen Natriumthiolaten und mit Natriumcyanid. Sämtliche Reaktionen und die resultierenden Thiolatkomplexe sind in Gleichung 4-29 zusammengefasst. Als Lösungsmittel wurde aufgrund der oben erläuterten Gründe Toluol eingesetzt. Bei der Reaktion mit NaS^tBu entstehen bei Verwendung reinen Toluols jedoch zum Großteil Zersetzungsprodukte, weshalb die Reaktion in einem Gemisch von Toluol und Ethanol durchgeführt werden muss.



Verbindung	<i>u-7a</i>	<i>l-7a</i>	<i>u-7b</i>	<i>l-7b</i>	<i>u-7c</i>	<i>l-7c</i>	<i>u-7d</i>	<i>l-7d</i>	<i>u-7e</i>	<i>l-7e</i>
R	acac	acac	SCH ₂ Ph	SCH ₂ Ph	SEt	SEt	S ^t Bu	S ^t Bu	CN	CN
Ausbeute	77%	59%	73%	78%	65%	62%	71%	75%	89%	73%
<i>de</i>	70%	53%	65%	89%	60%	79%	42%	46%	83%	79%

^{a)}Gemisch von Toluol/Ethanol bei *u-/l-7d*

Gleichung 4-29: Synthese der Thiolatkomplexe *u-* und *l-7a-e*

Die Ausbeuten liegen zwischen 59 und 89%, die Stereoselektivitäten zwischen 42% und 89%. Durch einen Vergleich der Integrale des ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung mit denen des aufgearbeiteten Produkts kann eine Verfälschung der Diastereomerenüberschüsse durch die Aufarbeitung weitestgehend ausgeschlossen werden. Ausgewählte spektroskopische Daten der Hauptisomere sind in Tabelle 4-29 und Tabelle 4-30 angegeben.

Tabelle 4-29: IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Thiolatkomplexe *u*- und *l*-7a-e

	IR (CH_2Cl_2), [cm^{-1}] $\nu(\text{NO})$	^{31}P -NMR (C_6D_6), [ppm]
<i>u</i>-7a	1647, 1694 ^{a)}	-2.9
<i>l</i>-7a	1642, 1694 ^{a)}	-5.7
<i>u</i>-7b	1645	-2.6
<i>l</i>-7b	1653	-5.6
<i>u</i>-7c	1648	-2.7
<i>l</i>-7c	1646	-5.7
<i>u</i>-7d	1643	-2.7
<i>l</i>-7d	1643	-5.8
<i>u</i>-7e	1654	-3.4
<i>l</i>-7e	1653	-6.3

^{a)}CO-Bande

Tabelle 4-30: Wichtige ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Thiolatkomplexe *u*- und *l*-**7a-e**

	^1H -NMR (C_6D_6) [ppm]			^{13}C -NMR (C_6D_6) [ppm]		
	C_5H_5 ($^3J(\text{P},\text{H})$)	ReSCH	Sonstige Signale	C_5H_5 ($^2J(\text{P},\text{C})$)	ReSCH ($^3J(\text{P},\text{C})$)	Sonstige Signale
<i>u</i> - 7a	4.92 (0.4 Hz)	4.59 ^{a)}	4.65 ^{a)} (SCHCH)	90.8 (1.5 Hz)	58.4 (8.1 Hz)	78.8 (SCHCH)
<i>l</i> - 7a	4.89	4.64 ^{a)}	4.71 ^{a)} (SCHCH)	91.0 (1.5 Hz)	56.7 (8.1 Hz)	78.9 (SCHCH)
<i>u</i> - 7b	4.99	4.95	3.72, 3.51 ^{b)} (SCH ₂)	90.7 (1.4 Hz)	65.5 (8.6 Hz)	38.3 (SCH ₂)
<i>l</i> - 7b	4.99	4.97	3.49, 3.65 ^{c)} (SCH ₂)	90.9 (1.5 Hz)	64.8 (8.8 Hz)	38.3 (SCH ₂)
<i>u</i> - 7c	5.08	5.22	1.13 ^{d)} (SCH ₂ CH ₃)	90.8 (1.5 Hz)	65.6 (8.5 Hz)	14.9 (SCH ₂ CH ₃)
<i>l</i> - 7c	5.11	5.20	1.11 ^{e)} (SCH ₂ CH ₃)	91.0 (1.5 Hz)	64.8 (8.7 Hz)	14.8 (SCH ₂ CH ₃)
<i>u</i> - 7d	5.19	5.29	1.25 (C(CH ₃) ₃)	90.7 (1.5 Hz)	65.0 (8.4 Hz)	31.8 (C(CH ₃) ₃)
<i>l</i> - 7d	5.22 (0.5 Hz)	5.27	1.22 (C(CH ₃) ₃)	90.9 (1.5 Hz)	64.1 (8.7 Hz)	31.7 (C(CH ₃) ₃)
<i>u</i> - 7e	5.14	4.75	---	90.8 (1.4 Hz)	47.5 (8.9 Hz)	---
<i>l</i> - 7e	5.17	4.75	---	91.0 (1.4 Hz)	47.1 (9.1 Hz)	---

a) $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.0$ Hzb) AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.6$ Hzc) AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.5$ Hzd) $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hze) $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.4$ Hz

Die Verbindungen *u*- und *l*-**7a-e** sind durchweg gelbe Pulver, die sich gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol lösen. In Dichlormethan sollten sie nur kurzzeitig gehandhabt werden, da recht schnell Zersetzung eintritt. Die NO-

Valenzschwingungen liegen im charakteristischen Bereich von Neutralkomplexen, auch die Phosphorverschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigen keine Besonderheiten. Die SCH_2 -Gruppe von *u*- und *l*-**7b** erscheint aufgrund der geminalen Kopplung als AB-System.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Komplexfragment $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyll})\}]^+$ in der Lage ist, die Addition verschiedener Schwefel- und Kohlenstoff-Nucleophile mit Diastereoselektivitäten bis zu 89% zu ermöglichen.

4.3.6.2 Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}- {SCH(S^tBu)Ph}] (*l*-**7d**)

Von *l*-**7d** konnten durch Diffusion von Pentan in eine toluolische Lösung zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle erhalten werden. Abbildung 4-13 zeigt die Struktur.

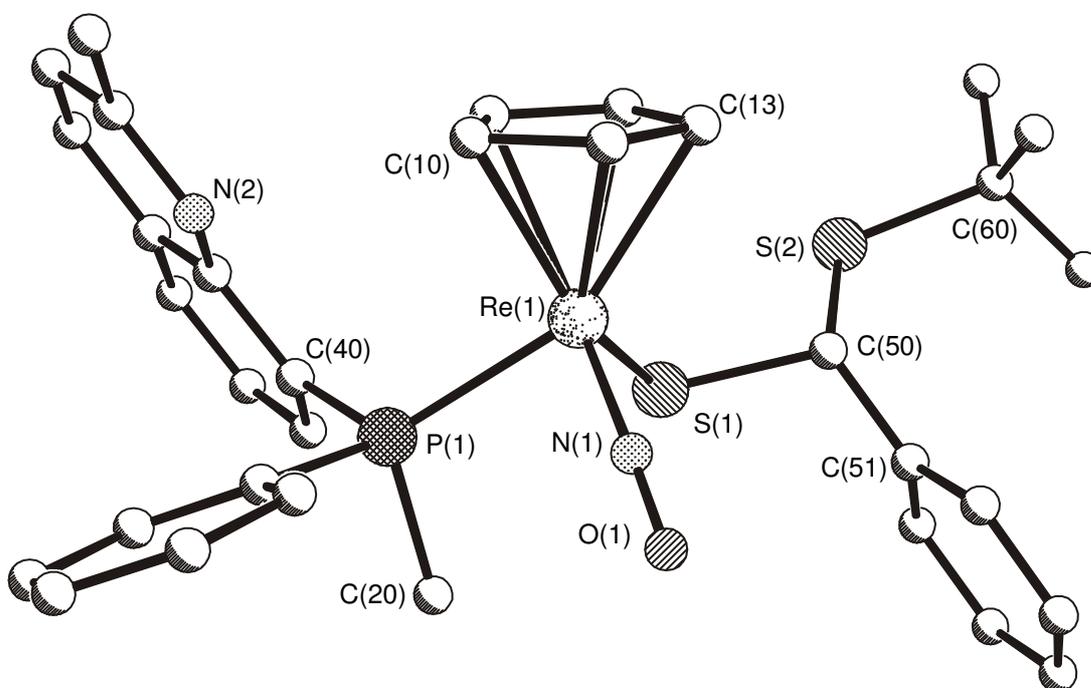


Abbildung 4-13: Struktur von *l*-**7d**

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4-31 und Tabelle 4-32 angegeben.

Tabelle 4-31: Wichtige Bindungslängen von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}{SCH(S^tBu)Ph}] (l -7d)

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(10)	2.245(3)	Re(1)–N(1)	1.754(3)
Re(1)–C(13)	2.311(3)	S(1)–C(50)	1.848(4)
Re(1)–P(1)	2.3610(9)	C(50)–S(2)	1.818(4)
Re(1)–S(1)	2.3853(9)	N(1)–O(1)	1.196(4)

Tabelle 4-32: Wichtige Bindungswinkel von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}{SCH(S^tBu)Ph}] (l -7d)

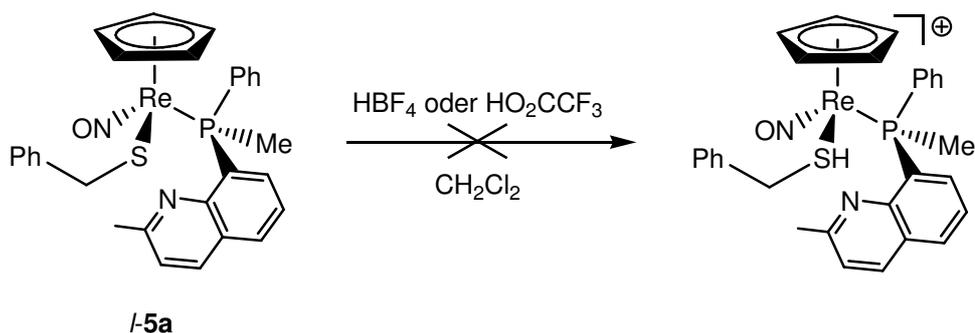
Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
N(1)-Re(1)-P(1)	89.39(10)	S(1)-C(50)-S(2)	104.45(19)
S(1)-Re(1)-N(1)	99.03(12)	C(50)-S(2)-C(60)	107.08(19)
S(1)-Re(1)-P(1)	86.51(3)	C(51)-C(50)-S(1)	112.5(3)
C(50)-S(1)-Re(1)	104.78(13)	O(1)-N(1)-Re(1)	176.8(4)

Als Vergleich bietet sich die in Kapitel 4.3.4.2 beschriebene Struktur von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}{SCH₂Ph}] (l -5a) an. Trotz des sterisch anspruchsvollen S^tBu-Substituenten am Thiolatliganden sind Bindungslängen und -winkel nahezu identisch. Der Abstand zwischen Phosphan- und Thiolatligand ist bei l -7d im Vergleich zu l -5a nur geringfügig größer, erkennbar an einer Winkelaufweitung um 2° zwischen S(1)-Re(1)-P(1).

4.3.6.3 Versuche zur Abspaltung gebundener Thiolatliganden

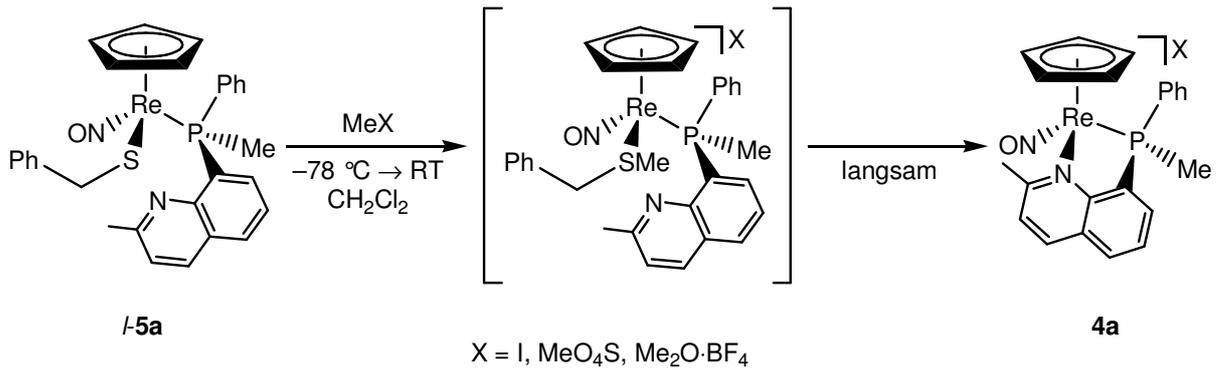
Die Thiolatliganden sollten unter Rückgewinnung der Chelatkomplexe **4a** freigesetzt werden. Zuerst wurde versucht, den metallgebundenen Schwefel zu protonieren, um einen Thiolkomplex zu generieren, der unter Abspaltung des Thiols zerfällt. Die

Reaktion entspräche in etwa der Synthese der Chelatkomplexe **4a** aus den Methylkomplexen **3a**. Mit dieser Methode gelingt auch die Freisetzung chiraler Alkohole aus Rheniumalkoholatkomplexen.^[81] Eine Lösung des Benzylthiolatkomplexes **l-5a** in Dichlormethan wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Trifluoressigsäure oder Tetrafluoroborsäure im Überschuss versetzt. Nachdem die Mischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde noch 12 Stunden gerührt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnte nur der Eduktkomplex detektiert werden.



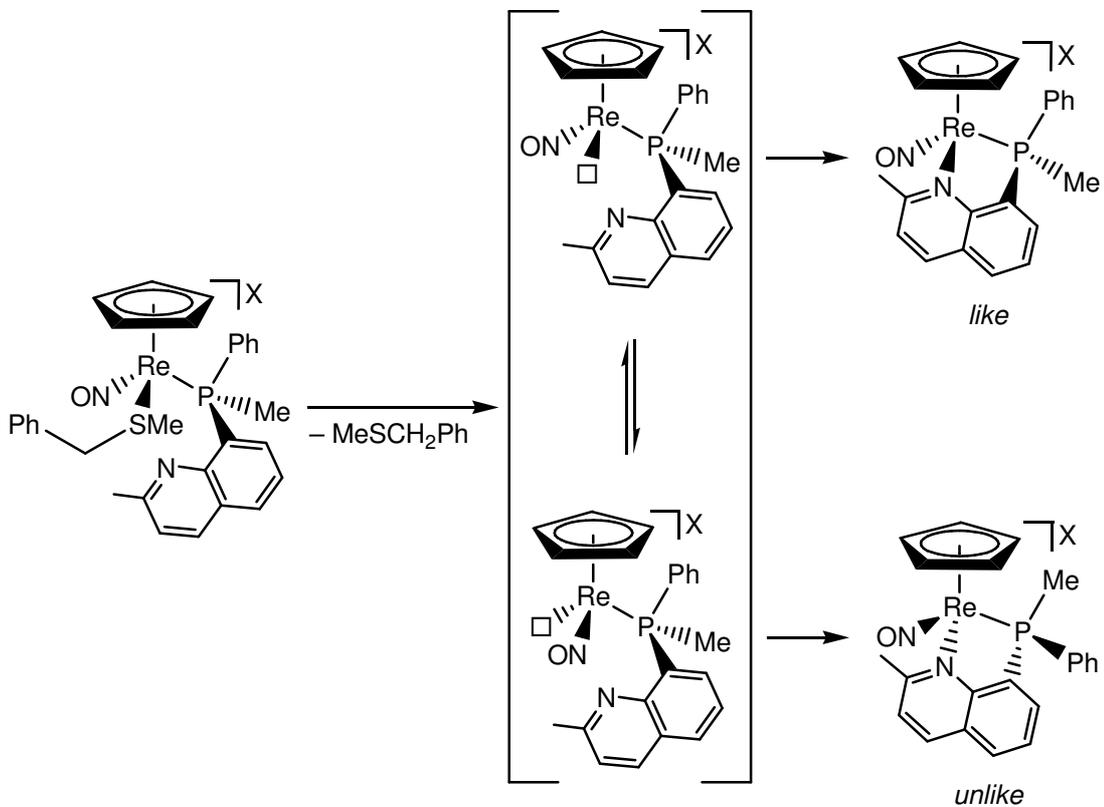
Gleichung 4-30: Versuche zur Protonierung des Thiolatliganden

Alternativ zur Protonierung bietet es sich an, den metallgebundenen Schwefel zu methylieren. Geeignete Methylierungsmittel sind Methyljodid, Dimethylsulfat und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat. Eine Lösung des Benzylthiolatkomplexes **l-5a** in Dichlormethan wird mit einem geringen Überschuss Methyljodid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt. Nach Erreichen von Raumtemperatur kann im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung ein Signal bei -14 ppm detektiert werden. Die chemische Verschiebung spricht dafür, dass es sich um den kationischen Thioetherkomplex handelt. Dieser zerfällt langsam über mehrere Stunden unter Bildung des Chelatkomplexes **l-4a**, dessen Diastereomerenüberschuss allerdings nur 66% beträgt. Um auszuschließen, dass das Iodid-Ion für den Verlust an Stereoinformation verantwortlich ist, indem es kurzzeitig an das Metall koordiniert, wurde die Reaktion auch mit Dimethylsulfat und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat durchgeführt. Die Reaktion verläuft in der gleichen Weise wie mit Methyljodid. Der Diastereomerenüberschuss des Produkts ist identisch.



Gleichung 4-31: Abspaltung des Thiolatliganden durch Methylierung von 1-5a

Ursache für den Verlust an Stereoinformation ist anscheinend die relativ hohe Temperatur bei der der Zerfall des Thioetherkomplexes stattfindet. Das entstehende ungesättigte pyramidale Komplexfragment ist nur bei tiefen Temperaturen konfigurationsstabil. Bei Raumtemperatur kann es invertieren, bevor die intramolekulare Besetzung der freien Koordinationsstelle durch den Chinaldinylrest erfolgt. Schema 4-10 verdeutlicht diesen Sachverhalt.



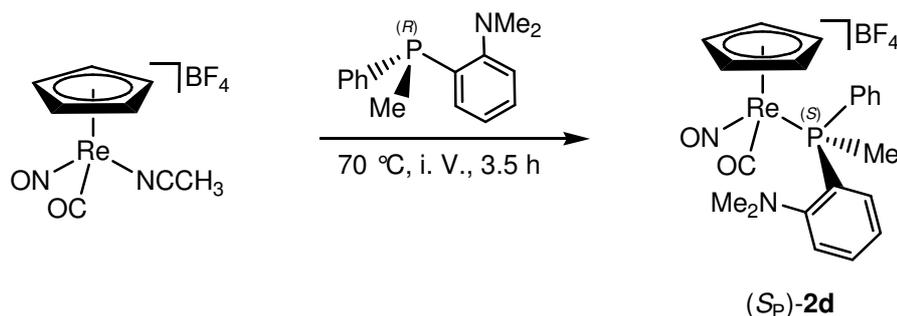
Schema 4-10: Inversion des ungesättigten Komplexfragments führt zur Verringerung der Isomerenreinheit

4.3.7 Synthese der enantiomerenreinen Rheniumkomplexe

Die Darstellung der Rheniumkomplexe mit enantiomerenreinen Phosphanen entspricht prinzipiell den Synthesen der racemischen Komplexe. Im Detail traten aber des öfteren Probleme auf, die Modifikationen der Reaktionführung nötig machten.

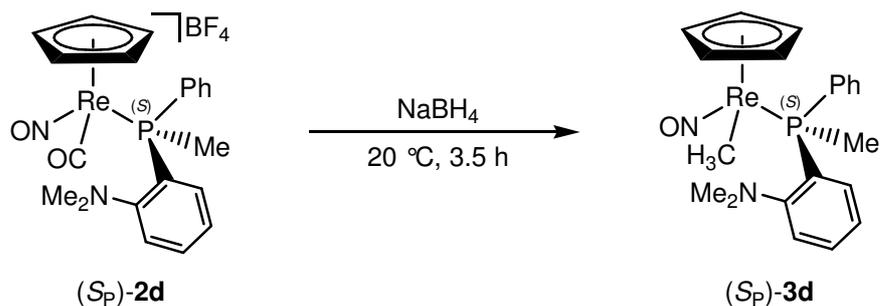
4.3.7.1 Synthese der Rheniumkomplexe mit (*R*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((*R*)-**1a**)

Die Darstellung der diastereomeren Carbonylkomplexe [CpRe(CO)(NO){(*S*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ ((*S_P*)-**2e**) erfolgt durch Reaktion des Acetonitrilkomplexes [CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ mit (*R*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((*R*)-**1a**) ohne Lösungsmittel im Vakuum bei 70 °C. Die Reaktionsdauer beträgt 3.5 h. Die Temperatur sollte 70 °C nicht übersteigen, weil es sonst zur Inversion des P-chiralen Phosphans kommen kann.



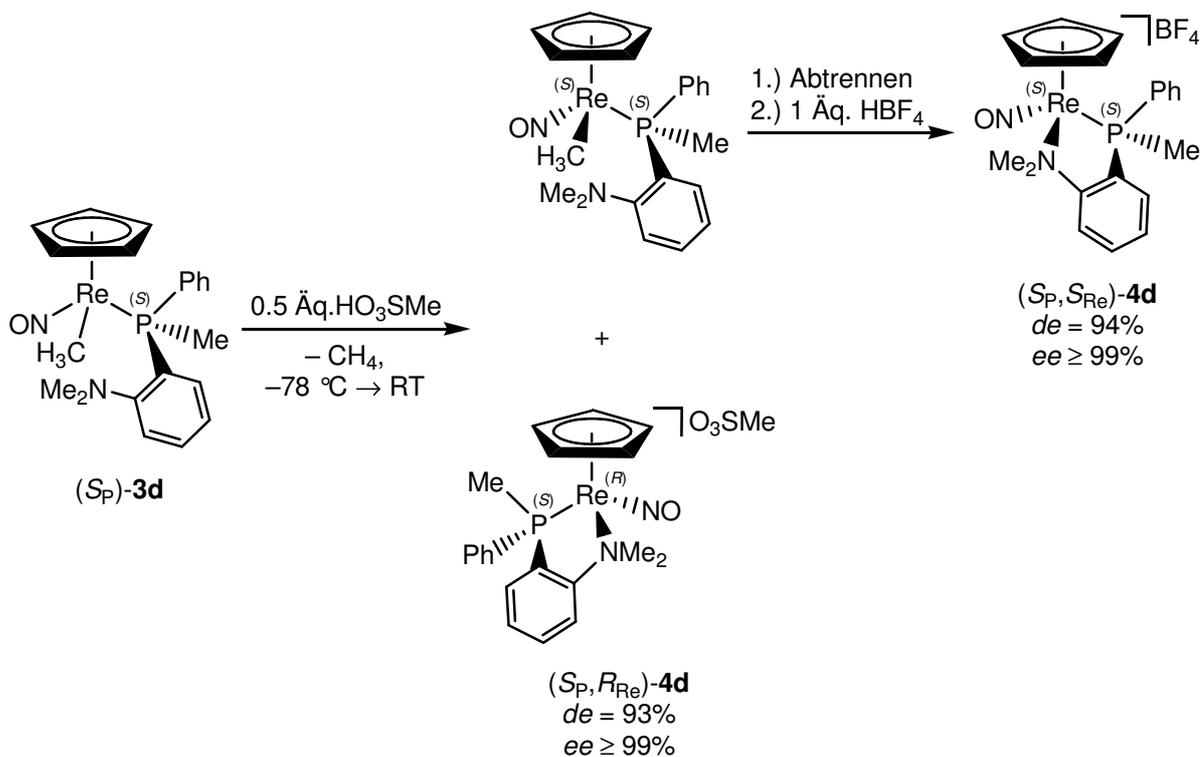
Gleichung 4-32: Synthese von [CpRe(CO)(NO){(*S*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ ((*S_P*)-**2e**)

Im nächsten Schritt wird der Carbonylligand mit NaBH₄ zum Methylgruppen reduziert. Die diastereomeren Methylkomplexe (*S_P*)-**3d** werden durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan mit einem Diastereomerenüberschuss von 92% (*unlike*) und 62% (*like*) erhalten.



Gleichung 4-33: Synthese von [Cp*Re(NO){(S)-P(Me)(Ph)(C₆H₄-o-NMe₂)(CH₃)}] ((S_P)-3d)

Nach Abspaltung der Methylgruppe mit Säure, erfolgt der Ringschluss mit hoher Diastereoselektivität. Es wurde ein 1:1 Diastereomerenmischungs der Methylkomplexe eingesetzt.



Gleichung 4-34: Synthese der isomerenreinen Chelatkomplexe (S_P, R_{Re})- und (S_P, S_{Re})-4d

Die optische Reinheit der Komplexe (S_P, R_{Re})- und (S_P, S_{Re})-4d wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart des Lanthanidenshiftreagenzes Eu(tfc)₃ zu 99% bestimmt. Die Ausbeuten liegen bei 90%, die Diastereomerenüberschüsse betragen 93% für (S_P, R_{Re})- und 94% für (S_P, S_{Re})-4d.

4.3.7.2 Struktur von (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄o-NMe₂)(CH₃)}] ((S_P, R_{Re})-3d)

Von dem Methylkomplex (S_P, R_{Re}) -3d konnten aus Toluol/Pentan Kristalle gewonnen werden, die für Diffraktometermessungen geeignet waren. Abbildung 4-14 zeigt die Struktur im Kristall. Der Flack-Parameter mit einem Wert von 0.018(9) bestätigt das Vorliegen des (S_P, R_{Re}) -Enantiomers.

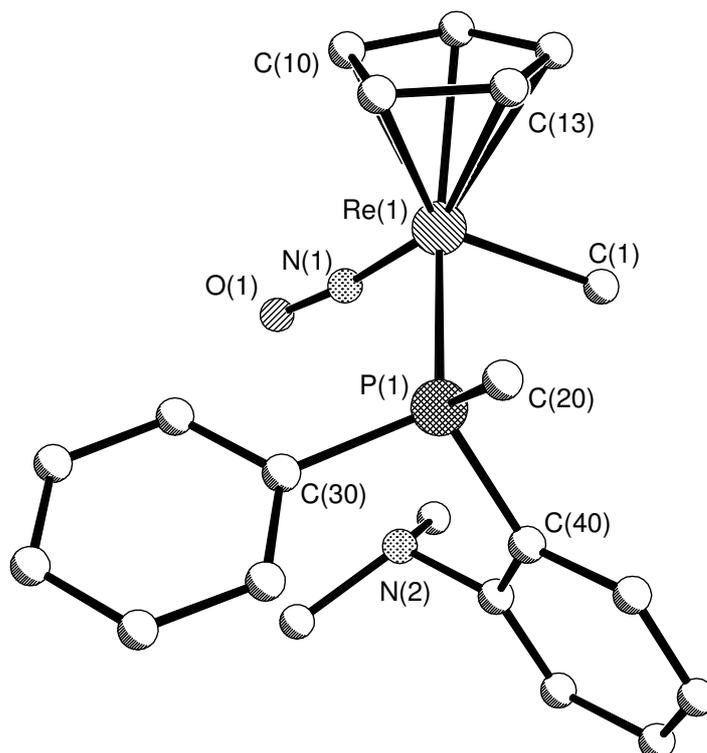


Abbildung 4-14: Struktur von (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄o-NMe₂)(CH₃)}] ((S_P, R_{Re})-3d)

In Tabelle 4-33 und Tabelle 4-34 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel angegeben.

Tabelle 4-33: Wichtige Bindungslängen von (S_P, R_{Re}) -3d

Bindung	Abstand (Å)	Bindung	Abstand (Å)
Re(1)–C(10)	2.217(7)	Re(1)–N(1)	1.738(5)
Re(1)–C(13)	2.313(5)	N(1)–O(1)	1.213(7)
Re(1)–P(1)	2.3493(16)	Re(1)–C(1)	2.157(6)

Tabelle 4-34: Wichtige Bindungswinkel von (S_P, R_{Re})-**3d**

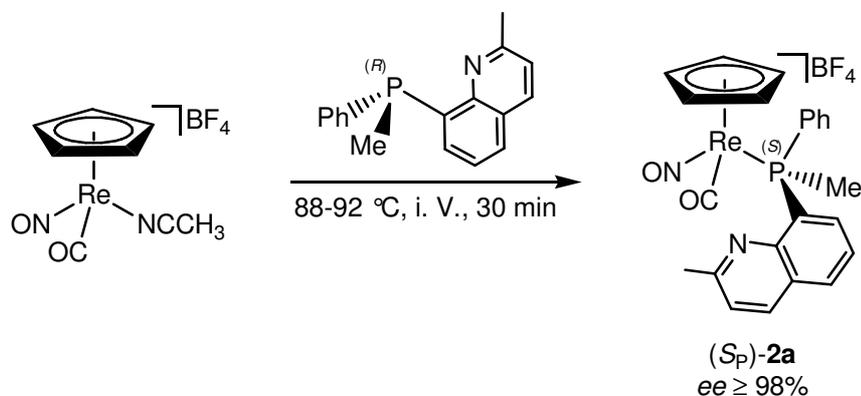
Eckpunkte	Winkel (°)	Eckpunkte	Winkel (°)
P(1)–Re(1)–C(1)	89.07(18)	Re(1)–N(1)–O(1)	173.7(5)
P(1)–Re(1)–N(1)	94.72(16)	Re(1)–P(1)–C(40)	123.19(18)
C(1)–Re(1)–N(1)	97.9(2)		

Während sich die Bindungslängen im Vergleich mit der Struktur von *l*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)](CH₃)] (*l*-**3a**) (siehe Kapitel 4.3.2.2) kaum unterscheiden, sind die Winkel zwischen Nitrosyl-, Methyl- und Phosphanligand bei (S_P, R_{Re})-**3d** um bis zu 5° aufgeweitet. Ursache ist die Orientierung der Substituenten am Phosphanliganden. Bei *l*-**3a** zeigt die Methylgruppe (C(20)) vom Cyclopentadienylring weg, die sterisch anspruchsvollen Phenyl- und Aniliny substituenten zu ihm hin. Die umgekehrte Situation liegt bei (S_P, R_{Re})-**3d** vor. Hier ist der Phosphanligand um 180° verdreht, die Methylgruppe zeigt zum Cyclopentadienylliganden und die sterisch anspruchsvolleren Phenyl- und Chinaldiny substituenten zeigen in Richtung der Methyl- und Nitrosylliganden. Auch wenn es sich um verschiedene Komplexe und Strukturen im Festkörper handelt, bestätigen diese strukturellen Unterschiede zwischen *like*- und *unlike*-Isomer den postulierten Mechanismus der Ringschlussreaktion, welcher deren Diastereoselektivität mit der Orientierung des Phosphanliganden erklärt.^[59]

4.3.7.3 Synthese der Rheniumkomplexe mit (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny) ((*R*)-**1b**)

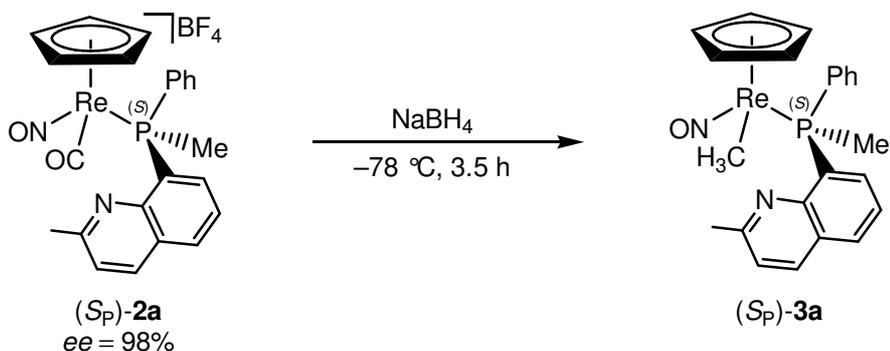
Bezüglich der Synthese der Carbonylkomplexe [CpRe(CO)(NO){(*S*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]BF₄ ((*S*)-**2a**) durch Umsetzung von CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ mit (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny) ((*R*)-**1b**) im Vakuum ist darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen 88 und 92 °C liegt. Unterhalb von 88 °C findet keine Reaktion statt. Über 92 °C kommt es zur partiellen Epimerisierung des Phosphans mit der Folge, dass der Enantiomerenüberschuss der Carbonylkomplexe (*S*)-**2a** auf unter 90% sinkt. Aus demselben Grund sollte die Reaktionszeit nicht mehr als 30 Minuten betragen. Der Enantiomerenüberschuss der Produkte wurde mittels ¹H-NMR-

Spektroskopie in Gegenwart des Lanthanidenshiftreagenzes $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ auf $\geq 98\%$ bestimmt.



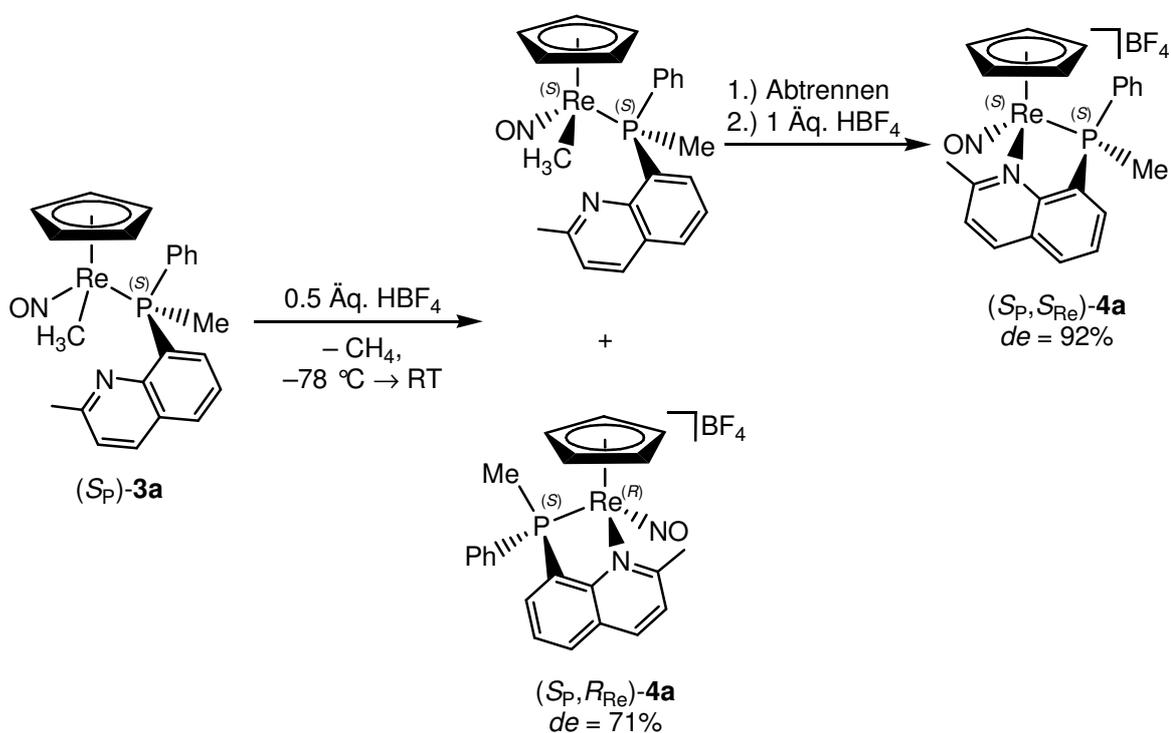
Gleichung 4-35: Synthese von $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}]\text{BF}_4$ ($(S_P)\text{-2a}$)

Die Reduktion des Carbonylliganden mit NaBH_4 bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ verlief unter Bildung eines Nebenproduktes, das im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung detektiert werden konnte. Das breite Signal deutet auf das Vorliegen des Boranaddukts von **1b** hin. Die Abspaltung des Phosphanliganden bei der Reaktion mit Natriumborhydrid wurde schon im Kapitel 4.3.2.1 diskutiert. Interessant ist jedoch, dass dieses Problem bei der Synthese der racemischen Methylkomplexe **3a** nicht auftritt. Ursache könnte ein verändertes Löslichkeitsverhalten sein. Die enantiomerenreinen Komplexe waren durchweg besser löslich im Vergleich zu den racemischen. Dies manifestiert sich auch daran, dass die Diastereomere von $(S_P)\text{-3a}$ nicht durch Kristallisation aus Toluol getrennt werden können. Die Bildung des Nebenproduktes bei der Reaktion mit Natriumborhydrid kann durch die Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ vermieden werden.



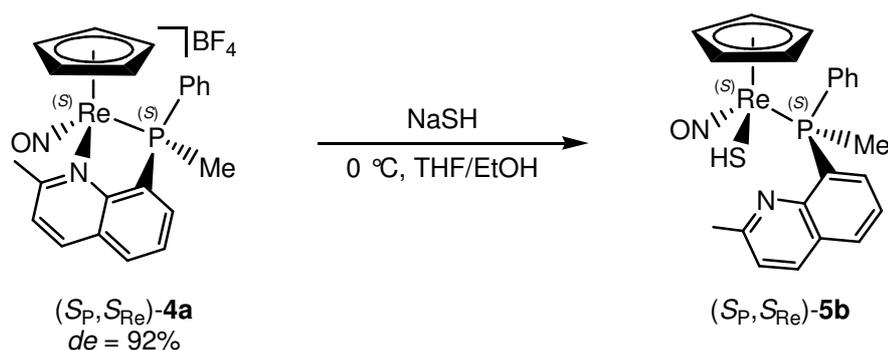
Gleichung 4-36: Synthese von $[\text{CpRe}(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}]\text{CH}_3$ ($(S_P)\text{-3a}$)

Weil eine Diastereomerenanreicherung der Methylkomplexe (S_P)-**3a**, wie oben beschrieben, nicht möglich ist, erfolgt die Diastereomerenanreicherung in der säureinduzierten Ringschlussreaktion. Nach Reaktion mit einem halben Äquivalent Tetrafluoroborsäure wird das entstandene *unlike*-Diastereomer (S_P, R_{Re})-**4a** mit Diethylether ausgefällt und vom *like*-Isomer des Methylkomplexes abgetrennt, der anschließend zum Chelatkomplex (S_P, S_{Re})-**4a** umgesetzt wird. Die Diastereomerenüberschüsse sind mit 71% und 92% etwas geringer als bei den racemischen Komplexen.



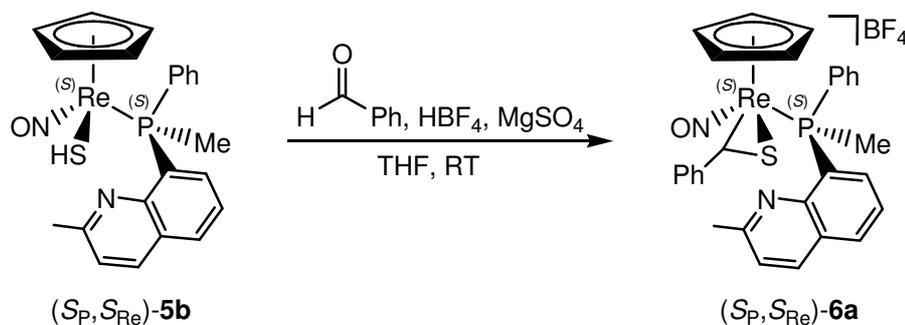
Gleichung 4-37: Synthese der isomerenreinen Chelatkomplexe (S_P, R_{Re})- und (S_P, S_{Re})-**4a**

Die Umsetzung des *like*-Komplexes (S_P, S_{Re})-**4a** mit Natriumhydrogensulfid zu (S_P, S_{Re})-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (S_P, S_{Re})-**5b** verläuft problemlos. Die Ausbeute beträgt 55%.



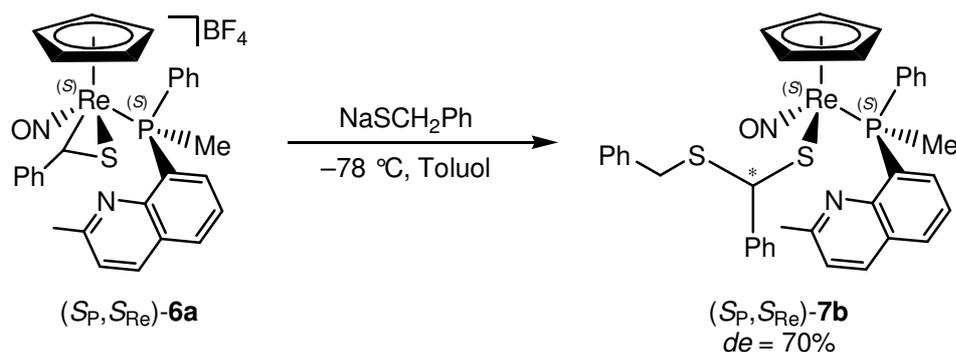
Gleichung 4-38: Synthese des Hydrogensulfidkomplexes (S_P, S_{Re}) -**5b**

Auch die Synthese des enantiomerenreinen Thiobenzaldehydkomplexes (S_P, S_{Re}) -**6a** entspricht der des racemischen Analogons. Die Ausbeute beträgt 73%.



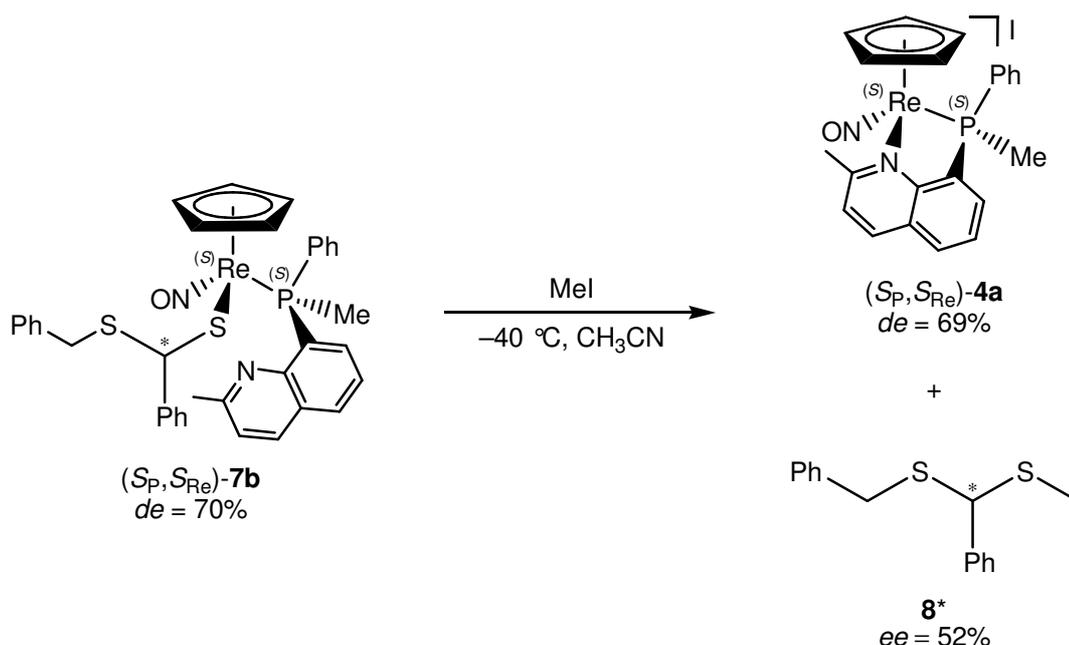
Gleichung 4-39: Synthese des Thiobenzaldehydkomplexes (S_P, S_{Re}) -**6a**

Im Anschluss erfolgt die nucleophile Addition von frisch hergestelltem, Ethanol-freiem Natriumbenzylthiolat bei -78 °C in Toluol. Der reproduzierbare Diastereomerenüberschuss des Produktes $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\{\text{SCH}(\text{SCH}_2\text{Ph})\text{Ph}\}]$ (S_P, S_{Re}) -**7b** liegt mit 70% deutlich unter dem des racemischen Komplexes *l*-**7b**.



Gleichung 4-40: Synthese des diastereomerenangereicherten Thiolatkomplexes $(S_P, S_{Re})\text{-7b}$

Nach Methylierung des metallgebundenen Schwefelatoms mit Methyljodid erfolgt die Abspaltung des enantiomerenangereicherten Dithioacetals $\mathbf{8}^*$. Die Reaktion wird in Acetonitril durchgeführt, weil sich $\mathbf{8}^*$ in Dichlormethan zersetzt, wie Versuche mit racemischem Dithioacetal *rac-8* ergaben. Nach erfolgter Reaktion kann das Abspaltungsprodukt durch Extraktion der Acetonitril-Lösung mit Pentan von dem ebenfalls entstandenen Chelatkomplex $(S_P, S_{Re})\text{-4a}$ (mit Iodid statt Tetrafluoroborat als Gegenion) abgetrennt werden. Weitere Aufreinigung von $\mathbf{8}^*$ erfolgt säulenchromatographisch. $(S_P, S_{Re})\text{-4a}$ kann aus der Lösung mit Diethylether ausgefällt werden. Der Diastereomerenüberschuss beträgt im Einklang mit den in Kapitel 4.3.6.3 diskutierten Ergebnissen 69%.



Gleichung 4-41: Abspaltung des Thiolatliganden als Dithioacetal $\mathbf{8}^*$

Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC über eine chirale Säule auf 52% bestimmt. Abbildung 4-15 zeigt das Ergebnis der analytischen Trennung des enantiomerenangereicherten Produkts **8*** im Vergleich zum racemischen Dithioacetal *rac-8*, das nach literaturbekannter Methode synthetisiert wurde.^[82]

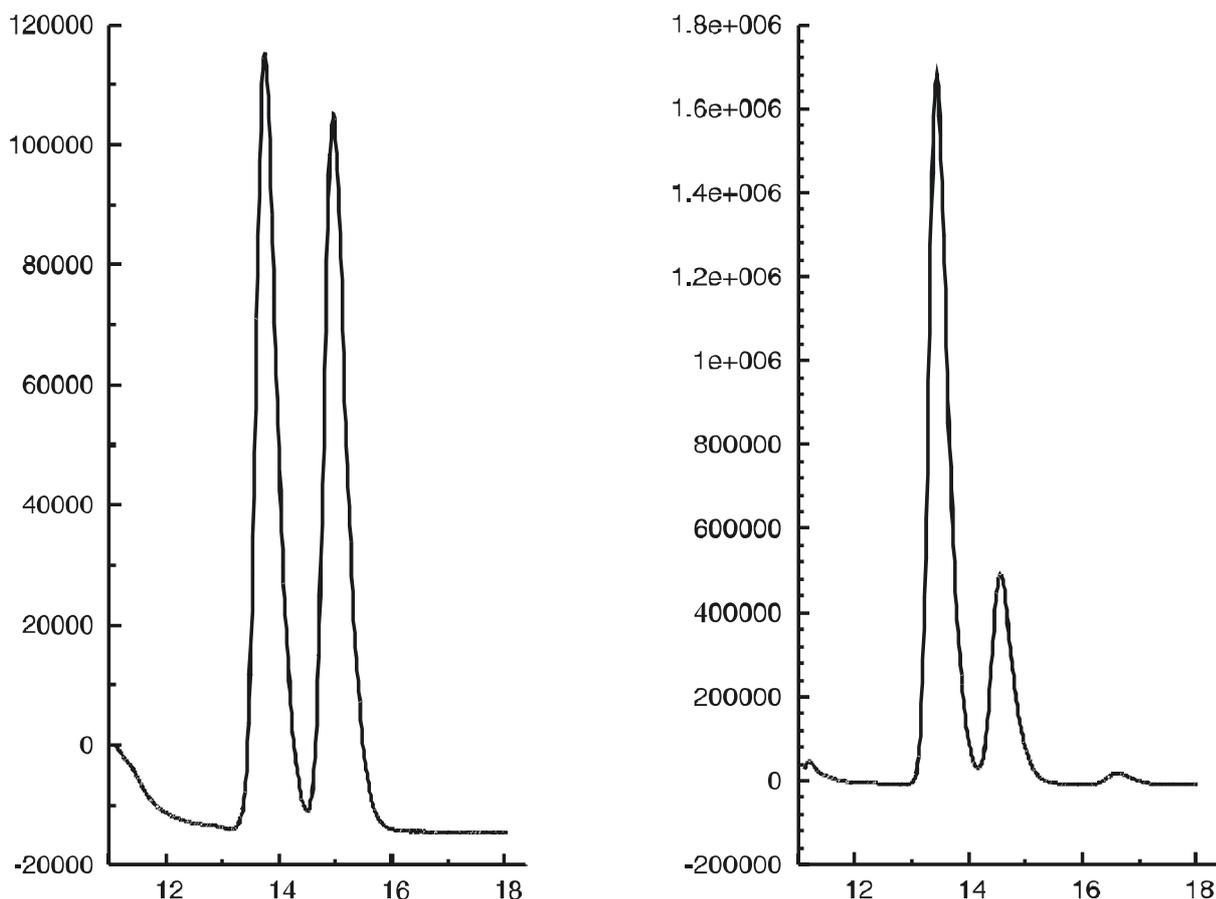
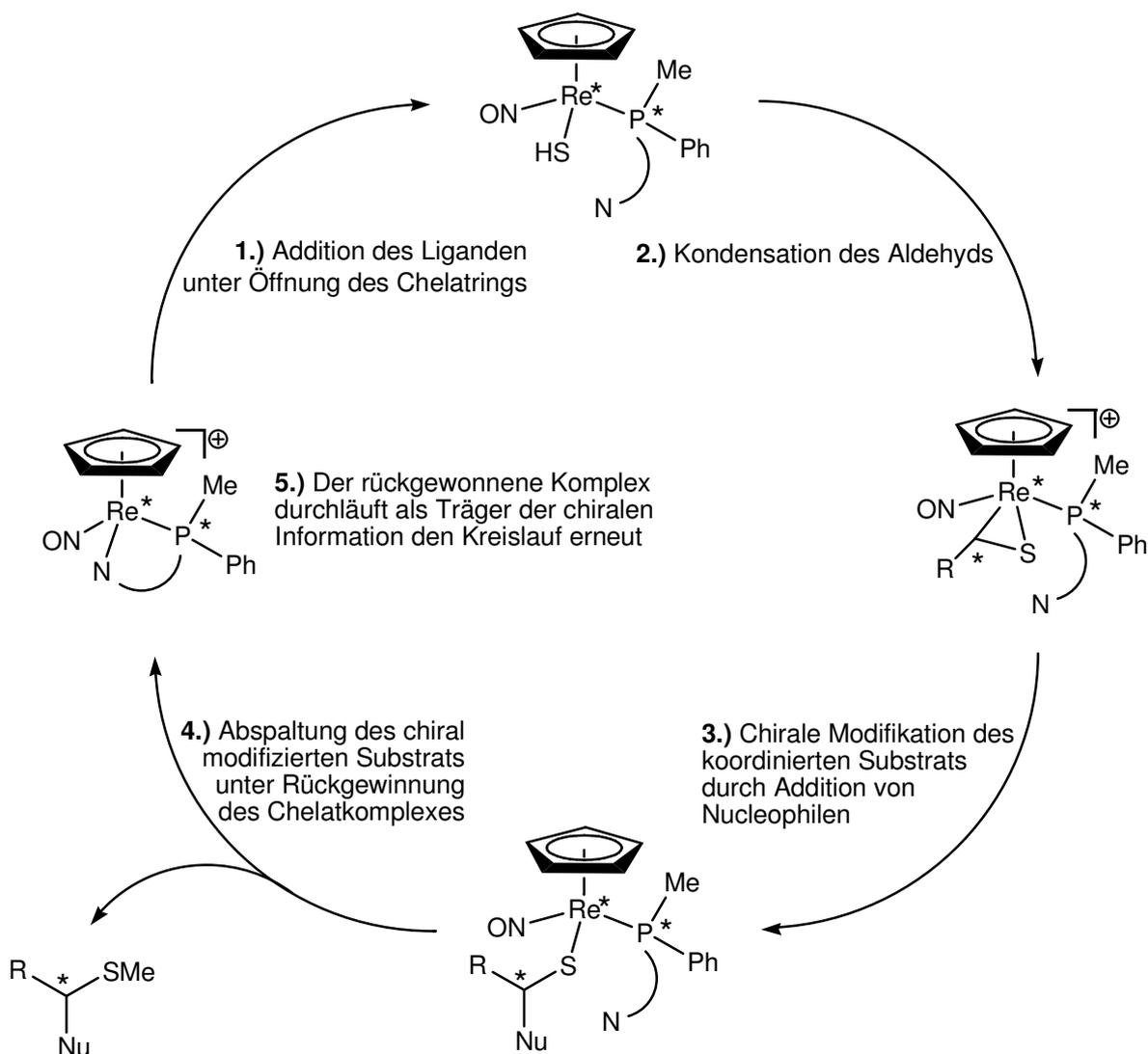


Abbildung 4-15: Analytische Trennung der Enantiomeren von 8 (links: Racemat, rechts enantiomerenangereichertes Produkt)

Der Verlust der Stereoinformation im Verlauf der mehrstufigen Synthese lässt sich zum Teil an den Diastereo- und Enantiomerenverhältnissen ablesen: *er* (S_P)-**2a** = 99 : 1, *dr* (S_P, S_{Re})-**4a** = 96 : 4, *dr* (S_P, S_{Re})-**7b** = 85 : 15. Dies summiert sich zu 20% Verlust, woraus sich ein *de* des Dithioacetals von ca. 60% ergibt. Dieser Wert wurde nur knapp unterschritten.

4.4 Fazit und Ausblick

Die Synthese der Chelatkomplexe hatte zum Ziel den in Schema 4-11 gezeigten Zyklus zu schaffen.



Schema 4-11: Kreislauf des chiralen Rheniumkomplexfragments

Dieser Zyklus wurde einmal durchlaufen, wobei ein enantiomerenangereichertes Dithioacetal synthetisiert werden konnte. Nachteilig sind die zum Teil recht geringen Ausbeuten und der Verlust von Stereoinformation bei der Abspaltung des Substrats, der die Nutzbarkeit des rückgewonnenen Komplexes stark einschränkt. Hier besteht Bedarf an weiteren Untersuchungen.

Es wurde ein breites Spektrum an diastereomerenreinen Thioaldehydkomplexen synthetisiert und eine Vielzahl von nucleophilen Additionsreaktionen untersucht.

Zukünftig könnte die Methode auf weitere ungesättigte Liganden, zum Beispiel Thioketone, und andere Reaktionen, wie Cycloadditionen oder Reduktionen, ausgeweitet werden.

Eine große Schwierigkeit bestand in der Suche nach einem geeigneten chiralen Phosphan, das vielen Anforderungen genügen muss: Es muss sich prinzipiell als Ligand eignen, Reaktionen an anderen Liganden, wie beispielsweise die Reduktion des Carbonylkomplexes, dürfen nicht gestört werden, der Ringschluss muss möglich sein, mit hoher Diastereoselektivität erfolgen und reversibel sein (Hemilabilität), außerdem muss das Phosphan in enantiomerenreiner Form darstellbar sein. Mit P(Me)(Ph)(8-chinaldiny) (**1b**) wurde ein neuer P-chiraler Phosphanligand etabliert, der sämtliche Anforderungen erfüllt.

5 EXPERIMENTALTEIL

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sämtliche Versuche mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in Schlenkrohrtechnik unter Stickstoffatmosphäre mit getrocknetem Stickstoff (Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid) durchgeführt. Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte in der Regel im Ölpumpenvakuum von ca. 0.05 mbar.

5.2 Analytische Methoden

Die Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungspunkte erfolgte durch Differentielle Thermoanalyse (DTA) im Labor für instrumentelle Analytik des Institutes für Anorganische Chemie mit einem 9000 Thermo-Analyser und einem 910 Differential Scanning Calorimeter der Firma DuPont Instruments. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des oben genannten Institutes nach den üblichen Verbrennungsmethoden mit einem CHNS-932 der Firma Leco Instruments bestimmt.

Die analytische Enantiomerentrennung erfolgte über eine *Daicel* Chiralcel OD-H (4.6x250 mm, 5 µm) Säule mit *Jasco* PU-1580 Pumpe, *Jasco* LG-2080-04 Quaternary Gradient Einheit, *Jasco* DG-2080-54 4-Line Entgaser und *Jasco* MD-2010Plus Multiwellenlängen Detektor. Als Laufmittelgemisch wurde *n*-Hexan/*i*-Propanol (98:2) mit einem konstanten Fluss von 0.5 ml/min eingesetzt. Das Chromatographie-System wurde mit einem *Thermotechnic-Products GmbH* Jetstream 2 Säulen-Ofen auf 11.6 °C temperiert.

5.3 Spektroskopische Methoden

Für Kernresonanzmessungen standen die Spektrometer Jeol JNM-LA 300 (¹H: Messfrequenz 300.4 MHz, ¹³C: Messfrequenz 75.45 MHz, ³¹P: Messfrequenz 121.5 MHz), Bruker AMX 400 (¹H: Messfrequenz 400.1 MHz, ¹³C: Messfrequenz 100.6 MHz, ³¹P: Messfrequenz 162.0 MHz) und Bruker AVANCE 500 (¹H: Messfrequenz = 500.1 MHz, ¹³C: Messfrequenz = 125.8 MHz, ³¹P: Messfrequenz = 202.5 MHz) zur Verfügung. Chemische Verschiebungen sind auf die üblichen Standards TMS (¹H, ¹³C) und 85%ige H₃PO₄ (³¹P) bezogen. Alle angegebenen chemischen

Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in [ppm] angegeben. Die IR-Spektren wurden an einem Bruker IFS 25 aufgenommen. Angaben der Schwingungswellenzahlen in reziproken Zentimetern.

5.4 Röntgenstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturbestimmungen stand ein Bruker SMART-APEX CCD Diffraktometer zur Verfügung. Die Messung erfolgte mit Molybdän-K α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS2. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson, die Verfeinerung durch full-matrix least squares Methoden gegen F^2 (SHELXS-97).

5.5 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet, unter Stickstoff destilliert und aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb unter Schutzgas aufbewahrt.

5.6 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien waren zum Teil handelsübliche Produkte der Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Strem.

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

ortho-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin^[63]

Phenyldi(-)-menthylphosphonit^[83]

3,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,2-oxazaphospholidinboran^[12]

2-Chlor-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin^[84]

rac-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) (**1a**)^[85]

PMePh₂^[86]

PMePhH^[87]

BH(lpc)₂^[66]

BH₂(lpc)^[67]

(-)-Tri-*cis*-myrtanylboran^[68]

8-Bromchinaldin^[71]

α -(1-Naphthyl)ethylamin^[88]

(*S*)- α -(1-Naphthyl)ethylamin^[89]

(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)amin^[17]

[Di- μ -chloro-bis{(*S*)-dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)aminato- C^2, N }dipalladium]^[17]

[CpRe(CO)₃]^[47]

[CpRe(CO)₂(NO)]BF₄^[47]

rac-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄^[47]

Iodosobenzol^[90]

rac-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄^[59]

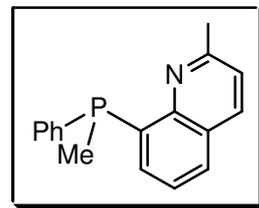
NaSH^[91]

rac-(Me)(Ph)S(CH{SCH₂Ph})^[82]

5.7 Synthese der racemischen Phosphane

Versuch 1: Darstellung von *rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (**1b**)

Zu 1.54 g (12.4 mmol) Methylphenylphosphan in 15 ml THF wurden bei Raumtemperatur 8.5 ml (2.5 M in Hexan, 13.6 mmol) *t*-Butyllithium gegeben und 2 h gerührt. Die hellrote Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 2.97 g (16.7 mmol) 8-Chlorchinaldin in 10



ml THF getropft. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zunächst 1.5 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei es eine braungelbe Farbe annahm. Daraufhin wurde mit 40 ml Wasser hydrolysiert und viermal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus Methanol umkristallisiert.

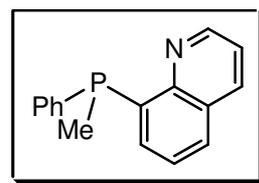
Ausbeute: 2.18 g (8.20 mmol, 67%) gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.76$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 3.8\text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 2.70 (s, 3 H; ArCH_3), 7.20-7.26 (m, 2 H; arom. H), 7.29-7.38 (m, 4 H; arom. H), 7.58-7.66 (m, 3 H; arom. H), 7.96-7.97 (m, 1 H; arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -33.8$ (s).

Versuch 2: Darstellung von *rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinyl) (**1c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 1. Ansatzgrößen: 4.16 g (33.5 mmol) Methylphenylphosphan, 35 ml THF, 23 ml (2.5 M in Hexan, 36.8 mmol) *t*-Butyllithium, 7.91 g (48.3 mmol) 8-Chlorchinolin, 20 ml THF.



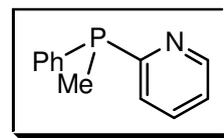
Ausbeute: 5.47 g (21.8 mmol, 65%) gelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.74$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 4.1\text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 7.29-7.42 (m, 6 H; arom. H), 7.53-7.56 (m, 2 H; arom. H), 7.72-7.74 (m, 1 H; arom. H), 8.10-8.12 (m, 1 H; arom. H), 8.92-8.93 (m, 1 H; arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = -34.7$ (s).

Versuch 3: Darstellung von *rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl) (**1d**)

Zu 5.02 g (40.5 mmol) Methylphenylphosphan in 35 ml THF wurden bei Raumtemperatur 28 ml (2.5 M in Hexan, 44.5 mmol) *t*-Butyllithium gegeben und 2 h gerührt. Es entstand eine hellrote



Lösung, die bei -78 °C zu 7.69 g (48.6 mmol) 2-Brompyridin in 10 ml THF getropft wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zunächst 1.5 h bei -78 °C , dann 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei es eine braungelbe Färbung annahm. Daraufhin wurde mit 40 ml Wasser hydrolysiert und viermal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde fraktionierend destilliert.

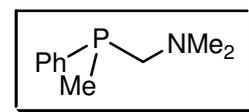
Ausbeute: 6.01 g (29.9 mmol, 74%) blass gelbe Flüssigkeit, Sdp.: 130 °C im Ölpumpenvakuum

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 1.70$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 3.5\text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 7.06-7.09 (m, 1 H, arom. H), 7.18-7.20 (m, 1 H, arom. H), 7.31-7.34 (m, 3 H, arom. H), 7.44-7.53 (m, 3 H, arom. H), 8.64-8.65 (m, 1 H, arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = -23.4$ (s).

Versuch 4: Darstellung von *rac*-P(Me)(Ph)(CH_2NMe_2) (**1e**)

Zu 2.04 g (16.4 mmol) Methylphenylphosphan wurden 2.24 ml (1.65 g, 16.1 mmol) Bis-(dimethylamino)-methan und 100 mg Toluolsulfonsäure gegeben und unter Rückfluss für 1 h auf 100 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde fraktionierend destilliert.



Ausbeute: 2.38 g (13.1 mmol, 81%) farblose Flüssigkeit, Sdp.: 85 °C bei 3 mbar

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 1.24$ (d, $^2J(\text{P,H}) = 3.5\text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 2.30 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.56 (ABX-System, $^2J(\text{P,H}) = 2.2\text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 12.5\text{ Hz}$, 1 H; PCH_2), 2.73 (ABX-System, $^2J(\text{P,H}) = 5.9\text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 12.5\text{ Hz}$, 1 H; PCH_2), 7.13-7.25 (m, 3 H; arom. H), 7.52-7.57 (m, 2 H; arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = -44.2$ (s).

5.8 Synthese der enantiomerenreinen Phosphane

5.8.1 Darstellung von enantiomerenreinem $P^*(Me)(Ph)(C_6H_4o-NMe_2)$ ($1a^*$)

Ortho-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin wurde nicht isoliert. Die Reaktionslösung wurde direkt verwendet, wobei von einem 55%igen Umsatz^[63] ausgegangen wurde. Die Konzentrationsangaben können daher Ungenauigkeiten aufweisen. Da *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin meist im Überschuss verwendet wurde, sind diese jedoch vernachlässigbar.

5.8.1.1 Versuch zur Darstellung von $1a^*$ über Menthylphosphinsäureester

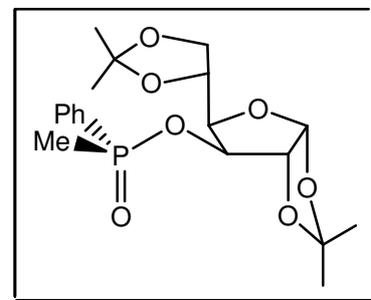
Versuch 5: Versuch zur Darstellung von $O=P(Me)(OMent)(C_6H_4o-NMe_2)$

Zu 1.00 g (7.52 mmol) $MeP(O)Cl_2$ in 10 ml Toluol wurde bei 0 °C eine Mischung von 1.17 g (7.49 mmol) (–)-Menthol und 760 mg (7.51 mmol) NEt_3 in 25 ml Toluol getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Zu einer Lösung des Rohprodukts in 10 ml Diethylether wurde bei 0 °C eine äquimolare Menge *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin in 10 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h wurden 20 ml gesättigte wässrige NH_4Cl -Lösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mit dreimal 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel danach abdestilliert. Die NMR-Spektren zeigten, dass es sich bei dem erhaltenen Öl um ein Produktgemisch handelte. Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

5.8.1.2 Versuch zur Darstellung von 1a* über Diaceton-D-glucose-phosphinsäureester

Versuch 6: Darstellung von $\text{O}=\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(\text{DAG})$ (DAG = Diaceton-D-Glucose) in Anlehnung an die Literatur^[64]

1.00 g (3.85 mmol) Diaceton-D-Glucose und 3.22 ml (2.32 g, 22.91 mmol) NEt_3 wurden in 30 ml Toluol gelöst und 1.59 ml (2.01 g, 11.53 mmol) Methylphenylphosphinsäurechlorid bei 0 °C zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über 24 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurden 15 ml



Wasser zugegeben, die organische Phase abdekantiert und die wässrige dreimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit je 60 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung, gesättigter NaHCO_3 -Lösung und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und danach über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/EtOAc 4:6) gereinigt.

Ausbeute: 1.10 g (2.76 mmol, 72 %) farbloses, zähes Öl

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.^[64]

Versuche 7-10: Versuche zur Darstellung von $\text{O}=\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{o-NMe}_2)$ aus $\text{O}=\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(\text{DAG})$

Zu einer Lösung von 100 mg (0.251 mmol) $\text{O}=\text{P}^*(\text{Me})(\text{Ph})(\text{DAG})$ in 5 ml des jeweiligen Lösungsmittels wurde *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin in Hexan getropft. In der Tabelle sind die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche angegeben.

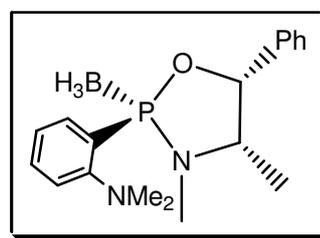
Versuch	Lösungsmittel	Temperatur	Äquivalente LiAr
7	THF	20 °C	1.0
8	THF	0 °C	1.0
9	THF	20 °C	Überschuss
10	Toluol	20 °C	1.0

Es wurde mit 4 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung hydrolysiert. 4 ml Dichlormethan wurden zugegeben. Die organische Phase wurde abdekantiert und die wässrige mit dreimal 5 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel abdestilliert. Die NMR-Spektren zeigten, dass es sich bei dem Rückstand um ein Produktgemisch handelte. Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

5.8.1.3 Versuch zur Darstellung von 1a* über Oxazaphospholidinboran

Versuch 11: Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_4\text{o-NMe}_2)\text{P}^*(\text{BH}_3)\{\text{OCH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\}$

Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden zu einer Lösung von 2.98 g (13.0 mmol) 2-Chlor-3,4-dimethyl-5-phenyl-1,3,2-oxazaphospholidin in 4 ml THF eine ebenfalls $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Lösung von frisch bereitetem *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin (ca. 14 mmol) in 10 ml Hexan/THF (1:1) getropft. Nach 15 min.



wurde die blassgelbe Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Die Mischung wurde auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 7.50 ml (15 mmol, 2 M in Diethylether) $\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$ hinzugegeben. Anschließend wurde die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. 2 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung gefolgt von 3 ml Wasser wurden hinzugegeben, wobei es zu starker Gasentwicklung kam. Nach beendeter Gasentwicklung wurde die organische Phase abdekantiert und die wässrige mit viermal 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Hexan/*i*-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2.00 g (6.09 mmol, 47 %) farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 0.55$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 3 H; CCH_3), 2.71 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.03 (d, $^3J(\text{P,H}) = 10.3$ Hz, 3 H; NCH_3), 3.56 (m, 1 H; CHNCH_3), 5.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 1H; CHPh), 7.29-7.46 (m, 7 H; arom. H), 7.51-7.56 (m, 1 H; arom. H), 7.75-7.81 (m, 1 H; arom H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 134.0$ (q, $^1J(\text{P,B}) = 75.7$ Hz)

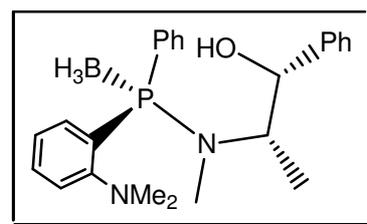
C₁₈H₂₆BN₂OP (328.20)

ber.: C 65.87, H 7.98, N 8.54

gef.: C 65.78, H 8.08, N 8.32

Versuch 12: Darstellung von (C₆H₄*o*-NMe₂)P*(BH₃){N(Me)CH(Me)CH(Ph)OH}

Zu einer Lösung von 1.81 g (5.51 mmol) 3,4-Dimethyl-2-(*o*-*N,N*-dimethylaniliny)l)-5-phenyl-1,3,2-oxazaphospholidinboran in 20 ml THF wurden bei -78 °C 3.8 ml (7.22 mmol, 1.9 M in Di-*n*-Butylether) Phenyllithium zugetropft. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung auf



Raumtemperatur erwärmt und 5 ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige viermal mit je 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 10 ml Toluol/EtOAc (10:1) aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus Hexan/*i*-Propanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.82 g (4.48 mmol, 81 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H; CCH₃), 2.27 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 2.38 (d, ³J(P,H) = 7.5 Hz, 3 H; NCH₃), 4.38 (m, 1 H; CHNCH₃), 4.87 (d, ³J(H,H) = 5.9 Hz; CHOH), 6.70-6.80 (m, 1 H; arom. H), 6.96-7.03 (m, 1 H; arom. H), 7.24-7.60 (m, 12 H; arom H).

³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 68.1 (q, ¹J(P,B) = 87.5 Hz)

C₂₄H₃₂BN₂OP (406.31)

ber.: C 70.95, H 7.94, N 6.89

gef.: C 70.61, H 8.02, N 7.01

Versuche 13-18: Versuch zur Darstellung von $P^*(BH_3)(Ph)(OMe)(C_6H_4O-NMe_2)$

Zu einer Lösung von 100 mg (0.25 mmol) $(C_6H_4O-NMe_2)P^*(BH_3)\{N(Me)CH(Me)CH(Ph)OH\}$ in 5 ml Methanol wurde Schwefelsäure gegeben. In der Tabelle sind die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche angegeben.

Versuch	Temperatur	Äquivalente H_2SO_4
13	20 °C	>1 (konz.)
14	0 °C	>1 (konz.)
15	0 °C	>1 (in Methanol)
16	0 °C	<1 (in Methanol)
17	-78 °C	<1 (in Methanol)
18	-78 °C	>1 (konz.)

^{31}P -NMR-spektroskopisch konnten in jedem Fall in der Reaktionsmischung nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

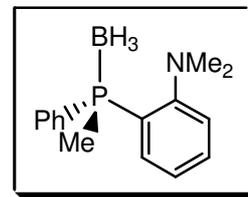
Versuch 19: Versuch zur Darstellung von $P^*(BH_3)(Ph)(Cl)(C_6H_4O-NMe_2)$

Zu einer Lösung von 100 mg (0.25 mmol) $(C_6H_4O-NMe_2)P^*(Ph)(BH_3)\{N(Me)CH(Me)CH(Ph)OH\}$ in 17 ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.52 ml HCl-Lösung (0.52 mmol, 1 M in Diethylether) gegeben. Nach 1 h wurde vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und die resultierende Lösung eingeeengt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnten nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

5.8.1.4 Darstellung des enantiomerenangereicherten Phosphans (*R*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((*R*)-1a)

Versuch 20: Darstellung von (*R*)-*P*(BH₃)(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)

Zu einer Lösung von 2.00 g (6.64 mmol) diastereomerenreinem 3,4-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,3,2-oxazaphospholidinboran in 296 ml Toluol wurden bei 0 °C 36 ml (13.9 mmol, 0.39 mol/l) toluolische HCl-Lösung getropft. Nach 1 h wurde das ausgefallene Ephedrinhydrochlorid abfiltriert. Überschüssige Säure wurde durch mehrfaches Evakuieren entfernt. Das so erhaltene Chlorphosphanboran wurde nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt. Hierzu wurden zu der Lösung bei -78 °C ca. 2.5 Äquivalente *ortho*-lithiiertes *N,N*-Dimethylanilin in Hexan gegeben. Die gelbe Reaktionsmischung wurde über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 80 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.



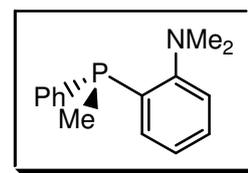
Ausbeute: 1.36 g (5.28 mmol, 80%) farbloses Öl

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 1.94 (d, ²J(P,H) = 10.1 Hz, 3 H; PCH₃), 2.20 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.65-7.83 (m, 9 H; arom. H)

³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 8.3 (q, ¹J(P,B) = 62.0 Hz)

Versuch 21: Darstellung von (*R*)-*P*(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((*R*)-1a)

1.36 g (5.28 mmol) (*R*)-*P*(BH₃)(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) wurden in 20 ml Diethylamin gelöst und 2.5 h bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über basisches Aluminiumoxid filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert.



Ausbeute: 1.26 g (5.18 mmol, 98 %) farbloses Öl, ee = 92 % ((*R*)-(-)-TFAE)

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 1.54 (d, ²J(P,H) = 4.9 Hz, 3 H; PCH₃), 2.62 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 6.64-7.43 (m, 9 H; arom. H)

³¹P-NMR (121.5 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -35.1 (s)

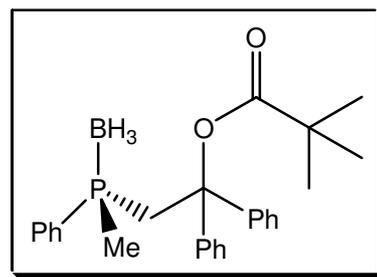
5.8.2 Darstellung des enantiomerenreinen Phosphans P*(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (1b*)

5.8.2.1 Versuch zur Darstellung von 1b* über enantiomerenreines Methylphenylphosphanboran

Die Darstellung von enantiomerenreinem Methylphenylphosphanboran erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[15]

Versuch 22: Darstellung von P*(BH₃)(Ph)(Me)(C₁₉H₂₁O₂)

Zu einer Lösung von 12.2 g (52.21 mmol) (-)-Sparteïn in 180 ml Diethylether wurden bei -78 °C 37.3 ml (52.2 mmol, 1.4 M in Cyclohexan) *s*-Butyllithium getropft. Nach 10 min Rühren wurden zu der gelben Lösung 7.22 g (47.5 mmol) Dimethylphenylphosphinoboran in 180 ml Diethylether getropft und die Mischung für 1 h bei



-78 °C gerührt. Anschließend wurden 9.52 g (52.2 mmol) Benzophenon in 45 ml THF zugetropft, wobei eine tiefgrüne Färbung auftrat. Nach 30 min Rühren wurde bei -78 °C 11.7 ml (94.9 mmol) Pivaloylchlorid zugegeben, wobei sich die Lösung gelb färbte. Die Reaktionsmischung wurde über 15 h auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wurde mit 90 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und 150 ml Wasser hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde mit einmal 100 ml und dreimal 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 40 ml Diethylether gelöst und mit 30 ml Pentan versetzt. Dabei wurde ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert.

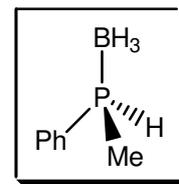
Ausbeute: 7.90 g (18.9 mmol, 52 %) farblose Kristalle

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 1.07 (d, ²J(P,H) = 9.7 Hz; PCH₃), 1.19 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 3.55 (ABX, ²J(H,H) = 14.5 Hz, ²J(P,H) = 13.9 Hz, 1 H; PCH(H)C), 3.73 (ABX, ²J(H,H) = 14.5 Hz, ²J(P,H) = 9.7 Hz, 1 H; PC(H)HC), 7.03-7.39 (m, 13 H; arom. H), 7.43-7.53 (m, 2 H; arom. H).

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 5.7 (q, ¹J(P,B) = 52.2 Hz).

Versuch 23: Darstellung von P*(BH₃)(Ph)(Me)(H)

Zu einer Lösung von 953 mg (0.137 mol) Lithium in Ammoniak wurden bei -78 °C 5.74 g (13.8 mmol) P*(BH₃)(Ph)(Me)(C₁₉H₂₁O₂) in 70 ml THF zugetropft. Die Lösung wurde 1.25 h bei -30 °C gerührt,



wobei das Reaktionsgemisch eine blau-grünliche Farbe annahm. Es wurde vorsichtig mit 130 ml Wasser hydrolysiert (Entfärbung), 150 ml Diethylether, sowie nochmals 30 ml Wasser zugegeben und für 1.5 h gerührt. Die wässrige Phase wurde mit je 130 ml, 100 ml und 70 ml Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und über Kieselgel filtriert. Das gewünschte Produkt wurde ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen, allerdings in einem 1:1 Verhältnis mit 1,1-Diphenylethan, das nicht abgetrennt werden konnte.

Ausbeute: 1.44 g (10.46 mmol, 76 %) einer farblosen Flüssigkeit

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.61 (dd, ²J(P,H) = 11.0 Hz, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H; PCH₃), 5.49 (dq, ¹J(P,H) = 368 Hz, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; PH), 7.65-7.73 (m, 2 H; arom. H), 7.43-7.52 (m, 3 H; arom. H).

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -15.6 (q, ¹J(P,B) = 64.4 Hz).

Versuche 24-28: Versuche zur Darstellung von $P(BH_3)(Me)(Ph)(8\text{-chinoliny})$

0.130 g (0.940 mmol) Methylphenylphosphinoboran wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit verschiedenen Basen deprotoniert (siehe Tabelle).

Versuch	Base (1.1 Äquivalente)
24	<i>t</i> -BuLi
25	<i>t</i> -BuLi / TMEDA (kat.)
26	<i>t</i> -BuLi / 18-Krone-6
27	<i>s</i> -BuLi / 18-Krone-6
28	<i>s</i> -BuLi / 12-Krone-4

Zu der Phosphidlösung wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 1.1 Äquivalente 8-Chlorchinaldin in THF getropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend hydrolysiert. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der organischen Phase zeigte nur das Signal von Methylphenylphosphinoboran.

5.8.2.2 Versuche zur Darstellung diastereomerer Boranaddukte von 1b

Versuch 29: Versuch zur Darstellung der diastereomeren Addukte $P(BH\{lpc\}_2)(Me)(Ph)(8\text{-chinaldiny})$

Zu einer Lösung von 100 mg (0.377 mmol) $P(Me)(Ph)(8\text{-chinaldiny})$ in 3 ml THF wurden 120 mg (0.415 mmol) $BH(lpc)_2$ gegeben. Nach 12 h konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch neben einem geringen Anteil des freien Phosphans ein breites Signal bei 3.0 ppm beobachtet werden. Es wurde versucht das Produkt aus Dichlormethan/Hexan, THF/Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$, Diethylether bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und Pentan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu kristallisieren, was jedoch aufgrund der zu guten Löslichkeit nicht gelang.

Versuch 30: Versuch zur Darstellung der diastereomeren Addukte $P(BH_2\{lpc\})(Me)(Ph)(8\text{-chinaldiny})$

Zu einer Lösung von 132 mg (0.497 mmol) $P(Me)(Ph)(8\text{-chinaldiny})$ in 2 ml THF wurden bei Raumtemperatur 78 mg (0.520 mmol) $BH(lpc)_2$ in 1 ml THF gegeben. Im

^{31}P -NMR-Spektrum der Lösung konnte nach 2 h wie auch nach 12 h das Eduktsignal neben einem breiten Signal bei 2.8 ppm im Verhältnis 1:1 beobachtet werden. Es wurde versucht das Produkt von dem freien Phosphan durch Kristallisation sowohl aus Pentan als auch aus Methanol bei 0 °C zu trennen. Es kristallisierte jedoch keines von beiden.

Versuch 31: Versuch zur Darstellung der diastereomeren Addukte von $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})$ mit (–)-Tri-*cis*-myrtanylboran

Zu einer Lösung von 180 mg (0.426 mmol) (–)-Tri-*cis*-myrtanylboran in 2 ml THF wurden bei –78 °C 100 mg (0.377 mmol) $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})$ gegeben. Das Kältebad wurde sofort entfernt. ^{31}P -NMR-Spektren der Lösung nach 1 h und nach 12 h zeigten nur das Signal des freien Phosphans. Auch nach 3 h Erhitzen unter Rückfluss konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur freies Phosphan detektiert werden.

5.8.2.3 Versuche zur Darstellung von $\text{P}(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})(\text{OMent})$ über verschiedene Zwischenstufen

Versuche 32-37: Versuch zur Darstellung von $\text{PH}(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})$

Zu einer Lösung von 606 mg (5.50 mmol) PhPH_2 in 10 ml THF wurden bei Raumtemperatur 2.24 ml (5.60 mmol, 2.5 M in Hexan) Butyllithium-Lösung gegeben. Die rote Phosphid-Lösung wurde bei verschiedenen Temperaturen zu einer Lösung von 8-Chlorchinaldin in 10 ml THF getropft und umgekehrt (siehe Tabelle).

Versuch	Äquivalente 8-Chlorchinaldin	Temperatur	Zutropfrichtung
32	1.1	20 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
33	1.1	–78 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
34	2.5	–78 °C	$\text{PhPHLi} \rightarrow 8\text{-Chlorchinaldin}$
35	1.1	20 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$
36	1.1	–78 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$
37	2.0	–78 °C	$8\text{-Chlorchinaldin} \rightarrow \text{PhPHLi}$

Nach Erreichen von Raumtemperatur wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie nur ein Produktgemisch festgestellt. Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

Versuche 38-41: Versuch zur Darstellung von $\text{PH}(\text{Ph})(\text{OMent})$ durch Reduktion von $\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$

Zu einer Lösung von 12.5 ml (92.0 mmol) PhPCl_2 in 50 ml Benzol wurde bei Raumtemperatur eine Mischung von 14.4 g (92.0 mmol) L-(–)-Menthol und 7.5 ml (92.0 mmol) Pyridin in 50 ml Benzol binnen 2 h getropft. Anschließend wurde noch weitere 12 h gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Das erhaltene $\text{P}(\text{Cl})(\text{Ph})(\text{OMent})$ wurde nicht weiter isoliert. Die Lösung wurde zu verschiedenen Suspensionen von Reduktionsmitteln in THF bei -78 °C getropft. Nach Erreichen von Raumtemperatur wurde die Mischung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Tabelle).

Versuch	Reduktionsmittel (Äquivalente)	Temperatur	Ergebnis (^{31}P -NMR)
38	LiAlH_4 (1)	-78 °C	PhPH_2
39	LiAlH_4 (0.5)	-78 °C	PhPH_2
40	LiAlH_4 (0.25)	-78 °C	Produktgemisch
41	DIBAL-H (1)	0 °C	Produktgemisch

Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

Versuch 42: Versuch zur Darstellung von $\text{PH}(\text{Ph})(\text{OMent})$ durch Reduktion von $\text{P}(\text{Ph})(\text{OMent})_2$

Zu einer Lösung von 1.63 ml (12.0 mmol) PhPCl_2 in 10 ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Mischung von 3.75 g (24.0 mmol) L-(–)-Menthol und 2 ml (24.0 mmol) Pyridin in 10 ml Toluol getropft. Nach 4 h wurde vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 5 ml Toluol nachgewaschen. Zu der erhaltenen klaren Lösung wurden bei 0 °C 13.0 ml (13.0 mmol, 1.0 M in Hexan) DIBAL-H-Lösung getropft. Nach 2 h wurde das Eisbad entfernt. Bei Raumtemperatur konnte ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur das Vorliegen eines 1:1-Gemisches von PhPH_2 und $\text{P}(\text{Ph})(\text{OMent})_2$ in der Reaktionsmischung festgestellt werden.

Versuch 43-49: Versuch zur Darstellung von P(Ph)(OMent)(8-chinaldinyl)

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.50 mmol) 8-Bromchinaldin in 15 ml THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ *s*-Butyllithiumlösung (1.4 M in Cyclohexan) getropft (siehe Tabelle). Die erhaltene rotbraune Lösung wurde aus einem gekühlten Tropftrichter ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu einer Lösung des Chlorphosphans in 15 ml THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ getropft (siehe Tabelle).

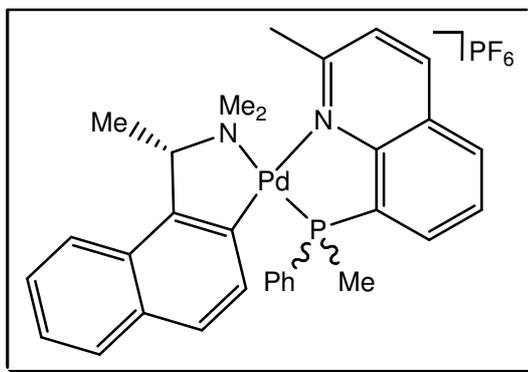
Versuch	Base (Äquivalente)	Chlorphosphan (Äquivalente)	Zutropfrichtung
43	<i>s</i> -BuLi (2)	P(Cl)(Ph)(OMent) (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
44	<i>s</i> -BuLi (1)	P(Cl)(Ph)(OMent) (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
45	<i>s</i> -BuLi (1)	P(Cl)(Ph)(OMent) (1)	Chlorphosphan → „8-Li-Chinaldin“
46	<i>s</i> -BuLi (1)	P(Cl)(Ph)(OMent) (2)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
47	<i>s</i> -BuLi (1) + TMEDA (1)	P(Cl)(Ph)(OMent) (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
48	<i>s</i> -BuLi (1)	PPhCl ₂ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan
49	<i>s</i> -BuLi (1)	P(Cl)(NEt ₂) ₂ (1)	„8-Li-Chinaldin“ → Chlorphosphan

Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte nur ein Produktgemisch detektiert werden. Es wurde mit 5 ml Wasser hydrolysiert. Das ³¹P-NMR-Spektrum der organischen Phase zeigte wieder ein Produktgemisch. Das gewünschte Produkt wurde nicht erhalten.

5.8.2.4 Trennung der Enantiomeren von 1b mittels diastereomerer Palladiumkomplexe

Versuch 50: Darstellung von *cis*-[*[(S)*-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C^2,N]{*(S)*-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan}palladium]PF₆

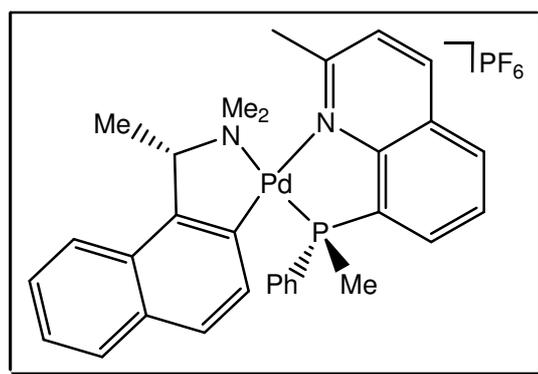
Zu einer Suspension von 10.2 g (14.9 mmol) [Di- μ -chloro-bis{*(S)*-dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)aminato- C^2,N }dipalladium] in 120 ml Methanol wurden bei Raumtemperatur 7.93 g (29.9 mmol) P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) gegeben. Nach 1 h wurde von ausgefallenem Feststoff über einen PVDF-Spritzenvorsatzfilter (0.45 μ m, 25 mm)



abfiltriert. Zu der klaren gelben Lösung wurde eine Lösung von 9.80 g (60.0 mmol) NH₄PF₆ in 20 ml Wasser gegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die Fällung wurde durch die Zugabe von 250 ml Wasser vervollständigt. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und mit 50 ml Wasser, 20 ml Wasser/Methanol (1:1) und 2 mal 50 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 19.8 g (27.7 mmol, 93%) farbloses Pulver

Das Diastereomeregemisch wurde aus siedendem 2-Butanon umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert und das Lösungsmittel der Mutterlauge im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde erneut umkristallisiert.



Gesamtausbeute: 5.7 g (7.97 mmol, 54%) gelbe Kristalle, *de* \geq 99%.

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.89 (d, ³*J*(H,H) = 6.5 Hz, 3 H; CHCH₃), 2.36 (d, ²*J*(P,H) = 10.9 Hz, 3 H; PCH₃), 2.74 (d, ⁴*J*(P,H) = 3.5 Hz, 3 H; NCH₃), 2.84 (d, ⁴*J*(P,H) = 2.0 Hz, 3 H; NCH₃), 3.29 (s, 3 H; ArCH₃), 4.56 (m, 1 H; CHCH₃), 7.21-7.25 (m, 2 H; arom. H), 7.32-7.49 (m, 6 H; arom. H), 7.68-7.73 (m, 2 H; arom. H),

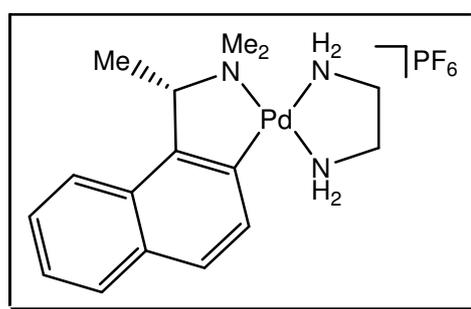
7.77-7.79 (m, 1 H; arom. H), 7.87-7.92 (m, 3 H; arom. H), 8.27-8.29 (m, 1 H; arom. H), 8.67-8.69 (m, 1 H; arom. H)

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 12.4 (d, ¹J(P,C) = 26.7 Hz; PCH₃), 24.0 (s; CHCH₃), 28.3 (s; ArCH₃), 46.9 (d, ³J(P,C) = 2.0 Hz; NCH₃), 51.72 (d, ³J(P,C) = 2.4 Hz; NCH₃), 74.4 (d, ³J(P,C) = 2.9 Hz; CHCH₃), 123.9-165.6 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 23.3 (s).

Versuch 51: Freisetzung von (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) ((*R*)-**1b**)

Zu einer Lösung von 3.2 g (4.48 mmol) *cis*-[*{(S)-*Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato-*C*²,*N*]*{(S)-*methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan}-



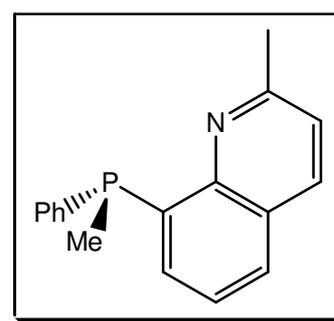
palladium]PF₆ in 90 ml Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur 1.50 ml (1.35 g, 22.4 mmol) Ethylendiamin gefolgt von 100 ml Diethylether

gegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Die Mischung wurde für 1 h gerührt. Der Feststoff wurde abfiltriert, dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.10 g (4.05 mmol, 90 %) weißes Pulver

Das Lösungsmittel des Filtrats wurde im Vakuum entfernt.

Der Rückstand wurde mit 60 ml Diethylether und 20 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abdekantiert und die wässrige dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Lösungen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser



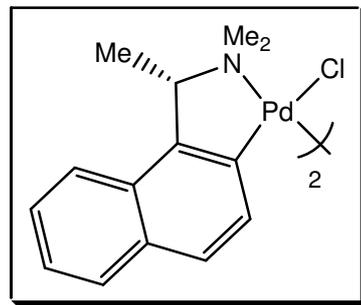
gewaschen und danach über MgSO₄ getrocknet. Das Trocknungsmittel wurde abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 956 mg (3.73 mmol, 83%) weißes Pulver, ee \geq 99% (¹H-NMR mit (-)-TFAE).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des Racemats **1b** überein.

Versuch 52: Rückgewinnung von [Di- μ -chloro-bis{(S)-dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)aminato- C^2,N }dipalladium]

7.60 g (14.7 mmol) des bei der Freisetzung des Phosphans anfallenden Ethylendiaminkomplexes wurden in 180 ml Methanol suspendiert und mit 29.3 ml (58.5 mmol) 2N Salzsäure versetzt. Nach 10 min wurde der gelbe Feststoff abfiltriert, dreimal mit je 40 ml Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 4.87 g (7.16 mmol, 97 %) gelbes Pulver.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[17]

5.9 Synthese der racemischen Rheniumkomplexe

5.9.1 Darstellung der Carbonylkomplexe *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(R)}]BF₄ (2a-d)

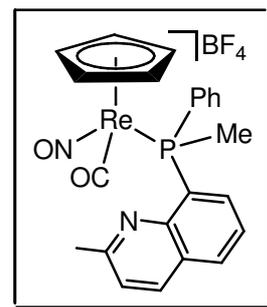
Versuch 53: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ wurden 1.4 Äquivalente des jeweiligen Phosphans gegeben und 4 h bei 95 °C im Vakuum erhitzt. Anschließend wurden 8 ml THF zugegeben und gerührt bis ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Versuch 54: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (2a)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 53. Ansatzgrößen: 600 mg (1.37 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄, 520 mg (1.96 mmol) *rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) (**1b**).

Ausbeute: 812 mg (1.23 mmol, 90%) gelber Feststoff



Smp.: 167 °C

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.56 (s, 3 H; ArCH₃), 2.62 (s, 3 H; ArCH₃), 2.71 (d, ²J(P,H) = 10.5 Hz, 3 H; PCH₃), 2.83 (d, ²J(P,H) = 10.8 Hz, 3 H; PCH₃), 5.66 (d, ³J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 5.68 (d, ³J(P,H) = 0.8 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.40-7.72 (m, 16 H; arom. H), 8.04-8.09 (m, 2 H; arom. H), 8.19-8.21 (m, 2 H; arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 20.3 (d, ¹J(P,C) = 41.7 Hz; PCH₃), 21.0 (d, ¹J(P,C) = 43.6 Hz; PCH₃), 25.1 (s; ArCH₃), 25.1 (s; ArCH₃), 94.3 (s; C₅H₅), 94.4 (s; C₅H₅), 123.9-160.2 (m; arom. C).

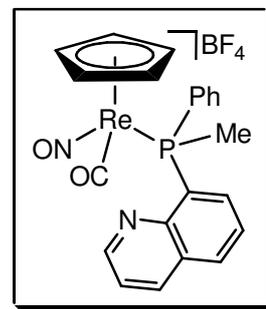
³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -14.4 (s), -12.9 (s).

IR (CH₂Cl₂): 2020 cm⁻¹ (CO), 1764 cm⁻¹ (NO).

Versuch 55: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinyl)}]BF₄ (**2b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 53. Ansatzgrößen: 605 mg (1.38 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄, 487 mg (1.94 mmol) *rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinyl) (**1c**).

Ausbeute: 817 mg (1.26 mmol, 91%) brauner Feststoff



Smp.: 62 °C

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.67 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 2.78 (d, ²J(P,H) = 10.5 Hz, 3 H; PCH₃), 5.64 (d, ³J(P,H) = 0.7 Hz, 5 H; C₅H₅), 5.66 (d, ³J(P,H) = 0.7 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.41-7.70 (m, 15 H; arom. H), 7.74-7.78 (m, 1 H; arom. H), 7.89-7.94 (m, 1 H; arom. H), 8.12-8.18 (m, 2 H; arom. H), 8.34-8.37 (m, 2 H; arom. H), 8.82-8.83 (m, 1 H; arom. H), 8.89-8.91 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 20.5 (d, ¹J(P,C) = 42.7 Hz; PCH₃), 20.7 (d, ¹J(P,C) = 40.7 Hz; PCH₃), 94.2 (s; C₅H₅), 94.3 (s; C₅H₅), 122.9-150.1 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -15.7 (s), -13.8 (s).

IR (CH₂Cl₂): 2024 cm⁻¹ (CO), 1763 cm⁻¹ (NO).

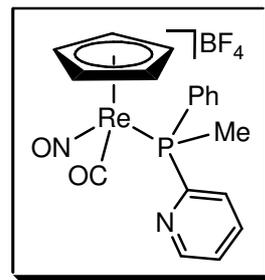
C₂₂H₁₉BF₄N₂O₂Pre (647.38)

ber.: C 40.82, H 2.96, N 4.33

gef.: C 41.03, H 3.44, N 4.56

Versuch 56: Darstellung von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 53. Ansatzgrößen: 1 g (2.29 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄, 636 mg (3.16 mmol) *rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl) (**1d**).



Ausbeute: 1.22 g (2.04 mmol, 89%) gelber Feststoff

Smp.: 132 °C

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.57 (d, ²J(P,H) = 10.5 Hz, 3 H; PCH₃), 2.58 (d, ²J(P,H) = 10.5 Hz, 3 H; PCH₃), 5.91 (d, ³J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 5.93 (d, ³J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.44-7.62 (m, 14 H; arom. H), 7.82-7.91 (m, 2 H; arom. H), 8.84-8.86 (m, 2 H; arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 18.2 (d, ¹J(P,C) = 40.7 Hz; PCH₃), 18.2 (d, ¹J(P,C) = 40.7 Hz; PCH₃), 93.9 (s; C₅H₅), 94.0 (s; C₅H₅), 126.2-151.4 (m; arom. C).

³¹P-NMR (162 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -2.1 (s), -0.9 (s).

IR (CH₂Cl₂): 2023 cm⁻¹ (CO), 1764 cm⁻¹ (NO).

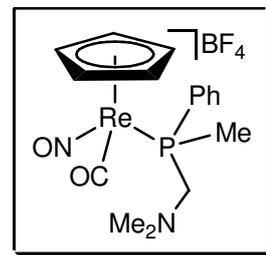
C₁₈H₁₇BF₄N₂O₂Pre (597.33)

ber.: C 36.19, H 2.87, N 4.69

gef.: C 35.68, H 2.94, N 4.66

Versuch 57: Darstellung von rac -[CpRe(CO)(NO){ rac -P(Me)(Ph)(CH₂NMe₂)}]BF₄ (**2d**)

Zu 400 mg (0.915 mmol) rac -[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ wurden 232 mg (1.28 mmol) rac -P(Me)(Ph)(CH₂NMe₂) (**1e**) gegeben und 4 h bei 80 °C im Vakuum gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff in Aceton gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand daraufhin zunächst mit 10 ml Diethylether und dann dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 248 mg (0.430 mmol, 47%) braunes Pulver

Das Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden. Es sind daher nur spektroskopische Daten angegeben, die eindeutig dem gewünschten Produkt zugeordnet werden können.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2.12 (s, 12 H; N(CH₃)₂), 2.25 (d, ²J(P,H) = 10.4 Hz, 3 H; PCH₃), 3.22 (d, ²J(P,H) = 10.3 Hz, 3 H; PCH₃), 5.91 (d, ²J(P,H) = 0.7 Hz, 5 H; C₅H₅), 5.92 (d, ²J(P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.55-7.63 (m, 10 H; arom. H).

³¹P-NMR (121 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = -6.7 (s), -4.8 (s).

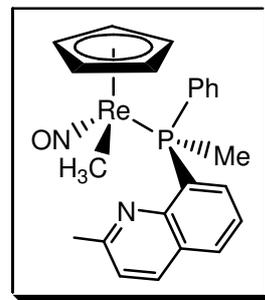
5.9.2 Darstellung der Methylkomplexe [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(R)}-(CH₃)] (**3a-c**)

Versuch 58: Darstellung von u - und l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](CH₃) (u - und l -**3a**)

Zu einer Suspension von 708 mg (1.07 mmol) rac -[CpRe(CO)(NO){ rac -P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)]BF₄ (**2b**) in 5 ml THF wurden bei Raumtemperatur 142 mg (3.75 mmol) NaBH₄ gegeben. Es wurde bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt (ca. 3 h). Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 15 ml Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 8 ml Toluol aufgenommen. Nach 30 min Rühren

kristallisierte ein Feststoff aus. Die Kristallisation wurde bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vervollständigt. Die überstehende toluolische Lösung wurde abtrennt und aufbewahrt. Der Feststoff wurde dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 255 mg (0.454 mmol, 85%) hellroter Feststoff, $de = 87\%$, (*l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](CH₃)] (*l*-**3a**))



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 1.30$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.3$ Hz, 3 H; ReCH₃), 2.12 (s, 3 H; ArCH₃), 2.30 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.8$ Hz, 3 H; PCH₃), 4.74 (s, 5 H; C₅H₅), 6.53-6.54 (m, 1 H; arom. H), 7.02-7.14 (m, 4 H; arom. H), 7.31-7.36 (m, 2 H; arom. H), 7.66-7.70 (m, 2 H; arom. H), 7.80-7.84 (m, 1 H; arom. H).

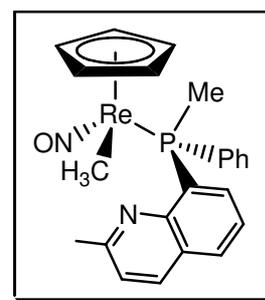
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -37.7$ (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 6.6$ Hz; ReCH₃), 17.1 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 35.1$ Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 89.0 (s; C₅H₅), 121.8-157.4 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 0.9$ (s).

IR (CH₂Cl₂): 1617 cm⁻¹ (NO).

Die toluolische Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt. Es wurden 15 ml Pentan hinzugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 127 mg (0.226 mmol, 43%) orangeroter Feststoff, $de = 72\%$, (*u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](CH₃)] (*u*-**3a**))



¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 1.36$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 5.9$ Hz, 3 H; ReCH₃), 2.16 (s, 3 H; ArCH₃), 2.40 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.1$ Hz, 3 H; PCH₃), 4.70 (s, 5 H; C₅H₅), 6.56-6.58 (m,

1 H; arom. H), 6.96-7.14 (m, 4 H; arom. H), 7.19-7.44 (m, 4 H; arom. H), 8.10-8.14 (m, 1 H; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -38.9$ (d, $^2J(\text{P,C}) = 6.7$ Hz; ReCH_3), 16.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 35.7$ Hz; PCH_3), 24.8 (s; ArCH_3), 88.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.7$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.6 (m; arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 2.9$ (s).

IR (CH_2Cl_2): 1617 cm^{-1} (NO).

Diastereomeregemisch:

Smp.: 68 °C

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OPRe}$ (561.63)

ber.: C 49.19, H 4.31, N 4.99

gef.: C 50.07, H 4.42, N 4.52

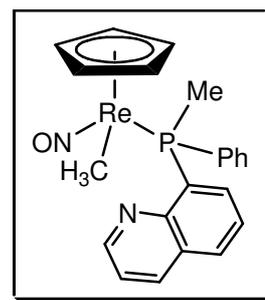
Versuch 59: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **3b,c**

Der Carbonylkomplex (**2b,c**) wurde in 5 ml THF suspendiert und bei -78 °C NaBH_4 zugegeben. Es wurde zunächst 2 h bei -78 °C, dann bei Raumtemperatur bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde aus Benzol/Pentan bei -30 °C auskristallisiert. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand bei -78 °C mit Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

Versuch 60: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinyl)}](CH₃) (**3b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 59. Ansatzgrößen: 102 mg (0.158 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinyl)}]BF₄ (**2b**), 21 mg (0.551 mmol) NaBH_4 .

Ausbeute: 23 mg (40.9 μmol , 26%) brauner Feststoff



Beide Diastereomere:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.20 (d, ³J(P,H) = 6.7 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.35 (d, ³J(P,H) = 5.6 Hz, 3 H; ReCH₃), 2.29 (d, ²J(P,H) = 8.6 Hz, 3 H; PCH₃), 2.43 (d, ²J(P,H) = 9.3 Hz, 3 H; PCH₃), 4.70 (s, 5 H; C₅H₅), 4.80 (s, 5 H; C₅H₅), 6.51-6.57 (m, 2 H; arom. H), 6.93-7.43 (m, 14 H; arom. H), 7.58-7.65 (m, 2 H; arom. H), 7.80-7.84 (m, 1 H; arom. H), 8.18-8.23 (m, 2 H; arom. H), 8.32-8.33 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -38.8 (s; ReCH₃), -38.7 (s; ReCH₃), 16.6 (d, ¹J(P,C) = 44.7 Hz; PCH₃), 17.4 (d, ¹J(P,C) = 44.1 Hz; PCH₃), 88.8 (d, ²J(P,C) = 2.2 Hz; C₅H₅), 89.2 (d, ²J(P,C) = 2.5 Hz; C₅H₅), 121.0-148.9 (m; arom. C).

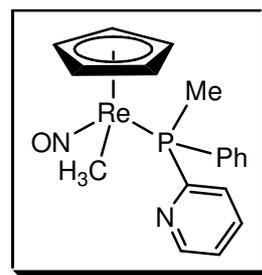
³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.3 (s), 4.1 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1617 cm⁻¹ (NO).

Es konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Versuch 61: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}](CH₃) (**3c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 59. Ansatzgrößen: 220 mg (0.340 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**), 45 mg (1.19 mmol) NaBH₄.



Ausbeute: 32 mg (62.4 μmol, 18%) brauner Feststoff

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.18 (d, ³J(P,H) = 6.3 Hz, 3 H; ReCH₃), 1.26 (d, ³J(P,H) = 6.3 Hz, 3 H; ReCH₃), 2.02 (d, ²J(P,H) = 8.8 Hz, 3 H; PCH₃), 2.04 (d, ²J(P,H) = 8.7 Hz, 3 H; PCH₃), 4.69 (s, 5 H; C₅H₅), 4.72 (s, 5 H; C₅H₅), 6.42-6.48 (m, 2 H; arom. H), 6.92-7.13 (m, 8 H; arom. H), 7.42-7.45 (m, 1 H; arom. H), 7.59-7.68 (m, 4 H; arom. H), 7.69-7.73 (m, 1 H; arom. H), 8.30-8.32 (m, 1 H; arom. H), 8.41-8.43 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -39.7 (d, ²J(P,C) = 8.9 Hz; ReCH₃), -39.4 (d, ²J(P,C) = 8.3 Hz; ReCH₃), 15.5 (d, ¹J(P,C) = 44.4 Hz; PCH₃), 16.9 (d, ¹J(P,C) = 46.2 Hz; PCH₃), 88.3 (d, ²J(P,C) = 2.2 Hz; C₅H₅), 88.5 (d, ²J(P,C) = 2.2 Hz; C₅H₅), 121.9-163.9 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 7.4 (s), 8.6 (s).

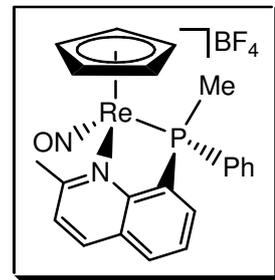
IR (CH₂Cl₂): 1625 cm⁻¹ (NO).

Es konnte keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

5.9.3 Darstellung der Chelatkomplexe $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{R})\}]\text{BF}_4$ (4a-c)

Versuch 62: Darstellung von μ - $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}]\text{BF}_4$ (μ -4a)

127 mg (0.226 mmol) μ - $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{CH}_3)]$ (μ -3a) ($de = 72\%$) wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 26 μl (0.190 mmol, 54% in Diethylether) HBF_4 zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt wurde mit 15 ml Diethylether ausgefällt, die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand dreimal mit 15 ml Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 105 mg (0.166 mmol, 74%) orangeroter Feststoff, $de = 97\%$

Smp.: $83\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 2.48$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.5\text{ Hz}$, 3 H; PCH_3), 3.21 (s, 3 H; ArCH_3), 5.64 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 0.6\text{ Hz}$, 5 H; C_5H_5), 7.25-7.31 (m, 2 H; arom. H), 7.43-7.47 (m, 3 H; arom. H), 7.78-7.91 (m, 2 H; arom. H), 8.14-8.20 (m, 2 H; arom. H), 8.51-8.53 (m, 1 H; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 15.4$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 44.1\text{ Hz}$; PCH_3), 36.4 (s; ArCH_3), 90.6 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.4\text{ Hz}$; C_5H_5), 124.8-173.6 (m; arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 12.4$ (s).

IR (CH_2Cl_2): 1696 cm^{-1} (NO).

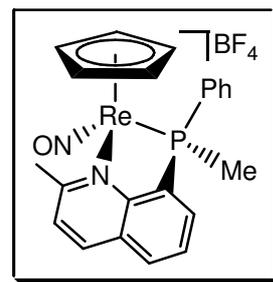
$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{N}_2\text{OPRe}$ (633.40)

ber.: C 41.72, H 3.34, N 4.42

gef.: C 41.74, H 3.37, N 4.44

Versuch 63: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}]BF₄ (***l*-4a**)

255 mg (0.454 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}(CH₃)] (***l*-3a**) ($de = 87\%$) wurden in 11 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 8 μl (58.5 μmol , 54% in Diethylether) HBF₄ zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Mit 20 ml Diethylether wurde entstandenes u -



[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)}]BF₄ (***u*-4a**) ausgefällt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 8 ml Dichlormethan gelöst. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 55 μl (0.402 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄ zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das Produkt wurde mit 20 ml Diethylether ausgefällt, die überstehende Lösung abgetrennt, der Rückstand dreimal mit 15 ml Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 194 mg (0.308 mmol, 68%) orangeroter Feststoff, $de = 94\%$

Smp.: $194\text{ }^{\circ}\text{C}$

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 2.47$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.7$ Hz, 3 H; PCH₃), 3.23 (s, 3 H; ArCH₃), 5.27 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 0.7$ Hz, 5 H; C₅H₅), 7.43-7.48 (m, 2 H; arom. H), 7.57-7.62 (m, 3 H; arom. H), 7.83-7.89 (m, 2 H; arom. H), 8.09-8.13 (m, 1 H; arom. H), 8.18-8.20 (m, 1 H; arom. H), 8.56 (m, 1 H; arom. H).

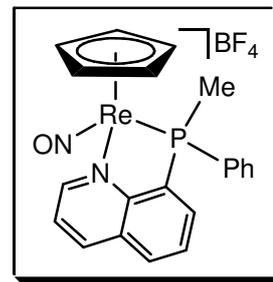
¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 16.6$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 42.2$ Hz; PCH₃), 36.9 (s; ArCH₃), 91.8 (s; C₅H₅), 125.1-173.8 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 $^{\circ}\text{C}$): $\delta = 14.3$ (s).

IR (CH₂Cl₂): 1696 cm^{-1} (NO).

Versuch 64: Versuch zur Darstellung von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinolinylyl)}]BF₄ (*u*-**4b**) und *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinolinylyl)}]BF₄ (*l*-**4b**)

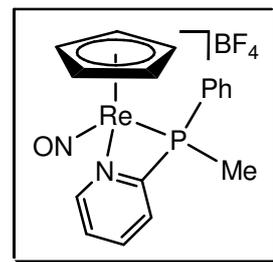
72 mg (0.131 mmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinolinylyl)}(CH₃)] (**3b**) wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden bei -78 °C 9 µl (65.7 µmol, 54% in Diethylether) HBF₄ zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 3 h auf Raumtemperatur erwärmt. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte in der Reaktionslösung jedoch nur ein Diastereomeregemisch detektiert werden. Von einer Aufarbeitung wurde abgesehen.



³¹P-NMR (122 MHz, CH₂Cl₂, 20 °C): δ = 10.2 (s), 11.4 (s).

Versuch 65: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinylyl)}]BF₄ (**4c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 64. Ansatzgrößen: 26 mg (43.5 µmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinylyl)}(CH₃)] (**3c**), 8 µl (58.5 µmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 3 ml Dichlormethan.



Ausbeute: 23 mg (39.4 µmol, 90%) brauner Feststoff

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 2.31 (d, ²J(P,H) = 10.8 Hz, 3 H; PCH₃), 2.50 (d, ²J(P,H) = 11.3 Hz, 3 H; PCH₃), 5.60 (s, 5 H; C₅H₅), 5.83 (s, 5 H; C₅H₅), 7.45-7.66 (m, 10 H; arom. H), 7.74-7.77 (m, 1 H; arom. H), 7.84-7.91 (m, 3 H; arom. H), 8.11-8.15 (m, 1 H; arom. H), 8.21-8.25 (m, 1 H; arom. H), 8.61-8.63 (m, 1 H; arom. H), 8.72-8.74 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 11.6 (d, ¹J(P,C) = 33.3 Hz; PCH₃), 13.1 (d, ¹J(P,C) = 33.3 Hz; PCH₃), 89.5 (s; C₅H₅), 90.1 (s; C₅H₅), 118.4-185.0 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = -55.1 (s), -54.2 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1692 cm⁻¹ (NO).

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

5.9.4 Versuche zur Ringöffnung von $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (**4a**)

Versuche 66-69: Versuch zur Darstellung von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{OH})]$ mit Tetramethylammoniumhydroxid

Zu einer Lösung oder Suspension von 30 mg (47.7 μmol) $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (**l-4a**) wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 17 mg (94.8 μmol) $\text{NMe}_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zugegeben und das Kältebad sofort entfernt. Nach 1-3h Rühren bei Raumtemperatur wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aufgenommen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgelistet:

Versuch	Lösungsmittel	^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte
66	THF	Edukt und freies Phosphan
67	Toluol	Edukt und freies Phosphan
68	Ethanol	Zersetzungsprodukte
69	Dichlormethan	Edukt

Versuch 70: Versuch zur Darstellung von $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{rac\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{NH}_2)]$ mit Natriumamid

30 mg (47.7 μmol) $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{rac\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (**4a**) wurden in 1 ml THF suspendiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 2 mg (51.3 μmol) NaNH_2 zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. ^{31}P -NMR-spektroskopisch konnten in der Reaktionsmischung nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 71: Versuch zur Darstellung von $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{rac\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{OH})]$ mit Kaliumhydroxid

30 mg (47.7 μmol) $rac\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{rac\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ (**4a**) wurden in 1 ml THF suspendiert. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ wurden 3 mg (47.7 μmol) KOH zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. ^{31}P -NMR-

spektroskopisch konnten in der Reaktionsmischung nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 72: Versuch zur Darstellung von rac -[CpRe(NO){ rac -P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(NCCH₃)]BF₄

75 mg (0.118 mmol) rac -[CpRe(NO){ rac -P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF₄ (**4a**) wurden für 3 h in 5 ml CH₃CN unter Rückfluss gerührt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung zeigte nur die Signale der Eduktkomplexe.

Versuch 73: Versuch zur Darstellung von rac -[CpRe(NO){ rac -P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(acac)]

Zu einer Suspension von 66 mg (0.104 mmol) rac -[CpRe(NO){ rac -P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF₄ (**4a**) in 2 ml THF wurden bei 0 °C 38 mg (0.313 mmol) Natriumacetylacetonat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h konnten im ³¹P-NMR-Spektrum nur die Eduktkomplexe detektiert werden. Auch nach weiteren 2 h unter Rückfluss konnte im ³¹P-NMR-Spektrum kein Umsatz detektiert werden.

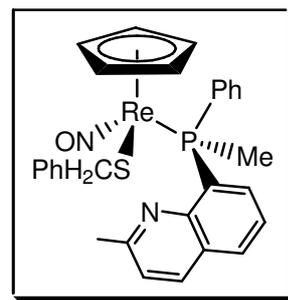
5.9.5 Darstellung der Benzylthiolatkomplexe u - und l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (u - und l -5a)

Versuch 74: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Der Komplex [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF₄ (**4a**) wurde in einem Gemisch von THF und Ethanol gelöst. Bei -78 °C wurde NaSCH₂Ph zugegeben. Die Reaktionslösung wurde über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 10 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1.5 ml Dichlormethan aufgenommen und das Produkt mit 15 ml Hexan ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde abgetrennt, der ausgefällte Feststoff dreimal mit je 15 ml Pentan gewaschen und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Versuch 75: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SCH₂Ph)] (l -**5a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 74. Ansatzgrößen:
 121 mg (0.191 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (l -**4a**), 56 mg (0.382 mmol) NaSCH₂Ph, 3 ml THF, 2 ml Ethanol.



Ausbeute: 100 mg (0.149 mmol, 78%) brauner Feststoff, $de = 94\%$

Smp.: 103 °C

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 2.01$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.51 (d, ² J (P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 3.98, 4.19 (AB-System, ² J (H,H) = 12.6 Hz, 2 H; SCH₂), 4.89 (d, ³ J (P,H) = 0.6 Hz, 5 H; C₅H₅), 6.47-6.50 (m, 1 H; arom. H), 7.00-7.31 (m, 10 H; arom. H), 7.50-7.58 (m, 3 H; arom. H), 7.93-8.00 (m, 1 H; arom. H).

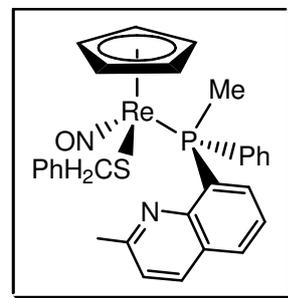
¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 18.7$ (d, ¹ J (P,C) = 38.3 Hz; PCH₃), 24.6 (s; ArCH₃), 47.9 (d, ³ J (P,C) = 7.9 Hz; SCH₂), 91.1 (d, ² J (P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 121.7-157.4 (m; arom. C).

³¹P-NMR (121 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -4.0$ (s).

IR (CH₂Cl₂): 1636 cm⁻¹ (NO).

Versuch 76: Darstellung von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SCH₂Ph)] (μ -**5a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 74. Ansatzgrößen:
 100 mg (0.158 mmol) μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (μ -**4a**), 46 mg (0.316 mmol) NaSCH₂Ph, 3 ml THF, 3 ml Ethanol.



Ausbeute: 75 mg (0.112 mmol, 71%) brauner Feststoff, $de = 93\%$

Smp.: 108 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 2.08 (s, 3 H; ArCH_3), 2.65 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 10.0$ Hz, 3 H; PCH_3), 4.05, 4.20 (AB-System, $^2J(\text{H},\text{H}) = 12.7$ Hz, 2 H; SCH_2), 4.85 (s, 5 H; C_5H_5), 6.53-6.54 (m, 1 H; arom. H), 6.95-7.51 (m, 10 H; arom. H), 7.60-7.62 (m, 3 H; arom. H), 8.13-8.18 (m, 1 H; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 17.3 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 37.8$ Hz; PCH_3), 24.7 (s; ArCH_3), 47.8 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 7.9$ Hz; SCH_2), 90.5 (s; C_5H_5), 121.7-203.7 (m; arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = -1.8 (s).

IR (CH_2Cl_2): 1636 cm^{-1} (NO).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OPReS}$ (669.79)

ber.: C 52.00, H 4.21, N 4.18, S 4.79

gef.: C 50.53, H 4.24, N 4.13, S 5.02

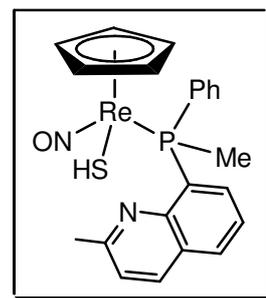
5.9.6 Darstellung der Hydrogensulfidkomplexe [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (5b)

Versuch 77: Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension des Chelatkomplexes [CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (**4a**) in THF oder einem Gemisch von THF und Ethanol wurde bei 0 °C NaSH gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 2 h auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Die klare Lösung wurde auf 2 ml eingeeengt, das Produkt mit 20 ml Pentan ausgefällt und die überstehende Lösung abgetrennt. Das Produkt wurde mit Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Versuch 78: Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (**5b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 77. Ansatzgrößen: 100 mg (0.158 mmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (**4a**) in 3 ml THF / 3 ml Ethanol, 9 mg (0.158 mmol) NaSH.



Ausbeute: 67 mg (0.115 mmol, 73%) brauner Feststoff

Beide Diastereomere:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.09 (d, ³J(P,H) = 13.7 Hz, 1 H; SH), 0.22 (d, ³J(P,H) = 13.2 Hz, 1 H; SH), 2.09 (s, 3 H; ArCH₃), 2.14 (s, 3 H; ArCH₃), 2.48 (d, ²J(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 2.54 (d, ²J(P,H) = 9.6 Hz, 3 H; PCH₃), 4.83 (s, 5 H; C₅H₅), 4.89 (s, 5 H; C₅H₅), 6.51-6.55 (m, 2 H; arom. H), 6.96-7.19 (m, 8 H; arom. H), 7.29-7.35 (m, 4 H; arom. H), 7.56-7.63 (m, 4 H; arom. H), 7.94-7.98 (m, 1 H; arom. H), 8.15-8.19 (m, 1 H; arom. H).

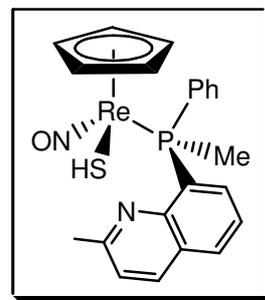
¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 18.2 (d, ¹J(P,C) = 37.6 Hz; PCH₃), 19.1 (d, ¹J(P,C) = 37.4 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 90.8 (d, ²J(P,C) = 1.6 Hz; C₅H₅), 91.0 (s; C₅H₅), 121.8-157.6 (m; arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.6 (s), -1.3 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1643 cm⁻¹ (NO).

Versuch 79: Darstellung von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*l*-**5b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 77. Ansatzgrößen: 500 mg (0.789 mmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-**4a**) in 15 ml THF, 1 ml Ethanol, 60 mg (1.06 mmol) NaSH.



Ausbeute: 450 mg (0.776 mmol, 92%) ockerfarbenes Pulver, *de* = 94%,

Smp.: 60 °C (Zers.)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.10 (dd, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, ³J(P,H) = 13.7 Hz, 1 H; SH), 2.09 (s, 3 H; ArCH₃), 2.49 (d, ²J(P,H) = 9.3 Hz, 3 H; PCH₃), 4.89 (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 5 H; C₅H₅), 6.52 (m, 2 H; arom. H), 6.98-7.07 (m, 3 H; arom. H), 7.29-7.34 (m, 2 H; arom. H), 7.59-7.64 (m, 2 H; arom. H), 7.93-7.98 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 19.1 (d, ¹J(P,C) = 37.5 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 91.0 (d, ²J(P,C) = 1.8 Hz; C₅H₅), 121.8-157.6 (m; arom. C).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.6 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1644 cm⁻¹ (NO).

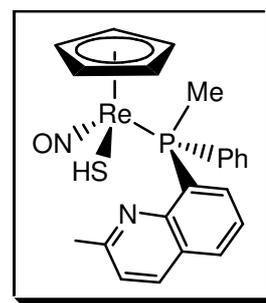
C₂₂H₂₂N₂OPReS (579.67)

ber.: C 45.58, H 3.83, N 4.83, S 5.53

gef.: C 45.14, H 3.99, N 4.19, S 5.78

Versuch 80: Darstellung von *μ*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*μ*-**5b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 77. Ansatzgrößen: 500 mg (0.789 mmol) *μ*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*μ*-**4a**) in 15 ml THF, 60 mg (1.06 mmol) NaSH.



Ausbeute: 320 mg (0.552 mmol, 70%) braunes Pulver, *de* = 96%

Smp.: 92 °C (Zers.)

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.23 (d, ³*J*(P,H) = 13.2 Hz, 1 H; SH), 2.13 (s, 3 H; ArCH₃), 2.54 (d, ²*J*(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 4.83 (d, ³*J*(P,H) = 0.3 Hz, 5 H; C₅H₅), 6.54 (m, 2 H; arom. H), 6.94-7.06 (m, 3 H; arom. H), 7.31-7.35 (m, 2 H; arom. H), 7.56-7.61 (m, 2 H; arom. H), 8.12-8.19 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 18.1 (d, ¹*J*(P,C) = 37.4 Hz; PCH₃), 24.7 (s, ArCH₃), 90.8 (d, ²*J*(P,C) = 1.7 Hz; C₅H₅), 121.8-157.7 (arom. C).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -1.4 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1644 cm⁻¹ (NO).

C₂₂H₂₂N₂OPReS (579.67)

ber.: C 45.58, H 3.83, N 4.83, S 5.53

gef.: C 45.83, H 3.82, N 4.78, S 4.80

5.9.7 Versuche zur Ringöffnung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)-(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ (**4d**)

Versuch 81: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}(SCH₂Ph)]

Zu einer Suspension von 100 mg (0.164 mmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ (**4d**) in 10 ml THF wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 48 mg (0.328 mmol) NaSCH₂Ph in 2 ml Ethanol gegeben. Es wurde für 12 h gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von orange nach violett änderte. Im ³¹P-NMR-Spektrum konnte nur freies Phosphan detektiert werden.

Versuch 82: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}(SCH₂Ph)]

Zu einer Suspension von 100 mg (0.164 mmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ (**4d**) in 10 ml THF wurden bei -78 °C 48 mg (0.328 mmol) NaSCH₂Ph hinzugegeben. Die Mischung wurde über 4 h auf Raumtemperatur erwärmt. Im ³¹P-NMR-Spektrum der violetten Lösung konnte nur freies Phosphan detektiert werden.

5.9.8 Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)](O=CHPh)]BF₄

Versuch 83: Versuch zur Darstellung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)](O=CHPh)]BF₄ aus *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)](Me)]

Zu einer Mischung von 50 mg (89.0 μmol) *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)](CH₃)] und 20 mg (0.188 mmol) Benzaldehyd in 1.5 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 12 μl (87.8 μmol, 54% in Diethylether) HBF₄ gegeben. Das Kältebad wurde sofort entfernt. Bei Raumtemperatur konnte ³¹P-NMR-spektroskopisch nur die Bildung der Chelatkomplexe *rac*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldiny)]]BF₄ beobachtet werden.

5.9.9 Darstellung der Thioaldehydkomplexe *μ*- und *l*-[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(S=CHR)]BF₄ (*μ*- und *l*-6a-d)

Versuch 84: Versuch zur Darstellung von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(S=CHPh)]BF₄ (**6a**) aus *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] (**5a**)

Zu einer Lösung von 57 mg (80.0 μmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] in 2 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 27 mg (88.0 μmol) Ph₃CBF₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nur die Signale der Chelatkomplexe *rac*-[CpRe(NO)*rac*-{P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}]BF₄ (**4a**).

Versuch 85: Versuch zur Darstellung von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(S=CHPh)]BF₄ (**6a**) aus *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] (**5a**)

Zu einer Lösung von 66 mg (99.0 μmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] in 2 ml Aceton wurden bei Raumtemperatur 55 mg (0.20 mmol) (Cp₂Fe)BF₄ gegeben. Das ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nur die Signale der Chelatkomplexe *rac*-[CpRe(NO)*rac*-{P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}]BF₄ (**4a**).

Versuch 86: Versuch zur Darstellung von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(S=CHPh)]BF₄ (**6a**) aus *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] (**5a**)

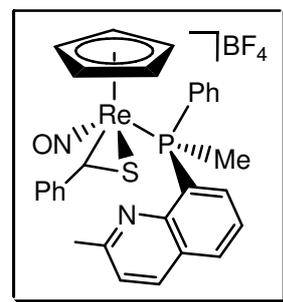
Zu einer Mischung von 50 mg (75.0 μmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] und 22 μl (0.161 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄ in 1.5 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 27 mg (83 μmol) Ph₃CBF₄ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnten in der Reaktionsmischung nur Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 87: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thioaldehydkomplexe *μ*- und *l*-**6a-d** aus den Hydrogensulfidkomplexen *μ*- und *l*-**5b**

Zu einer Mischung von $[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{SH})]$ (**5b**), Aldehyd und MgSO_4 in THF wurde HBF_4 (54% in Diethylether) getropft. Nach 10 min. wurden zur Neutralisation überschüssiger Säure zwei Spatel basisches Aluminiumoxid zugegeben. Die Suspension wurde über basisches Aluminiumoxid oder alternativ über einen Nylon-Spritzenvorsatzfilter (0.2 μm , 25 mm) filtriert. Es wurde zweimal mit je 5 ml Aceton nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml THF aufgenommen. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt, der Feststoff viermal mit je 10 ml Diethylether und zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Versuch 88: Darstellung von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{S}=\text{CHPh})]\text{BF}_4$ (*l*-**6a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 1.69 g (2.92 mmol) $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{SH})]$ (*l*-**5b**), 3.10 g (29.2 mmol) Benzaldehyd, 700 mg MgSO_4 , 0.85 ml (6.50 mmol, 54% in Diethylether) HBF_4 , 10 ml THF.



Ausbeute: 154 mg (0.204 mmol, 82%) gelbes Pulver, *de* = 92%,

Smp.: 207 °C

¹H-NMR (500 MHz, d_6 -Aceton, 20 °C): δ = 2.36 (s, 3 H; ArCH_3), 2.92 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 10.6$ Hz, 3 H; PCH_3), 6.31 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 1.0$ Hz, 5 H; C_5H_5), 7.01 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 1.5$ Hz, 1 H; SCHPh), 7.09-7.12 (m, 1 H; arom. H), 7.33-7.34 (m, 4 H; arom. H), 7.48-7.52 (m, 3 H; arom. H), 7.52-7.54 (m, 3 H; arom. H), 7.87-7.93 (m, 1 H; arom. H), 8.34-8.36 (m, 1 H; arom. H), 8.40-8.44 (m, 2 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d_6 -Aceton, 20 °C): δ = 19.7 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 44.4$ Hz; PCH_3), 25.1 (s; ArCH_3), 51.6 (s; SCH), 101.7 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 0.4$ Hz; C_5H_5), 124.3-160.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d_6 -Aceton, 20 °C): δ = -10.7 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1741 cm⁻¹ (s, NO), 1702 cm⁻¹ (w, NO).

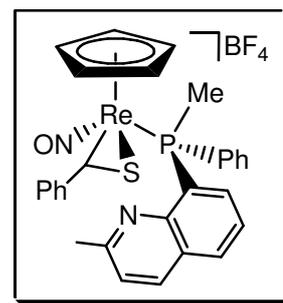
C₂₉H₂₇BF₄N₂OPReS (755.59)

ber.: C 46.10, H 3.60, N 3.71, S 4.24

gef.: C 46.52, H 3.87, N 3.80, S 4.14

Versuch 89: Darstellung von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)]BF₄ (*u*-6a)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 1.21 g (2.09 mmol) *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (*u*-5b), 2.22 g (20.9 mmol) Benzaldehyd, 500 mg MgSO₄, 0.61 ml (4.66 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 10 ml THF.



Ausbeute: 1.43 mg (1.89 mmol, 91%) gelbes Pulver, *de* = 95%

Smp.: 197 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.59 (s, 3 H; ArCH₃), 3.07 (d, ²J(P,H) = 11.6 Hz, 3 H; PCH₃), 6.27 (s, 5 H; C₅H₅), 6.99 (d, ³J(P,H) = 0.80 Hz, 1 H; SCHPh), 7.07-7.11 (m, 1 H; arom. H), 7.24-7.34 (m, 4 H; arom. H), 7.56-7.73 (m, 6 H; arom. H), 7.83-7.88 (m, 2 H; arom. H), 8.24-8.26 (m, 1 H; arom. H), 8.42-8.44 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 16.7 (d, ¹J(P,C) = 44.3 Hz; PCH₃), 25.3 (s; ArCH₃), 51.8 (s; SCH), 100.9 (s; C₅H₅), 124.5-161.1 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -9.4 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1757 cm⁻¹ (s, NO), 1702 cm⁻¹ (w, NO).

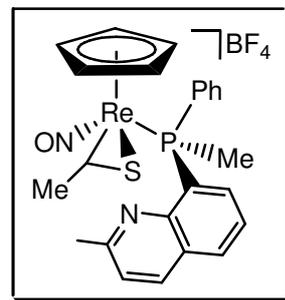
C₂₄H₂₅BF₄N₂OPReS (693.52)

ber.: C 46.10, H 3.60, N 3.71, S 4.24

gef.: C 46.63, H 3.67, N 3.98, S 4.01

Versuch 90: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHMe)]BF₄ (**l-6b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 138 mg (0.238 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (**l-5b**), 105 mg (2.38 mmol) Acetaldehyd, 80 mg MgSO₄, 0.080 ml (0.585 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 129 mg (0.186 mmol, 78%) gelbes Pulver, $de = 96\%$,

Smp.: 185 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): $\delta = 2.38$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.41 (dd, ³J(H,H) = 5.7 Hz, ⁴J(P,H) = 1.1 Hz, 3 H; SCHCH₃), 2.80 (d, ³J(P,H) = 10.5 Hz, 3 H; PCH₃), 5.86 (dq, ³J(H,H) = 5.7, ³J(P,H) = 1.7, 1 H; SCH), 6.15 (d, ³J(P,H) = 1.0 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.43-7.56 (m, 6 H; arom. H), 7.86-7.89 (m, 1 H; arom. H), 8.33-8.42 (m, 3 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): $\delta = 19.5$ (d, ¹J(P,C) = 44.6 Hz; PCH₃), 25.1 (s; ArCH₃), 27.8 (s; SCHCH₃), 48.3 (s; SCH), 101.2 (d, ²J(P,C) = 0.6 Hz; C₅H₅), 124.3-160.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): $\delta = -12.1$ (s).

IR (CH₂Cl₂): 1737 cm⁻¹ (NO).

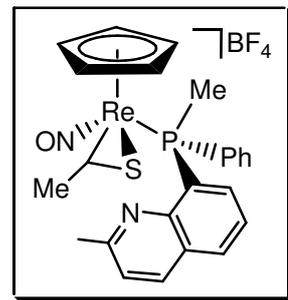
C₂₄H₂₅BF₄N₂OPReS (693.52)

ber.: C 41.56, H 3.63, N 4.04, S 4.62

gef.: C 41.49, H 3.60, N 4.17, S 4.42

Versuch 91: Darstellung von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHMe)]BF₄ (***u-6b***)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 117 mg (0.202 mmol) μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (***u-5b***), 89 mg (2.02 mmol) Acetaldehyd, 50 mg MgSO₄, 0.070 ml (0.512 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 106 mg (0.153 mmol, 76%) ockerfarbenes Pulver, *de* = 95%

Smp.: 195 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.34 (dd, ³*J*(H,H) = 5.7 Hz, ⁴*J*(P,H) = 1.0 Hz, 3 H; SCHCH₃), 2.69 (s, 3 H; ArCH₃), 3.02 (d, ³*J*(P,H) = 11.7 Hz, 3 H; PCH₃), 5.85 (dq, ³*J*(H,H) = 5.7, ³*J*(P,H) = 1.5, 1 H; SCH), 6.17 (d, ³*J*(P,H) = 0.9 Hz, 5 H; C₅H₅), 7.48-7.53 (m, 1 H; arom. H), 7.58-7.71 (m, 5 H; arom. H), 7.77-7.82 (m, 2 H; arom. H), 8.23-8.25 (m, 1 H; arom. H), 8.42-8.44 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 16.5 (d, ¹*J*(P,C) = 44.8 Hz; PCH₃), 25.3 (s; ArCH₃), 27.7 (s; SCHCH₃), 48.8 (s; SCH), 100.5 (d, ²*J*(P,C) = 0.4 Hz; C₅H₅), 124.5-161.0 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -9.8 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1752 cm⁻¹ (NO).

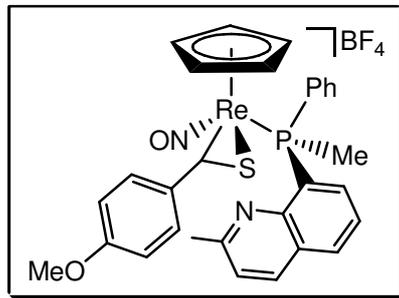
C₂₄H₂₅BF₄N₂OPReS (693.52)

ber.: C 41.56, H 3.63, N 4.04, S 4.62

gef.: C 41.58, H 3.68, N 4.07, S 4.82

Versuch 92: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆H₄*p*-OMe)]BF₄ (***l*-6c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87.
 Ansatzgrößen: 128 mg (0.221 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (***l*-5b**), 301 mg (2.21 mmol) *para*-Methoxybenzaldehyd, 60 mg MgSO₄, 0.080 ml (0.585 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 137 mg (0.174 mmol, 81%) gelbes Pulver, *de* = 96%,

Smp.: 195 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.38 (s, 3 H; ArCH₃), 2.92 (d, ³*J*(P,H) = 10.6 Hz, 3 H; PCH₃), 3.80 (s, 3 H; OCH₃), 6.29 (s, 5 H; C₅H₅), 6.88-6.90 (m, 2 H; arom. H), 7.07 (s, 1 H; SCH), 7.27-7.29 (m, 2 H; arom. H), 7.48-7.61 (m, 6 H; arom. H), 7.87-7.91 (m, 1 H; arom. H), 8.34-8.43 (m, 3 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 19.7 (d, ¹*J*(P,C) = 44.5 Hz; PCH₃), 25.1 (s; ArCH₃), 52.4 (s; SCH), 55.6 (s; OCH₃), 101.6 (s; C₅H₅), 114.2-160.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -10.9 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1740 cm⁻¹ (NO).

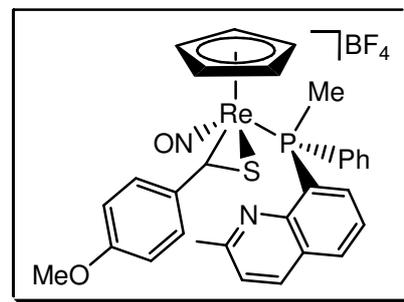
C₃₀H₂₉BF₄N₂O₂PreS (785.61)

ber.: C 45.86, H 3.72, N 3.57, S 4.08

gef.: C 45.30, H 3.93, N 3.81, S 4.08

Versuch 93: Darstellung von u -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆H₄p-OMe)]BF₄ (***u*-6c**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87.
 Ansatzgrößen: 125 mg (0.216 mmol) u -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (***u*-5b**), 294 mg (2.16 mmol) *para*-Methoxybenzaldehyd, 60 mg MgSO₄, 0.080 ml (0.585 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 134 mg (0.171 mmol, 79%) gelbes Pulver, *de* = 88%.

Smp.: 103 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.59 (s, 3 H; ArCH₃), 3.05 (d, ³*J*(P,H) = 11.6 Hz, 3 H; PCH₃), 3.78 (s, 3 H; OCH₃), 6.21 (s, 5 H; C₅H₅), 6.83-6.85 (m, 2 H; arom. H), 7.03 (s, 1 H; SCH), 7.20-7.21 (m, 2 H; arom. H), 7.55-7.71 (m, 6 H; arom. H), 7.82-7.86 (m, 2 H; arom. H), 8.23-8.24 (m, 1 H; arom. H), 8.41-8.43 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 16.7 (d, ¹*J*(P,C) = 46.4 Hz; PCH₃), 25.3 (s; ArCH₃), 52.6 (s; SCH), 55.6 (s; OCH₃), 100.7 (s; C₅H₅), 114.0-161.0 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -9.5 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1752 cm⁻¹ (s, NO), 1701 cm⁻¹ (s, NO).

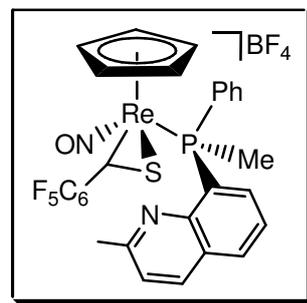
C₃₀H₂₉BF₄N₂O₂PReS (785.61)

ber.: C 45.86, H 3.72, N 3.57, S 4.08

gef.: C 46.14, H 3.89, N 3.69, S 4.06

Versuch 94: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆F₅)]BF₄ (**l-6d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 128 mg (0.221 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (**l-5b**), 433 mg (2.21 mmol) Pentafluorbenzaldehyd, 60 mg MgSO₄, 0.080 ml (0.585 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 174 mg (0.205 mmol, 93%) gelbes Pulver, *de* = 97%,

Smp.: 116 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.41 (s, 3 H; ArCH₃), 2.86 (d, ²J(P,H) = 10.8 Hz, 3 H; PCH₃), 6.40 (d, ³J(P,H) = 1.0 Hz, 5 H; C₅H₅), 6.65 (s, 1 H; SCH), 7.44-7.59 (m, 6 H; arom. H), 7.88-7.92 (m, 1 H; arom. H), 8.37-8.45 (m, 3 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 19.3 (d, ¹J(P,C) = 44.8 Hz; PCH₃), 25.1 (s; ArCH₃), 34.7 (s; SCH), 102.4 (s; C₅H₅), 124.5-161.0 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -11.3 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1744 cm⁻¹ (NO).

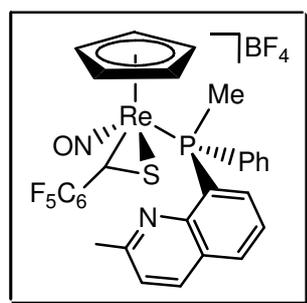
C₂₉H₂₇BF₄N₂OPReS (755.59) · 1.0 Et₂O

ber.: C 43.10, H 3.51, N 3.05, S 3.49

gef.: C 42.78, H 3.35, N 3.49, S 3.59

Versuch 95: Darstellung von u -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆F₅)]BF₄ (**u-6d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 87. Ansatzgrößen:
 132 mg (0.228 mmol) u -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] (**u-5b**), 447 mg (2.28 mmol) Pentafluorbenzaldehyd, 60 mg MgSO₄, 0.080 ml (0.585 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄, 5 ml THF.



Ausbeute: 173 mg (0.205 mmol, 90%) gelbes Pulver, *de* = 94%

Smp.: 132 °C

¹H-NMR (500 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.69 (s, 3 H; ArCH₃), 2.99 (d, ²J(P,H) = 12.0 Hz, 3 H; PCH₃), 6.30 (s, 5 H; C₅H₅), 6.69 (s, 1 H; SCH), 7.42-7.46 (m, 1 H; arom. H), 7.59-7.63 (m, 2 H; arom. H), 7.70-7.79 (m, 3 H; arom. H), 7.86-7.90 (m, 2 H; arom. H), 8.26-8.28 (m, 1 H; arom. H), 8.45-8.47 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = 15.4 (d, ¹J(P,C) = 46.8 Hz; PCH₃), 25.4 (s; ArCH₃), 35.5 (s; SCH), 101.6 (s; C₅H₅), 124.8-161.4 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, d₆-Aceton, 20 °C): δ = -10.3 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1758 cm⁻¹ (s, NO), 1712 cm⁻¹ (m, NO).

C₂₉H₂₇BF₄N₂OPReS (755.59) · 0.5 Et₂O

ber.: C 42.19, H 3.08, N 3.17, S 3.63

gef.: C 42.02, H 3.26, N 3.22, S 3.64

5.9.10 Darstellung der Thiolatkomplexe *u*- und *l*-[CpRe(NO)-{P(Me)(Ph)(8-chinaldinyli)}{SCH(R)Ph}] (*u*- und *l*-7a-e) durch nucleophile Additionsreaktionen an Thiobenzaldehydkomplexen (*u*- und *l*-6a)

Versuche 96-98: Reaktion von Thiobenzaldehydkomplex *l*-6a mit Grignardreagenzien

Zu einer Suspension von 30 mg (39.7 μmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyli)}(S=CHPh)]BF₄ in 1 ml Toluol wurden bei -78 °C ca. 2 Äquivalente Grignardreagenz in Lösung gegeben (siehe Tabelle).

Versuch	Grignardreagenz
96	Methylmagnesiumbromid (30 μl, 90.0 μmol, 3.0 M in Et ₂ O)
97	Vinylmagnesiumbromid (90 μl, 90.0 μmol, 1.0 M in THF)
98	Allylmagnesiumbromid (40 μl, 80.0 μmol, 2.0 M in THF)

Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden nur unlösliche Zersetzungsprodukte erhalten.

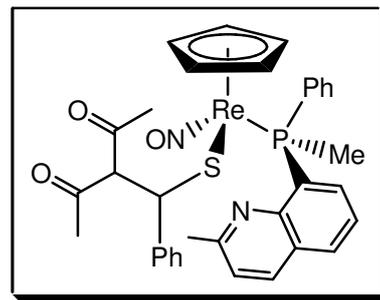
Versuch 99: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Addition von Nucleophilen an Thiobenzaldehydkomplexe (**6a**)

Zu einer Suspension des Thiobenzaldehydkomplexes in Toluol wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das Nucleophil gegeben. Die Mischung wurde über 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über einen Nylon-Spritzenvorsatzfilter ($0.2\text{ }\mu\text{m}$, 25 mm) filtriert. Es wurde zweimal mit 3 ml Toluol nachgewaschen. Die resultierende Lösung wurde auf 1 ml eingeeengt und das Produkt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 10 ml Pentan ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und der Rückstand mehrmals bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit je 3 ml Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Versuch 100: Darstellung von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{-}\{\text{SCH}(\text{acac})\text{Ph}\}$ (**l-7a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 150 mg (0.199 mmol) $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{-}\{\text{S}=\text{CHPh}\}\text{BF}_4$ (**l-6a**), 97 mg (0.791 mmol) Na(acac), 1.5 ml Toluol



Ausbeute: 90 mg (0.117 mmol, 59%) gelbes Pulver, $de = 53\%$

Smp.: $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.)

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 1.77$ (s, 3 H; CCH_3), 2.01 (s, 3 H; ArCH_3), 2.30 (s, 3 H; CCH_3), 2.32 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.6\text{ Hz}$, 1 H; PCH_3), 4.64 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.0\text{ Hz}$, 1 H; SCHCH), 4.71 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.0\text{ Hz}$, 1 H; SCHCH), 4.89 (s, 5 H; C_5H_5), 6.48-7.84 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 18.9$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 38.1\text{ Hz}$; PCH_3), 24.7 (s; ArCH_3), 28.6 (s; CCH_3), 31.2 (s; CCH_3), 56.7 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.1\text{ Hz}$; SCH), 78.9 (s; SCHCH), 91.0 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.5\text{ Hz}$; C_5H_5), 121.8-157.5 (arom. C), 202.0 (s; $\text{C}=\text{O}$), 202.3 (s; $\text{C}=\text{O}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = -5.7$ (s).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 1.59$ (s, 3 H; CCH_3), 1.99 (s, 3 H; ArCH_3), 2.46 (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.5$ Hz, 1 H; PCH_3), 2.81 (s, 3 H; CCH_3), 4.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.3$ Hz, 1 H; SCHCH), 4.66 (s, 5 H; C_5H_5), 4.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.3$ Hz, 1 H; SCHCH), 6.47-7.94 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = 18.4$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38.9$ Hz; PCH_3), 24.6 (s; ArCH_3), 27.9 (s; CCH_3), 30.7 (s; CCH_3), 59.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8.1$ Hz; SCH), 80.9 (s; SCHCH), 90.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.8-157.5 (arom. C), 201.9 (s; C=O), 202.3 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): $\delta = -6.2$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH_2Cl_2): 1642 cm^{-1} (NO), 1694 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{PReS}$ (767.89)

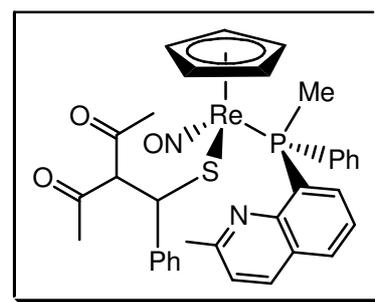
ber.: C 53.18, H 4.46, N 3.65, S 4.18

gef.: C 53.69, H 4.53, N 4.02, S 3.91

Versuch 101: Darstellung von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]-{SCH(acac)Ph} (μ -**7a**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 107 mg (0.142 mmol) μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)] (μ -**6a**), 69 mg (0.566 mmol) Na(acac), 2 ml Toluol



Ausbeute: 84 mg (0.109 mmol, 77%) gelbes Pulver, $de = 70\%$

Smp.: 167 °C (Zers.)

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.77$ (s, 3 H; CCH_3), 2.09 (s, 3 H; ArCH_3), 2.29 (s, 3 H; CCH_3), 2.41 (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.8$ Hz, 3 H; PCH_3), 4.59 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 1 H;

SCHCH), 4.65 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 1 H; SCHCH), 4.92 (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.4$ Hz, 5 H; C_5H_5), 6.55-6.56 (m, 1 H; arom. H), 6.94-7.06 (m, 3 H; arom. H), 7.10-7.18 (m, 2 H; arom. H), 7.25-7.30 (m, 2 H; arom. H), 7.33-7.42 (m, 4 H; arom. H), 7.56-7.58 (m, 2 H; arom. H), 7.90-7.95 (m, 1 H; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 17.7$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 37.7$ Hz; PCH_3), 24.6 (s; ArCH_3), 28.7 (s; CCH_3), 31.6 (s; CCH_3), 58.4 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8.1$ Hz; SCH), 78.8 (s; SCHCH), 90.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.6 (arom. C), 201.7 (s; C=O), 202.4 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -3.0$ (s).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.59$ (s, 3 H; CCH_3), 2.08 (s, 3 H; ArCH_3), 2.29 (s, 3 H; CCH_3), 2.48 (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.8$ Hz, 3 H; PCH_3), 4.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.2$ Hz, 1 H; SCHCH), 4.61 (s (d, $^3J(\text{P,H}) = 0.4$ Hz, 5 H; C_5H_5), 4.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.2$ Hz, 1 H; SCHCH), 6.56-8.13 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 17.2$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38.0$ Hz; PCH_3), 24.4 (s; ArCH_3), 28.0 (s; CCH_3), 30.7 (s; CCH_3), 59.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.4$ Hz; SCH), 81.0 (s; SCHCH), 89.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.6 (arom. C), 201.7 (s; C=O), 202.4 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -2.9$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH_2Cl_2): 1647 cm^{-1} (NO), 1694 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3\text{PReS}$ (767.89)

ber.: C 53.18, H 4.46, N 3.65, S 4.18

gef.: C 53.59, H 4.48, N 3.77, S 4.18

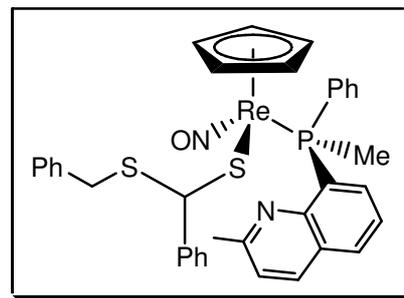
Versuch 102: Darstellung von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]{SCH(SCH₂Ph)Ph} (***l*-7b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 50 mg (66.2 μ mol) l -

[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)]BF₄

(***l*-6a**), NaSCH₂Ph (44 mg, 0.30 mmol), 2 ml Toluol.



Ausbeute: 41 mg (51.8 μ mol, 78%) ockerfarbener Feststoff, $de = 89\%$

Smp.: 121 $^{\circ}$ C

Hauptisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = 2.01$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.36 (d, ² J (P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 3.49, 3.65 (AB-System, ² J (H,H) = 13.5 Hz, 2 H; SCH₂), 4.97 (s, 1 H; SCH), 4.99 (s, 5 H; C₅H₅), 6.49 (m; arom. H), 6.96-7.14 (m; arom. H), 7.23-7.25 (m; arom. H), 7.27-7.32 (m; arom. H), 7.39-7.44 (m; arom. H), 7.81-7.85 (m; arom. H), 7.89-7.91 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = 18.5$ (d, ¹ J (P,C) = 38.3 Hz; PCH₃), 24.6 (s; ArCH₃), 38.3 (s; SCH₂), 64.8 (d, ³ J (P,C) = 8.8 Hz; SCH), 90.9 (d, ² J (P,C) = 1.5 Hz; C₅H₅), 121.8-157.5 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = -5.6$ (s).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = 2.04$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.55 (d, ² J (P,H) = 9.6 Hz, 3 H; PCH₃), 4.74 (s, 5 H; C₅H₅).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = 24.7$ (s; ArCH₃), 38.1 (s; SCH₂), 63.6 (d, ³ J (P,C) = 8.4 Hz; SCH), 90.5 (d, ² J (P,C) = 1.5 Hz; C₅H₅), 6.49-7.91 (m; arom. H).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 $^{\circ}$ C): $\delta = -4.9$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH₂Cl₂): 1653 cm⁻¹ (NO).

C₃₆H₃₄N₂OPReS₂ (791.98)

ber.: C 54.60, H 4.33, N 3.54, S 8.10

gef.: C 52.01, H 4.30, N 3.13, S 8.91

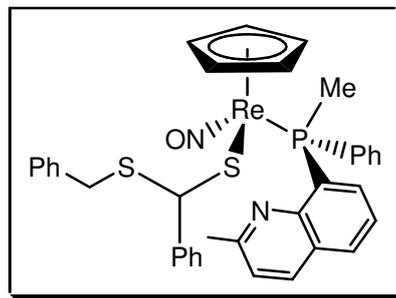
Versuch 103: Darstellung von u -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{SCH(SCH₂Ph)Ph}] (u -**7b**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 56 mg (74.1 μ mol) u -

[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{S=CHPh}]BF₄

(u -**6a**), 51 mg (0.345 mmol) NaSCH₂Ph, 2 ml Toluol.



Ausbeute: 43 mg (54.3 μ mol, 73%) ockerfarbener Feststoff, $de = 65\%$

Smp.: 122 °C

Hauptisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 2.06$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.47 (d, ² J (P,H) = 9.9 Hz, 3 H; PCH₃), 3.72, 3.51 (AB-System, ² J (H,H) = 13.6 Hz, 2 H; SCH₂), 4.99 (s, 1 H; SCH), 4.95 (s, 5 H; C₅H₅), 6.52 (m; arom. H), 6.93-7.55 (m; arom. H), 7.90-7.92 (m; arom. H), 7.95-8.00 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 18.5$ (d, ¹ J (P,C) = 38.3 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 38.3 (s; SCH₂), 65.5 (d, ³ J (P,C) = 8.6 Hz; SCH), 90.7 (d, ² J (P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 121.7-157.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -2.6$ (s).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 2.08$ (s, 3 H; ArCH₃), 2.59 (d, ² J (P,H) = 9.7 Hz, 3 H; PCH₃), 4.70 (s, 5 H; C₅H₅), 6.52-8.21 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 17.8$ (d, ¹ J (P,C) = 36.7 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 38.0 (s; SCH₂), 63.7 (d, ³ J (P,C) = 8.5 Hz; SCH), 90.3 (d, ² J (P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 121.7-157.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = -2.1$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH₂Cl₂): 1645 cm⁻¹ (NO).

C₃₆H₃₄N₂OPReS₂ (791.98)

ber.: C 54.60, H 4.33, N 3.54, S 8.10

gef.: C 52.22, H 4.25, N 3.09, S 9.20

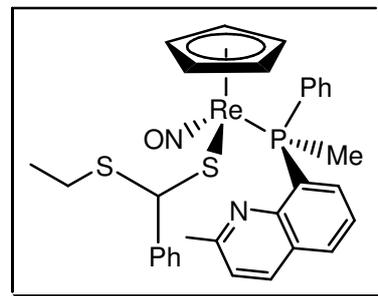
Versuch 104: Darstellung von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{SCH(SEt)Ph}] (*l*-7c)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 114 mg (0.151 mmol) *l*-

[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)]BF₄ (*l*-

6a), 58 mg (0.679 mmol) NaSEt, 4 ml Toluol.



Ausbeute: 68 mg (93.2 μ mol, 62%) ockerfarbener Feststoff, *de* = 79%

Smp.: 40 °C (Zers.)

Hauptisomer:

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.11 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SCH₂CH₃), 2.03 (s, 3 H; ArCH₃), 2.40 (d, ²*J*(P,H) = 9.6 Hz, 3 H; PCH₃), 2.37-2.46 (m, 2 H; SCH₂CH₃), 5.11 (s, 5 H; C₅H₅), 5.20 (s, 1 H; SCH), 6.50-6.52 (m; arom. H), 6.98-7.12 (m; arom. H), 7.26-7.32 (m; arom. H), 7.42-7.46 (m; arom. H), 7.69-7.73 (m; arom. H), 7.89-7.92 (m; arom. H).

Signale der SCH₂- und der PMe-Gruppe überlagern.

¹³C-NMR (101 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 14.8 (s; SCH₂CH₃), 18.4 (d, ¹*J*(P,C) = 38.4 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 27.5 (s; SCH₂CH₃), 64.8 (d, ³*J*(P,C) = 8.7 Hz; SCH), 91.0 (d, ²*J*(P,C) = 1.5 Hz; C₅H₅), 121.8-147.0 (arom. C).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -5.7 (s).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.37 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SCH₂CH₃), 2.54 (d, ²*J*(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 4.79 (s, 5 H; C₅H₅), 5.25 (s, 1H; SCH), 6.50-7.98 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 14.2 (s; SCH₂CH₃), 18.5 (d, ¹*J*(P,C) = 38.5 Hz; PCH₃), 27.6 (s; SCH₂CH₃), 63.7 (d, ³*J*(P,C) = 8.5 Hz; SCH), 90.4 (d, ²*J*(P,C) = 1.5 Hz; C₅H₅), 121.8-147.0 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -5.4 (s).

Beide Isomere:

IR (CH₂Cl₂): 1646 cm⁻¹ (NO).

C₃₁H₃₂N₂OPReS₂ (729.91)

ber.: C 51.01, H 4.42, N 3.84, S 8.79

gef.: C 51.22, H 4.38, N 3.87, S 8.58

Versuch 105: Darstellung von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{SCH(SEt)Ph}]

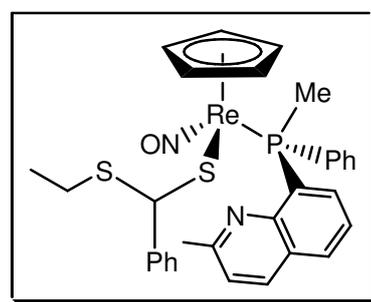
(*u*-7c)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 109 mg (0.144 mmol) *u*-

[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)]BF₄ (*u*-

6a), 55 mg (0.649 mmol) NaSEt, 2 ml Toluol.



Ausbeute: 68 mg (93.2 μmol, 65%) ockerfarbener Feststoff, *de* = 60%

Smp.: 166 °C

Hauptisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.13 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SCH₂CH₃), 2.07 (s, 3 H; ArCH₃), 2.43-2.48 (m, ³*J*(H,H) = 7.4, 2 H; SCH₂CH₃), 2.50 (d, ³*J*(P,H) = 9.9 Hz, 3 H; PCH₃), 5.08 (s, 5 H; C₅H₅), 5.22 (s, 1H; SCH), 6.51-6.53 (m, 1 H; arom H), 6.93-7.51 (m, 9 H; arom. H), 7.63-7.67 (m, 1 H; arom. H), 7.42-7.87-7.91 (m, 2 H; arom. H), 7.99-8.05 (m, 2 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 14.9 (s, SCH₂CH₃), 17.5 (d, ¹*J*(P,C) = 38.0 Hz; PCH₃), 24.6 (s; ArCH₃), 27.6 (s; SCH₂CH₃), 65.6 (d, ³*J*(P,C) = 8.5 Hz; SCH), 90.8 (d, ²*J*(P,C) = 1.5 Hz; C₅H₅), 121.7-157.6 (arom. C).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -2.7 (s).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.36 (t, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; SCH₂CH₃), 2.08 (s, 3 H; ArCH₃), 2.62 (d, ²*J*(P,H) = 9.9 Hz, 3 H; PCH₃), 2.91-2.96 (m, ³*J*(H,H) = 7.4 Hz, 2 H; SCH₂CH₃), 4.75 (s, 5 H; C₅H₅), 5.28 (s, 1H; SCH), 6.52-8.19 (m; arom H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 14.8$ (s; SCH_2CH_3), 27.5 (s; SCH_2CH_3), 64.0 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.0$ Hz; SCH), 90.2 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.4$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.6 (arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -2.2$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH_2Cl_2): 1648 cm^{-1} (NO).

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OPReS}_2$ (729.91)

ber.: C 51.01, H 4.42, N 3.84, S 8.79

gef.: C 51.08, H 4.10, N 3.70, S 9.34

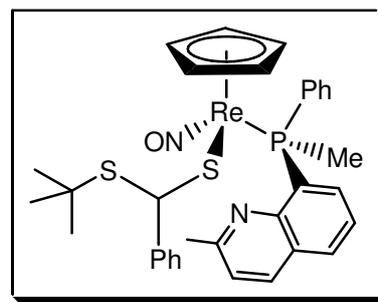
Versuch 106: Darstellung von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\text{-}\{\text{SCH}(\text{S}^t\text{Bu})\text{Ph}\}]$ (***l*-7d**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 105 mg (0.139 mmol) *l*-

$[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\text{(S=CHPh)}]\text{BF}_4$ (*l*-

6a), 70 mg (0.625 mmol) NaS^tBu , 2 ml Toluol.



Ausbeute: 79 mg (0.104 mmol, 75%) ockerfarbener Feststoff, $de = 46\%$

Smp.: 87 °C

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.22$ (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.01 (s, 3 H; ArCH_3), 2.39 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.5$ Hz, 3 H; PCH_3), 5.22 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 0.5$ Hz, 5 H; C_5H_5), 5.27 (s, 1 H; SCH), 6.49-6.51 (m; arom. H), 6.97-7.13 (m; arom. H), 7.22-7.34 (m; arom. H), 7.34-7.41 (m; arom. H), 7.79-7.84 (m; arom. H), 7.89-7.92 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 18.3$ (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 38.7$ Hz; PCH_3), 24.6 (s; ArCH_3), 31.7 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 44.7 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 64.1 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.7$ Hz; SCH), 90.9 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.4 (arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -5.8$ (s).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.50 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.02 (s, 3 H; ArCH_3), 2.58 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.5$ Hz, 3 H; PCH_3), 4.77 (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 0.5$ Hz, 5 H; C_5H_5), 5.30 (s, 1 H; SCH), 6.49-7.97 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 18.5 (d, $^1J(\text{P},\text{C}) = 38.7$ Hz; PCH_3), 21.3 (s; ArCH_3), 31.9 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 45.1 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 61.5 (d, $^3J(\text{P},\text{C}) = 8.3$ Hz; SCH), 90.5 (d, $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.7-157.4 (arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = -5.5 (s).

Beide Isomere:

IR (CH_2Cl_2): 1643 cm^{-1} (NO).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OPReS}_2$ (757.96)

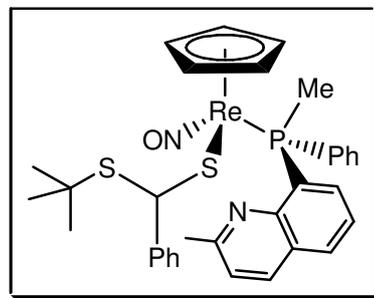
ber.: C 52.29, H 4.79, N 3.70, S 8.46

gef.: C 52.17, H 5.11, N 3.43, S 7.96

Versuch 107: Darstellung von μ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}-
{SCH(S^tBu)Ph}] (μ -7d)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99.

Ansatzgrößen: 102 mg (0.135 mmol) μ -
[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHPh)]BF₄ (μ -
6a), 68 mg (0.607 mmol) NaS^tBu, 2 ml Toluol.



Ausbeute: 73 mg (96.3 μmol , 71%) ockerfarbener Feststoff, $de = 42\%$

Smp.: 52 °C

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 1.25 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.06 (s, 3 H; ArCH_3), 2.48 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 9.9$ Hz, 3 H; PCH_3), 5.19 (s, 5 H; C_5H_5), 5.29 (s, 1 H; SCH), 6.52-6.56 (m; arom. H), 6.92-7.14 (m; arom. H), 7.20-7.25 (m; arom. H), 7.30-7.46 (m; arom. H), 7.89-7.93 (m; arom. H), 7.96-8.02 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 17.3$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38.2$ Hz; PCH_3), 24.7 (s; ArCH_3), 31.8 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 44.8 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 65.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8.4$ Hz; SCH), 90.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.8-157.7 (arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -2.7$ (s).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.51$ (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.08 (s, 3 H; ArCH_3), 2.66 (d, $^2J(\text{P,H}) = 9.9$ Hz, 3 H; PCH_3), 4.73 (s, 5 H; C_5H_5), 5.35 (s, 1 H; SCH), 6.55-8.16 (m; arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 17.4$ (d, $^1J(\text{P,C}) = 38.2$ Hz; PCH_3), 21.4 (s; ArCH_3), 32.0 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 45.1 (s; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$), 62.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 8.1$ Hz; SCH), 90.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.5$ Hz; C_5H_5), 121.8-157.7 (arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = -2.0$ (s).

Beide Isomere:

IR (CH_2Cl_2): 1643 cm^{-1} (NO).

$\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{OPReS}_2$ (757.96)

ber.: C 52.29, H 4.79, N 3.70, S 8.46

gef.: C 52.36, H 4.97, N 3.90, S 7.82

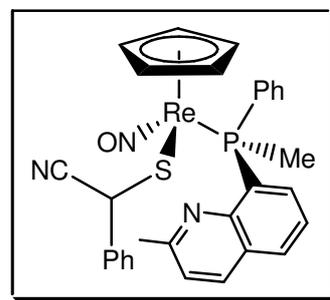
Versuch 108: Darstellung von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\{\text{SCH}(\text{CN})\text{Ph}\}]$

(***l-7e***)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99. Ansatzgrößen:

109 mg (0.144 mmol) $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}\{\text{S}=\text{CHPh}\}]\text{BF}_4$ (***l-6a***), 35 mg (0.721 mmol)

NaCN , 2 ml Toluol.



Ausbeute: 73 mg (0.105 mmol, 73%) ockerfarbener Feststoff, $de = 79\%$

Smp.: 49 °C

Hauptisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 2.00 (s, 3 H; ArCH₃), 2.39 (d, ²J(P,H) = 9.6 Hz, 3 H; PCH₃), 4.75 (s, 1 H; SCH), 5.17 (s, 5 H; C₅H₅), 6.50-6.53 (m; arom. H), 6.96-7.14 (m; arom. H), 7.29-7.36 (m; arom. H), 7.37-7.43 (m; arom. H), 7.63-7.67 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 17.8 (d, ¹J(P,C) = 38.7 Hz; PCH₃), 24.6 (s; ArCH₃), 47.1 (d, ³J(P,C) = 9.1 Hz; SCH), 91.0 (d, ²J(P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 122.0 - 157.8 (arom. C und CN).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 2.02 (s, 3 H; ArCH₃), 2.34 (d, ³J(P,H) = 9.5 Hz, 3 H; PCH₃), 4.63 (s, 1 H; SCH), 5.03 (s, 5 H; C₅H₅), 6.52-6.79 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 18.5 (d, ¹J(P,C) = 38.6 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 43.3 (d, ³J(P,C) = 10.0 Hz; SCH), 90.9 (d, ²J(P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 122.0 - 157.8 (arom. C und CN).

Beide Isomere:

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -6.3 (s).

IR (CH₂Cl₂): 1653 cm⁻¹ (NO).

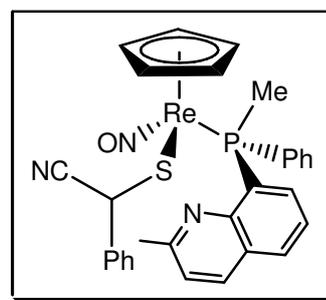
C₃₀H₂₇N₃OPReS (694.80) · 0.33 C₅H₁₂

ber.: C 52.91, H 4.35, N 5.85, S 4.47

gef.: C 52.82, H 4.07, N 5.86, S 4.08

Versuch 109: Darstellung von *μ*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]{SCH(CN)Ph}] (*μ*-**7e**)

Die Darstellung erfolgte analog Versuch 99. Ansatzgrößen:
120 mg (0.159 mmol) *μ*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](S=CHPh)]BF₄ (*μ*-**6a**), 39 mg (0.796 mmol) NaCN, 2 ml Toluol.



Ausbeute: 108 mg (0.155 mmol, 98%) gelber Feststoff, *de* = 83%

Smp.: 199 °C (Zers.)

Hauptisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 2.08 (s, 3 H; ArCH₃), 2.48 (d, ²J(P,H) = 9.9 Hz, 3 H; PCH₃), 4.75 (s, 1 H; SCH), 5.14 (s, 5 H; C₅H₅), 6.53-6.55 (m, 1 H; arom. H), 6.92-7.13 (m, 6 H; arom. H), 7.30-7.36 (m, 5 H; arom. H), 7.66-7.69 (m, 2 H; arom. H), 7.80-7.85 (m, 1 H; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 17.1 (d, ¹J(P,C) = 38.7 Hz; PCH₃), 24.7 (s; ArCH₃), 47.5 (d, ³J(P,C) = 8.9 Hz; SCH), 90.8 (d, ²J(P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 122.0 - 157.9 (arom. C und CN).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.4 (s).

Nebenisomer:

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 2.08 (s, 3 H; ArCH₃), 2.44 (d, ²J(P,H) = 10.0 Hz, 3 H; PCH₃), 4.69 (s, 1 H; SCH), 5.02 (s, 5 H; C₅H₅), 6.53-7.94 (m; arom. H).

¹³C-NMR (126 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 24.7 (s; ArCH₃), 47.5 (d, ³J(P,C) = 8.9 Hz; SCH), 90.6 (d, ²J(P,C) = 1.4 Hz; C₅H₅), 122.0 - 157.9 (arom. C und CN).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.3 (s).

Beide Isomere:

IR (CH₂Cl₂): 1654 cm⁻¹ (NO).

C₃₀H₂₇N₃OPReS (694.80) · 0.33 C₅H₁₂

ber.: C 52.91, H 4.35, N 5.85, S 4.46

gef.: C 52.90, H 4.17, N 5.83, S 4.17

5.9.11 Versuche zur Abspaltung gebundener Thiolatliganden

Versuch 110: Reaktion von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] (*l*-**5a**) mit Trifluoressigsäure

Eine Lösung von 32 mg (47.8 μmol) *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}(SCH₂Ph)] (*l*-**5a**) in 2 ml Dichlormethan wurde bei -78 °C mit einem Überschuss Trifluoressigsäure versetzt. Das Kältebad wurde sofort entfernt. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte nach 12 h nur das Edukt nachgewiesen werden.

Versuch 111: Reaktion von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) mit HBF₄

Eine Lösung von 32 mg (47.8 μmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) in 2 ml Dichlormethan wurde bei -78 °C mit einem Überschuss HBF₄ (54% in Diethylether) versetzt. Das Kältebad wurde sofort entfernt. ³¹P-NMR-spektroskopisch konnte nach 12 h nur das Edukt nachgewiesen werden.

Versuch 112: Reaktion von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) mit Methylidid

Eine Lösung von 110 mg (0.164 mmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) in 5 ml Dichlormethan wurde bei -78 °C mit 10.2 μl (0.162 mmol) Methylidid versetzt. Das Kältebad wurde sofort entfernt. Mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde bei Raumtemperatur in der Reaktionsmischung die selektive Bildung eines Zwischenproduktes bei -14 ppm beobachtet. Nach 12 h wurde die vollständige Umsetzung des Zwischenproduktes zum Chelatkomplex beobachtet. Dieser wurde mit Diethylether ausgefällt und anschließend mit Diethylether und Pentan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 101 mg (0.150 mmol, 91 %) roter Feststoff, *de* = 66 %

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Chelatkomplexe **4a** überein.

Versuch 113: Reaktion von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) mit Dimethylsulfat

Zu einer Lösung von 50 mg (74.7 μmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (***l*-5a**) in 2 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 8.3 μl (87.2 μmol) Dimethylsulfat gegeben. Die Mischung wurde über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Diastereomerenüberschuss wurde durch Integration der ³¹P-NMR-Signale zu 64% bestimmt.

Versuch 114: Reaktion von l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](SCH₂Ph)] (l -5a) mit Me₃OBF₄

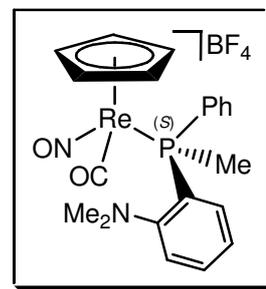
Zu einer Lösung von 50 mg (74.7 μmol) l -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](SCH₂Ph)] in 2 ml Dichlormethan wurden bei –78 °C 60 mg (0.400 mol) Me₃OBF₄ gegeben. Die Mischung wurde innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der Diastereomerenüberschuss wurde durch Integration der ³¹P-NMR-Signale zu 57% bestimmt.

5.10 Synthese der enantiomerenreinen Rheniumkomplexe

5.10.1 Darstellung der Rheniumkomplexe mit (R)-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((R)-1a)

Versuch 115: Darstellung von [CpRe(CO)(NO){(S)-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ ((S)-2e)

1.09 g (2.50 mmol) [CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ und 840 mg (3.45 mmol) (R)-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂) ((R)-1a) wurden im Vakuum bei 70 °C für 3.5 h gerührt. Anschließend wurden 15 ml THF zugegeben und gerührt, bis ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der hellbraune Rückstand zweimal mit je 10 ml THF und einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: 1.10 g (1.71 mmol, 69%) ockerfarbener Feststoff

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe.^[59]

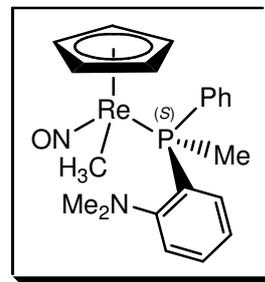
C₂₁H₂₃BF₄N₂O₂Pre (639.4)

ber.: C 39.45, H 3.63, N 4.38

gef.: C 39.14, H 3.84, N 4.28

Versuch 116: Darstellung von (S_P, S_{Re}) - und (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}(CH₃)] ((S_P, S_{Re}) - und (S_P, R_{Re}) -**3d**)

Zu einer Suspension von 1.10 g (1.71 mmol) *rac*-[CpRe(CO)(NO){(S)-P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]BF₄ ((S_P) -**2e**) in 15 ml THF wurden bei Raumtemperatur 278 mg (7.35 mmol) NaBH₄ zugegeben. Es wurde bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Während der Reaktion war eine Farbänderung von ocker nach rotbraun zu beobachten. Das



Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 7 ml Toluol aufgenommen. Es wurden 3 ml Pentan zugegeben, wobei ein Feststoff auskristallisierte. Die Kristallisation wurde bei -30 °C vervollständigt. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und aufbewahrt. Der Feststoff wurde dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 190 mg (0.352 mmol, 41%, *de* = 92%) orangeroter Feststoff ((S_P, S_{Re}) -**3d**)

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.21 (d, ³*J*(P,H) = 6.3 Hz, 3 H; ReCH₃), 2.08 (d, ²*J*(P,H) = 8.5 Hz, 3 H; PCH₃), 2.12 (s, 6 H; N(CH₃)₂), 4.68 (s, 5 H; C₅H₅), 6.95-7.12 (m, 7 H; arom. H), 7.35-7.39 (m, 1 H; arom. H), 7.61-7.66 (m, 1 H; arom. H).

³¹P-NMR (202 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 2.4 (s).

C₂₁H₂₆N₂OPRe (539.62)

ber.: C 46.74, H 4.86, N 5.19

gef.: C 46.84, H 4.86, N 4.92

Die aufbewahrte Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt. Es wurden 15 ml Pentan hinzugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

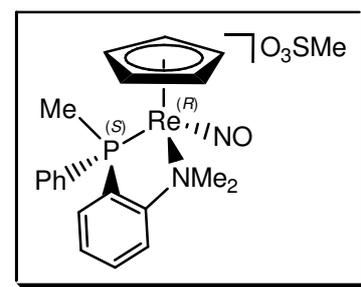
Ausbeute: 429 mg (0.795 mmol, 93%, *de* = 62%) orangeroter Feststoff ((S_P, R_{Re}) -**3d**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 1.27$ (d, $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.2$ Hz, 3 H; ReCH_3), 1.91 (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 8.4$ Hz, 3 H; PCH_3), 2.02 (s, 6 H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.65 (s, 5 H; C_5H_5), 6.93-7.10 (m, 7 H; arom. H), 7.55-7.74 (m, 2 H; arom. H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 0.7$ (s).

Versuch 117: Darstellung von $(S_{\text{P}}, R_{\text{Re}})$ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄-NMe₂)}]O₃SMe ((S_P, R_{Re})-**4d**)

Zu einer Lösung von 294 mg (0.553 mmol) [CpRe(NO){(S)-P(Me)(Ph)(C₆H₄-NMe₂)}(CH₃)] (**3d**) (Diastereomergemisch) in 10 ml Dichlormethan wurden bei -78 °C 5 μl (0.277 mmol) Methansulfonsäure getropft. Die Reaktionsmischung wurde über 6 h auf Raumtemperatur gebracht. Es wurden 20 ml Diethylether zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Diethylether und zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

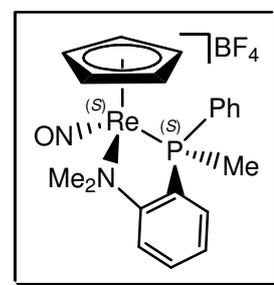


Ausbeute: 154 mg (0.249 mmol, 90%) ockerfarbener Feststoff, $de = 93\%$, $ee \geq 99\%$ ($^1\text{H-NMR}$ mit $\text{Eu}(\text{tfc})_3$)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe.^[59]

Versuch 118: Darstellung von $(S_{\text{P}}, S_{\text{Re}})$ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄-NMe₂)}]BF₄ ((S_P, S_{Re})-**4d**)

50 mg (92.7 μmol) diastereomerenangereichertes $(S_{\text{P}}, S_{\text{Re}})$ -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄-NMe₂)}(CH₃)] ((S_P, S_{Re})-**3d**), das bei der Darstellung des *unlike*-Diastereomers gewonnen wurde, wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. 15 μl (0.110 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄ wurden zutropft. Die Reaktionsmischung wurde über 8 h auf Raumtemperatur gebracht. Es wurden 10 ml Diethylether zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und der Rückstand



dreimal mit je 5 ml Diethylether gewaschen und aus Dichlormethan/THF/Diethylether umkristallisiert. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

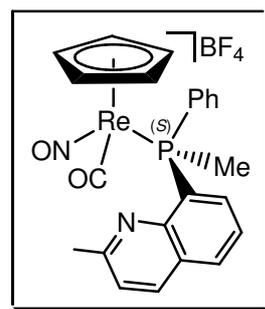
Ausbeute: 51 mg (83.5 μ mol, 89%) ockerfarbener Feststoff, $de = 94\%$, $ee \geq 99\%$ ($^1\text{H-NMR}$ mit $\text{Eu}(\text{tfc})_3$)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe.^[59]

5.10.2 Darstellung der Rheniumkomplexe mit (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) ((*R*)-**1b**)

Versuch 119: Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}]\text{BF}_4$ ((*S_P*)-**2a**)

Eine Mischung von 1.90 g (4.34 mmol) des Acetonitrilkomplexes und 1.30 g (4.90 mmol) (*R*)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl) ((*R*)-**1b**) wurden für 30 min im Vakuum auf 88-92 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden 15 ml THF hinzugegeben und gerührt bis ein ockerfarbener Feststoff ausfiel. Die braune Lösung wurde abgetrennt, der Rückstand viermal mit je 20 ml Diethylether und zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

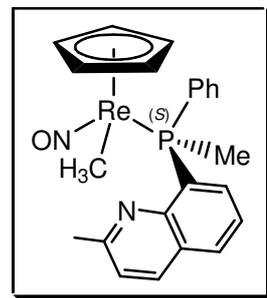


Ausbeute: 2.50 g (3.78 mmol, 87%) ockerfarbenes Pulver, $ee \geq 98\%$ ($^1\text{H-NMR}$ mit $\text{Eu}(\text{tfc})_3$)

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe **2a**.

Versuch 120: Darstellung von $[\text{CpRe}(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ ((S_P)-**3a**)

Zu einer Suspension von 1.95 g (2.95 mmol) $[\text{CpRe}(\text{CO})(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ ((S_P)-**2a**) in 40 ml THF wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 391 mg (10.3 mmol) NaBH_4 gegeben. Die Mischung wurde über 4 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei Gasentwicklung und Farbänderung nach dunkelrot auftraten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über Celite gefrittet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde direkt weiter verwendet, eine Diastereomerenanreicherung in Toluol konnte nicht erzielt werden.

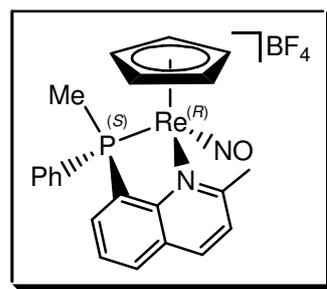


Ausbeute: 1.60 g (2.84 mmol, 96%) roter Feststoff

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe **3a**.

Versuch 121: Darstellung von $(S_P, R_{\text{Re}})\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ ((S_P, R_{Re})-**4a**)

Zu einer Lösung von 1.60 g (2.84 mmol) $[\text{CpRe}(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}(\text{CH}_3)]$ ((S_P)-**3a**) in 25 ml Dichlormethan wurden 0.194 ml (1.42 mmol, 54% in Diethylether) HBF_4 bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ getropft. Nach 12 h wurde die Reaktionsmischung auf die Hälfte eingeeengt. Es wurden 40 ml Diethylether zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt und zur Darstellung von $(S_P, S_{\text{Re}})\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{(S)\text{-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})\}]\text{BF}_4$ ((S_P, S_{Re})-**4a**) aufbewahrt. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 ml Diethylether und zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

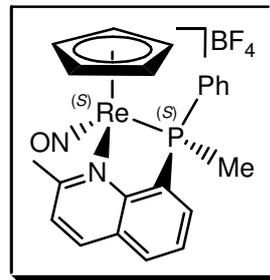


Ausbeute: 769 mg (1.12 mmol, 82%) rotbraunes Pulver, $de = 71\%$

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen des racemischen Komplexes **u-4a**.

Versuch 122: Darstellung von (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ ((S_P, S_{Re})-**4a**)

Das Lösungsmittel der in Versuch 121 erhaltenen etherischen Lösung, die diastereomerenangereichertes (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](CH₃) ((S_P, S_{Re})-**3a**) enthielt, wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde bei -78 °C mit 30 µl (0.220 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄ versetzt.



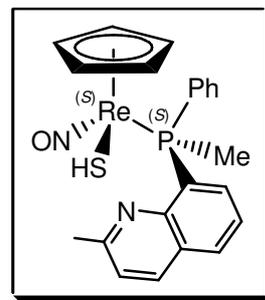
Nach 4 h wurde die Mischung auf die Hälfte eingengt. 30 ml Diethylether wurden hinzugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 15 ml Dichlormethan gelöst. Bei -78 °C wurden 0.241 ml (1.76 mmol, 54% in Diethylether) HBF₄ hinzugegeben. Das Kältebad wurde sofort entfernt. Nach 2 h wurde die Reaktionsmischung auf 3 ml eingengt und 20 ml Diethylether wurden hinzugegeben, wobei das Produkt ausfiel. Die Lösung wurde abgetrennt, der Rückstand dreimal mit je 20 ml Diethylether und zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 755 mg (1.19 mmol, 81%) rotes Pulver, *de* = 92%

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen des racemischen Komplexes *l*-**4a**.

Versuch 123: Darstellung von (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}](SH) ((S_P, S_{Re})-**5b**)

Zu einer Suspension von 755 mg (1.19 mmol) (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ ((S_P, S_{Re})-**4a**) in einem Gemisch von 14 ml THF und 1 ml Ethanol wurden bei 0 °C 134 mg (2.38 mmol) NaSH gegeben. Nach 12 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen und über einen Nylon-



Spritzenvorsatzfilter (0.2 µm, 25 mm) filtriert. Die klare Lösung wurde auf 2 ml eingengt. 20 ml Pentan wurden zugegeben, wobei ein Feststoff ausfiel. Die Lösung

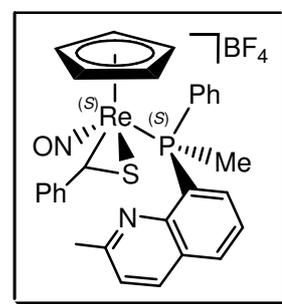
wurde abgetrennt, der Rückstand einmal mit 10 ml und zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 377 mg (0.650 mmol, 55%) gelbes Pulver

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen des racemischen Komplexes *l*-**5b**.

Versuch 124: Darstellung von (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}-(S=CHPh)] ((S_P, S_{Re}) -**6a**)

Zu einer Mischung von 377 mg (0.650 mmol) (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(SH)] ((S_P, S_{Re}) -**5b**), 690 mg (6.50 mmol) Benzaldehyd und 152 mg MgSO₄ in 9 ml THF wurden 0.190 ml (2.40 mmol, 54 % in Diethylether) HBF₄ getropft. Nach 10 min. wurden zwei Spatel basisches Aluminiumoxid zugegeben. Die Suspension wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert. Es wurde zweimal mit je 5 ml Aceton nachgewaschen, das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 ml THF aufgenommen. Das Produkt wurde durch Zugabe von 20 ml Diethylether ausgefällt. Der Feststoff wurde abfiltriert, viermal mit je 10 ml Diethylether und zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

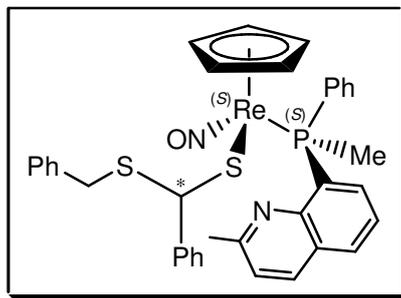


Ausbeute: 357 mg (0.472 mmol, 73%) gelbes Pulver

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen des racemischen Komplexes *l*-**6a**.

Versuch 125: Darstellung von (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}{S=CHPh(SCH₂Ph)}]BF₄ ((S_P, S_{Re}) -**7b**)

Zu einer Suspension von 300 mg (0.400 mmol) (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}-(S=CHPh)]BF₄ ((S_P, S_{Re}) -**6a**) in 6 ml Toluol wurden bei -78 °C 204 mg (1.39 mmol) NaSCH₂Ph gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 12 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die braune Lösung wurde auf die Hälfte eingengt und 10 ml Pentan zur Fällung des Produktes zugegeben. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt, der Rückstand dreimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

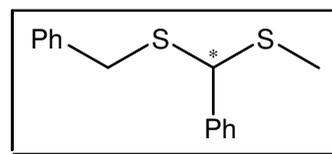


Ausbeute: 205 mg (0.259 mmol, 65%) gelbes Pulver, *de* = 70%.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Komplexe *l*-**7a**.

Versuch 126: Abspaltung von (Me)(Ph)S(C*H{SCH₂Ph}) (**8***) und Rückgewinnung von (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){(S)-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}]I ((S_P, S_{Re}) -**4a**)

Zu einer Suspension von 200 mg (0.252 mmol) (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyll)}{SCHPh(SCH₂Ph)}] in 12 ml Acetonitril wurden bei -40 °C 15.7 µl (35.6 mg, 0.252 mmol) Methyljodid gegeben. Die Mischung wurde

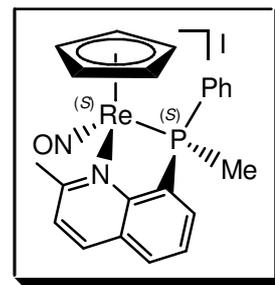


langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 14 h wurde die Lösung auf 2 ml eingengt und einmal mit 15 ml und dreimal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösungen wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Hexan/EtOAc 20:1).

Ausbeute: 24 mg (92.2 µmol, 37%) farbloses Öl, *ee* = 52% (Analytische Enantiomerentrennung mittels chiraler HPLC (siehe Kap. 5.2)).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen des literaturbekannten, racemischen Dithioacetals überein.^[82]

Das Lösungsmittel (Acetonitril) der nach dem Extrahieren zurückgebliebenen Lösung wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 2 ml Dichlormethan gelöst und mit 5 ml Diethylether ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde abgetrennt, der Feststoff je dreimal mit 5 ml Diethylether und Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.



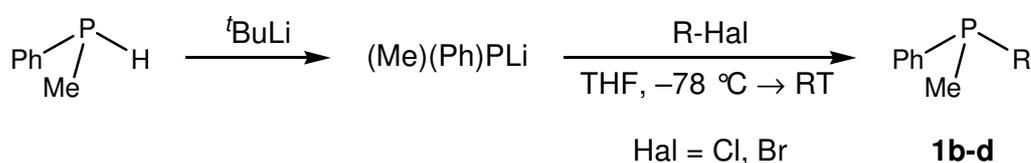
Ausbeute: 120 mg (0.163 mmol, 65%) oranges Pulver, $de = 69\%$.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen der racemischen Chelatkomplexe **4a**.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich zunächst mit der Darstellung von racemischen und enantiomerenreinen P-chiralen Phosphanen, die einen Stickstoff-Donor in der Kohlenstoffperipherie besitzen um als hemilabile zweizählige Liganden wirken zu können.

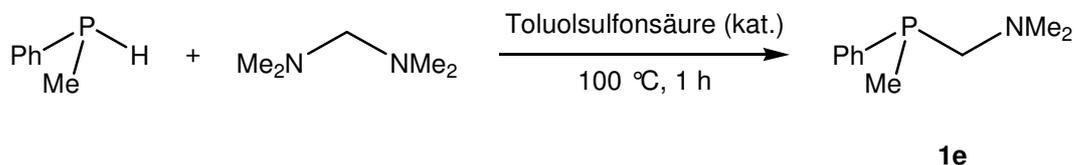
Die Phosphane **1b-d** werden durch Umsetzung von Methylphenylphosphid mit Chlor- und Bromaromaten zum Teil in Anlehnung an die Literaturvorschriften^[60,61] dargestellt.



Verbindung	1b	1c	1d
R			

Gleichung 6-1: Darstellung der racemischen Phosphane **1b-d**

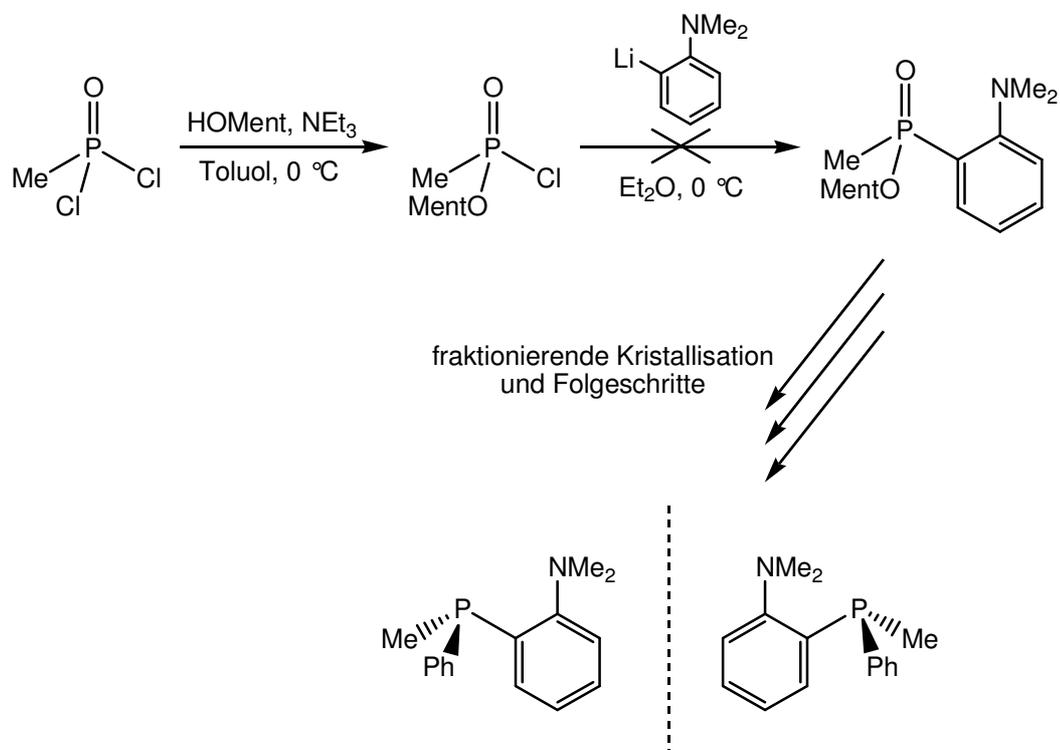
Die Darstellung von **1e** erfolgt durch Umsetzung von Methylphenylphosphan mit Bis-(dimethylamino)methan und katalytischen Mengen Toluolsulfonsäure.^[62]



Gleichung 6-2: Darstellung des racemischen Phosphans **1e**

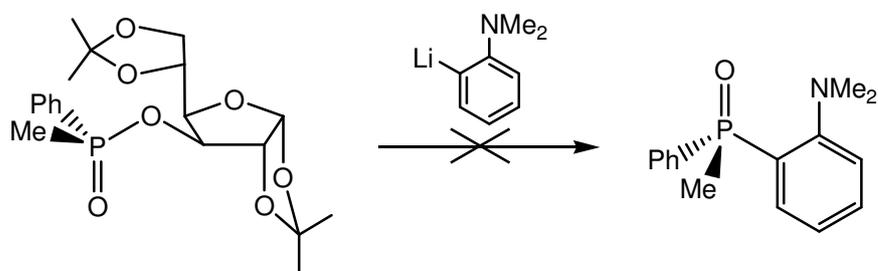
Die Phosphane **1a** und **1b** sollten auch in enantiomerenreiner Form dargestellt werden. Wider Erwarten haben die meisten gängigen Synthesestrategien zur stereoselektiven Darstellung P-chiraler Phosphane versagt.

Es wurde versucht **1a*** über diastereomere Menthylphosphinsäureester darzustellen. Die in Schema 6-1 gezeigte Syntheseroute scheiterte an der Umsetzung des Phosphonsäurechlorids mit *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin.



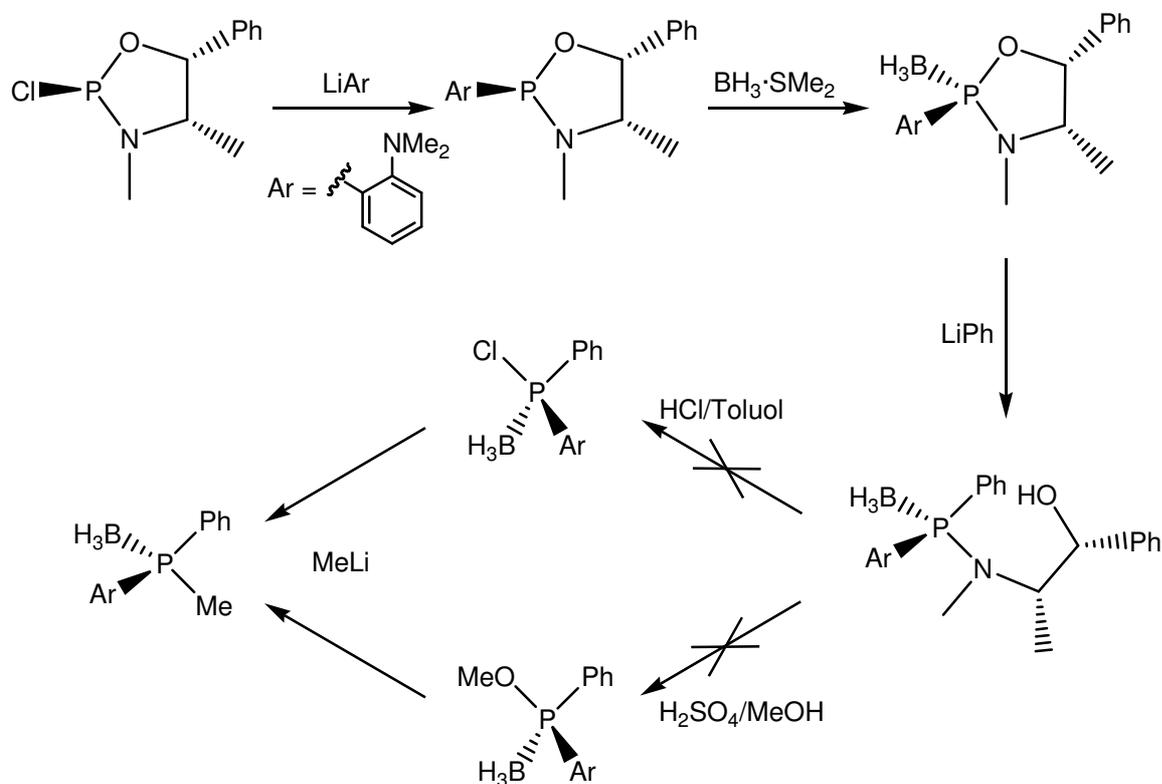
Schema 6-1: Versuch zur Darstellung von 1a* über Menthylphosphinsäureester

Eine in der Literatur beschriebene Synthesemöglichkeit zur Darstellung optisch aktiver Phosphane erfolgt über enantiomerenreines Diaceton-*D*-glucosephosphinsäureester.^[64] Die Reaktion des Esters mit *ortho*-lithiiertem *N,N*-Dimethylanilin war allerdings nicht erfolgreich.



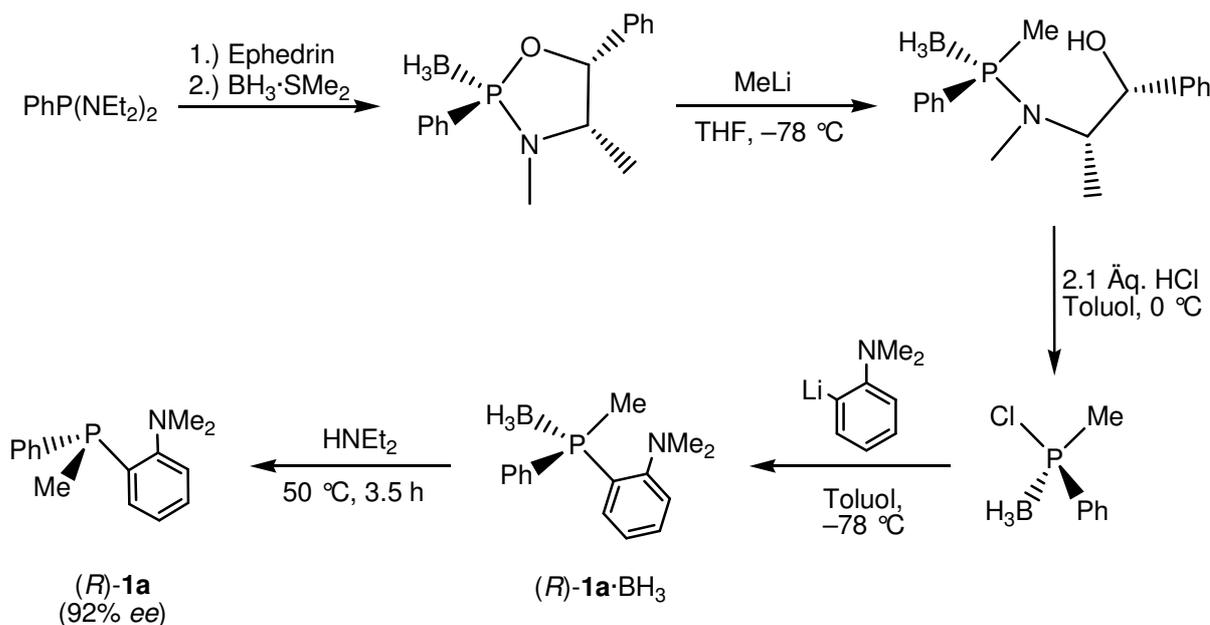
Gleichung 6-3: Versuch zur Darstellung von 1a* aus diastereomerenreinem Diaceton-*D*-glucosephosphinsäureester

In Anlehnung an eine von Jugé entwickelte stereoselektive Synthese mit (-)-Ephedrin als chiralem Auxiliar wurde die in Schema 6-2 gezeigte Synthesestrategie getestet.

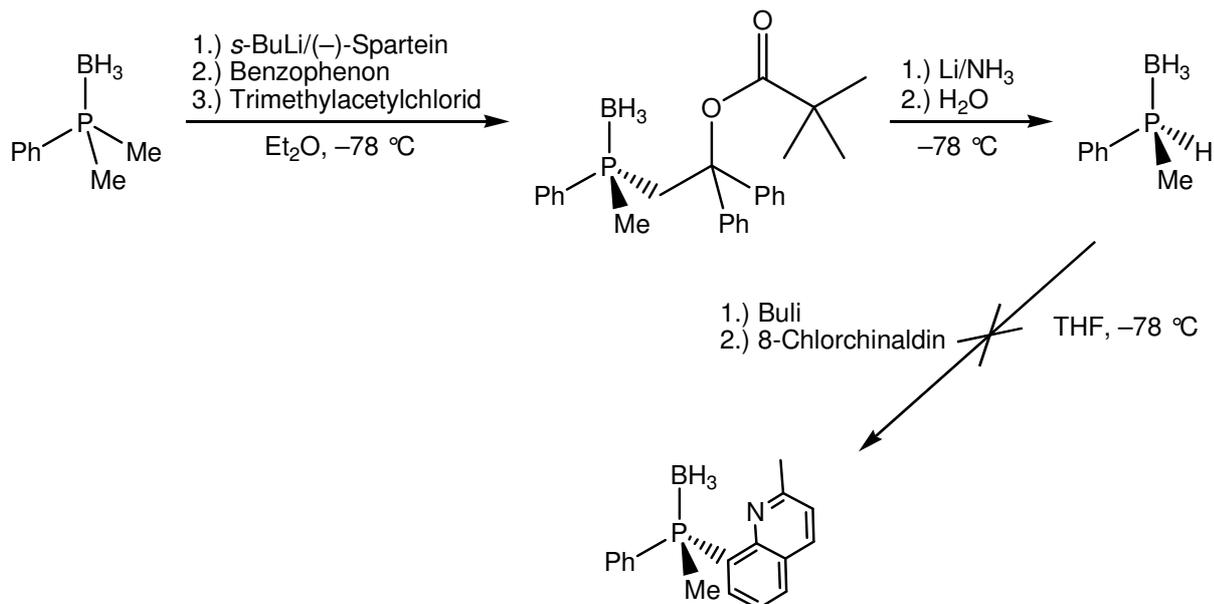


Schema 6-2: Versuche zur Darstellung von $1\mathbf{a}^*$ mit (-)-Ephedrin als chiralem Auxiliar

Die Route scheiterte beim Versuch den Ephedrinyrest entweder durch saure Methanolyse oder durch HCl-Acidolyse abzuspalten. Aufgrund dieser Resultate wurde auf eine Synthesestrategie zurückgegriffen, die es ermöglicht, den *N,N*-Dimethylanilinylnsubstituenten erst nach der Acidolyse einzuführen (siehe Schema 6-3). Über enantiomerenangereichertes Methylphenylchlorophosphanboran kann schließlich das Boranaddukt (*R*)- $1\mathbf{a}\cdot\text{BH}_3$ dargestellt werden. Die schonende Entfernung der Boran-Schutzgruppe liefert (*R*)- $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2)$ ((*R*)- $1\mathbf{a}$) mit 92% *ee*.

Schema 6-3: Darstellung von $(R)\text{-1a}$

Racemisches $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})$ (**1b**) wird, wie oben erwähnt, ausgehend von Methylphenylphosphan synthetisiert. Es liegt daher nahe einen ähnlichen Weg zur Synthese von enantiomerenreinem **1b*** zu beschreiben. In der Literatur wird eine Möglichkeit zur Darstellung von enantiomerenreinem Methylphenylphosphanboran beschrieben.^[15] Dieses kann bei tiefer Temperatur ohne Verlust der Stereoinformation deprotoniert und mit Elektrophilen umgesetzt werden. Die Synthese des enantiomerenreinen Methylphenylphosphanboran gelang nur nach einigen Abänderungen der Literaturvorschrift. Es wurde mit Butyllithium deprotoniert und dann mit 8-Chlorchinaldin umgesetzt. Trotz verschiedener Versuche das borangeschützte Phosphid zu aktivieren, fand keine Reaktion statt.



Schema 6-4: Versuch zur Darstellung von 1b* aus enantiomerenreinem Methylphenylphosphanboran

Mit chiralen Boranen wäre die Bildung diastereomerer Phosphan-Boranaddukte möglich. Gemäß den Literaturvorschriften^[66,67,68] wurden drei chirale Borane mit unterschiedlichen sterischen Ansprüchen dargestellt (siehe Abbildung 6-1).

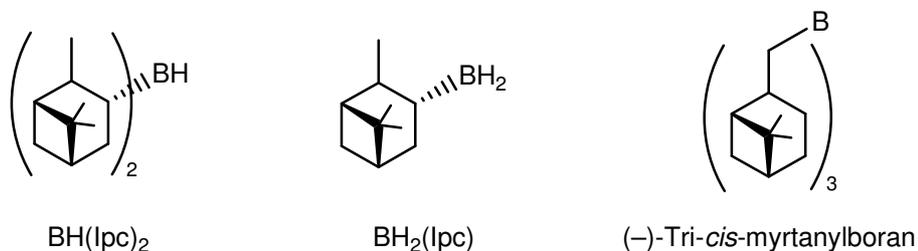
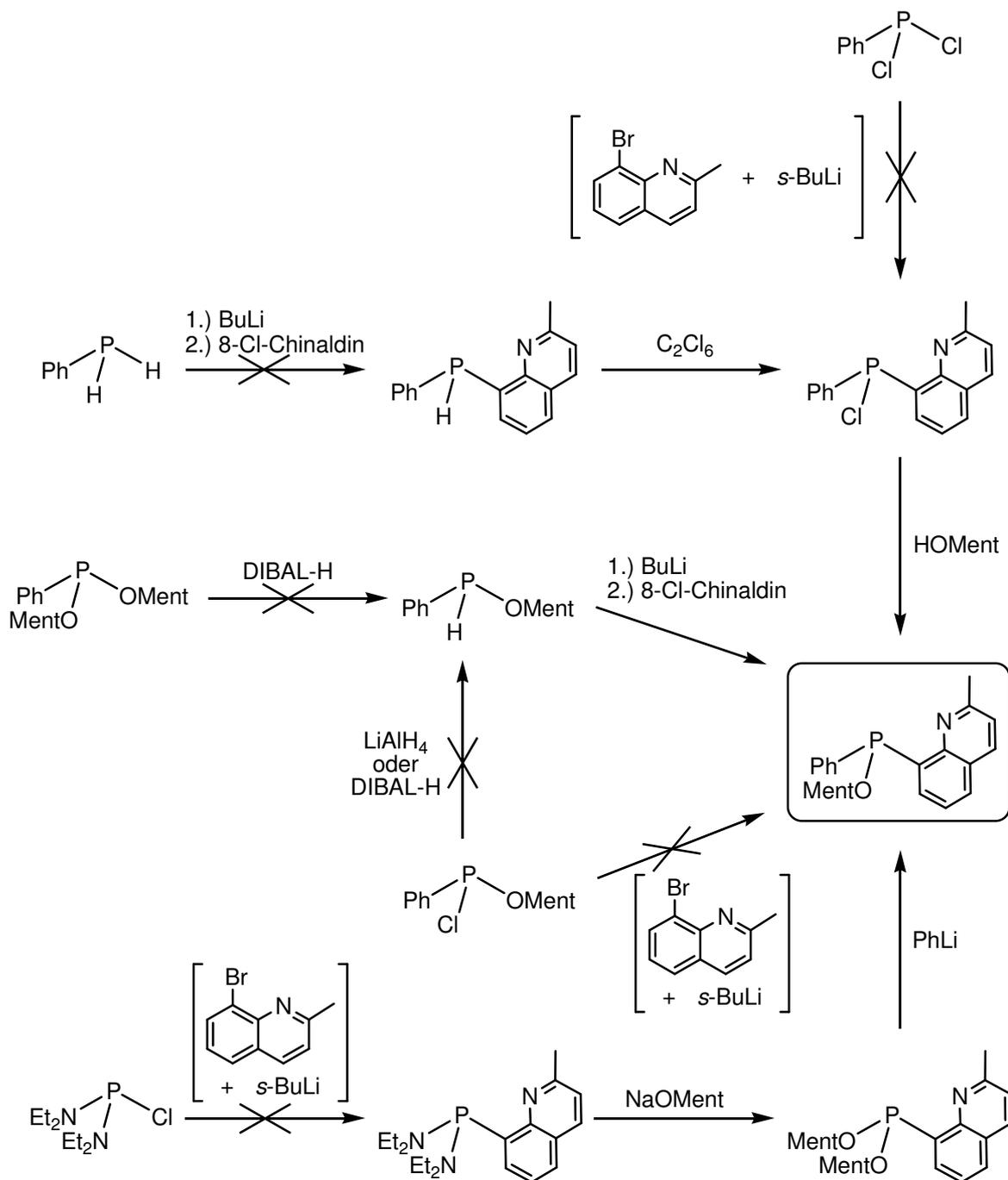


Abbildung 6-1: Chirale Borane

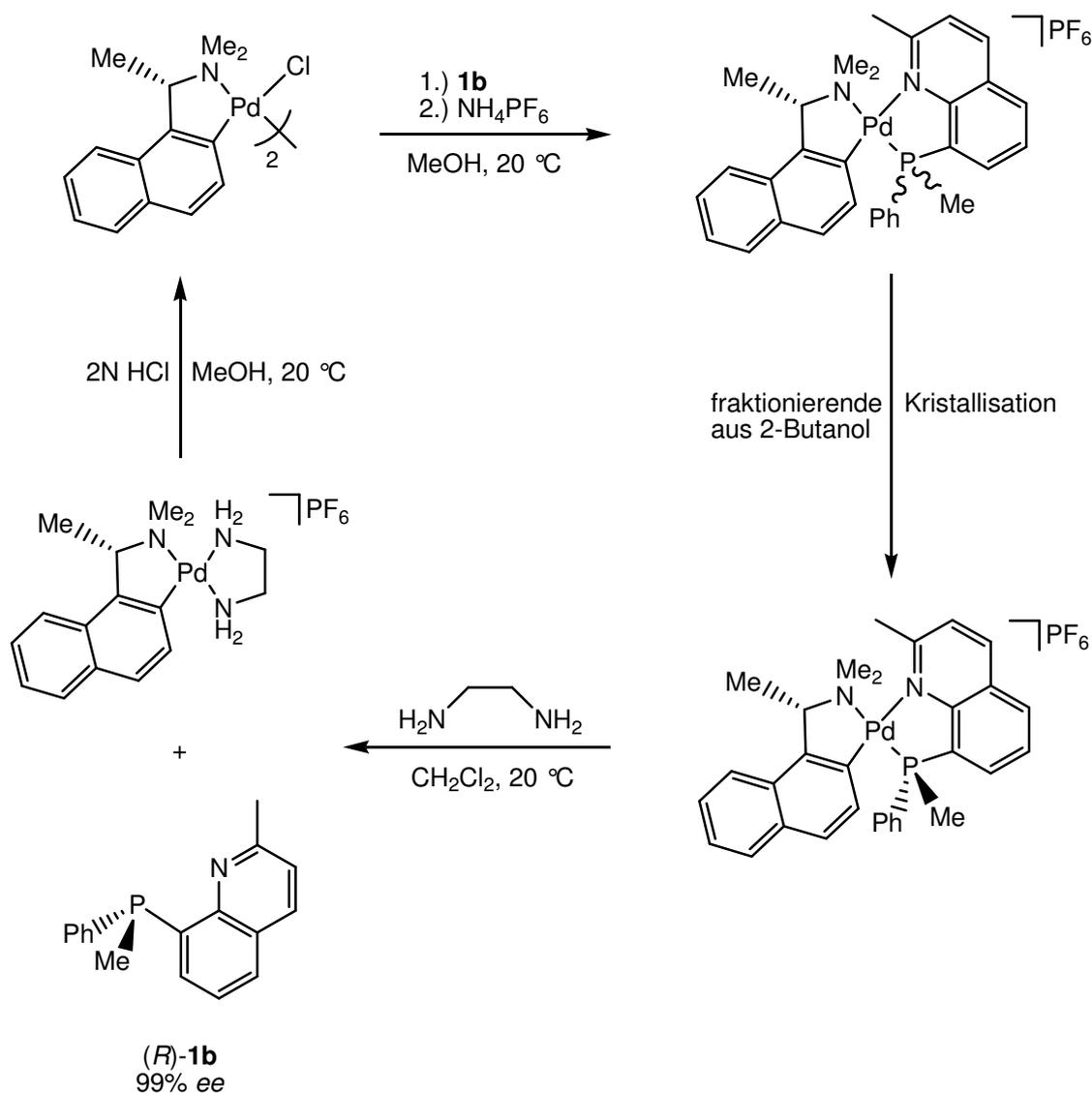
Mit (-)-Tri-*cis*-myrtanylboran fand keine Adduktbildung statt. Mit BH₂(lpc) und BH(lpc)₂ konnten zwar Phosphanaddukte neben freiem Phosphan **1b** ³¹P-NMR-spektroskopisch detektiert werden, sämtliche Versuche, entweder das freie Phosphan oder das Boranaddukt aus verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen bei Raumtemperatur oder -30 °C zu kristallisieren, waren nicht erfolgreich.

Als nächstes wurde versucht $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})(\text{OMent})$ darzustellen. Nach Trennung der Diastereomeren sollte es mit Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid zu **1b*** umgesetzt werden. Wie Schema 6-5 zeigt, scheiterten die verschiedenen Syntheseveruche von $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})(\text{OMent})$ schon in den ersten Schritten.



Schema 6-5: Versuche zur Darstellung von $P(\text{Ph})(8\text{-chinaldiny})(\text{OMent})$

Schließlich konnte enantiomerenreines (*R*)-**1b** durch eine Racematspaltung mit Hilfe diastereomerer Palladiumkomplexe erhalten werden. Die aufwendige und teure Methode ist angelehnt an die Enantiomertrennung von P(Me)(Ph)(8-chinoliny) (**1c**).^[17] Nach Darstellung des enantiomerenreinen Liganden (*S*)-(-)- α -(1-Naphthyl)ethylamin und dessen Umsetzung mit Palladiumdichlorid erfolgt die Trennung wie in Schema 6-6 gezeigt.



Schema 6-6: Racematspaltung von **1b**

Das *R*-Enantiomer wird mit einem $ee \geq 99\%$ erhalten, wie mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart von (-)-TFAE festgestellt werden kann. Die Konfiguration wurde anhand der Struktur des diastereomerenreinen Palladiumphosphankomplexes *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato-

C_2,N [(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)-phosphan]palladium(II)hexafluorophosphat bestimmt (siehe Abbildung 6-2).

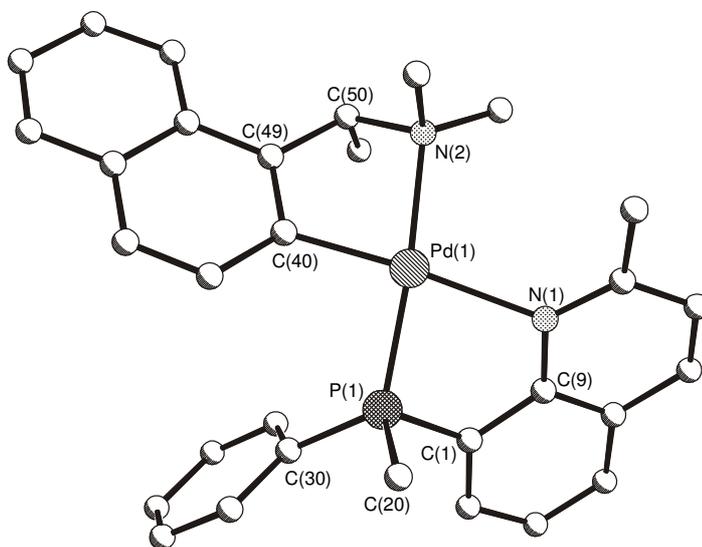
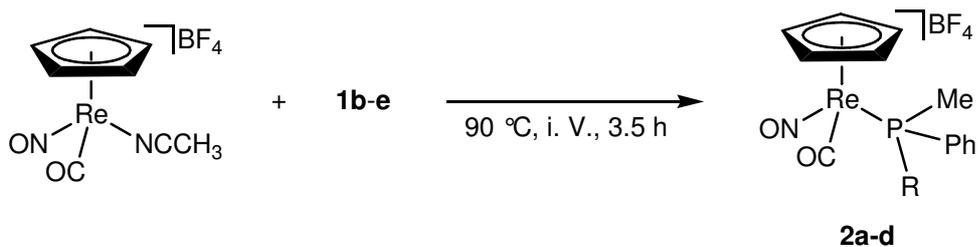


Abbildung 6-2: Struktur des Kations von *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-amino- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II)hexafluorophosphat

Die Darstellung der Rheniumcarbonylkomplexe **2a-d** erfolgt durch Umsetzung der Phosphane **1b-e** mit dem Acetonitrilkomplex rac -[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ im Vakuum bei ca. 90 °C. **2d** konnte nur stark verunreinigt erhalten werden.



Verbindung	2a	2b	2c	2d
R				

Gleichung 6-4: Synthese der Carbonylkomplexe **2a-d**

Von den Komplexen **2a** und **c** konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden.

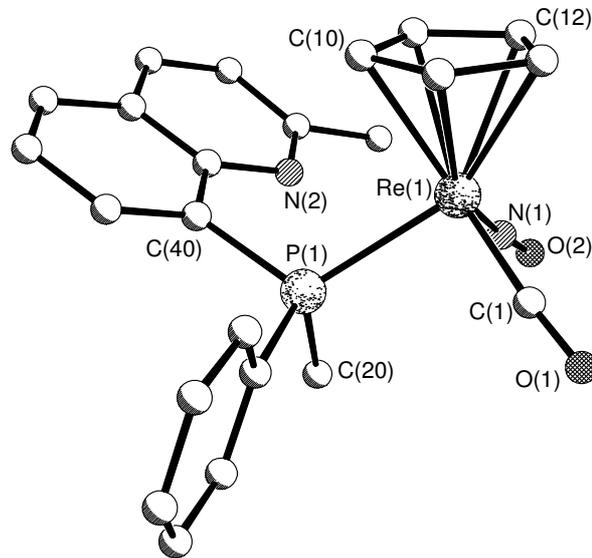


Abbildung 6-3: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (**2a**)

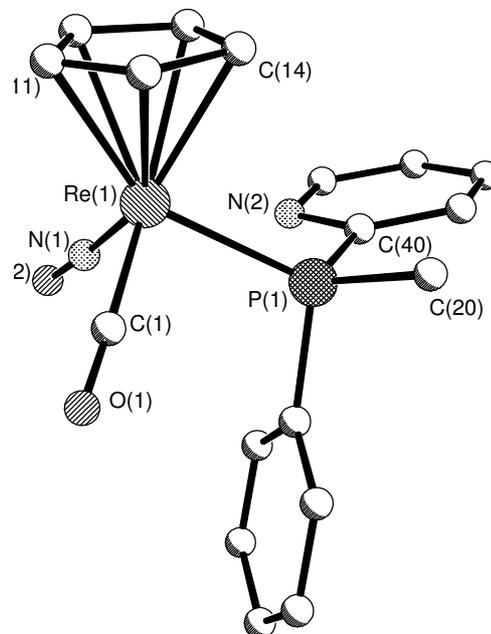
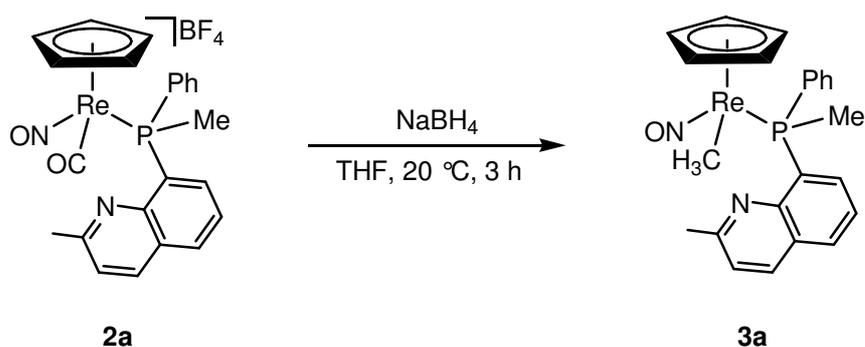


Abbildung 6-4: Struktur des Kations von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**)

Der verbliebene Carbonylligand sollte mit Natriumborhydrid zum Methyliganden reduziert werden. Die Reduktion von **2a** zu **3a** verläuft problemlos. Durch Umkristallisieren des Diastereomergemisches aus Toluol wird *like-3a* mit einem Diastereomerenüberschuss von 77% und einer Ausbeute von 86% und *unlike-3a* mit 74% *de* und einer Ausbeute von 81% erhalten.



Gleichung 6-5: Reduktion von **2a** mit NaBH_4 führt zum Methylkomplex **3a**

Die Reaktion von Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid mit **2b** und **c** verlief hingegen sehr unvollständig und unter Bildung von Nebenprodukten. Das Entstehen von freiem Phosphan deutet daraufhin, dass als Hauptreaktion die Substitution der Phosphanliganden durch Hydrid stattfindet.

Von dem Komplex *l-3a* konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

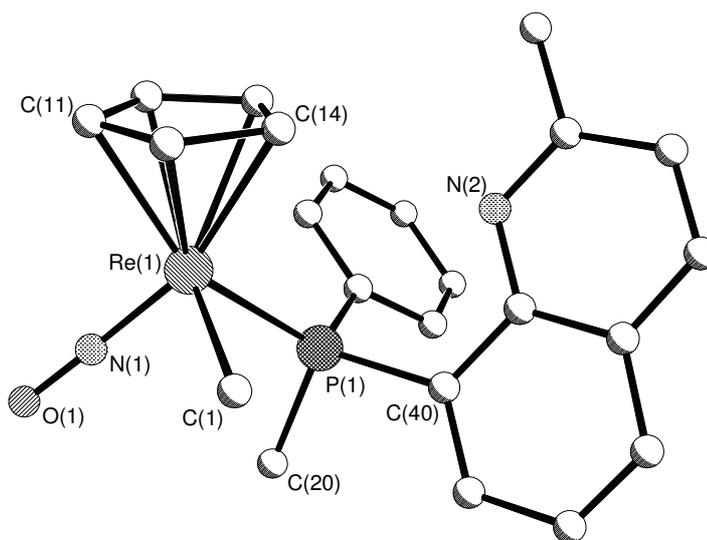
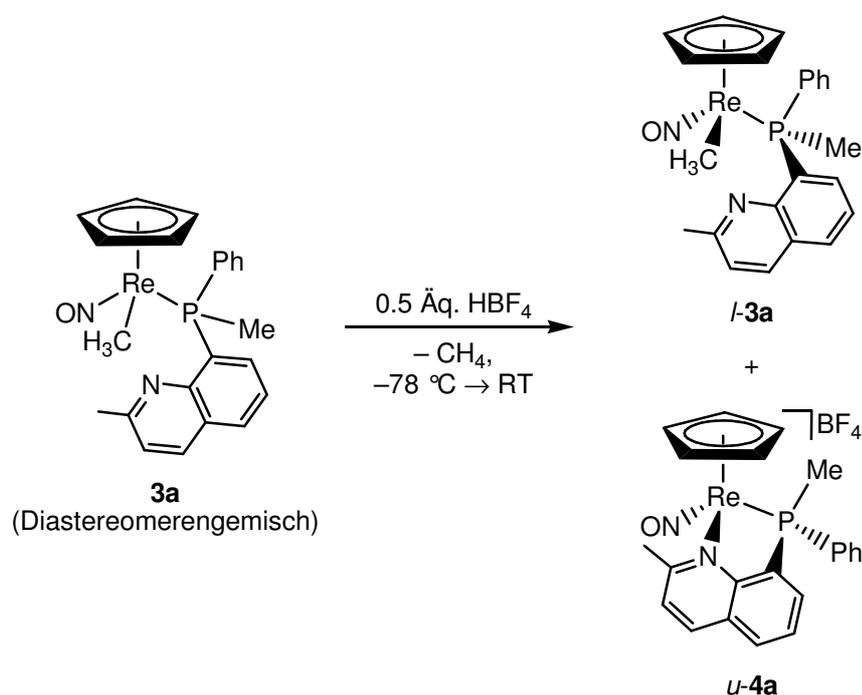


Abbildung 6-5: Struktur von $l\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{CH}_3)]$ (*l-3a*)

Protoniert man die Methylkomplexe, so wird unter Methanabspaltung eine freie Koordinationsstelle geschaffen. Wie erwartet wird diese intramolekular durch Koordinierung der Aminofunktion des Phosphans besetzt, was zur Bildung der Chelatkomplexe **4a**, **b** und **c** führt. Während die Ringschlussreaktion im Fall von **4b** und **c** aufgrund der geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Methylkomplexe **3b** und **c** nicht genauer untersucht werden konnte, stellte sich heraus, dass die Reaktion von **3a** mit Säure hoch diastereoselektiv ist (siehe Gleichung 6-6).



Gleichung 6-6: Diastereoselektive Ringschlussreaktion nach Protonierung von **3a (es wurde nur je ein Enantiomer abgebildet)**

Werden die diastereomerenangereicherten Methylkomplexe *u*- und *l*-**3a** eingesetzt, kann die Methode genutzt werden, um die Diastereomerenreinheit noch zu erhöhen. *u*-**4a** wird mit einer Ausbeute von 74% und einem Diastereomerenüberschuss von 97% erhalten, *l*-**4a** mit einer Ausbeute von 76% und einem *de* von 94%. Die Konfiguration der Chelatkomplexe wurde anhand von 2D-NMR-Spektren und der Kristallstruktur von *l*-**4a** ermittelt (siehe Abbildung 6-6).

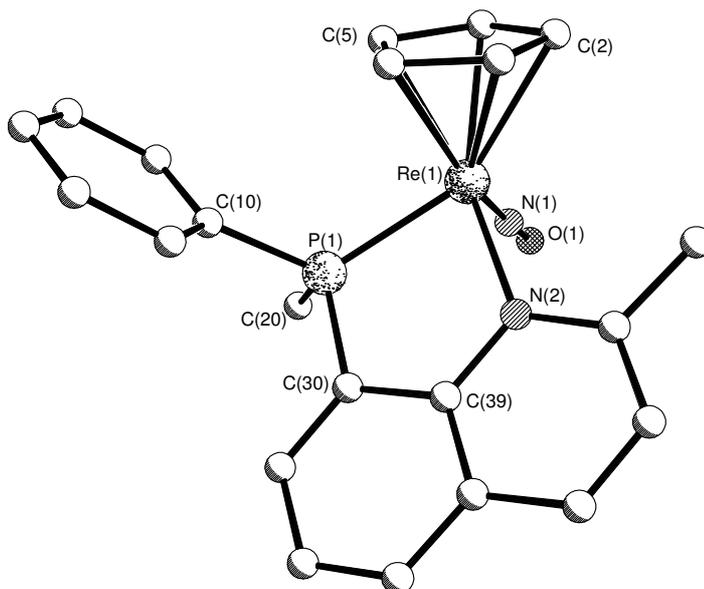
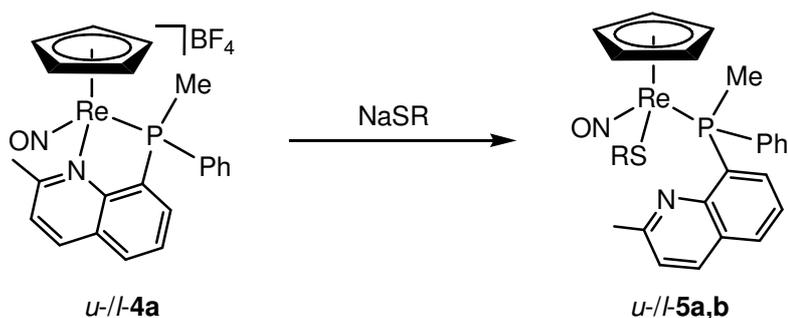


Abbildung 6-6: Struktur des Kations von l -[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (*l*-4a)

Der Chelating von *u*- und *l*-4a kann mit Natriumbenzylthiolat und Natriumhydrogensulfid unter Substitution des Chinaldinylliganden ohne Verlust an Stereoinformation geöffnet werden. Dies ist ein Beweis für die Hemilabilität des Phosphanliganden. Versuche zur Ringöffnung von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]BF₄ (**4d**) waren hingegen erfolglos.



Verbindung	<i>u</i> -5a	<i>l</i> -5a	<i>u</i> -5b	<i>l</i> -5b
R	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	H	H

Gleichung 6-7: Synthese der Benzylthiolat- und Hydrogensulfidkomplexe *u*-/*l*-5a und b

Von den Komplexen **I-5a** und **I-5b** konnten Kristallstrukturanalysen angefertigt werden.

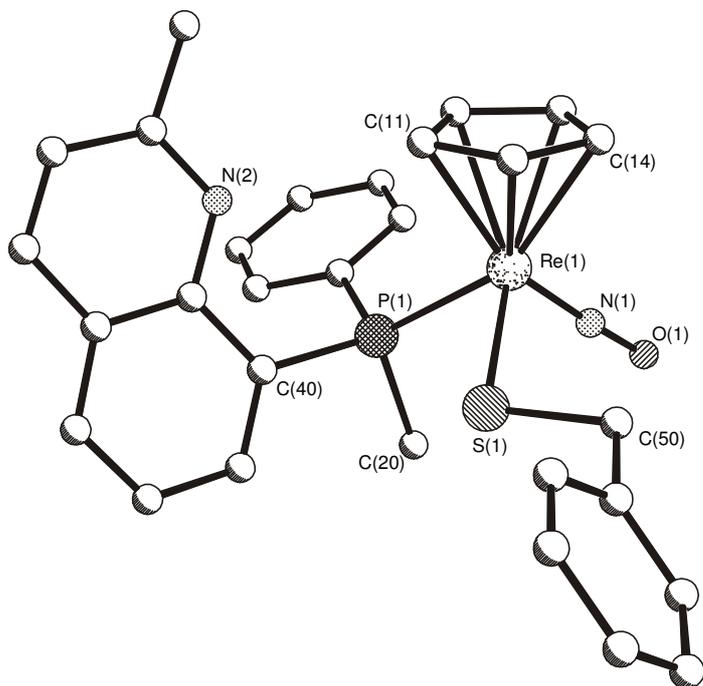


Abbildung 6-7: Struktur von $I[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ (**I-5a**)

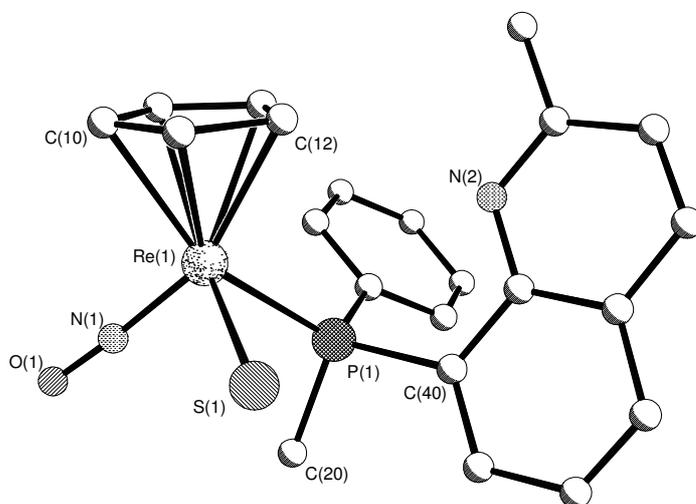
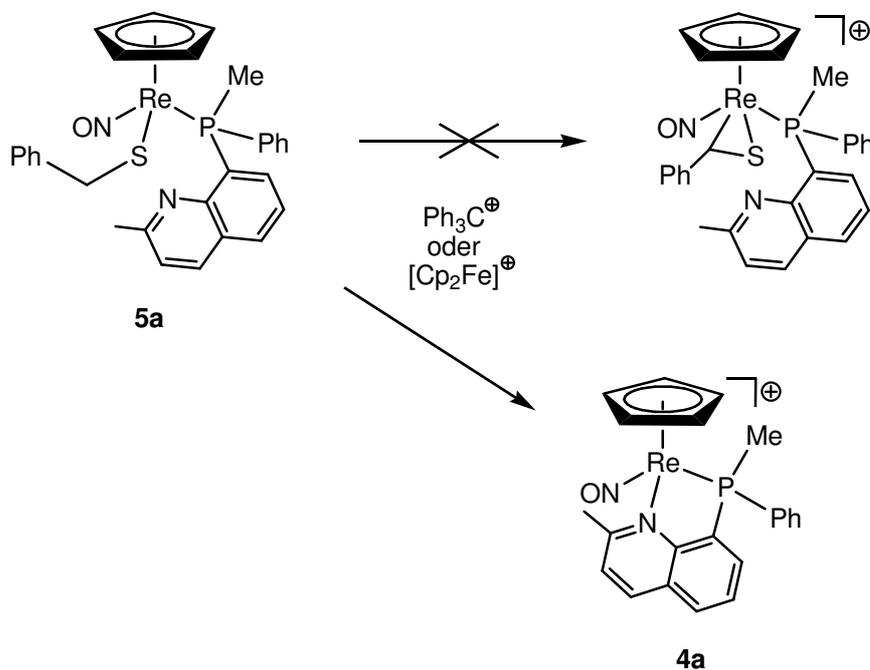


Abbildung 6-8: Struktur von $I[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{SH})]$ (**I-5b**)

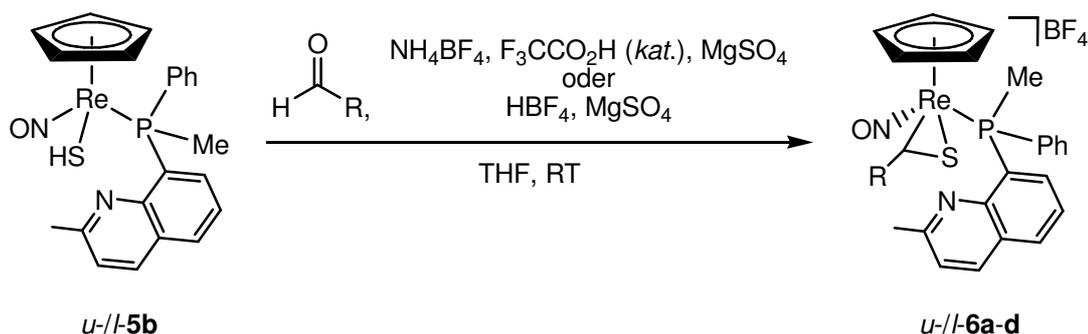
Als nächstes sollte der Thiobenzaldehydkomplex **6a** ausgehend von dem Benzylthiolatkomplex **5a** dargestellt werden. Eine zu diesem Zweck bisher äußerst erfolgreich bei Ruthenium-^[25] und Rheniumkomplexen^[6,52] angewandte Methode ist die formale Hydridabstraktion an der dem Schwefel benachbarten Methylengruppe mit Hilfe von Ph_3CBF_4 oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$. Die Reaktionen mit dem

Benzylthiolatkomplexe **5a** führen allerdings nicht zum gewünschten Thioaldehydkomplex, sondern zur Bildung der Chelatkomplexe **4a**.



Gleichung 6-8: Reaktion von **5a** mit $\text{Ph}_3\text{CBF}_4^{\oplus}$ oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ führt zur Bildung von **4a**

Die Darstellung aliphatischer und aromatischer Rheniumthioaldehydkomplexe *u-/l-***6a-d** gelingt jedoch mittels der säurekatalysierten Kondensation von Aldehyden an den Hydrogensulfidkomplex **5b**.



Verbindung	<i>u-6a</i>	<i>l-6a</i>	<i>u-6b</i>	<i>l-6b</i>	<i>u-6c</i>	<i>l-6c</i>	<i>u-6d</i>	<i>l-6d</i>
R	Ph	Ph	Me	Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{p-O-Me}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{p-O-Me}$	C_6F_5	C_6F_5

Gleichung 6-9: Darstellung der Thioaldehydkomplexe **6a-d**

Die Reaktion verläuft unter Erhalt der Stereoinformation. Der Diastereomerenüberschuss der Thioaldehydkomplexe entspricht somit dem des SH-Komplexes **5b**. Von dem Thioaldehydkomplex *u*-**6c** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

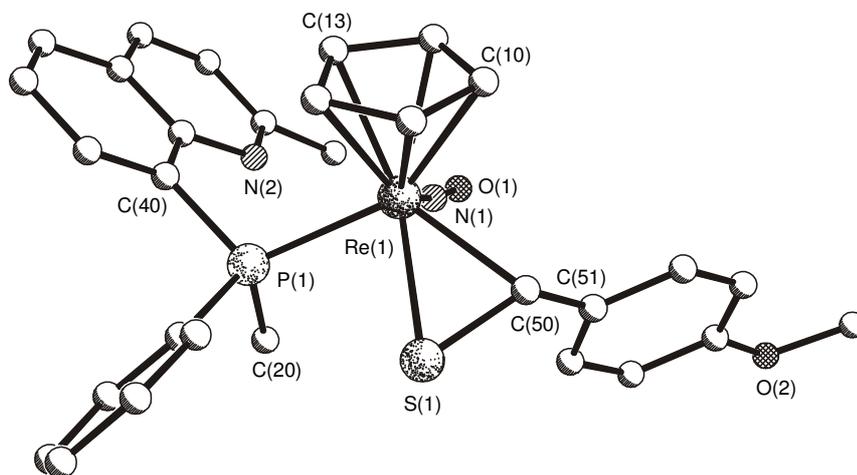
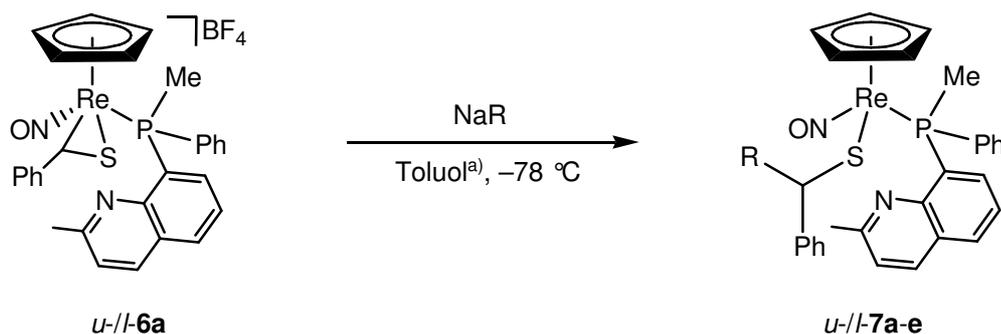


Abbildung 6-9: Struktur des Kations von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆H₄*p*-OMe)]BF₄ (*u*-6c**)**

Die Addition verschiedener S- und C-Nucleophile an den Thiobenzaldehydliganden der Komplexe *u*- und *l*-**6a** wurde insbesondere im Hinblick auf die Diastereoselektivität untersucht. Die erzielten Diastereomerenüberschüsse sind in Gleichung 6-10 zusammengefasst.



Verbindung	<i>u-7a</i>	<i>l-7a</i>	<i>u-7b</i>	<i>l-7b</i>	<i>u-7c</i>	<i>l-7c</i>	<i>u-7d</i>	<i>l-7d</i>	<i>u-7e</i>	<i>l-7e</i>
R	acac	acac	SCH ₂ Ph	SCH ₂ Ph	SEt	SEt	S ^t Bu	S ^t Bu	CN	CN
<i>de</i>	70%	53%	65%	89%	60%	79%	42%	46%	83%	79%

^{a)}Gemisch von Toluol/Ethanol bei *u-/-7d*

Gleichung 6-10: Synthese der Thiolatkomplexe *u-/-7a-e*

Von dem Thiolatkomplex *l-7d* konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

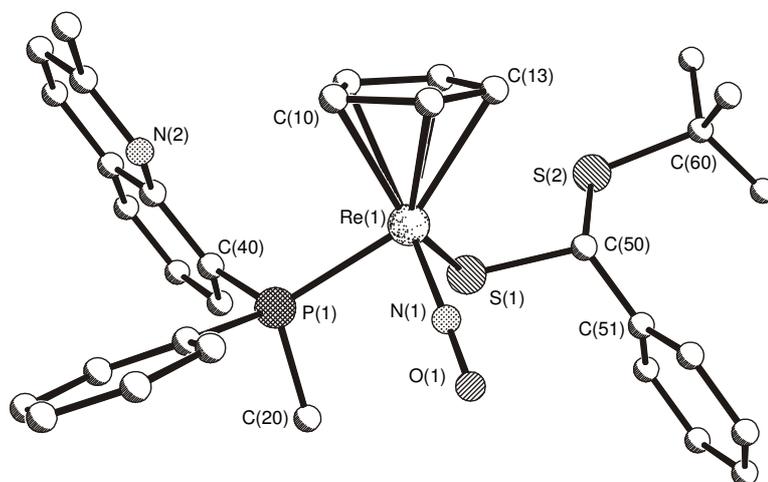
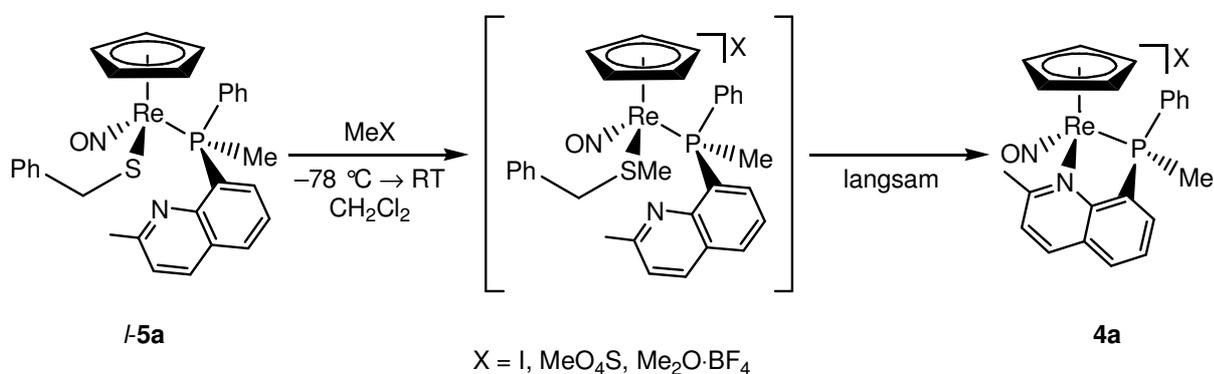


Abbildung 6-10: Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{SCH(S^tBu)Ph}] (*l-7d*)

Zur Abspaltung von Thiolatliganden unter Rückgewinnung der Chelatkomplexe **4a** wurde der Benzylthiolatkomplex *l-5a* mit verschiedenen Säuren und Methylierungsmitteln umgesetzt. Während mit Säure keine Abspaltung von Benzylthiol erfolgt, kann durch Methylierung der entsprechende Thioetherkomplex erzeugt werden, der bei Raumtemperatur langsam zum Chelatkomplex *l-4a* zerfällt.

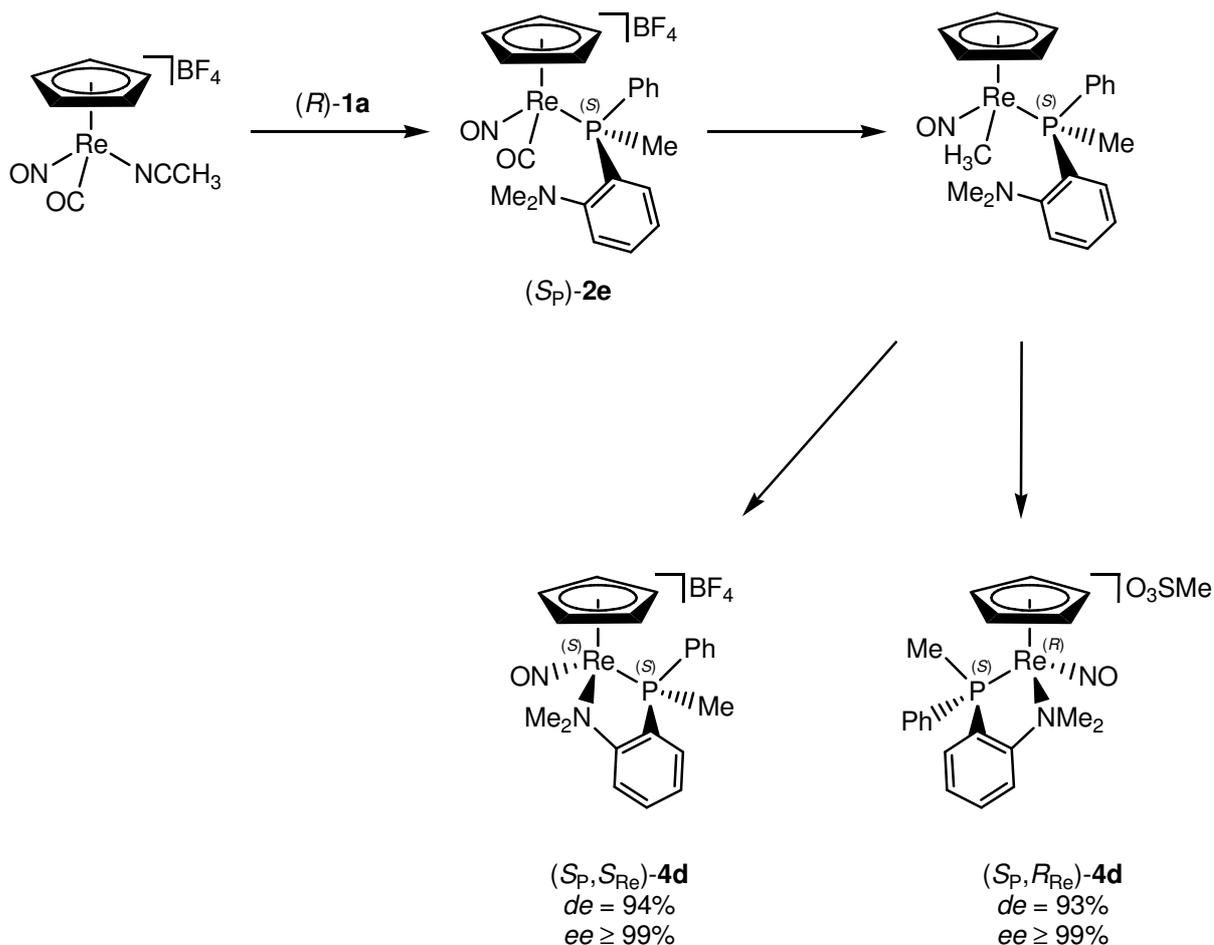
Der Diastereomenüberschuss des Chelatkomplexes beträgt jedoch unabhängig vom Methylierungsmittel nicht mehr als 70%.



Gleichung 6-11: Abspaltung des Thiolatliganden durch Methylierung

Nach erfolgreicher Darstellung der racemischen Komplexe wurden mit den optisch-aktiven Phosphanen die enantiomerenreinen Rheniumkomplexe dargestellt. Prinzipiell entsprechen die Synthesen einander, im Detail traten aber des öfteren Probleme auf, die Modifikationen der Reaktionführung nötig machten.

Unter Verwendung von (*R*)-**1a** werden die enantiomerenreinen Chelatkomplexe (*S_P*, *R_{Re}*)-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]O₃SMe ((*S_P*, *R_{Re}*)-**4d**) und (*S_P*, *S_{Re}*)-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]BF₄ ((*S_P*, *S_{Re}*)-**4d**) mit 93% und 94% Diastereomen- und jeweils über 99% Enantiomerenüberschuss erhalten. Der ee wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie in Gegenwart des chiralen Shiftreagenzes Eu(tfc)₃ bestimmt. Die komplette Syntheseroute ist in Schema 6-7 gezeigt.



Schema 6-7: Syntheseroute zu den isomerenreinen Chelatkomplexen (S_P, R_{Re}) - und (S_P, S_{Re}) -4d

Von dem enantiomerenreinem Methylkomplex (S_P, R_{Re}) -3d konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

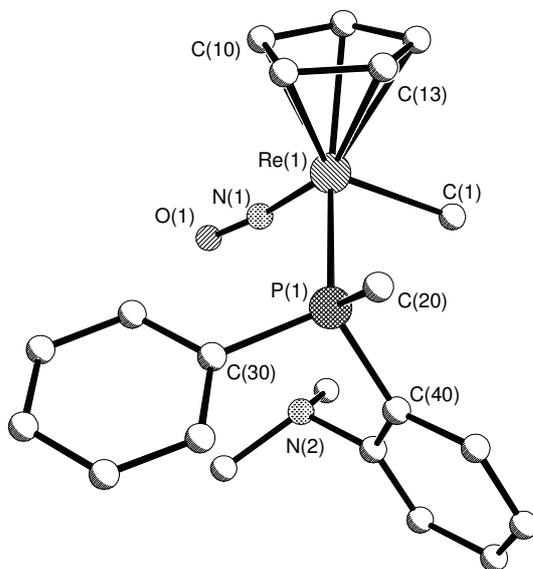
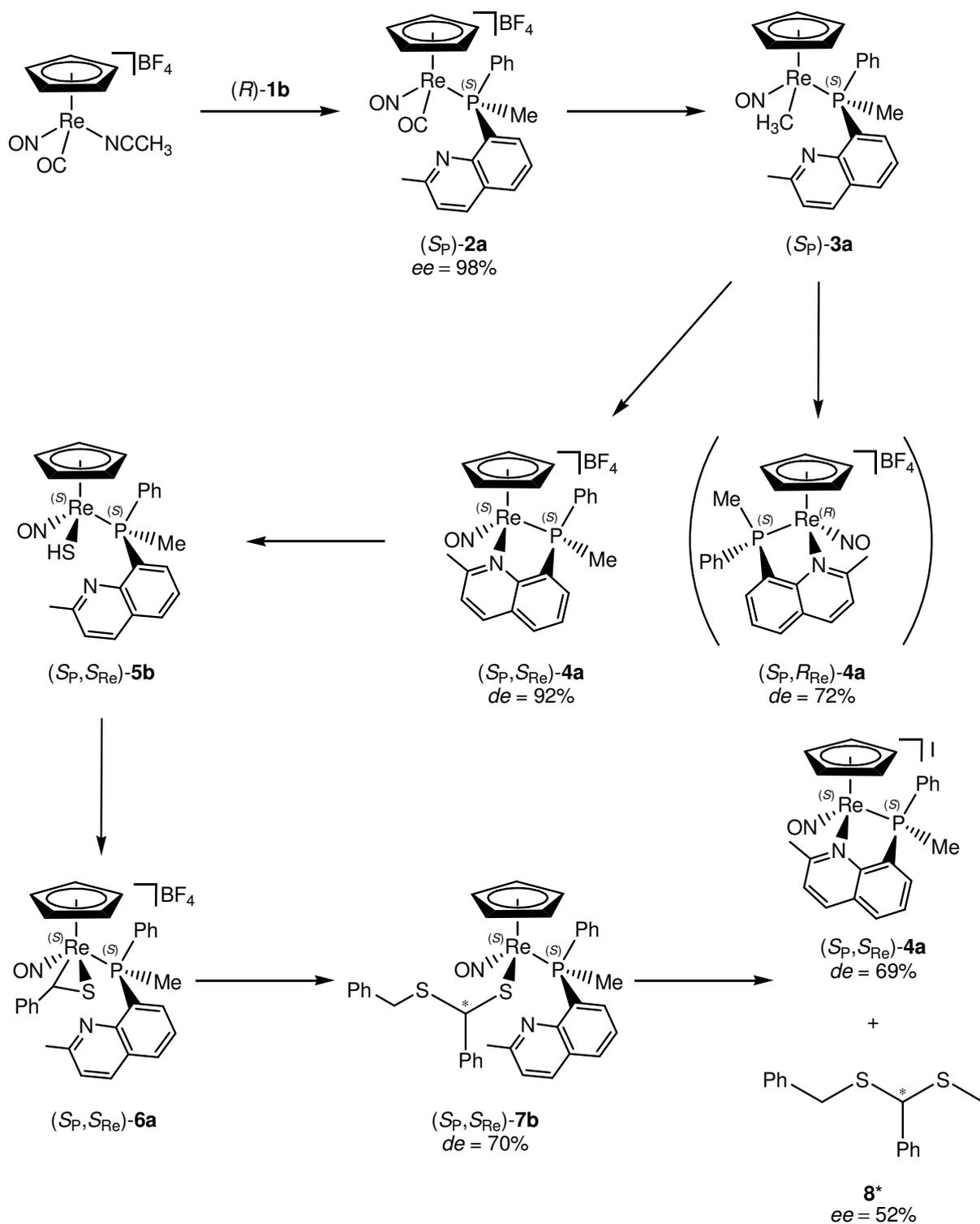


Abbildung 6-11: Struktur von (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄o-NMe₂)(CH₃)}] ((S_P, R_{Re}) -3d)

Mit (*R*)-**1b** wurde die in Schema 6-8 gezeigte Syntheseroute bis hin zur Abspaltung des enantiomerenangereicherten Dithioacetals **8*** vollzogen.



Schema 6-8: Synthesen der enantiomerenreinen Rheniumkomplexe und des enantiomerenangereicherten Dithioacetals **8*** ausgehend von (*R*)-**1b**

Der Enantiomerenüberschuss von **8*** wurde mittels HPLC über eine chirale Säule auf 52% bestimmt. Abbildung 4-15 zeigt das Ergebnis der analytischen Trennung des enantiomerenangereicherten Produkts **8*** im Vergleich zum racemischen Dithioacetal *rac*-**8**, das nach literaturbekannter Methode synthetisiert wurde.^[82]

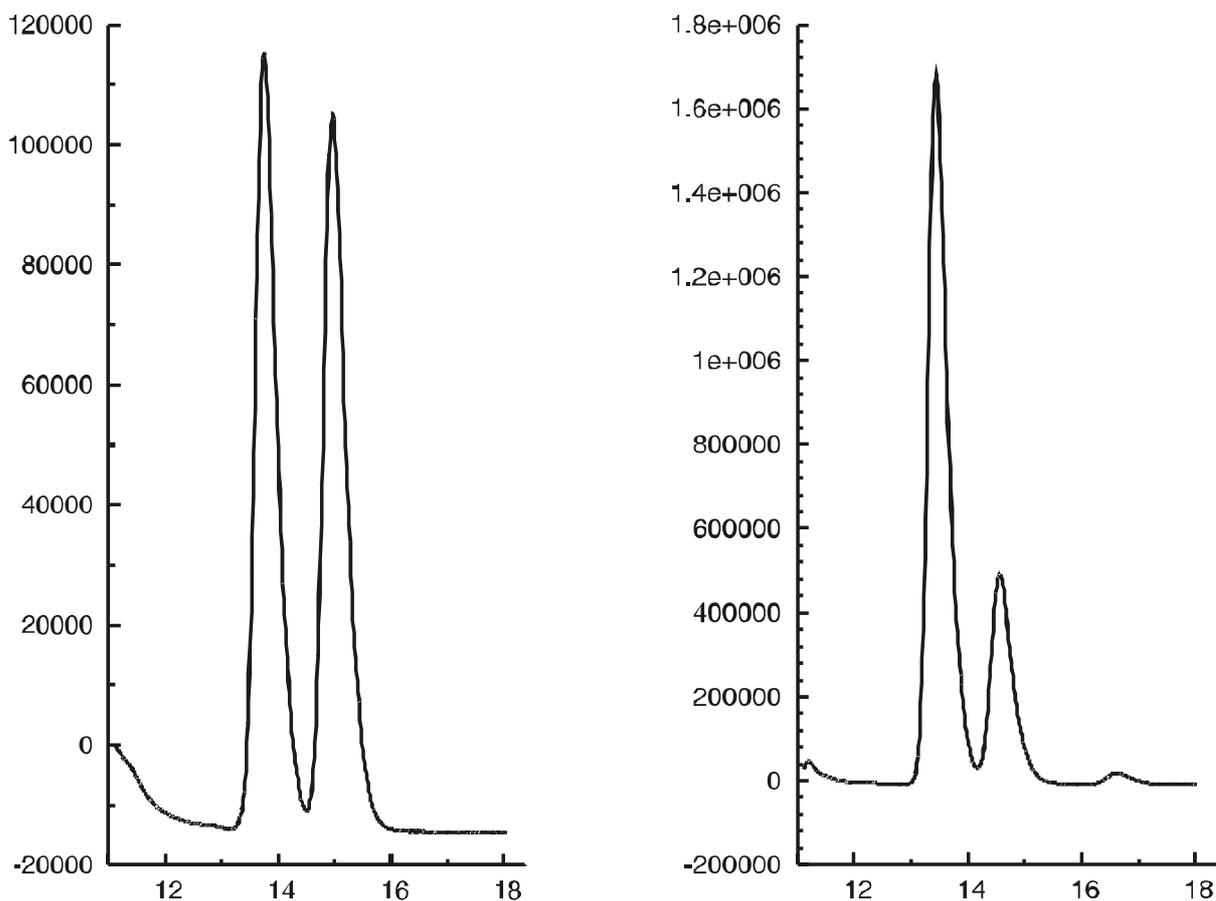


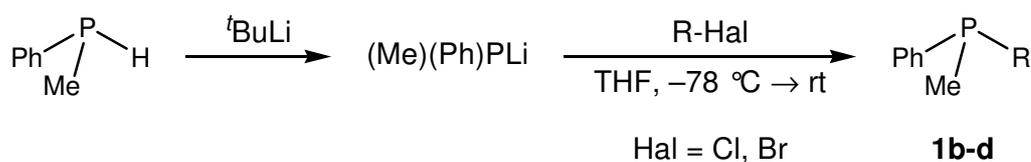
Abbildung 6-12: Analytische Trennung der Enantiomeren von **8 (links: Racemat, rechts enantiomerenangereichertes Produkt)**

Der Verlust der Stereoinformation im Verlauf der mehrstufigen Synthese lässt sich zum Teil an den Diastereo- und Enantiomerenverhältnissen ablesen: *er* (S_P)-**2a** = 99 : 1, *dr* (S_P, S_{Re})-**4a** = 96 : 4, *dr* (S_P, S_{Re})-**7b** = 85 : 15. Dies summiert sich zu 20% Verlust, woraus sich ein theoretischer *de* des Dithioacetals von ca. 60% ergibt. Dieser Wert wurde nur knapp unterschritten.

7 SUMMARY

This work deals at first with the preparation of racemic and enantiomerically pure P-chiral phosphines containing a nitrogen donor in the carbon backbone. These phosphines should serve as bidentate hemilabile ligands.

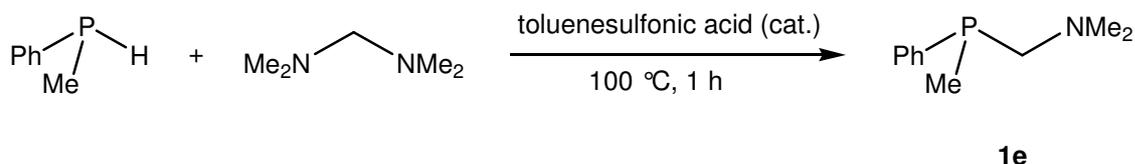
The phosphines **1b-d** were synthesized by the reaction of methylphenylphosphide with chlorine and bromine substituted aromatics, partly according to literature procedures.^[60,61]



No.	1b	1c	1d
R			

Equation 7-1: Preparation of the racemic phosphines **1b-d**

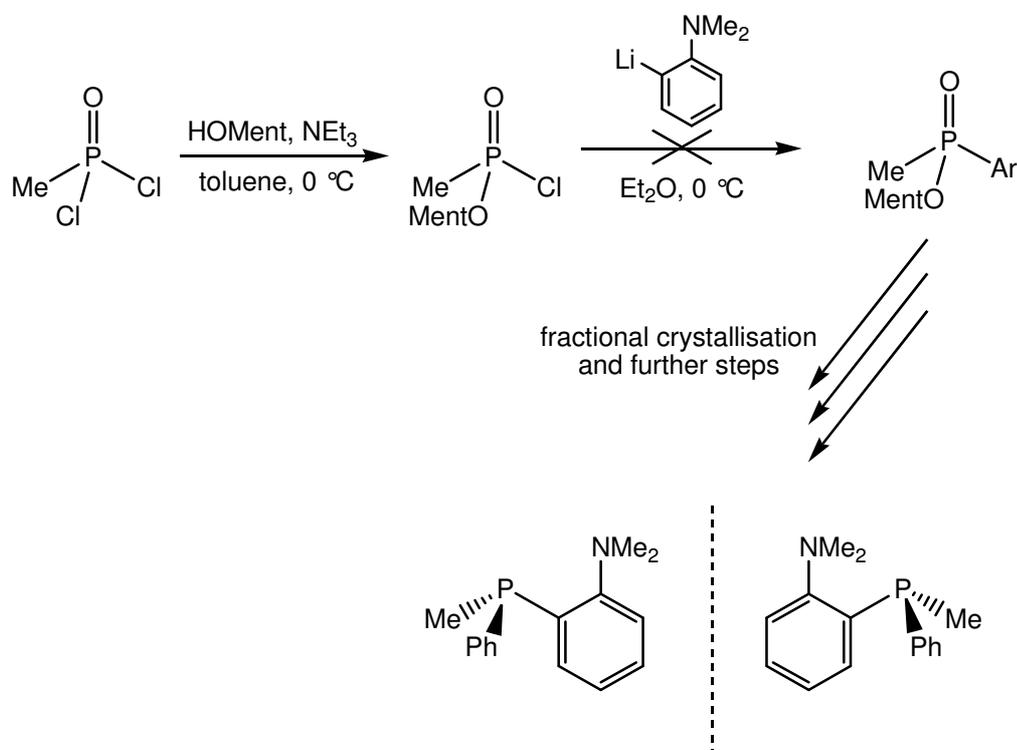
The preparation of **1e** can be achieved by the reaction of methylphenylphosphine with bis-(dimethylamino)methane and catalytic amounts of toluenesulfonic acid.^[62]



Equation 7-2: Synthesis of **1e**

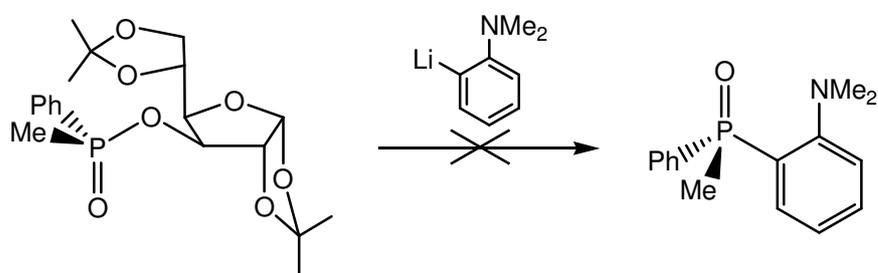
Phosphines **1a** and **1b** should also be prepared enantiomerically pure. In contrast to expectations fuelled by literature, common stereoselective syntheses for P-chiral phosphines did not work.

First efforts were made to prepare **1a*** via diastereomeric menthylphosphinic acid esters. The route shown in scheme 7-1 failed at the second step, the reaction of the phosphinic acid chloride with *ortho*-lithiated *N,N*-dimethylaniline.



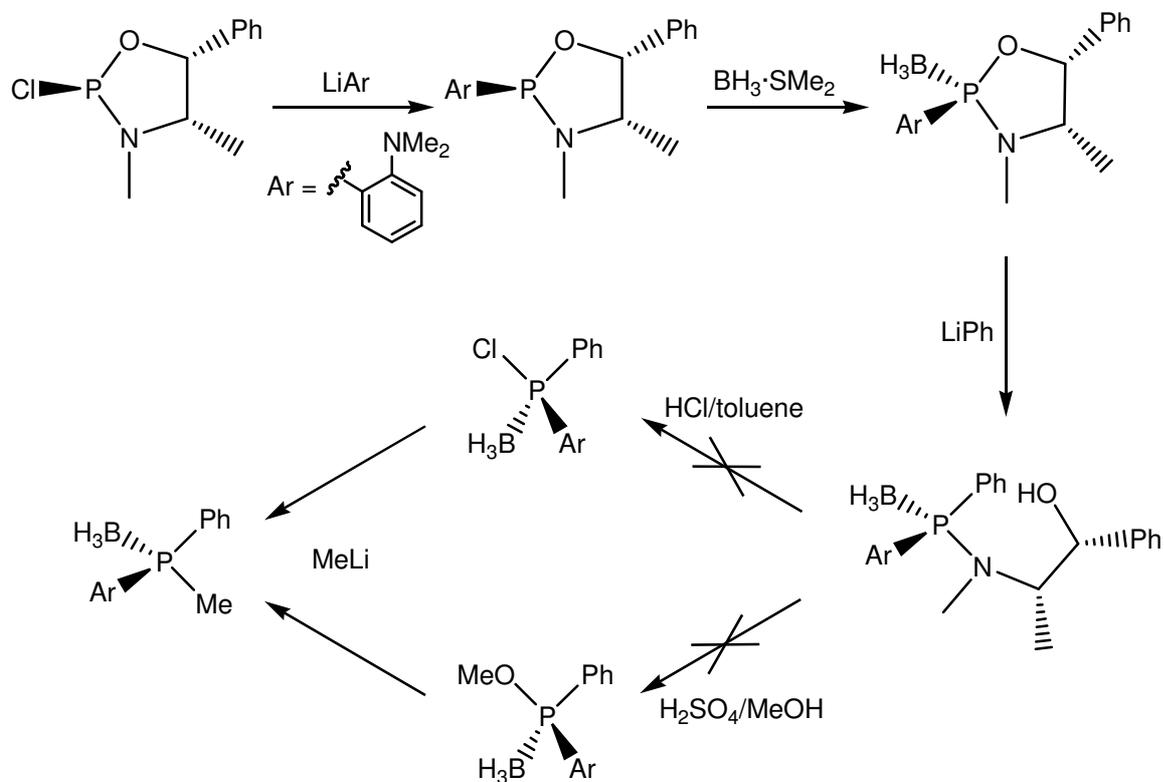
Scheme 7-1: Unsuccessful route to **1a* via menthylphosphinic acid esters**

Another route to optically active phosphines described in the literature starts from enantiopure diaceton-*D*-glucosephosphinic acid ester.^[64] The reaction of the ester with *ortho*-lithiated *N,N*-dimethylaniline was, however, not successful.



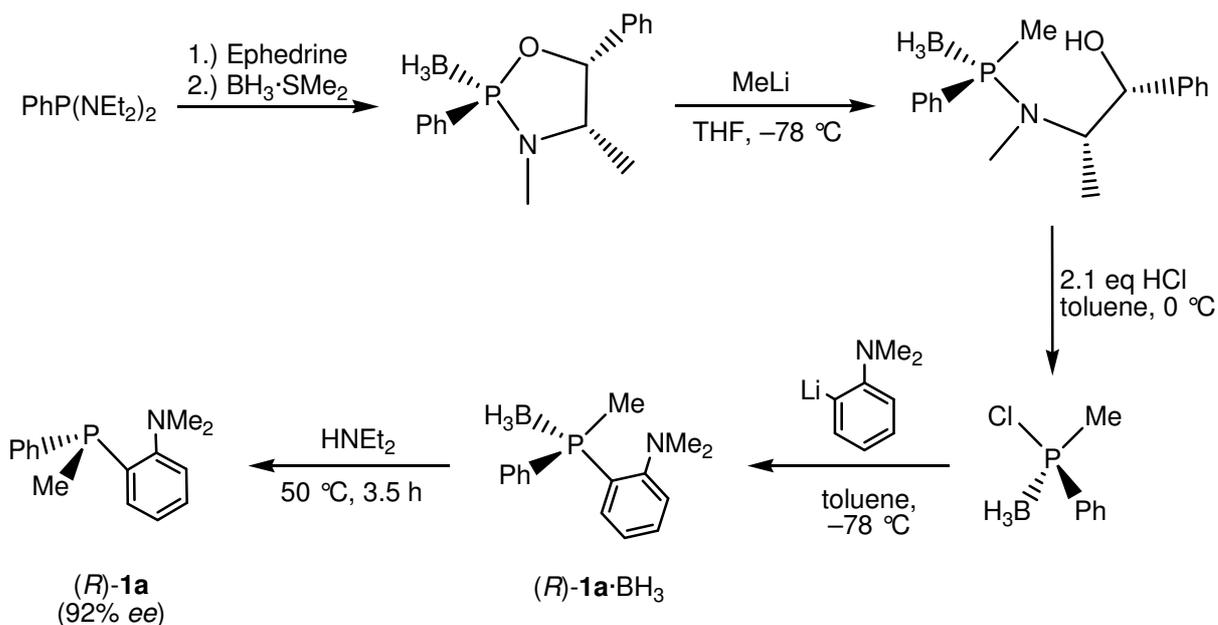
Equation 7-3: The reaction of diaceton-*D*-glucosephosphinic acid ester with *ortho*-lithiated *N,N*-dimethylaniline

According to a synthesis developed by Jugé using (–)-Ephedrine the route shown in scheme 7-2 was investigated.



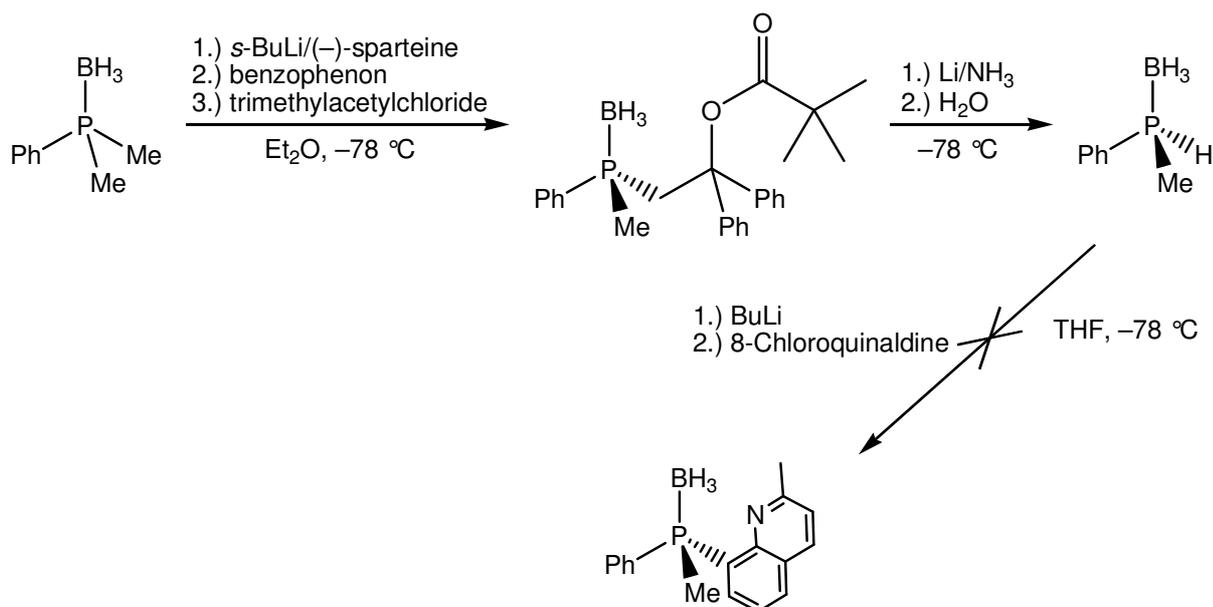
Scheme 7-2: Investigated route to **1a*** using (–)-Ephedrine

Neither the acid induced methanolysis nor the HCl-acidolysis worked. Therefore the *N,N*-dimethylanilyl substituent was introduced after the acidolysis as shown in scheme 7-3. Reaction of enantiomerically enriched methylphenylchlorophosphine borane with *ortho*-lithiated *N,N*-dimethylaniline leads to (*R*)-**1a**· BH_3 . Careful removal of the protecting group yields (*R*)- $\text{P}(\text{Me})(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4\text{o-NMe}_2)$ ((*R*)-**1a**) with 92% *ee*.



Scheme 7-3: Preparation of enantiomerically enriched (R)-1a

As mentioned before, racemic P(Me)(Ph)(8-quinaldinyl) (**1b**) is synthesized from methylphenylphosphine. Enantiopure methylphenylphosphine can be prepared according to the literature.^[15] Deprotonation and reaction with electrophiles proceed without any loss of stereoinformation. After some modifications of the literature procedure enantiopure methylphenylphosphine borane could be obtained. This was deprotonated with butyllithium, but the resulting phosphide did not react with 8-chlorochinaldin. Attempts to activate the lithiumphosphide were not successful.



Scheme 7-4: Effort to prepare 1b* via enantiopure methylphenylphosphine borane

With chiral boranes the formation of diastomeric phosphine adducts should be possible. According to the literature^[66,67,68] three chiral boranes of different sizes were obtained.

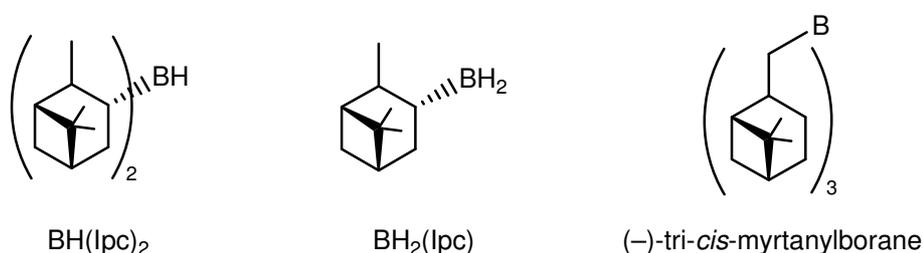
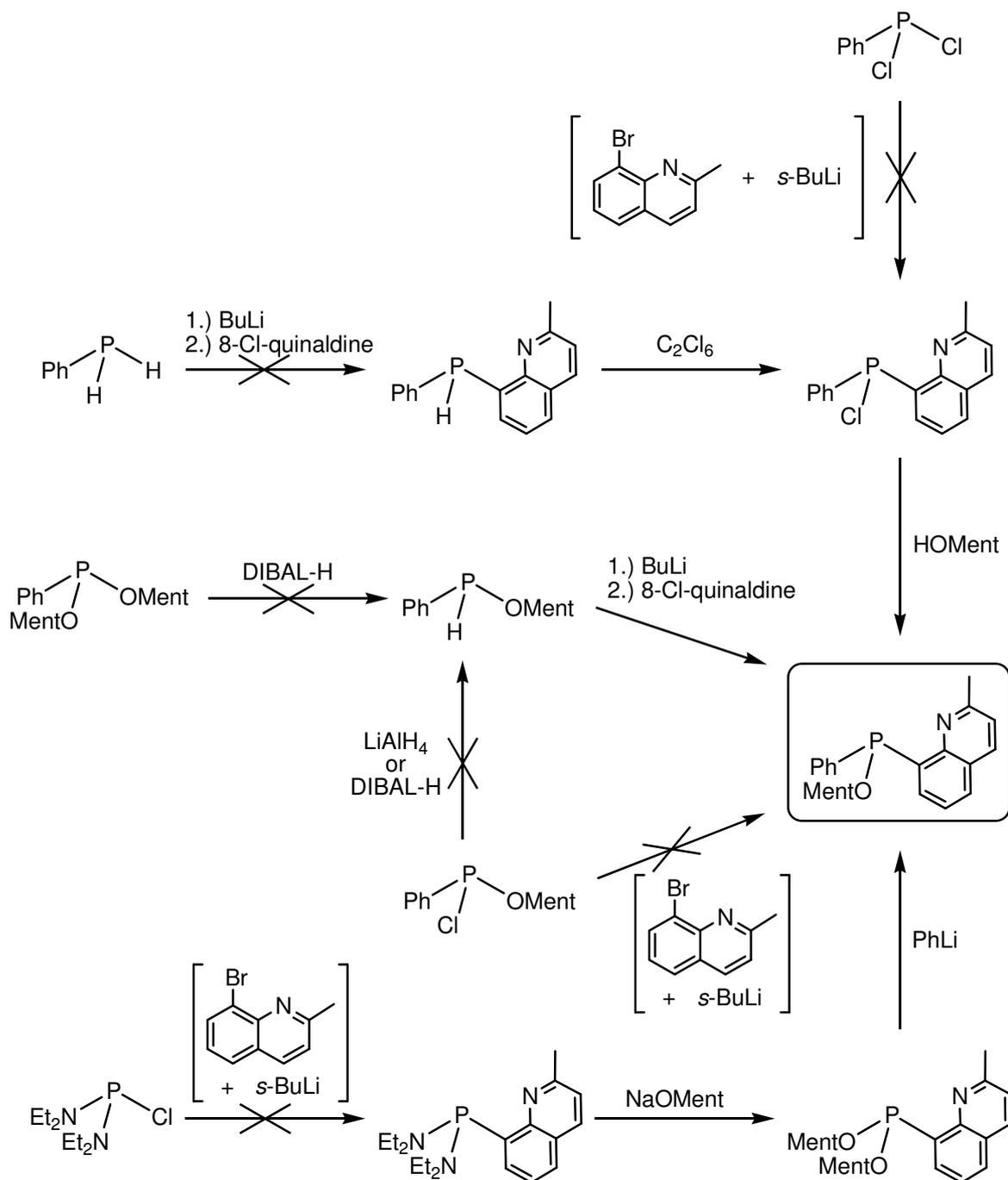


Figure 7-1: Chiral boranes

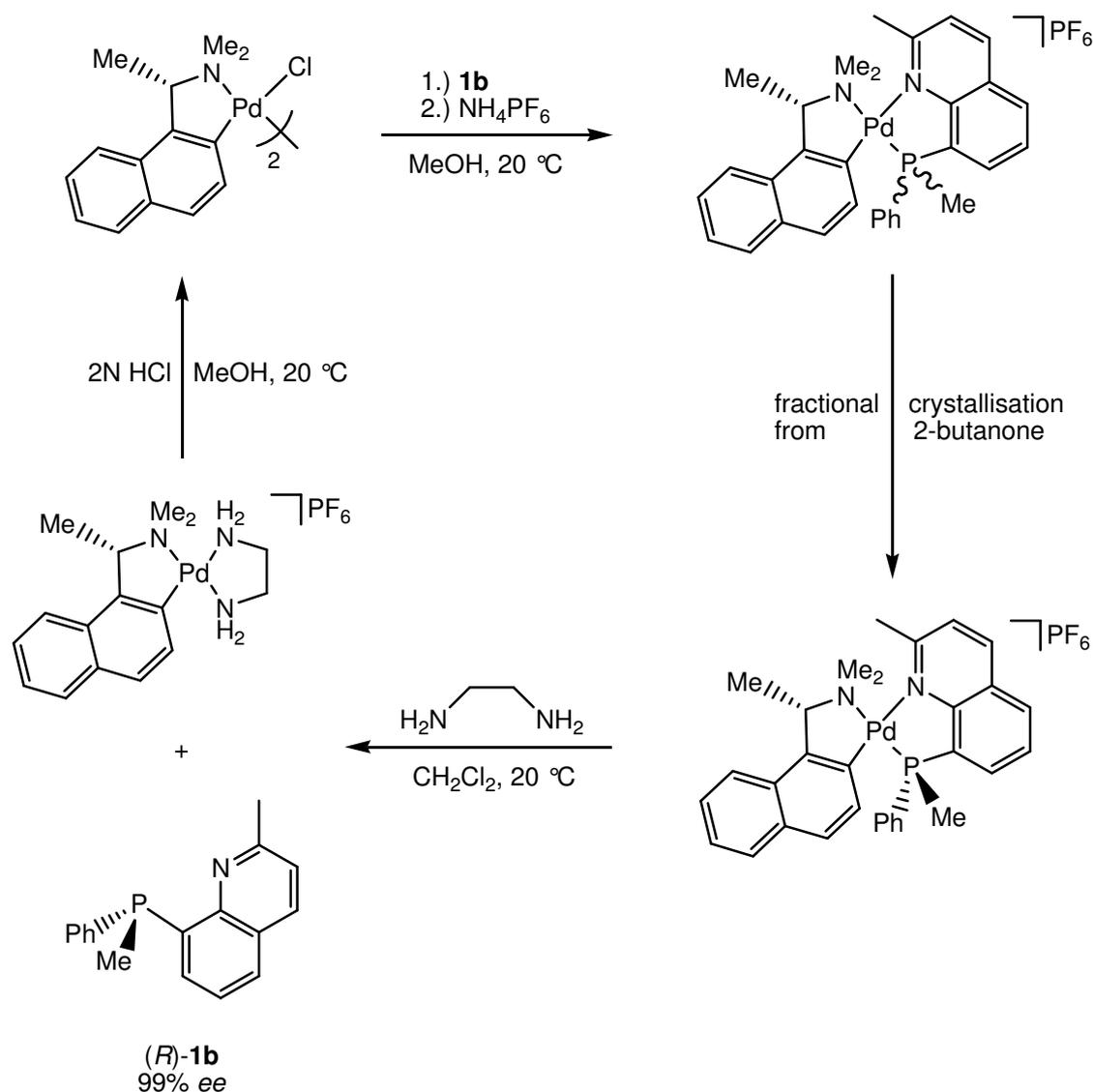
With (-)-tri-*cis*-myrtanylborane no formation of an adduct could be observed. After reaction with BH₂(lpc) and BH(lpc)₂ phosphine adducts were detected in the ³¹P-NMR-spectrum beside free phosphine **1b**. However, every attempt to crystallize either the phosphine or the adduct from various solvents or solvent mixtures at ambient temperature or at -30 °C failed.

Next P(Ph)(8-quinaldinyl)(OMent) was tried to be prepared. After separation of the diastereomers it should react with methyllithium or methylmagnesiumbromide to give **1b***. As shown in scheme 7-5 all routes to P(Ph)(8-quinaldinyl)(OMent) failed.



Scheme 7-5: Efforts to synthesize $P(\text{Ph})(8\text{-quinaldinyl})(\text{OMent})$

At least enantiopure (*R*)-**1b** could be obtained by separation of the enantiomers with the help of diastomeric palladium complexes. The expensive method is similar to the one for $P(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-quinoliny})$ (**1c**).^[17] The separation proceeds as shown in scheme 7-6.

Scheme 7-6: Separation of the enantiomers of **1b**

The *R*-enantiomer is obtained with more than 99% ee as determined by $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy with (–)-TFAE. The structure of *cis*-[(*S*)-dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2, N][(*S*)-methylphenyl(8-quinaldinyl)-phosphine]palladium(II) hexafluorophosphate reveals the absolute configuration of the phosphorus atom (figure 7-2).

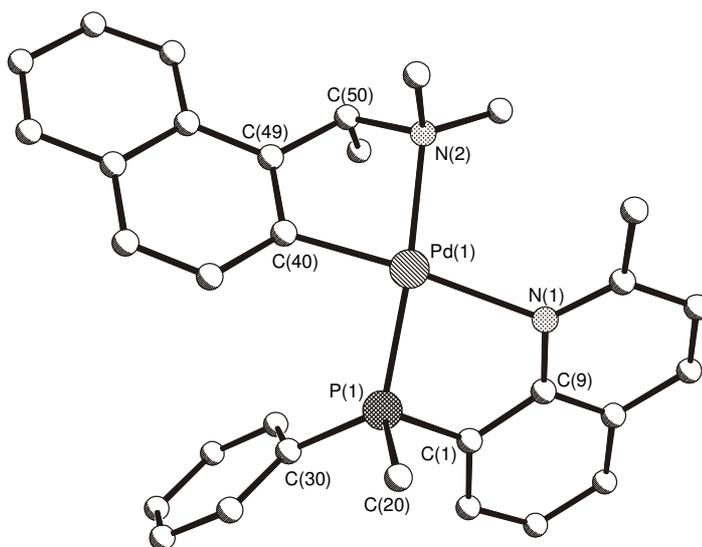
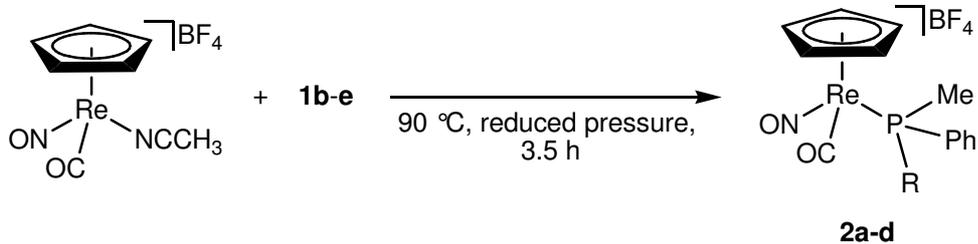


Figure 7-2: Structure of the cation of *cis*-[(*S*)-dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- $C_{2,N}$][(*S*)-methylphenyl(8-quinaldinyl)phosphine]palladium(II) hexafluorophosphate

Reaction of the phosphines **1b-e** with the acetonitrile complex *rac*-[CpRe(CO)(NO)(NCCH₃)]BF₄ at 90 °C under reduced pressure gives the rheniumcarbonyl complexes **2a-d**.



No.	2a	2b	2c	2d
R				

Equation 7-4: Synthesis of the carbonyl complexes **2a-d**

X-ray structure determinations of the complexes **2a** and **c** could be carried out.

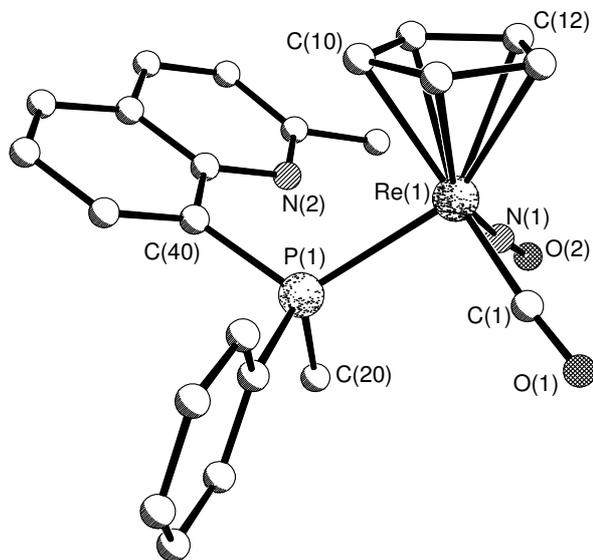


Figure 7-3: Structure of the cation of *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (**2a**)

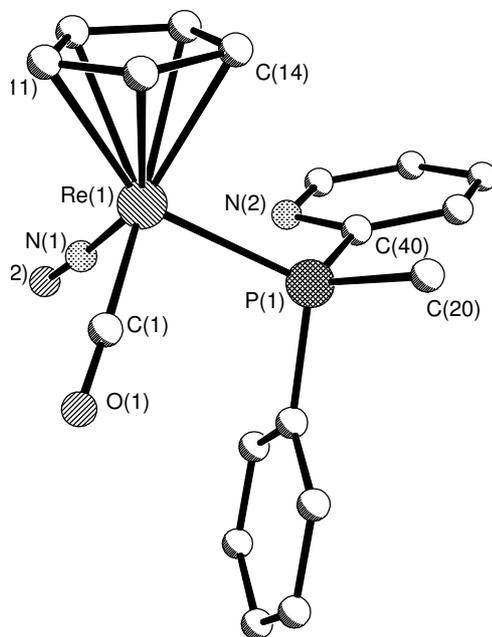
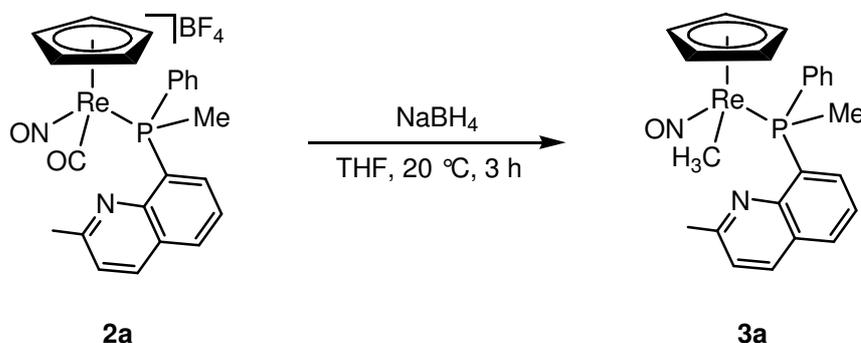


Figure 7-4: Structure of the cation of *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(2-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**)

Reduction of the remaining carbonyl group in **2a-c** with NaBH_4 should result in the formation of the methyl complexes **3a-c**. The reduction of **2a** gives **3a** without any problems. The isomers *like*- and *unlike*-**3a** are obtained with 77% and 74% *de*, respectively, through recrystallisation of the diastereomeric mixture from toluene.



Equation 7-5: Preparation of methyl complexes **3a** using NaBH_4

Problems arose when **3b** and **c** were reduced with NaBH_4 or LiAlH_4 . The yields of the methyl complexes obtained were very low. Liberation of the phosphines **1c** and **d** during the reaction indicates that substitution of the phosphine ligands by a hydride takes place.

Crystals suitable for X-ray structure determinations of the complexes *l*-**3a** were obtained.

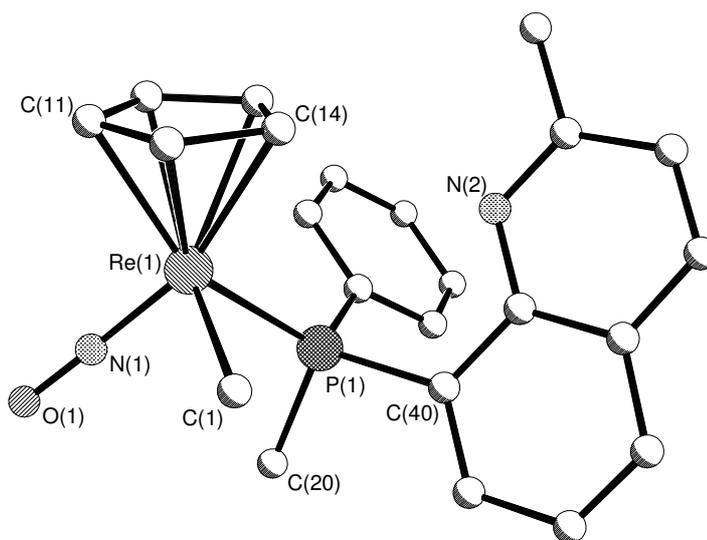
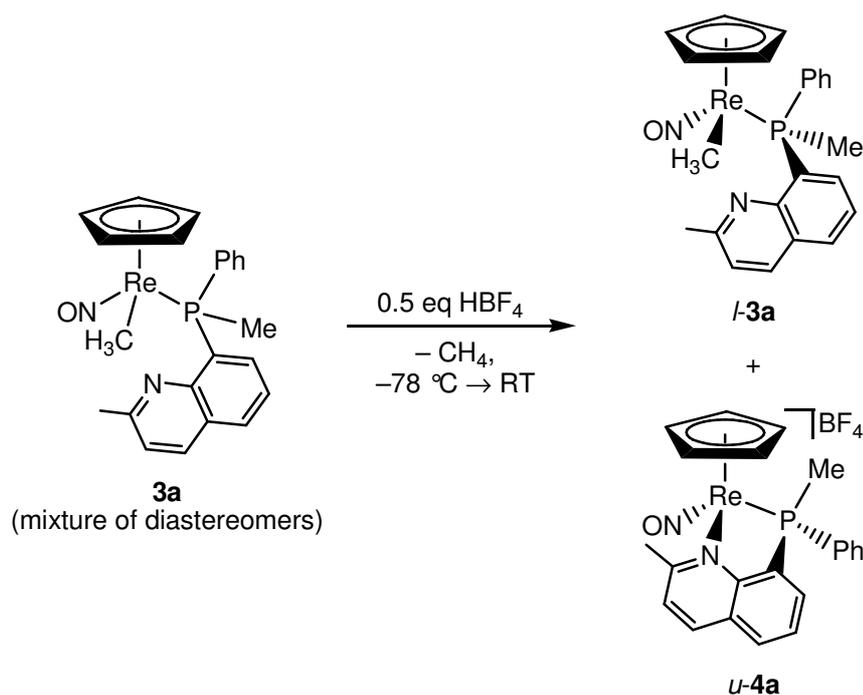


Figure 7-5: Structure of *l*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(CH₃)] (*l*-**3a**)

Protonation of the methyl complexes leads to the extrusion of methane. The liberated coordination site is intramolecularly occupied by the second donor function of the phosphine ligands, resulting in the chelate complexes **4a**, **b** and **c**. The formation of **4b** and **c** could not be investigated any further because the methyl complexes were available in too small amounts, but it could be demonstrated that the formation of **4a** is highly diastereoselective (equation 7-6).



Equation 7-6: Diastereoselective ring closure after protonation of 3a (only one enantiomer shown)

Using diastereomerically enriched methyl complexes *u*- and *l*-**3a**, the chelate complexes *u*- and *l*-**4a** are obtained with 97% and 94% *de*. The relative conformation of the stereocenters was determined by 2D-NMR-spectra and the crystal structure of *l*-**4a** (Figure 7-6).

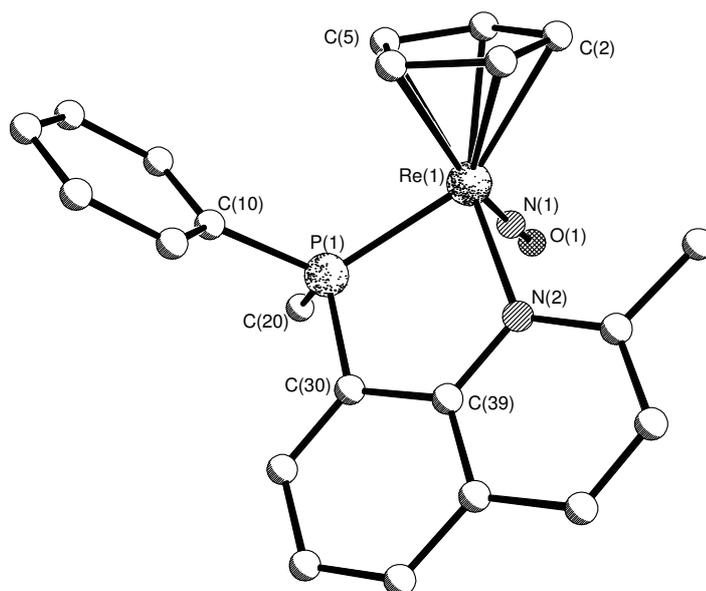
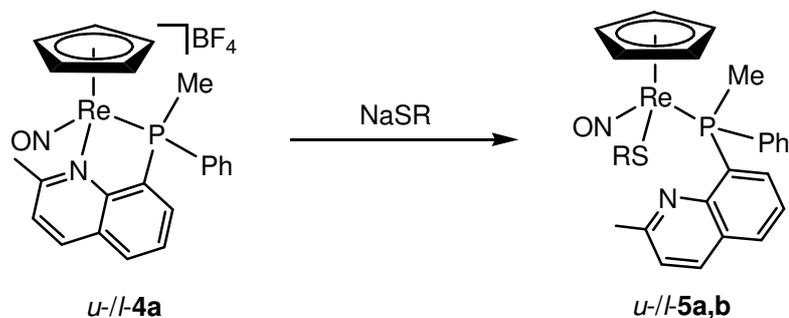


Figure 7-6: Structure of the cation of l -[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}]BF₄ (**1-4a**)

The chelate ring of *u*- and **1-4a** can be opened with sodium benzythiolate and sodium hydrosulfide at the nitrogen site without loss of stereoinformation, proving the hemilability of the phosphine ligand. Any attempts to open the chelate ring of *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(C₆H₄*o*-NMe₂)}]BF₄ (**4d**) were unsuccessful.



No.	<i>u</i> - 5a	<i>l</i> - 5a	<i>u</i> - 5b	<i>l</i> - 5b
R	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	H	H

Equation 7-7: Synthesis of the complexes *u*-/*l*-**5a** and **b**

X-ray structure determinations of the complexes **1-5a** and **1-5b** could be carried out.

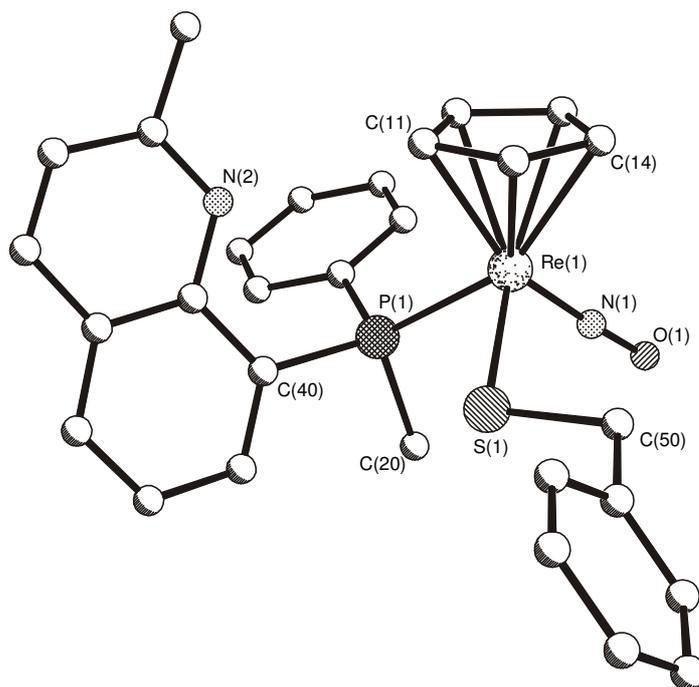


Figure 7-7: Structure of $1\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{SCH}_2\text{Ph})]$ (**1-5a**)

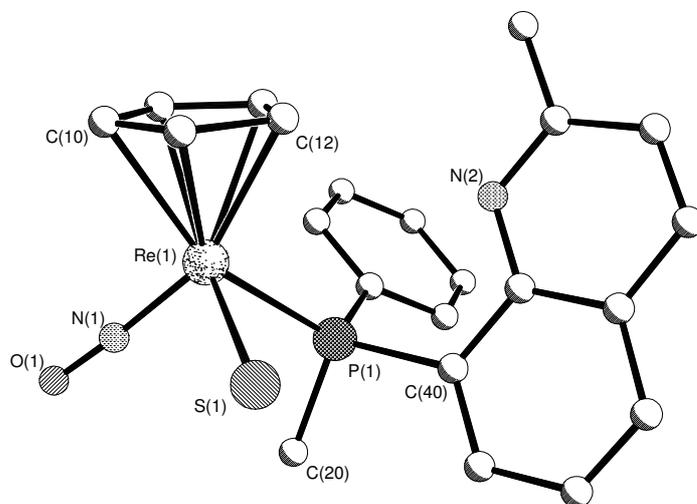
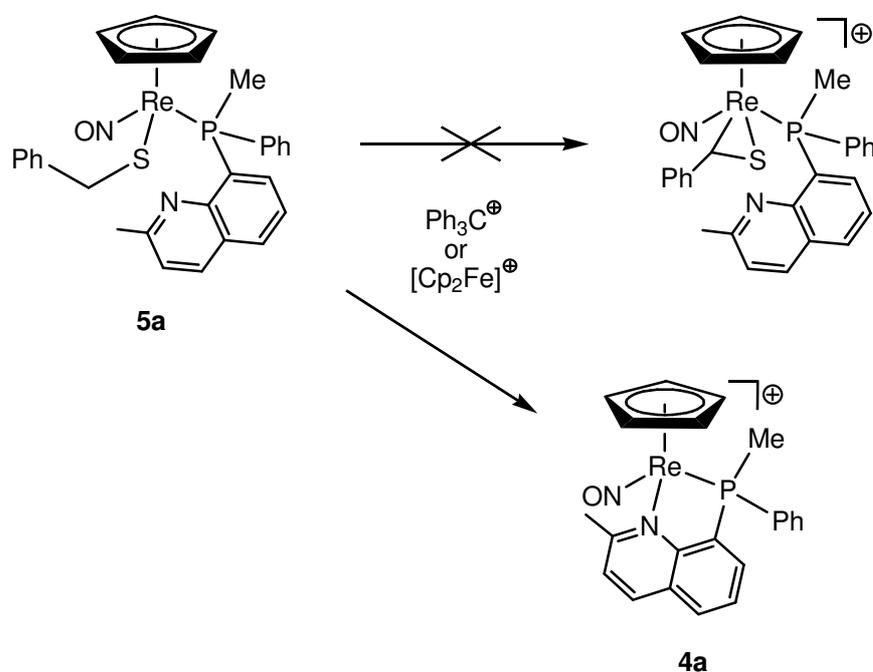


Figure 7-8: Structure of $1\text{-}[\text{CpRe}(\text{NO})\{\text{rac-P}(\text{Me})(\text{Ph})(8\text{-chinaldinyl})\}(\text{SH})]$ (**1-5b**)

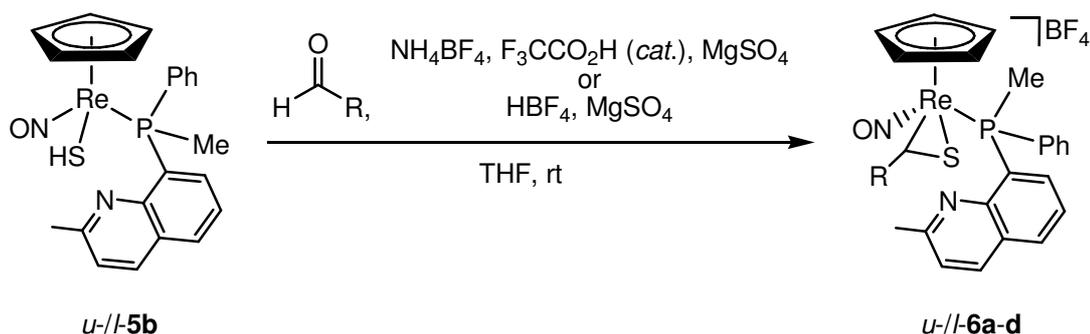
The thiobenzaldehyde complex **6a** should be available using the benzylthiolate complex **5a** as starting material. An established method for this purpose which has been successful for ruthenium-^[25] and rhenium complexes^[6,52] is the formal hydride abstraction from the SCH_2 group with Ph_3CBF_4 or $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$. However, the

reactions of **5a** with Ph_3CBF_4 or $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ give the chelate complex **4a** instead of **6a**.



Equation 7-8: Reaction of **5a** with Ph_3CBF_4 or $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$

The preparation of aliphatic and aromatic thioaldehyde complexes **6a-d** succeeds through acid induced condensation of aldehydes and hydrogensulfide complex **5b**.



No.	<i>u-6a</i>	<i>l-6a</i>	<i>u-6b</i>	<i>l-6b</i>	<i>u-6c</i>	<i>l-6c</i>	<i>u-6d</i>	<i>l-6d</i>
R	Ph	Ph	Me	Me	$\text{C}_6\text{H}_4\text{p-OMe}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{p-OMe}$	C_6F_5	C_6F_5

Equation 7-9: preparation of the thioaldehyde complexes **6a-d**

The reaction takes place without any loss of stereoinformation. An X-ray structure analysis of the complex *u*-**6c** could be performed.

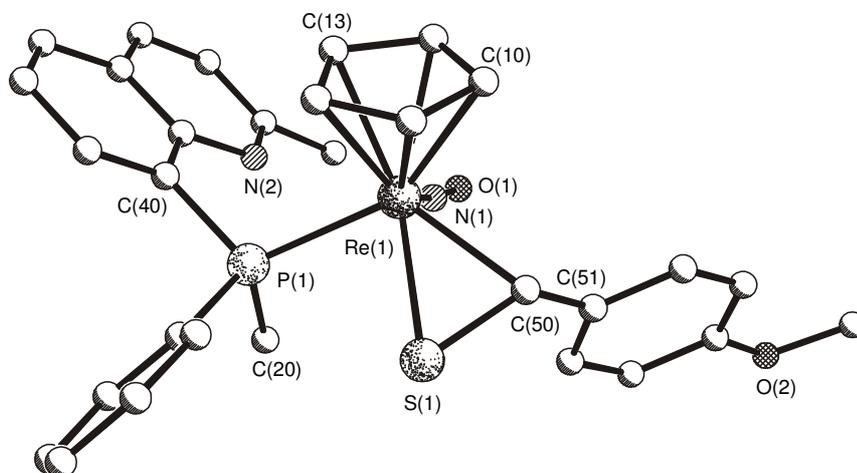
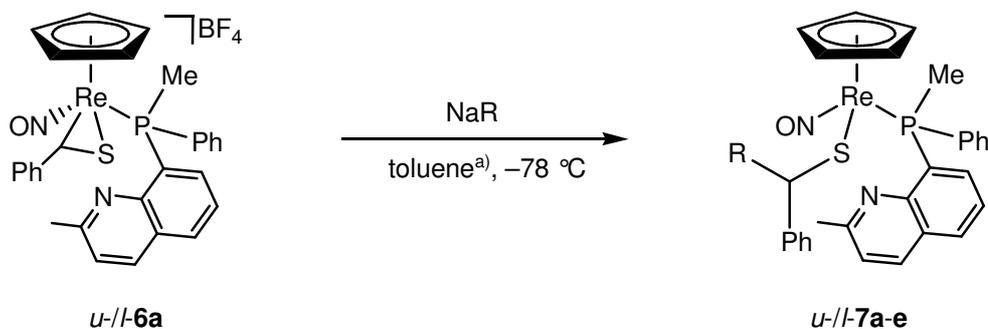


Figure 7-9: Structure of the cation of *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}(S=CHC₆H₄*p*-OMe)]BF₄ (*u*-**6c**)

The additions of S- and C-nucleophiles to the thiobenzaldehyde ligand of *u*- and *l*-**6a** were examined, subject to its diastereoselectivity. The diastereomeric excesses achieved are shown in equation 7-10.



No.	<i>u</i> - 7a	<i>l</i> - 7a	<i>u</i> - 7b	<i>l</i> - 7b	<i>u</i> - 7c	<i>l</i> - 7c	<i>u</i> - 7d	<i>l</i> - 7d	<i>u</i> - 7e	<i>l</i> - 7e
R	acac	acac	SCH ₂ Ph	SCH ₂ Ph	SEt	SEt	S ^t Bu	S ^t Bu	CN	CN
<i>de</i>	70%	53%	65%	89%	60%	79%	42%	46%	83%	79%

^{a)} *u*-/*l*-**7d**: mixture of toluene/ethanol

Equation 7-10: Synthesis of thiolate complexes *u*-/*l*-**7a-e**

An X-ray structure determination of the complex **1-7d** could be done.

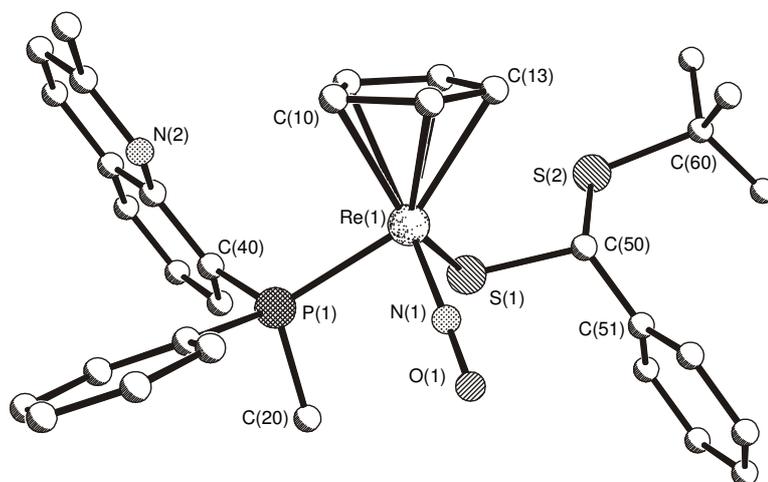
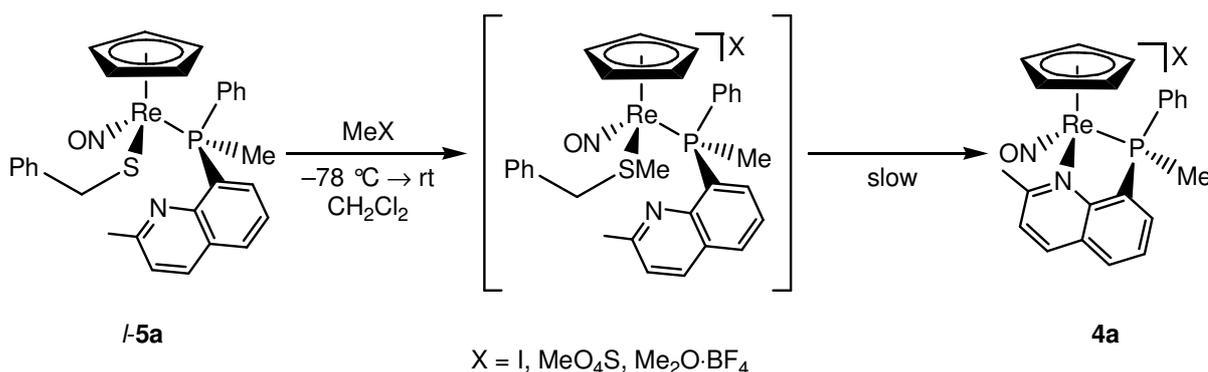


Figure 7-10: Structure of *1*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyl)}{SCH(S^tBu)Ph}] (**1-7d**)

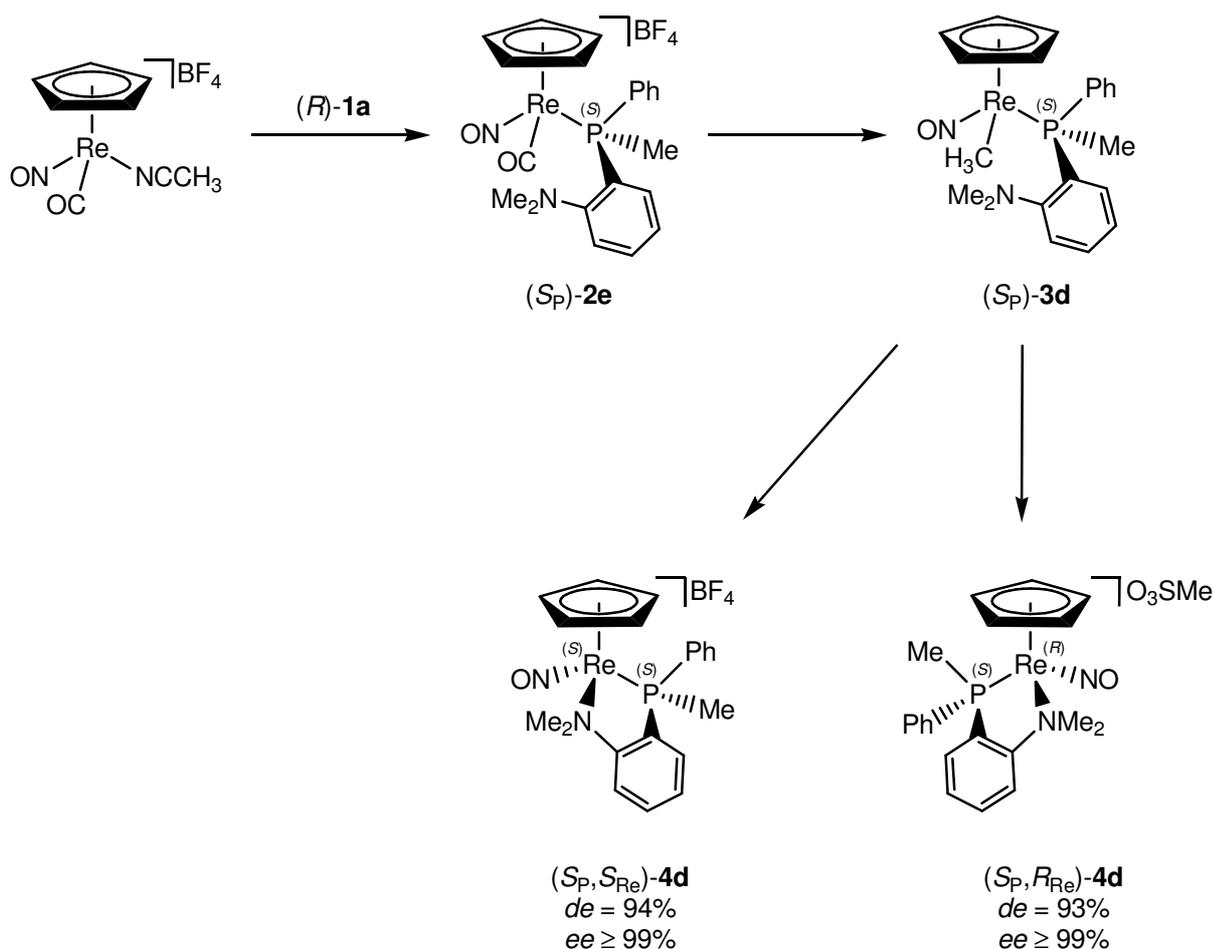
To liberate thiolate ligands and recover chelate complexes **4a** various acids and methylating agents were added to solutions containing the benzylthiolate complex *1-5a*. With acid no reaction could be observed. But the coordinated benzylthiolate can be methylated to give a thioether complex which converts slowly into the chelate complex *1-4a* at ambient temperature. Its diastereomeric excess amounts to no more than 70%, independent of the methylating agent.



Equation 7-11: Recovery of **4a**

After the successful synthesis of racemic complexes they were prepared in an enantiopure form, using the optically active phosphines. In principle the methods are the same, but they differ in detail. That is why some modifications were necessary.

The enantiomerically pure chelate complexes (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]O₃SMe ((S_P, R_{Re}) -**4d**) and (S_P, S_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}]BF₄ ((S_P, S_{Re}) -**4d**) are prepared starting from phosphine (*R*)-**1a** as shown in scheme 7-7. Their optical purity was more than 99% as determined by ¹H-NMR-spectroscopy with Eu(tfc)₃. Diastereomeric excesses of 93% and 94% were determined.



Scheme 7-7: Route to the isomerically pure chelate complexes (S_P, R_{Re}) - and (S_P, S_{Re}) -**4d**

An X-ray structure determination of the enantiopure methyl complex (S_P, R_{Re})-**3d** could be carried out.

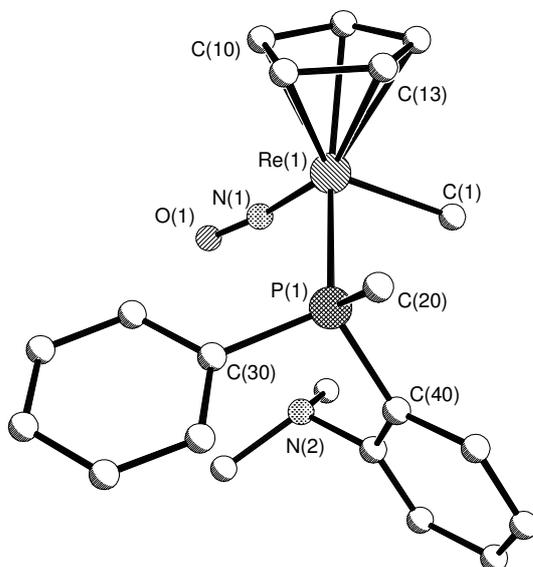
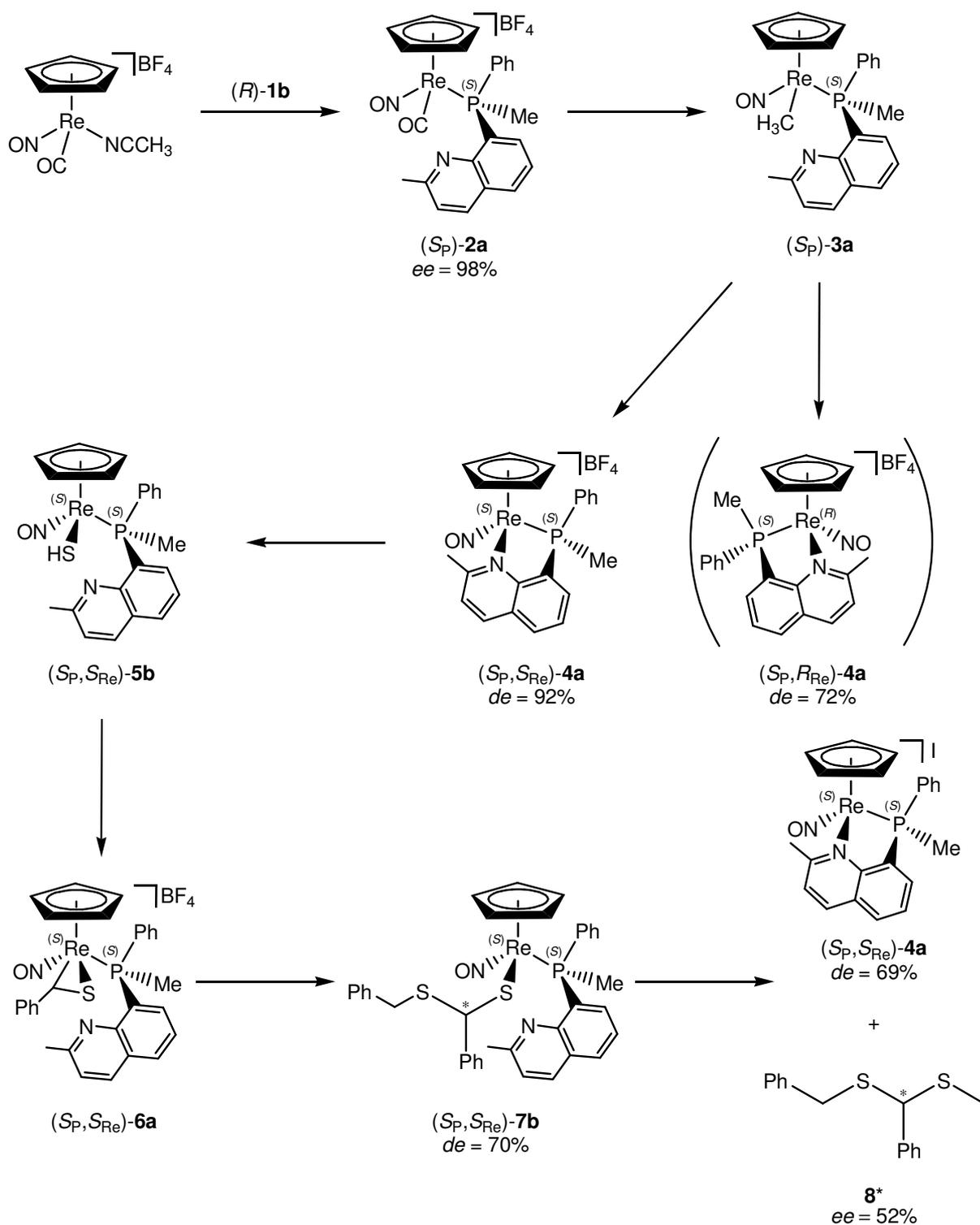


Figure 7-11: Structure of (S_P, R_{Re})-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄o-NMe₂)(CH₃)}] ((S_P, R_{Re})-3d**)**

Starting with phosphine (R)-**1b** the rhenium complexes and the enantiomerically enriched dithioacetal **8*** shown in scheme 7-8 were synthesized.



Scheme 7-8: Syntheses of enantiopure rhenium complexes and enantiomerically enriched dithioacetal **8* starting from *(R)*-**1b****

The enantiomeric excess of **8*** is 52% and was determined by HPLC using a chiral column. Figure 7-12 shows the result of the separation of the enantiomers of **8***

compared with the racemic compound *rac-8* which was prepared according to the literature procedure.^[82]

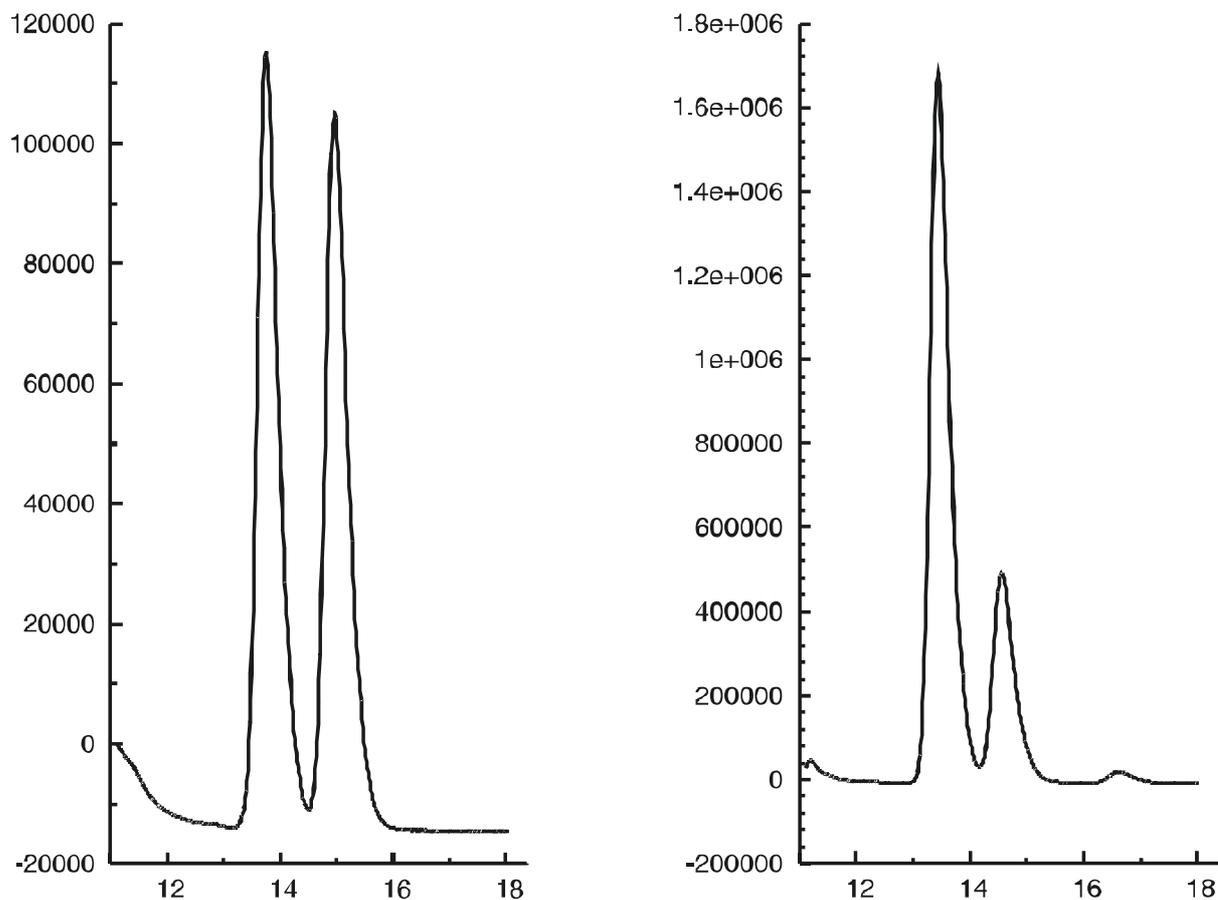


Figure 7-12: Analytical separation of the enantiomers of 8 (left side: racemic mixture, right side: enantiomerically enriched product)

The ratio of the diastereo- and enantiomers gives a hint for the loss of optical purity during the multistep synthesis: $er(S_P)\text{-2a} = 99 : 1$, $dr(S_P, S_{Re})\text{-4a} = 96 : 4$, $dr(S_P, S_{Re})\text{-7b} = 85 : 15$. This adds up to 20% and a theoretical de of 60%. The experimental results are very close to this.

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [2] J. E. Bäckvall, B. Akermarck, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411-2416.
- [3] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096-2107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [4] S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 31-37.
- [5] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 566-602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 551-583.
- [6] N. Burzlaff, W. A. Schenk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1435-1443.
- [7] S. Dilsky, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2003**.
- [8] S. Dilsky, W. A. Schenk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4859-4870.
- [9] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, S. 659.
- [10] L. Horner, H. Winkler, *Tetrahedron Lett.* **1964**, *9*, 461-462.
- [11] M. B. Kagan, M. Sasaki in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley & Sons, New York, **1990**, S. 51-102.
- [12] S. Jugé, M. Stephan, J. A. Lafitte, J. P. Genet, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6357-6360.
- [13] C. Bauduin, D. Moulin, E. B. Kaloun, C. Darcel, S. Jugé, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4293-4301.
- [14] T. Imamoto, T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5244-5252.
- [15] B. Wolfe, T. Livinghouse, *J. Org. Chem.* **2001** *66*, 1514-1516.
- [16] J. W. L. Martin, J. A. L. Palmer, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2664-2668.
- [17] D. G. Allen, G. M. McLaughlin, G. B. Robertson, W. L. Steffen, G. Salem, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1982** *21*, 1007-1014.
- [18] J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2658-2666.
- [19] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 702-722; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *25*, 32-39.
- [20] C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin, *Prog. Inorg. Chem.* **1999**, *48*, 233-350.

- [21] C. Abu-Gnim, J. Amer, *J. Mol. Catal.* **1993**, *85*, L275-278.
- [22] H. Werner, M. Schulz, B. Windmüller, *Organometallics* **1995**, *14*, 3659-3668.
- [23] E. Schaumann in *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups* (Hsrg.: S. Patai), Wiley & Sons, New York, **1989**, S. 1269-1367.
- [24] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, *Adv. Org. Chem.* **1999**, *43*, 125-196.
- [25] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257-273.
- [26] W. E. Buhro, A. T. Patton, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1056-1058.
- [27] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604-5608.
- [28] W. A. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 129.
- [29] M. Muraoka, T. Yamamoto, S. A. Jimi, H. Yamaguchi, T. Koinuma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 667-671.
- [30] S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3171-3175.
- [31] W. A. Schenk, E. Dombrowski, I. Reuther, E. Stur, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 732-733.
- [32] M. T. Ashby, J. H. Enemark, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 191-197.
- [33] S. Dilsky, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1093-1102.
- [34] P. G. Jessop, S. J. Rettig, C.-L. Lee, B. R. James, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4617-4627.
- [35] P. M. Treichel, L. D. Rosenheim, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 942-944.
- [36] S. Lotz, M. Schindhutte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 673-674.
- [37] P. C. Cagle, O. Meyer, D. Vichard, K. Weickhardt, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11730-11744.
- [38] P. C. Cagle, O. Meyer, D. Vichard, K. Weickhardt, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1996**, *15*, 194-204.
- [39] N. Burzlauff, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1997**.
- [40] W. E. Buhro, M. C. Ettner, S. Georgiou, J. A. Gladysz, F. B. McCormick, *Organometallics* **1987**, *6*, 1150-1156.
- [41] P. M. Treichel, M. S. Schmidt, R. A. Crane, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 379-381.
- [42] W. A. Schenk, T. Stur, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 1495-1498.

- [43] M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, S. Lotz, *Organometallics* **1990**, *9*, 293-300.
- [44] W. A. Schenk, J. Frisch, W. Adam, F. Prectl, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3329-3331.
- [45] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 785-804.
- [46] G. Musie, P. J. Farmer, T. Tuntulani, J. H. Reibenspies, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2176-2183.
- [47] F. Agbossou, E. J. O'Connor, C. M. Garner, N. Q. Mendez, J. M. Fernandes, A. T. Patton, J. A. Ramsden, J. A. Gladysz, *Inorg. Synth., Vol. 29*, (Hrsg.: R. N. Grimes), Wiley & Sons, New York, **1992**, S. 211-225.
- [48] J. R. Sweet, W. A. G. Graham, *Organometallics* **1982**, *1*, 982-986.
- [49] J. H. Merrifield, J. M. Fernandez, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4022-4029.
- [50] J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, *8*, 207-219.
- [51] M. A. Dewey, Y. Zhou, Y. Liu, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1993**, *12*, 3924-3932.
- [52] W. A. Schenk, N. Burzlaff, H. Burzlaff, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 1633-1639.
- [53] J. J. Kowalczyk, S. K. Agboussou, J. A. Gladysz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 333-346.
- [54] N. Q. Mendez, A. T. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, *10*, 2199-2209.
- [55] N. Burzlaff, M. Hagel, W. A. Schenk, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 893-899.
- [56] N. Burzlaff, W. A. Schenk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2055-2061.
- [57] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229-266.
- [58] B. de Klerk-Engels, J. H. Groen, K. Vrieze, A. Möckel, E. Lindner, K. Goubitz, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 237-243.
- [59] F. Bock, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg, **2004**.
- [60] D. G. Allen, G. M. McLaughlin, G. B. Robertson, W. L. Steffen, G. Salem, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1007-1014.
- [61] S.-M. Kuang, H. Cheng, L.-J. Sun, Z.-Z. Zhang, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3417-3426.
- [62] K. Kellner, B. Seidel, A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *149*, 167-176.
- [63] D. W. Slocum, G. Book, C. A. Jennings, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *39*, 3443-3445.

- [64] A. Benabra, A. Alcuia, N. Khiar, I. Fernandez, F. Alcuia, *Tetrahedron Asym.* **1996**, *7*, 3353-3356.
- [65] J. V. Carey, M. D. Barker, J. M. Brown, M. J. H. Russell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 831-839.
- [66] H. C. Brown, N. N. Joshi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4059-4062.
- [67] H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5074-5083.
- [68] I. Klement, H. Lütjens, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3161-3164.
- [69] J. W. Suggs, G. D. N. Pearson, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1514-1515.
- [70] D. Sirbu, G. Consiglio, S. Gischig, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1143-1150.
- [71] C. M. Leir, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 911-913.
- [72] G. W. Stowell, R. R. Whittle, C. M. Whaley, D. P. White, *Organometallics* **2001**, *20*, 1050-1052.
- [73] M. A. Dewey, D. A. Knight, D. P. Klein, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4995-5002.
- [74] T. Ohashi, Y. Miyashita, Y. Yamada, K. Fujisawa, K. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 1199-1205.
- [75] T. Stur, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1992**.
- [76] A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, F. Iwasaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709.
- [77] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410.
- [78] M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071-6072.
- [79] R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34-55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49-69.
- [80] K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 833-856.
- [81] J. M. Fernandez, K. Emerson, R. D. Larsen, J. A. Gladysz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 37-39.
- [82] K.-H. Geiß, D. Seebach, B. Seuring, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1833-1851.
- [83] J. Neuffer, W. J. Richter, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 289-297.
- [84] M. J. Cain, A. Cawley, V. Sum, D. Brown, M. Thornton-Pett, T. P. Kee, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 154-172.
- [85] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus and Sulfur* **1984**, *19*, 77-89.

- [86] T.-S. Chou, J.-J. Yuan, C.-H. Tsao, *J. Chem. Research* **1985**, 18-19.
- [87] W. Wolfsberger, *Chemiker-Zeitung* **1986**, 112, 450-452.
- [88] A. W. Ingersoll, *Organic Syntheses, Coll. Vol. II* (Hrsg.: H. E. Baumgarten), Wiley, New York, S. 503-506.
- [89] E. Mohacsi, W. Leimgruber, *Organic Syntheses, Coll. Vol. 55* (Hrsg.: H. E. Baumgarten), Wiley, New York, S. 80-84.
- [90] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, *Organic Syntheses, Coll. Vol. V* (Hrsg.: H. E. Baumgarten), Wiley, New York, S. 658-659.
- [91] G. Brauer, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1954**.

9 ANHANG

9.1 Struktur von *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)-phosphan]palladium(II)hexafluorophosphat

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(*S*)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II)hexafluorophosphat · 0.5 Aceton

Identification code	test
Empirical formula	C _{32.50} H ₃₅ F ₆ N ₂ O _{0.50} P ₂ Pd
Formula weight	743.97
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> 1
Unit cell dimensions	a = 11.6022(4) Å α = 83.283(2)° b = 12.0416(5) Å β = 66.1510(10)° c = 13.3622(5) Å γ = 70.367(2)°
Volume	1607.77(11) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.537 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.739 mm ⁻¹
F(000)	756
Crystal size	0.54 x 0.36 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	1.67 to 26.03°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	43516
Independent reflections	11804 [R(int) = 0.0384]
Completeness to theta = 26.00°	99.7 %
Max. and min. transmission	0.8724 and 0.6911
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11804 / 3 / 793
Goodness-of-fit on F ²	1.025

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]

R1 = 0.0218, wR2 = 0.0478

R indices (all data)

R1 = 0.0226, wR2 = 0.0482

Absolute structure parameter

-0.012(9)

Largest diff. peak and hole

0.318 and -0.514 e.Å⁻³

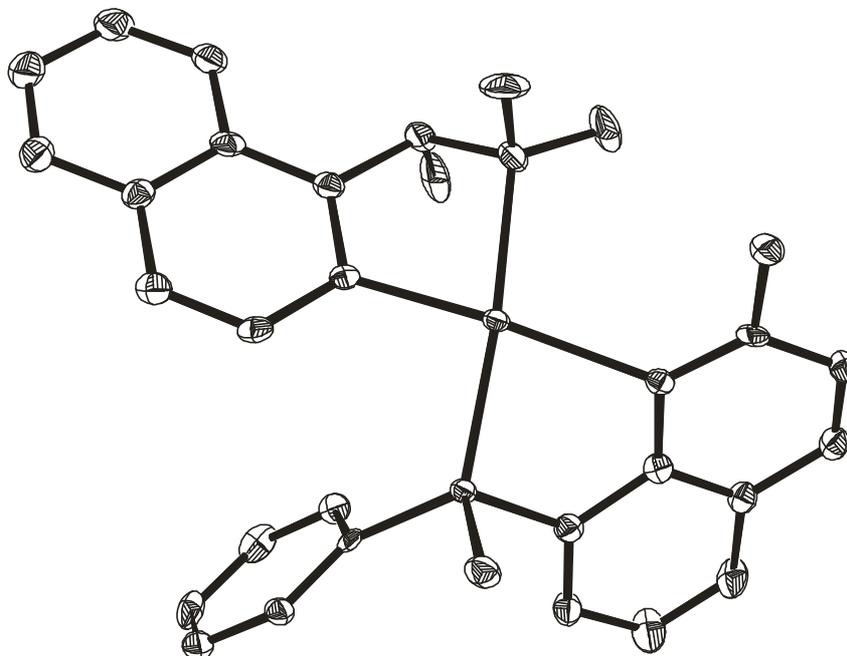


Abbildung 9-1: Schwingungsellipsoide (50%) für *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(S)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

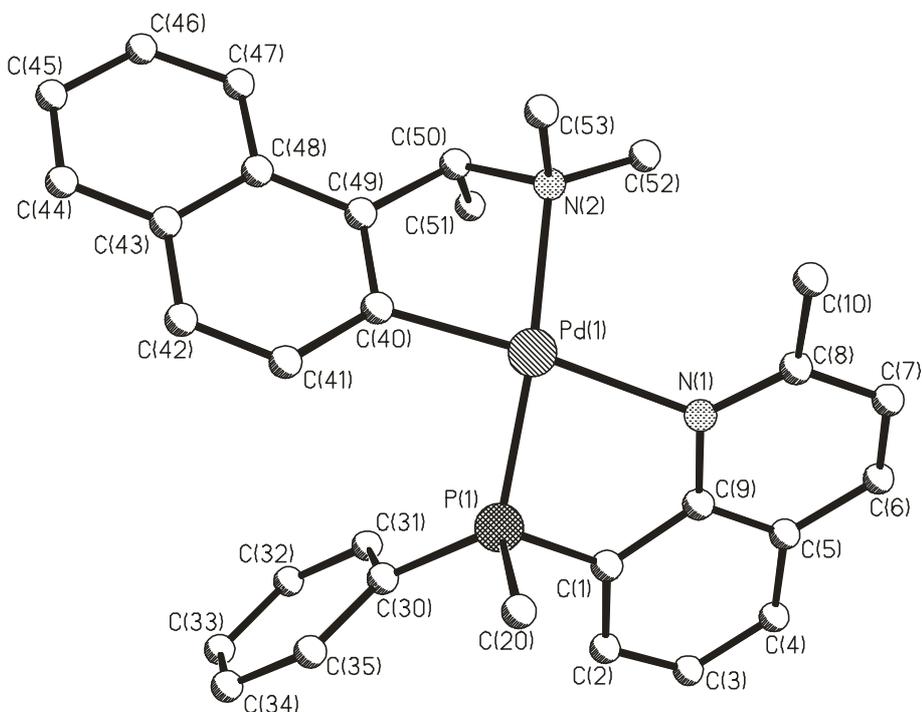


Abbildung 9-2: Nummerierung für *cis*-[(*S*)-Dimethyl(1-ethyl- α -naphthyl)-aminato- C_2,N][(S)-methylphenyl(8-chinaldinyl)phosphan]palladium(II) hexafluorophosphat

9.2 Struktur von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}]BF₄ (2a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2a**

Identification code	10fabol
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₁ B F ₄ N ₂ O ₂ P Re
Formula weight	661.40
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.891(2) Å α = 90° b = 24.452(5) Å β = 94.910(4)° c = 10.651(2) Å γ = 90°
Volume	2307.1(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.904 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.393 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.09 to 26.11°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	26041
Independent reflections	4567 [R(int) = 0.0365]
Completeness to theta = 26.11°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4567 / 0 / 329
Goodness-of-fit on F ²	1.104
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0282, wR ₂ = 0.0661
R indices (all data)	R ₁ = 0.0316, wR ₂ = 0.0676
Largest diff. peak and hole	1.811 and -0.459 e.Å ⁻³

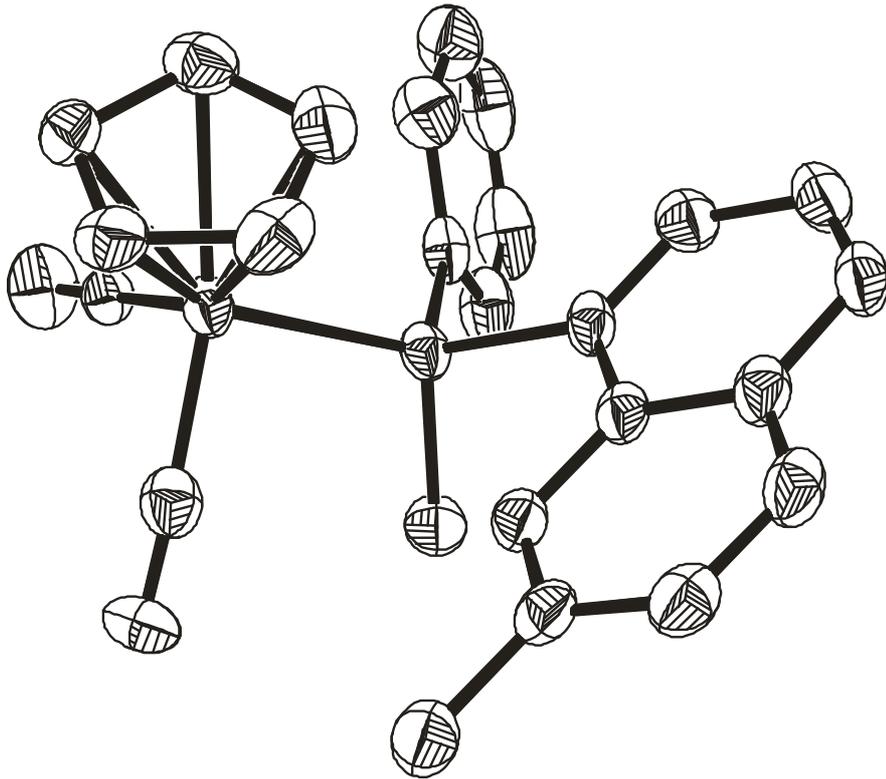


Abbildung 9-3: Schwingungsellipsoide (50%) für 2a

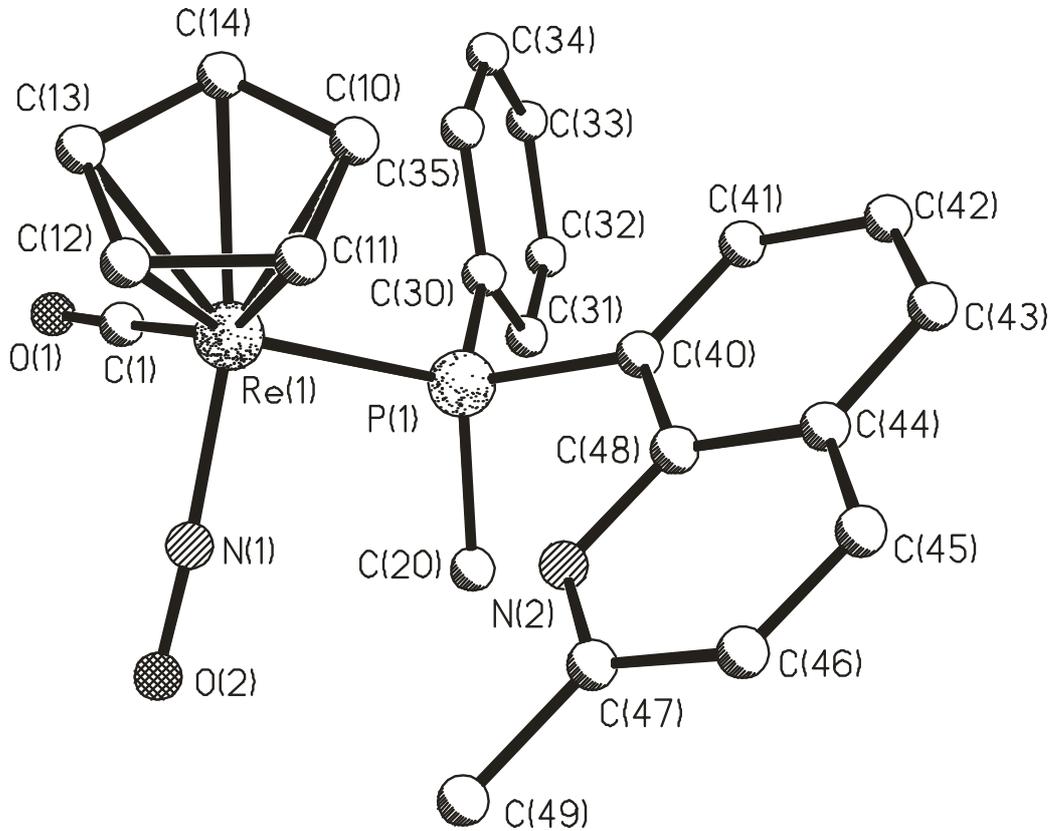


Abbildung 9-4: Nummerierung für 2a

9.3 Struktur von *rac*-[CpRe(CO)(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-pyridinyl)}]BF₄ (**2c**)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2c**

Identification code	08fabol
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₇ B F ₄ N ₂ O ₂ P Re
Formula weight	597.32
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.6629(12) Å α = 87.759(2)° b = 12.8795(12) Å β = 85.730(2)° c = 13.0093(12) Å γ = 73.5660(10)°
Volume	2029.0(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.955 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.120 mm ⁻¹
F(000)	1144
Crystal size	0.20 x 0.19 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	1.57 to 26.09°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	42678
Independent reflections	8002 [R(int) = 0.0282]
Completeness to theta = 26.09°	99.4 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8002 / 14 / 399
Goodness-of-fit on F ²	1.077
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0428, wR ₂ = 0.1137
R indices (all data)	R ₁ = 0.0450, wR ₂ = 0.1151
Largest diff. peak and hole	1.969 and -1.221 e.Å ⁻³

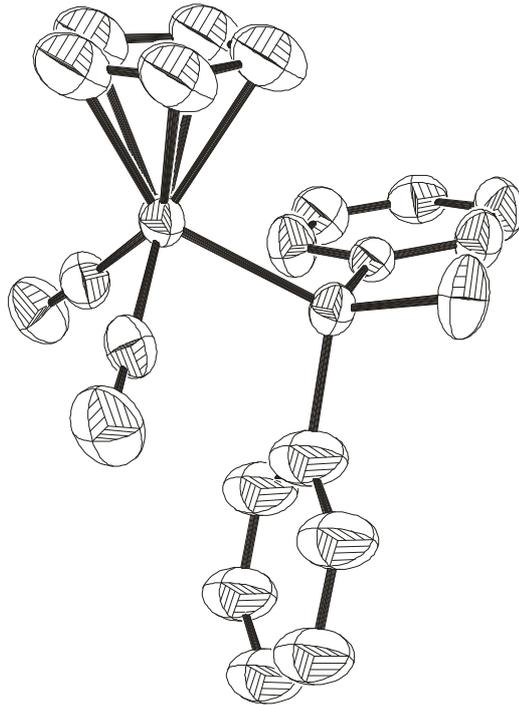


Abbildung 9-5: Schwingungsellipsoide (50%) für 2c

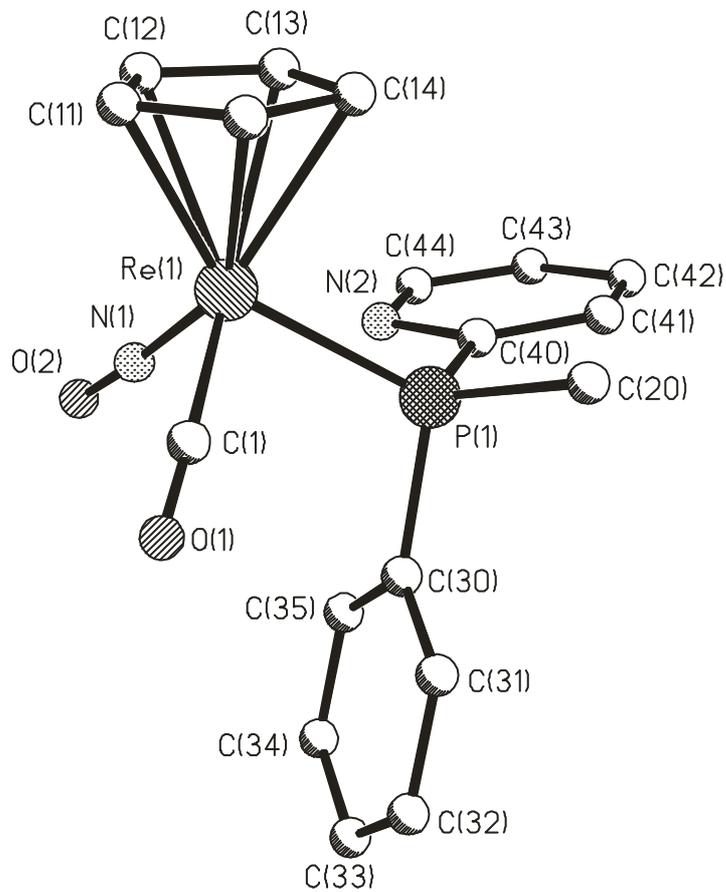


Abbildung 9-6: Nummerierung für 2c

9.4 Struktur von *rac*-[CpRe(NO){*rac*-P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(CH₃)] (3a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3a**

Identification code	07fabo
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O P Re
Formula weight	561.61
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.277(3) Å α = 70.323(6)° b = 10.025(3) Å β = 85.212(6)° c = 13.613(4) Å γ = 80.924(6)°
Volume	1176.6(6) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.585 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.246 mm ⁻¹
F(000)	548
Crystal size	0.23 x 0.19 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	2.18 to 26.14°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	16410
Independent reflections	4666 [R(int) = 0.0399]
Completeness to theta = 26.14°	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4666 / 0 / 226
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0362, wR ₂ = 0.0894
R indices (all data)	R ₁ = 0.0373, wR ₂ = 0.0902
Largest diff. peak and hole	4.023 and -1.677 e.Å ⁻³

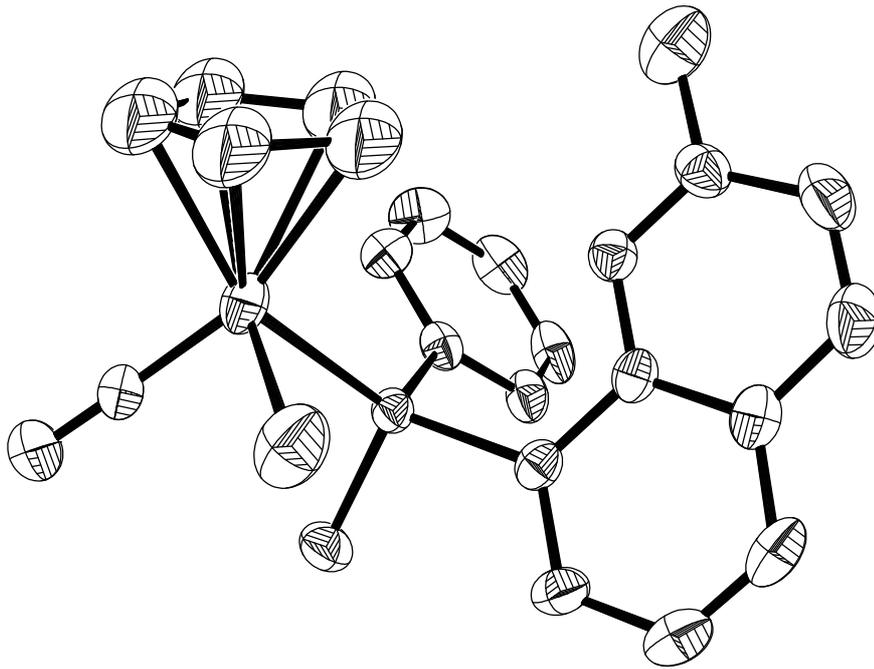


Abbildung 9-7: Schwingungsellipsoide (50%) für 3a

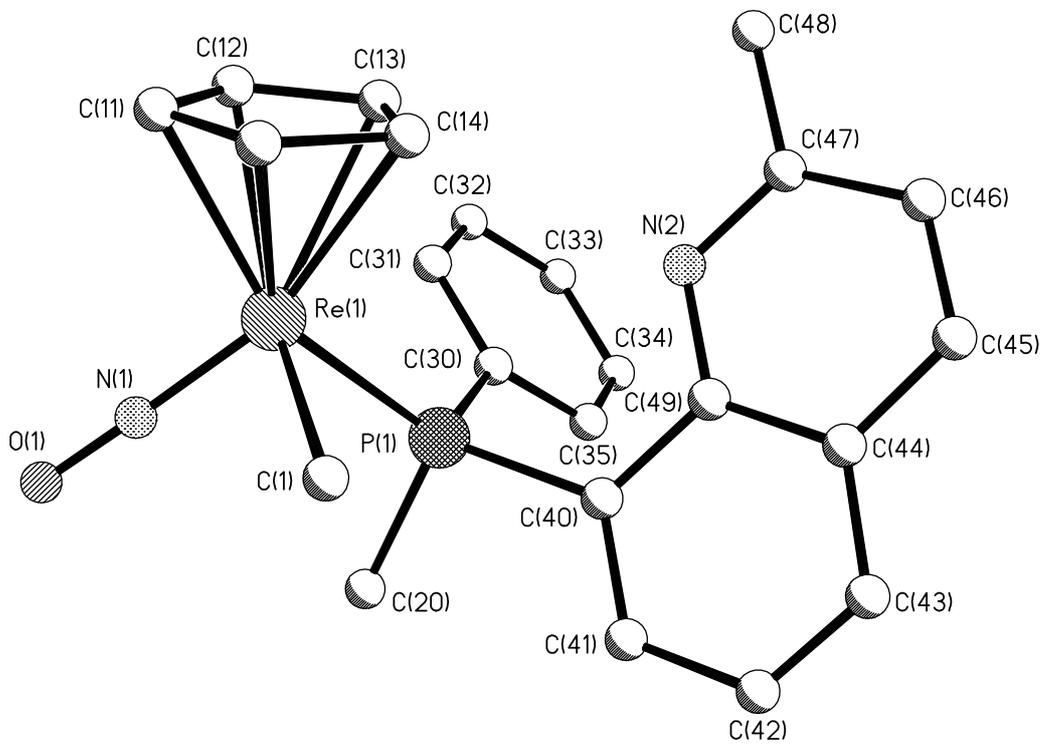


Abbildung 9-8: Nummerierung für 3a

9.5 Struktur von *l*-[CpRe(NO)(P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI))]*BF*₄ (*l*-4a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *l*-4a · CHCl₃

Identification code	11fabol
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ B Cl ₃ F ₄ N ₂ O P Re
Formula weight	752.76
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 23.0316(16) Å α = 90°. b = 14.2414(10) Å β = 120.5930(10)°. c = 18.9208(13) Å γ = 90°.
Volume	5342.2(6) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.872 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.958 mm ⁻¹
F(000)	2912
Crystal size	0.24 x 0.11 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	1.76 to 26.09°.
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	37589
Independent reflections	5292 [R(int) = 0.0303]
Completeness to theta = 26.09°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5292 / 0 / 327
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0582
R indices (all data)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0599
Largest diff. peak and hole	1.331 and -0.972 e.Å ⁻³

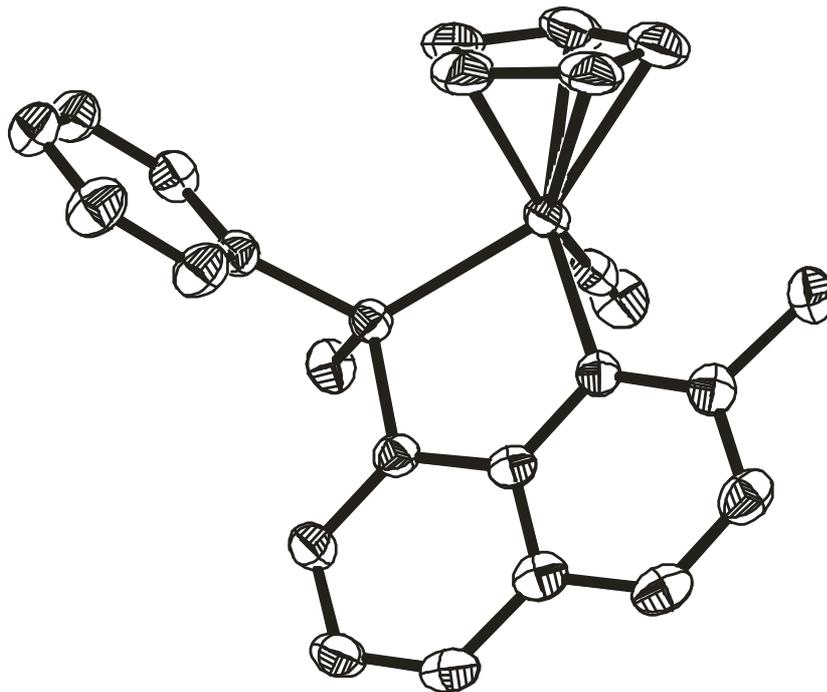


Abbildung 9-9: Schwingungsellipsoide (50%) für I-4a

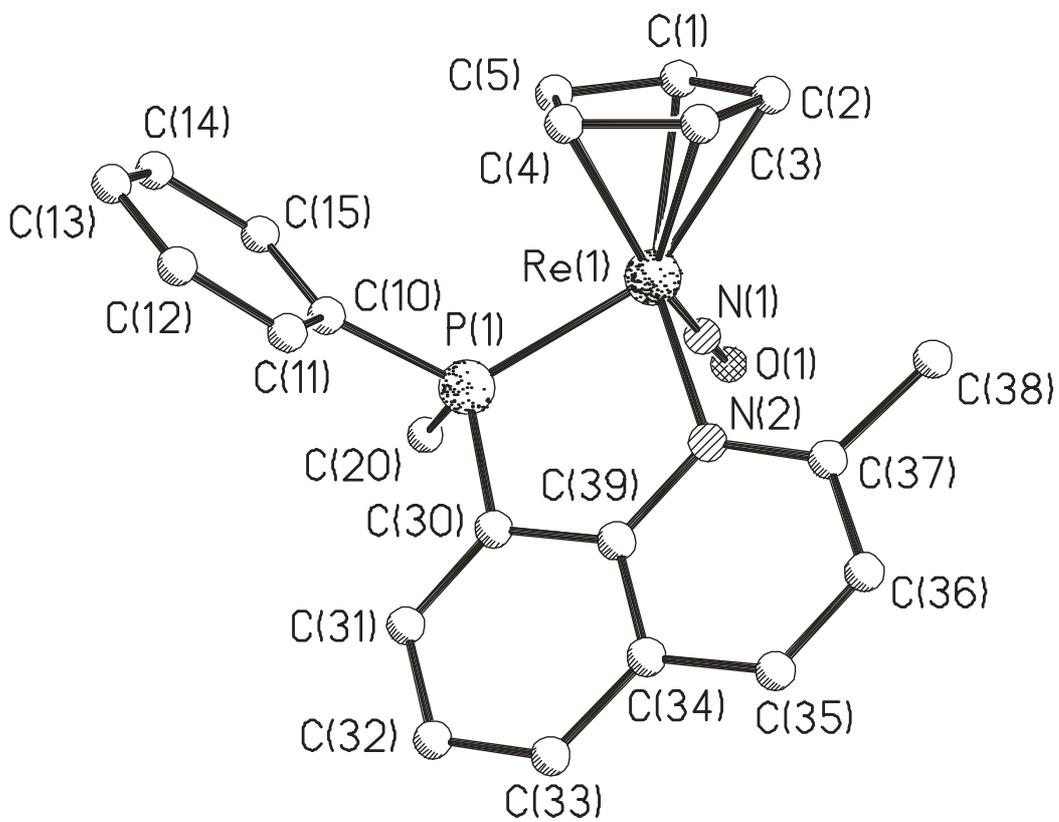


Abbildung 9-10: Nummerierung für I-4a

9.6 Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH₂Ph)] (*l*-5a)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *l*-5a · 0.5 C₆H₁₄

Identification code	14fabo
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₅ N ₂ O P Re S
Formula weight	712.85
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.7201(7) Å α = 116.6980(10)° b = 11.9606(8) Å β = 94.6470(10)° c = 13.1932(9) Å γ = 103.1920(10)°
Volume	1438.25(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.646 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.381 mm ⁻¹
F(000)	710
Crystal size	0.24 x 0.20 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.93 to 28.21 °
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	33255
Independent reflections	6719 [R(int) = 0.0280]
Completeness to theta = 28.21 °	94.6 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.67 and 0.44451016
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6719 / 0 / 366
Goodness-of-fit on F ²	1.128
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0245, wR2 = 0.0626
R indices (all data)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0633
Largest diff. peak and hole	1.710 and -0.502 e.Å ⁻³

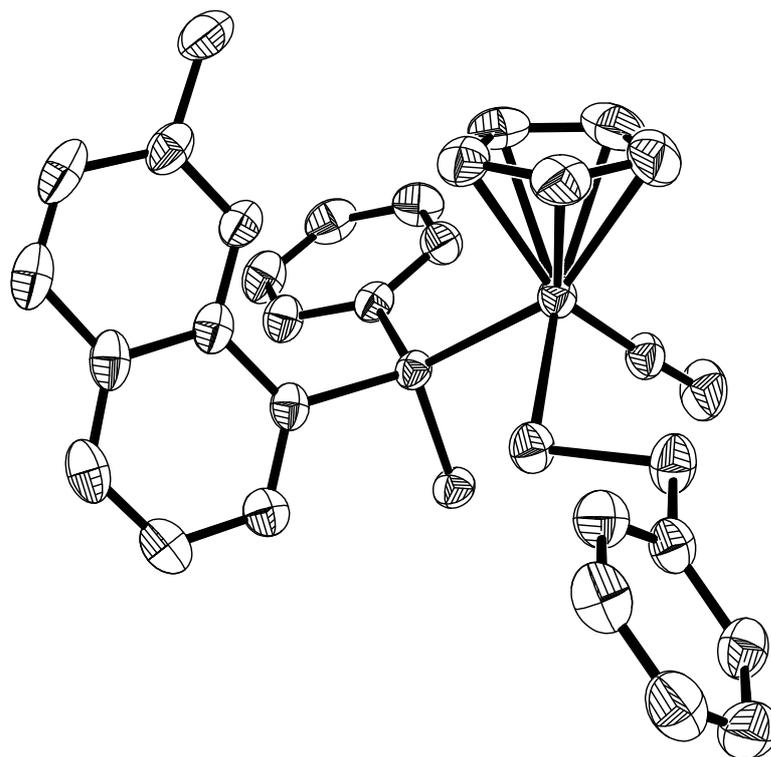


Abbildung 9-11: Schwingungsellipsoide (50%) für I-5a

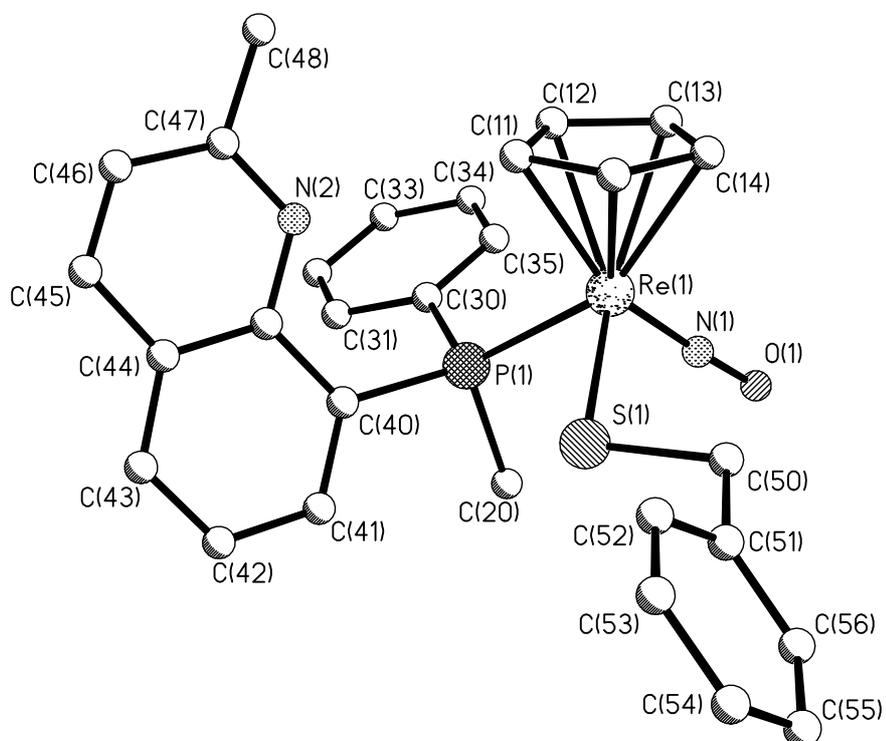


Abbildung 9-12: Nummerierung für I-5a

9.7 Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SH)] (*l*-5b)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *l*-5b · 0.5 C₆H₆

Identification code	12fabo
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₅ N ₂ O P Re S
Formula weight	618.70
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.280(3) Å α = 68.784(6)° b = 10.248(4) Å β = 86.103(7)° c = 13.668(5) Å γ = 80.555(6)°
Volume	1195.2(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.719 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.257 mm ⁻¹
F(000)	606
Crystal size	0.23 x 0.20 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.16 to 28.36°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	32134
Independent reflections	5946 [R(int) = 0.0384]
Completeness to theta = 28.36°	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5946 / 0 / 246
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.1084
R indices (all data)	R ₁ = 0.0463, wR ₂ = 0.1106
Largest diff. peak and hole	3.793 and -3.178 e.Å ⁻³

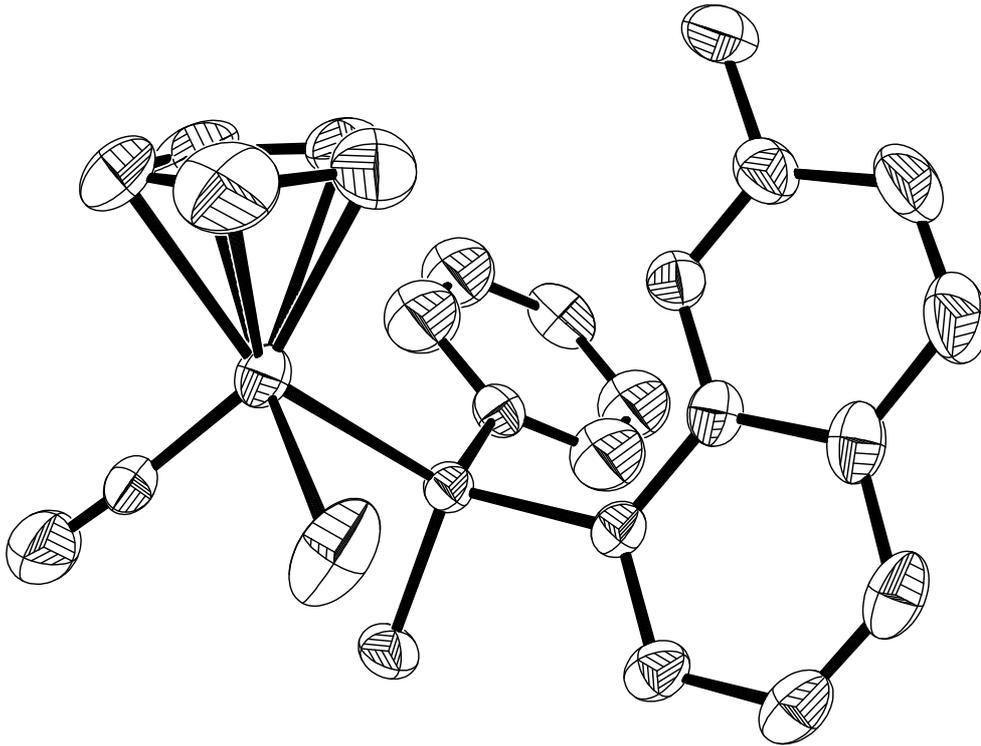


Abbildung 9-13: Schwingungsellipsoide (50%) für I-5b

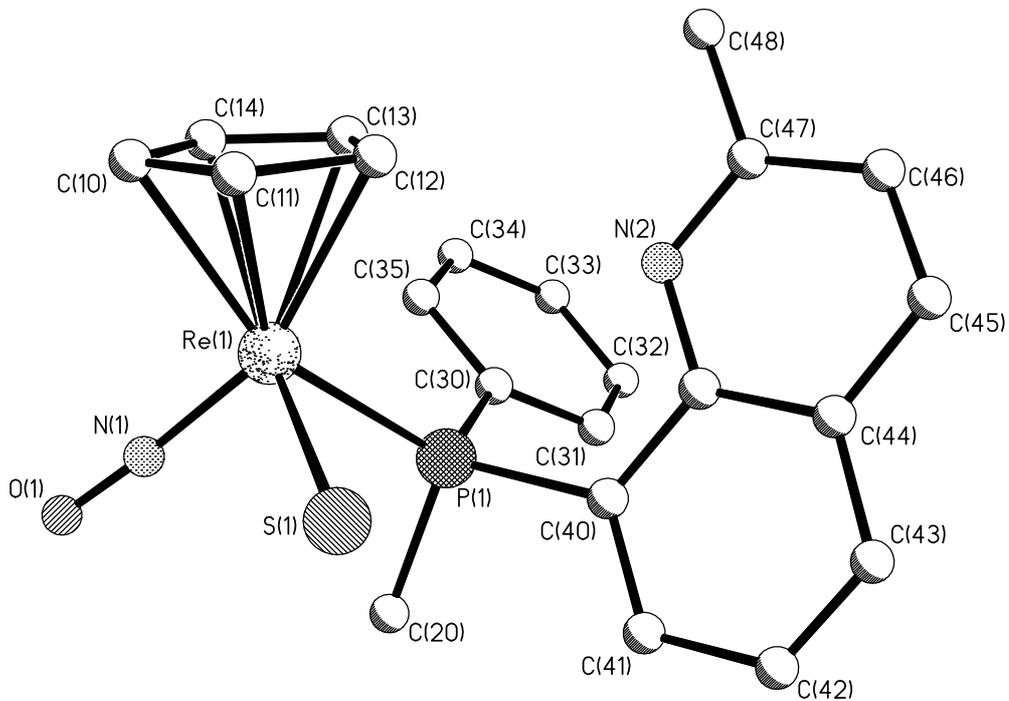


Abbildung 9-14: Nummerierung für I-5b

9.8 Struktur von *u*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(S=CHC₆H₄p-OMe)]BF₄ (*u*-6c)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *u*-6c · 0.5 Et₂O

Identification code	17fabo2
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₄ B F ₄ N ₂ O _{2.5} P Re S
Formula weight	1645.30
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.9197(3) Å α = 90° b = 14.3281(3) Å β = 100.4650(10)° c = 19.0098(4) Å γ = 90°
Volume	3192.62(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.712 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.980 mm ⁻¹
F(000)	1628
Crystal size	0.390 x 0.170 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	1.79 to 26.08°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	50639
Independent reflections	6283 [R(int) = 0.0266]
Completeness to theta = 26.08°	99.2 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.53 and 0.33820731
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6283 / 6 / 378
Goodness-of-fit on F ²	1.046
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0397, wR ₂ = 0.1083
R indices (all data)	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.1099
Largest diff. peak and hole	3.757 and -2.203 e.Å ⁻³

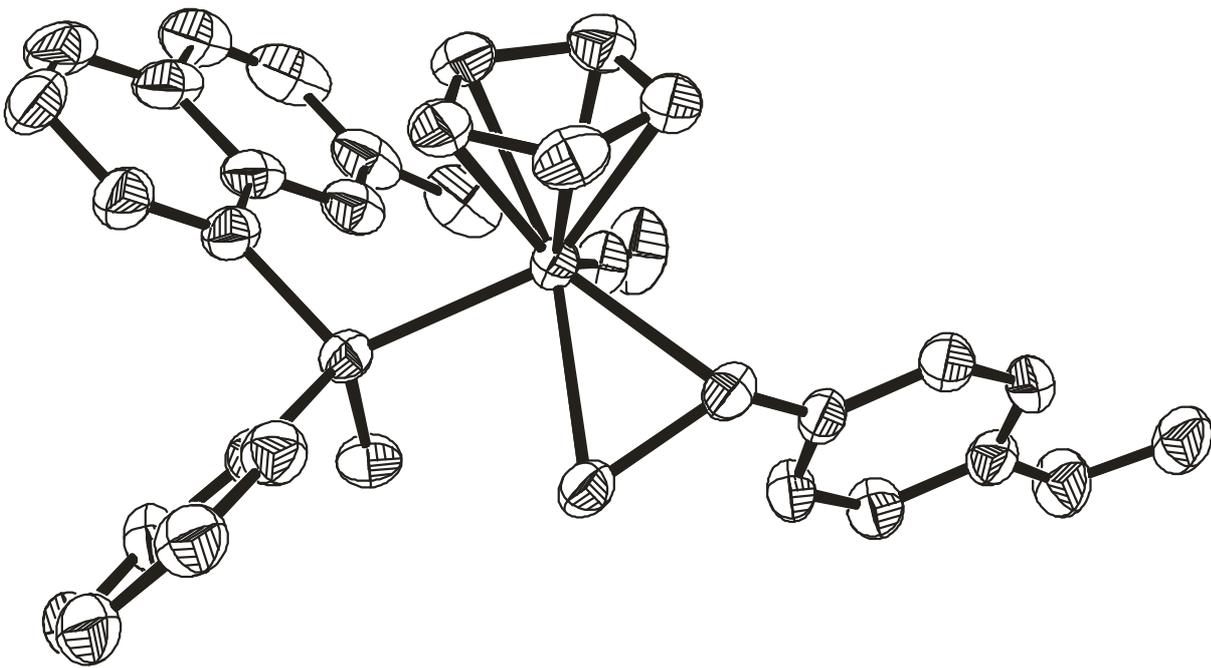


Abbildung 9-15: Schwingungsellipsoide (50%) für *u-6c*

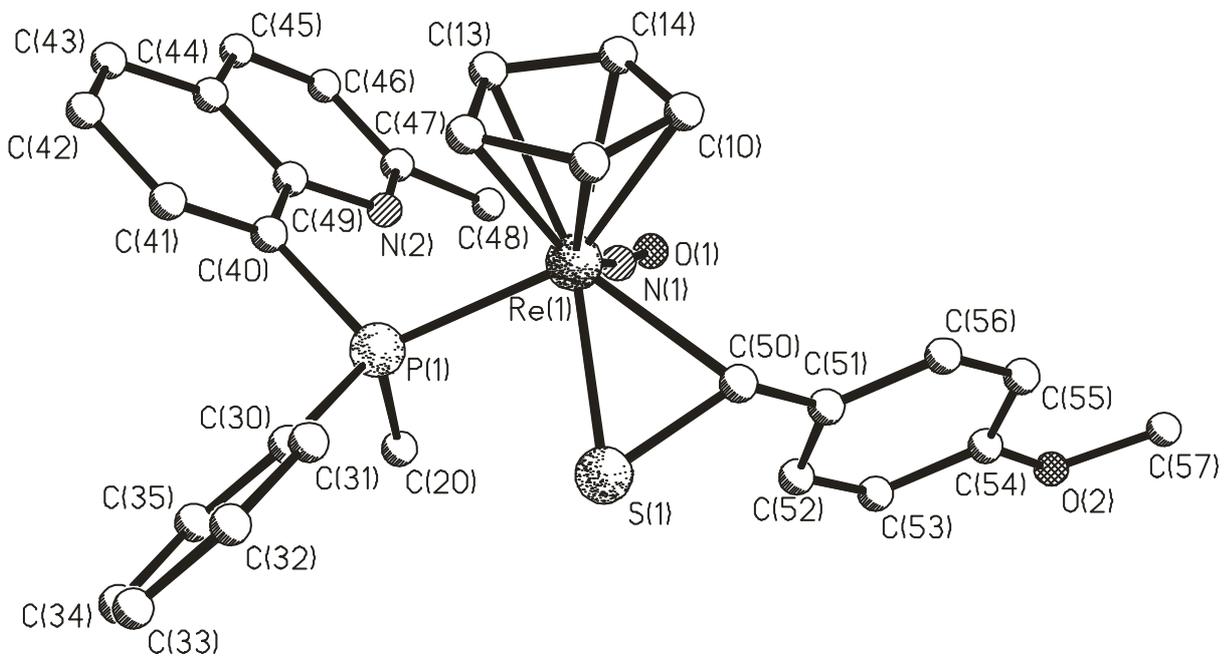


Abbildung 9-16: Nummerierung für *u-6c*

9.9 Struktur von *l*-[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(8-chinaldinyI)}(SCH(S^tBu)Ph)] (*l*-7d)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *l*-7d

Identification code	18fabol2
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₆ N ₂ O P Re S ₂
Formula weight	757.93
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.5885(15) Å α = 74.461(2)° b = 12.839(2) Å β = 72.009(2)° c = 14.116(2) Å γ = 87.221(2)°
Volume	1591.4(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.582 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.028 mm ⁻¹
F(000)	756
Crystal size	0.31 x 0.24 x 0.16 mm ³
Theta range for data collection	1.95 to 26.02°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	32718
Independent reflections	6264 [R(int) = 0.0272]
Completeness to theta = 26.02°	99.8 %
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.707494
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6264 / 0 / 354
Goodness-of-fit on F ²	1.085
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0249, wR ₂ = 0.0637
R indices (all data)	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0647
Largest diff. peak and hole	1.786 and -1.029 e.Å ⁻³

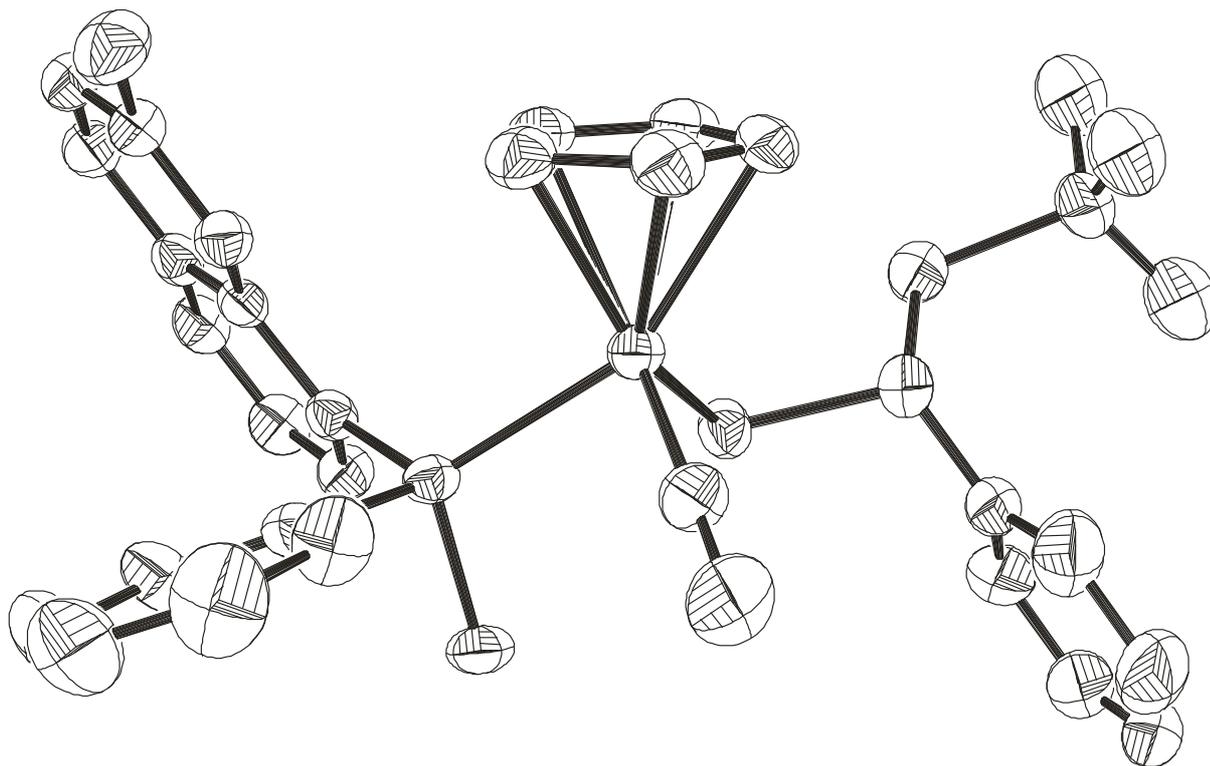


Abbildung 9-17: Schwingungsellipsoide (50%) für I-7d

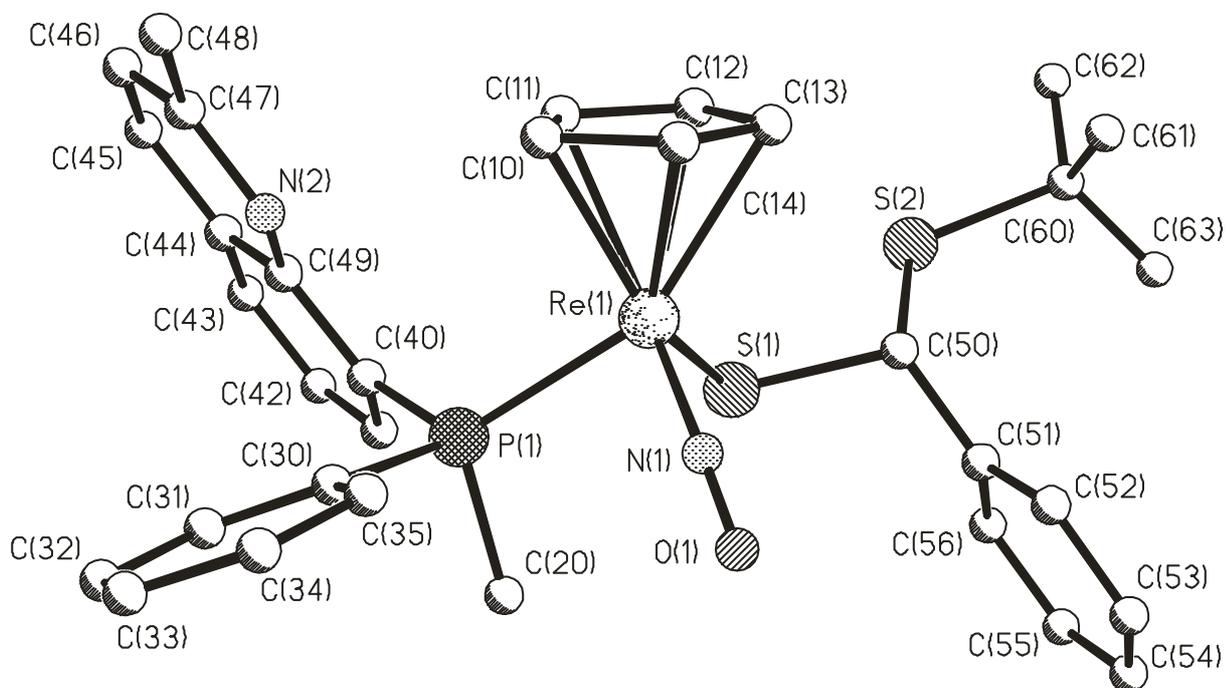


Abbildung 9-18: Nummerierung für I-7d

9.10 Struktur von (S_P, R_{Re}) -[CpRe(NO){P(Me)(Ph)(C₆H₄O-NMe₂)}(CH₃)] ((S_P, R_{Re})-3d)

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für (S_P, R_{Re})-3d

Identification code	09fabol	
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O P Re	
Formula weight	539.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.060(2) Å	α = 90°.
	b = 15.729(5) Å	β = 106.582(5)°.
	c = 8.241(3) Å	γ = 90°.
Volume	1001.3(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.790 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.160 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Crystal size	.26 x .22 x .04 mm ³	
Theta range for data collection	2.58 to 26.10°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -19 ≤ k ≤ 19, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	16220	
Independent reflections	3909 [R(int) = 0.0672]	
Completeness to theta = 26.10°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3909 / 1 / 239	
Goodness-of-fit on F ²	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0689	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0294, wR ₂ = 0.0696	
Absolute structure parameter	0.018(9)	
Largest diff. peak and hole	2.257 and -1.189 e.Å ⁻³	

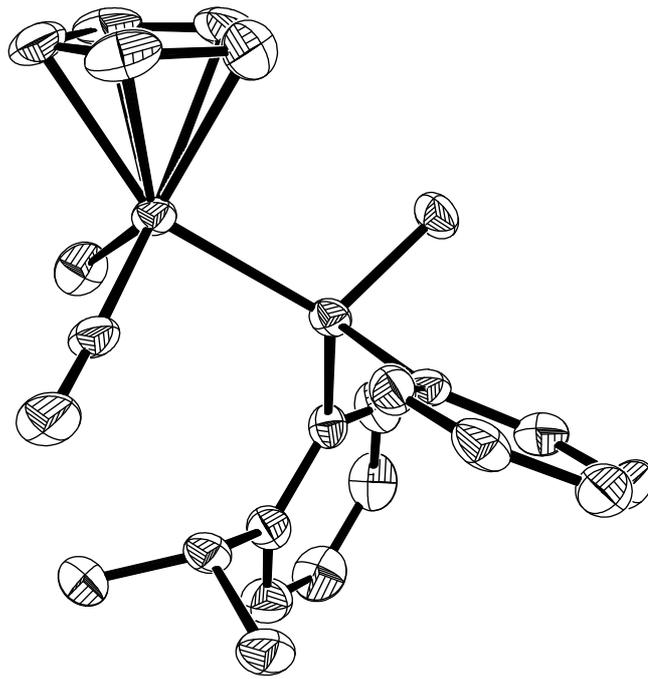


Abbildung 9-19: Schwingungsellipsoide (50%) für (S_P, R_{Re})-3d

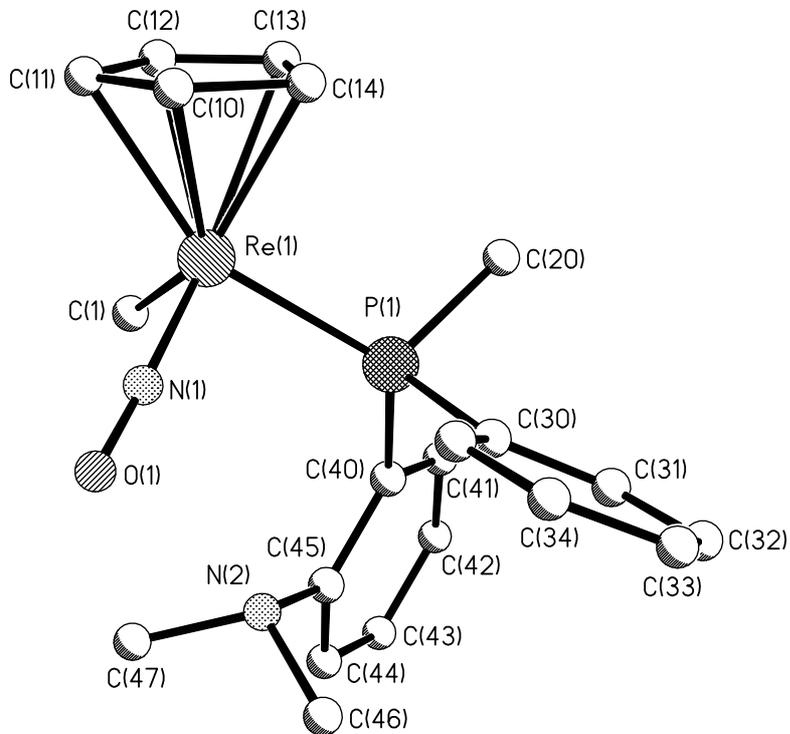


Abbildung 9-20: Nummerierung für (S_P, R_{Re})-3d

Lebenslauf

Frank Bock geb. am 07.04.1979 in Kassel

Schule / Wehrdienst

1985-1989 Grundschule Fritzlar
1989-1998 Gymnasium König-Heinrich-Schule, Fritzlar
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

09/1998-06/1999 Grundwehrdienst

Hochschule

10/1999-3/2004 Studium der Chemie an der Universität Würzburg
10/2001 mündliche Diplom-Vorprüfungen
06/2003 mündliche Diplom-Hauptprüfungen
08/2003-03/2004 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. W. A.
Schenk mit dem Thema: „Diastereomerenreine
Rheniumkomplexe“
06/2004-07/2007 Anfertigung der vorliegenden Dissertation im selben
Arbeitskreis

Angestelltenverhältnisse / Stipendium

10/2003-03/2004 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Würzburg
07/2004-09/2004 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Würzburg
08/2004-07/2006 Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie
08/2006-08/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Würzburg

Praktika

03/2002-04/2002 Praktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. A. Schenk am
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
07/2002-08/2002 Praktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. I. Fischer am Institut für
Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Würzburg, den

.....

(Frank Bock)