

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	1
1. Einleitung .....	3
1.1.    Metallocene und ihre Derivate .....	5
1.2.    Schaltbare Ligandsysteme und ihre Anwendung in der Katalyse.....	8
2. Zielsetzung .....	15
3. Multi-stimuliresponsive Liganden und ihre Komplexe.....	17
3.1. Synthese und Struktur .....	17
3.2. Reaktivität gegenüber Protonenquellen und Redoxverhalten .....	23
3.3. Rh(I)-katalysierte Hydrosilylierung von Alkinen.....	32
4. Redox-schaltbare Ferrocenylborane.....	37
4.1. Synthese und Struktur neuartiger Ferrocenylborane.....	38
4.2. Lewis-Aciditäten und Redoxverhalten .....	42
4.3. FLP-Chemie oxidierter Ferrocenylborane .....	44
5. Mehrkernige Eisenkomplexe auf Basis von 1-Phenylpyrrol .....	49
5.1. Synthese und Struktur .....	49
5.2. Reaktivität von 15 und 16 gegenüber $\sigma$ -Donoren .....	55
5.3. Synthese und Struktur linear verbrückter Eisenzweikerner .....	57
6. Mehrkernige Eisenkomplexe auf Basis von Pyrrolliganden.....	63
6.1. Synthese und Struktur .....	63
6.2. Reaktivität gegenüber Silanen.....	67
6.3. Reaktivität von 23 in der Hydrosilylierung von Benzophenon.....	71
6.4. Die Struktur von Umlagerungsprodukt A .....	75
6.5. Reaktivität von 23 gegenüber Silanen.....	80

6.6. Weitere Untersuchungen zur Synthese von 25 .....	87
6.7. Weitere Reaktivität von 21.....	94
6.10. Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{tmeda})\text{Cl}]$ mit Methylolithium.....	100
7. Zusammenfassung und Ausblick.....	103
8. Experimenteller Teil .....	107
8.1. Arbeitstechnik.....	107
8.2. Reagenzien und Lösemittel .....	107
8.3. Analytische und spektroskopische Methoden .....	107
8.3.1. Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....	107
8.3.2. Cyclovoltammetrie .....	108
8.2.4. Massenspektrometrie .....	108
8.2.5. Kristallstrukturbestimmungen .....	108
8.2.6. Elementaranalysen .....	109
8.2.7. Infrarotspektroskopie.....	109
8.2.8. Quantenchemische Rechnungen .....	109
8.2.9. Abgebildete chemische Strukturen.....	109
8.3. Dargestellte Verbindungen und Reaktionen .....	110
8.3.1. Synthese von L1 .....	110
8.3.2. Synthese von L2 .....	112
8.3.3. Synthese von L1Rh(cod)Cl (1).....	113
8.3.4. Synthese von L2Rh(cod)Cl (2).....	113
8.3.5. Synthese von L1Ni(CO) <sub>3</sub> (4) .....	114

8.3.6. Synthese von L <sub>2</sub> Ni(CO) <sub>3</sub> (5) .....	116
8.3.7. Synthese von L <sub>1</sub> AuCl (6) .....	117
8.3.8. Synthese von L <sub>1</sub> AgOTf (7) .....	118
8.3.9. Synthese von L <sub>1</sub> H <sup>+</sup> .....	119
8.3.10. Synthese von 6H <sup>+</sup> .....	120
8.3.11. <i>In situ</i> Protonierung von 4 .....	121
8.3.12. Katalytische Hydrosilylierung .....	121
8.3.13 Synthese von FcB(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> ) (8) .....	122
8.3.14. Synthese von FcB(OC <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (9) .....	123
8.3.15. Synthse von FcBBinol (10) .....	124
8.3.16. Synthese von Fc*B(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> ) (11) .....	125
8.3.17. Synthese von [FcB(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> )][Al(OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (12) .....	126
8.3.18. Synthese von [FcB(OC <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ][Al(OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (13) .....	127
8.3.19. Synthese von [Fc*B(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> )][Al(OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] (14) .....	128
8.3.20. Bestimmung der Akzeptornummern und katalytische Dimerisierung von DPE.....	129
8.3.21. Synthese von 15 und 16 und Reaktionen mit Pyridin und N <sub>2</sub> .....	130
8.3.22. Synthese von 19 .....	133
8.3.23. Synthese von 20 .....	134
8.3.24. Synthese von 2-(Methylenaminomethyl)-pyrrol .....	135
8.3.25. Synthese von 21 .....	136

8.3.26. Synthese von 22 .....	137
8.3.27. Synthese von 23 .....	138
8.3.28. Synthese von 24 .....	139
8.3.29. Reaktion von 23 mit Diethylsilan; Bildung von 25 .....	140
8.3.30. Synthese von 26 .....	141
8.3.31. Reaktion von 21 mit einem Äquivalent Monosilan .....	143
8.3.32. Reaktion von 21 zu 27 .....	143
8.3.33. Reaktion von 21 mit Organohaliden .....	144
8.3.34. Synthese von 29 .....	144
8.3.35. Reaktion von 21 mit 4- <i>tert</i> -Butyl-Phenylacetylen .....	145
8.3.36. Reaktion von 21 mit Ethinylferrocen .....	145
8.3.37. Synthese von 31 .....	146
8.3.38. H/D-Scrambling durch 31 .....	146
Kristallographischer Anhang .....	147
Curriculum Vitae .....	165
Wissenschaftliche Publikationen .....	167
Danksagungen .....	169
Literaturverzeichnis .....	175