

Gezielte Zugänge zu neuartigen lithiierten (Aminomethyl)ferrocenen in Hinblick auf planarchirale Katalysatoren

Dissertation

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

von der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

M. Sc. Helene Wall

Geb. 20.07.1990 in Bischkek

Dortmund, November 2018

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Chemischen Biologie der Technischen Universität
Dortmund am 19.11.2018

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: PROF. DR. CARSTEN STROHMANN

2. Gutachter: PROF. DR. CHRISTIAN MÜLLER

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: PROF. DR. CARSTEN STROHMANN

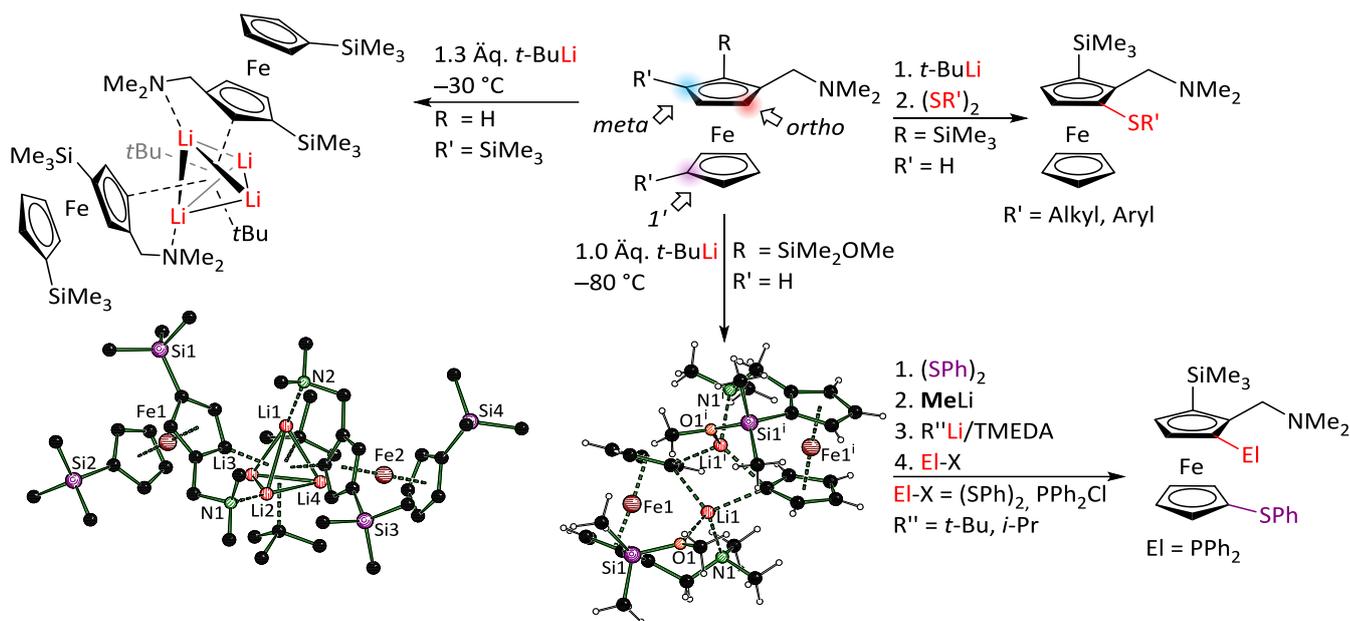
2. Prüfer: PROF. DR. CHRISTIAN MÜLLER

Vorsitzender der Prüfungskommission: PROF. DR. HERBERT WALDMANN

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 21.12.2018

Kurzzusammenfassung

(Aminomethyl)ferrocene stellen eine wichtige Verbindungsklasse in Hinblick auf neuartige chirale Liganden dar und haben ihr chemisches Potential bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Als Resultat der vorliegenden Arbeit können abhängig von Reaktionsbedingungen und zuvor eingeführten Substituenten selektiv unterschiedliche Positionen an beiden Ferrocenylingen angesteuert werden.



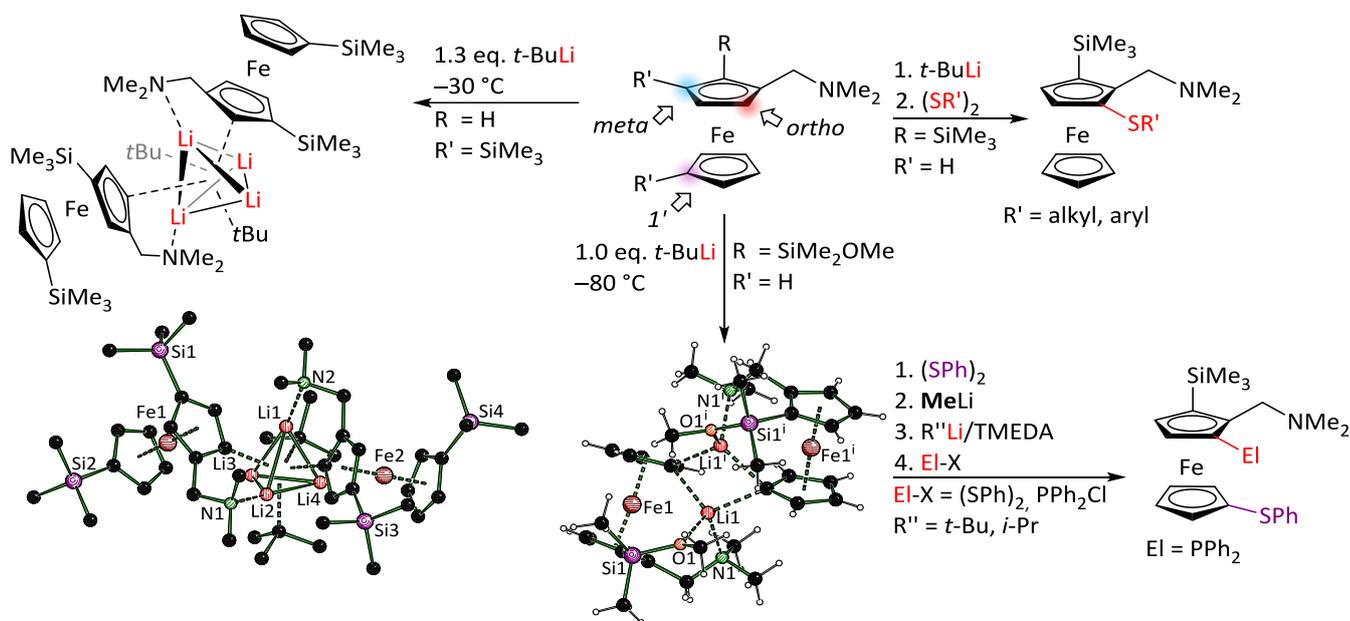
Das enantiomerenreine *ortho*-lithiierte (Aminomethyl)ferrocen, zugänglich durch asymmetrische Metallierung, ist die Schlüsselverbindung zu allen weiteren chiralen Ligandensystemen. Nach der Umsetzung dieses lithiierten Ferrocens mit Disulfiden oder Thioether-Liganden konnte die zweite *ortho*-Position derivatisiert werden. Die Einführung des Dimethylmethoxy-silyl-Substituenten in das (Aminomethyl)ferrocen bewirkte eine selektive Lithiierung in der $1'$ -Position am unteren Ferrocenyling, welche hierdurch mit Sulfiden oder Phosphanen derivatisiert werden konnten. Basierend auf den chiralen $1'$ -substituierten Verbindungen konnten weitere Derivatisierungen bspw. in der zweiten freien *ortho*-Position durchgeführt werden.

Einen einmaligen Einblick in die Vorgänge der Metallierungsreaktionen geben die Molekülstrukturen lithiiertes Intermediate, sowohl der $1'$ -Lithiierung als auch der zweiten *ortho*-Lithiierung an diesen und an $1,1'$ -trimethylsilylsubstituierten Ferrocenylderivaten.

Die neuartigen Liganden eignen sich zur Bildung von Metallkomplexen mit Kupfer-, Platin- oder Palladiumsalzen, welche bereits ihr Potential in der asymmetrischen Katalyse gezeigt haben.

Short Abstract

(Aminomethyl)ferrocenes are very important compounds, which have a huge potential in the synthesis of novel chiral ligands. Dependend on the selected reaction conditions and the introduced substituents we could deprotonate both cyclopentadiene rings in different positions.



The enantiopure *ortho*-lithiation (aminomethyl)ferrocene is the key access to a various number of ligands. After the successful lithiation and reaction with electrophiles, like disulfides or thioethers, the second deprotonation in *ortho*-position could be achieved. The use of dimethylmethoxysilane as electrophile enables a selective lithiation in 1'-position and a following derivatisation with sulfides or phosphines. Based on chiral 1'-substituted compounds a further metalation of the second *ortho*-position led to a new group of compounds.

The successful X-ray investigations of the 1'-lithiated intermediates as well as the second *ortho*-lithiated compounds of these 1'-substituted and 1,1'-trimethylsilyl substituted (aminomethyl)ferrocenes gave an incredible insight into metalation mechanisms, which can be used to solve a lot of synthetical problems.

This novel enantiopure ligands were used to create a new group of potential chiral catalyst systems with different transition metal salts as copper, platinum or palladium. First investigations in the catalytic activity of the chiral ligands provided auspicious results in asymmetric synthesis.

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Mai 2015 bis November 2018 in der Arbeitsgruppe von HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN an der Technischen Universität Dortmund an der Fakultät für Chemie und Chemische Biologie angefertigt.

Zunächst möchte ich allen Personen danken, ohne die die vorliegende Dissertation nicht möglich gewesen wäre:

Mein größter Dank gebührt meinem Doktorvater HERRN PROF. DR. CARSTEN STROHMANN. Ich danke Dir für die freundliche Aufnahme in Deinen Arbeitskreis, für die herausfordernde Themenstellung im Bereich der planarchiralen Ferrocene und vor allem für die Unterstützung all die Jahre. Außerdem möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, meine Forschungsergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen vorstellen zu können. Ich danke für die anregenden Diskussionen, das Teilen von Deinen Geschichten und lustigen Anekdoten mit uns und die schöne gemeinsame Zeit!

Beim HERRN PROF. DR. CHRISTIAN MÜLLER möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit im Rahmen des Kooperationsprojektes und die freundliche Übernahme des Korreferats bedanken!

Meinem Bachelorstudenten und Helfer während meiner Promotionszeit JOHANNES KLEINHEIDER danke ich für die Lernbereitschaft und die sehr guten Ergebnisse. Danke außerdem für die Hilfe beim Auswerten komplizierter NMR-Spektren und für die Durchführung von quantenchemischen Berechnungen.

Bei unseren ehemaligen und aktuellen Kristallographen DR. CHRISTOPHER GOLZ, LENA KNAUER und FELIX OTTE möchte ich mich für die Durchführung unzähliger Einkristallröntgenstrukturanalysen und die Fertigstellung der Festkörperstrukturen bedanken. Ohne euch wäre die Strukturklärung um einiges komplizierter geworden.

Bei LENA KNAUER möchte ich mich ganz besonders für die hilfreichen Vorschläge, die zur Verbesserung dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich bedanken.

Der Dank geht auch an meine Masterstudenten LUKAS BRIEGER, SVEN WENDHOLT und LISA GOCLIK, die zur Lösung des ein oder anderen synthetischen Problems beigetragen haben.

Ich möchte mich sowohl bei meinen Bürokollegen JESSICA WEGGE, EVA BARTH, LENA KNAUER und FELIX OTTE als auch bei meinem Labornachbar DR. PEDRO BRAUN STREB für die unterhaltsamen Stunden und die mehr oder weniger fachlichen Gespräche bedanken, die den Arbeitsalltag erleichtert haben.

LUKAS ZIBULA danke ich für die täglichen Forschungsgespräche an der frischen Luft!

Zusätzlich möchte ich mich bei FRAU DR. GABRIELE TRÖTSCHER-KAUS für die gute Organisation der Grundpraktika und die Hilfe bei aufgetretenen Problemen bedanken.

Allen weiteren ehemaligen und aktuellen Mitgliedern dieses Arbeitskreises möchte ich mich für die wundervolle und erlebnisreiche gemeinsame Zeit bedanken: DR. ULRIKE KROESEN, DR. KATHRIN LOUVEN, ANDREAS HERMANN, ANDREAS VOß, FELIX LANGENOHL, YASIN KUZU, JONATHAN WATTENBERG, ANNA KRUPP, REBECCA SCHEEL, MORITZ ACHTERNBOSCH, RANA SEYMEN, MICHAELA SCHULTE-VIERLING und MICHAELA MARKERT.

FRIEDRICH WOSSIDLO danke ich für die Durchführung der katalytischen Reaktionen im Rahmen des Kooperationsprojektes und die hilfreichen Tipps bei der Auswertung dieser Ergebnisse.

Dem Analyseteam der Technischen Universität Dortmund, insbesondere DR. WOLF HILLER und dem ganzen Team (NMR-Spektroskopie), MARKUS HÜFFNER (Elementaranalysen) und SYLVIA MARZIAN (ESI-MS) sei für die Messung unzähliger Proben herzlich gedankt.

Meinen Freunden innerhalb und außerhalb der Universität, insbesondere bei IRINA ZAHAROVA und INDRE VERSINSKAITE, möchte ich mich für die Unterstützung und die Motivation auch in schwierigen Phasen meines Lebens in all den Jahren bedanken. Ohne Euch wäre ich nicht so weit gekommen!

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie: meinen Bruder STANISLAW und meine liebevollen Eltern LUDMILA und WACESLAW WALL. Danke, dass ihr mich immer unterstützt und immer hinter mir gestanden habt. Danke, dass ihr mir mein Studium und mein Leben in dieser Weise ermöglicht habt. Ich liebe Euch!

*„Zwei Dinge sind unendlich: das Universum und
die menschliche Dummheit, aber bei dem Universum
bin ich mir noch nicht ganz sicher.“*

Albert Einstein

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångstrøm
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalente
Bu	Butyl
bspw.	beispielsweise
Bz	Benzyl
br.	breit
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
C _{ipso}	Kohlenstoffatom in <i>ipso</i> -Position
C _{meta}	Kohlenstoffatom in <i>meta</i> -Position
C _{ortho}	Kohlenstoffatom in <i>ortho</i> -Position
C _{para}	Kohlenstoffatom in <i>para</i> -Position
CIPE	<i>Complex-Induced Proximity Effect</i>
d	Dublett
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMG	<i>Directed Metalation Group</i>
DoM	<i>Directed ortho Metalation</i>
E	Energie
El	Elektrophil
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethylrest
Et ₂ O	Diethylether
<i>et al.</i>	und andere
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
ggf.	gegebenenfalls
GC	Gaschromatographie

h	Stunde(n)
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kJ	Kilojoule
L	Liter
m	Multipllett
M	Molar
M	Metall
M062X	Minnesota-mGGA-Funktional mit verdoppeltem HF-Austausch
MS	Massenspektrometrie
Me	Methylrest
min	Minute(n)
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
mL	Milliliter
mmol	Millimol
<i>m/z</i>	Masse pro Ladung
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (magnetische Kernresonanz)
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
q	Quartett
R, R' etc	organischer Rest (falls nicht anders definiert)
Rt	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
<i>t_R</i>	Retentionszeit

<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tab.	Tabelle
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylcyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilylrest
u. a.	unter anderem
z. B.	zum Beispiel
ZPE	<i>Zero Point Energy</i> (Nullpunktsenergie)

Alle Einheiten, mit Ausnahme von Ångström (Å) und °C, wurden nach der SI-Konvention verwendet. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden entsprechend den IUPAC-Richtlinien zur Nomenklatur benannt. Eine Fragment-Summenformelschreibweise kam zum Einsatz, wenn die nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierungen nicht eindeutig waren. Strukturformeln, welche verwendet wurden, wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen, Strukturformeln mit nicht definierten Resten mit Buchstaben. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den *CIP*-Regeln (*R*, *S*) bzw. nach *Schlögl* (*R_p*, *S_p*) wurden ihnen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration bekannt war. Alle spektroskopischen Daten sowie die quantenchemischen Berechnungen sind auf der beigefügten CD-ROM enthalten.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND HINFÜHRUNG ZUM THEMA	1
2	ALLGEMEINER KENNNTNISSTAND	3
2.1	Nomenklatur der Ferrocenylderivate	3
2.1.1	Racemische <i>ortho</i> -Substitution an <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (6)	5
2.1.2	Diastereoselektive <i>ortho</i> -Substitution am UGI-Amin 9	6
2.1.3	Enantioselektive <i>ortho</i> -Substitution an <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (6)	8
2.2	Anwendung von Ferrocenylverbindungen	10
2.2.1	Medizinische Anwendungen von ferrocenylhaltigen Verbindungen	10
2.2.2	Anwendungen von ferrocenylhaltigen Liganden in der Katalyse	12
3	ZIELSETZUNG	14
4	ERGEBNISTEIL	16
4.1	Bromierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (6)	16
4.1.1	Kenntnisstand und Hinführung zum Thema	16
4.1.2	Ergebnisse und Diskussion	20
4.1.2.1	NMR-Auswertung mittels des chiralen Anthryl-Alkohols 16	25
4.1.2.2	Kristallisation enantiomerenreiner lithierter Intermediate	27
4.1.2.3	Erstmalige Darstellung des (<i>S_p</i>)-konfigurierten bromierten (Aminomethyl)ferrocens 22	30
4.2	Lithierung und Substitution mit Disulfiden	32
4.2.1	Kenntnisstand und Hinführung zum Thema	32
4.2.1.1	Einführung zu einfach substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten	33
4.2.1.2	Einführung zu mehrfach substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten	36
4.2.2	Ergebnisse und Diskussion	37
4.2.2.1	Einfach substituierte (Aminomethyl)ferrocenylderivate	37
4.2.2.2	Mehrfach substituierte (Aminomethyl)ferrocenylderivate	53
4.2.2.3	Untersuchung der einfach und mehrfach substituierten (Aminomethyl)ferrocene in der asymmetrischen Katalyse	60
4.3	Thio- und dithiohaltige (Aminomethyl)ferrocenylderivate	62
4.3.1	Kenntnisstand und Hinführung zum Thema	62
4.3.1.1	Anwendungen der ferrocenylhaltigen Liganden in der Katalyse	65
4.3.1.2	Kupfer(I)-Komplexe	66
4.3.1.3	Lumineszierende Eigenschaften der Kupferkomplexe	68
4.3.2	Ergebnisse und Diskussion	69
4.3.2.1	Darstellung neuartiger thioanisolhaltiger Ferrocenylliganden	69
4.3.2.2	Derivatisierungen am Thioether-Liganden 80	79
4.3.2.3	Darstellung neuartiger dithioanisolhaltiger Ferrocenylliganden	89
4.3.2.4	Derivatisierungen am Dithioether-Liganden 88	96
4.3.2.5	Enantioselektive Synthese der silyl-substituierten Liganden	98
4.3.2.6	Darstellung des enantiomerenreinen Thioether-Liganden 80	100
4.3.2.7	Darstellung des enantiomerenreinen Dithioether-Liganden 88	106
4.3.2.8	Aufbau von Kupfer(I)-Komplexen mit den neuartigen Thioetherliganden	107
4.4	1,1'-substituierte Ferrocenylderivate	108
4.4.1	Kenntnisstand und Hinführung zum Thema	108
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion	111
4.4.2.1	Kristallisation lithierter Intermediate	112
4.4.2.2	Derivatisierung der 1,1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocene	118

4.4.2.3	Aufbau neuartiger Übergangsmetallkomplexe mit 1,1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen.....	124
4.5	Selektive 1'-Lithiierung und Substitution	135
4.5.1	Kenntnisstand und Hinführung zum Thema.....	135
4.5.2	Ergebnisse und Diskussion	137
4.5.2.1	Gezielte Darstellung des 1,1'-verbrückten Ferrocenophans 131	152
4.5.2.2	Untersuchungen der 1'-Lithiierung am <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocen 132	155
4.5.2.3	Aufbau der Palladiumkomplexe mit 1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen	161
4.5.2.4	Untersuchungen zur weiteren Lithierungsreaktionen an 1'-substituierten Ferrocenylderivaten	165
4.5.2.5	Kristallisation enantiomerenreiner 1'-lithierter Intermediate	172
4.5.2.6	Erste Untersuchungen der 1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocene in katalytischen Reaktionen.....	178
5	ZUSAMMENFASSUNG	182
6	EXPERIMENTALTEIL.....	194
6.1	Arbeits- und Messtechniken.....	194
6.1.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	194
6.1.1.1	Reaktionsbedingungen	194
6.1.1.2	Lösungsmittel	194
6.1.1.3	Reagenzien	194
6.1.1.4	Säulenchromatographie	194
6.1.1.5	Dünnschichtchromatographie	195
6.1.2	Analytische Methoden und Messtechnik.....	195
6.1.2.1	NMR-Spektroskopie.....	195
6.1.2.2	Elementaranalysen	196
6.1.2.3	Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)	196
6.1.2.4	Einkristallstrukturanalyse	196
6.1.3	Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen	197
6.2	Synthesen	198
6.2.1	Darstellung des (<i>rac</i>)-1-Brom-2- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocens (22)	198
6.2.2	Darstellung des (<i>R_p</i>)-1-Brom-2- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocens (22)	199
6.2.3	Darstellung des (<i>S_p</i>)-1-Brom-2- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocens (22)	200
6.2.4	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung enantiomerenreiner thioalkylsubstituierter (Aminomethyl)ferrocene.....	201
6.2.5	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung enantiomerenreiner thioalkyl- und trimethylsilyl substituierter (Aminomethyl)ferrocene.....	210
6.2.6	Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe	215
6.2.6.1	Umsetzung des thiophenylsubstituierten Liganden 48 mit Pd- und Pt-Salzen	215
6.2.6.2	Umsetzung des thiophenylsubstituierten Liganden 48 mit CuI.....	215
6.2.6.3	Umsetzung des <i>tert</i> -butylsubstituierten Liganden 47 mit CuI.....	216
6.2.7	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von methoxysubstituierten <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenen	217
6.2.9	Darstellung von (<i>rac</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (80).....	220
6.2.10	Darstellung von (<i>rac</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3-trimethylsilyl-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (81)	222
6.2.11	Borierung von (<i>rac</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocene (83).....	224

6.2.12	Darstellung von (<i>rac</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl(trimethylsilyl)-(phenylthio)methyl}silyl}ferrocenboran (85)	226
6.2.13	Deborierung von α -substituierten TMS-Thioetherliganden 85	227
6.2.14	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von enantiomerenreinen methoxy-substituiertem (Aminomethyl)ferrocenen	229
6.2.15	Darstellung von (<i>R_p</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl}silyl}ferrocen (80).....	232
6.2.16	Darstellung von (<i>R_p</i>)-2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-{methyl-di-[(phenylthio)methyl}silyl}ferrocene (87).....	234
6.2.17	Darstellung der Kupfer(I)-Komplexe.....	236
6.2.18	Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (94)	237
6.2.19	Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von <i>ortho</i> -substituierten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocenen	239
6.2.20	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (108).....	243
6.2.21	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphinylferrocen (109).....	245
6.2.22	Umsetzung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (108) mit Platin(II)chlorid.....	247
6.2.23	Umsetzung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (108) mit Kupfer(I)iodid	248
6.2.24	Umsetzung von 2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanferrocen (112) mit Kupfer(I)bromid	249
6.2.25	Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (94) mit Diphenyldimethoxysilan und Synthese des Zink-Komplexes	250
6.2.26	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-thiophenylferrocen (129)	253
6.2.27	Darstellung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-diphenylphosphanferrocen (130).....	255
6.2.28	Darstellung des 1,1'-Ferrocenophans 131	258
6.2.29	Darstellung des diphenylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocens 132	260
6.2.30	Umsetzung des (<i>rac</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (132) mit Diphenyldisulfid	262
6.2.31	Umsetzung des (<i>rac</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (132) mit Trimethylsilylchlorid.....	264
6.2.32	Darstellung von 2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-triphenylsilylferrocen (136).....	266
6.2.33	Darstellung des 1'-thiophenyl substituierten Palladiumkomplexes 137	267
6.2.34	Darstellung des 1'-diphenylphosphan substituierten Palladiumkomplexes 138	268
6.2.35	Darstellung von (<i>rac</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphano-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (139).....	269
6.2.36	Darstellung von (<i>rac</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphano-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (140).....	271
7	LITERATURVERZEICHNIS	273
8	ANHANG	278

1 Einleitung und Hinführung zum Thema

Bei der Katalyse handelt es sich um einen chemischen Prozess, welcher in der Lage ist, die Energiebarriere einer Reaktion abzusenken, um sie in Gang zu bringen oder diese zu beschleunigen. Sie ist von höchster volkswirtschaftlicher Bedeutung, da die Katalyse es ermöglicht, die Energie und Ressourcen, die hierfür verwendet werden, zu verringern.^[1]

In der Natur spielt vor allem die Biokatalyse eine entscheidende Rolle. Sowohl Pflanzen und Pilze als auch Bakterien und Tiere sind in der Lage, Sekundärmetabolite zu bilden, welche im wesentlichen als *Naturstoffe* bezeichnet werden.^[2] Diese sind in der Regel Stoffwechselprodukte, welche an zahlreichen biologischen Prozessen wie der Reproduktion oder der Abwehr von Schädlingen beteiligt sind.^[3] Die Produktion von solchen Naturstoffen findet über eine biologische Katalyse statt, an der Enzyme beteiligt sind. Diese wirken nach dem „Schlüssel-Schloss“-Prinzip: Das Enzym hat eine Koordinationsstelle, in die ein Substrat nur dann reinpasst, wenn es eine bestimmte Konformation aufweist. Anschließend kann das Substrat umgewandelt werden und die Bindungsstelle im Enzym wird wieder freigesetzt. Diesen Prozess soll die Abbildung 1.1 verdeutlichen.

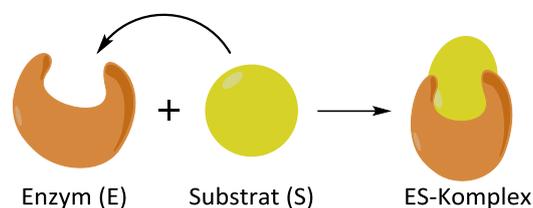


Abbildung 1.1 Wechselwirkung eines Enzyms mit einem Substrat zu einem Enzym-Substrat-Komplex.

Hier kommt auch der Begriff der *Chiralität* ins Spiel: Dieser beschreibt die räumliche Anordnung von Atomen in Molekülen, in welchen durch Drehung die Moleküle nicht zur Deckung gebracht werden können. Sie verhalten sich also wie die linke und die rechte Hand oder wie Bild- und Spiegelbild und werden als Enantiomere bezeichnet. Gerade bei den Naturstoffen haben die Enantiomere eine große Bedeutung, denn in biologischen Prozessen wird überwiegend nur eines der beiden möglichen Enantiomere eines Moleküls gebildet.^[4] Es gibt zahlreiche Beispiele, welche die unterschiedlichen Effekte beider Enantiomere einer Verbindung darlegen: Sie können unterschiedlich riechen bzw. schmecken oder sogar unterschiedliche biologische Effekte aufweisen. Ein Beispiel stellt hierbei das Limonen dar.

Dieser Stoff kommt als (*R*)-Limonen in u.a. Citrusfrüchten^[5] vor und das (*S*)-Limonen in bspw. Pfefferminzöl.^[6]

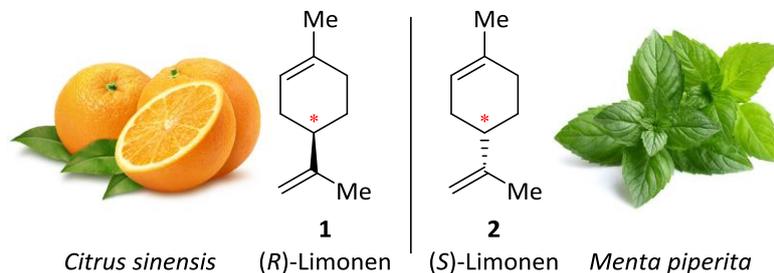


Abbildung 1.2 Vorkommen der Limonen-Enantiomere. Links: (*R*)-Limonen, welches in Citrusfrüchten vorkommt, rechts: (*S*)-Limonen, welches in Pfefferminzöl vorkommt.^[7]

Die Darstellung von enantiomerenreinen Verbindungen stellte lange Zeit eine große Herausforderung für Chemiker aus allen Bereichen dar. Mit der Zeit konnte die Synthese solcher Verbindungen selektiv mittels asymmetrischer Katalyse entwickelt und zum industriellen Maßstab skaliert werden. Es wurde also möglich, auch seltene Naturstoffe chemisch effizient zu synthetisieren. Hier kommt auch die *metallorganische Chemie* ins Spiel: dieses Gebiet der Chemie bringt die organischen Moleküle, aus denen die meisten Naturstoffe bestehen, und die eigentlich katalytisch aktiven Metalle zusammen. Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche metallorganische Verbindungen synthetisiert, welche bestehend aus einem organischen Grundgerüst auch Metallzentren beinhalten. In den 1960er Jahren wurde das erste Beispiel für eine asymmetrische Katalyse von NOZAKI *et al.* entdeckt, welche unter der Zugabe eines definierten chiralen Übergangsmetallkomplexes ablief.^[8] So hat das Gebiet der metallorganischen Chemie in den letzten 70 Jahren entscheidend an Bedeutung gewonnen.

Die erste stabile metallorganische 18-Elektronen-Verbindung wurde 1951 von KEALY und PAUSON^[9] zufällig synthetisiert und ein Jahr später von der Arbeitsgruppe FISCHER und PFAB^[10] einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Durch die festgestellte Analogie zum Benzol (engl.: *benzene*) wurde die neuartige Eisenverbindung als „Ferrocen“ (engl.: *ferrocene*) bezeichnet.



Abbildung 1.3 Struktur des Ferrocens (**3**) und die vergrößerte Darstellung der Ferrocen-Kristalle.^[11]

Knapp 20 Jahre später erhielten FISCHER und WILKINSON für weiterführende Arbeiten am Ferrocen (**3**), welche zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse führten, den Nobelpreis.^[12]

Durch die Analogie zum Benzol konnten im weiteren Verlauf der getätigten Forschungsarbeiten am Ferrocen (**3**) Deprotonierungen am Cyclopentadienylring durch starke Basen, wie die Alkyllithiumverbindungen, erreicht werden. Das Potential der Ferrocen-Chemie ist bis heute noch nicht ausgeschöpft. Die vielfältigen Derivatisierungsmöglichkeiten machen diese außergewöhnlichen Verbindungen zu besonders interessanten Liganden für katalytische Reaktionen. Eine der größten industriellen Anwendung in der homogenen asymmetrischen Katalyse basiert auf einem Ferrocenylliganden.

2 Allgemeiner Kenntnisstand

2.1 Nomenklatur der Ferrocenylderivate

Bei der Einführung zweier oder mehr Substituenten an einen der beiden Cyclopentadienylringe des Ferrocens wird von planarer (p) Chiralität gesprochen. Diese Nomenklatur wurde erstmals von SCHLÖGL eingeführt.^[13] Hierbei wird der Cp-Ring mit höherer Priorität als „oberer“ Ring bezeichnet. Die absolute Konfiguration wird nach den CIP-Regeln (CAHN, INGOLD, PRELOG) bestimmt, indem der substituierte Ring von oben betrachtet wird und die einzelnen Substituenten nach ihrer Priorität angeordnet werden.^[14] Ergibt sich dabei die Umlaufrichtung im Uhrzeigersinn, wird von einem (R_p)-Enantiomer gesprochen. Die gegensätzliche Richtung gegen den Uhrzeigersinn beschreibt das (S_p)-Enantiomer. Zusätzlich zu der planaren Chiralität können auch einzelne Substituenten centrochiral sein, wobei die absolute Konfiguration ebenfalls nach der CIP-Nomenklatur bestimmt wird. In solchen Fällen besitzen Ferrocenylderivate zwei Chiralitätsmerkmale. Die nachfolgende Abbildung zeigt beide

Enantiomere einer 1,2-disubstituierten Ferrocenylverbindung, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten.

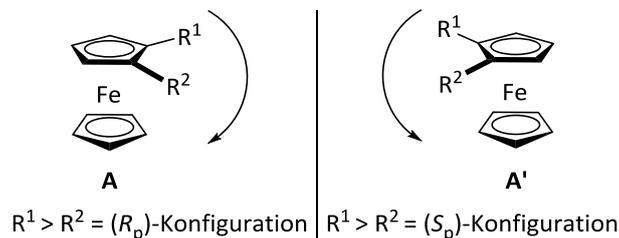
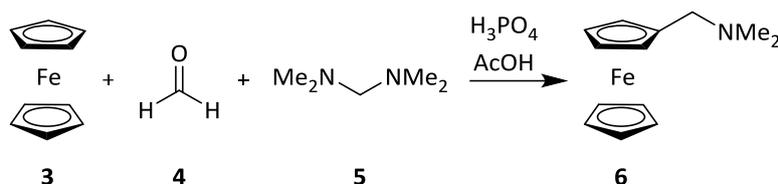


Abbildung 2.1 Bestimmung der Priorität von 1,2-disubstituierten enantiomerenreinen Ferrocenylverbindungen **A** und **A'**.

Die organische Chemie der Ferrocene ähnelt auf Grund der aromatischen Cp-Liganden anderen aromatischen Systemen, wie beispielsweise dem Benzol. Sowohl die üblichen Substitutionsreaktionen, als auch die Regeln zur Produktvorhersage sind identisch. Aus diesem Grund hat sich die Lithiierung als Schlüsselreaktion zur Einführung unzähliger Substituenten etabliert. Einer der bekanntesten Vertreter der Metallierungsreaktionen ist die GRIGNARD-Reaktion, bei der Alkylmagnesiumbromide verwendet werden. Für die Entdeckung dieser Reaktion wurde 1912 ein Nobelpreis an VICTOR GRIGNARD und PAUL SABATIER vergeben.^[15] Die ersten Versuche, das Ferrocen (**3**) mit Hilfe eines Lithiumalkyls zu funktionalisieren, lieferten keine selektiven Produkte und wurden 1954 von SCHROLL *et al.* erstmalig durchgeführt.^[16] Es kristallisierte sich heraus, dass neben den mesomeren und isomeren Effekten vor allem der dirigierende *ortho*-Metallierungseffekt (DoM-Effekt) eine sehr große Rolle bei der Regioselektivität einer Lithiierung am Ferrocenylgerüst spielt. Hierzu wird ein Substituent benötigt, welcher ein freies Elektronenpaar besitzt. Dieser wird als DMG (engl.: *directing metallation group*, dirigierende Metallierungsgruppe) bezeichnet. Einige Beispiele für DMG sind Amin-Substituenten, Ether-Gruppen und Carbonylreste.^[17] Im Jahre 1956 führten LINDSAY und HAUSER erstmalig die Umsetzung des Ferrocens (**3**) mit *para*-Formaldehyd (**4**) und *N,N,N',N'*-Tetramethyldiaminomethan (**4**) zum *N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)ferrocen (**6**) durch. Dieses stellte sich als ein sehr interessantes Ausgangsmolekül für weitere Derivatisierungen am Ferrocenylgerüst heraus.^[18]

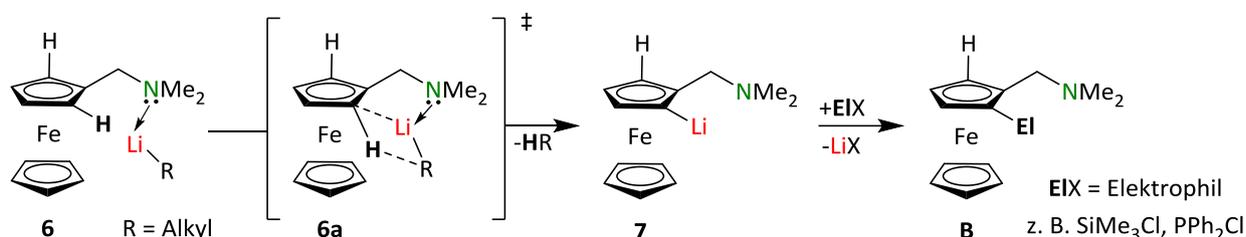


Schema 2.1 Darstellung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) nach HAUSER und LINDSAY.^[18]

An dem *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) lässt sich der DoM-Effekt aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoff gut beobachten. Die Verbindung ist kommerziell verfügbar und wurde im Rahmen dieser Arbeit als Edukt verwendet.

2.1.1 Racemische *ortho*-Substitution an *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**)

Eine Lithiierung kann sowohl racemisch als auch enantiomerenrein verlaufen. Bei der Umsetzung des (Aminomethyl)ferrocens **6** mit einem Lithiumalkyl wird dieses in *ortho*-Position durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vorkoordiniert und stellt somit auch die kinetisch begünstigste Position dar. Anschließend wird das Proton in dieser Position abstrahiert und durch ein Elektrophil der Wahl substituiert. Das nachfolgende Schema 2.2 zeigt detailliert diesen Reaktionsmechanismus an *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**).^[19]

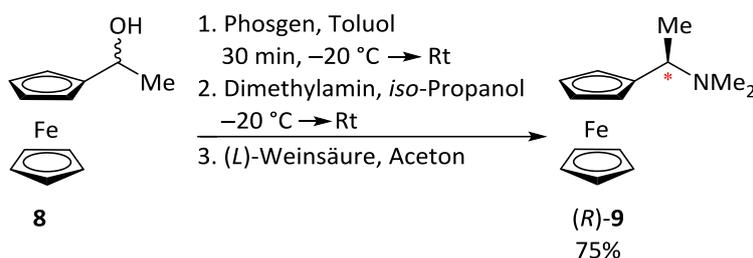


Schema 2.2 Racemische *ortho*-Lithiierung. **DoM-Effekt** - Vorkoordination des Lithiumalkyls am (Aminomethyl)ferrocen (**6**), Übergangszustand (**6a**), lithierte Spezies (**7**), Substitution mit einem Elektrophil (**B**).

Der Variationsreichtum einer solchen *ortho*-Lithiierung mit der Möglichkeit, jedes beliebige Elektrophil einzusetzen, ist ausschlaggebend für die Relevanz dieser Reaktion. Allerdings verläuft die Synthese nicht enantioselektiv, wodurch das entstehende 1,2-disubstituierte Produkt als Racemat erhalten wird. Da es sich bei dieser Verbindungsklasse um Liganden für katalytische Reaktionen handelt, wurden weitere Untersuchungen zur Enantioselektivität von *ortho*-Lithierungen durchgeführt.

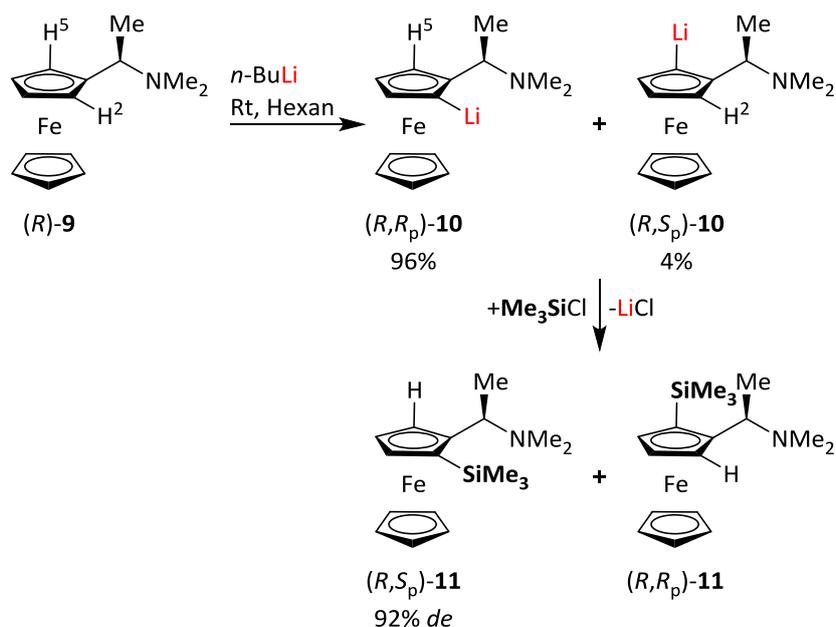
2.1.2 Diastereoselektive *ortho*-Substitution am UGI-Amin **9**

Ein prominentes Beispiel zur Einführung stereogener Zentren in das Ferrocenylgerüst ist das im Jahre 1970 von Ugi *et al.* vorgestellte UGI-Amin **9**.^[20] Die Synthese erfolgt aus 1-Ethanolferrocen (**8**) unter Zugabe von Phosgen und Dimethylamin. Anschließend wird das erhaltene racemische Gemisch von *N,N*-Dimethyl-1-(aminoethyl)ferrocen (**8**) mit Hilfe der (*L*)-Weinsäure der Racematspaltung unterzogen, wodurch selektiv das (*R*)-konfigurierte UGI-Amin **9** erhalten wird.



Schema 2.3 Darstellung von UGI-Amin, (*R*)-*N,N*-Dimethyl-1-(aminomethyl)ferrocen (**9**).

Die Darstellung des UGI-Amins **9** war ein Meilenstein und führte zu zahlreichen Ferrocenylderivaten. Auf dem Gebiet der enantioselektiven Lithiierung und Substitution konnten hierdurch viele neue Erkenntnisse gewonnen werden. Durch den Umsatz von **9** mit Lithiumalkylen konnte selektiv ein (*R,S_p*)-konfiguriertes *ortho*-substituiertes (Aminomethyl)ferrocenylderivat in hohen Diastereomeren- und Enantiomerenüberschüssen erhalten werden. Die Reaktion ist im Schema 2.4 dargestellt.



Schema 2.4 Diastereo- und enantioselektive Substitution am UGI-Amin **9**.

Das Edukt **9** wird bei Raumtemperatur mit *n*-BuLi versetzt und das entstehende lithiierte (R,R_p) -Konformer **10** wird aufgrund von sterischer Hinderung der (Dimethyl)aminoethyl-Seitenkette mit einer Selektivität von 96% gebildet (Abb. 2.2). Die (R) -Konfiguration des stereogenen Zentrums an der Methylenbrücke bleibt während der Reaktion bestehen.

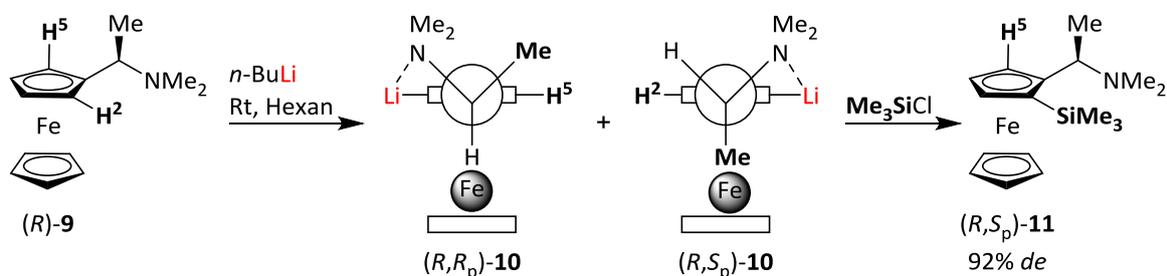


Abbildung 2.2 NEWMAN-Projektion der diastereoselektiven Lithiierung am UGI-Amin **9**.

Die (R,R_p) -Konfiguration **10** wird bevorzugt gebildet, da die räumliche Nähe des unteren Cyclopentadienylrings zur Methylen-Seitenkette das sterisch anspruchsvolle *n*-BuLi daran hindert, den H^5 -Wasserstoff zu abstrahieren. Die Erklärung der Stereoselektivität erfolgt in der Originalliteratur anhand der Intermediate **10** und nicht anhand der Übergangszustände. Da jedoch diese Übergangszustände sehr produktnah sind, kann daraus ebenfalls das Diastereomerenverhältnis bestimmt werden. Nach der Substitution mit einem Chlorsilan wird das in *ortho*-Position substituierte und kinetisch bevorzugte (R,S_p) -Produkt **11** mit einer Diastereomerenreinheit von 92% gebildet.

Basierend auf der Reaktivität vom Ugi-Amin **9** und dessen sehr guten Enantioselektivitäten konnten ausgehend vom Startmolekül mehrere Liganden synthetisiert werden, welche sich in der asymmetrischen Katalyse etabliert haben. Es handelt sich vor allem um die Familie der JOSIPHOS-Liganden, welche in den 90er Jahren von TOGNI *et al.* erstmalig in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt wurden.^[21,22] Die bekanntesten Vertreter sind in der nachfolgenden Abbildung 2.3 aufgeführt.

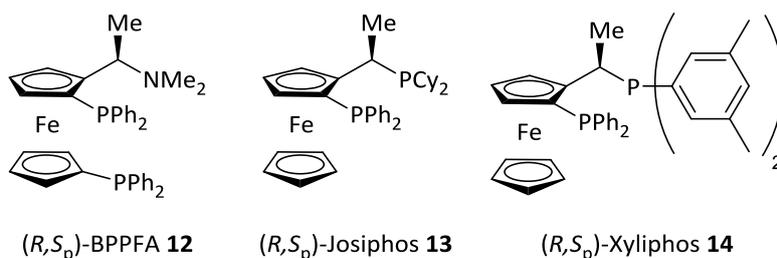
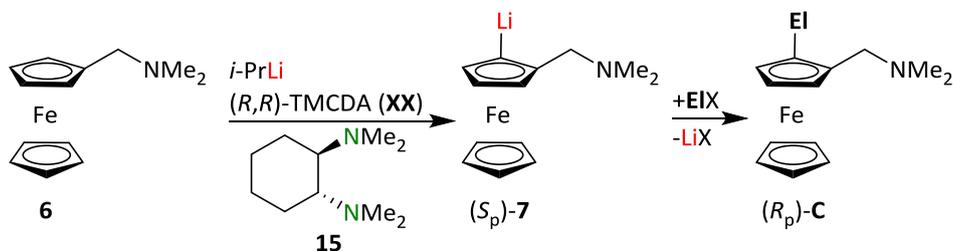


Abbildung 2.3 Auflistung der UGI-Amin basierten Liganden, welche in der asymmetrischen Katalyse zum Einsatz kommen.

Diese werden vor allem in der Hydrierung, Alkylierung oder Grignard-Kreuz-Kupplungen eingesetzt.^[21,23,24]

2.1.3 Enantioselektive *ortho*-Substitution an *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**)

Im eigenen Arbeitskreis wurde im Jahr 2013 eine neue Methode zur enantioselektiven Synthese von 1,2-disubstituierten Ferrocenylverbindungen entwickelt. STEFFEN konnte einen direkten Zugang zur stereoselektiven Lithiierung und Substitution von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) mit Hilfe des *iso*-Propyllithiums und (*R,R*)-TMCDA (**15**) als chirales Auxiliär aufzeigen.^[25]



Schema 2.5 Enantioselektive *ortho*-Substitution an *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**).

Bei dieser Reaktion wird das Lithiumalkyl zunächst durch das chirale Auxiliär vorkoordiniert. Hierbei ist die zusätzliche Koordination des Lithiumalkyls durch das Substrat in nur einer der

beiden möglichen *ortho*-Positionen begünstigt, wodurch ein Enantiomerenverhältnis von 96:4 erreicht wird. Anschließend kann die lithiierte Spezies (S_p)-**7** kristallisiert und somit ein Enantiomerenverhältnis von >99:1 erreicht werden (s. Abb. 2.4).

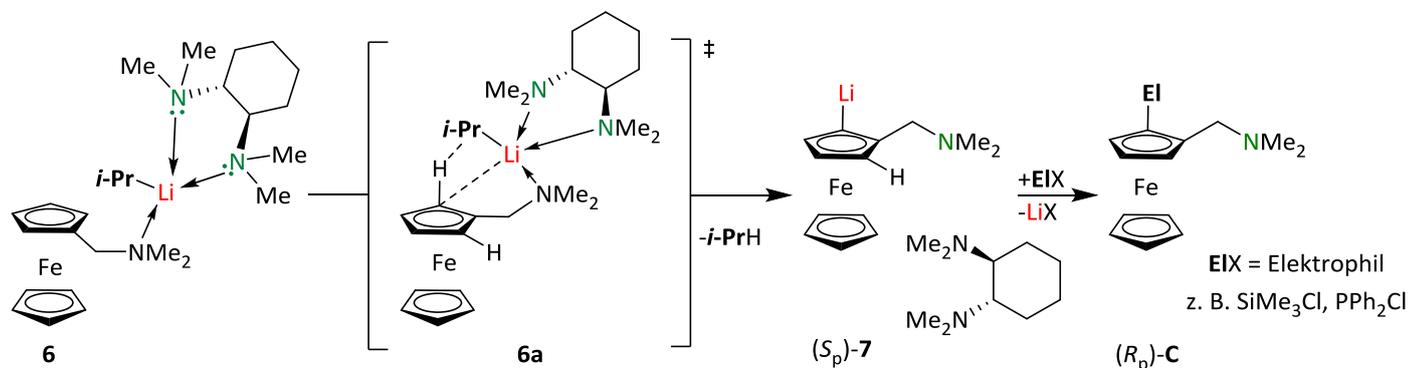


Abbildung 2.4 Enantioselektive *ortho*-Lithiierung. Vorkoordination des *iso*-Propyllithiums (**6**) in eine der beiden möglichen *ortho*-Positionen, Übergangszustand (**6a**), (S_p)-konfigurierte lithiierte Spezies (**7**), Substitution mit einem beliebigen Elektrophil (**C**).

Ein weiterer Grund für die hohe Enantiomerenreinheit ist, dass der erste Schritt dieser Reaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird. Hierdurch kann gewährleistet werden, dass die Bildung des *i*-PrLi/TMCDA-Komplexes schrittweise erfolgt und nahezu keine Lithiumalkyle mit dem Edukt reagieren. Anschließend wird das erhaltene Zwischenprodukt (S_p)-**7** in Form von roten Kristallen mit einem beliebigen Elektrophil unter den gewählten Reaktionsbedingungen substituiert. Die Reinheit der Kristalle kann nach der Substitutionsreaktion mit Hilfe einer chiralen HPLC überprüft werden.^[25] Diese Methode ist zwar sehr zuverlässig, erfordert jedoch viel Aufwand, um qualitative Aussagen zu treffen. Zum einen muss ein Teil der enantiomerenreinen lithiierten Kristalle (S_p)-**7** vor der Substitution separiert, mit Benzophenon substituiert und aufgereinigt werden. Erst dann kann der analytische Teil folgen. Es wurde also nach einer weiteren, weniger aufwendigen analytischen Methode gesucht, um die Enantiomerenreinheit jeder einzelnen der eigens synthetisierten Verbindungen überprüfen zu können. Eine weitere Methode zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit ist die NMR-Spektroskopie. Zur Unterscheidung der einzelnen Enantiomere untereinander wird der zu untersuchenden Verbindung der chirale Alkohol (*R*)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol (**16**) zugesetzt.

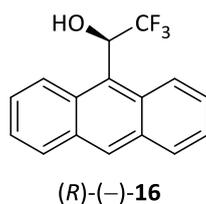


Abbildung 2.5 (R)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol (**16**).

Diese Methode wurde erstmalig 1977 von PIRKLE vorgestellt, welcher das Enantiomerenverhältnis und die absolute Konfiguration von γ -Laktonen mittels NMR-Spektroskopie untersuchte.^[26] Durch die Zugabe des Alkohols werden aus Enantiomeren, welche im NMR-Spektrum komplett identische Signale aufweisen, diastereomere Addukte gebildet. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Verbindung um ein Racemat, verdoppelt sich der Signalsatz im NMR-Spektrum und das Diastereomerenverhältnis kann quantitativ bestimmt werden. Diese Methode wurde im Rahmen dieser Arbeit der chiralen HPLC vorgezogen und wird zur Untersuchung der Enantiomerenreinheit einiger Verbindungen genutzt.

2.2 Anwendung von Ferrocenylverbindungen

Gegenstand aktueller Forschung ist es, organische Molekülfragmente, welche LEWIS-basische Heteroatome wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel tragen, an das Ferrocenylgrundgerüst anzubringen. Diese Verbindungen werden unter anderem als Liganden eingesetzt und finden in zahlreichen Bereichen Anwendung, wie beispielsweise in der katalytischen und der medizinischen Chemie. Es gibt auf diesem Gebiet auch einige sehr gute Übersichtsartikel, welche die Synthese und Anwendung von unterschiedlichsten Ferrocenylderivaten beschreiben.^[27,28]

2.2.1 Medizinische Anwendungen von ferrocenylhaltigen Verbindungen

Ferrocen ist trotz seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Benzol nicht giftig oder kanzerogen. Somit eignet es sich gut für den Einsatz in der Pharmazie. Auf Grund ihrer Vielfalt ist es denkbar, dass Metallocene in zahlreichen Medikamenten gegen eine Vielzahl von Krankheiten einsetzbar sind.^[29]

Ein Beispiel dafür ist das Chloroquinanalogon Ferroquin (**18**), welches gegen Malaria eingesetzt wird. Die Wirkungsweise des Ferrocenderivates unterscheidet sich kaum von der des ursprünglichen Medikaments. Zusätzlich sorgt die Fähigkeit des Eisenatoms im Ferrocen, Redoxreaktionen durchzuführen, dafür dass der Erreger oxidiert werden kann und dadurch effizienter bekämpft wird.^[30–32]

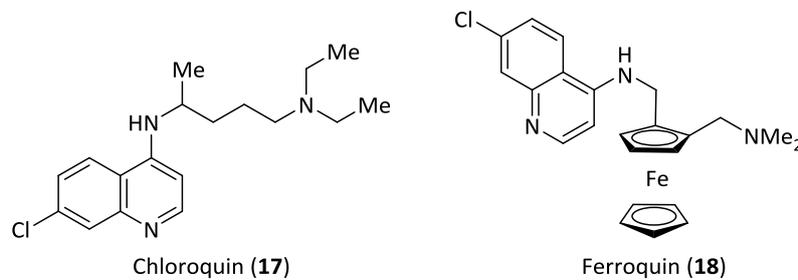


Abbildung 2.6 Malariamedikamente: Chloroquin (**17**) und Ferroquin (**18**).

Eine Besonderheit an diesem Wirkstoff ist, dass er racemisch eingesetzt werden kann, da sich die Enantiomere in ihrer Wirkungsweise und ihren Nebenwirkungen kaum unterscheiden. Zur Darstellung von Ferroquin (**18**) wird als Edukt *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) verwendet und das gewünschte Produkt über drei Synthesestufen synthetisiert.^[30]

Ähnlich wie auch bei dem Ferroquin (**18**) ist das Brustkrebsmedikament Ferrocifen (**20**) ein Analogon des länger bekannten Tamoxifens (**19**). Auch in diesem Beispiel reagieren beide Medikamente auf die gleiche Weise.^[29,33]

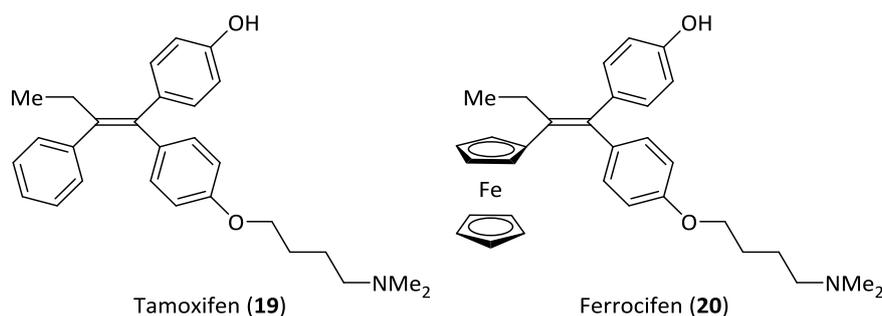


Abbildung 2.7 Brustkrebsmedikamente: Tamoxifen (**19**) und Ferrocifen (**20**).

Tamoxifen (**19**) und Ferrocifen (**20**) blockieren ein an der Zellteilung beteiligtes Enzym, welches bei etwa zwei Dritteln aller Brustkrebspatienten im Überschuss vorliegt. Dieser sorgt für die bei Krebszellen typische hohe Zellteilungsgeschwindigkeit. Im Gegensatz zu Tamoxifen (**19**) führt Ferrocifen (**20**) jedoch auch bei den übrigen Brustkrebsarten zu einer Verbesserung. Der Grund hierfür könnte, wie auch schon bei dem Ferroquin (**18**), an der

Fähigkeit des Eisens liegen, Redoxreaktionen einzugehen. Jedoch lieferte der Versuch, ein Ferrocifenanalogon mit Ruthenium aufzubauen, die gleichen medizinischen Befunde wie bei Tamoxifen (**19**).^[32,33]

2.2.2 Anwendungen von ferrocenylhaltigen Liganden in der Katalyse

Für die asymmetrische Katalyse bieten die 1,2-disubstituierten Ferrocene eine attraktive Alternative zu den bereits bekannten chiralen Chelatliganden, wie beispielsweise (*R*)-BINAP [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen können die Ferrocenylderivate neben einer zentralen Chiralität am Substituenten eine Planarchiralität besitzen, welche zum gängigen dreidimensionalen Chiralitätszentrum eine weitere Möglichkeit bietet, den Reaktionsweg zum gewünschten enantiomerenreinen Produkt zu lenken. Zudem sorgt der Chelat-Effekt für eine stärkere Bindung des Liganden an das Zentralatom.^[29]

Das katalytische Verfahren ist generell schon seit mehr als 200 Jahren bekannt. Eine erste großindustrielle Nutzung wurde jedoch Anfang des 20. Jahrhunderts mit dem Haber-Bosch-Verfahren erreicht. Im Laufe der Jahre wurden immer mehr katalytische Reaktionen entdeckt, wobei bis heute 80% aller Chemierzeugnisse durch diese Reaktion dargestellt werden können. Das Ligandendesign hängt dabei von der durchzuführenden Reaktion und der Spezifikation des Substrats ab, welches umgesetzt werden soll. Hierzu ist es von großem Vorteil, den allgemeinen Katalysemechanismus zu kennen, welcher in Abbildung 2.8 gezeigt wird.

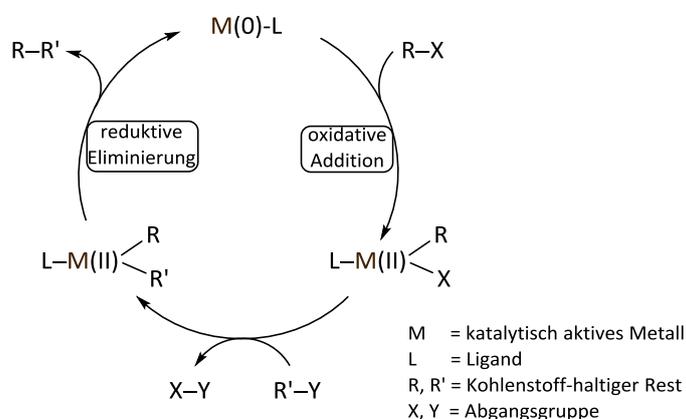


Abbildung 2.8 Allgemeiner Katalysemechanismus für eine metallkatalysierte C-C-Bindungsbildung.

Für alle Katalysereaktionen mit einem Metall sind zwei entscheidende Reaktionsschritte typisch: die oxidative Addition und die reduktive Eliminierung. Beim ersten Schritt koordiniert das eingesetzte Substrat an das Metall, und beim zweiten wird der substituierte Rest am Metall verknüpft und eliminiert, wobei das katalytisch aktive Metall wieder seinen ursprünglichen Zustand erreicht.

Geeignete Edukte zur Synthese solcher Liganden sind das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) und das Ugi-Amin **9**, da die Amin-Gruppe bereits als Koordinationsstelle verwendet werden kann und somit den Einbau des zweiten Heteroatoms in *ortho*-Position erleichtert.

Im Laufe der Jahre haben sich vor allem phosphorsubstituierte Liganden als sehr effektiv in der asymmetrischen Katalyse erwiesen. Basierend auf dem Ugi-Amin **9** sind viele prominente Beispiele bekannt (s. Abb. 2.3). Basierend auf dem (Aminomethyl)ferrocen sind deutlich weniger Beispiele bekannt, da das Fehlen der Methyl-Gruppe in α -Position zum Stickstoff einen deutlichen Nachteil in der Synthese planarchiraler (Aminomethyl)ferrocene darstellt. Der bekannteste Vertreter ist der (S_p)-PPFA-Ligand (**21**), welcher in der Kreuzkupplung eingesetzt werden kann.^[23]

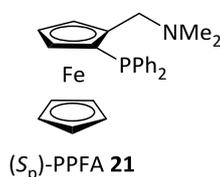


Abbildung 2.9 (S_p)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanferrocen, (S_p)-PPFA-Ligand (**21**).

Allerdings gibt es unzählige Substitutionsmuster, welche die Synthese von *PN*-, *PP*-, *PS*- oder *PNS*-Liganden ermöglichen. Eine Übersicht über die untersuchten Liganden und deren aktuellen Anwendungsgebiete sind in der Literatur zu finden.^[27,28,34]

3 Zielsetzung

Die Lithiierung und Substitution von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) spielt im Rahmen dieser Arbeit eine essentielle Rolle. Die Substitutionsvielfalt, die ein solches Ferrocenylderivat mit sich bringen kann, ist enorm und geht mit unterschiedlichsten Anwendungen einher. Die (Aminomethyl)ferrocene sind seit über 60 Jahren bekannt und Bestandteil der aktuellsten Forschung. Das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) zeichnet sich durch die Möglichkeit, an unterschiedlichen Positionen am Cyclopentadienylring deprotonieren zu können, aus. Geeignete Reaktionsbedingungen können zur Derivatisierung in *ortho*-, *meta*- oder *1'*-Position führen, wobei die Möglichkeit der enantioselektiven oder auch einer simultanen Dilithiierung mit anschließender Substitution besteht.

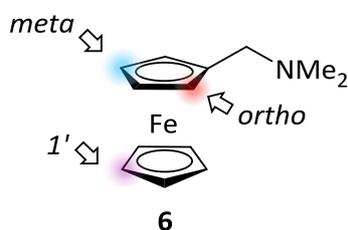
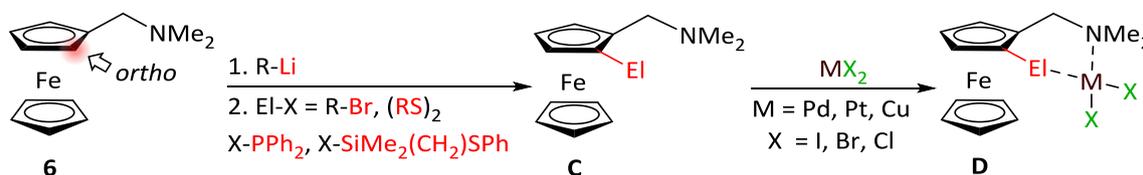


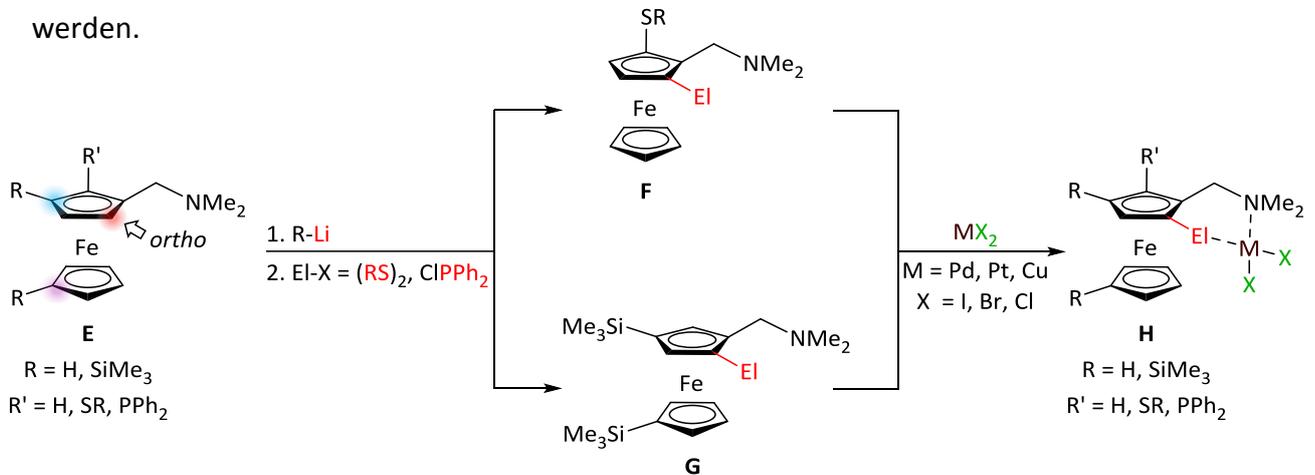
Abbildung 3.1 Derivatisierungsmöglichkeiten eines (Aminomethyl)ferrocens **6** in Abhängigkeit von gewählten Reaktionsbedingungen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es zunächst Elektrophile wie Brom, Thioalkyle oder Phosphane in *ortho*-Position anzubringen, die Reaktionsbedingungen zu optimieren und die Verbindungen enantiomerenrein darzustellen. Im nächsten Schritt sollen zum Teil neuartige Verbindungen mit Platin-, Palladium- oder Kupfersalzen versetzt und auf ihre chemischen Eigenschaften untersucht werden. Diese sollen ebenso in verschiedenen katalytischen Reaktionen auf ihre Fähigkeiten getestet werden.



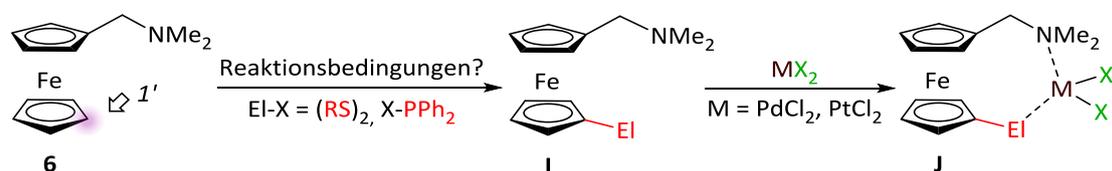
Schema 3.1 Lithiierung in *ortho*-Position mit anschließender Substitution mit unterschiedlichen Elektrophilen und Koordination zu verschiedenen Übergangsmetallen.

Im weiteren Verlauf soll aufbauend auf eigenen Ergebnissen und den Ergebnissen aus den vorangegangenen Arbeiten eine zweite *ortho*-Lithiierung mit anschließender Substitution durchgeführt und die erhaltenen Verbindungen mit Übergangsmetallsalzen umgesetzt werden.



Schema 3.2 Lithiierung in *ortho*-Position an substituierten (Aminomethyl)ferrocenen mit anschließender Substitution mit unterschiedlichen Elektrophilen und Koordination zu verschiedenen Übergangsmetallen.

Das zentrale Anliegen dieser Arbeit ist es zudem eine Syntheseroute zu entwickeln, die zu einer gezielten $1'$ -Lithiierung mit anschließender Substitution führt. Laut dem aktuellsten Stand der Forschung kann am unteren Ferrocenylring nur dann deprotoniert werden, wenn eine Hilfsbase, wie Tetramethylethyldiamin (TMEDA), verwendet wird, was in dem überwiegenden Teil der aufgezeigten Darstellungsmöglichkeiten mit einer simultanen Dilithiierung einhergeht. Die neuartige Syntheseroute soll den Weg zu unzähligen Derivatisierungsmöglichkeiten am Ferrocenylgerüst ebnen, möglichst einfach sein und die Enantiomerenreinheit gewährleisten können. Anschließend sollen die auf diesem Syntheseweg dargestellten neuartigen Verbindungen auf ihre Eigenschaften als Liganden untersucht und in katalytischen Reaktionen getestet werden.



Schema 3.3 Lithiierung in $1'$ -Position mit anschließender Substitution und Koordination zu unterschiedlichen Übergangsmetallen.

Diese Forschungsarbeit soll neue Erkenntnisse in Hinblick auf die Derivatisierungsmöglichkeiten am (Aminomethyl)ferrocen **6** liefern und gegebenenfalls neue Syntheserouten sowie dessen Darstellung eröffnen. Außerdem sollen Erkenntnisse auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse mit Hilfe dieser neuartigen Liganden gesammelt werden.

4 Ergebnisteil

4.1 Bromierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**)

4.1.1 Kenntnisstand und Hinführung zum Thema

In diesem Kapitel wird die Einführung eines Bromsubstituenten ausgehend von lithiiertem (*N,N*-Aminomethyl)ferrocen **6** ausführlich behandelt. Es steht vor allem die Suche nach dem besten Bromierungsreagenz und die anschließende Optimierung dieser Reaktion im Vordergrund.

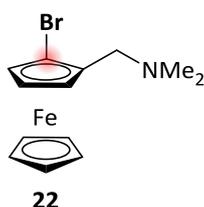
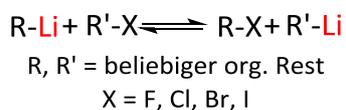


Abbildung 4.1 Molekülstruktur des gewünschten bromierten (*N,N*-Aminomethyl)ferrocens **22**.

Da die dargestellte Verbindung meist als eine Zwischenstufe behandelt wird, werden zunächst die theoretischen Hintergründe zu dem Reaktionsverhalten erläutert und anschließend die eigenen Ergebnisse präsentiert.

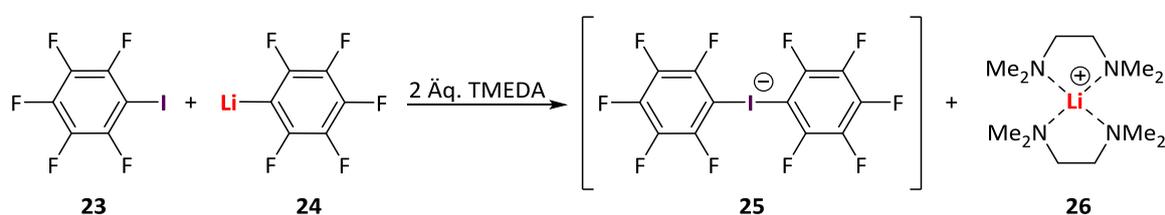
Der Halogen-Lithium-Austausch wurde erstmals 1938 von WITTIG *et al.* beschrieben.^[35] Dieser entdeckte zufällig, dass bei der Umsetzung von Arylbromiden mit Phenyllithium statt der vorhergesagten Deprotonierung des Phenylringes der Austausch des Broms durch Lithium erfolgt ist.



Bereits ein Jahr später konnten durch GILMAN weitere Synthesen unter Zuhilfenahme dieser neuartigen Reaktion beschrieben werden.^[36] Diese Methode wird seit vielen Jahrzehnten insbesondere zur Darstellung von Organolithiumverbindungen verwendet. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung einer stabileren Lithiumverbindung, wobei der Austausch bei niedrigen Temperaturen in der Regel schneller abläuft als die konkurrierende Deprotonierung am Aromaten. Der genaue Reaktionsmechanismus ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Es gibt vier verschiedene Erklärungsansätze für dieses Reaktionsverhalten. Zum einen gibt es neben

den Theorien einer konzertierten S_N2 -Substitution und dem Vierzentrenmechanismus den Transfer einzelner Elektronen, die für den Austausch verantwortlich sind. Zum anderen könnte ein intermediärer At-Komplex dem zu Grunde liegen. Im Folgenden soll der letztgenannte Ansatz näher erläutert werden.

Im Laufe der Jahre konnten auf dem Forschungsgebiet einige Hinweise gesammelt werden, die für das Auftreten einer solchen At-Spezies sprechen. Der erste Beweis hierfür wurde 1986 durch FARNHAM und CALABRESE geliefert.^[37] Ihnen ist es gelungen, bei der Umsetzung von Pentafluorphenyliodid mit Pentafluorphenyllithium und zwei Äquivalenten TMEDA den At-Komplex und das Lithiumion soweit zu stabilisieren, dass die Struktur nach der Kristallisation erstmals röntgenkristallographisch aufgeklärt werden konnte (schema 4.1).



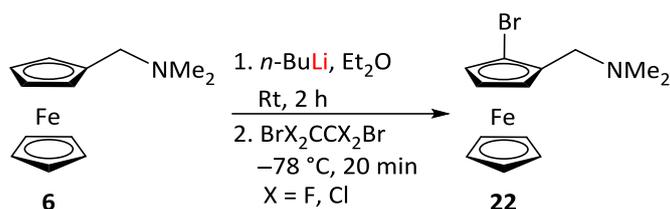
Schema 4.1 Darstellung des beobachteten At-Komplexes durch FARNHAM und CALABRESE.^[37]

Im Allgemeinen kann keine konkrete Aussage über den Reaktionsmechanismus getroffen werden, da dieser von vielen Faktoren, wie der Beschaffenheit des Edukts oder der Wahl des Lösungsmittels, abhängig zu sein scheint.

Die erstmals dargestellte Spezies bromierter Ferrocene wurde von ROSENBERG beschrieben, welcher eine Methode zur selektiven Monolithierung entwickelte.^[38] Der Vorteil dieser Methode gegenüber der einfachen Lithiierung mit anschließender Substitution besteht in der regioselektiven Lithiierung an aromatischen Verbindungen, in denen potentiell mehrere Protonen abstrahiert werden können. Solche bromierten Ferrocene spielen als Zwischenstufen eine große Rolle bei der Synthese der gewünschten Ferrocenyliganden.

Eine Möglichkeit, um Brom in das (Aminomethyl)ferrocen **6** einzuführen, ist die vorangehende Metallierung des Cyclopentadienylringes mit anschließender Zugabe eines Bromreagenzes. Hierbei wird der DoM-Effekt des freien Elektronenpaars am Amin-Rest ausgenutzt, wobei das eingesetzte Lithiumalkyl in *ortho*-Position selektiv vorkoordiniert wird. Unter solchen

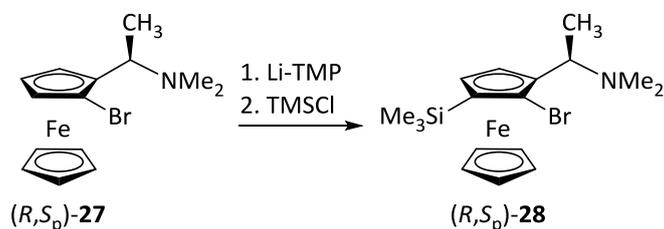
Reaktionsbedingungen ist sowohl eine racemische als auch – unter Zugabe eines chiralen Auxiliars – eine enantiomerenreine Synthese des gewünschten Bromprodukts möglich.



Schema 4.2 Allgemeine Vorschrift zur racemischen *ortho*-Bromierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**).

Als Bromierungsreagenz wird oftmals in der Literatur das 1,2-Dibromtetrafluorethan eingesetzt.^[39] Dieses hat den anderen Reagenzien gegenüber den Vorteil, dass die Fluorzentren, anders als bei dem Chloranalogon die Chlorzentren, bei der Austauschreaktion nicht übertragen werden können. Außerdem wird aufgrund der starken Elektronegativität der Fluoratome der entstehende At-Komplex stabilisiert.

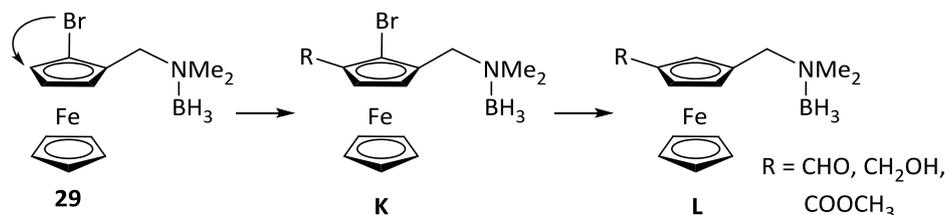
Eine weitere Anwendung findet das entstandene bromierte Produkt in der Synthese 1,2,3-trisubstituierter Ferrocenylderivate. Da das Bromzentrum freie Elektronenpaare besitzt, wodurch ein schwacher dirigierender Effekt ausgeübt werden kann, wurden nach der Einführung des Broms in *ortho*-Position entsprechende 1,2,3-substituierte Ferrocenylderivate synthetisiert. Das entsprechende Beispiel hierfür lieferte 1999 BUTLER *et al.*, welcher ausgehend vom UGI-Amin **9** über die bromierte Zwischenstufe (*R,S_p*)-**27** das enantiomerenreine 1,2,3-trisubstituierte Ferrocenylderivat (*R,S_p*)-**28** erfolgreich darstellen konnte.^[40] (Schema 4.3)



Schema 4.3 Synthese eines 1,2,3-substituierten Ferrocenylderivats **28** ausgehend vom bromierten UGI-Amin **27**.

Mittels eines halogenierten Eduktes ist es möglich, den Halogen-Lithium-Austausch durchzuführen, wobei sich bei der Substitution zwei Möglichkeiten ergeben: Entweder kann nach der erfolgten Lithiierung an der vorher halogenierten Stelle ein weiteres Elektrophil

eingeführt werden oder die lithiierte Spezies wird einfach mit Wasser hydrolysiert, wodurch ein 1,3-substituiertes Derivat entsteht. Diese Methode ermöglicht einen Zugang zu *meta*-substituierten Ferrocenylderivaten über zwei Synthesestufen. Im Jahr 2005 haben WEISSENSTEINER *et al.* den dirigierenden Effekt des Broms ausgenutzt, um über das borierte Edukt *meta*-substituierte Produkte zu synthetisieren.^[41]

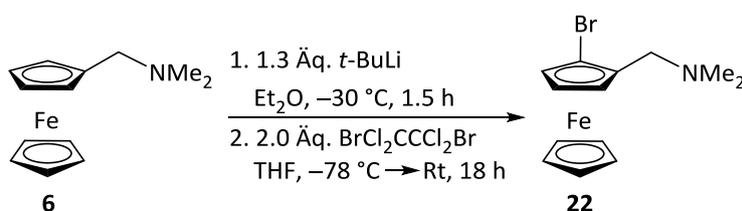


Schema 4.4 Darstellung eines 1,3-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **L** über die bromierte Zwischenstufe **K** nach WEISSENSTEINER.

Bromierte Ferrocene besitzen damit einen höheren Stellenwert, da sie einen Zugang zu vielfältigen Ferrocenylderivaten ermöglichen und hierzu auch lager- und konfigurationsstabile Vorstufen zu lithiierten Verbindungen darstellen.

Auf diesem Gebiet wurden bereits einige Forschungsergebnisse im eigenen Arbeitskreis erzielt. Die optimierten Reaktionsbedingungen zur Darstellung enantiomerenreiner bromierter (Aminomethyl)ferrocene **22** und deren einkristallröntgenstrukturanalytische Daten wurden in der Dissertation von QUENTIN im Jahr 2016 vorgestellt.^[42]

Sie führte zunächst Studien zur Reaktivität mit Lithiumalkylen und schließlich zum Abfangreagenz durch. Hierbei konnte ermittelt werden, dass die besten Ergebnisse mittels der Zugabe von *tert*-Butyllithium, Dichlortetrabrommethan und einem Zusatz an THF erzielt werden konnten. (Schema 4.5)

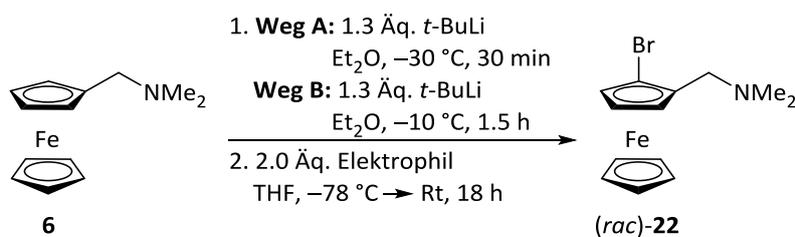


Schema 4.5 Allgemeine Synthesevorschrift zur *ortho*-Bromierung des (Aminomethyl)ferrocens **6** unter den im eigenen Arbeitskreis etablierten Reaktionsbedingungen.

Anschließend konnten die optimierten Reaktionsbedingungen auf die Synthese des enantiomerenreinen Bromprodukts (*R_p*)-**22** übertragen werden, wobei die Verbindung einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und dem literaturbekannten borierten kristallinen racemischen Addukt gegenüber gestellt werden konnte.^[43]

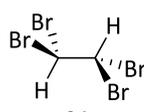
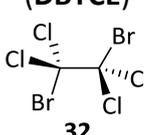
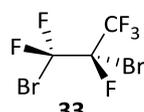
4.1.2 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit sollten aufgrund der oben genannten Vorteile des bromierten Ferrocenylderivats als Zwischenprodukt weitere Optimierungsreaktionen durchgeführt werden. Dabei wurden sowohl die im eigenen Arbeitskreis etablierten Reaktionsbedingungen für eine *ortho*-Lithiierung (Weg A) als auch die bereits als optimal ermittelten Reaktionsbedingungen für die Bromierung (Weg B) gewählt. Unter diesem Gesichtspunkt ging es vor allem darum, ein optimales Bromierungsreagenz zu finden, da bisher nur das Tetrabrommethan (**TBE**, **31**) und das Dibromtetrachlorethan (**DBTCE**, **32**) in Betracht gezogen wurden. Zusätzlich hierzu wurde elementares Brom (**Br₂**, **30**) und Dibromohexafluorpropan (**DBHFP**, **33**) als günstigeres Analogon zum Dibromtetrafluorethan (**DBTFE**) untersucht. Das folgende Schema 4.6 und die nachfolgende Tabelle 4.1 verdeutlichen diesen Sachverhalt.



Schema 4.6 Allgemeine Synthesevorschriften zur Optimierung der *ortho*-Bromierung unter den oben gewählten Reaktionsbedingungen und der Zugabe unterschiedlicher Elektrophile.

Tabelle 4.1 Auflistung aller verwendeten Elektrophile unter den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Weg A/B) sowie deren Ausbeuten nach der Aufreinigung.

Eintrag	Produkt	Lithiierung	Elektrophil	Ausbeute
1	(rac)-22	Weg A	Br ₂ (30)	4%
2	(rac)-22	Weg B	Br ₂	14%
3	(rac)-22	Weg A	Tetrabrommethan (TBE)  31	33%
4	(rac)-22	Weg B	TBE	17%
5	(rac)-22	Weg A	Dibromtetrachlorethan (DBTCE)  32	62%
6	(rac)-22	Weg B	DBTCE	60%
7	(rac)-22	Weg A	Dibromohexafluorpropan (DBHFP)  33	83%
8	(R _p)-22	enantiomerenreine Kristalle	DBHFP	43%

Die Reaktionsbedingungen, unter denen die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Elektrophile eingesetzt wurden, sind dem Schema 4.6 zu entnehmen. Als erstes wurde eine Lithiierung unter Zugabe von einem leichten Überschuss (1.3 Äquivalente) an *tert*-Butyllithium, entweder bei –30 °C und 30 Minuten oder bei –10 °C und 90 Minuten rühren, durchgeführt. Es wurden zwei Äquivalente elementares Brom bei –78 °C als Bromierungsreagenz eingesetzt, mit der Annahme, dass es das effektivste Übertragungsreagenz ohne Nebenreaktionen darstellen könnte (Eintrag 1 und 2). Anschließend wurde die Reaktionslösung unter Auftauen auf Raumtemperatur 18 Stunden gerührt, mit dest. Wasser gequench, dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert und säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Vermutung konnte allerdings nicht bestätigt werden, da elementares Brom sogar nach der Verdünnung mit THF

immer noch zu reaktiv zu sein scheint. Demnach konnten auf beiden Reaktionsrouten nur sehr geringe Ausbeuten erzielt werden. Des Weiteren wurde TBE als Abfangreagenz nach der vorangegangenen Lithiierung verwendet (Eintrag **3** und **4**). Die Aufreinigung erfolgte immer nach dem oben beschriebenen Prinzip. Es kristallisierte sich heraus, dass Weg A im Vergleich zum Weg B zu besseren Ausbeuten des Zielprodukts (33%:17%) führt. Als nächstes wurde DBTCE als etabliertes und in der Literatur oft verwendetes Bromierungsreagenz untersucht (Eintrag **5** und **6**). Es zeigte sich hierbei, dass die beiden verwendeten Lithiierungsmethoden zu annähernd gleichen Ausbeuten des Zielprodukts (ca. 60%) führen, jedoch immer noch keinen vollständigen Umsatz liefern. Demnach könnten Nebenreaktionen auftreten, wobei statt des Broms das Chlor übertragen wird, was nur zu moderaten Ausbeuten des Zielprodukts **22** führen würde.

Zu dem oft eingesetzten DBTCE **32** existiert ein wesentlich teureres Dibromtetrafluorethan (DBTFE), welches aufgrund der höheren Elektronegativität des beinhalteten Fluorzentrums ein besseres Bromierungsreagenz darstellen soll, wobei keine Nebenreaktionen auftreten sollten. Dies ist ein großer Vorteil und könnte für eigene Zwecke ausgenutzt werden. Zudem bietet das Bromierungsmittel unter anderem ein gutes Preis-Leistungs-Verhältnis. Es konnte das DBHFP als eine günstigere Alternative zum DBTFE ermittelt werden.

Das (Aminomethyl)ferrocen **6** sollte über Weg A lithiiert und anschließend mit diesem Elektrophil umgesetzt werden (Eintrag **7**). Hierbei konnten die besten Ausbeuten bis zu 83% erzielt werden. Das Dibromhexafluorpropan ist demnach im Vergleich zu allen getesteten Bromierungsreagenzien das mit Abstand beste Übertragungsreagenz, denn es wurden keine Nebenreaktionen beobachtet. Das bromierte Zielprodukt **22** konnte nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et₃N; 10:1 + 5%) in Form eines braunen Öls erhalten werden. Die literaturbekannte Verbindung konnte mittels NMR-Spektroskopie untersucht und charakterisiert werden. Für eine erfolgreiche *ortho*-Lithiierung sprach vor allem das aufgetretene AB-System bei 3.25 ppm und 3.29 ppm sowie bei 3.48 ppm und 3.51 ppm mit Kopplungskonstanten von je 12.96 Hz. Außerdem konnten im ¹H-NMR-Spektrum drei weitere Multipletts den Cyclopentadienyl-Wasserstoffen im Bereich von 3.74–4.25 ppm eindeutig zugeordnet werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnten alle Signale den jeweiligen Kohlenstoffatomen im Produkt **22** zugeordnet werden. Die Cyclopentadienyl-Kohlenstoffe lagen im erwarteten Bereich von 66.9–71.8 ppm. Zudem wurden zwei quartäre

Kohlenstoffe, welche im ^{13}C -DEPT-NMR-Experiment nicht erkennbar waren, bei 81.6 ppm dem Br-Kohlenstoff und bei 83.6 ppm dem N-Kohlenstoff eindeutig zugewiesen.

Das Massenspektrum weist im Vergleich zu anderen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren eine Besonderheit auf. Das Produkt **22** beinhaltet ein Bromzentrum, welches zwei natürliche Isotope (^{79}Br und ^{81}Br) besitzt, die in etwa zu gleichen Anteilen koexistieren. Bei dem in der folgenden Abbildung dargestellten Isotopenmuster kann deutlich zwischen ^{79}Br und ^{81}Br unterschieden werden. Dass es sich dabei um ein bromsubstituiertes Ferrocen handelt, bestätigt das gemessene Massenspektrum, wobei ein intensives Signal mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von 321 m/z zu erkennen ist. Dieses konnte dem gewünschten ^{79}Br -substituierten Produkt eindeutig zugeordnet werden. Bei 323 m/z wurde ein entsprechendes Signal für das ^{81}Br -Isotop beobachtet. Ein weiteres Signal war bei 277 m/z sichtbar, welches auf das geladene Molekül abzüglich der Dimethyl(aminomethyl)-gruppe hinwies. Ebenso konnte bei 279 m/z ein Signal für das gleiche Fragment mit ^{81}Br beobachtet werden. Insgesamt lässt sich anhand des Spektrums erkennen, dass es sich bei dem eingeführten Substituenten um ein Atom mit mehreren Isotopen handelt, da die natürliche Isotopenverteilung gut erkennbar ist, wobei die Peaks der Signale für die ^{79}Br -haltige Verbindung leicht höher sind, als die für die ^{81}Br -haltige Verbindung. (Abb. 4.2)

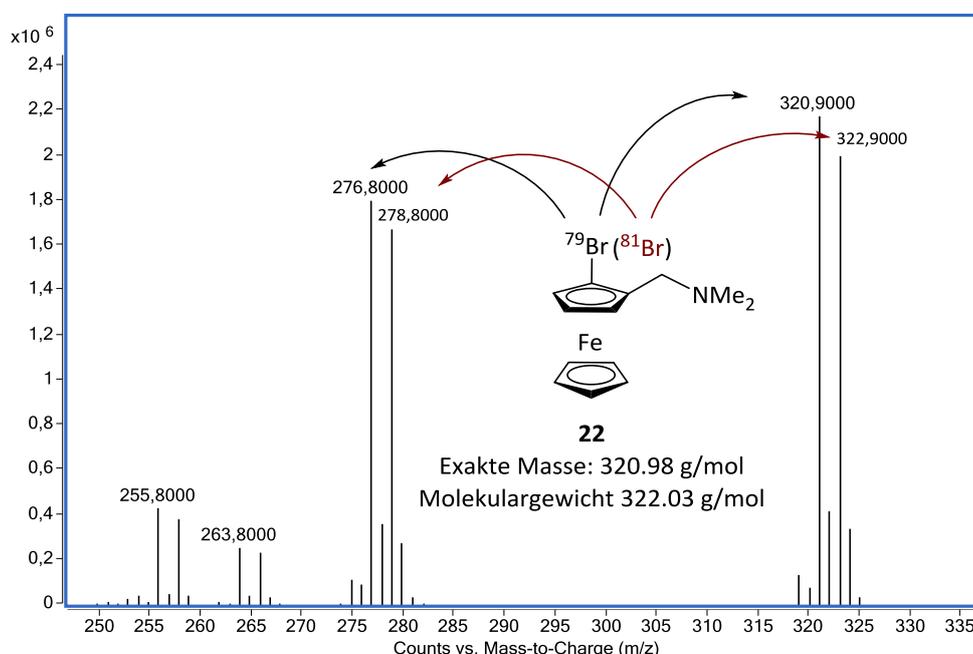
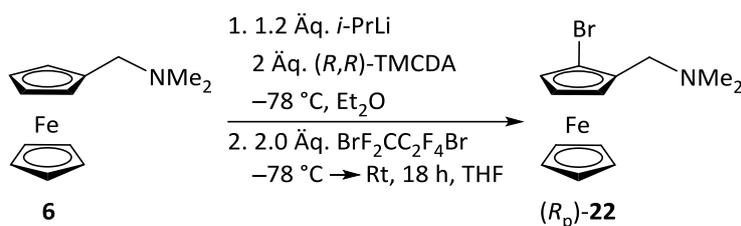


Abbildung 4.2 Massenspektrum eines 1-Brom-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**22**).

Auf Grund der Erkenntnisse aus der NMR-Analyse und dem GC-MS Spektrum lässt sich sagen, dass das gewünschte Produkt **22** erfolgreich synthetisiert werden konnte. Alle analytischen Daten sowie die GC-MS-Chromatogramme befinden sich im Anschluss dieses Kapitels im experimentellen Teil.

Die Reaktionsbedingungen, welche die besten Ergebnisse lieferten, wurden zur Darstellung des enantiomerenreinen bromierten (Aminomethyl)ferrocens **22** genutzt. (Schema 4.7)



Schema 4.7 Darstellung des (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**22**) mittels optimierter Reaktionsbedingungen.

Nachdem die lithiierten Kristalle, welche nach der Synthesevorschrift von STEFFEN dargestellt wurden, erhalten werden konnten, wurden diese bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit DBHFP umgesetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung unter den gleichen Bedingungen aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt, wobei das (*R_p*)-**22** in Form eines braunen Öls in einer Ausbeute von 43% erhalten werden konnte. Die Verbindung **22** wurde ebenfalls der NMR- und GC-MS-Analyse unterzogen. Die erhaltenen analytischen Daten stimmten mit den Daten des (*rac*)-**22** fast deckungsgleich überein. Somit konnte eine erfolgreiche Synthese des bromierten enantiomerenreinen (Aminomethyl)ferrocens **22** bestätigt werden.

Mittels der durchgeführten Optimierungsreaktionen konnte das Dibromhexafluorpropan (**33**) eindeutig als das effizienteste Bromierungsreagenz mit den besten Ausbeuten bis zu 83% ermittelt und zudem keine unerwünschten Nebenreaktionen beobachtet werden. Der Ligand **22** wurde synthetisch nicht weiter eingesetzt. Die Darstellung im größeren Maßstab oder Kristallisation wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt.

4.1.2.1 NMR-Auswertung mittels des chiralen Anthryl-Alkohols **16**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur qualitativen Untersuchung der Enantiomerenreinheit der chirale Alkohol (*R*)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol (**16**) verwendet. Hierbei wird angenommen, dass ein Addukt entsteht, wodurch eine chirale Umgebung geschaffen wird. Handelt es sich bei der zu untersuchenden Verbindung um ein Racemat, wird ein doppelter Satz aller Signale erwartet. Die Moleküle verhalten sich demnach wie Diastereomere und nicht mehr wie Enantiomere, wodurch sie sich im NMR-Spektrum unterscheiden lassen.

Die racemische bromierte Verbindung **22** wurde mit dem Alkohol **16** versetzt und anschließend ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Nachstehend ist ein Ausschnitt des AB-Systems dieser Verbindung sowohl mit als auch ohne der Zugabe des chiralen Alkohols dargestellt.

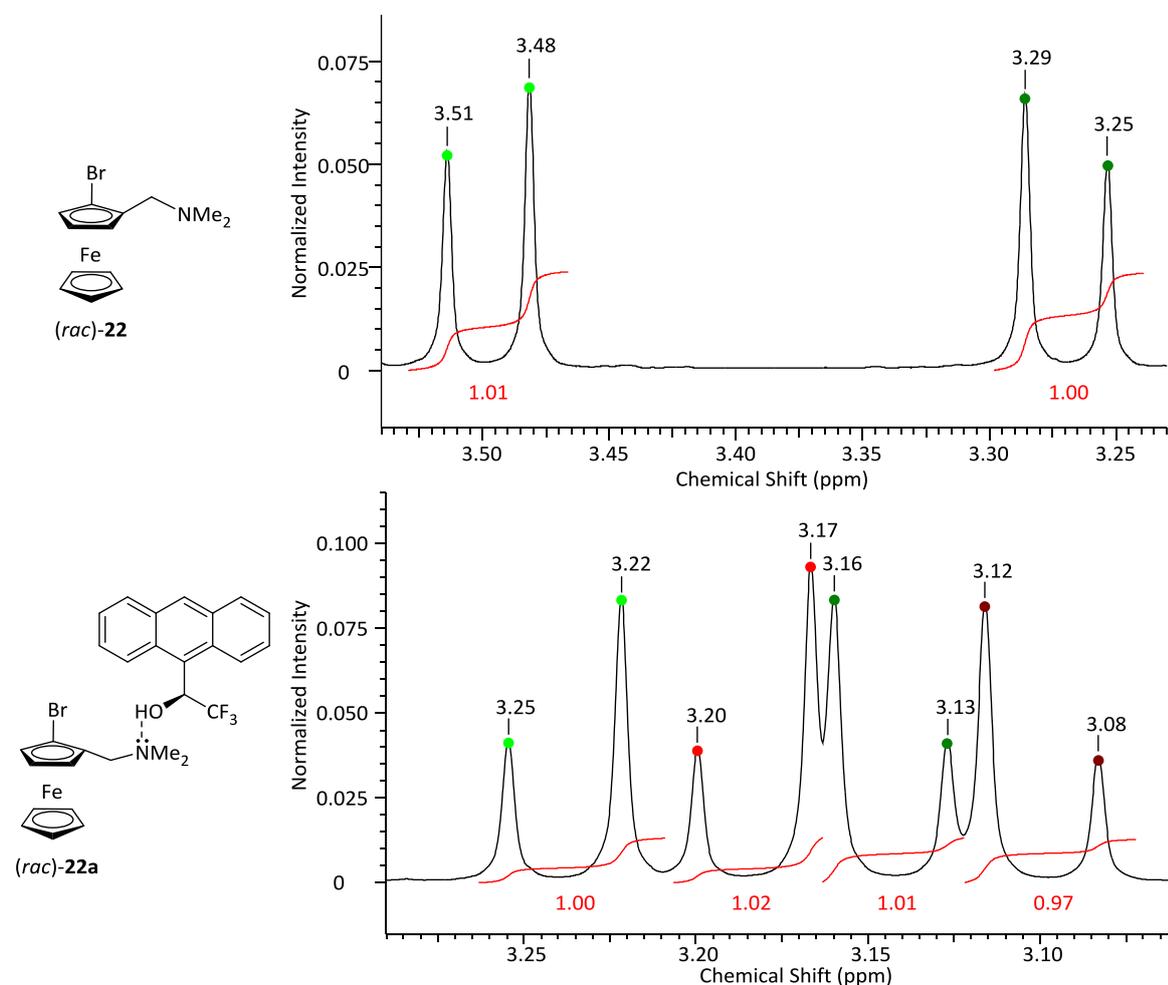


Abbildung 4.3 Oben – ●● Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (*rac*)-**22** ohne die Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**; Unten – ●●●● Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (*rac*)-**22a** nach der Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**.

An dem AB-System der racemischen Verbindung **22** ist deutlich zu erkennen, dass ohne die Zugabe des Alkohols keine Aufspaltung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stattfindet. Wird der chirale Alkohol **16** zugegeben, kann ein doppelter Satz der diastereotopen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet werden. Dabei bildet sich ein Addukt, welches durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoff- und dem Stickstoffzentren aus Enantiomeren diastereomere Verbindungen schafft, wodurch diese sich NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Die Abbildung 4.4 zeigt exemplarisch die Aufspaltung der jeweils vorhandenen Addukte im gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum anhand des AB-Systems der diastereotopen Protonen.

Der gleiche NMR-Versuch wurde mit der enantiomerenreinen bromierten Verbindung (R_p)-**22** durchgeführt und ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

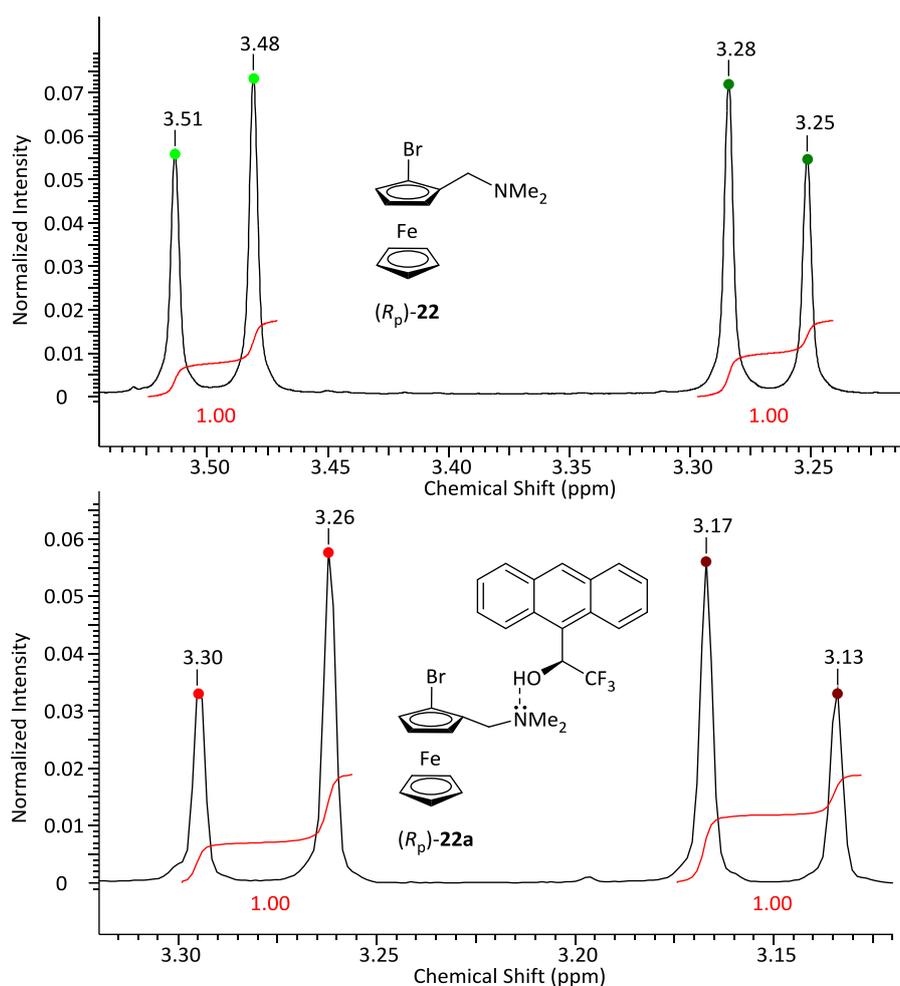


Abbildung 4.4 Oben – ●● Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung (R_p)-**22** ohne die Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**; Unten – ●● Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung (R_p)-**22** nach der Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**.

Hierbei findet ebenfalls eine Aufspaltung der diastereotopen Protonen statt und bildet ein AB-System. Jedoch wird kein doppelter Satz nach der Zugabe des Alkohols beobachtet, da nur eines der beiden möglichen Enantiomere vorliegt. Somit konnte qualitativ anhand des aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums die Enantiomerenreinheit der vorliegenden bromierten Verbindung **22** untersucht und bestätigt werden.

4.1.2.2 Kristallisation enantiomerenreiner lithierter Intermediate

Im Rahmen dieser Arbeit, wird zur Darstellung enantiomerenreiner Verbindungen auf die Arbeit von STEFFEN aus dem eigenen Arbeitskreis zurückgegriffen.^[25] Durch den Einsatz des chiralen Auxiliars, in diesem Fall des (*R,R*)-TMCDA, wird im Anschluss eine (*R_p*)-Konfiguration des Endprodukts erzielt. Die Überlegung war nun, ob durch die Änderung der Konfiguration des chiralen Auxiliars zum (*S,S*)-TMCDA auch eine Inversion der Konfiguration des Endprodukts zum (*S_p*)-Enantiomer stattfindet. Hierzu wurde zunächst das (*S,S*)-TMCDA dargestellt und nach der Vorschrift von STEFFEN mit *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) und *iso*-Propyllithium versetzt. Es konnte das lithierte Intermediat erfolgreich kristallisiert und erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung 4.5 dargestellt.

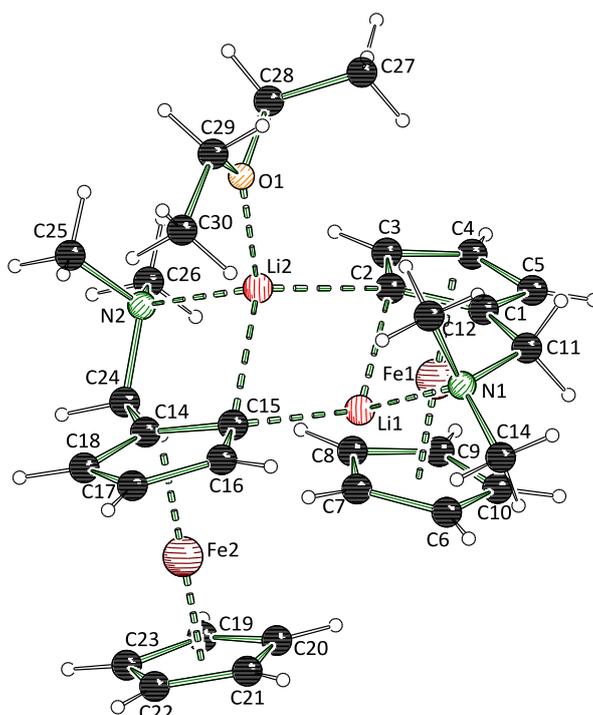


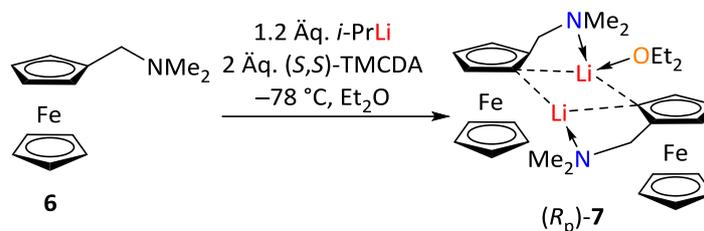
Abbildung 4.5 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des in *ortho*-Position lithierten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens **7** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **7**: N1–

C11 1.472(2), N1–Li1 2.037(4), N2–C24 1.487(2), N2–Li2 2.138(4), C2–Li1 2.177(3), C2–Li2 2.227(4), Li1–C15 2.095(3), Li2–C15 2.291(3), Li2–O1 1.996(3); C11–N1–Li1 100.37(14), C1–C11–N1 112.18(13), C24–N2–Li2 102.26(13), C14–C24–N2 110.34(14), N1–Li1–C2 89.30(13), N1–Li1–C15 118.46(17), C2–Li1–C15 118.38(16), N2–Li2–C2 120.20(16), N2–Li2–C15 88.46(13), C15–Li2–C2 108.64(14), N2–Li2–O1 106.72(15).

Die Verbindung **7** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von roten Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

Bei der Verbindung handelt es sich um ein lithiiertes Intermediat, wobei sich zwei Moleküle zu einem Dimer aggregieren. Dabei weist eines der Lithiumzentren Koordinationen zum Stickstoff, zum Sauerstoff des Diethylethers, welches als Lösungsmittel verwendet wurde, und zu den jeweiligen *ortho*-Positionen am Cyclopentadienylring auf. Somit besitzt das Li2 eine Koordinationszahl von Vier. Das andere Lithiumzentrum weist nur drei Kontakte auf: zum Stickstoff und zu den jeweiligen Kohlenstoffen. Dies hängt mit der Sterik und der Anordnung der Moleküle zueinander zusammen. Wird das auskristallisierte Intermediat von unten betrachtet, so ist zu erkennen, dass die beiden Ferrocenylgrundgerüste nach unten hin zueinander geneigt sind, wodurch kein Raum für ein weiteres Lösungsmittelmolekül bleibt.

Aus der Molekülstruktur im Festkörper, kann die absolute Konfiguration mit Sicherheit bestimmt werden. Somit konnte erstmalig ein (R_p)-konfiguriertes lithiiertes Intermediat des (Aminomethyl)ferrocens kristallisiert und untersucht werden.



Schema 4.8 Erstmalige Darstellung des (R_p)-konfigurierten lithiierten Intermediats **7** nach der Vorschrift von STEFFEN.

Wie dem oberen Schema zu entnehmen ist, konnte durch den Einsatz von (S,S)-TMEDA die Lithiierung in der anderen *ortho*-Position erzielt werden. Die (R_p)-Konfiguration des lithiierten Intermediats kommt dadurch zu Stande, dass nach den *CIP*-Regeln das Lithium eine niedrigere Priorität besitzt als der Kohlenstoff. Nach der Substitution mit einem Elektrophil ergibt sich die (S_p)-Konfiguration am Endprodukt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Möglichkeit besteht, enantioselektiv beide *ortho*-Positionen unabhängig voneinander und mit einer Selektivität von >99:1 zu

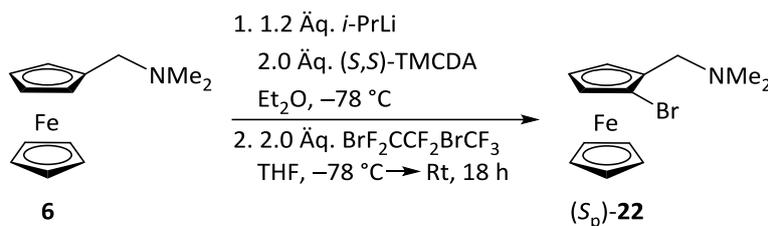
deprotonieren und anschließend zu substituieren. Jedoch wird für die Herstellung von (*S,S*)-TMEDA (–)-Weinsäure verwendet, welche im Vergleich zur (+)-Weinsäure deutlich teurer ist. Diese Syntheseroute ist weniger wirtschaftlich und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4.2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **7**.

Verbindung	7
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₂ Fe ₂ Li ₂ N ₂ O
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	572.23
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.3238(10)
<i>b</i> [Å]	10.7360(9)
<i>c</i> [Å]	11.9156(10)
α [°]	90
β [°]	98.110(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1434.1(2)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.325
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.036
<i>F</i> (000)	604.0
Kristallgröße [mm ³]	0.395 × 0.326 × 0.124
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.646 bis 65.628
	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
Index-Breite	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	10625
Unabhängige Reflexe	10625 [R _{int} = 0.0509, R _{sigma} = 0.0178]
Daten / Restraints / Parameter	10625/1/340
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.031
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0260, wR ₂ = 0.0657
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0275, wR ₂ = 0.0664
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.80/–0.37
Flack-Parameter	–0.011(4)

4.1.2.3 Erstmalige Darstellung des (S_p)-konfigurierten bromierten (Aminomethyl)ferrocens **22**

Weiterhin war die Substitution dieses Intermediats mit einem Elektrophil von großem Interesse. Um die Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Substanzen zu erreichen, wurde Dibromhexafluorpropan als Elektrophil gewählt und unter den bereits optimierten Reaktionsbedingungen eingesetzt.



Die Darstellung des (S_p)-konfigurierten bromierten (Aminomethyl)ferrocens **22** verlief erfolgreich und die Verbindung konnte eindeutig mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Chromatographie nachgewiesen werden. Die ausgewerteten Daten sind im experimentellen Teil zu finden.

Die Enantiomerenreinheit sollte auch in diesem Fall qualitativ mittels der Zugabe des Anthryl-Alkohols **16** stattfinden. Nachfolgend sind die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren im Bereich des AB-Systems sowohl vor der Zugabe als auch nach der Zugabe des chiralen Alkohols **16** abgebildet.

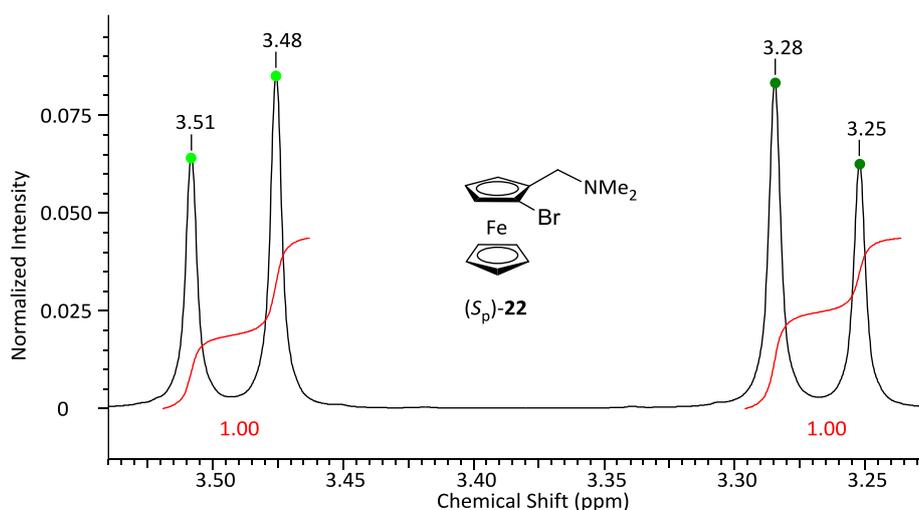


Abbildung 4.6 ●● Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung (S_p)-**22** ohne die Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**.

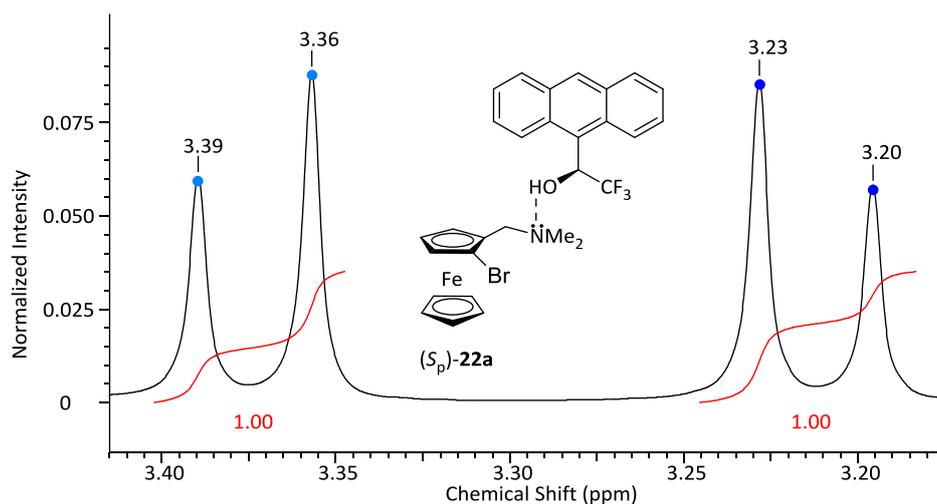


Abbildung 4.7 ●● Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung (S_p) -**22a** nach der Zugabe des Anthryl-Alkohols **16**.

Es findet eine Aufspaltung der diastereotopen Protonen statt und es bildet sich ebenfalls ein AB-System. Nach der Zugabe des chiralen Alkohols **16** wird kein doppelter Satz dieser Signale beobachtet, da nur eines der beiden möglichen Enantiomere, in diesem Fall das (S_p) -Enantiomer, vorliegt. Es kann also qualitativ mittels dieser Methode die Enantiomerenreinheit (> 99:1) dieser Verbindung bestätigt werden

Interessanterweise liegt das AB-System ohne die Zugabe des Alkohols bei den Verbindungen (R_p) -**22**, (S_p) -**22** und (rac) -**22** bei exakt der gleichen Verschiebung. Wird vor der Messung des ^1H -NMR-Spektrums ein Milligramm (entspricht ca. 1% der gesamten Probenkonzentration) des Anthryl-Alkohols **16** zugefügt, verschieben sich die Signale. Bei der racemischen Verbindung **22** wird ein doppelter Signalsatz im gesamten NMR-Spektrum für das (R_p) - und das (S_p) -Konformer, welche zum gleichen Anteil in der Lösung vorliegen, beobachtet. Das Signal des AB-Systems für das (R_p) -Enantiomer ist nun ins Hochfeld verschoben und das des (S_p) -Enantiomers ist weiter ins Tieffeld verschoben. Alle drei Spektren sind in der nachfolgenden Abbildung zusammengefasst, um die Verschiebungen zu verdeutlichen.

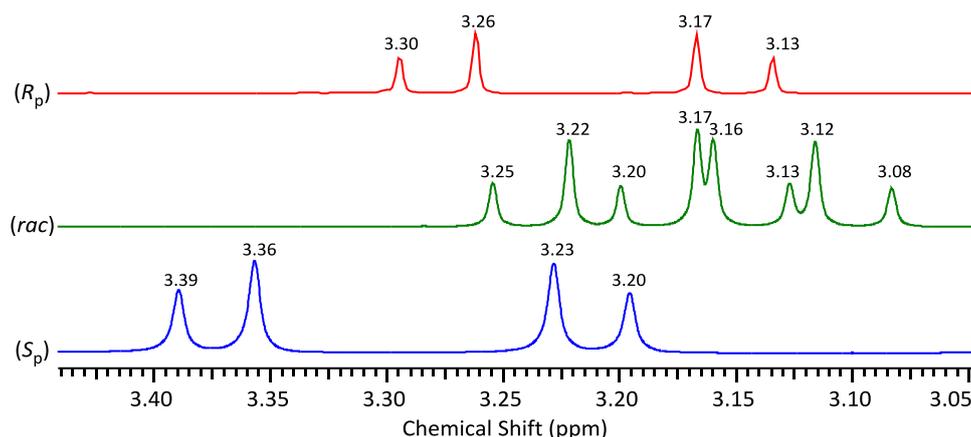


Abbildung 4.8 Ausschnitte aus den jeweiligen ^1H -NMR-Spektren: Rot – AB-System des (R_p)-**22**, grün – AB-System des (rac)-**22**, blau – AB-System des (S_p)-**22** mit Angabe der jeweiligen Verschiebungen in ppm.

Wie den einzelnen Spektren deutlich zu entnehmen ist, bewirkt die Zugabe des Anthryl-Alkohols **16** die Verschiebung des AB-Systems, obgleich diese ohne dessen Zugabe identisch waren.

Die NMR-Versuche der bromierten Verbindungen haben die Vorteile dieser Methode bestätigt. Es kann mittels der Zugabe eines einfachen chiralen Alkohols **16** qualitativ die Enantiomerenreinheit ohne großen Aufwand schnell und zuverlässig ermittelt werden. In diesem Fall ist es sogar möglich, anhand der Verschiebungen des AB-Systems die jeweiligen Konfigurationen zu unterscheiden, vorausgesetzt eine der beiden Konfigurationen ist bereits bekannt. Im Verlauf der Arbeit wurde die Bestimmung der Enantiomerenreinheit mittels dieser Methode durchgeführt.

4.2 Lithierung und Substitution mit Disulfiden

4.2.1 Kenntnisstand und Hinführung zum Thema

Wird bei *SciFinder* der Begriff „ N,S -Ligands“ eingegeben, so werden unzählige Publikationen angezeigt, die diesen Ausdruck oder eines der Wörter beinhalten. Die Literaturstellen reichen von Mitte/Ende der 1980er Jahre bis in die heutige Zeit. Diese Liganden sind also sehr interessant und bis heute Bestandteil der aktuellen Forschung. Bei der Suche nach der Synthese von N,S -Liganden gehen die Publikationen oft mit den Koordinationsversuchen mit unterschiedlichsten Metallsalzen oder der Suche nach einer passenden Anwendung, meist in der homogenen Katalyse, einher.

Die beschriebenen Liganden unterscheiden sich sowohl in ihrem Design als auch in der Anwendung, für die sie dargestellt wurden. So reichen die Strukturmotive von einfachen organischen Verbindungen über Halbsandwich- oder Sandwich-Komplexe, zu denen auch die Verbindungsklasse der Ferrocene gehört, bis hin zu komplexeren Strukturen, die bspw. mehrere heteroatomare organische Ringe beinhalten.^[44–47] Die beschriebenen Anwendungen in diesen ausgewählten Literaturstellen gehen von klassischer Katalyse über Photolumineszenz bis hin zu Untersuchungen zur Hemmung von Krebszellen mit u. a. ferrocenbasierten Liganden.^[45] So war es vom höchsten Interesse, *N,S*-haltige Liganden darzustellen und eigene Untersuchungen im Hinblick auf deren Anwendung durchzuführen.

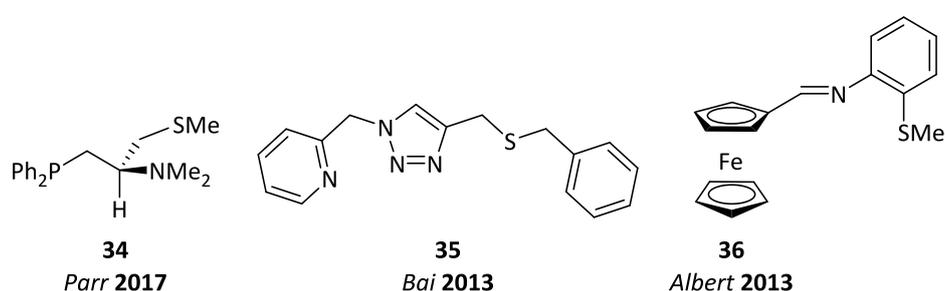
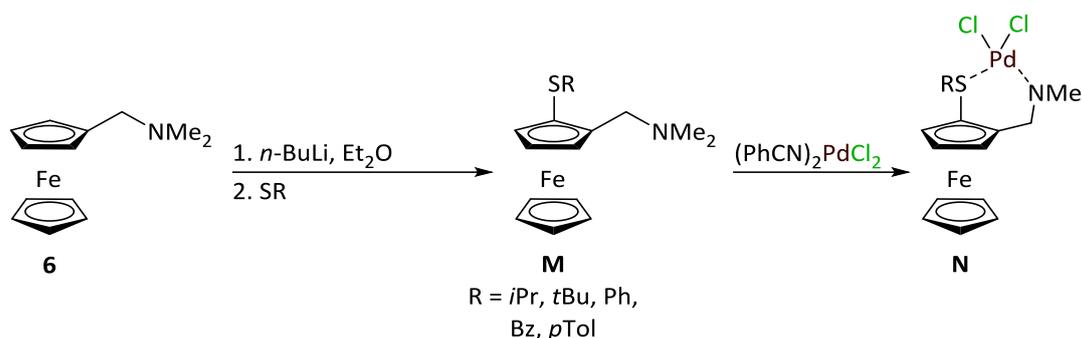


Abbildung 4.9 Einige Beispiele ausgewählter *N,S*-Liganden, welche in der Literatur Erwähnung finden.^[45–47]

4.2.1.1 Einführung zu einfach substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten

Die Darstellung solcher Liganden sollte zunächst mit einigen verfügbaren Disulfiden stattfinden. Diese literaturbekannten Verbindungen wurden erstmals von BRUBAKER JR. 1986 beschrieben und charakterisiert.^[48] Die Versuchsreihe mit den unterschiedlichen Disulfiden wurde zwei Jahre später von der selben Forschungsgruppe erweitert und zusätzlich mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid umgesetzt.^[49] Alle in diesen Publikationen dargestellten Verbindungen konnten nur als Racemat erhalten werden, da es zu der Zeit noch nicht möglich war, das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) selektiv enantiomerenrein umzusetzen.



Schema 4.9 Synthese thioalkyl-haltiger (Aminomethyl)ferrocene **M** von BRUBAKER JR. und deren Umsetzung mit Palladium(II)chlorid **N**.^[48,49]

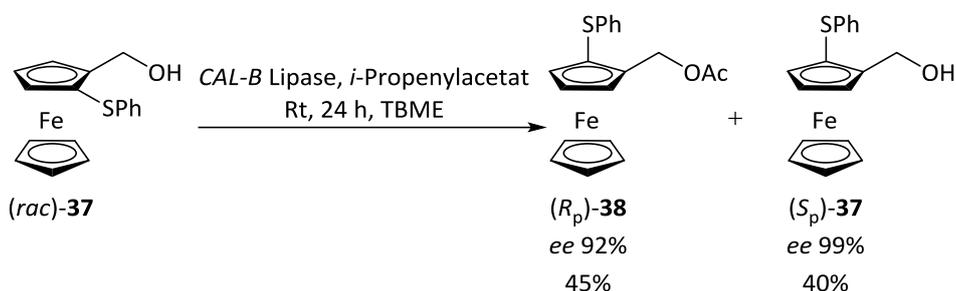
Diese Versuchsreihe wurde von der gleichen Forschungsgruppe um BRUBAKER JR. erweitert, in der diese neuartigen palladiumhaltigen Liganden gezielt in der selektiven Hydrierung von Doppelbindungen getestet wurden.^[50–52] Diese einfach zu synthetisierenden und luftstabilen Liganden zeigten sehr gute katalytische Eigenschaften, wobei die Umsätze fast ausschließlich bei 100% lagen, keine Induktionszeit benötigt wurde und die *turn over rate* bei 300–500 mol/mol cat h lag. Die Selektivitäten lagen im hohen zweistelligen Bereich bei über 90%. Insgesamt verliefen diese Reaktionen bei sehr milden Bedingungen: Es wurde nur ein relativ geringer H_2 -Druck bei Raumtemperatur ausgeübt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei den thioalkylsubstituierten Ferrocenylliganden, die mit Palladiumsalzen umgesetzt wurden, um sehr effektive und selektive Katalysatorsysteme für die Hydrierung von Doppelbindungen in unterschiedlichen Substraten handelt.

Auf dem Gebiet der Thioferrocene wurden im Laufe der Jahre einige weitere Anstrengungen unternommen, um die vielversprechenden Liganden gezielt enantioselektiv darstellen zu können. Erste Erfolge im Bereich der chiralen *N,S*-Liganden hatte die Gruppe um UGI 1984 zu verzeichnen. Diese konnten beim Einsatz von (Aminoethyl)ferrocen, auch als UGI-Amin **9** bekannt, chirale Sulfoxide darstellen.^[53] Allerdings wurde hierbei ein anderes Edukt verwendet, bei welchem die *ortho*-Lithiierung bereits enantioselektiv verläuft (s. Kap. 2.1.2). Bei der Verwendung von (Aminomethyl)ferrocen **6** ist die Herausforderung größer, die Lithiierung zugunsten eines Enantiomers durchzuführen, da es des Einsatzes eines chiralen Auxiliars oder eines chiralen Lithiierungsreagenzes bedarf. Außerdem wurden hierbei die eingesetzten Disulfide oxidiert, um zu den Sulfoxiden zu gelangen.

Die erste Publikation, die sich mit den chiralen thioalkylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocenen beschäftigt, wurde 1997 von PATTI *et al.* veröffentlicht.^[54] Ihnen ist es gelungen,

einige thiosubstituierte (Aminomethyl)ferrocene zunächst in korrespondierende Hydroxide umzuwandeln und im Anschluss unter Zugabe einer Lipase die Enantiomerentrennung selektiv zum (R_p)-Enantiomer durchzuführen. Weitere Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet ließen über zehn Jahre auf sich warten.

MERABET-KHELLASI *et al.* publizierten in den Jahren 2008 und 2009 die Lipase-induzierte Enantiomerentrennung des Thiophenylferrocenylalkohols **37**, wobei sowohl das (R_p)- als auch das (S_p)-Enantiomer selektiv in sehr guten Ausbeuten und sehr guten Enantiomerenüberschüssen erhalten werden konnten.^[55,56]



Schema 4.10 Enantiomerentrennung eines racemischen Thiophenylferrocenyl-Alkohols **37** zum acetylierten (R_p)-konfigurierten Produkt **38** und zum (S_p)-konfigurierten Alkohol **37** mit Hilfe der CAL-B-Lipase.^[55]

Diese Reaktionen sind jedoch sehr limitiert, da mit dem verwendeten Enzym unter physiologischen Bedingungen gearbeitet werden muss und der Erfolg dieser Synthese sehr stark vom pH-Wert abhängt. Außerdem ist die Umwandlung der Amino- in die Alkoholfunktion bei dem thiophenylsubstituierten Ferrocen in dieser Reaktion unabdingbar, um schließlich erfolgreich die Enantiomerentrennung durchführen zu können. Letztendlich können die erhaltenen Liganden durch die eingeführte Hydroxidfunktion nicht als potentielle Katalysatoren dienen, da sie unter anderem stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind.

Eine sehr effektive Methode zur enantiomerenreinen Synthese von (Aminomethyl)ferrocenen **6** konnte, wie bereits im Kapitel 2.1.3 beschrieben, im eigenen Arbeitskreis entwickelt werden.^[25] Diese hat den Vorteil, dass beide Enantiomere unabhängig voneinander selektiv dargestellt werden können und die Liganden nicht in andere Substrate umgewandelt werden müssen. Somit können die erhaltenen Produkte sofort als potentielle Liganden in der Katalyse eingesetzt werden.

4.2.1.2 Einführung zu mehrfach substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei dem (Aminomethyl)ferrocen **6** um ein vielseitig einsetzbares Molekül, vor allem in der Katalyse. Daher ist das Design des Liganden sehr wichtig und vom großen Interesse. Nach der einfachen Substitution in *ortho*-Position bleiben mehrere Stellen im Molekül frei, an die weitere Substituenten eingeführt werden könnten.

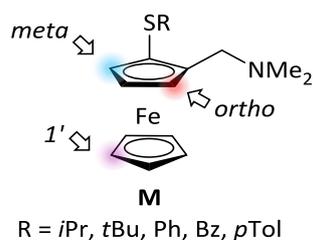
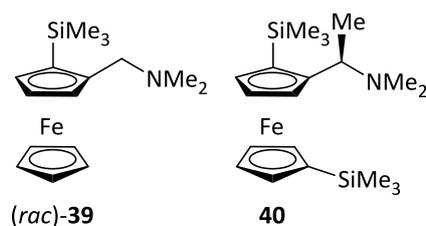


Abbildung 4.10 Verfügbare Positionen in einem einfach substituierten (Aminomethyl)ferrocen.

Vor allem sollte die zweite freie *ortho*-Position aufgrund des DoM-Effekts leicht zugänglich sein. Interessanterweise gibt es auf dem Gebiet der zweiten *ortho*-Lithiierung nur sehr wenige Forschungsergebnisse und Publikationen zu verzeichnen. Umso spannender ist die Fragestellung, woran es bisher gescheitert ist, weitere Gruppen in die zweite *ortho*-Position einzuführen, um so das Ligandendesign vielfältiger gestalten zu können.

Das Trimethylchlorsilan ist eine gängige Chemikalie im eigenen Arbeitskreis und das erste Elektrophil der Wahl. Die erste Erwähnung findet das silylsubstituierte (Aminomethyl)ferrocen **39** 1967 in dem Aufsatz von MARR.^[19] Dieser untersuchte die Lithiierung von **39** zu unsymmetrisch substituierten Silylferrocenyl-Liganden. Über die Jahre wurden jedoch nicht allzu viele Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet gesammelt.

Eine weiterführende Studie wurde von PALITZSCH *et al.* 1998 veröffentlicht.^[57] Diese trugen zu neuen analytischen Daten für Verbindung **39** bei und konnten noch einige andere neuartige Liganden synthetisieren und vollständig charakterisieren. Trimethylsilylsubstituierte (Aminoethyl)ferrocene haben den Vorteil, dass sie das gesamte Molekül löslicher machen und damit die Handhabung und die säulenchromatographische Aufreinigung erleichtern. Das 1,1'-Bis(trimethylsilyl)substituierte (Aminomethyl)ferrocen **40** ist seit Ende der 80er Jahre bekannt und wurde von CULLEN *et al.* publiziert.^[58]



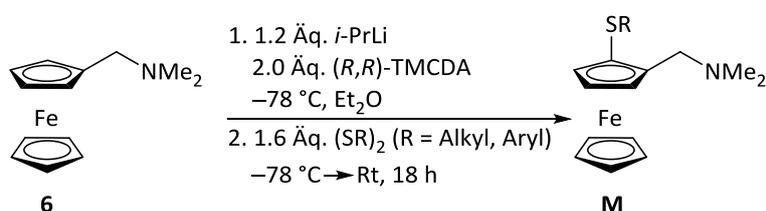
Schema 4.11 Molekülstrukturen des TMS-substituierten (**39**, links) und 1,1'-bis(trimethylsilyl)-substituierten (Aminomethyl)ferrocens (**40**, rechts).

Die Silylgruppen haben den Vorteil, dass sie sich leicht durch Säuren entfernen lassen, wodurch weitere Wege im Ligandendesign eröffnet werden. Jedoch lassen sich kaum ferrocenylbasierte Liganden, welche in beiden *ortho*-Positionen substituiert sind, finden. Derartige thiophenyl- und trimethylsilylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocene sind auch nach umfangreicher Recherche gänzlich unbekannt.

4.2.2 Ergebnisse und Diskussion

4.2.2.1 Einfach substituierte (Aminomethyl)ferrocenylderivate

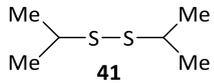
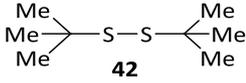
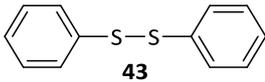
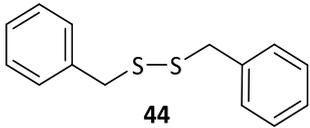
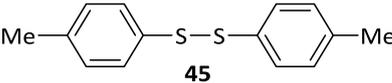
Im folgenden Kapitel dieser Arbeit werden unterschiedliche Disulfide als Elektrophile untersucht und an das (Aminomethyl)ferrocen **6** angebracht, sowie die erhaltenen Ergebnisse anschließend diskutiert. Zu diesem Zweck wurden die unterschiedlichen Abfangreagenzien unter den etablierten Lithierungs- und Substitutionsbedingungen sowohl für die racemische als auch für die enantiomerenreine Ausgangsverbindung synthetisiert (Schema 4.12).



Schema 4.12 Enantioselektive Lithierung mit anschließender Substitution des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**6**).

Die eingesetzten Elektrophile sowie die jeweils erhaltenen Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle 4.3 aufgelistet. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Einträge für die enantiomerenreine Syntheseroute aufgeführt. Die Ausbeuten für das racemische Produkt, sofern vorhanden, sind in Klammern angegeben.

Tabelle 4.3 Auflistung der verwendeten Elektrophile sowie der besten erhaltenen Ausbeuten nach der säulenchromatographischen Aufreinigung. Die Literaturausbeuten sind in der rechten Spalte aufgeführt.^[48,49]

Eintrag	Elektrophil	Ausbeute	Literatursausbeute
1	 41 (SiPr) ₂	33%	32%
2	 42 (StBu) ₂	11% (38%)	54%
3	 43 (SPh) ₂	48% (93%*)	66%
4	 44 (SBz) ₂	43% (92%)	51%
5	 45 (Sp-Tol) ₂	51%	44%

*Ergebnisse aus der eigenen Masterarbeit.^[59]

Im Folgenden werden alle auf diesem Weg synthetisierten enantiomerenreinen thioalkylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocene gezeigt.

Die erhaltenen Verbindungen konnten zudem einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die dazugehörigen Tabellen sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind im experimentellen Teil beigefügt. Da es sich hierbei um literaturbekannte Verbindungen handelt, werden die erhaltenen Daten nicht näher diskutiert.

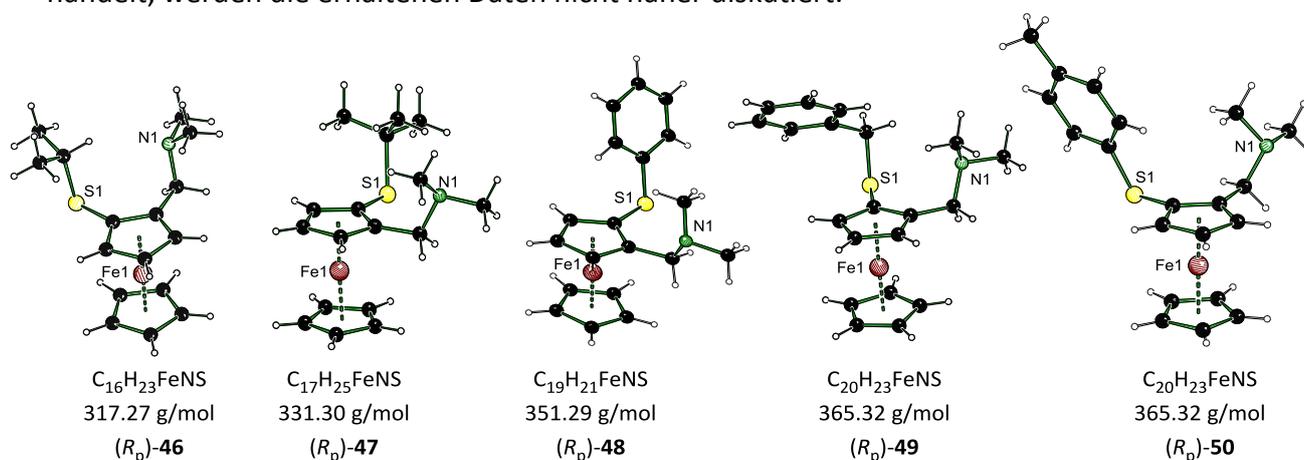
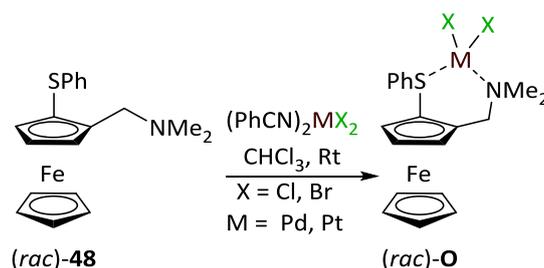


Abbildung 4.11 Schakal-Darstellungen der enantiomerenreinen thioalkylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocene **46-50**.

Die planarchiralen Verbindungen **46-50** konnten in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden. Diese Verbindungen wurden zudem mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Chromatographie untersucht und vollständig charakterisiert. Sowohl die Spektren als auch die Chromatogramme weisen keine Auffälligkeiten auf und die erhaltenen Werte entsprechen den Literaturdaten.^[48,49] Die detaillierte Auswertung der analytischen Daten ist im experimentellen Teil aufgeführt.

Die thioalkylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocene **46-50** können lediglich als Liganden dienen. Hierbei muss ein katalytisch aktives Metall eingesetzt werden. Palladium und Platin werden oft als solche genutzt, wodurch im Rahmen dieser Arbeit die Wahl auf diese Metallsalze fiel und vorab Koordinationsversuche durchgeführt werden sollten. Die racemischen Liganden sollten zunächst mit den ausgewählten Metallsalzen kristallisiert werden, um einen Einblick in die Molekülstruktur im Kristall zu erhalten. Hierzu wurde das thiophenylsubstituierte (Aminomethyl)ferrocen **48** als Edukt gewählt, mit Dibenzonitrilpalladiumdichlorid oder -platindichlorid bzw. -bromid in Chloroform gelöst, bei Raumtemperatur gerührt, mit Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung aufbewahrt.



Schema 4.13 Umsetzung des thiophenylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **48** mit Palladium- bzw. Platinsalzen zu gewünschten Produkten.

Unter den oben gezeigten Reaktionsbedingungen konnte das eingesetzte Edukt **48** sowohl mit Palladium- als auch mit Platinsalzen in kristalliner Form erhalten werden. Die Molekülstrukturen im Kristall sind in der Abbildung 4.12 gezeigt.

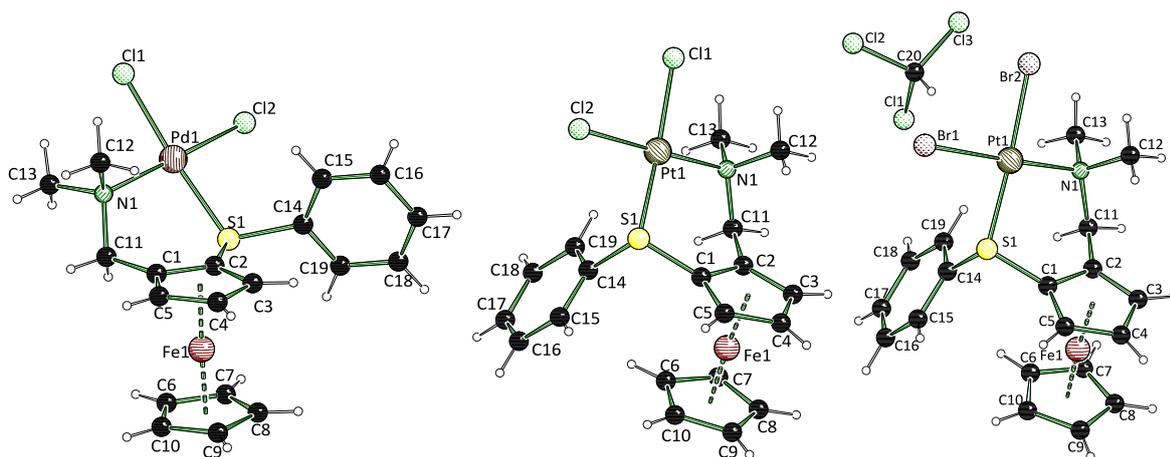


Abbildung 4.12: Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata des **51**, **52** und **53** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **51**: C(2)–S(1) 1.770(5), C(1)–C(11) 1.4843(8), C(11)–N(1) 1.508(7), N(1)–C(12) 1.473(8), N(1)–C(13) 1.486(7), S(1)–C(14) 1.787(6), C(1)–C(2) 1.430(8), N(1)–Pd(1) 2.143(5), S(1)–Pd(1) 2.286(17), Pd(1)–Cl(1) 2.330(18), Pd(1)–Cl(2) 2.300(18); C(2)–S(1)–C(14) 96.9(3), S(1)–C(2)–C(1) 119.9(4), S(1)–C(2)–C(3) 130.4(4), C(1)–C(11)–N(1) 113.0(5), S(1)–C(14)–C(15) 122.7(4), S(1)–C(14)–C(19) 115.4(5), S(1)–Pd(1)–N(1) 94.69(13), S(1)–Pd(1)–Cl(1) 175.20(5), S(1)–Pd(1)–Cl(2) 86.35(5), C(11)–N(1)–C(12) 110.2(5), C(11)–N(1)–C(13) 105.1(4), C(12)–N(1)–C(13) 109.2(5), C(11)–N(1)–Pd(1) 115.2(3), N(1)–Pd(1)–Cl(1) 90.05(13), N(1)–Pd(1)–Cl(2) 176.55(14). Das kokristallisierte Dichlormethan und das zweite Molekülfragment wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **52**: C(1)–S(1) 1.765(9), C(2)–C(11) 1.504(1), C(11)–N(1) 1.482(10), N(1)–C(12) 1.500(9), N(1)–C(13) 1.510(10), S(1)–C(14) 1.783(8), C(1)–C(2) 1.430(12), N(1)–Pt(1) 2.112(6), S(1)–Pt(1) 2.270(18), Pt(1)–Cl(1) 2.305(19), Pd(1)–Cl(2) 2.310(19); C(1)–S(1)–C(14) 107.2(4), S(1)–C(1)–C(2) 123.8(6), S(1)–C(1)–C(5) 126.2(7), C(2)–C(11)–N(1) 113.4(6), S(1)–C(14)–C(15) 117.2(6), S(1)–C(14)–C(19) 120.9(6), S(1)–Pt(1)–N(1) 98.75(17), S(1)–Pt(1)–Cl(1) 168.42(7), S(1)–Pt(1)–Cl(2) 83.46(7), C(11)–N(1)–C(12) 108.5(6), C(11)–N(1)–C(13) 105.2(6), C(12)–N(1)–C(13) 108.0(6), C(11)–N(1)–Pt(1) 114.7(4), N(1)–Pt(1)–Cl(1) 90.00(17), N(1)–Pt(1)–Cl(2) 175.85(17). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **53**: C(1)–S(1) 1.765(4), C(11)–N(1) 1.520(5), N(1)–Pt(1) 2.129(4), S(1)–Pt(1) 2.276(10), Pt(1)–Br(1) 2.4362(5), Pt(1)–Br(2) 2.4469(5); C(1)–S(1)–C(14) 106.05(18), C(2)–C(11)–N(1) 113.3(3), C(11)–N(1)–Pt(1) 114.2(2), S(1)–Pt(1)–N(1) 98.49(10), S(1)–Pt(1)–Br(1) 83.34(3), S(1)–Pt(1)–Br(2) 168.24(3), N(1)–Pt(1)–Br(1) 174.00(10), N(1)–Pt(1)–Br(2) 90.51(10), Br(1)–Pt(1)–Br(2) 88.478(17).

Die Verbindung **51** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von dunkelroten Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül.

Die Verbindung **52** kristallisierte im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält zwei ganze Moleküle und ein Dichlormethan-Molekül, welches als Lösungsmittel verwendet wurde und der Übersichtlichkeit halber in der Abbildung 4.12 entfernt wurde.

Die Verbindung **53** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ in Form von gelben Plättchen aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül und ein Dichlormethanmolekül.

Alle drei erhaltenen Verbindungen weisen Koordinationen sowohl zum Schwefel- als auch zum Stickstoffzentrum auf und beinhalten noch zwei Halogene, welche im Verlauf einer katalytischen Reaktion einfach entfernt werden können. Der Ligand ist vielseitig einsetzbar, da sowohl Palladium als auch unterschiedlich substituierte Platinsalze eine Koordination eingehen. Desweiteren wäre es möglich, auch andere katalytisch aktive Metallsalze in diesem Zusammenhang zu testen.

Die erwähnten Koordinationsversuche wurden in einem sehr kleinen Maßstab durchgeführt, um die Fähigkeit des Liganden, Koordinationen mit katalytisch aktiven Metallen einzugehen, zu testen. Eingehende Charakterisierung der dargestellten Verbindungen sowie eine Untersuchung der Katalysefähigkeit in Modellreaktionen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt.

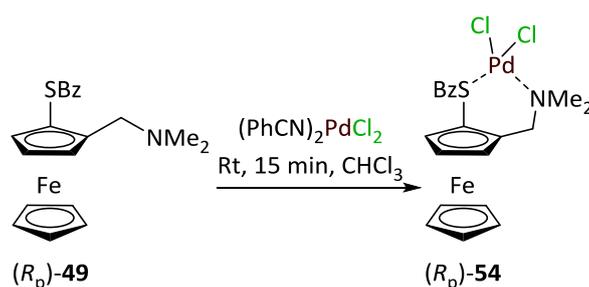
Tabelle 4.4 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **51**, **52** und **53**.

Verbindung	51	52	53*
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₁ Cl ₂ FeNPdS	C ₃₉ H ₄₄ Cl ₆ Fe ₂ N ₂ Pt ₂ S ₂	C ₂₀ H ₂₂ Br ₂ Cl ₃ FeNPtS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	528.58	1319.46	825.55
Temperatur [K]	99.98	100.0	100.01
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.090(4)	11.5948(3)	20.7967(12)
<i>b</i> [Å]	21.720(11)	12.7104(3)	7.7003(4)
<i>c</i> [Å]	10.628(6)	17.1275(5)	15.1386(9)
α [°]	90	108.9910(10)	90
β [°]	113.056(18)	100.4430(10)	90
γ [°]	90	104.8200(10)	90
Zellvolumen [Å ³]	1930.7(17)	2208.67(10)	2424.3(2)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	2	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.818	1.984	2.262
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	17.101	21.195	10.084
<i>F</i> (000)	1056.0	1268.0	1560.0
Kristallgröße [mm ³]	0.072 × 0.062 × 0.037	0.212 × 0.116 × 0.106	0.665 × 0.362 × 0.088
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)	CuK α (λ = 1.54178)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	8.142 bis 141.99	7.666 bis 135.998	4.752 bis 64.98
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31
	-26 ≤ <i>k</i> ≤ 26	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	23449 3722	24693 7856	64019 8728
Unabhängige Reflexe	[<i>R</i> _{int} = 0.0589, <i>R</i> _{sigma} = 0.0358]	[<i>R</i> _{int} = 0.0424, <i>R</i> _{sigma} = 0.0474]	[<i>R</i> _{int} = 0.0460, <i>R</i> _{sigma} = 0.0402]
Daten / Restraints / Parameter	3722/0/228	7856/0/297	8728/1/266
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.097	1.118	1.030
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0508, <i>wR</i> ₂ = 0.1249	<i>R</i> ₁ = 0.0446, <i>wR</i> ₂ = 0.1201	<i>R</i> ₁ = 0.0224, <i>wR</i> ₂ = 0.0588
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0588, <i>wR</i> ₂ = 0.1310	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1241	<i>R</i> ₁ = 0.0237, <i>wR</i> ₂ = 0.0596
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.79/-0.71	3.11/-3.35	1.47/-1.28
Flack-Parameter	–	–	0.005(4)

*Im Racemat von (*rac*)-**53** kristallisieren die Enantiomere in separaten Kristallen.

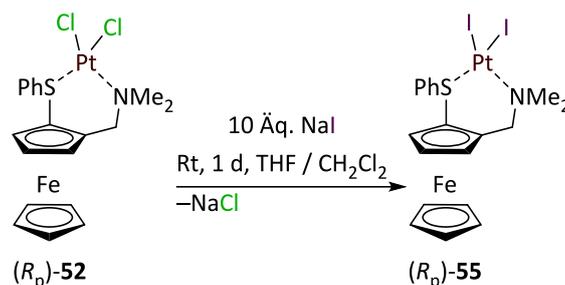
Die erhaltenen Molekülstrukturen im Kristall weisen keine unerwarteten Bindungslängen bzw. –winkel auf. Eine vergleichbare Struktur konnte 1990 von BRUBAKER JR. einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die dort erhaltenen Bindungslängen zum Palladiumzentrum stimmen mit den eigens erhaltenen Werten in der Verbindung **51** überein.^[51] Da alle dargestellten Liganden in den zuvor erwähnten Publikationen racemisch synthetisiert wurden, war es vom großen Interesse, diese ebenfalls enantiomerenrein darzustellen und mit Platin- bzw. Palladiumsalzen umzusetzen. Es ist erstmalig gelungen, Koordinationsverbindungen von enantiomerenreinen thiophenyl- bzw. thiobenzylsubstituierten Ferrocenylliganden mit Platin(II)iodid und Palladium(II)chlorid darzustellen und einkristallröntgenstrukturanalytisch zu untersuchen.

Die Darstellung des enantiomerenreinen Palladiumchlorid-koordinierten (Aminomethyl)ferrocens **54** erfolgte nach der gleichen Vorschrift, wie die Synthese desselben racemischen Produkts. (s. Schema 4.14)



Schema 4.14 Umsetzung des enantiomerenreinen thiobenzyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **49** mit Palladium(II)chlorid zum gewünschten Produkt **54**.

Zur Darstellung der Koordinationsverbindung des (Aminomethyl)ferrocens mit Platiniodid **55** wurde als Edukt bereits die mit Platin(II)chlorid umgesetzte Verbindung (R_p)-**52** eingesetzt. Es wurde ein zehnfacher Überschuss des Natriumiodids in einem THF/Dichlormethan-Gemisch verwendet, um das Chlorid in das Iodid umzuwandeln. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde die überschüssige Lösung entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert, wobei NaI- und NaCl-Salze ausgefallen sind. Die Lösung wurde eingengt, mit Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung aufbewahrt. Dieser Syntheseschritt ist in Schema 4.15 abgebildet. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Diese Versuche wurden im Rahmen des Kooperationsprojektes von PROF. DR. KNORR (*University of Franche-Comté, Frankreich*) durchgeführt.



Schema 4.15 Umsetzung des (R_p) -52 mit Natriumiodid zu neuartigen Verbindung (R_p) -55.

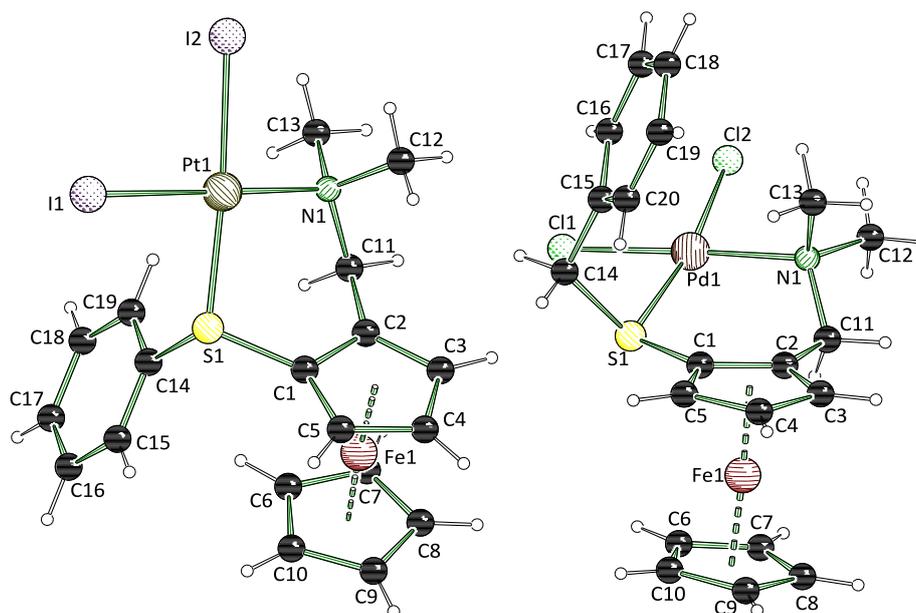


Abbildung 4.13 Molekülstrukturen und Nummerierungsschemata des (R_p) -54 und (R_p) -55 im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von (R_p) -55: C(1)–S(1) 1.760(7), C(2)–C(11) 1.494(10), C(11)–N(1) 1.511(9), N(1)–C(12) 1.500(11), N(1)–C(13) 1.502(9), N(1)–Pt(1) 2.158(8), Pt(1)–I(1) 2.611(7), Pt(1)–I(2) 2.618(6), S(1)–Pt(1) 2.291(18), S(1)–C(14) 1.792(7), C(1)–C(2) 1.431(10); C(1)–S(1)–C(14) 106.8(3), S(1)–C(1)–C(2) 123.0(5), S(1)–C(1)–C(5) 126.3(6), C(1)–C(2)–C(11) 123.2(7), C(2)–C(11)–N(1) 113.2(6), C(11)–N(1)–C(12) 107.7(6), C(11)–N(1)–C(13) 104.2(6), S(1)–C(14)–C(15) 116.9(6), S(1)–C(14)–C(19) 121.5(6), C(12)–N(1)–C(13) 107.9(7), N(1)–Pt(1)–I(1) 175.8(18), N(1)–Pt(1)–I(2) 92.0(16), I(1)–Pt(1)–I(2) 88.3(2), S(1)–Pt(1)–I(2) 168.7(5), S(1)–Pt(1)–I(1) 82.6(5). Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül und ein THF-Molekül, welches der Übersichtlichkeit halber entfernt wurde. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von (R_p) -54: C(1)–S(1) 1.758(2), C(2)–C(11) 1.492(3), C(11)–N(1) 1.503(2), N(1)–C(12) 1.494(3), N(1)–C(13) 1.496(3), S(1)–C(14) 1.844(2), C(1)–C(2) 1.433(3), N(1)–Pd(1) 2.121(18), S(1)–Pd(1) 2.299(5), Pd(1)–Cl(1) 2.328(5), Pd(1)–Cl(2) 2.295(6); C(1)–S(1)–C(14) 101.78(10), S(1)–C(1)–C(2) 123.78(15), S(1)–C(2)–C(5) 127.3(16), C(2)–C(11)–N(1) 114.48(16), S(1)–C(14)–C(15) 116.73(14), S(1)–Pd(1)–N(1) 97.59(5), S(1)–Pd(1)–Cl(1) 81.57(2), S(1)–Pd(1)–Cl(2) 169.89(2), C(11)–N(1)–C(12) 110.65(16), C(11)–N(1)–C(13) 105.1(16), C(12)–N(1)–C(13) 108.02(17), C(11)–N(1)–Pd(1) 111.68(12), N(1)–Pd(1)–Cl(1) 177.81(5), N(1)–Pd(1)–Cl(2) 92.15(5).

Die Verbindung (R_p) -54 kristallisierte ebenfalls im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form von braunen Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül.

Die Verbindung (*R_p*)-**55** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pna2₁* in Form von orangefarbenen Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül und ein THF Molekül, welches als Lösungsmittel verwendet wurde.

Tabelle 4.5 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindungen **55** und **54**.

Verbindung	55	54
Empirische Formel	C ₂₃ H ₂₉ FeI ₂ NOPtS	C ₂₀ H ₂₃ Cl ₂ FeNPdS
Formelmass [g·mol ⁻¹]	872.27	542.60
Temperatur [K]	104.08	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna2₁</i>	<i>P2₁2₁2₁</i>
<i>a</i> [Å]	21.1870(16)	10.0650(5)
<i>b</i> [Å]	7.8084(7)	10.4061(6)
<i>c</i> [Å]	15.2002(12)	19.3944(11)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2514.7(4)	2031.32(19)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	2.304	1.774
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	8.688	1.970
<i>F</i> (000)	1632.0	1088.0
Kristallgröße [mm ³]	0.239 × 0.186 × 0.122	0.228 × 0.19 × 0.06
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.56 bis 53.972	5.632 bis 74.168
Index-Breite	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 27	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	44283	64838
Unabhängige Reflexe	5431 [R _{int} = 0.0599, R _{sigma} = 0.0327]	9910 [R _{int} = 0.0307, R _{sigma} = 0.0238]
Daten / Restraints / Parameter	5431/1/274	9910/0/238
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	0.553	1.069
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0212, wR ₂ = 0.0569	R ₁ = 0.0247, wR ₂ = 0.0498
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0247, wR ₂ = 0.0610	R ₁ = 0.0307, wR ₂ = 0.0512
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.85/-0.68	0.52/-0.51
Flack-Parameter	-0.013(3)	0.004(4)

Es konnte erstmalig die Struktur von (*R_p*)-**54** in der enantiomerenreinen Form dargestellt und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Auch hier liegen die gemessenen Bindungslängen und –winkel im erwarteten Bereich. Die katalytische Aktivität dieser Verbindung sollte ähnlich zu der racemischen Verbindung sein.^[52] Die Selektivität müsste sich jedoch deutlich verbessern, da es sich hierbei um einen enantiomerenreinen Liganden handelt. Dieses wird gerade für die asymmetrische Katalyse angestrebt, da das Substrat in nur eine mögliche Konformation durch die vorhandene chirale Information überführt und so die Wahrscheinlichkeit für die Bildung unerwünschter Nebenprodukte verringert wird.

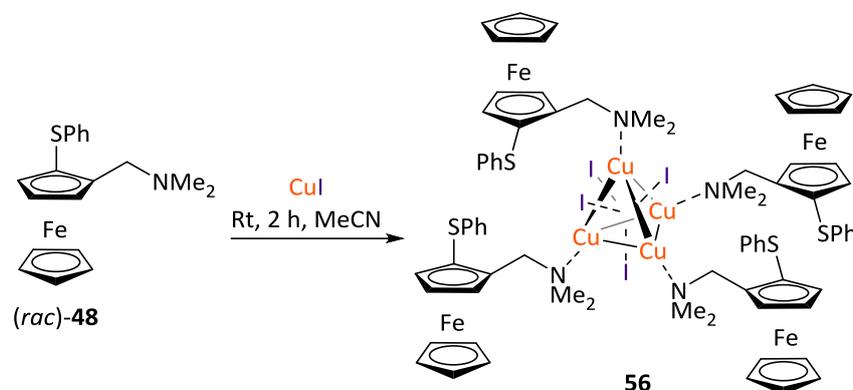
Die Struktur (*R_p*)-**55** wurde erstmalig röntgenkristallographisch untersucht. Die Bindungslängen zum Platinzentrum sind denen aus der Struktur **52** ähnlich. Lediglich die Bindungslänge zum Iod ist länger als die zum Chlor, was auf die Größe des Iodatoms zurückzuführen ist. Eine solche Verbindung wurde in der Literatur zwar nicht beschrieben, aber sie sollte ähnliche katalytische Eigenschaften aufweisen wie die bereits beschriebenen und getesteten Liganden.

Neben den bewährten Metallsalzen wie Platin und Palladium, die in der Katalyse zum Einsatz kommen, gibt es noch zahlreiche weitere Metalle, die hierfür in Frage kommen könnten. So rückt der Zusatz von Kupfersalzen seit einiger Zeit immer mehr in den Vordergrund und ist Bestandteil der aktuellen Forschung.^[60]

Seit Ende der 60er Jahre ist die Bildung von Kupfer-Komplexen mit heterocyclischen Aminen bekannt.^[61] Nur wenige Jahre später ist die Fähigkeit dieser Komplexe zu lumineszieren entdeckt und im Laufe der Jahre näher erforscht worden.^[62] Hierdurch lassen sich neue Anwendungsgebiete für solche Verbindungen eröffnen. Die Wichtigkeit der schwefelhaltigen Liganden in Kombination mit Kupfersalzen und deren ungewöhnliche Eigenschaften werden im nächsten Kapitel (Kap. 4.3) ausführlicher behandelt.

In Kooperation mit Prof. KNORR (*University of Franche-Comté*, Frankreich) wurden die Koordinationsversuche mit den dargestellten thioalkyl-haltigen Ferrocenylliganden durchgeführt. Sein Forschungsgebiet umfasst ein breites Feld der Koordinationschemie.^[63] Es konnte bei dem Versuch, thiophenylsubstituiertes (Aminomethyl)ferrocen **48** mit Kupferiodid zu kristallisieren, erstmalig die Verbindung **56** erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

Hierzu wurde Kupferiodid in Acetonitril vorgelegt und der Ligand **48** zugefügt. Die Reaktionslösung wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann bis zur Lösung des Feststoffs erhitzt und anschließend bis zur Kristallbildung bei 5 °C aufbewahrt.



Schema 4.16 Umsetzung der Verbindung (*rac*)-**48** mit Kupferiodid zum Tetramer **56**.

Nachdem eine Kristallbildung beobachtet werden konnte, wurde zunächst angenommen, dass es sich bei diesem Liganden mit Kupferiodid höchstwahrscheinlich um einen Dimer handeln würde, wobei sowohl Schwefel- als auch Stickstoffatome an der Koordination beteiligt sein müssten. Überraschenderweise wurde nach der Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalyse festgestellt, dass ein Tetramer gebildet wurde, in dem Kupferatome nur von Stickstoff koordiniert werden. Dieses Verhalten würde sich mit dem HSAB-Konzept erklären lassen. HSAB steht für „*Hard and Soft Acids and Bases*“ und wurde 1963 von Pearson erstmals vorgestellt.^[64] Nach diesem Konzept ist der Thiophenyl-Substituent eine weiche, leicht zu polarisierende Gruppe. Stickstoff gehört eher zu den harten Basen und Kupfer wird zwischen harten und mittelharten Säuren eingestuft. Deshalb findet die Koordination in diesem Fall ausschließlich zwischen Stickstoff- und Kupferzentren statt. Ein Austausch der Phenyl- zu bspw. einer *tert*-Butylgruppe könnte unter denselben Reaktionsbedingungen eine andere geometrische Struktur des Endprodukts liefern, da das Schwefelzentrum durch diese Alkylgruppe „härter“ gemacht würde.

Bei diesem racemischen Cluster handelt es sich um eine neuartige Verbindung, die in dieser Form nicht literaturbekannt ist. Ähnlich aufgebaute Verbindungen kristallisieren meist in Form von dimeren Strukturen aus.^[65,66] Ein Kupferiodid-Tetraeder dieser Art, wobei die Kupferatome von Stickstoffzentren koordiniert werden, wurde von FISCHER 1973 publiziert.^[67]

Die Molekülstruktur im Kristall sowie wichtige Bindungslängen und –winkel sind in der folgenden Abbildung 4.14 aufgeführt.

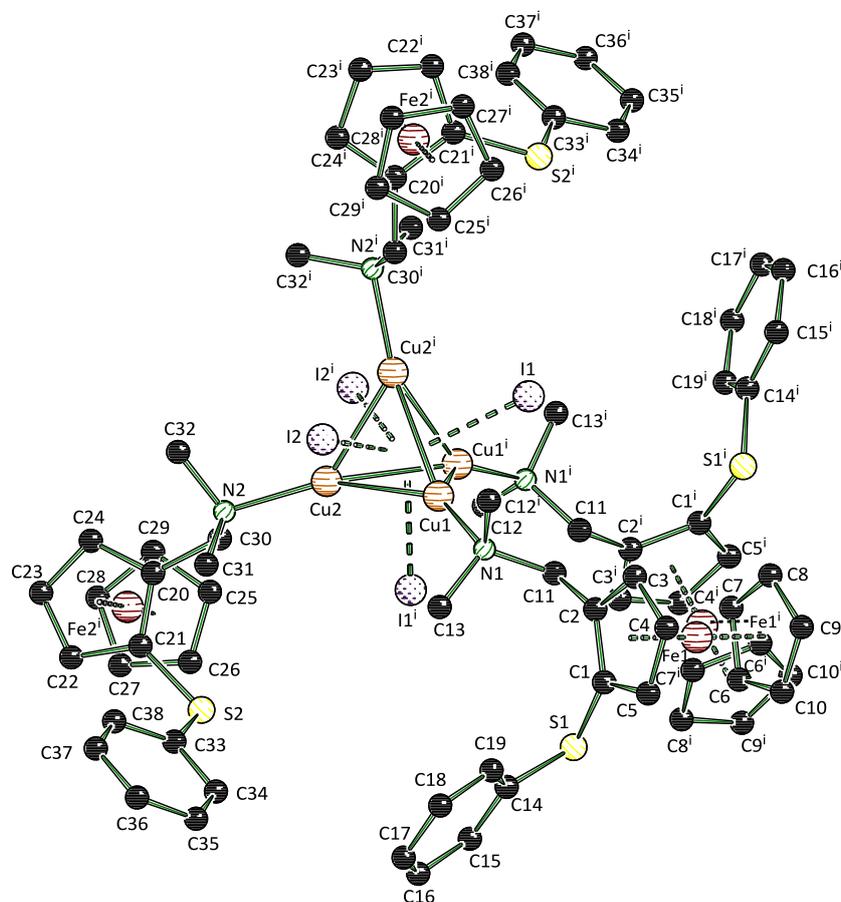


Abbildung 4.14 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des **56** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Cu(1)–Cu(2) 2.704(7), Cu(1)–Cu(1ⁱ) 2.626(9), Cu(2)–Cu(1ⁱ) 2.723(7), Cu(2)–Cu(2ⁱ) 2.567(9), I(2)–Cu(1ⁱ) 2.675(5), I(1)–Cu(1) 2.693(5), I(1)–Cu(2ⁱ) 2.686(5), I(2)–Cu(1) 2.696(5), I(2)–Cu(2ⁱ) 2.690(5), I(2)–Cu(2) 2.716(5), Cu(1)–N(1) 2.116(3), Cu(2)–N(2) 2.094(3), N(1)–C(11) 1.485(5), N(2)–C(30) 1.503(5); Cu(2)–Cu(1)–Cu(1ⁱ) 61.43(16), Cu(1ⁱ)–Cu(1)–Cu(2ⁱ) 60.69(16), Cu(2)–Cu(1)–Cu(2ⁱ) 56.46(2), Cu(2ⁱ)–Cu(2)–Cu(1ⁱ) 61.40(16), Cu(2ⁱ)–Cu(2)–Cu(1) 62.15(16), Cu(1ⁱ)–I(1)–Cu(1) 58.59(18), Cu(1ⁱ)–I(1)–Cu(2ⁱ) 60.59(15), Cu(2ⁱ)–I(2)–Cu(1) 60.74(15), Cu(2ⁱ)–I(2)–Cu(2) 56.703(17), I(1)–Cu(1)–Cu(2) 107.58(19), I(2)–Cu(1)–Cu(2) 60.38(15), Cu(1)–Cu(2)–I(2) 59.67(15), N(1)–Cu(1)–I(1) 105.2(9), N(1)–Cu(1)–I(2) 105.59(9), N(1)–Cu(1)–Cu(2) 147.10(9), N(2)–Cu(2)–I(2) 102.26(9), N(2)–Cu(2)–Cu(1) 145.57(9). Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des dargestellten Tetramers, welches zwei vollständig substituierte Ferrocenamine und zwei Kupferiodid-Moleküle enthält. Das Molekül wurde als Tetramer dargestellt und die Wasserstoffe wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt. Symmetrieoperation: $i = 1-x, +y, \frac{1}{2}-z$.

Die Verbindung **56** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C2/c in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält zwei vollständig substituierte

Ferrocenamine und zwei Kupferiodid-Moleküle. Das Molekül wurde als Tetramer mit der Symmetrieoperation: $i = 1-x, +y, \frac{1}{2}-z$ dargestellt.

Tabelle 4.6 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **56**.

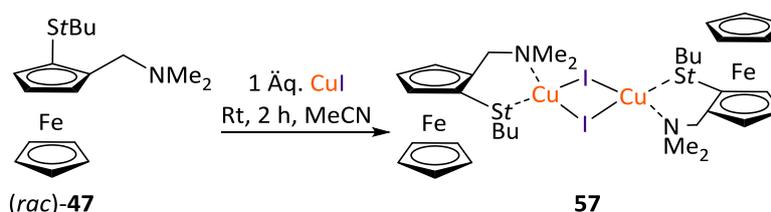
Verbindung	56
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₁ NSFeCuI
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	541.72
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	25.4923(8)
<i>b</i> [Å]	14.1777(5)
<i>c</i> [Å]	23.8127(10)
α [°]	90
β [°]	108.8736(15)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	8143.7(5)
Formeleinheit pro Zelle Z	16
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.767
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.376
<i>F</i> (000)	4256.0
Kristallgröße [mm ³]	0.145 × 0.1 × 0.057
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich θ [°]	5.592 bis 53.998
Index-Breite	-29 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 30
Gemessene Reflexe	89184
Unabhängige Reflexe	8892 [R _{int} = 0.0549, R _{sigma} = 0.0280]
Daten / Restraints / Parameter	8892/0/437
Goodness-of-fit an F ²	1.071
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0336, wR ₂ = 0.0931
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0454, wR ₂ = 0.1019
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.82/-0.97

Die dargestellte Verbindung **56** enthält einen Kupfertetraeder, welcher durch die oben genannte Symmetrieoperation erzeugt wurde. Die Kupfer-Dreiecksflächen werden von den

jeweiligen Iodzentren überkappt. Die Kupferatome werden durch Stickstofffunktionen des jeweiligen Ferrocenmoleküls koordiniert. Erwartungsgemäß sollte das Metall über eine Stickstoff-Schwefel-Bindung verfügen, was jedoch nach dem Erklärungsansatz des HSAB-Kozept bei dieser Struktur nicht der Fall ist. Auffallend ist, dass der Thiophenyl-Substituent einen möglichst großen Abstand zum Kupferzentrum aufweist.

Die Verbindung **56** konnte nicht auf ihre lumineszierenden Eigenschaften untersucht werden, da nur geringe Mengen davon erhalten werden konnten, welche für die Röntgenstrukturuntersuchung verwendet wurden. Es wäre ebenfalls vom großen Interesse, ein solches Aggregat auch in der Hydrierung einzusetzen und dessen katalytische Aktivität mit den Palladium- bzw. Platinliganden zu vergleichen. Dieses Gebiet war jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit. Solche Strukturen könnten eine sehr gute und günstige Alternative zu anderen Übergangsmetall-basierten Katalysatorsystemen darstellen.

Weiterhin wurde das thio-*tert*-Butyl-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **47** unter denselben Reaktionsbedingungen wie der Thiophenyl-substituierte Ferrocenylligand mit einem Äquivalent Kupferiodid umgesetzt. Das Gemisch wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann solange unter Rückfluss erhitzt, bis sich der gebildete Niederschlag löste, und anschließend bei 5 °C bis zur Kristallbildung aufbewahrt. Die Synthese ist im folgenden Schema 4.17 gezeigt.



Schema 4.17 Umsetzung der Verbindung *(rac)*-**47** mit Kupferiodid zum Dimer **57**.

Das Produkt **57** konnte in Form eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall sowie wichtige Bindungslängen und –winkel sind in der folgenden Abbildung 4.15 dargestellt.

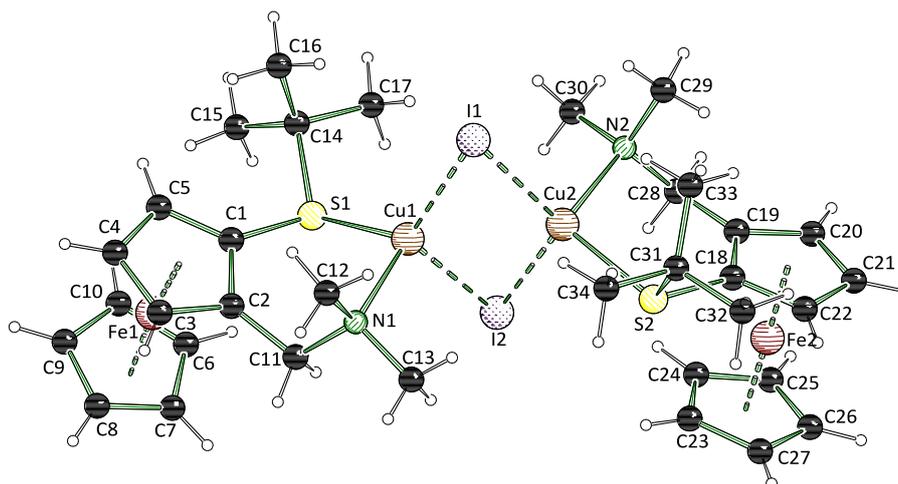


Abbildung 4.15 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des **57** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C1–S1 1.767(3), N1–C11 1.492(4), S1–Cu1 2.3440(8), N1–Cu1 2.145(2), Cu1–I1 2.5819(4), Cu1–I2 2.6918(4), C18–S2 1.769(3), C28–N2 1.474(3), S2–Cu2 2.3052(7), N2–Cu2 2.149(2), Cu2–I1 2.6033(4), Cu2–I2 2.6623(4); C1–S1–Cu1 103.32(9), C11–N1–Cu1 108.18(16), S1–Cu1–I1 125.29(2), S1–Cu1–I2 96.72(2), N1–Cu1–I1 111.87(6), N1–Cu1–I2 105.44(7), Cu1–I1–Cu2 65.392(11), Cu1–I2–Cu2 63.085(11), N2–Cu2–I1 103.75(6), N2–Cu2–I2 104.11(6), S2–Cu2–I1 125.32(2), S2–Cu2–I2 102.87(2), C18–S2–Cu2 103.30(9), C28–N2–Cu2 107.50(16).

Die Verbindung **57** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von gelben Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält das ganze Dimer.

Bei der dargestellten Verbindung **57** handelt es sich um ein Kupferdimer, wobei ein Kupferatom jeweils von Schwefel und vom Stickstoff koordiniert wird. Hierdurch konnte das oben beschriebene Verhalten nach dem HSAB-Konzept veranschaulicht werden. Die *tert*-Butylgruppe führt dazu, dass das ansonsten „weiche“ Schwefelatom wie ein „hartes“ agiert, wodurch die Koordination zum Kupferzentrum ermöglicht wird.

Das dargestellte Dimer **57** wäre ebenfalls ein interessanter Kandidat, welcher in einer katalytischen Reaktion getestet werden könnte. Dessen katalytische Aktivität könnte so mit den gleichen Ferrocenylliganden, die jedoch ein anderes Metall tragen, verglichen werden.

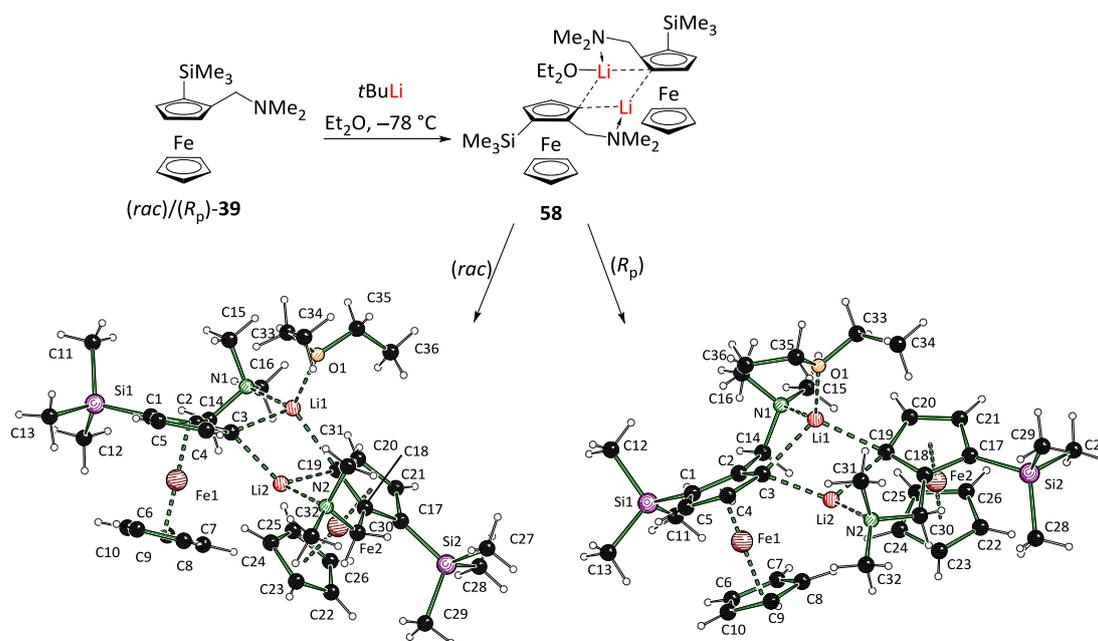
Tabelle 4.7 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **57**.

Verbindung	57
Empirische Formel	C ₃₄ H ₅₀ Cu ₂ Fe ₂ I ₂ N ₂ S ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	1043.46
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.8278(2)
<i>b</i> [Å]	16.0378(4)
<i>c</i> [Å]	23.8871(6)
α [°]	90
β [°]	97.0010(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3736.92(15)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.855
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.674
<i>F</i> (000)	2064.0
Kristallgröße [mm ³]	0.189 × 0.069 × 0.062
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.272 bis 75.778
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 16
Index-Breite	-25 ≤ <i>k</i> ≤ 26
	-40 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Gemessene Reflexe	181415
Unabhängige Reflexe	18940 [R _{int} = 0.0398, R _{sigma} = 0.0251]
Daten / Restraints / Parameter	18940/0/407
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.157
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.0829
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0569, wR ₂ = 0.0869
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	4.93/-1.72

4.2.2.2 Mehrfach substituierte (Aminomethyl)ferrocenylderivate

Im eigenen Arbeitskreis ist es ein großes Anliegen, vor allem lithiierte Intermediate einkristallröntgenstrukturanalytisch zu untersuchen, um so Erkenntnisse über die Reaktivität zu gewinnen. Mittlerweile konnten die Strukturen im Festkörper aller gängiger Lithiumalkyle umfangreich untersucht und so ein großer Beitrag zum Verständnis dieser Verbindungsklasse geleistet werden.^[68] Auch auf dem Gebiet der Ferrocene konnten bereits in der eigenen Forschungsgruppe zahlreiche lithiierte Intermediate kristallisiert und charakterisiert werden.^{[42],[69]}

Es war also von größtem Interesse, ein lithiiertes Intermediat zu kristallisieren, wobei eine der beiden möglichen *ortho*-Positionen am oberen Cyclopentadienylyring bereits durch einen Substituenten besetzt sein sollte. Ein guter Einblick in die lithiierte dimere Struktur konnte im eigenen Arbeitskreis von GOLZ im Rahmen seiner Dissertation erbracht werden.^[69] Nach einigen Optimierungsversuchen ist es ihm gelungen, erstmalig eine metallierte Zwischenstufe des trimethylsilylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **39** in der zweiten unbesetzten *ortho*-Position erfolgreich zu kristallisieren und einkristallröntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Die Strukturen konnten sowohl racemisch als auch enantiomerenrein isoliert und untersucht werden.



Schema 4.18 Darstellung der Molekülstrukturen im Kristall sowohl der racemischen lithiierten Spezies (*rac*)-**58**, als auch der enantiomerenreinen lithiierten Spezies (*R_p*)-**58**.^[69]

In diesem Zusammenhang sollten weitere disubstituierte chirale (Aminomethyl)ferrocene dargestellt werden, wobei zunächst ein Silylsubstituent eingeführt werden sollte. Dieser dient dazu, die gesamte Verbindung löslicher zu machen, wodurch die Handhabung und die Reaktionsführung vereinfacht werden soll. Eine weitere Eigenschaft dieser Verbindungen ist, dass sie enantiomerenrein sind und die Einführung des zweiten Substituenten nur in der zweiten unbesetzten *ortho*-Position stattfinden kann. Auf diesem Wege lassen sich unzählige Elektrophile in diese Position am (Aminomethyl)ferrocen **39** einführen. In der folgenden Abb. 4.16 werden die dargestellten Verbindungen aufgelistet und näher erläutert.

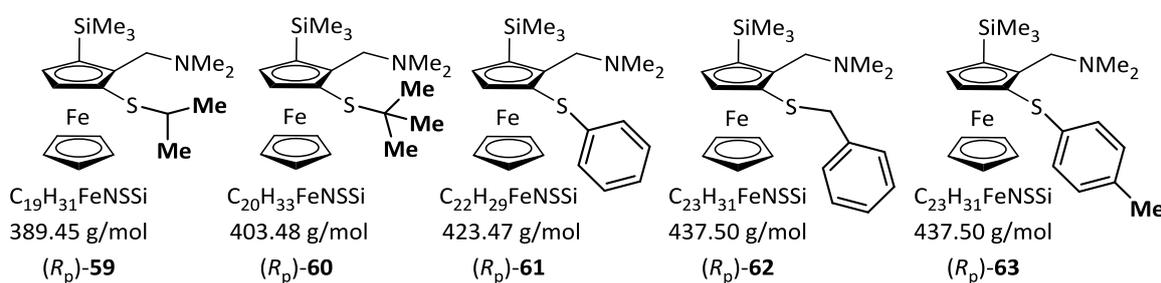
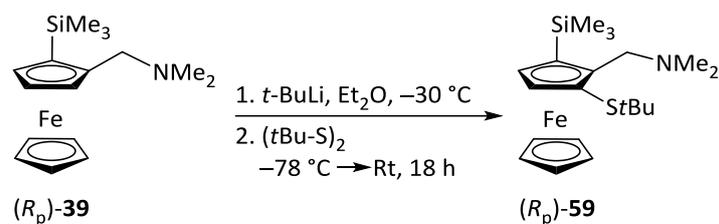


Abbildung 4.16 Darstellung aller synthetisierten trimethylsilyl- und thioalkylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocene **59-63**.

Alle hier dargestellten Verbindungen sind nicht literaturbekannt und konnten erstmalig enantiomerenrein synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Lediglich das trimethylsilylthiophenyl-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **61** wurde bereits in der eigenen Masterarbeit einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und ebenfalls vollständig charakterisiert.^[59]

Sowohl die GC-MS-Chromatogramme als auch die NMR-Spektren wiesen keine Besonderheiten auf, wobei alle erhaltenen Signale den jeweils angebrachten Substituenten eindeutig zugeordnet werden konnten. Diese sind im experimentellen Teil aufgeführt. Alle Verbindungen wiesen sowohl die für substituierte (Aminomethyl)ferrocene typischen AB-Systeme mit Kopplungskonstanten zwischen 12 und 13 Hz als auch die für 1,3-disubstituierte (Aminomethyl)ferrocene übliche Dubletts für die Cyclopentadienyl-Wasserstoffe mit Kopplungskonstanten zwischen 2.2 und 2.6 Hz auf. Es konnte das trimethylsilyl-thio(*tert*-butyl)-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **59** erstmalig enantiomerenrein synthetisiert und röntgenkristallographisch untersucht werden. Hierbei handelt es sich um ein Derivat des (R_p) -*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-*tert*-butylthioferrocens (**59**).



Schema 4.19 Darstellung des enantiomerenreinen (R_p)-**59** unter den gezeigten Reaktionsbedingungen.

Die Molekülstruktur im Kristall und relevante Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 4.17 gezeigt.

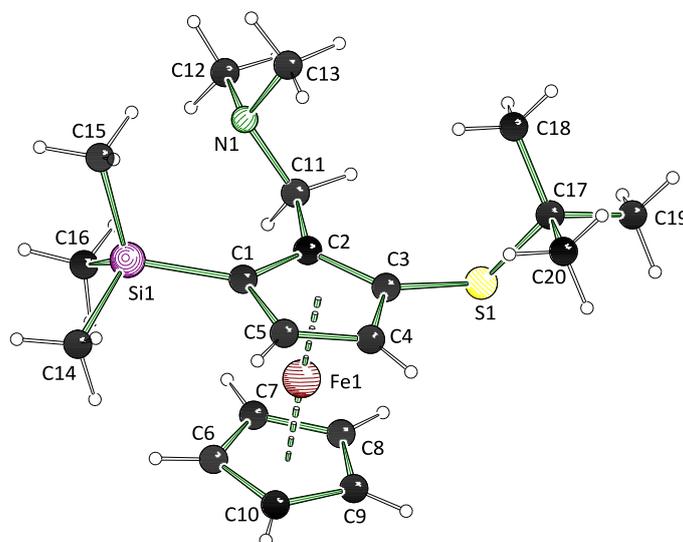


Abbildung 4.17 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (R_p)-**59** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si(1) 1.871(16), C(3)–S(1) 1.761(16), C(11)–N(1) 1.466(2), N(1)–C(12) 1.461(2), N(1)–C(13) 1.451(2), S(1)–C(17) 1.849(17), C(1)–C(2) 1.435(4); C(1)–Si(1)–C(14) 106.93(9), C(1)–Si(1)–C(15) 111.89(8), C(1)–Si(1)–C(16) 111.79(8), Si(1)–C(1)–C(2) 130.17(12), Si(1)–C(1)–C(5) 123.63(12), S(1)–C(17)–C(18) 110.37(12), S(1)–C(17)–C(19) 103.41(13), S(1)–C(17)–C(20) 111.02(12), S(1)–C(3)–C(2) 126.44(12), S(1)–C(3)–C(4) 125.18(12), C(2)–C(11)–N(1) 112.32(13), C(11)–N(1)–C(12) 109.57(13), C(11)–N(1)–C(13) 111.36(14), C(12)–N(1)–C(13) 109.76(14).

Die Verbindung (R_p)-**59** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form von gelben Nadeln aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül.

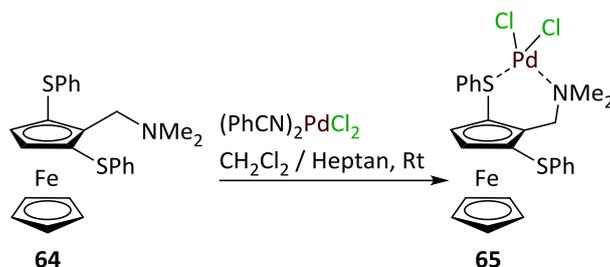
(R_p)-**59** zeigte keine Auffälligkeiten bei den gemessenen Werten. Da diese Art von Molekülen nicht literaturbekannt sind, wäre es interessant diese in der asymmetrischen Katalyse zu testen und die Eigenschaften mit einfachsubstituierten thioalkylhaltigen (Aminomethyl)-ferrocenen zu vergleichen. Ein Einblick in die Koordinationssphäre dieses Moleküls und eines katalytisch aktiven Metalls konnte nicht erhalten werden.

Tabelle 4.8 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **59**.

Verbindung	59
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₃ FeNSSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	403.47
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	9.0381(7)
<i>b</i> [Å]	12.6585(10)
<i>c</i> [Å]	18.7032(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2139.8(3)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.252
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.860
<i>F</i> (000)	864.0
Kristallgröße [mm ³]	0.518 × 0.082 × 0.074
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.416 bis 63.298
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Gemessene Reflexe	134003
Unabhängige Reflexe	7185 [<i>R</i> _{int} = 0.0640, <i>R</i> _{sigma} = 0.0233]
Daten / Restraints / Parameter	7185/0/225
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.053
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0260, <i>wR</i> ₂ = 0.0576
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0295, <i>wR</i> ₂ = 0.0587
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.36/-0.28
Flack-Parameter	-0.001(3)

Bereits in der eigenen Masterarbeit konnte ein dithiophenylsubstituiertes (Aminomethyl)-ferrocen **64** synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.^[59] Hierbei handelt es sich, wie bei der Verbindung **59**, um einen in beiden *ortho*-Positionen zweifachsubstituierten

Liganden. Das einfach substituierte Edukt konnte ausgehend von einem racemischen Edukt dargestellt werden, weil es sich bei der zweiten *ortho*-Lithiierung um den gleichen Substituenten gehandelt hat. Somit besitzt die Verbindung **64** kein Chiralitätsmerkmal. Dieser Ligand wurde anschließend mit Palladium(II)chlorid umgesetzt und erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht.



Schema 4.20 Umsetzung des dithiophenylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **64** mit Palladium(II)chlorid zu gewünschtem Produkt **65**.

Die Molekülstruktur im Kristall und ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in der Abbildung 4.18 dargestellt.

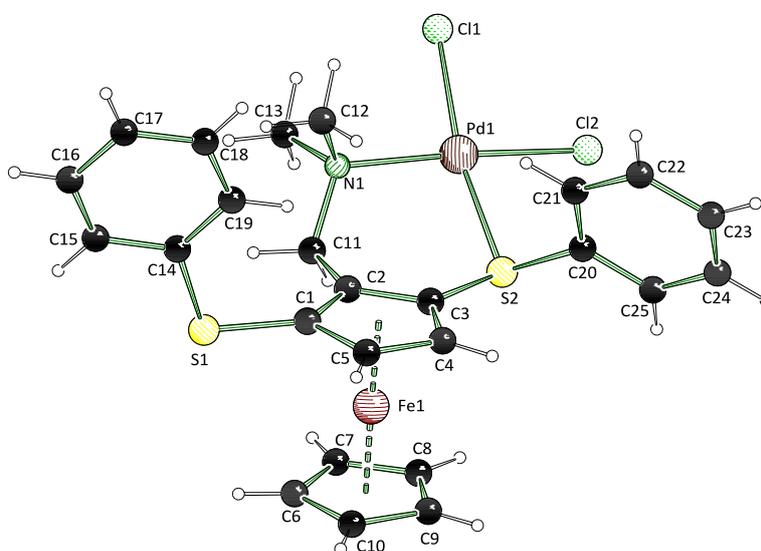


Abbildung 4.18 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des **65** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–S(1) 1.753(2), C(3)–S(2) 1.765(2), C(2)–C(11) 1.489(3), C(11)–N(1) 1.504(3), N(1)–C(12) 1.486(3), N(1)–C(13) 1.497(3), S(1)–C(14) 1.775(2), S(2)–C(20) 1.784(2), C(1)–C(2) 1.442(3), C(2)–C(3) 1.424(3), N(1)–Pd(1) 2.118(18), S(2)–Pd(1) 2.307(5), Pd(1)–Cl(1) 2.323(6), Pd(1)–Cl(2) 2.294(6); C(1)–S(1)–C(14) 104.23(10), C(3)–S(2)–C(20) 99.71(10), S(2)–C(3)–C(2) 121.87(15), S(2)–C(3)–C(4) 128.59(16), C(2)–C(11)–N(1) 113.27(17), S(2)–C(20)–C(21) 121.44(16), S(2)–C(20)–C(25) 116.8(16), S(2)–Pd(1)–N(1) 97.32(5), S(2)–Pd(1)–Cl(1) 170.12(2), S(2)–Pd(1)–Cl(2) 82.13(2), C(11)–N(1)–C(12) 110.31(17), C(11)–N(1)–C(13) 104.69(16), C(12)–N(1)–C(13) 108.82(17), C(11)–N(1)–Pd(1) 112.75(13), N(1)–Pd(1)–Cl(1) 91.76(5), N(1)–

Pd(1)–Cl(2) 173.78(5). Das Dichlormethan-Molekül, welches cokrystallisierte, wurde der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Verbindung **65** kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von roten Plättchen aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül und ein Dichlormethan-Molekül.

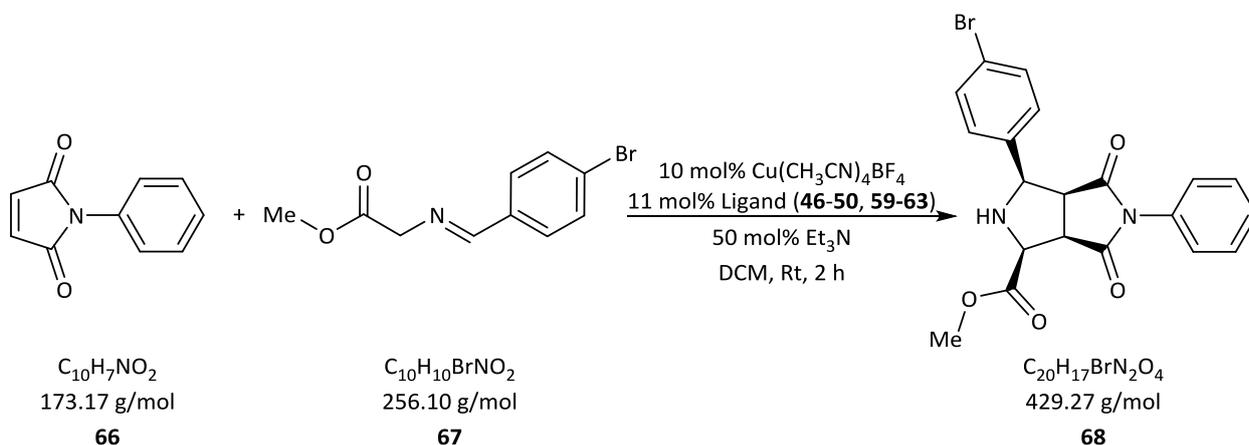
Dieser Ligand sollte zum einen zum Vergleich zu den einfach substituierten thioalkylhaltigen Liganden **46-50** und zum anderen zu den trimethylsilyl-substituierten (Aminomethyl)-ferrocenen **59-63** herangezogen werden. Es konnten keine wesentlichen Änderungen der relevanten Bindungslängen und –winkel beobachtet werden. Auch in der strukturellen Umgebung von **65** im Vergleich zu dem trimethylsilyl-substituierten (Aminomethyl)-ferrocen **61** wurden keine Auffälligkeiten festgestellt. Es ist keine sterische Überfrachtung zu beobachten, sodass der Ligand mit dem Übergangsmetall auch in katalytischen Reaktionen getestet werden und die Ergebnisse mit den oben beschriebenen Liganden verglichen werden könnten.

Tabelle 4.9 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **65**.

Verbindung	65
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₇ Cl ₄ FeNPdS ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	721.65
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.0741(7)
<i>b</i> [Å]	21.5197(11)
<i>c</i> [Å]	10.5774(6)
α [°]	90
β [°]	96.494(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2730.7(3)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.755
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.752
<i>F</i> (000)	1448.0
Kristallgröße [mm ³]	0.217 × 0.128 × 0.095
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.086 bis 69.712
	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18
Index-Breite	-21 ≤ <i>k</i> ≤ 34
	-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene Reflexe	82791
Unabhängige Reflexe	11093 [<i>R</i> _{int} = 0.0482, <i>R</i> _{sigma} = 0.0462]
Daten / Restraints / Parameter	11093/0/319
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.102
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0400, <i>wR</i> ₂ = 0.0725
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0660, <i>wR</i> ₂ = 0.0777
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.04/-0.94

4.2.2.3 Untersuchung der einfach und mehrfach substituierten (Aminomethyl)ferrocene in der asymmetrischen Katalyse

Da die erhaltenen Verbindungen vielversprechende Liganden in der asymmetrischen Katalyse darstellen, wurden diese von der Forschungsgruppe ANTONCHICK (TU Dortmund) untersucht. Jene beschäftigen sich unter anderem mit enantioselektiver Katalyse, Aktivierung, sowie der Funktionalisierung von C-H-Bindungen.^[70] Die Arbeitsgruppe konnte sehr gute Ergebnisse in Zusammenhang mit einer neuartigen asymmetrischen Katalyseroute für die Synthese iridoidaler Verbindungen aufzeigen, wobei sie (*R*)-Fesulphos als Liganden verwendeten.^[71] Dieser Ligand wurde erstmals im Jahr 2002 von CARRETERO *et al.* vorgestellt und bereits für einige katalytische Reaktionen verwendet.^[72] Im Folgenden werden eigene Untersuchungen in Zusammenarbeit mit ANTONCHICK *et al.* vorgestellt. (Schema 4.21)



Schema 4.21 Diels-Alder-Reaktion unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen von *N*-Phenylmaleimide (**66**) und (*E*)-Methyl-2-[(4-bromobenzyliden)amino]acetat (**67**) zum Produkt **68** unter Zugabe der Liganden **46-50** und **59-63**.

Die eigens synthetisierten Liganden wurden in einer von der Arbeitsgruppe ANTONCHICK verwendeten Standard-Modellreaktion untersucht und mit dem Standardliganden PPh_3 verglichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 4.10 Auflistung der verwendeten Metallsalze und der Liganden **46-50**, **59-63** und die erhaltenen Diastereomerenverhältnisse sowie Ausbeuten und die Enantiomerenüberschüsse.

Eintrag	Metallsalz	Ligand	d.r. ^[a]	Ausbeute [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1	AgOAc	PPh ₃	>95:5	73	/
2	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	46	>95:5	76	8
3	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	47	>95:5	64	0
4	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	48	>95:5	82	0
5	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	49	>95:5	76	8
6	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	50	>95:5	87	0
7	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	59	>95:5	81	10 ^[d]
8	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	60	>95:5	79	8 ^[d]
9	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	61	>95:5	89	0
10	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	62	>95:5	82	6 ^[d]
11	Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	63	>95:5	77	0

^[a]Bestimmt durch ¹H-NMR aus der Roh-Reaktionslösung. ^[b]Isolierte Ausbeuten nach der Flash-Säulenchromatographie.

^[c]Bestimmt durch HPLC auf einer chiralen Säule. ^[d]Gegensätzliches Enantiomer.

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, zeigen sowohl die mono- als auch die disubstituierten (Aminomethyl)ferrocene in der Modellreaktion bereits sehr gute Diastereoselektivitäten, die bei >95:5 liegen. Dies deutet daraufhin, dass die Liganden eine bestimmte Konformation während der katalytischen Reaktion einnehmen müssen, sodass eines der beiden möglichen Diastereomere selektiv bevorzugt gebildet wird. Die Ausbeuten des gewünschten Produkts liegen ebenfalls in einem hohen zweistelligen Bereich und sind in etwa vergleichbar. Auffallend ist, dass die Ausbeuten der monosubstituierten thioalkylhaltigen Liganden **46-50** leicht unter den Ausbeuten der disubstituierten trimethylsilyl- und thioalkylhaltigen Liganden **59-63** liegen. Dies könnte auf die bereits erwähnte bessere Löslichkeit der letztgenannten Liganden (**59-63**) zurückzuführen sein. Bei den erhaltenen Enantiomerenüberschüssen liegt die Selektivität jedoch im niedrigen Bereich und beträgt im Durchschnitt 8%. Dies liegt vermutlich daran, dass die Reaktionen zum einen nur eine Modellreaktion darstellen und zum anderen die durchgeführten Versuche nicht optimiert worden sind. Abgesehen von dem eingesetzten Kupfersalz könnten noch andere Metallsalze getestet werden, wie z. B. Platin-, Palladium- oder Rhodiumsalze. Diese werden sehr häufig in katalytischen Reaktionen eingesetzt, wobei jedoch der Kostenfaktor ebenfalls beachtet werden sollte. Schließlich

könnten zusätzlich die Temperatur, die Reaktionszeit und das verwendete Lösemittel variiert werden.

Aus den Testreaktionen geht hervor, dass die eigens dargestellten Liganden eine gute katalytische Aktivität besitzen und die erhaltenen Ergebnisse vielversprechend sind. Diese Versuche zeigen deutlich die Vorteile dieser neuartigen Liganden sowohl in Bezug auf die Diastereoselektivität als auch auf den Umsatz. Sollten die oben genannten Parameter nicht zu einem besseren Ergebnis führen, so kann auch zusätzlich das Design des Liganden an die jeweilige Reaktion angepasst werden. Es wäre zu erwarten, dass bei der Einführung einer sterisch anspruchsvolleren Aminogruppe, wie z.B. der Pyridin- oder Pyrrolidogruppe, der Enantiomerenüberschuss deutlich verbessert werden könnte, da diese mehr Starrheit bringen, wodurch die Rotation des Moleküls und die Reaktionsnische eingeschränkt wären. In vorherigen Koordinationsversuchen mit Platin- oder Kupfersalzen konnten außerdem die jeweiligen Molekülstrukturen **51-57** im Kristall gezeigt werden, welche einen guten Einblick in die Koordinationssphäre eines solchen katalytisch aktiven Liganden geben. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet könnten einen weiteren Beitrag zum Verständnis der katalytischen Reaktionen leisten.

4.3 Thio- und dithiohaltige (Aminomethyl)ferrocenyllderivate

4.3.1 Kenntnisstand und Hinführung zum Thema

In diesem Kapitel werden weitere, über Siliciumzentren gebundene schwefelhaltige Liganden behandelt, welche jedoch im Vergleich zu vorher beschriebenen Ferrocenylverbindungen (s. Kap. 4.2) über eine Methylenbrücke verfügen. Diese bisher noch nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen können die Substitutionsvielfalt erweitern und neue Syntheserouten im Ligandendesign eröffnen.

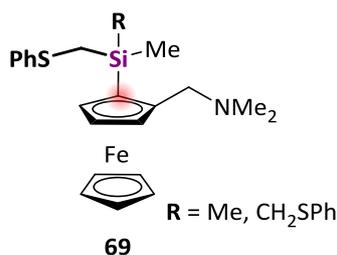


Abbildung 4.19 Darstellung des gewünschten silicium- und schwefelsubstituierten Ferrocenylliganden **69**.

Eine Verbindung mit diesem Substitutionsmuster weist im Vergleich zu einfachen thiosubstituierten Verbindungen einige Besonderheiten auf. Nach dem HSAB-Konzept (engl.: *hard and soft acids and bases* – harte und weiche Säuren und Basen) ist Schwefel eine weiche LEWIS-Base. Solche schwefelhaltigen Liganden sind dazu in der Lage, ebenfalls weiche LEWIS-Säuren zu komplexieren.^[73] Vor allem in biologischen Systemen spielen schwefelhaltige Liganden eine wichtige Rolle, da sie durch ihre hohe Polarisierbarkeit die Oxidation und Reduktion des Zentralatoms erleichtern. Ein weiterer wichtiger Bestandteil, der zur Bildung von solchen Komplexverbindungen führt, sind die am Schwefel befindlichen Reste. Durch die Anbringung elektronenreicher aromatischer Systeme steigt die σ -Donorfähigkeit der Liganden.^[74] Durch quantenchemische Berechnungen konnte gezeigt werden, dass schwefelhaltige Ligandensysteme, welche in β -Position ein Siliciumatom tragen, eine erhöhte σ -Donorfähigkeit aufweisen. Die Ergebnisse dieser quantenchemischen Berechnungen sind in Abbildung 4.20 dargestellt.^[75]

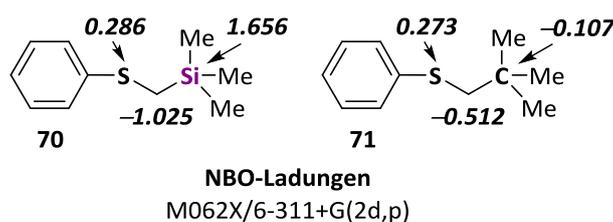
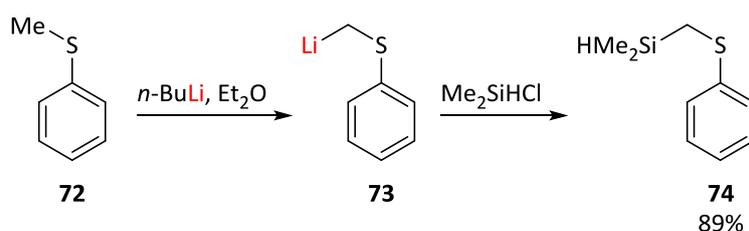


Abbildung 4.20 Ergebnisse der quantenchemischen NBO-Berechnungen (engl.: *natural bond orbital*) zur Ermittlung der σ -Donorfähigkeit der Thioetherliganden **70** und **71**.^[75] Die Ladungen an beiden Schwefelzentren in Verbindungen **70** und **71** sind relativ ähnlich. Der Trend wird hierbeidurch die NBO-Analyse nicht korrekt wiedergegeben. Da der benachbarte Kohlenstoff am **70** jedoch deutlich negativer ist, als der am **71**, sollte das Schwefelzentrum in dem Silan **70** ein besserer Donor sein.

Einen einfachen Zugang zu solchen Thioether-Liganden lieferten NAKANO *et al.* 1994.^[76] Diese setzten zunächst Thioanisol in Diethylether mit äquimolaren Mengen an *n*-Butyllithium um und verwendeten anschließend Dimethyldichlorsilan als Elektrophil.



Schema 4.22 Darstellung des Thioether-Liganden **74** über das lithiierte Thioanisol **73**.

Es wäre also von höchstem Interesse, eine derartige Verbindung mit einem Ferrocenylrückgrat gezielt zu synthetisieren und weiterführende Untersuchungen durchzuführen.

Schwefel befindet sich im Periodensystem der Elemente rechts neben Phosphor. Beide Elemente ähneln sich stark in der Weise, in der sie an Zentralatome binden. Dabei wird neben der σ -Hinbindung auch eine π -Rückbindung von dem Metall aus zum Liganden ausgebildet, wodurch die Elektronendichte aus einem besetzten d-Orbital des Metalls teilweise in ein leeres antibindendes σ^* -Orbital des Liganden verschoben werden kann (Abb. 4.21).^[74]

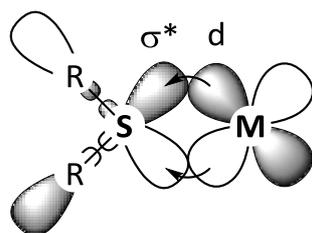
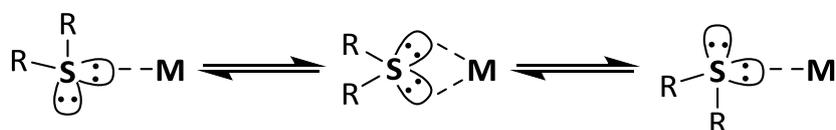


Abbildung 4.21 Schematische Darstellung der π -Rückbindung zwischen Zentralatom und Schwefelligand (**R** = organischer Rest; **M** = Zentralatom).

Neben den bewährten phosphorhaltigen Liganden können auch die schwefelhaltigen Liganden in der Katalyse eingesetzt werden. Obgleich ihre Donor- als auch Akzeptorstärke im Vergleich geringer ist, sind sie stabiler und somit einfacher zu handhaben, sowohl in der Lagerung als auch in der synthetischen Anwendung.^[74]

Ein weiterer Vorteil von thiosubstituierten Liganden ist, dass die Donorbindung zum Metall zwischen den beiden freien Elektronenpaaren des Schwefels gewechselt werden kann und das Zentralatom so leichter zugänglich gemacht wird als bei den starren Phosphanliganden.^[77]



Schema 4.23 Schematische Darstellung des Wechsels der koordinierenden Elektronenpaare eines Schwefelliganden (**R** = organischer Rest; **M** = Zentralatom).

Bei dem in Schema 4.23 gezeigten Prozess koordiniert der schwefelhaltige Ligand das Zentralatom kurzzeitig über vier Elektronen. Durch die Variation der organischen Reste am Schwefel ist es auch möglich, dass der Ligand als Vierelektronendonator dient.^[77]

Die meisten verwendeten schwefelhaltigen Ligandensysteme sind Chelatliganden, wobei eine der Koordinationsstellen häufig von Phosphor oder Stickstoff eingenommen wird.^[78,71] Neben Kohlenstoffgerüsten werden in der aktuellen Forschung auch Metallocene als Grundbaustein dieser Liganden verwendet. Einige Beispiele sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

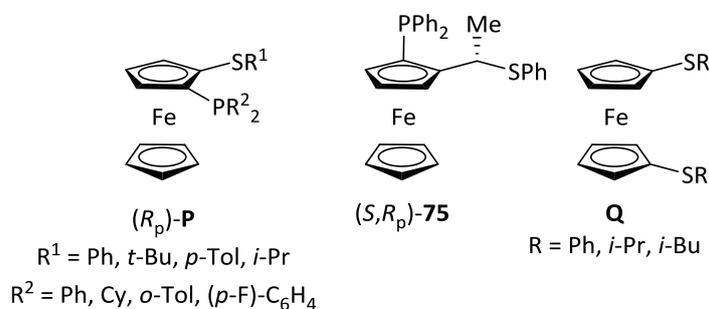


Abbildung 4.22 Beispiele für schwefelhaltige Ferrocenylliganden.

Die dargestellten schwefelhaltigen Ferrocenylliganden werden, wie auch die zuvor vorgestellten Verbindungen **46-50**, in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt. Dabei wird als Zentralatom meist Palladium, Platin oder Kupfer verwendet.^[78]

4.3.1.1 Anwendungen der ferrocenylhaltigen Liganden in der Katalyse

Für die asymmetrische Katalyse bieten die 1,2-disubstituierten Ferrocene eine attraktive Alternative zu den bereits bekannten chiralen Chelatliganden wie beispielsweise (*R*)-BINAP [2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]. Dies hat mehrere Gründe: Zum einen besitzen 1,2-substituierte Ferrocenyllderivate neben der möglichen Chiralität an einem der Substituenten die Planarchiralität, welche eine weitere Möglichkeit bietet, den Reaktionsweg zum gewünschten Produkt zu lenken, zum anderen sorgt der Chelat-Effekt für eine stärkere Bindung des Liganden an das Zentralatom.^[29]

Geeignete Edukte zur Synthese solcher 1,2-disubstituierter Liganden sind das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) und das Ugi-Amin **9**, da die Amin-Gruppe bereits als Koordinationsstelle verwendet werden kann und zudem den Einbau des zweiten Heteroatoms in *ortho*-Position erleichtert. Ein Beispiel für einen ferrocenbasierten Chelat-Liganden ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

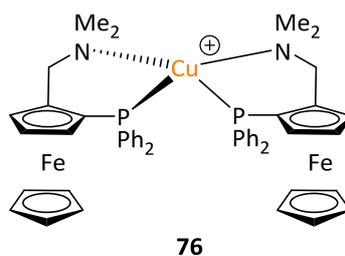
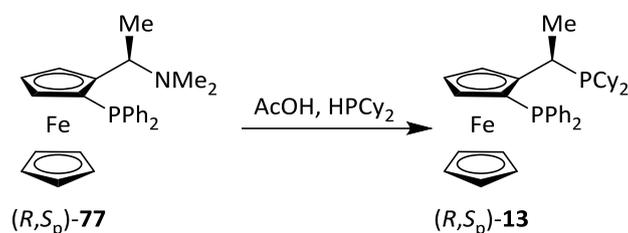


Abbildung 4.23 Koordinationsmuster eines racemischen 1,2-disubstituierten Liganden (**76**) an ein Kupfer(I)-kation.^[29]

Im essigsäuren Milieu lässt sich die Amin-Gruppe abspalten und in Anwesenheit eines anderen Nucleophils durch dieses substituieren. Diese Reaktion ist in Schema 4.24 gezeigt und führte unter anderem zur Entdeckung des chiralen JOSIPHOS-Liganden **13**.^[79]



Schema 4.24 Substitution der Amin-Gruppe des substituierten UGI-Amins (**77**) mit dem Phosphan-Rest zum JOSIPHOS-Liganden (**13**).

Der Ligand (*R,S_p*)-**13** wird in der asymmetrischen Synthese in Verbindung mit Rhodium(I)- und Palladium(II)-Katalysatoren zur Hydrierung, zur Hydroborierung und zur allylischen Alkylierung eingesetzt. Dabei werden Enantiomerenüberschüsse von bis zu *ee* > 99% erreicht.^[79]

4.3.1.2 Kupfer(I)-Komplexe

In Kombination mit schwefelhaltigen Liganden oder anderen Liganden, welche schwache LEWIS-Basen als Donoratome beinhalten, sind Kupfer(I)-Komplexe Gegenstand der aktuellen Forschung zur Katalyse und Ausbildung von metallorganischen Gerüststrukturen (engl.: *metal-organic frameworks*, MOFs). Wie auch andere Metalle bilden Kupfer(I)-Kationen in organischen LEWIS-basischen Lösemitteln Aggregate. Dabei werden u. a. Dimere, Tetramere sowie Hexamere ausgebildet (Abb. 4.24).^[65]

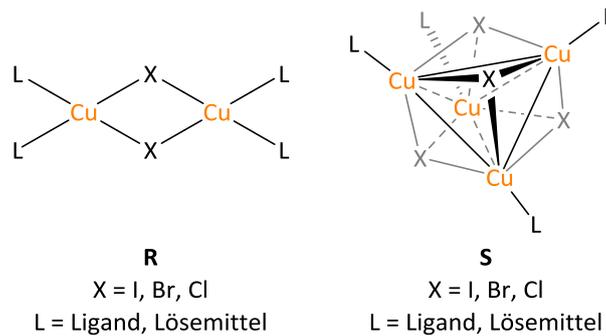


Abbildung 4.24 Dimer (**R**) und Tetramer (**S**) der Kupfer(I)-Aggregate.

In diesen Aggregaten sind die Kupfer(I)-Kationen tetraedrisch umgeben. Die Koordinationsstellen werden durch die Anionen und die Lösemittelmoleküle eingenommen. Bei der Zugabe des verwendeten Liganden wird das Lösemittel ersetzt, da dieses meist ein Sauerstoffzentrum als Donoratom trägt, welches auf Grund des HSAB-Konzeptes eine schwächere Wechselwirkung mit dem Kupfer(I)-Zentralatom eingeht als Schwefel oder Phosphor.

Durch die Wahl des Liganden können die Eigenschaften der Kupfer(I)-Komplexe gesteuert werden. Durch den Abstand der Donoratome (Spacer) in einem Chelatliganden können die Struktur des Koordinationsgerüsts und somit auch die Eigenschaften eingestellt werden. So können beispielsweise tetramere Kupferstrukturen mit schwefelhaltigen Liganden lumineszieren (Abb. 4.25).^[80]

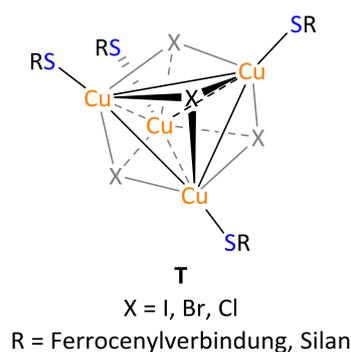


Abbildung 4.25 Kupfer(I)-Tetramer (**T**) mit schwefelhaltigen Liganden.

Ein Beispiel für die Lumineszenz von Kupferkristallen ist das polykristalline Pyridinokupfer(I)-Iodid, welches ebenfalls als Tetramer vorliegt und in Abbildung 4.26 dargestellt ist.^[81]

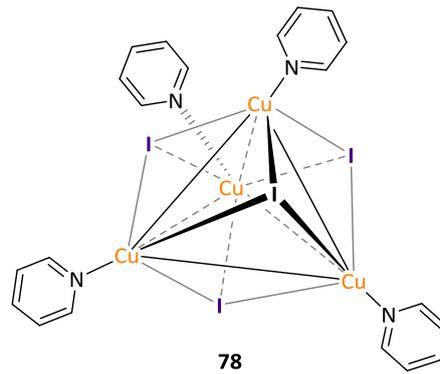


Abbildung 4.26 Tetramer des Pyridinokupfer(I)iodids (78).

4.3.1.3 Lumineszierende Eigenschaften der Kupferkomplexe

Als Lumineszenz werden strahlende Übergänge der Elektronen von einem angeregten Zustand in den Grundzustand bezeichnet. Dieser Prozess wird durch die Aufnahme eines Photons geeigneter Energie ausgelöst. Das Jablonski-Diagramm zeigt alle möglichen strahlenden sowie strahlungslosen Übergänge von Elektronen nach der Absorption (Abb. 4.27).^[82]

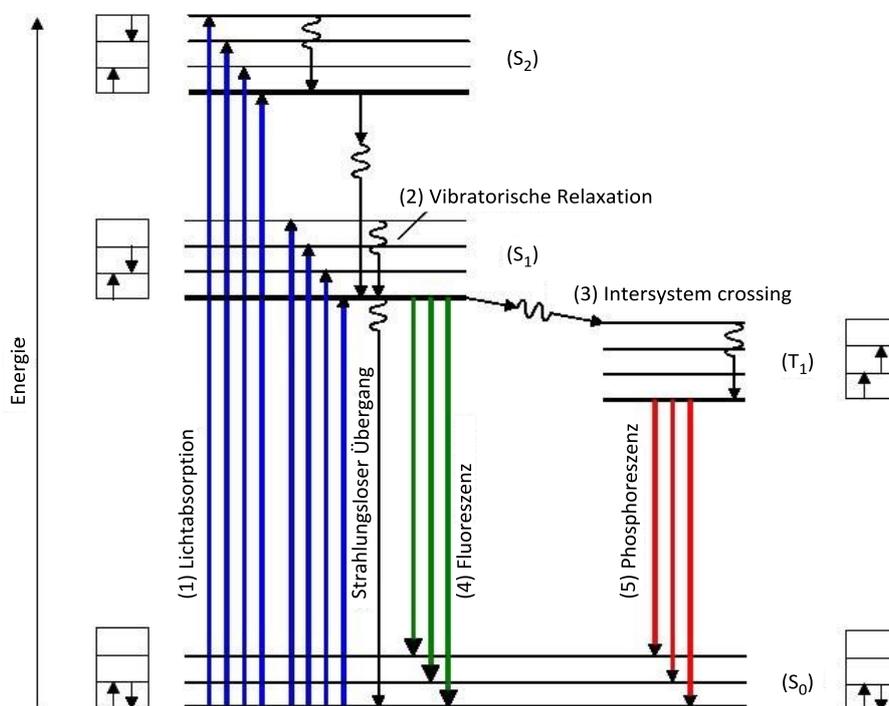


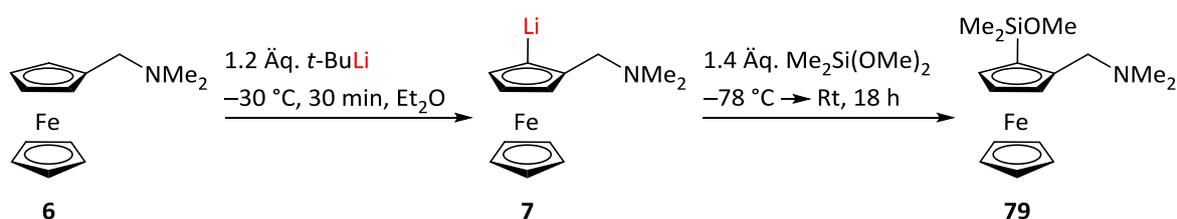
Abbildung 4.27 Jablonski-Diagramm: (1) Absorption – Anregung eines Elektrons in ein energetisch höheren Singulettzustand; (2) Vibratorische Relaxation – Abgabe thermischer Energie eines angeregten Elektrons; (3) Intersystem crossing – Übergang eines angeregten Singulett-Zustands in ein energetisch niedrigeres Niveau eines Triplett-Zustands (spinverboten); (4) Fluoreszenz – Übergang eines angeregten Elektrons in den Grundzustand; (5) Phosphoreszenz – Übergang eines angeregten Elektrons im Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand. S_n : Singulett-Zustände, T_1 : Triplett-Zustand. Die Linien stellen die unterschiedlichen Schwingungszustände dar.

Der Begriff der Lumineszenz umfasst die Fluoreszenz und die Phosphoreszenz. Bei der Fluoreszenz handelt es sich um den Übergang eines Elektrons im Singulettzustand in einen energetisch tiefer liegenden Singulettzustand, welcher spinerlaubt ist. Die Phosphoreszenz dagegen ist ein spinverbotener Prozess, denn hier befindet sich ein Elektron im angeregten Triplett-Zustand, welches nur unter einer Spinumkehr den energetisch niedrigeren Singulett-Zustand erreicht. Dieser Unterschied ist vor allem an der Lebensdauer dieser Übergänge erkennbar: Die Lebensdauer eines fluoreszierenden Zustands beträgt 10^{-9} – 10^{-7} Sekunden, während der phosphoreszierende Zustand zwischen 10^{-6} – 10^{-3} Sekunden anhalten kann, denn spinverbotene Übergänge halten wesentlich länger an.

4.3.2 Ergebnisse und Diskussion

4.3.2.1 Darstellung neuartiger thioanisolhaltiger Ferrocenylliganden

Basierend auf den neuesten Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis wurde eine neue Syntheseroute entwickelt, um einen ferrocenbasierten Thioether-Liganden gezielt darzustellen.^[80] Ausgehend vom *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) wurde zunächst eine *ortho*-Lithierung mit 1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium in Diethylether durchgeführt. Dabei wurde das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei -30 °C gerührt. Die lithiierte Verbindung **7** wurde anschließend bei -78 °C mit 1.4 Äquivalenten Dimethyldimethoxysilan umgesetzt und das racemische Produkt 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylmethoxysilyl)-ferrocen (**79**) nach 18 Stunden in einer besten Ausbeute von 41% als bräunliches Öl erhalten.



Schema 4.25 Darstellung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylmethoxysilyl)-ferrocen (**79**).

Das Produkt **79** konnte isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massenkoppelter Gaschromatographie charakterisiert werden.

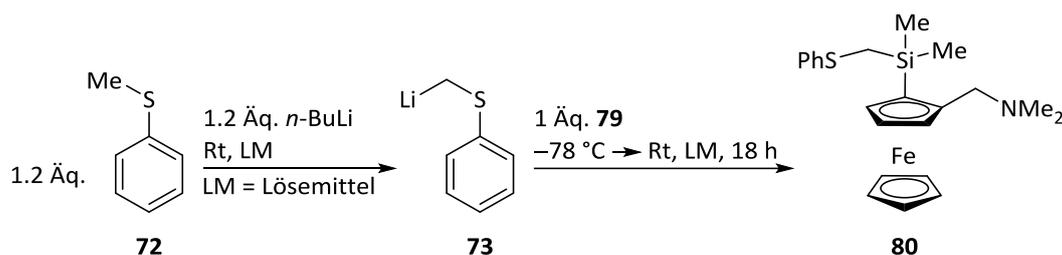
Aus dem GC-MS-Spektrum konnte der Peak für das Molekül mit einer Masse pro Ladung von 331 beobachtet werden. Zudem konnten die erwarteten Fragmente den beobachteten Peaks zugeordnet werden. Für die Abspaltung der Aminomethylgruppe wurde ein Peak mit der

Masse pro Ladung von 287, für die Abspaltung der Aminomethylgruppe und der Methoxygruppe mit der Masse pro Ladung von 257 und für die Abspaltung der Siliciumgruppe mit der Masse pro Ladung von 242 erhalten.

In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **79** eindeutig zugeordnet werden. Ein Hinweis auf die erfolgreiche Substitution in *ortho*-Position lieferte das entstandene AB-System an den diastereotopen Protonen der Methylenbrücke. Dieses weist eine chemische Verschiebung von 2.78 ppm und 3.61 ppm und eine Kopplungskonstante von 12.2 Hz für die jeweiligen Protonen auf. Die Methoxygruppe ergab ein für sie typisches Signal bei 3.45 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und 50.9 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum.^[69]

Diese Verbindung wurde erstmalig im eigenen Arbeitskreis von DR. CHRISTOPHER GOLZ synthetisiert, welcher sich mit chiralen Aminosilanen und deren Siloxiden beschäftigte.^[83] Eine sehr wichtige Rolle spielt das beschriebene Molekül in dem letzten Kapitel dieser Arbeit und wird dort näher behandelt.

Die erhaltene Verbindung **79** wurde als Zwischenprodukt auf dem Weg zum neuartigen ferrocenbasierten Thioether-Liganden im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. Anschließend wurde es mit dem zuvor lithiierten Thioanisol **72** umgesetzt und so das gewünschte Produkt **80** erhalten (Schema 4.26).



Schema 4.26 Darstellung des neuartigen racemischen thioanisolhaltigen Ferrrocenylliganden **80**.

Für die in Schema 4.26 dargestellte Reaktion wurden zunächst Optimierungsversuche in den Lösungsmitteln Tetrahydrofuran (THF) und Diethylether (Et_2O) durchgeführt. Zudem wurde die Dauer des ersten Reaktionsschrittes variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.11 veranschaulicht.

Tabelle 4.11 Optimierungsversuche der Synthese von **80**.

Eintrag	Lösemittel	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute [%]
1	Et ₂ O	4	67
2	Et ₂ O	12	83
3	Et ₂ O	12 + 2 Rückfluss	0
4	THF	4	15
5	THF	12	38
6	THF	12 + 2 Rückfluss	0

In Et₂O verlief die Reaktion signifikant besser. Es war zudem auffällig, dass eine Verkürzung der Reaktionszeit in beiden Lösemitteln zu einer schlechteren Ausbeute führte. Dabei sank die Ausbeute im Fall von Et₂O um 16 Prozentpunkte (Eintrag **1**) und im Falle von THF um 23 Prozentpunkte (Eintrag **4**). Dieser Optimierungsversuch wurde vorgenommen, da angenommen wurde, dass das Lithiumalkyl in THF reaktiver ist als in Et₂O und das lithiierte Thioanisol über die Dauer der zwölf Stunden mit dem THF reagiert, wobei eine Erhöhung der Ausbeute in THF erwartet wurde. Der Versuch, die Lithierungsreaktion unter Rückfluss durchzuführen, führte zu keiner Ausbeute (Einträge **3** und **6**). Es wurde angenommen, dass es sich bei *n*-BuLi um ein weniger reaktives Lithiumalkyl im Vergleich z.B. zu *t*-BuLi handelt und so der Umsatz mit dem Thioanisol gesteigert werden könne. Die beste Ausbeute von 83% konnte bei einer Reaktionszeit von zwölf Stunden in Et₂O als Lösemittel erzielt werden (Eintrag **2**).

Daraus ergibt sich die optimierte Synthese, wobei zunächst 1.2 Äquivalente Thioanisol (**72**) mit 1.2 Äquivalenten *n*-BuLi in Et₂O bei Raumtemperatur über zwölf Stunden umgesetzt wurden. Zu dieser Lösung wurde bei -78 °C das methoxysilan-substituierte Produkt **79** hinzugegeben. Die Reaktion wurde 18 Stunden gerührt und anschließend konnte das gewünschte Produkt **80** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung als bräunliches Öl erhalten werden.

Der neuartige Ligand **80** wurde vollständig über NMR-Spektroskopie und massenkoppelter Gaschromatographie charakterisiert.

Aus dem GC-MS-Chromatogramm konnte ein Peak für das Molekül mit einer Masse pro Ladung von 423 beobachtet werden. Zudem konnten die erwarteten Fragmente für die

Abspaltung der Aminomethylgruppe, der Thioanisolgruppe, sowie dieser beiden Substituenten den Peaks mit den Massen pro Ladungen von 378, 300 und 257 zugeordnet werden.

In allen gemessenen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **80** eindeutig zugeordnet werden. Dabei wurde im ^1H -NMR-Spektrum für beide Methylengruppen jeweils ein AB-System beobachtet. Die Signale 2.47 und 2.55 ppm mit einer Kopplungskonstante von 11.7 Hz für die jeweiligen Protonen wurden der Methylenbrücke zwischen Silicium und Schwefel zugeordnet. Für die Methylenbrücke an der Aminomethylgruppe konnte ein AB-System mit einer chemischen Verschiebung von 2.56 und 3.60 ppm und einer Kopplungskonstante von 12.5 Hz für die jeweiligen Protonen beobachtet werden. Die Protonen der Cyclopentadienyl-Liganden wurden den Signalen im charakteristischen Bereich von 3.98 bis 4.11 ppm zugeordnet. Die Methylgruppen am Siliciumzentrum ergaben Singulett-Signale bei 0.50 und 0.54 ppm. Die Methylgruppen der Aminomethylgruppe zeigten hingegen nur ein Singulett-Signal bei 1.97 ppm. Für die Phenylgruppe wurden die erwarteten Signale im charakteristischen Bereich von 6.90 bis 7.37 ppm erhalten.^[84] Im ^{13}C -NMR-Spektrum ergaben die beiden Methylgruppen am Siliciumatom erneut zwei Signale bei -1.5 und -1.1 ppm. Auch in diesem Fall konnte für die Methylgruppen der Aminomethylgruppe nur ein Signal bei 45.2 ppm beobachtet werden. Die Kohlenstoffe der Cyclopentadienyl-Liganden wurden im erwarteten Bereich von 69.6 bis 91.0 ppm beobachtet. Dabei wurde das Signal bei 91 ppm dem quartären Kohlenstoff, an dem die Aminomethylgruppe gebunden ist, zugeordnet. Der Phenylrest lieferte charakteristische Signale im Bereich von 125.0 bis 142.0 ppm, wobei das letzte dem quartären Kohlenstoffatom in *ipso*-Position zugeordnet werden konnte. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum wurde ein Signal bei -2.7 ppm erhalten.

Zudem konnte die dargestellte Verbindung (*rac*)-**80** erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

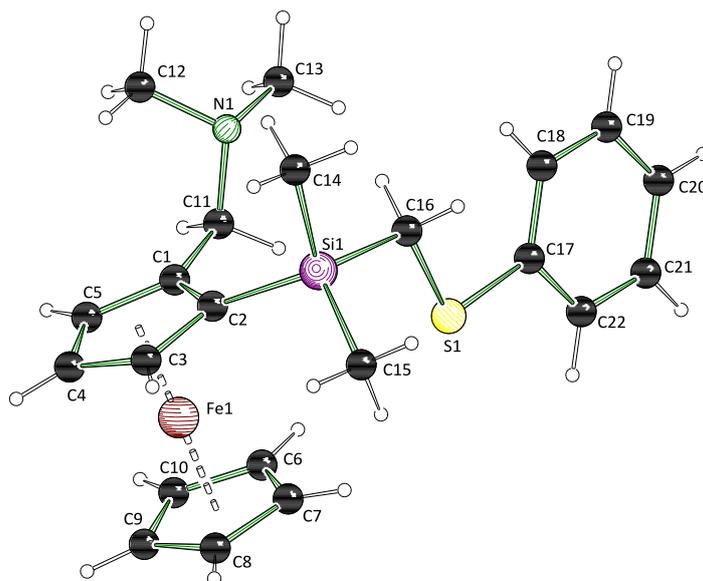


Abbildung 4.28 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**80**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **80**: N1–C11 1.464(5), C1–C11 1.500(6), Si1–C2 1.860(4), Si1–C14 1.868(4), Si1–C16 1.882(4), S1–C16 1.795(4), S1–C17 1.771(4), C1–C11–N1 112.3(3), C2–Si1–C16 114.18(17), Si1–C16–S1 114.8(2), C16–S1–C17 103.84(18).

Die Verbindung **80** kristallisiert aus *n*-Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von gelben Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül. Es handelt sich bei dieser Verbindung um einen Inversionszwilling mit einem BASF-Wert von 0.472(18). Die kristallographischen Daten des Thioether-Liganden **80** sind in Tabelle 4.12 dargestellt.

Tabelle 4.12 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-**80**.

Verbindung	80
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₉ FeNSSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	423.46
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂₁
<i>a</i> [Å]	9.3444(8)
<i>b</i> [Å]	10.4904(10)
<i>c</i> [Å]	10.8958(10)
α [°]	90
β [°]	97.356(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1059.29(17)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.328
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.873
<i>F</i> (000)	448.0
Kristallgröße [mm ³]	0.305 × 0.186 × 0.093
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.412 bis 51.996
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Gemessene Reflexe	17368
Unabhängige Reflexe	4146 [<i>R</i> _{int} = 0.0537, <i>R</i> _{sigma} = 0.0454]
Daten / Restraints / Parameter	4146/1/240
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.051
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0295, w <i>R</i> ₂ = 0.0560
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0347, w <i>R</i> ₂ = 0.0575
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.27/-0.25
Flack-Parameter	-

* Inversionszwilling, BASF = 0.472(18)

Weiterhin sollte die Reaktivität der neuartigen Verbindung **80** erforscht werden. Hierzu wurden zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um Vorhersagen für eine weitere Substitution an dem Molekül treffen zu können. Es wurden sowohl die jeweiligen Anionen als auch ausgewählte Übergangszustände modelliert und berechnet. Eine Übersicht der berechneten Strukturen mit potentiellen Substitutionsstellen ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

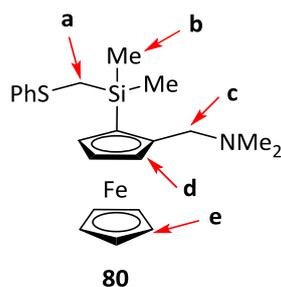


Abbildung 4.29 Übersicht der potentiellen Substitutionsstellen a-e in Verbindung **80**.

Um die Ergebnisse untereinander vergleichen zu können, wurden alle Energien relativ zu der *ortho*-Position **d** berechnet. Die erhaltenen Werte der quantenchemischen Berechnungen der anionischen Strukturen sind in Tabelle 4.13 dargestellt.

Tabelle 4.13 Ergebnisse der Energien nach der SCF-Methode (engl.: *self-consistent field*) und mit Nullpunktskorrektur (engl.: *zero-point energies*, ZPE) aus den quantenchemischen Berechnungen der Anionenstrukturen nach der Deprotonierung von **80**.

Position	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
a	-2860.745319	-2860.298627
b	-2860.715442	-2860.270045
c	-2860.720686	-2860.276917
d	-2860.707964	-2860.261562
e	-2860.703962	-2860.257639

Die berechneten Energien in der Einheit Hartree wurden in kJ/mol umgewandelt und die dazugehörigen Anionenstrukturen in Abbildung 4.30 veranschaulicht.

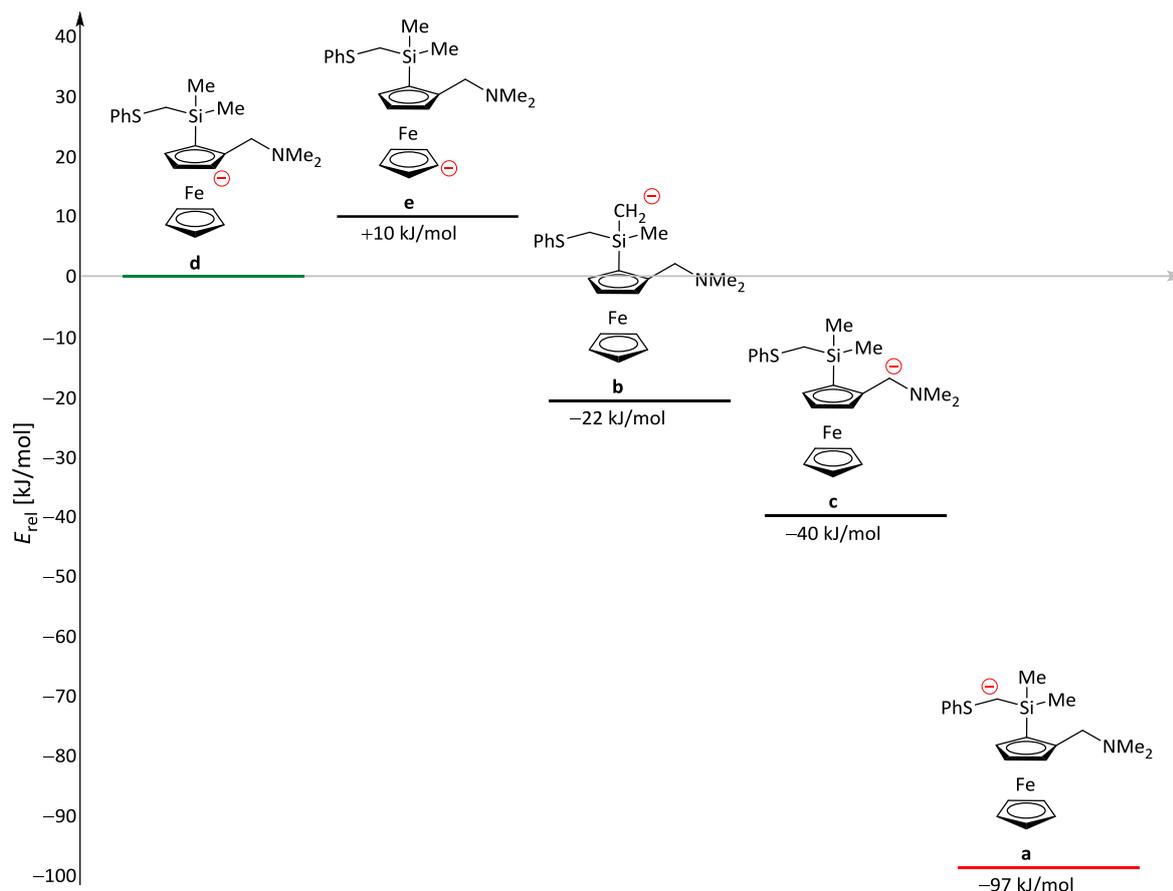


Abbildung 4.30 Vergleich der relativen Energien (mit Nullpunktkorrektur) der deprotonierten Strukturen von 2-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**30**). Berechnung über das Dichtefunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d).

Aus den Ergebnissen der Berechnungen geht hervor, dass die Deprotonierung am α -Kohlenstoff zwischen Silicium und dem Schwefelrest (Position **a**) gegenüber der Deprotonierung in *ortho*-Position **d** thermodynamisch um knapp 100 kJ/mol bevorzugt wird. Somit stellt die deprotonierte Form **a** dieser Verbindung mit Abstand die stabilste Struktur dar. Die Energiedifferenz zu der zweitstabilsten deprotonierten Form am α -Kohlenstoff der Aminomethylgruppe (Position **c**) beträgt fast 60 kJ/mol. Somit sollte bei einer weiteren Lithiierung und Substitution die Reaktion aus thermodynamischer Sicht an dem α -Kohlenstoffatom am Silicium ablaufen.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden die Übergangszustände der Deprotonierung von Verbindung **80** mit *t*-BuLi in der *ortho*-Position **d** und in der α -Position zum Silicium **a** berechnet. Dazu wurde für die Struktur des *t*-BuLi in beiden Fällen ein Dimer angenommen. Der Übergangszustand in *ortho*-Position wurde für die Koordination des Lithiumalkyls nur über den Stickstoff angenommen. Für die α -Deprotonierung wurde das Koordinationsmuster des

Dimers gezeichnet, in dem das Lithium nur über das Schwefelzentrum vorkoordiniert wird. Aus den quantenchemischen Berechnungen der Übergangszustände konnten die Ergebnisse mittels *Molekel* V. 4.3^[85] visualisiert werden (Abb. 4.31).

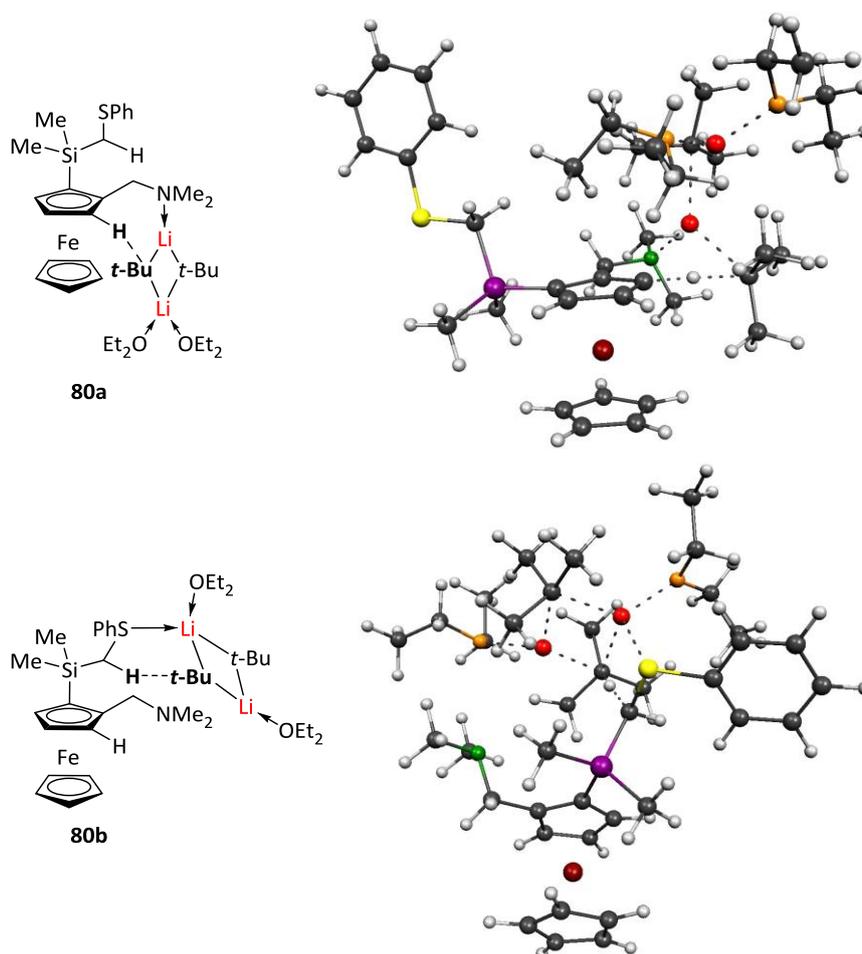


Abbildung 4.31 Berechnete optimierte Übergangsstrukturen der Lithierungen **80a** und **80b**. Oben: in *ortho*-Position koordiniert über N; unten: in α -Position koordiniert über S. Das Strukturmotiv mit den zwei Et₂O-Molekülen wurde in beiden Modellverbindungen angenommen, um die gleiche Atomzahl zu gewährleisten und ein Vergleich der Übergangszustände zu ermöglichen. Die Berechnung der zusätzlichen Et₂O-Moleküle in den Verbindungen ist aufgrund des großen Schwefelzentrums chemisch sinnvoll.

Die Ergebnisse der Berechnungen der Übergangszustände sind in der nachfolgenden Tabelle 4.14 dargestellt.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der Energien nach der SCF-Methode (engl.: *self-consistent field*) und mit Nullpunktkorrektur (engl.: *zero-point energies*, ZPE) aus den quantenchemischen Berechnungen der Übergangszustände für die Deprotonierung von **80** durch *tert*-Butyllithium.

Deprotonierung	Koordinierendes Atom	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
<i>ortho</i> -Position	N	-3191.847057	-3191.143063
α -C am Silicium	S	-3191.847775	-3191.140774

Die relativen Nullpunktenergien der Übergangszustände sowie die Übergangszustandsstrukturen sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

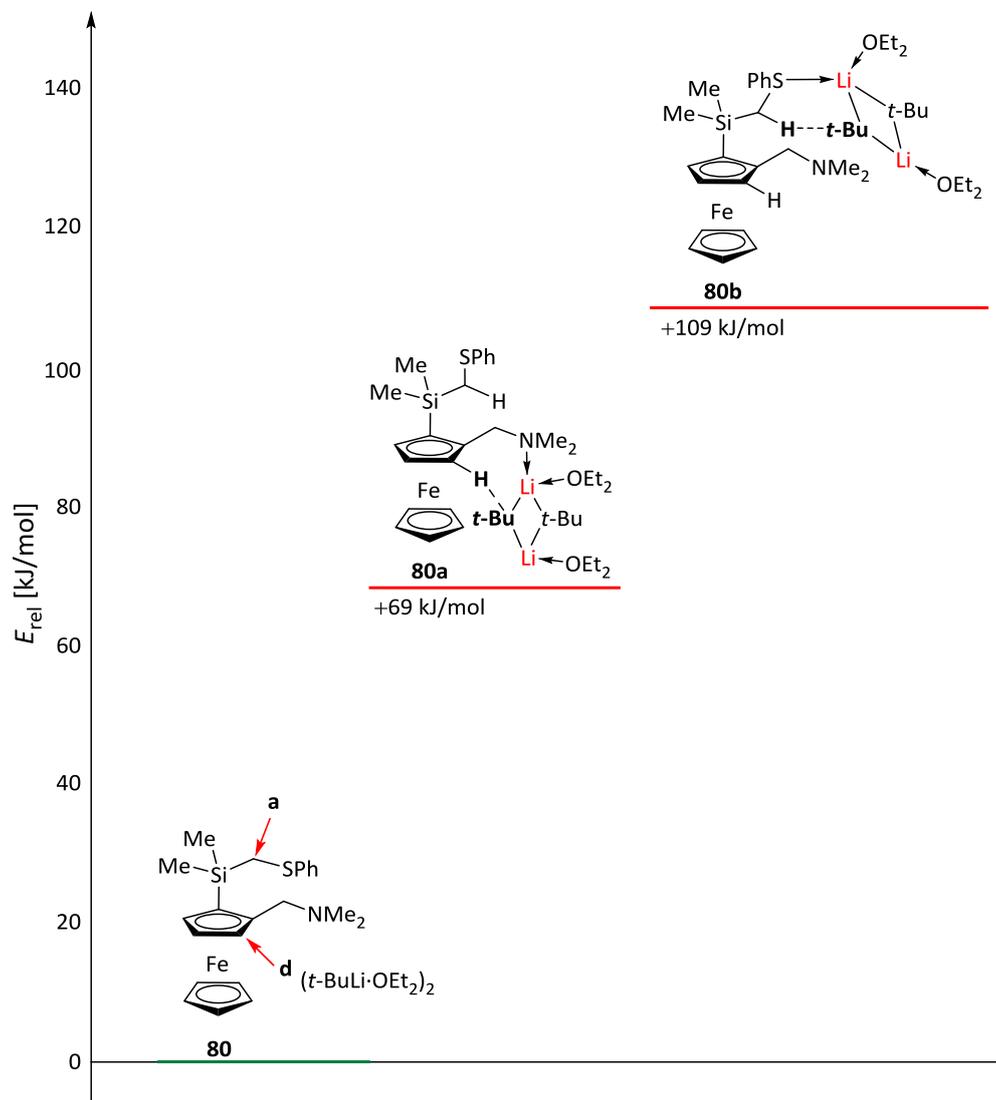


Abbildung 4.32 Vergleich der relativen Energien (mit Nullpunktkorrektur) der Übergangszustände bei der Deprotonierung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}-ferrocen (**80**) mit dimerem *t*-BuLi und Diethylether als Lösungsmittelmoleküle mit den Energien der verwendeten Edukte. Berechnung über das Dichtefunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d). Deprotonierung erfolgt über die Koordination am Stickstoff in *ortho*-Position und über die Koordination am Schwefel in α -Position: hierbei ist die Deprotonierung räumlich nur über diesen Übergangszustand möglich.

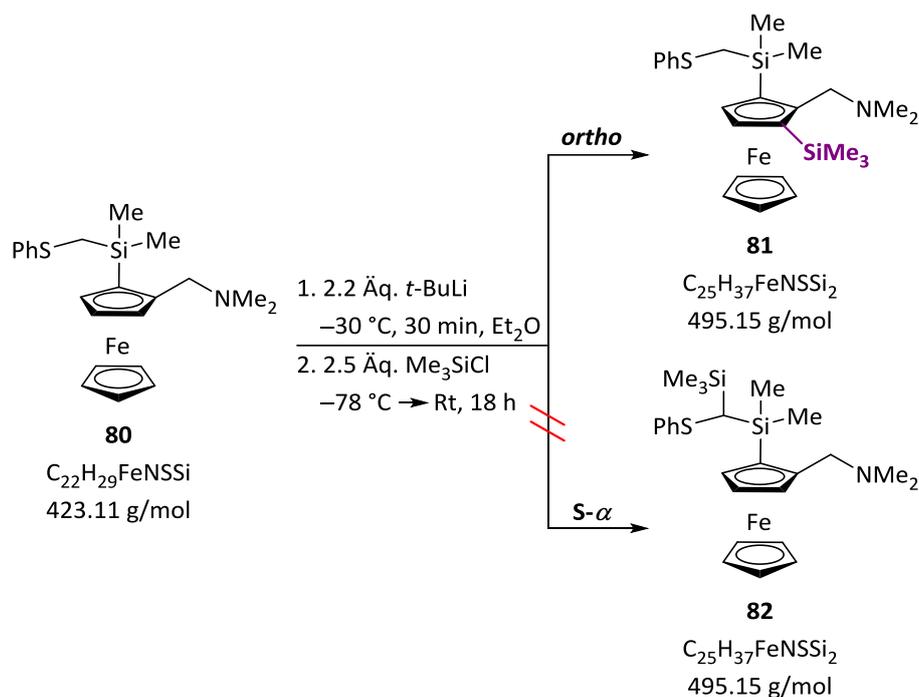
Aus den Ergebnissen geht hervor, dass der Übergangszustand der *ortho*-Position gegenüber der α -Position thermodynamisch um 40 kJ/mol bevorzugt wird. Die quantenchemischen Berechnungen zeigen, dass es sich beim *ortho*-substituierten Produkt um ein kinetisches und beim α -substituierten Produkt um ein thermodynamisches Produkt handelt. Da bei diesen quantenchemischen Berechnungen die Lösungsmittelleffekte durch das koordinierende Lösungsmittel berücksichtigt wurden, ist davon auszugehen, dass die erhaltenen Ergebnisse

plausible Energiewerte liefern. Um die theoretischen Befunde zu überprüfen sollte eine weitere Substitutionsreaktion am neuartigen Thioether-Liganden **80** durchgeführt werden.

4.3.2.2 Derivatisierungen am Thioether-Liganden **80**

Um die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen experimentell zu überprüfen, wurde eine weitere Substitution an dem neuartigen Thioether-Liganden **80** mit 2.2 Äquivalenten *t*-BuLi bei -30 °C über 30 Minuten durchgeführt. Anschließend wurde die lithiierte Spezies mit 2.5 Äquivalenten Chlortrimethylsilan bei -78 °C umgesetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Nach den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen sollte das thermodynamisch begünstigte Produkt **80b** hauptsächlich gebildet werden. Da es sich aber bei dieser Art der Reaktionsführung um eine kinetische Kontrolle handelt, wurde das in der zweiten *ortho*-Position substituierte Produkt **80a** erhalten. Aus den quantenchemischen Berechnungen geht hervor, dass der Übergangszustand zum kinetischen Produkt um 40 kJ/mol begünstigter ist als zum thermodynamischen Produkt **80b**. Deshalb konnte nach säulenchromatographischer Aufreinigung nur das in *ortho*-Position substituierte Produkt **80a** in einer Ausbeute von 58% erstmalig isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massenkoppelter Gaschromatographie charakterisiert werden (Schema 4.27).



Schema 4.27 Tatsächlicher Reaktionsverlauf einer weiteren Substitution an dem Thioether-Liganden **80**.

Aus dem GC-MS-Chromatogramm konnte ein Peak für das Molekül mit einer Masse pro Ladung von 495 beobachtet werden. Zudem konnten die erwarteten Fragmente für die Abspaltung der Aminomethylgruppe, der Thioanisolgruppe und der beiden Substituenten den Peaks mit den Massen pro Ladungen von 450, 372 und 329 zugeordnet werden.

In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **81** eindeutig zugeordnet werden. Die Trimethylsilylgruppe konnte im ¹H-NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 0.32 ppm beobachtet werden. In dem Bereich der Cp-Liganden von 3.99 bis 4.24 ppm konnte über die Integration der Signale ermittelt werden, dass am substituierten Ring anstatt drei Protonen, wie in Verbindung **80**, zwei Protonen beobachtet werden konnten. Im Vergleich zum Thioether-Liganden **80** verschob sich das AB-System an der Aminomethylgruppe von 2.56 und 3.60 ppm auf 3.00 und 3.33 ppm. Dabei blieb die Kopplungskonstante bei 12.5 Hz. Das AB-System der Methylenbrücke zwischen Silicium und Schwefel lag fast unverändert bei einer chemischen Verschiebung von 2.47 und 2.51 ppm mit einer Kopplungskonstante von 11.7 Hz. Durch die Einführung der TMS-Gruppe konnte im ²⁹Si-NMR-Spektrum neben dem Signal des thioanisolsubstituierten Siliciums bei -3.6 ppm ein weiteres Signal bei -4.6 ppm beobachtet werden.

Anhand der experimentellen Ergebnisse konnte bestätigt werden, dass die quantenchemischen Berechnungen die Realität widerspiegeln. Für die Berechnung waren die eingeführten Lösungsmittelmoleküle, welche einen stabilisierenden Effekt auf das Dimer des *tert*-Butyllithiums haben, von größter Wichtigkeit. Für eine weitere Substitution an dem neuartigen Thioether-Liganden **80** ist also der kinetisch kontrollierende DoM-Effekt des Stickstoffs entscheidend.

Das erhaltene Produkt **81** konnte zudem erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.33 dargestellt.

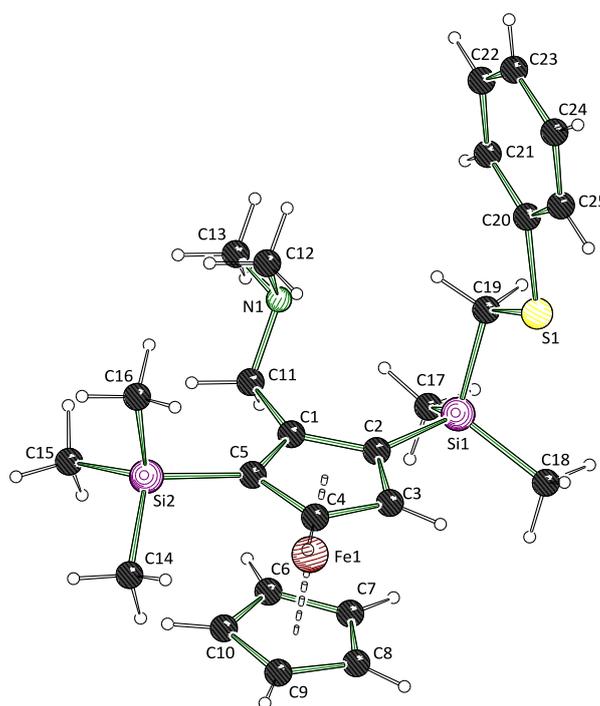


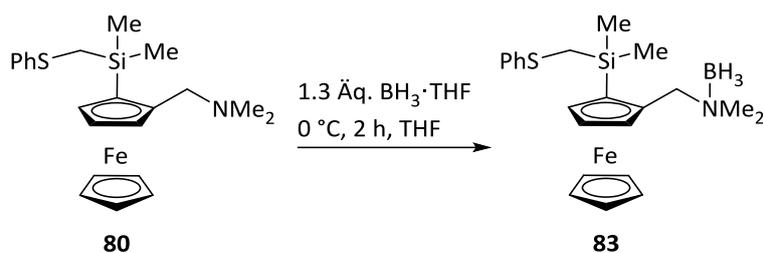
Abbildung 4.33 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-trimethylsilyl-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**81**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **81**: N1–C11 1.4640(16), Si1–C2 1.8630(13), Si1–C17 1.8660(14), Si1–C19 1.8919(13), Si2–C5 1.8701(13), S1–C19 1.7982(13), S1–C20 1.7677(14), C1–C11–N1 113.07(10), C2–Si1–C19 107.93(6), Si1–C19–S1 110.21(7), C19–S1–C20 105.47 (7).

Die Verbindung (*rac*)-**81** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von orangefarbenen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

Tabelle 4.15 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-**81**.

Verbindung	81
Empirische Formel	C ₂₅ H ₃₇ FeNSSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	495.64
Temperatur [K]	100.01
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.7231(3)
<i>b</i> [Å]	13.7267(5)
<i>c</i> [Å]	14.5741(6)
α [°]	75.6720(10)
β [°]	85.496(2)
γ [°]	81.525(2)
Zellvolumen [Å ³]	1287.68(9)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.278
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	6.423
<i>F</i> (000)	528.0
Kristallgröße [mm ³]	0.304 × 0.245 × 0.074
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	6.266 bis 150
	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Index-Breite	-17 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	51438
Unabhängige Reflexe	5283 [<i>R</i> _{int} = 0.0437, <i>R</i> _{sigma} = 0.0213]
Daten / Restraints / Parameter	5283/0/278
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0245, w <i>R</i> ₂ = 0.0646
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0248, w <i>R</i> ₂ = 0.0649
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.47/-0.35

Aus den vorangegangenen Arbeiten im eigenen Arbeitskreis geht hervor, dass die Bildung des thermodynamisch bevorzugten Produktes in α -Position durch die Blockierung des freien Elektronenpaars des Stickstoffs, wodurch der DoM-Effekt nicht mehr ausgeübt werden kann, möglich ist.^{[86],[42]} Hierfür wurde der Ligand **80** zunächst mit 1.3 Äquivalenten BH₃ · THF bei 0 °C über 2 Stunden in THF umgesetzt. Die Reaktion ist in Schema 4.28 dargestellt.



Schema 4.28 Borierung des Thioether-Liganden (**80**).

Das borierte Produkt **83** wurde erstmalig in einer annähernd quantitativen Ausbeute von 94% isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Gaschromatographie charakterisiert.

Da es sich bei der in der Gaschromatographie verwendeten Elektronenstoßionisation um keine schonende Ionisierungsmethode handelt, besteht die Annahme, dass die Bindung zwischen Bor und Stickstoff gebrochen wird und das Boran somit nicht im Spektrum erkennbar ist. Der Peak für das deborierte Molekül konnte mit einer Masse pro Ladung von 423 m/z beobachtet werden. Zudem konnten die erwarteten Fragmente für die Abspaltung der Aminomethylgruppe, der Thioanisolgruppe, sowie dieser beiden Substituenten den Peaks mit den Massen pro Ladungen von 378, 300 und 257 zugeordnet werden.

In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **83** eindeutig zugeordnet werden. Durch die Anlagerung des Borans wird die chemische Umgebung der beiden Methylgruppen an der Aminomethyl-Seitenkette verändert, wodurch sich das Signal in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 3.91 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 2.14 ppm aufspaltet. Das AB-System für die Methylenbrücke an der α -Position des Stickstoffs lag leicht hochfeldverschoben bei 2.25 und 2.28 ppm. Das AB-System der Methylenbrücke an der Aminomethylgruppe verschob sich hierbei von 2.56 und 3.60 ppm auf 3.76 und 3.96 ppm ins Tieffeld. Dabei veränderte sich die Kopplungskonstante von 12.5 Hz auf 14.7 Hz. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist die Spaltung der Signale der Methylgruppen ebenfalls erkennbar und bei 49.4 ppm und 50.3 ppm zu finden. Die Borangruppe konnte im ¹¹B-NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von -6.9 ppm beobachtet werden.

Zudem konnte die Verbindung erstmals einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 4.34 dargestellt.

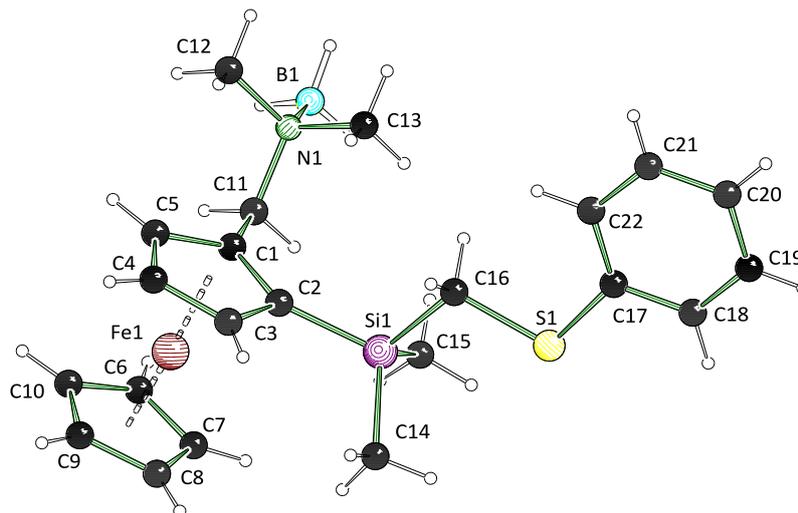


Abbildung 4.34 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocenylboran (**83**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **83**: N1–B1 1.619(2), N1–C11 1.510(2), Si1–C16 1.8982(19), Si1–C15 1.866(2), Si1–C2 1.8588(18), S1–C16 1.7990(18), S1–C17 1.7656(19), C1–C11–N1 115.26(13), C11–N1–B1 107.54(13), C2–Si1–C16 106.06(8), Si1–C16–S1 109.40(9), C16–S1–C17 105.54(9).

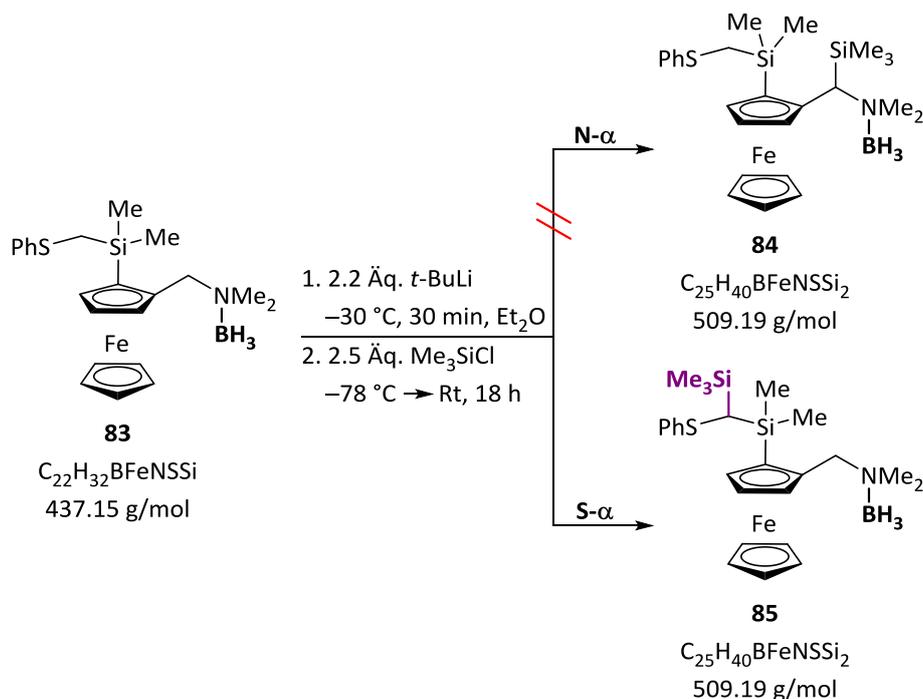
Die Verbindung **83** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ in Form von gelben Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

Tabelle 4.16 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **83**.

Verbindung	83
Empirische Formel	C ₂₂ H ₃₂ BFeNSSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	437.29
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	31.096(7)
<i>b</i> [Å]	9.584(3)
<i>c</i> [Å]	17.437(4)
α [°]	90
β [°]	121.063(7)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4452(2)
Formeleinheit pro Zelle Z	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.305
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.832
<i>F</i> (000)	1856.0
Kristallgröße [mm ³]	0.37 × 0.13 × 0.12
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.678 bis 54
	-39 ≤ <i>h</i> ≤ 39
Index-Breite	-12 ≤ <i>k</i> ≤ 12
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	78047
Unabhängige Reflexe	4859 [R _{int} = 0.0679, R _{sigma} = 0.0243]
Daten / Restraints / Parameter	4859/0/249
Goodness-of-fit an F ²	1.186
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0293, wR ₂ = 0.0837
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0943
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.65/-0.93

Wie bereits weiter oben erwähnt, kann durch die Einführung des Borans der DoM-Effekt ausgeschaltet werden, wodurch die Bildung eines *ortho*-substituierten Produkts ausgeschlossen ist. Auf Grund der quantenchemischen Berechnungen bei einer weiteren Lithiierung, kann die Substitution an zwei Positionen im Molekül auftreten: in α -Position zum Stickstoff und in α -Position zum Schwefel an den jeweiligen Methylenbrücken.

Um zu überprüfen, welches Produkt bei dieser Reaktion bevorzugt gebildet wird, wurde zunächst die lithiierte Spezies mit 2.2 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 30 Minuten erzeugt und anschließend mit 2.5 Äquivalenten Chlortrimethylsilan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das nachfolgende Schema 4.29 zeigt den tatsächlichen Reaktionsverlauf.



Schema 4.29 Reaktionsverlauf einer weiteren Substitution an dem boriierten Thioether-Liganden **83**.

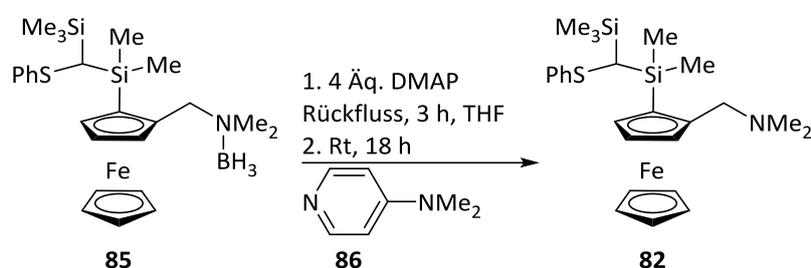
Die Reaktionslösung wurde hydrolysiert und die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Mittels massenkoppelter Gaschromatographie und NMR-Spektroskopie konnten Indizien für die erfolgreiche Substitution in α -Position zum Silicium erhalten werden. Durch die Anwesenheit der BH_3 -Gruppe konnte das Reaktionsgemisch jedoch nicht säulenchromatographisch aufgereinigt und somit das Produkt nicht rein isoliert werden.

Im GC-MS-Chromatogramm konnten zwei Peaks mit nur geringfügig unterschiedlichen Retentionszeiten (23.18 und 23.37 min), welche für die Bildung von Diastereomeren sprechen, beobachtet werden. Es konnte für das deboriierte Molekül ein Peak mit einer Masse pro Ladung von 495 beobachtet werden. Zudem konnten Peaks mit den Massen pro Ladungen von 450, 300 und 257 beobachtet werden. Der Peak mit der Masse pro Ladung von 450 lässt sich dem Molekülfragment nach der Abspaltung der Aminomethylgruppe zuordnen. Bei dem Peak mit der Masse pro Ladung von 300 spalten gleichzeitig die TMS-Gruppe und die

Thioanisolgruppe ab. Der letzte nennenswerte Peak mit der Masse pro Ladung von 257 entspricht dem Molekülfragment nach der Abspaltung von allen drei zuvor genannten Gruppen.

Eine quantitative Bewertung lässt dies aber nicht zu, da in beiden Fällen durch das Entstehen eines neuen stereogenen Zentrums an den jeweiligen Methylenbrücken gleichermaßen Diastereomere entstehen. Zudem wurde das Edukt bereits als Racemat eingesetzt, was zu einer Verdoppelung der möglichen Produktpalette führt. Ein aufgenommenes NMR-Spektrum des borierten Produkts konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden, da durch die gebildeten Diastereomere, welche jeweils einen Satz an Signalen liefern, und die Anwesenheit des nicht umgesetzten Eduktes die Auswertung erschwert wird. Die erhaltenen Signale konnten nicht eindeutig allen Gruppen zugeordnet werden.

Um die weitere Untersuchung dieses Moleküls vornehmen zu können wurde die Boran-Gruppe mit Hilfe von DMAP [4-(Dimethyl)amino-pyridin, **86**] entfernt. Hierzu wurde das Edukt in THF vorgelegt, nach der Zugabe von DMAP (**86**) drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen (Schema 4.30).



Schema 4.30 Deborierung des **85** zum neuartigen Produkt **82**.

Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gequenchet, mit kaltem *n*-Pentan mehrmals gewaschen und säulenchromatographisch aufgereinigt. Die Verbindung **82** konnte erstmalig rein isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Wie schon bereits beim borierten Analogon **85** konnten im GC-MS-Chromatogramm zwei Peaks, welche den entstandenen Diastereomeren zuzuordnen sind, beobachtet werden. Die Retentionszeiten liegen auch hier beinander (22.92 und 23.09 min) (Abb. 4.35).

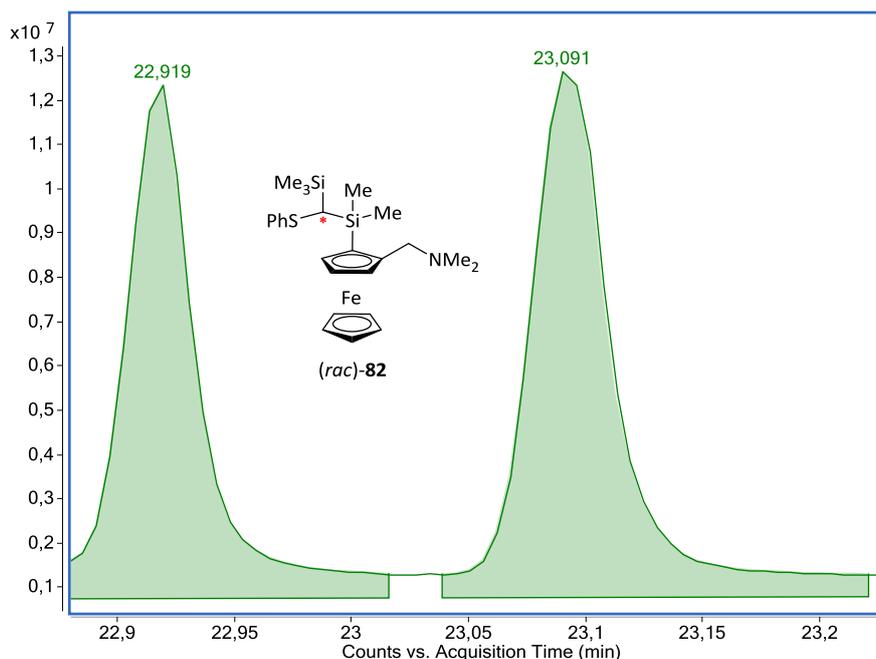


Abbildung 4.35 Auszug aus dem gemessenen GC-MS-Chromatogramm der Verbindung **82**.

Da die Verbindung **82** bei dieser Reaktion als Racemat eingesetzt wurde, ist eine weitere chirale Information mit der Trimethylsilyl-Gruppe (TMS-Gruppe) in α -Position zum Silicium eingeführt worden. Hierdurch können insgesamt vier Isomere existieren: zum einen die planarchiralen (R_p)- und (S_p)-Enantiomere, zum anderen kann der zentrochirale Kohlenstoff die (R)- oder (S)-Konfiguration aufweisen. Dieser kann nach der Einführung der TMS-Gruppe sowohl R - als auch S -konfiguriert sein. Die folgende Abbildung 4.36 soll diesen Sachverhalt verdeutlichen.

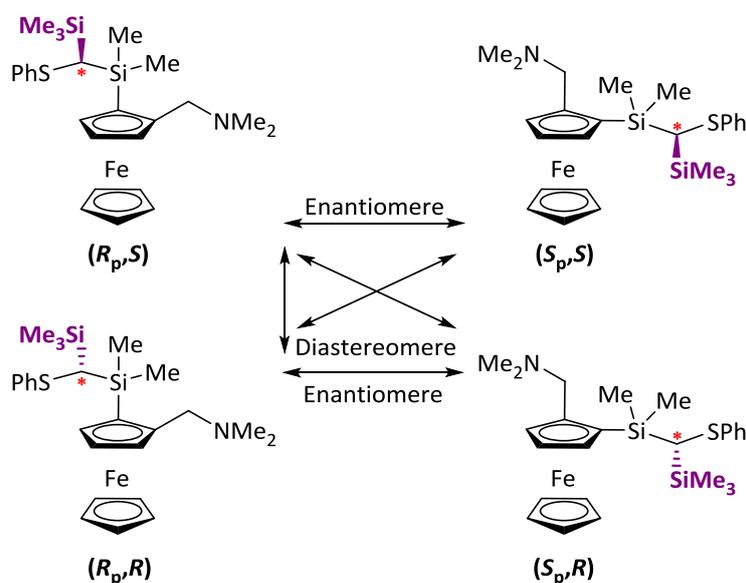


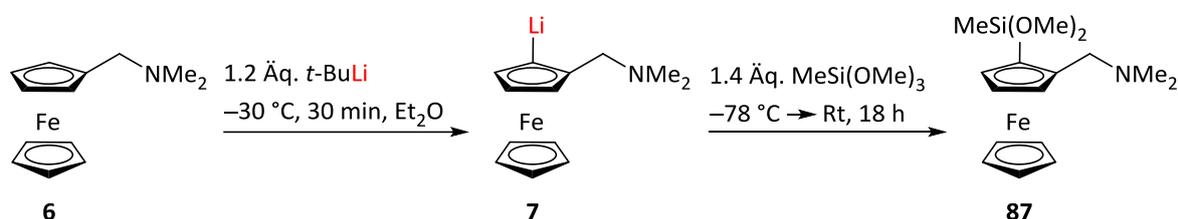
Abbildung 4.36 Darstellung der gebildeten Isomere bei der Substitution von **82** in α -Position.

Das aufgenommene NMR-Spektrum liefert aufgrund der Diastereomere einen doppelten Satz an Signalen, welche jedoch den jeweiligen Gruppen eindeutig zugeordnet werden konnten. Das Verhältnis der Diastereomere wurde zu *d.r.* = 51 : 49 bestimmt.

Die AB-Systeme der jeweiligen Verbindungen liegen im NMR-Spektrum nebeneinander, können aber separat integriert werden. Die Verschiebungen betragen 2.45 und 2.49 ppm bzw. 2.52 und 2.55 ppm für den jeweils einen diastereotopen Wasserstoff und 3.58 und 3.61 ppm bzw. 3.63 und 3.66 ppm für das andere diastereotope Wasserstoffatom mit den jeweiligen Kopplungskonstanten von 12.41 Hz. Andere beobachtete Signale besitzen die charakteristischen Verschiebungen für die jeweiligen funktionellen Gruppen und sind im experimentellen Teil aufgeführt. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum wies erwartungsgemäß vier Signale auf. Die Signale für die TMS-Gruppe in α -Position an der Methylenbrücke des Thioanisols lagen im Hochfeld bei -1.8 und -1.6 ppm und für die $\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ -Gruppe lagen die Signale für die jeweiligen Diastereomere bei 2.7 und 3.0 ppm.

4.3.2.3 Darstellung neuartiger dithioanisolhaltiger Ferrocenylliganden

Ausgehend vom *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) wurde eine *ortho*-Lithierung mit 1.2 Äquivalenten *t*-BuLi in Et_2O durchgeführt. Dabei wurde das Reaktionsgemisch 30 Minuten bei -30 °C gerührt. Die lithiierte Spezies **7** wurde anschließend bei -78 °C mit 1.4 Äquivalenten Methyltrimethoxysilan umgesetzt und das Produkt 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(methyldimethoxysilyl)ferrocen (**87**) in racemischer Form nach 18 Stunden in einer maximalen Ausbeute von 8% als bräunliches Öl erhalten.



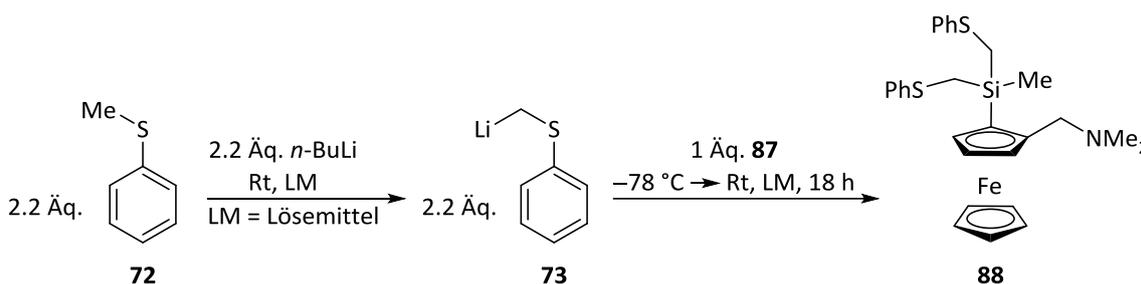
Schema 4.31 Darstellung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(methyldimethoxysilyl)-ferrocen (**87**).

Das Produkt wurde isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Gaschromatographie charakterisiert. Bei der Aufreinigung mittels Säulenchromatographie verblieb der Großteil der Verbindung **87** auf dem Kieselgel. Bei der Aufreinigung mittels Kugelrohrdestillation wurde die Bindung zwischen Silicium und dem (Aminomethyl)ferrocen

thermisch gespalten, wodurch nur das Edukt **6** reisoliert werden konnte. Die Verbindung **87** wurde erstmalig im eigenen Arbeitskreis von GOLZ synthetisiert und vollständig charakterisiert.^[69] Die erhaltenen GC-MS-Chromatogramme vom aufgereinigten und vom Rohprodukt waren nahezu identisch. Anhand der Spektren war zudem deutlich erkennbar, dass der tatsächliche Umsatz dieser Reaktion deutlich höher war als die erhaltene Ausbeute nach der säulenchromatographischen Aufreinigung. Aus diesem Grund wurde bei weiteren Synthesen auf die Aufreinigung verzichtet und das methyldimethoxysilan-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **87** als Rohprodukt eingesetzt.

Die eigens erhaltenen analytischen Daten stimmten weitestgehend mit den ermittelten Daten von GOLZ überein.^[69] Eine ausführliche Auswertung der NMR-Spektren ist im experimentellen Teil zu finden.

Das erhaltene ferrocenylsubstituierte Dimethoxysilan **87** wurde, wie bei der Darstellung des Thioether-Liganden **80**, mit lithiiertem Thioanisol (**73**) umgesetzt.



Schema 4.32 Darstellung des neuartigen dithioanisolhaltigen Ferrocenylliganden (**88**).

Die neuartige Verbindung **88** konnte in einer maximalen Ausbeute von 67% erhalten und erstmalig vollständig charakterisiert werden. Erneut wurden zunächst einige Optimierungsversuche in den Lösemitteln THF und Et₂O durchgeführt. Zudem wurde die Dauer des ersten Reaktionsschrittes variiert. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.17 veranschaulicht. Auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse aus den zuvor durchgeführten Optimierungsversuchen zur Darstellung des Thioether-Liganden **80** (s. Tab. 4.17) wurde die Reaktion unter Rückfluss nicht erneut durchgeführt.

Tabelle 4.17 Optimierungsversuche der Synthese von **88**.

Eintrag	Lösemittel	Reaktionsdauer	Ausbeute [%]
1	Et ₂ O	4 h	23
2	Et ₂ O	12 h	67
3	THF	4 h	Spuren
4	THF	12 h	47

Auch bei dieser Reaktion war der Umsatz in Et₂O signifikant besser (Einträge **1** und **2**). In THF wurden bei einer Reaktionszeit von vier Stunden nur Spuren des Produktes erhalten (Eintrag **3**). Die Ausbeuten der Reaktionen über zwölf Stunden lieferten die besten Ausbeuten (Einträge **2** und **4**). Im Vergleich dazu waren die Ausbeuten der Synthesen nach vier Stunden um mindestens 40 Prozentpunkte geringer. Die beste Ausbeute konnte wie schon beim Thioether-Liganden **80** bei einer Reaktionszeit von zwölf Stunden in Et₂O als Lösemittel mit 67% erreicht werden (Eintrag **2**).

Daraus ergibt sich die optimierte Synthese, wobei zunächst 2.2 Äquivalente Thioanisol mit 2.2 Äquivalenten *n*-BuLi in Et₂O bei Raumtemperatur über zwölf Stunden umgesetzt wurden. Zu dieser Lösung wurde bei -78 °C das Edukt **87** hinzugegeben. Die Reaktion wurde 18 Stunden gerührt und anschließend das Produkt **88** nach säulenchromatographischer Aufreinigung erhalten.

Der neuartige Ligand **88** wurde vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Elektrosprayionisation charakterisiert.

Im ESI-MS-Spektrum konnte ein klares Signal mit einer Masse pro Ladung von 487 beobachtet werden, dieses wurde dem Fragment nach Abspaltung der Aminomethylgruppe zugeordnet.

In den aufgenommenen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **88** eindeutig zugeordnet werden. Wie erwartet konnten für die jeweiligen diastereotopen Protonen an den Methylenbrücken auch drei AB-Systeme beobachtet werden. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 2.51 und 3.70 ppm mit den Kopplungskonstanten von jeweils 12.5 Hz wurden den jeweiligen Protonen der Methylenbrücke der Aminomethylgruppe zugeordnet. Die Protonen der Methylenbrücken der Thioanisolgruppen ergaben die AB-Systeme bei einer chemischen Verschiebung von 2.63 und 2.73 ppm mit der Kopplungskonstante von je 11.7 Hz und bei 2.63 und 2.70 ppm mit der Kopplungskonstante von je 12.1 Hz. Die Methylgruppe am Silicium wurde einem Singulett-Signal bei 0.70 ppm

zugeordnet. Für die Methylgruppen am Stickstoff wurde ein Singulett bei 1.95 ppm beobachtet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum war eine Verschiebung bei -2.2 ppm zu beobachten, welche im Vergleich zum **80** leicht hochfeldverschoben lag.

Die Verbindung **88** konnte erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall lieferte ein Hydrochlorid **88a**, welches sich vermutlich aufgrund der sauren Laborluft nach einigen Tagen bildete (s. Abb. 4.37).

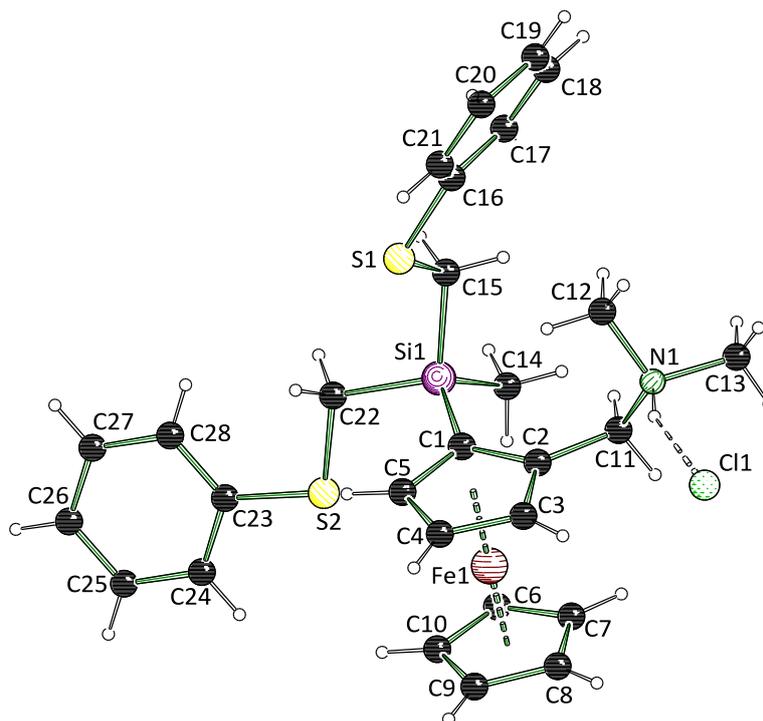


Abbildung 4.37 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{methyl[(diphenylthio)methyl]silyl}ferrocen-Hydrochlorid (**88a**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **88a**: C1–Si1 1.8594(12), N1–C11 1.5093(15), C2–C11 1.4988(15), Si1–C14 1.8578(14), Si1–C15 1.8890(12), Si1–C22 1.8854(12), S1–C15 1.8093(13), S1–C16 1.7678(12), S2–C22 1.7931(12), S2–C23 1.7590(12), C2–C11–N1 111.27(9), Si1–C1–C2 129.66(8), C1–Si1–C14 115.41(6), C1–Si1–C15 108.25(5), C1–Si1–C22 109.61(6), Si1–C15–S1 113.05(7), Si1–C22–S2 110.22(6), C15–S1–C16 104.07(6), C22–S2–C23 105.08(6).

Die Verbindung **88a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ in Form von gelben Nadeln aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

Tabelle 4.18 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-**88a**.

Verbindung	88a
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₄ NS ₂ ClFeSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	568.07
Temperatur [K]	100.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	29.6547(10)
<i>b</i> [Å]	14.5728(3)
<i>c</i> [Å]	12.9065(3)
α [°]	90
β [°]	99.6940(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5497.9(3)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.373
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.859
<i>F</i> (000)	2384.0
Kristallgröße [mm ³]	1.071 × 0.102 × 0.052
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.302 to 69.996
Index-Breite	-47 ≤ <i>h</i> ≤ 47 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	91193
Unabhängige Reflexe	12100 [<i>R</i> _{int} = 0.0323, <i>R</i> _{sigma} = 0.0209]
Daten / Restraints / Parameter	12100/0/314
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.038
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0358, w <i>R</i> ₂ = 0.0922
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0450, w <i>R</i> ₂ = 0.0986
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.06/-0.94

Für die Untersuchung der weiteren Reaktivität des Moleküls **88** wurden zunächst theoretische Berechnungen durchgeführt.

4.3.2.3.1 Quantenchemische Berechnungen zur Deprotonierung am 2-*N,N*-Methyldi(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl}-ferrocen (**88**)

An der erstmalig dargestellten Verbindung **88** wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um Produktvorhersagen für eine Drittsubstitution treffen zu können. Dazu wurden sowohl die jeweiligen Anionen als auch ausgewählte Übergangszustände berechnet. Eine Übersicht der berechneten Strukturen mit potentiellen Substitutionsstellen ist in Abbildung 4.38 dargestellt.

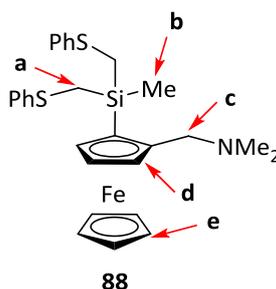


Abbildung 4.38: Übersicht der potentiellen Substitutionsstellen a-e in Verbindung **88**.

Die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen der Anionen sind in Tabelle 4.19 dargestellt.

Tabelle 4.19: Ergebnisse der Energien nach der SCF-Methode (engl.: *self-consistent field*) und mit Nullpunktkorrektur (engl.: *zero-point energies*, ZPE) aus den quantenchemischen Berechnungen der Anionenstrukturen nach der Deprotonierung von **88**.

Deprotonierung	SCF [Hartree]	ZPE [Hartree]
a	-3489.859808	-3489.329723
b	-3489.834403	-3489.304778
c	-3489.836702	-3489.308566
d	-3489.820596	-3489.290414
e	-3489.820683	-3489.289799

Die erhaltenen Nullpunktsenergien wurden in Relation zur erwarteten Deprotonierung in *ortho*-Position **d** gesetzt. Die relativen Energien und die dazugehörigen Anionenstrukturen sind in Abbildung 4.39 veranschaulicht.

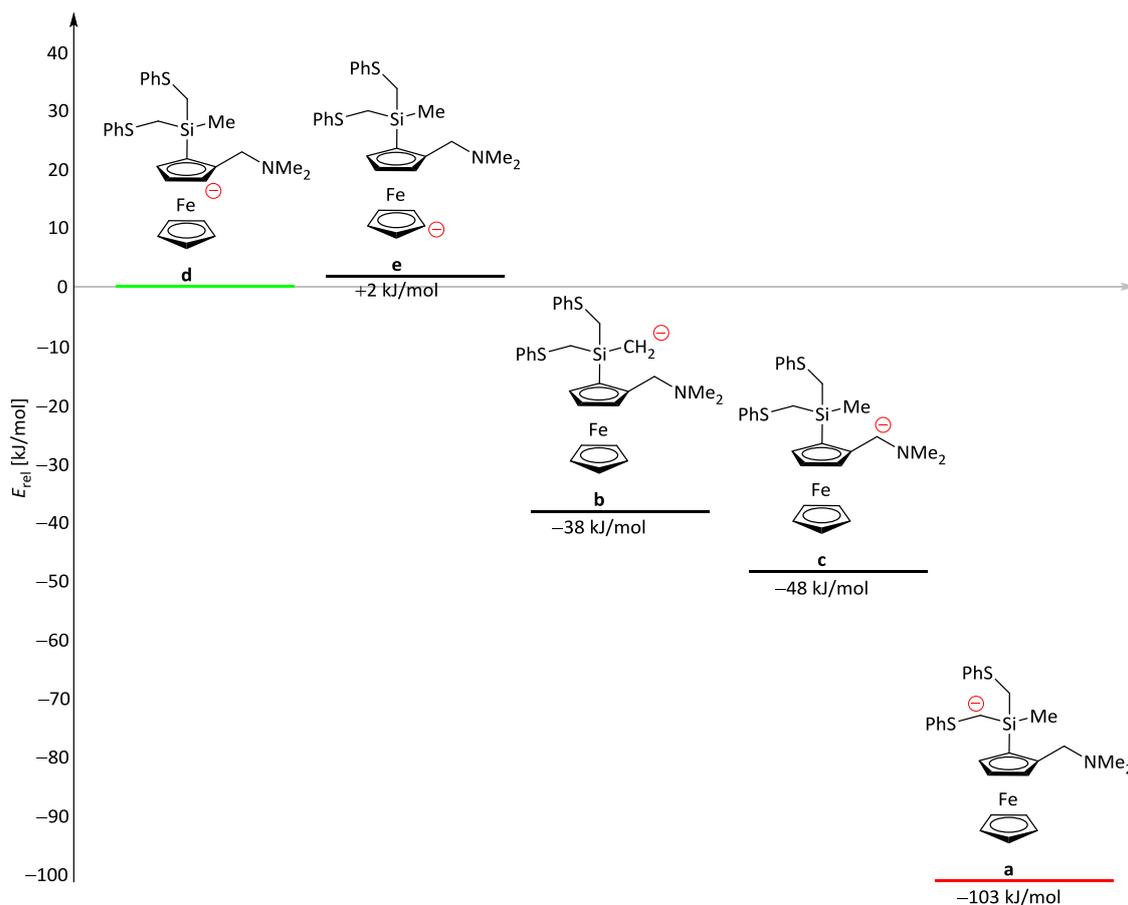


Abbildung 4.39 Vergleich der relativen Energien (mit Nullpunktskorrektur) der deprotonierten Strukturen von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{methyldi[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**88**). Berechnung über das Dichtefunktional M062X und den Basissatz 6-31+G(d).

Die berechneten Werte für die Verbindung **88** liefern fast identische Ergebnisse zu den Berechnungen für den Thioether **80**. Aus den Ergebnissen geht hervor, dass erneut die Deprotonierung am α -Kohlenstoff (Position **a**) gegenüber der Deprotonierung in *ortho*-Position **d** thermodynamisch um etwa 100 kJ/mol begünstigt wird. Gegenüber den anderen Strukturen (**b,c,e**) ist die Deprotonierung in Position **a** um mindestens 55 kJ/mol stabiler und stellt somit die stabilste Anionen-Struktur dar. Die Energiedifferenz zwischen der in *ortho*-Position **d** und der am unteren Cp-Ring deprotonierten Struktur (Position **e**) ist mit 2 kJ/mol vernachlässigbar klein. Bei der Durchführung einer Drittsubstitution des Dithioether-Liganden **88** wird somit erwartet, dass diese entweder in der kinetisch bevorzugten *ortho*-Position **d** oder in der thermodynamisch stabilsten α -Position **a** erfolgt.

Um diese Annahme durch quantenchemische Berechnungen zu bestätigen, wurden die Übergangszustände, wie bereits beim Thioether-Liganden **80**, für die *ortho*- und α -Positionen modelliert. Hierbei wurde für die Struktur des Lithiumalkyls ein Dimer angenommen und die

Lösungsmittelmoleküle berücksichtigt. Nach mehreren Versuchen konnten keine brauchbaren Ergebnisse erhalten werden. Die Werte der berechneten relativen Energien der Lithiierungsbarrieren wurden stets negativ erhalten, was den Schluss zulässt, dass eine Lithiierung ohne jeglichen energetischen Aufwand sofort ablaufen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die theoretischen Werte in diesem Fall nicht haltbar sind. So wurde entschieden dieses Reaktionsverhalten anschließend experimentell zu untersuchen.

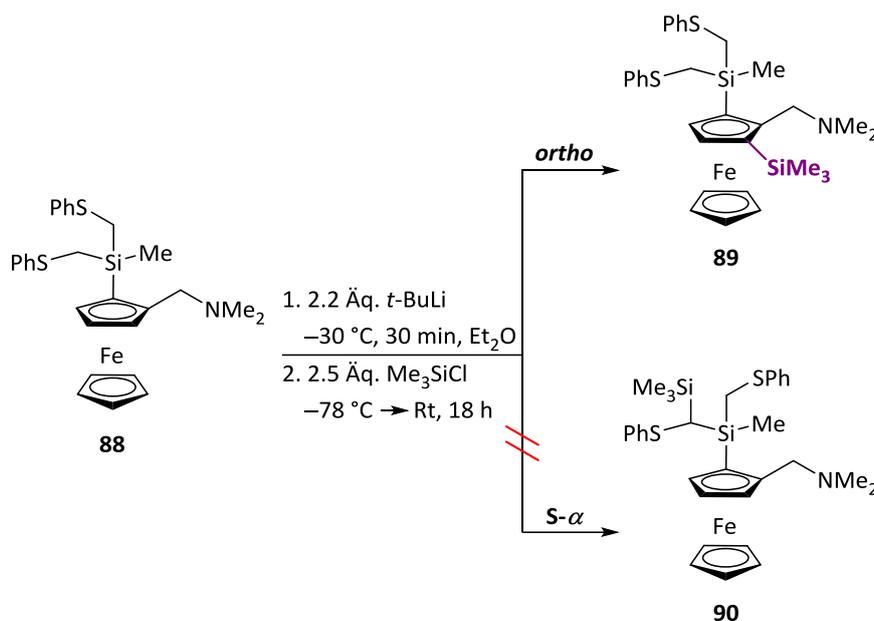
4.3.2.4 Derivatisierungen am Dithioether-Liganden **88**

Um die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen experimentell zu überprüfen, wurde eine Versuchsreihe für eine weitere Lithiierung an dem neuartigen Dithioether-Liganden **88** durchgeführt. Die Lithiierungsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt. Die Abfangreaktion wurde stets mit 2.5 Äquivalenten Chlortrimethylsilan bei -78 °C durchgeführt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 4.20 Reaktionsbedingungen für eine weitere Lithiierung an dem Dithioether-Liganden **88** und die erhaltenen Umsätze.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Umsatz
1	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, $-30\text{ °C} \rightarrow \text{Rt}$, 30 min	kein
2	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, $-50\text{ °C} \rightarrow -30\text{ °C}$, 2 h	kein
3	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, -80 °C , 2 h	kein
4	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, $-30\text{ °C} \rightarrow \text{Rt}$, 2 h	kein
5	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, $-80\text{ °C} \rightarrow \text{Rt}$, 2 h	kein

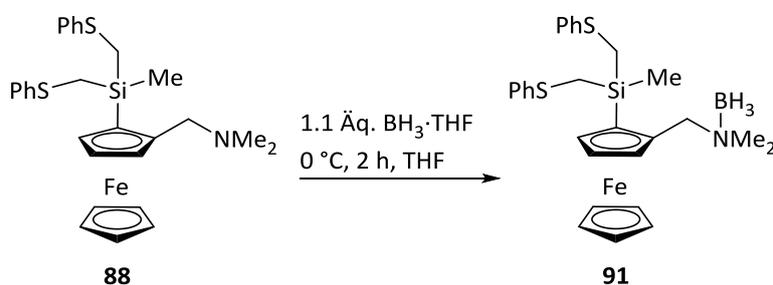
Nach den Ergebnissen der quantenchemischen Berechnungen müsste die Verbindung **90** als das thermodynamisch stabilste Produkt hauptsächlich gebildet werden. Da jedoch die Lithiierung bei niedrigen Temperaturen und einer relativ kurzen Reaktionsdauer stattfindet, sollte nur das in *ortho*-Position substituierte Produkt **89** gebildet werden, da der Einfluss des DoM-Effekts hierbei überwiegend zum Tragen kommt. Der Reaktionsverlauf ist im folgenden Schema 4.33 abgebildet.



Schema 4.33 Reaktionsverlauf der Drittsubstitution an **88**.

Das *ortho*-substituierte Produkt **89** konnte unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen nicht erhalten werden. Lediglich geringe Spuren des Produkts wurden im Massenspektrum nach der Elektrosprayionisation beobachtet. Das Produkt konnte unter diesen Umständen nicht rein isoliert werden und die Synthese der Verbindung **89** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

Um mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse eine geeignete Molekülstruktur im Kristall zu erhalten, die die Untersuchung der Bindungslängen und -winkel ermöglichen soll, wurde der neuartige Dithioether-Ligand **88** mit 1.1 Äquivalenten BH₃ · THF in THF bei 0 °C über zwei Stunden umgesetzt.



Schema 4.34 Borierung des Dithioether-Liganden **88**.

Das Produkt **91** wurde erstmalig in einer Ausbeute von 54% isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Elektrosprayionisation charakterisiert. Es konnte jedoch

keine einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung vorgenommen werden, da keine Einkristalle erhalten wurden.

In dem ESI-MS-Spektrum konnte der Peak für das Molekül nicht beobachtet werden. Trotz der schonenderen Methode der Elektrosprayionisation im Gegensatz zur Elektronenstoßionisation konnte die Bindung zwischen Bor und Stickstoff nicht beobachtet werden. Zudem konnten die erwarteten Fragmente für die Abspaltung der Aminomethylgruppe, einer Thioanisolgruppe sowie dieser beiden Substituenten den Peaks mit den Massen pro Ladungen von 486, 408 und 365 zugeordnet werden.

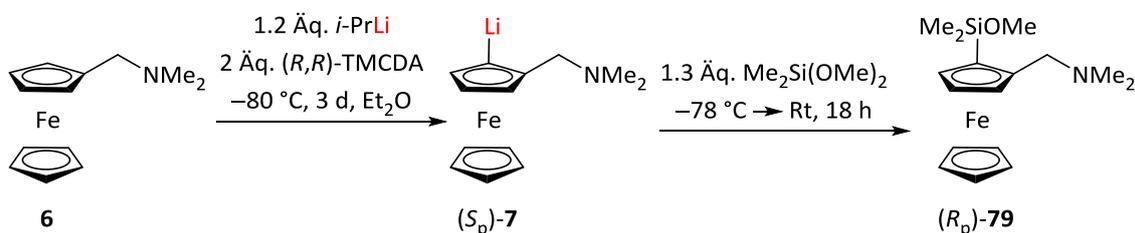
In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung **91** eindeutig zugeordnet werden. Durch die Anlagerung des Borans wird die chemische Umgebung der beiden Methylgruppen an der Aminomethyl-Seitenkette verändert, wodurch sich das Signal in ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 4.63 Hz bei einer chemischen Verschiebung von 2.14 ppm aufspaltet. Auch das AB-System der Methylenbrücke an der Aminomethylgruppe verschiebt sich von 2.51 und 3.70 ppm auf 3.73 und 4.03 ppm ins Tieffeld. Dabei veränderte sich die Kopplungskonstante von 12.5 Hz auf 14.3 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Aufspaltung der Signale der Methylgruppen ebenfalls erkennbar und bei 49.4 und 50.7 ppm zu finden. Die Borangruppe konnte im ^{11}B -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von -7.2 ppm beobachtet werden.

Es wurde auch in an dieser Verbindung die Drittsubstitution versucht, allerdings konnte beim Umsatz mit 2.2 Äq. *t*-BuLi und zwei Stunden unter Rühren bei Raumtemperatur keine augenscheinliche Veränderung der Lösung beobachtet werden. Nach dem Abfangen mit einem Elektrophil und der wässrigen Aufarbeitung konnte kein Umsatz festgestellt werden, wodurch der Schluss gezogen wurde, dass unter diesen Reaktionsbedingungen keine weitere Lithiierung an der Verbindung **91** möglich ist.

4.3.2.5 Enantioselektive Synthese der silyl-substituierten Liganden

Nachdem die erstmalig dargestellten Liganden bereits racemisch isoliert und vollständig charakterisiert werden konnten, sollten dieselben Verbindungen in enantiomerenreiner Form dargestellt werden. Für die enantioselektive Darstellung der Methoxysilane wurde die im Jahre 2013 im eigenen Arbeitskreis von STEFFEN vorgestellte Synthese gewählt.^[25] Dabei wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) in Gegenwart von 2 Äquivalenten (*R,R*)-TMCD (15)

mit 1.2 Äquivalenten *i*-PrLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ umgesetzt. Die lithiierte Verbindung wurde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrt. Das gewünschte Elektrophil konnte anschließend unter den gewählten Reaktionsbedingungen eingesetzt werden.

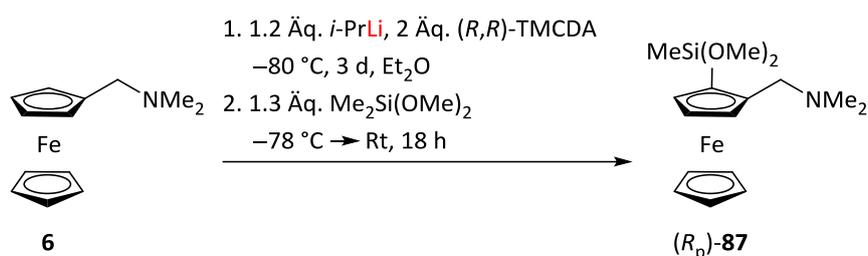


Schema 4.35: Enantioselektive Darstellung von (R_p) -2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylmethoxysilyl)-ferrocen (**79**).

Über den in Schema 4.35 dargestellten Reaktionsweg wurde das enantiomerenreine Methoxysilan (R_p) -**79** nach säulenchromatographischer Aufreinigung in einer maximalen Ausbeute von 51% als bräunliches Öl erhalten. Das Produkt konnte isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Gaschromatographie charakterisiert werden. Die Enantiomerenreinheit von (R_p) -**79** wurde überprüft, nachdem die Methoxygruppe am Silicium durch den Thioanisolrest substituiert wurde.

Die Peaks des GC-MS-Spektrums waren identisch zu denen der racemischen Verbindung (*rac*)-**79** (s. Kap. 4.3.4.1). In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung (R_p) -**79** eindeutig zugeordnet werden. Auch die Signale in allen NMR-Spektren unterschieden sich nicht signifikant von denen der racemischen Verbindung **79**.

Des Weiteren wurde auf demselben Weg das enantiomerenreine ferrocenyl-substituierte Dimethoxysilan (R_p) -**87** dargestellt (s. Schema 4.36).

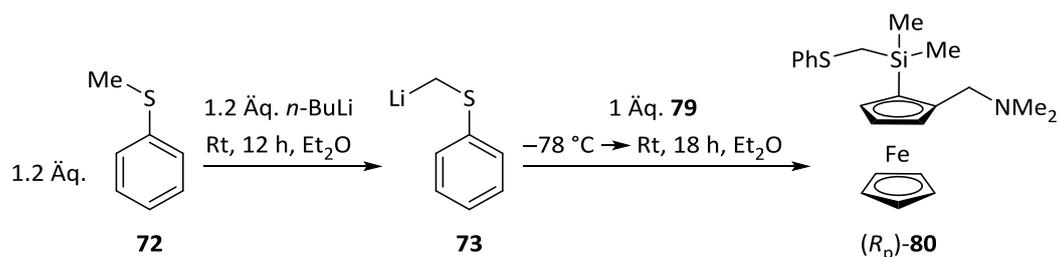


Schema 4.36 Enantioselektive Darstellung von (R_p) -2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(methyldimethoxysilyl)-ferrocen (**87**).

Wie auch bei der racemischen Verbindung **87** wurde das ferrocenylsubstituierte Dimethoxysilan (R_p)-**87** ohne weitere Aufreinigung als Rohprodukt für die Folgereaktionen verwendet. In diesem Fall konnte ebenfalls mittels GC-MS-Analyse ein hoher Umsatz nach der Substitution beobachtet werden. Die Peaks des GC-MS-Spektrums waren identisch zu denen der racemischen Verbindung **87** (s. Kap. 4.3.2.3). Eine detaillierte Auswertung der analytischen Daten ist, sowohl für das ferrocenylsubstituierte Methoxy- als auch Dimethoxysilan, im experimentellen Teil aufgeführt.

4.3.2.6 Darstellung des enantiomerenreinen Thioether-Liganden **80**

Das enantiomerenreine Methoxysilan (R_p)-**79** wurde mit lithiiertem Thioanisol (**73**) umgesetzt und der neuartige enantiomerenreine Thioether-Ligand (R_p)-**80** in einer besten Ausbeute von 60% als bräunliches Öl erhalten.



Schema 4.37: Darstellung des enantiomerenreinen Thioether-Liganden (R_p)-**80**.

Die neuartige Verbindung (R_p)-**80** konnte isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massenkoppelter Gaschromatographie charakterisiert werden. Die Enantiomerenreinheit des Thioether-Liganden (R_p)-**80** wurde qualitativ mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde das NMR-Spektrum des (*rac*)-**80** zum Vergleich herangezogen.

Die Massen-Peaks des GC-MS-Spektrums waren identisch zu denen der racemischen Verbindung **80** (s. Kap. 4.3.4.1). In allen gemessenen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung (R_p)-**80** eindeutig zugeordnet werden. Die beobachteten Signale in allen NMR-Spektren unterschieden sich nicht signifikant von denen der racemischen Verbindung **80**. Beide AB-Systeme wurden in nahezu identischer Verschiebung erhalten. Die Signale bei 2.46 und 2.54 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 11.7 Hz für die jeweiligen Protonen der Methylenbrücke am Silicium wurden, ebenso wie die Signale bei 2.54 und 3.59 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 12.4 Hz für die diastereotopen Protonen der Methylenbrücke am Stickstoff, erneut beobachtet.

Bei der qualitativen Untersuchung der Enantiomerenreinheit mittels NMR-Spektroskopie wurde durch die Zugabe des chiralen Alkohols (*R*)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-Trifluorethanol (**16**) eine chirale Umgebung geschaffen. Bei einer racemischen Verbindung wurde die Aufspaltung der Signale erwartet, da durch die Anlagerung des Alkohols an das Ferrocenylgerüst aus den Enantiomeren Diastereomere gebildet werden. Diastereomere verhalten sich im Gegensatz zu Enantiomeren chemisch unterschiedlich, wodurch sich diese im NMR-Spektrum unterscheiden lassen.

Die Aufspaltung der Signale der Verbindung (*rac*)-**80** konnte besonders gut an dem AB-System der Protonen an der Methylenbrücke am Siliciumzentrum beobachtet werden, welche in Abbildung 4.40 dargestellt ist.

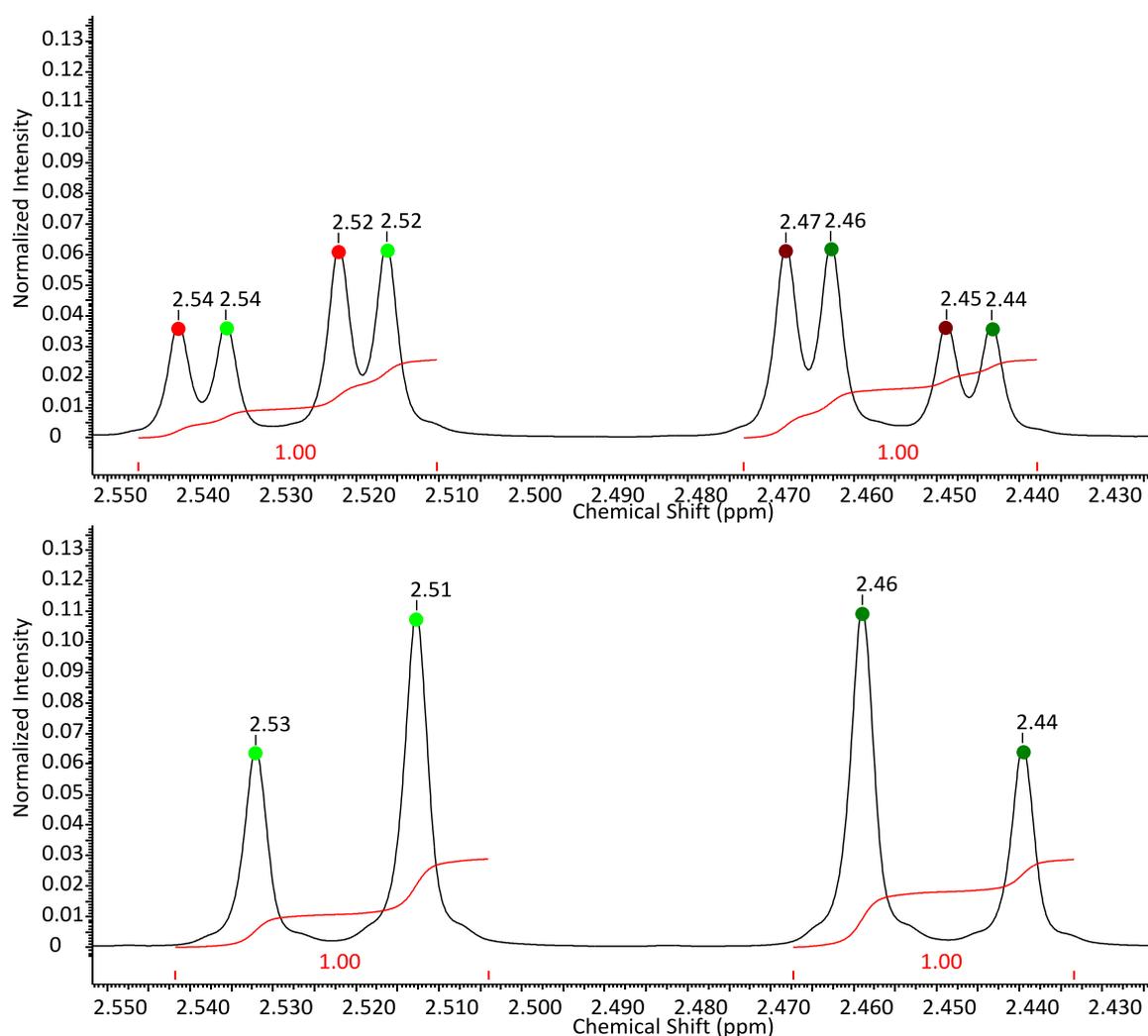


Abbildung 4.40: NMR-Spektrum der Verbindungen (*rac*)-**80** und (*R_p*)-**80** mit dem Anthryl-Alkohol **16**. Signale der Protonen an der Methylenbrücke am Siliciumzentrum. ● AB-System der Verbindung (*R_p*)-**80**. ● Aufspaltung des AB-Systems der Verbindung (*rac*)-**80**.

Die jeweils grün markierten Peaks konnten dem (R_p)-konfigurierten Enantiomer der Verbindung **80** zugeordnet werden. Im NMR-Spektrum der racemischen Verbindung **80** war nach der Zugabe des Anthryl-Alkohols **16** der doppelte Satz an Signalen erkennbar. Dies lässt den Schluss zu, dass sich zwei Enantiomere in der Lösung befinden, deren chirale Umgebung nun sichtbar gemacht werden konnte. Durch das Fehlen dieser Signale im NMR-Spektrum der Verbindung (R_p)-**80** konnte die Enantiomerenreinheit dieser Verbindung nach der Synthese qualitativ nachgewiesen werden.

Bei dieser Reaktion konnte zusätzlich ein Nebenprodukt isoliert werden. Hierbei handelt es sich um die Verbindung (R_p,R_p)-**92**, welche bei dem Versuch, das Edukt zu reisolieren, erhalten werden konnte. Diese ist in Abbildung 4.41 dargestellt.

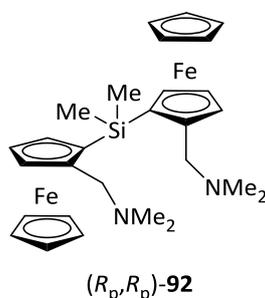


Abbildung 4.41: Dimer (R_p,R_p)-**92** aus der enantioselektiven Synthese von (R_p)-**80**.

Das erhaltene Nebenprodukt (R_p,R_p)-**92** konnte rein isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Elektrosprayionisation sowie mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Die Molekülstruktur im Kristall aller möglichen Diastereomere der Verbindung **92** wurden erstmalig 1999 von PALITZSCH *et al.* veröffentlicht.^[87] Dabei konnten sowohl die *like*-Paare als auch die *unlike*-Paare im Kristall erhalten und charakterisiert werden. Die Verbindung (R_p,R_p)-**92** konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmalig einantiomerenrein erhalten und charakterisiert werden. In der Publikation von PALITZSCH *et al.* wird die Verbindung gezielt über zwei Äquivalente des lithiierten (Aminomethyl)ferrocens **7** und anschließender Substitution mit einem Äquivalent Dimethyldichlorsilan dargestellt. In diesem Fall reagierte vermutlich das nicht umgesetzte Dimethylmethoxysilan mit einem weiteren Äquivalent der lithiierten Spezies und lieferte so das oben gezeigte Nebenprodukt **92**.

Im ESI-MS-Spektrum konnte der Peak für das Molekül nicht beobachtet werden. Jedoch konnten die erwarteten Fragmente dem Großteil der beobachteten Peaks zugeordnet werden. Für die Abspaltung einer Aminomethylgruppe wurde der Peak mit der Masse pro Ladung von 498, für die Abspaltung eines Aminomethylferrocens mit der Masse pro Ladung von 299 und für die Abspaltung der ferrocenylsubstituierten Siliciumgruppe und der Aminomethylgruppe mit der Masse pro Ladung von 199 erhalten.

In allen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung (R_p,R_p)-**92** eindeutig zugeordnet werden. Beide Methylgruppen am Silicium ergaben ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 0.81 ppm. Für die Methylenbrücken an den Aminomethylgruppen wurde ein AB-System bei einer chemischen Verschiebung von 2.80 und 3.64 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.3 Hz für die jeweiligen Protonen beobachtet. Die Methylgruppen der Aminomethylseitenketten ergaben ein Singulett bei 2.02 ppm. Die Signale im Bereich von 4.08 bis 4.36 ppm wurden den Cp-Liganden zugeordnet.

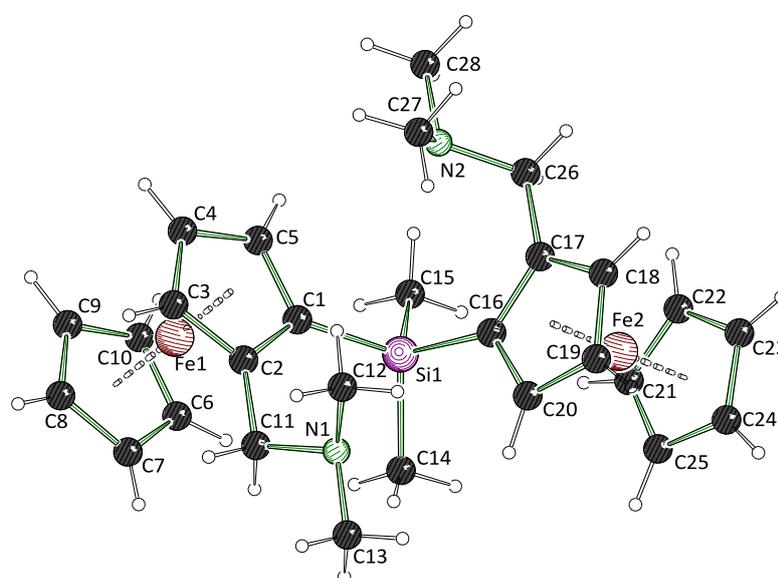


Abbildung 4.42: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R_p,R_p)-Bis[dimethyl(aminomethyl)ferrocenyl]dimethylsilan (**92**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von (R_p,R_p)-**92**: Si1–C1 1.873(3), Si1–C14 1.870(3), Si1–C16 1.874(3), C2–C11 1.500(5), C17–C26 1.501(4), N1–C11 1.464(4), N1–C12 1.454(4), N2–C26 1.462(4), N2–C27 1.455(5), C2–C11–N1 111.7(2), C17–C26–N2 112.0(3), C1–Si1–C16 111.15(12).

Die Verbindung (*R_p,R_p*)-**92** kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ in Form von orangefarbenen Plättchen aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül.

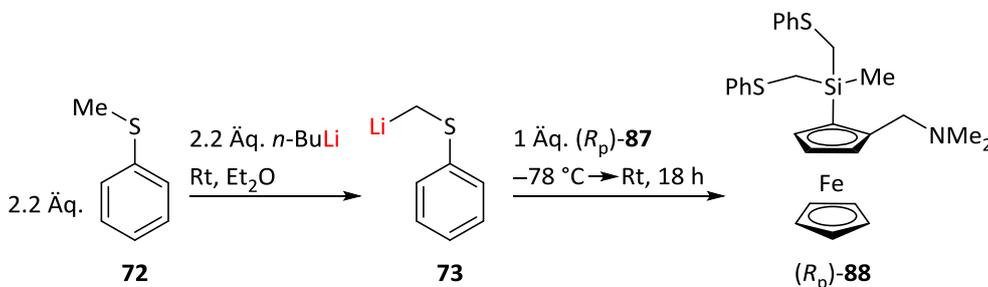
Bei dem Vergleich der Molekülstrukturen im Kristall der literaturbekannten Verbindungen von PALIZTSCH mit der eigens dargestellten Struktur (*R_p,R_p*)-**92** fiel auf, dass in beiden Fällen alle Si–C-Bindungen mit einer Länge im Bereich von 1.852 Å bis 1.877 Å nahezu identisch waren. Der Winkel der Ferrocenylreste (C1–Si1–C16) zueinander lag bei der enantiomerenreinen Verbindung (*R_p,R_p*)-**92** bei 111.15(12)° und wich um etwa 0.5° von dem Winkel der literaturbekannten Verbindung ab. Beide Aminomethylseitenketten waren relativ zum Ferrocen nach oben ausgerichtet und so orientiert, dass das freie Elektronenpaar jeweils auf das Siliciumzentrum zeigte. Die Abstände zwischen Stickstoff und Silicium waren jedoch mit 3.521(3) Å (N1–Si1) und 3.583(3) Å (N2–Si1) zu groß für eine Koordination des freien Elektronenpaares an das Siliciumzentrum.

Tabelle 4.21: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (R_p, R_p)-92.

Verbindung	92
Empirische Formel	$C_{28}H_{38}Fe_2N_2Si$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	542.39
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a [Å]	12.0132(7)
b [Å]	14.0683(8)
c [Å]	15.7169(11)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2656.2(3)
Formeleinheit pro Zelle Z	4
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.356
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	9.315
$F(000)$	1144.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.474 \times 0.234 \times 0.082$
Strahlungsquelle	$CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178$)
Messbereich 2θ [°]	8.434 bis 159.858
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 15$
	$-17 \leq k \leq 17$
	$-20 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	41156
Unabhängige Reflexe	5733 [$R_{int} = 0.0598$, $R_{sigma} = 0.0332$]
Daten / Restraints / Parameter	5733/0/304
Goodness-of-fit an F^2	1.071
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0277$, $wR_2 = 0.0624$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0303$, $wR_2 = 0.0647$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.40/−0.27
Flack-Parameter	−0.009(2)

4.3.2.7 Darstellung des enantiomerenreinen Dithioether-Liganden **88**

Das enantiomerenreine Dimethoxysilan (R_p)-**87** wurde mit 2.2 Äquivalenten lithiiertem Thioanisol umgesetzt (s. Schema 4.38). Dabei konnte das neuartige Produkt (R_p)-**88** in einer maximalen Ausbeute von 43% als bräunliches Öl erhalten werden.



Schema 4.38 Erstmalige Darstellung des neuartigen enantiomerenreinen Dithioether-Liganden (R_p)-**88**.

Die neuartige Verbindung (R_p)-**88** konnte erstmalig isoliert und vollständig über NMR-Spektroskopie und massengekoppelte Elektrosprayionisation charakterisiert werden. Die Enantiomerenreinheit des Dithioether-Liganden (R_p)-**88** wurde qualitativ mittels NMR-Spektroskopie bestimmt. Dabei wurde das NMR-Spektrum des racemischen Dithioether-Liganden **88** zum Vergleich herangezogen.

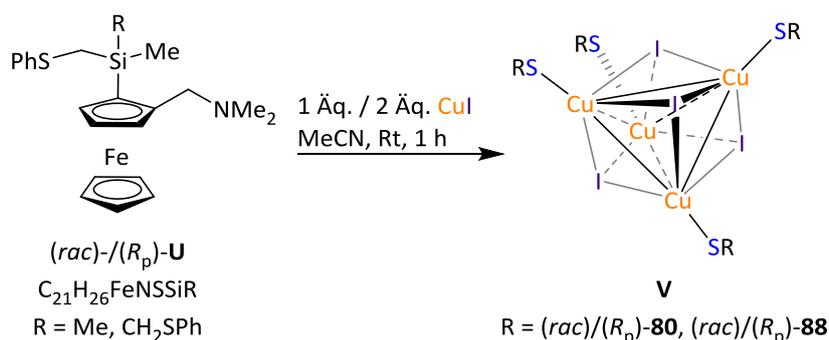
Im ESI-MS konnte ein Peak mit einer Masse pro Ladung von 532 dem Molekül zugeordnet werden. Zusätzlich konnte ein Peak mit der Masse pro Ladung von 487 dem Molekül nach der Abspaltung der Aminomethylgruppe, welcher auch bei der racemischen Verbindung **88** beobachtet werden konnte, beobachtet werden.

In den aufgenommenen NMR-Spektren konnten alle beobachteten Signale der isolierten Verbindung (R_p)-**88** eindeutig zugeordnet werden. Auch die Signale in allen NMR-Spektren unterschieden sich nicht signifikant von denen der racemischen Verbindung **88**. Die drei AB-Systeme wurden in nahezu identischer Form erhalten. Die Signale an den Methylenbrücken am Silicium wurden bei 2.62 und 2.71 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.2 Hz, ebenso wie die Signale bei 2.70 und 2.78 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 11.7 Hz, den jeweiligen Protonen zugeordnet. Mit einer chemischen Verschiebung von 2.50 und 3.68 ppm und einer Kopplungskonstanten von 12.5 Hz konnte die Signale der diastereotopen Protonen der der Methylenbrücke an der Aminomethyl-Seitenkette beobachtet werden.

Die Enantiomerenreinheit dieser Verbindung sollte ebenfalls über die Zugabe des chiralen Anthryl-Alkohols **16** erfolgen. In diesem Fall konnten jedoch keine doppelten Signalsätze beobachtet werden. Lediglich eine Verbreiterung der Signale bei der racemischen Verbindung **88** war erkennbar. Der Grund hierfür könnte die sterische Überfrachtung des Dithioether-Liganden sein, wodurch keine große Annäherung des chiralen Alkohols an das Molekül möglich ist. Im Fall der Verbindung (*R_p*)-**88** konnten hingegen nur scharfe Signale im NMR beobachtet werden, was auf deren Enantiomerenreinheit hindeutet.

4.3.2.8 Aufbau von Kupfer(I)-Komplexen mit den neuartigen Thioetherliganden

In Kooperation mit PROF. DR. M. KNORR (*University of Franche-Comté, Frankreich*) wurden die erstmalig dargestellten Verbindungen gezielt mit Kupfer(I)iodid umgesetzt, um neuartige lumineszierende Komplexe zu erhalten.^[88] Die Darstellung ist im folgenden Schema 4.39 aufgeführt.



Schema 4.39 Darstellung der Kupfer(I)-Komplexe nach KNORR.^[46]

Zunächst wurde die eingesetzte Menge Kupfer(I)iodid bei Raumtemperatur in Acetonitril gelöst und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde ein Äquivalent des Liganden **U** hinzugegeben und erneut 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung im Kühlschrank zur Kristallisation stehen gelassen. Es konnten bei keinem der durchgeführten Versuche Einkristalle erhalten werden. Zudem konnte keine Lumineszenz beobachtet werden, was ein Indiz für die Bildung der tetrameren Kupfer-Struktur **V** gewesen wäre. Auch nachdem die Ansätze unter Rückfluss erhitzt und anschließend zur besseren Kristallisation bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wurden, konnten keine Einkristalle beobachtet werden. Da im eigenen Arbeitskreis bereits lumineszierende Kristalle mit ähnlichen Thioether-Liganden ohne Ferrocenrückgrat beobachtet werden konnten, besteht die Annahme, dass dies mit den

neuartigen silyl- und ferrocenylsubstituierten Thioether-Liganden **80** und **80** ebenfalls möglich wäre. Der von BRAUN STREB in Rahmen seiner Dissertation verwendete Ligand ist in Abbildung 4.43 dargestellt.^[80]

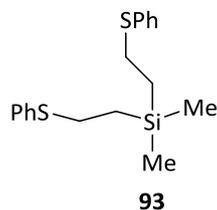


Abbildung 4.43: Silylsubstituierter Thioether-Ligand **93** von BRAUN STREB.

Die jeweiligen Versuchsvorschriften mit den genauen Angaben der Äquivalente sind in Tabelle 4.22 aufgeführt.

Tabelle 4.22: Massen und Stoffmengen des Kupfer(I)-iodids (CuI) und der jeweils eingesetzten Liganden (L).

Ligand:	Äq (CuI)	m(L) [g]	n(L) [mmol]	m(CuI) [g]	n(CuI) [mmol]
80	1	0.216	0.51	0.095	0.5
88	1	0.216	0.41	0.08	0.42
80	1.9	0.1	0.24	0.085	0.45
88	2.4	0.1	0.19	0.085	0.45
(<i>R_p</i>)- 80	1.9	0.1	0.24	0.085	0.45
(<i>R_p</i>)- 88	2.4	0.1	0.19	0.085	0.45

Zum einen könnte die eingesetzte Menge des Edukts zu gering gewesen sein, um die Bildung analysfähiger Einkristalle zu erhalten, zum anderen könnte die Formierung der kristallinen Struktur mit der Größe der Substituenten zusammenhängen und jene Bildung verhindern.

4.4 1,1'-substituierte Ferrocenyllderivate

4.4.1 Kenntnisstand und Hinführung zum Thema

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit war die Untersuchung von 1,1'-disilylierten Ferrocenylderivaten und dessen Substitution in *ortho*-Position, welche sich auf vorangegangene Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis stützt.^[89]

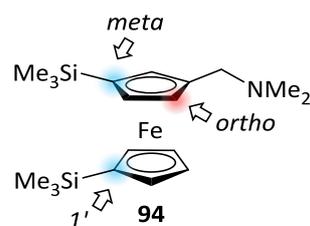
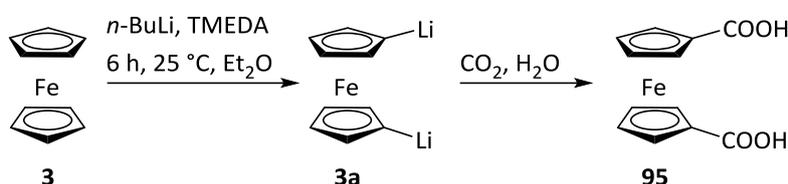


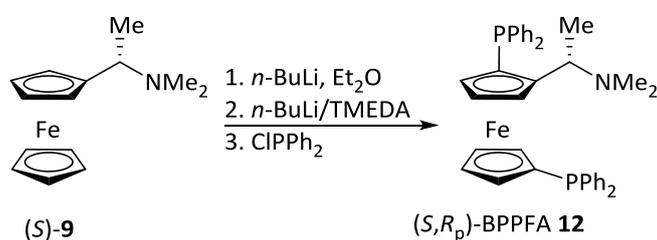
Abbildung 4.44 Untersuchungen zur *ortho*-Substitution an 1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenen **94**.

Die Dilithiierung von Ferrocen (**3**) ist bereits seit Ende der 60er Jahre bekannt und wurde von RAUSCH und CIAPPENELLI beschrieben.^[90] Diese nutzten hierfür ein Gemisch aus *n*-Butyllithium und TMEDA, wodurch ein zunächst dilithiertes und anschließend disubstituiertes Produkt erhalten werden konnte.



Schema 4.40 Dilithiierung mit anschließender Substitution von Ferrocen (**3**).

Das Ferrocen (**3**) besitzt aufgrund seiner Beschaffenheit jedoch keine Chiralitätszentren, weshalb die Dilithiierung 1980 von KUMADA *et al.* auf das UGI-Amin **9** ausgeweitet und ausführlich beschrieben wurde.^[91] Diese kann entweder in einem Schritt mit einem zweifachen Überschuss von *n*-BuLi/TMEDA oder mit aufeinanderfolgenden Monolithierungen mit demselben Gemisch erfolgen, wodurch der Weg zum einen der bekanntesten Ferrocenylliganden (*S,R*_p)-BPPFA (**12**) geebnet wurde.



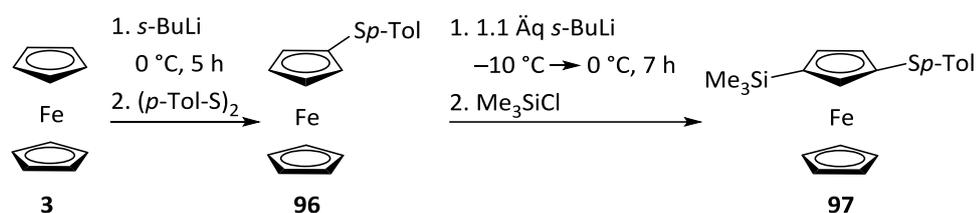
Schema 4.41 Synthese des (*S,R*_p)-BPPFA-Liganden (**12**) nach KUMADA.^[91]

Alle Dilithierungen dieser Art finden aufgrund des DoM-Effekts in der *ortho*-Position des oberen Ferrocenringes statt, wodurch solche Liganden problemlos zugänglich sind. Interessanterweise gibt es für die Lithiierung und anschließende Substitution in *meta*-Position nur

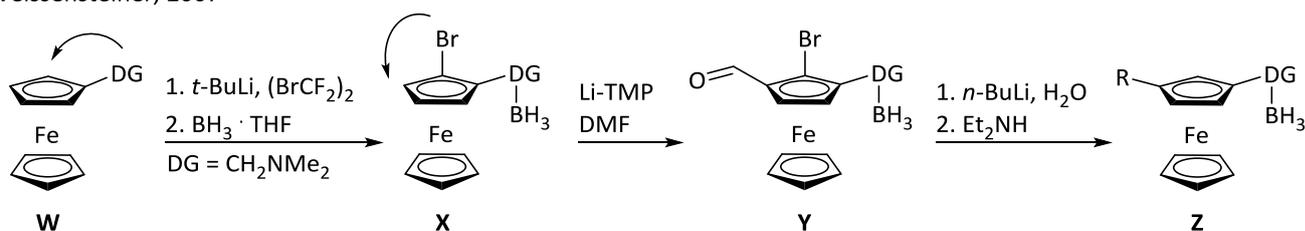
wenige literaturbekannte Beispiele. Die Einführung unterschiedlichster Substituenten in die *meta*-Position kann jedoch einen großen Vorteil beim Ligandendesign bieten.

Zum einen wird von BROWN ein direkter Weg zur *meta*-Lithiierung beschrieben, welcher mit Hilfe eines thiotolylsubstituierten Ferrocens **96** durchgeführt werden kann.^[92] Zum anderen gibt es einen indirekten Weg, der nach WEISSENSTEINER *et al.* über eine bromierte Zwischenstufe stattfindet und anschließend zum *meta*-substituierten Produkt führt.^[43] Beide möglichen Syntheserouten sind in dem nachfolgenden Schema 4.42 dargestellt.

Brown, 2004

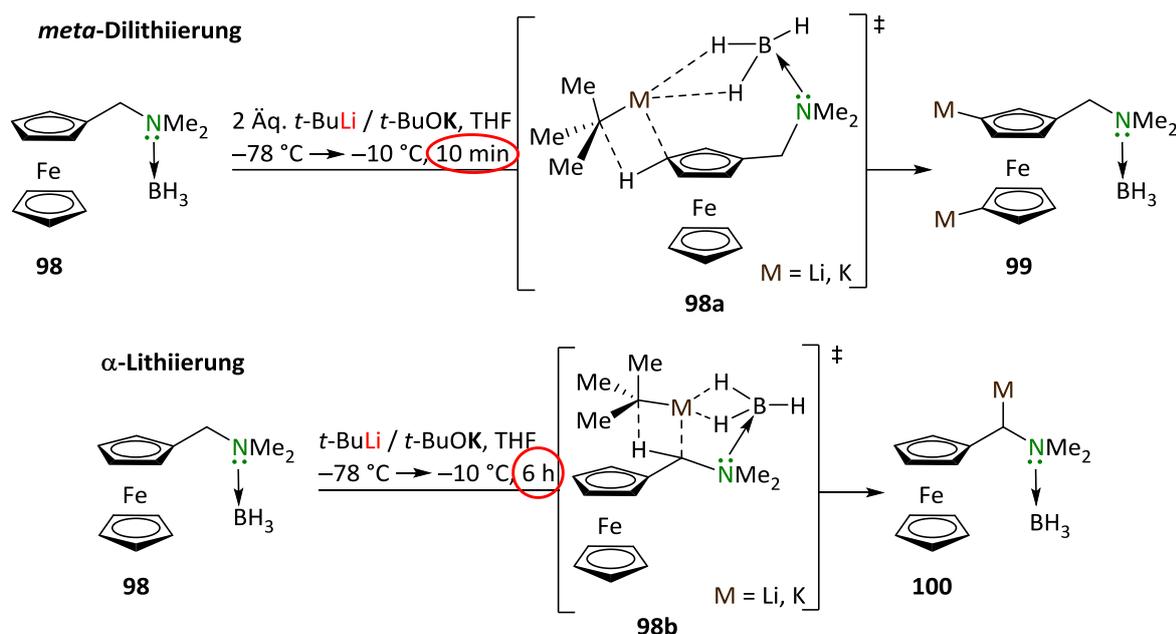


Weissensteiner, 2007



Schema 4.42 Direkter und indirekter Zugang zu 1,3-substituierten Ferrocenylderivaten nach BROWN^[92] und WEISSENSTEINER.^[43]

QUENTIN gelang es im Rahmen ihrer Dissertation, unter der Variation der Lithiierungsbedingungen eine direkte selektive *meta*-Dilithiierung bzw. eine α -Lithiierung durchzuführen.^[42] Hierbei wurde als Edukt das bromierte *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-ferrocen (**98**) eingesetzt, lithiiert und anschließend substituiert (Schema 4.43).



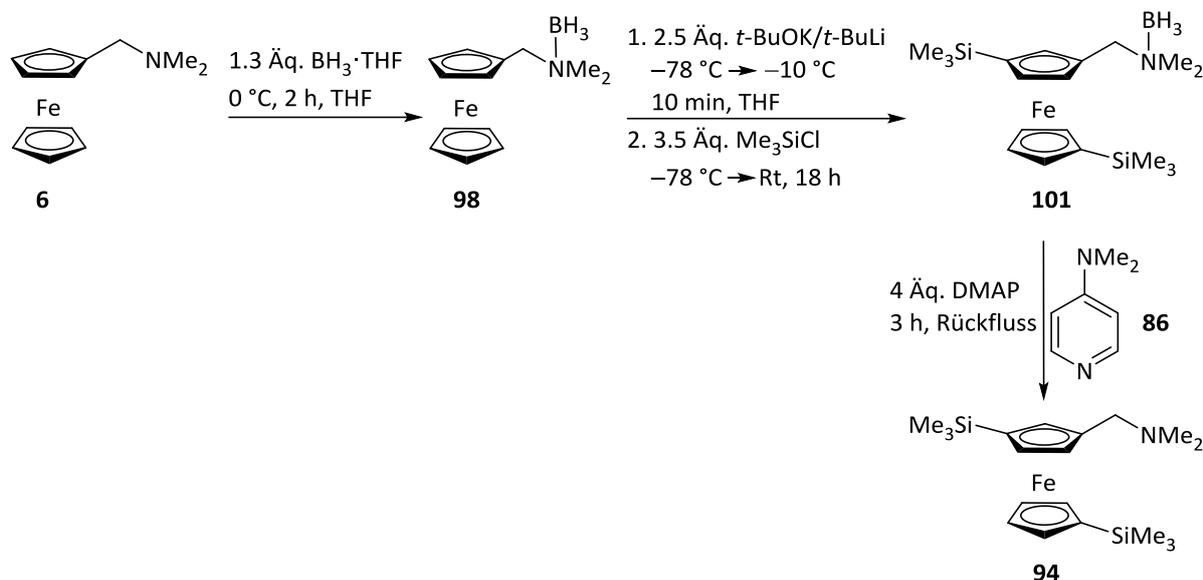
Schema 4.43 Möglicher Reaktionsmechanismus einer *meta*-Dilithierung bzw. einer α -Lithierung des boriierten (Aminomethyl)ferrocens **98** mit Hilfe einer Schlosser-Base.

Um eine gängige *ortho*-Lithierung zu verhindern, wurde das (Aminomethyl)ferrocen **6** zunächst mit einem $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Komplex umgesetzt und somit das freie Elektronenpaar des Stickstoffs blockiert. Anschließend wurde zur Deprotonierung eine Schlosser-Base eingesetzt, welche sich aus *tert*-Butyllithium und Kalium-*tert*-butanolat zusammensetzt. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte von QUENTIN festgestellt werden, dass bei der Zugabe des zweifachen Überschusses eines 1:1-Gemisches der Schlosser-Base nach bereits zehn Minuten eine *meta*-Dilithierung einsetzt. Bei der Zugabe eines Äquivalentes eines 1:1-Gemisches der Schlosser-Base hingegen wird nach sechs Stunden Reaktionszeit das thermodynamisch begünstigte α -substituierte Produkt gebildet.^[89] Beide Reaktionspfade waren bis zu diesem Zeitpunkt unbekannt. Durch die Variation der Lithierungsbedingungen kann also selektiv eine zweifache Lithierung in der *meta*- und 1'-Position bzw. in der α -Position erreicht werden.

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die *ortho*-Lithierung des *meta*-disubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **94** mit Alkylsilanen sollte im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht werden und sich auf die Ergebnisse aus der Dissertation von QUENTIN stützen. Hierzu wurde zunächst das *meta*-disilylierte Edukt **94**

dargestellt. Die Synthese erfolgte nach den optimierten Reaktionsbedingungen in zwei Schritten (Schema 4.44).



Schema 4.44 Darstellung des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **94** ausgehend von *N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)ferrocen (**6**) über das borierte Zwischenprodukt **98** mit anschließender Deborierung mit 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP, **86**).

Das borierte Zwischenprodukt **98** wurde in einer quantitativen Ausbeute von 99% erhalten. Die Lithiierung in *meta*-Position erfolgte mit Hilfe der Schlosser-Base, welche in einem zweieinhalbfachen Überschuss im Verhältnis 1:1 eingesetzt wurde. Nach dem anschließenden Abfangen mit einem dreieinhalbfachen Überschuss an Chlortrimethylsilan wurde das borierte *meta*-disilylierte Rohprodukt **101** erhalten. Um weitere Derivatisierung durchführen zu können, wurde auch die Boran-Gruppe mittels DMAP (**86**) abgespalten und das deborierte Produkt **94** nach der säulenchromatographischen Aufreinigung mittels NMR- und GC-MS-Analyse auf dessen Reinheit überprüft. Sowohl die erhaltene Masse als auch das gemessene NMR-Spektrum wiesen auf die erfolgreiche Darstellung des gewünschten disubstituierten Produkts **94** hin. Eine detaillierte Auswertung der analytischen Daten ist im experimentellen Teil aufgeführt.

4.4.2.1 Kristallisation lithierter Intermediate

Die *meta*-disubstituierten (Aminomethyl)ferrocene stellen interessante Ausgangsverbindungen auf dem Weg zu neuartigen Liganden dar, wobei die Derivatisierung in den Vordergrund gestellt wird. Durch den DoM-Effekt des Stickstoffs sollte die Möglichkeit bestehen in *ortho*-Position zu substituieren. Da die Untersuchung lithierter Intermediate im eigenen

Arbeitskreis einen hohen Stellenwert besitzt, wurde zunächst versucht, eine solche *meta*-disubstituierte *ortho*-lithiierte Spezies zu kristallisieren. In der Dissertation von QUENTIN war die Ausbildung eines solchen lithiierten Aggregats nach der Zugabe von 3.3 Äquivalenten *tert*-Butyllithiums in Diethylether erfolgreich.^[42] Sie konnte eine ungewöhnliche Li₇-Festkörperstruktur kristallisieren, welche sich aufgrund des hohen Überschusses an Lithiierungsreagenz und des cokristallisierten Ethanolats bilden konnte. Da sich im Laufe der Jahre Diethylether als das Lösungsmittel der Wahl für die Kristallisation der lithiierten Intermediate etabliert hat, wurde versucht, ein solches Zwischenprodukt mit einem geringeren Überschuss von *tert*-Butyllithium zu kristallisieren. Eine kleine Menge *n*-Pentan wurde erfahrungsgemäß zur Herabsetzung der Polarität und zur besseren Kristallisation zugegeben. Die Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 4.23 aufgeführt.

Tabelle 4.23 Lithiierungsbedingungen des *meta*-disilylierten Produkts **94** zur Ausbildung eines *ortho*-lithiierten Intermediats.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Festkörperstruktur
1	1.1 Äq. <i>t</i> -BuLi, -30 °C, Pentan/Et ₂ O	✘
2	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, -30 °C, Pentan/Et ₂ O	✓
3	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, -30 °C, Pentan/Et ₂ O	✘

Es ist gelungen, ein lithiiertes Dimer, welches aus Diethylether und *n*-Pentan in Form von gelben Blöcken kristallisierte, zu isolieren und einkristallröntgenstrukturanalytisch zu untersuchen. Die asymmetrische Einheit enthält drei vollständige Dimere.

Da nur ein unvollständiger Datensatz erhalten wurde, kann ausschließlich die Konnektivität der Verbindung wiedergegeben werden, jedoch keine Diskussion der Bindungslängen und -winkel erfolgen. Der Übersichtlichkeit halber wurden zwei der drei Dimere der asymmetrischen Einheit in der Abbildung 4.45 entfernt, welche die Molekülstruktur im Kristall zeigt.

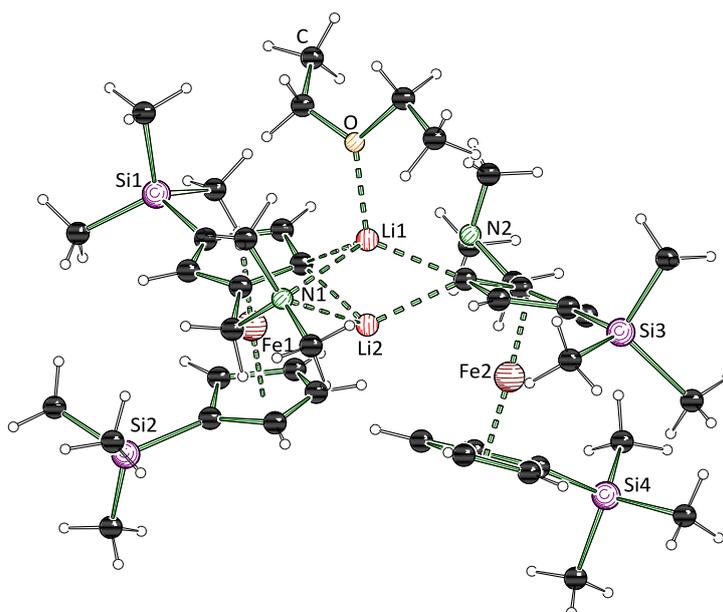
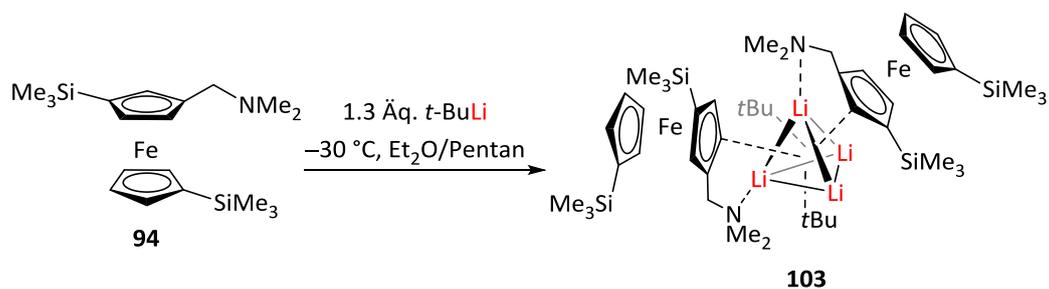


Abbildung 4.45 Molekülstruktur des lithiierten Dimers **102** im Festkörper von *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocen **94**.

Aus der lithiierten Struktur im Festkörper wird ersichtlich, dass eine weitere Derivatisierung der *meta*-disilylierten Verbindung **94** ohne weiteres möglich ist. Nach der Deborierung steht das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wieder zur Verfügung und koordiniert das Lithiumalkyl in die *ortho*-Position. Eines der Lithiumatome hat vier Kontakte, wobei eine Koordinationsstelle von dem cokrystallisierten Diethylether besetzt wird. Das zweite Lithiumatom hat lediglich drei Kontakte, da das freie Elektronenpaar eines weiteren Stickstoffatoms aufgrund der strukturellen Gegebenheiten des Moleküls zu weit entfernt ist.

Bei näherer Untersuchung der kristallinen Substanz im Gefäß wurde eine zweite Kristallsorte beobachtet. Diese konnte ebenfalls erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Es handelt sich um ein in *ortho*-Position lithiiertes *meta*-disilyliertes (Aminomethyl)ferrocen-Dimer **103**, wobei ein Li-Tetraeder das zentrale Strukturmotiv darstellt.



Schema 4.45 Darstellung des Li-Tetraeders eines *meta*-disubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **94**.

Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung 4.46 dargestellt.

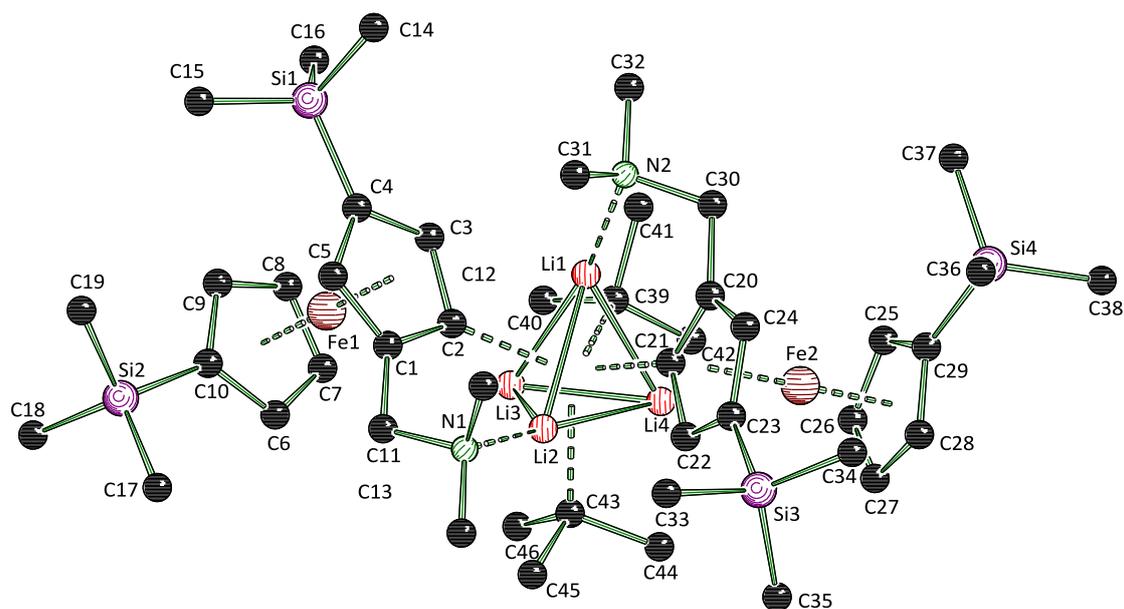


Abbildung 4.46 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des in *ortho*-Position lithiierten *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **103** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **103**: N1–C11 1.482(7), N1–Li2 2.123(11), C4–Si1 1.865(6), C10–Si2 1.859(6), N2–Li1 2.125(11), C23–Si3 1.861(6), C29–Si4 1.845(6), Li1–Li2 2.697(14), Li1–Li3 2.587(14), Li1–Li4 2.495(14), Li2–Li3 2.529(14), Li2–Li4 2.599(14), Li3–Li4 2.462(15), C11–N1–Li2 97.2(4), C1–C11–N1 111.0(4), C30–N2–Li1 97.9(4), C20–C30–N2 110.0(4), Li1–Li2–Li4 56.2(4), Li1–Li2–Li3 59.2(4), Li1–Li4–Li3 62.9(4), Li1–Li4–Li2 63.9(4), Li1–Li3–Li2 63.6(4), Li1–Li3–Li4 59.2(4). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Die Verbindung **103** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

Bei der Verbindung **103** handelt es sich um ein lithiiertes Intermediat, wobei die in der Struktur enthaltenen Lithiumatome einen Tetraeder bilden. Dabei weisen zwei der Lithiumzentren eine Koordination zum Stickstoff auf und besitzen somit eine Koordinationszahl von vier. Die übrigen beiden Lithiumatome haben nur drei Kontakte. Die Carbanionen in den *ortho*-Positionen am Ferrocenylgerüst richten sich auf die jeweiligen Dreiecksflächen des Tetraeders. Die zwei anderen Dreiecksflächen werden von organischen *tert*-Butylresten überkappt, wodurch jede Fläche von einem organischen Rest besetzt wird.

Die beiden erhaltenen Strukturen verdeutlichen die Relevanz des Lösungsmittels bei einer Lithiierung. Die oben erhaltene dimere Struktur **102** kommt vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder THF vor. Das *tert*-Butyllithium-Aggregat kann durch die Koordination des freien Elektronenpaares am Sauerstoff aufgebrochen werden, wodurch die

Reaktivität gesteigert wird. In unpolaren Lösemitteln wie *n*-Pentan lassen sich Lithiumtetraeder wie in der Verbindung **103** finden. Das Aggregat kann nicht durch das unpolare Lösungsmittel aufgebrochen werden. Die Reaktionszeit der anschließenden Substitution wird gesteigert, denn durch den großen sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppen und des Ferrocenylgerüsts kann das zugesetzte Elektrophil nur langsam reagieren. Eine umfassende Untersuchung zur Struktur und Reaktivität von Alkylolithium-Verbindungen wurde im eigenen Arbeitskreis durchgeführt und hat zum Verständnis solcher Strukturen in Reaktionslösungen beigetragen.^[93]

Tabelle 4.24 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **103**.

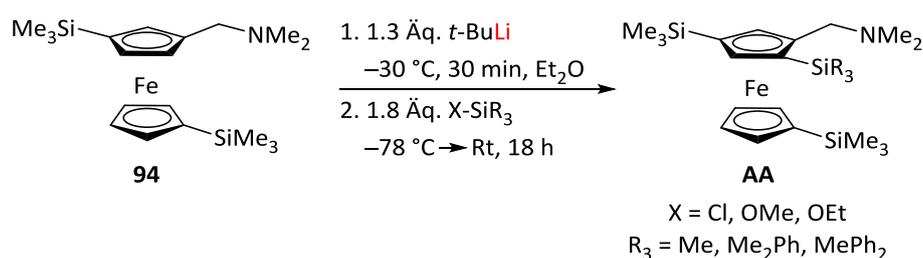
Verbindung	103*
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₂ Fe ₂ Li ₄ N ₂ Si ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	914.95
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.1036(4)
<i>b</i> [Å]	16.3314(6)
<i>c</i> [Å]	16.9554(6)
α [°]	93.392(2)
β [°]	101.084(2)
γ [°]	104.507(2)
Zellvolumen [Å ³]	2902.39(18)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.047
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.992
<i>F</i> (000)	984.0
Kristallgröße [mm ³]	0.262 × 0.222 × 0.191
Strahlungsquelle	CuK α (λ = 1.54178)
Messbereich 2 θ [°]	5.346 bis 135.984
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20 0 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	10432
Unabhängige Reflexe	10432 [R _{int} = 0.0536, R _{sigma} = 0.1065]
Daten / Restraints / Parameter	10432/0/545
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.116
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0858, wR ₂ = 0.1940
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.1275, wR ₂ = 0.2094
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.62/-0.84

* Verfeinert mit HKLF4-Daten. Zwillingengesetz -1, 0, 0; 0.8, 1, 0.2; 0, 0, -1.

4.4.2.2 Derivatisierung der 1,1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocene

QUENTIN konnte im Rahmen ihrer Dissertation bei der Untersuchung zur *ortho*-Derivatisierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**94**) eine Besonderheit bei der Substitution mit unterschiedlichen Chlorsilanen feststellen. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte beim genauen Auswerten der NMR-Spektren ein doppelter Satz an Signalen beobachtet werden. Ebenso wurden in den jeweiligen GC-MS-Chromatogrammen zwei Peaks mit unterschiedlichen Retentionszeiten, jedoch mit den gleichen Massen beobachtet, welche dem jeweils gewünschten Produkt zugeordnet werden konnten.^[42] Es wurde angenommen, dass es sich mit einer hohen Wahrscheinlichkeit um Regioisomere der dargestellten Produkte handelt. Dieser Sachverhalt sollte im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht und reproduziert werden.

Hierzu sollte die Abfangreaktion mit unterschiedlichen Alkyl- bzw. Arylsilanen mit verschiedenen Abgangsgruppen (Chlorid, Methanolat, Ethanolat) durchgeführt und miteinander verglichen werden. Außerdem sollte auf die Bildung der Regioisomere überprüft werden, da die Annahme bestand, dass deren Bildung bei der Substitution mit Chlorsilanen bevorzugt ist. Aus diesem Grund wurde der Vergleich mit den Elektrophilen herangezogen, welche die gleichen Substituenten am Silan trugen, jedoch Methoxy- oder Ethoxygruppe als Abgangsgruppe aufwiesen. Die Synthese erfolgte nach den optimierten Reaktionsbedingungen von QUENTIN und war für jedes Abfangsreagenz identisch (Schema 4.46).



Schema 4.46 Derivatisierung des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **94** mit unterschiedlich substituierten Silanen.

Nach der Extraktion und der säulenchromatographischen Aufreinigung wurden die jeweils erhaltenen Produkte mittels NMR-Spektroskopie und GC-MS-Chromatographie untersucht. Die Ergebnisse können zusammenfassend der folgenden Tabelle 4.25 entnommen werden.

Tabelle 4.25 Auflistung der eingesetzten Elektrophile, der erhaltenen Reinheiten und Ausbeuten des Produkts nach der wässrigen Aufarbeitung und säulenchromatographischen Aufreinigung.

Eintrag	Elektrophil	Reinheit	Ausbeute [%]
1	Trimethylchlorsilan	Produkt 104 (Spuren Disubstitution)	32
2	Trimethylmethoxysilan	Produkt	47
3	Trimethylethoxysilan	Produkt	56
4	Dimethylphenylchlorsilan	Produkt 105 (Spuren Elektrophil)	78
5	Dimethylphenylmethoxysilan	Produkt (Spuren Nebenprodukte)	25
6	Methyldiphenylchlorsilan	Produkt 106 (Spuren Elektrophil)	89
7	Methyldiphenylmethoxysilan	Produkt	99
8	Methyldiphenylethoxysilan	Produkt (Spuren Elektrophil)	83

Das Ziel dieser Untersuchung war es zum einen, das beste Elektrophil unter den gewählten Reaktionsbedingungen ausfindig zu machen und zum anderen, die Bildung der von QUENTIN beschriebenen Isomere zu prüfen.

Die Aufreinigung der jeweiligen Produkte war zum Teil problematisch, da aufgrund ähnlicher Polarität und Laufgeschwindigkeit vom Edukt und Produkt bei der Säulenchromatographie das gewünschte Produkt nur schwer abgetrennt werden konnte. Das beste Ergebnis konnte mit Methyldiphenylmethoxysilan als Elektrophil erzielt werden. Die Ausbeute des reinen Produkts betrug 99% und es wurden keine Nebenprodukte nach der Aufreinigung beobachtet (Eintrag 7).

Bei trimethylsilyl-substituierten Silanen konnte das Ethoxysilan als das am besten geeignete Elektrophil für diese Reaktion identifiziert werden (Eintrag 3). Es konnte ein reines Produkt in einer moderaten Ausbeute von 56% isoliert werden. Das dimethylphenyl-substituierte Chlorsilan (Eintrag 4) lieferte im Vergleich zum Methoxyanalogon (Eintrag 5) innerhalb dieser Reaktion ein besseres Ergebnis, wobei eine gute Ausbeute des gewünschten Produkts von 78% erhalten wurde. Es konnte jedoch bei beiden eine geringe Restmenge an Elektrophil nach der Aufreinigung beobachtet werden. Bei den methyldiphenyl-substituierten Silanen konnte, wie bereits oben erwähnt, das beste Ergebnis mit der Methoxy-Gruppe als Abgangsgruppe erhalten werden (Eintrag 7).

Insgesamt zeichnete sich kein allgemeiner Trend ab, welche Abgangsgruppe die beste Reaktivität liefert, denn es konnten jeweils gute Ergebnisse sowohl bei Chlor- als auch bei Methoxy- und Ethoxysilanen (Einträge **4**, **7** und **3**) beobachtet werden. Um ein optimales Ergebnis zu erreichen, müssten die jeweiligen Reaktionsbedingungen an die Beschaffenheit des gewünschten Elektrophils angepasst werden.

Die jeweiligen Produkte **104-106** wurden anschließend mittels GC-MS-Chromatographie und NMR-Spektroskopie im Detail untersucht. Bei keinem der dargestellten Produkte konnte ein zweiter Peak mit der gleichen Masse im GC-MS oder ein doppelter Satz an Signalen im NMR-Spektrum beobachtet werden, was für die Bildung der beschriebenen Regioisomere sprechen würde.

Die Gründe hierfür können ganz unterschiedlicher Natur sein. Zum einen wurden neue Chargen der eingesetzten Elektrophile, als auch Lithiumalkyle verwendet oder zum anderen die jeweilige Handhabung der Reaktionen bzw. der Aufreinigungsbedingungen.

Da die dargestellten Verbindungen luftstabil sind, wurden diese im Labor ohne Schutzgasatmosphäre gelagert. Nach einiger Zeit wurde in einem der Kolben die Bildung von Kristallen beobachtet, welche erfolgreich erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten. Es handelte sich um das dimethylphenyl-substituierte *meta*-disilylierte (Aminomethyl)ferrocen **105** (s. Tabelle 4.25, Eintrag **4**), wobei ein Hydrochlorid der Verbindung gebildet wurde und das vorhandene Elektrophil hydrolysiert vorlag. Dies geschah vermutlich mit der Zeit aufgrund der sauren Laborluft. Die Abbildung 4.47 zeigt die Molekülstruktur im Festkörper der Verbindung **107**.

Die Verbindung **107** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von orangefarbenen Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül und Phosphorsäuremolekül.

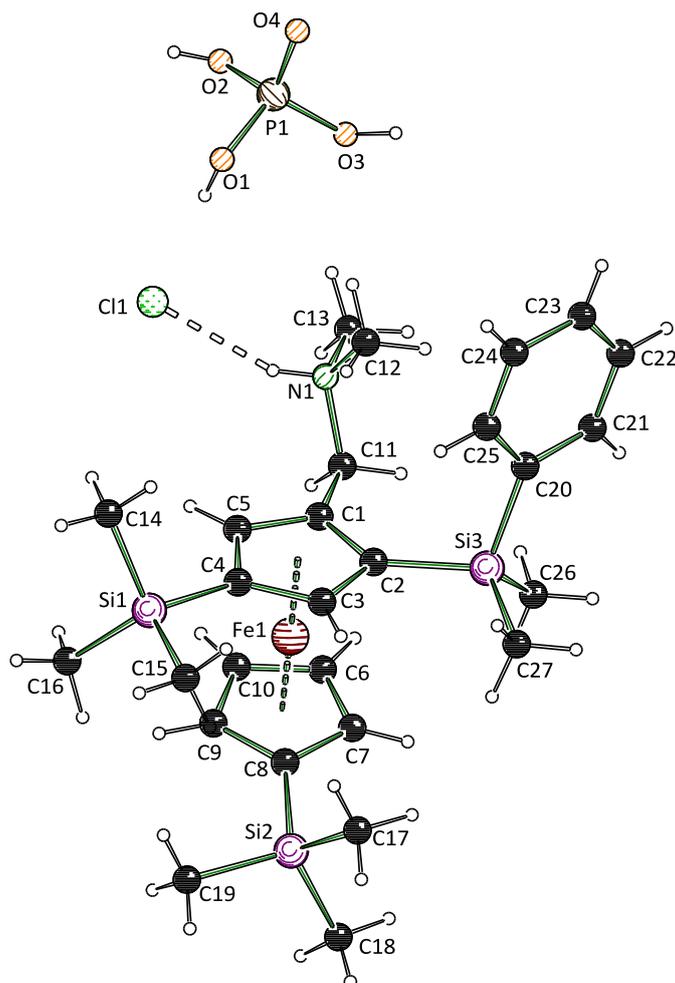


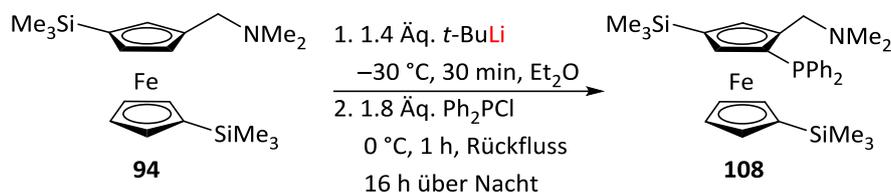
Abbildung 4.47 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-4-*N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)-3-dimethylphenylsilyl-ferrocen-Hydrochlorid (**107**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **107**: N1–C11 1.5120(14), Cl1–H1 2.267, C4–Si1 1.8667(10), C8–Si2 1.8668(11), C2–Si3 1.8711(11), C1–C11–N1 112.63(8), C4–Si1–C14 106.62(5), C4–Si1–C16 112.33(5), C8–Si2–C18 107.34(5), C8–Si2–C17 112.62(6), C2–Si3–C26 114.33(5), C2–Si3–C20 106.54(5).

Tabelle 4.26 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **107**.

Verbindung	107
Empirische Formel	C ₂₇ H ₄₇ ClFeNO ₄ PSi ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	669.07
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	20.3929(16)
<i>b</i> [Å]	10.1995(7)
<i>c</i> [Å]	16.8247(12)
α [°]	90
β [°]	104.650(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3385.7(4)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.313
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.725
<i>F</i> (000)	1419.0
Kristallgröße [mm ³]	0.428 × 0.357 × 0.334
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.884 bis 66
Index-Breite	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	52054
Unabhängige Reflexe	12712 [R _{int} = 0.0317, R _{sigma} = 0.0314]
Daten / Restraints / Parameter	12712/0/369
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.025
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0296, wR ₂ = 0.0725
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.0785
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.54/-0.51

Mit den oben beschriebenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine weitere Derivatisierung in *ortho*-Position möglich ist. Deshalb wurden andere gängige Elektrophile zur Substitution in *ortho*-Position herangezogen. Die Wahl fiel zunächst auf das Chlordiphenylphosphan, welches oft als koordinierende Gruppe in Katalysatorsystemen genutzt wird.

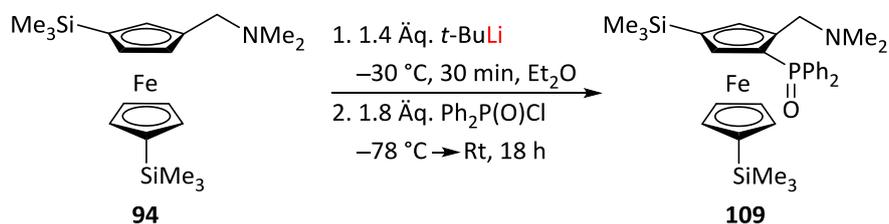
Die Synthese der phosphansubstituierten *meta*-disilylierten Verbindung verlief nach bereits optimierten Lithiierungs- und Substitutionsbedingungen (Schema 4.47).



Schema 4.47 Derivatisierung des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **94** mit Chlordiphenylphosphan zum Produkt **108**.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung konnte das Produkt mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Das Produkt **108** wurde bereits von QUENTIN im Rahmen ihrer Dissertation erfolgreich dargestellt und analytisch untersucht.^[42] Lediglich die zusätzliche Aufspaltung des AB-Systems zu einem Dublett vom Dublett, welche in der Dissertation beschrieben wurde, konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Eine detaillierte Auswertung der analytischen Daten ist im experimentellen Teil aufgeführt.

Des Weiteren wurde zur Derivatisierung das P(V)-Analogon des Chlordiphenylphosphans als Elektrophil verwendet. Es handelte sich um das Diphenylphosphinylchlorid. Dieses wurde in der Dissertation von QUENTIN als Nebenprodukt der Reaktion mit dem Chlordiphenylphosphan erhalten, da das Elektrophil aufgrund der Oxophilie des Phosphors nach einiger Zeit mit Luftsauerstoff reagiert. Es sollte untersucht werden, ob eine gezielte Darstellung dieser Verbindung möglich ist. Hierzu wurden dieselben Lithiierungsbedingungen angewandt, lediglich die Substitution wurde bei tiefen Temperaturen durchgeführt (Schema 4.48).



Schema 4.48 Derivatisierung des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **94** mit Diphenylphosphinylchlorid zum Produkt **109**.

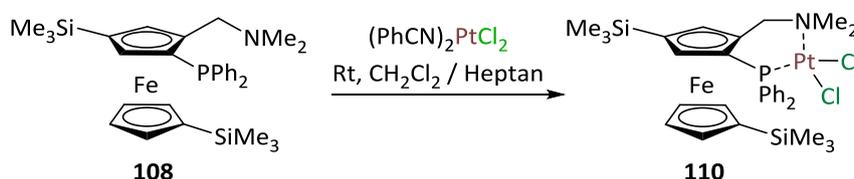
Mittels NMR-Spektroskopie konnte bestätigt werden, dass es sich nach der wässrigen Aufarbeitung und säulenchromatographischen Aufreinigung um das gewünschte Produkt **109** handelt. Die Verbindung wurde bereits in der Dissertation von QUENTIN vollständig

charakterisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht.^[42] Die analytischen Daten sind der Vollständigkeit halber im experimentellen Teil zu finden.

4.4.2.3 Aufbau neuartiger Übergangsmetallkomplexe mit 1,1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde untersucht, ob solche Systeme auch Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen Metallsalzen eingehen können und dadurch in der Katalyse als potentielle Liganden Einsatz finden würden. Diese Systeme standen jedoch nicht im Fokus der Arbeit, da die Darstellung *meta*-disilylierter (Aminomethyl)ferrocene nur racemisch möglich ist. Um zunächst Einblicke in die Koordinationschemie dieser Verbindungen zu erhalten, wurden nur sehr geringe Mengen zur Kristallisation eingesetzt und keine Optimierung oder vollständige Analytik durchgeführt.

Zunächst wurde Platin(II)dichlorid als Metallsalz gewählt, da viele katalytische Reaktionen mit Platin sehr effizient verlaufen. Die Verbindung **108** wurde in Dichlormethan vorgelegt, mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid versetzt, anschließend mit Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt (Schema 4.49).



Schema 4.49 Umsetzung der Verbindung **108** mit Platin(II)chlorid zum Produkt **110**.

Die erhaltene Verbindung **110** konnte erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* in Form von gelben Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in der Abbildung 4.48 gezeigt.

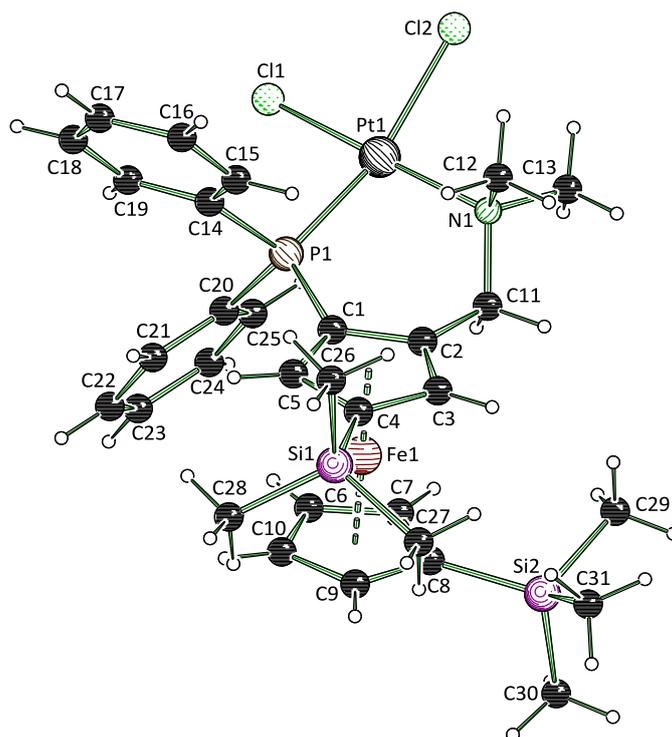


Abbildung 4.48 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-4-*N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)-3-diphenylphosphanferrocen (**110**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **110**: C1–P1 1.789(2), P1–Pt1 2.2226(6), P1–C14 1.831(2), P1–C20 1.817(2), C11–N1 1.516(3), N1–Pt1 2.1169(17), Pt1–Cl1 2.3086(5), Pt1–Cl2 2.3703(6), C4–Si1 1.864(2), C8–Si2 1.861(3), C1–P1–Pt1 112.28(7), C11–N1–Pt1 113.89(12), C1–C2–C11 125.19(19), N1–Pt1–P1 97.45(5), C1–P1–C14 101.47(10), C1–P1–C20 107.55(10), C4–Si1–C26 106.23(13), C4–Si1–C27 112.84(12), C8–Si2–C30 106.16(13), C8–Si2–C29 109.90(12). Der Kohlenstoff C31 war fehlgeordnet und wurde der Übersichtlichkeit halber nur einfach dargestellt.

Werden die erhaltenen Werte aus der Verbindung **52** aus dem Kapitel 4.2 zum Vergleich herangezogen, so lassen sich nicht viele Unterschiede feststellen. Sowohl die Bindung zwischen C11–N1 und zwischen Pt1–Cl2 dieser Verbindung ist im Vergleich zur Verbindung **52** leicht verlängert, wodurch der Winkel zwischen N1–Pt1–P1 vergleichsweise um 1.3° verkleinert wird, als der Winkel zwischen S1–Pt1–N1. Insgesamt sind bei der Verbindung **110** gemessenen Bindungslängen und –winkel vergleichbar mit literaturbekannten Werten für ähnliche Verbindungen.

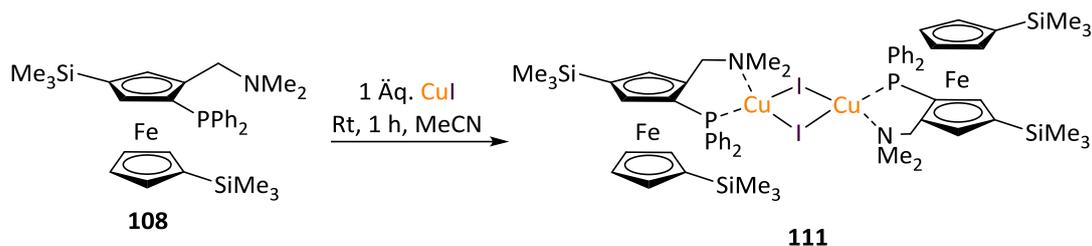
Ogleich es sich hierbei um eine komplexe Molekülstruktur im Kristall handelt, ist das Platin trotz dessen gut zugänglich und könnte in katalytischen Reaktionen effizient sein. Die Silylsubstituenten in *meta*- und 1'-Positionen können sowohl die Löslichkeit des Liganden erhöhen als auch durch den sterischen Anspruch den Liganden vor ungewollten Nebenreaktionen schützen und somit einen Einfluss auf die Regioselektivität haben.

Tabelle 4.27 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **110**.

Verbindung	110
Empirische Formel	$C_{31}H_{42}Cl_2FeNPtSi_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	837.64
Temperatur [K]	100.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	29.275(2)
b [Å]	13.5133(7)
c [Å]	19.6378(18)
α [°]	90
β [°]	105.860(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	7473.0(9)
Formeleinheit pro Zelle Z	8
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.489
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	4.398
$F(000)$	3328.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.488 \times 0.212 \times 0.146$
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.136 bis 59.998
	$-40 \leq h \leq 40$
Index-Breite	$-18 \leq k \leq 18$
	$-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	82197
Unabhängige Reflexe	10790 [$R_{int} = 0.0385$, $R_{sigma} = 0.0232$]
Daten / Restraints / Parameter	10790/0/371
Goodness-of-fit an F^2	1.037
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0219$, $wR_2 = 0.0561$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0583$
Restelektronendichte [$e \text{ \AA}^{-3}$]	0.81/−0.83

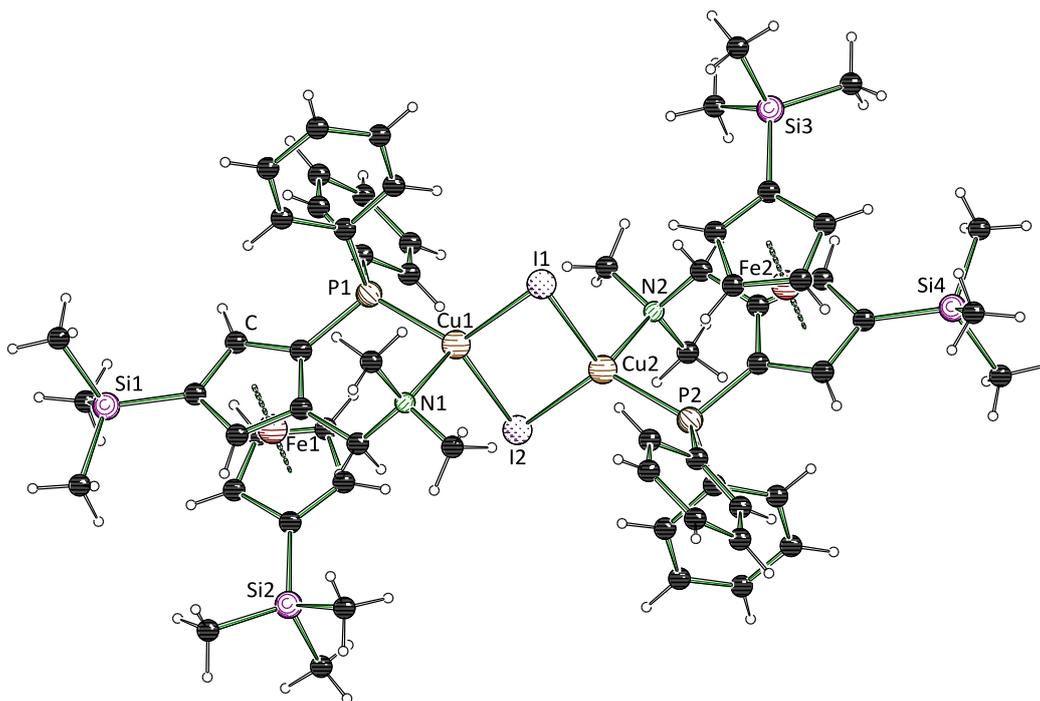
Kupfersalze sollten ebenfalls zur Ausbildung von Koordinationsverbindungen im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzt werden. Es war von großem Interesse, die gewünschte Verbindung auf ihre strukturellen und chemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Hierzu wurde Kupferiodid in Acetonitril vorgelegt und das Edukt **108** zugegeben. Die Reaktionslösung wurde eine Stunde gerührt, anschließend bis zur vollständigen Lösung des ausgefallenen Feststoffes erhitzt und bis zur Kristallbildung bei 5 °C aufbewahrt.



Schema 4.50 Darstellung der Kupferverbindung **111** aus *meta*-disilylierten diphenylphosphanhaltigen (Aminomethyl)ferrocen **108**.

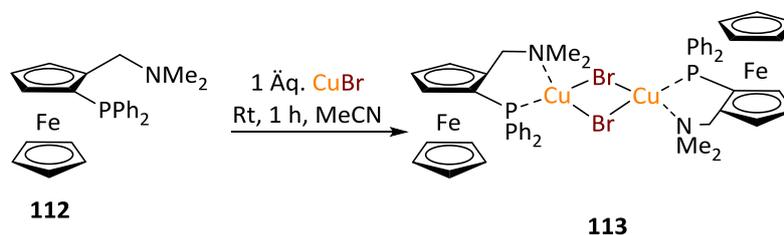
Die gewünschte Verbindung **111** konnte erstmalig mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden. Es konnten hierbei nicht genügend Daten gesammelt werden, um eine vollständige Festkörperstrukturanalyse zu gewährleisten. Hierdurch kann keine korrekte Angabe der Bindungslängen und -winkel gemacht werden. Lediglich die Konnektivität der einzelnen Atome kann wiedergegeben werden. Die Verbindung **111** kristallisiert als Zwillings aus Acetonitril in Form von gelben Plättchen aus. Die asymmetrische Einheit enthält zwei halbe Dimere. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.51 dargestellt und zeigt ein Dimer, welches durch die Symmetrieoperation $i = 2-x, 2-y, 2-z$ erzeugt wurde.



Schema 4.51 Molekülstruktur des Kupferiodid-haltigen Dimers **111** im Festkörper von *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocen **108**.

Die Festkörperstruktur zeigt ein Kupferiodid-Dimer, welches sowohl von Stickstoff als auch von Phosphor koordiniert wird. Das Koordinationsmuster entspricht anderen bekannten Verbindungen mit zwei Elektronendonatoratomen. Da es nicht möglich war, die Bindungslängen und –winkel dieser Verbindung näher zu untersuchen, sollte ein Analogon dargestellt und kristallisiert werden.

Es wurde das diphenylphosphanhaltige (Aminomethyl)ferrocen **112** als Edukt verwendet und mit Kupferbromid umgesetzt (Schema 4.52).



Schema 4.52 Darstellung der gewünschten Kupferverbindung **113** aus 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanoferrocen (**112**).

Das hier verwendete Edukt ist literaturbekannt und in katalytischen Reaktionen gut untersucht, allerdings ist ein solches Kupferdimer bisher nicht veröffentlicht worden. Lediglich die Platin- bzw. Palladianaloga der Verbindung konnten bis heute untersucht werden. Die

gewünschte Verbindung wurde erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und ist in der folgenden Abbildung 4.49 dargestellt.

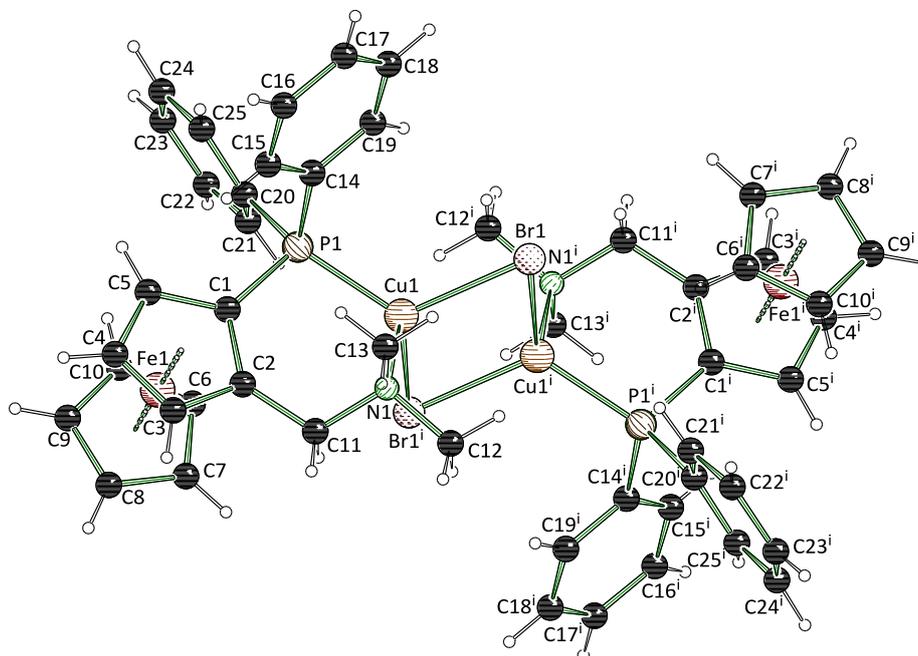


Abbildung 4.49 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanoferrrocen (**113**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **113**: C1–P1 1.8129(10), C2–C11 1.5165(14), C11–N1 1.4792(14), P1–Cu1 2.1944(3), N1–Cu1 2.1909(10), Cu1–Br1 2.4725(3), Cu1–Br1^{*i*} 2.4803(3), C1–P1–Cu1 106.22(3), C1–C2–C11 129.71(9), C11–N1–Cu1 106.25(6), P1–Cu1–Br1 120.837(11), P1–Cu1–Br1^{*i*} 120.381(12), Cu1–Br1–Cu1^{*i*} 71.112(8), N1–Cu1–Br1 103.32(3), N1–Cu1–Br1^{*i*} 101.47(3), P1–Cu1–N1 97.21(3). Symmetrieeoperation: $i = 1-x, 1-y, -z$. Dimer mit Inversionszentrum.

Die Verbindung **113** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer. Durch die verwendete Symmetrieeoperation $i = 1-x, 1-y, -z$ konnte das vollständige Dimer dargestellt werden. Die Bindungslängen und –winkel stimmen weitestgehend mit den literaturbekannten Werten für solche Kupferbromid-Dimere überein.^[66]

Bei den beiden Strukturen **111** und **113** handelt es sich um Kupferdimere, welche aufgrund der stukturellen Beschaffenheit nicht lumineszieren sollten. Die freien Elektronenpaare der Phosphor- und Stickstoffzentren sind an der Koordination zum Kupferatom beteiligt. Ein Tetramer, welches in Kapitel 4.2.2.1 beschrieben wurde, könnte möglicherweise durch die Zugabe eines Überschusses an Kupfersalz erreicht werden.

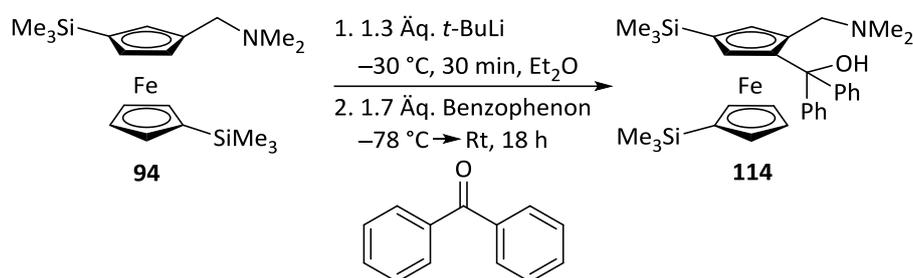
Solche Verbindungen könnten interessante Liganden für katalytische Reaktionen darstellen, denn die Nutzung von Kupfersalzen würde eine kostengünstige Alternative zu den teuren Platin- bzw. Palladiumsalzen bieten.

Tabelle 4.28 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **113**.

Verbindung	113
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₆ BrCuFeNP
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	570.74
Temperatur [K]	99.99
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	10.2155(11)
b [Å]	10.4252(12)
c [Å]	12.4109(10)
α [°]	106.285(4)
β [°]	97.779(2)
γ [°]	109.108(4)
Zellvolumen [Å ³]	1160.6(2)
Formeleinheit pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.633
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	3.344
$F(000)$	576.0
Kristallgröße [mm ³]	0.381 × 0.28 × 0.182
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.75 bis 61.182
Index-Breite	$-14 \leq h \leq 14$
	$-14 \leq k \leq 14$
	$-17 \leq l \leq 17$
Gemessene Reflexe	57807
Unabhängige Reflexe	7085 [$R_{\text{int}} = 0.0360$, $R_{\text{sigma}} = 0.0178$]
Daten / Restraints / Parameter	7085/0/273
Goodness-of-fit an F^2	1.080
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0178$, $wR_2 = 0.0457$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0188$, $wR_2 = 0.0461$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.40/−0.53

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere Substituenten in der *ortho*-Position eingeführt werden.

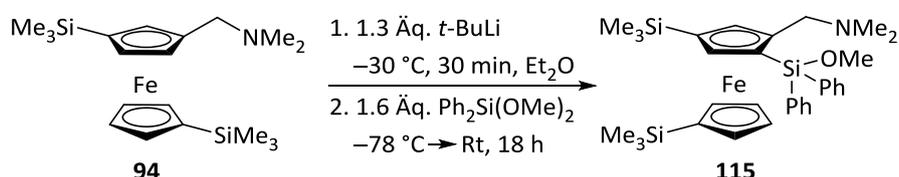
Die Substitution tertiärer Alkohole an Ferrocenylreste kann aufgrund der potentiellen Wechselwirkungen der Sauerstofffunktion mit Elektronenpaardonoren interessant sein und spielt vor allem für die Koordinationschemie eine große Rolle. Im Rahmen der Dissertation konnte QUENTIN 1,1'-disubstituierte (Aminomethyl)ferrocen **94** mit Benzophenon unter den optimierten Reaktionsbedingungen umsetzen und eine Festkörperstrukturanalyse durchführen.^[42]



Schema 4.53 Umsetzung des 1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **94** mit Benzophenon.

Bemerkenswert ist hierbei die Tatsache, dass das synthetisierte (Aminomethyl)ferrocen **114** gegenüber der Oxidationschemie inert ist. Die Wasserstoffbrückenbindung, die zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem Wasserstoffatom der Alkoholfunktion ausgebildet wird, begünstigt dieses Verhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst ein Silicium-Analogon des derivatisierten Ferrocenyls **114** synthetisiert werden. Da freie Silanole nicht direkt für die Substitution genutzt werden können, wurde das Diphenyldimethoxysilan als Elektrophil verwendet.



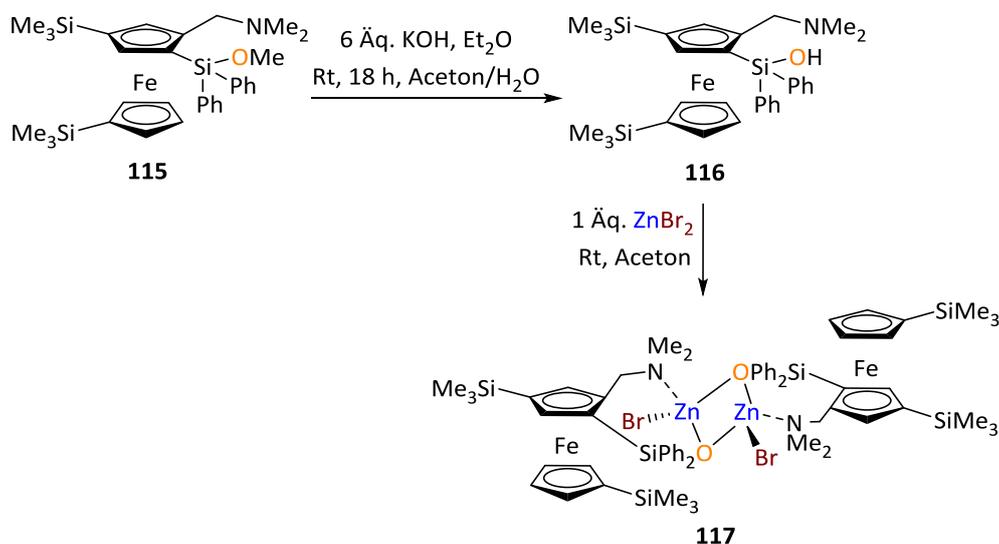
Schema 4.54 Darstellung des diphenylmethoxyoxysilyl-substituierten 1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **115**.

Die Synthese verläuft unter den optimierten Lithierungs- und Substitutionsbedingungen, wie bereits oben beschrieben. Die Verbindung konnte ebenfalls im Rahmen der Dissertationsarbeit von QUENTIN erstmalig erfolgreich dargestellt und vollständig

charakterisiert werden. Diese Verbindung wurde der basischen Hydrolyse nach der Vorschrift von STEFFEN unterzogen.^[94] Diese Reaktion wurde bereits von QUENTIN durchgeführt und der Frage auf den Grund gegangen, ob der sterisch anspruchsvolle Rest die Oxidation beeinträchtigt. Die gewünschte Verbindung **115** konnte auch im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich dargestellt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden.

Da es sich bei den Silanolen um interessante Ausgangsverbindungen für die Koordinationschemie handelt, sollten weitere Versuche durchgeführt werden. Aus den vorangehenden Arbeiten aus dem eigenen Arbeitskreis ist bekannt, dass sich hierfür besonders gut die Zinksalze eignen, welche in der Lage sind Si-O-Si-Bindungen zu spalten.^[95]

Die zuvor synthetisierte Verbindung **115** wurde zunächst der basischen Hydrolyse unterzogen, wodurch die Verbindung **116** als Zwischenprodukt erhalten werden konnte. Anschließend wurde die Verbindung **116** in Aceton mit einem Äquivalenten Zinkbromid versetzt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Tagen konnte eine Kristallbildung beobachtet werden. Die Synthese ist in Schema 4.55 dargestellt.



Schema 4.55 Hydrolyse der Verbindung **115** zu **116** und anschließende Umsetzung mit Zinkbromid zu **117**.

Die gewünschte Verbindung **117** konnte erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.50 gezeigt.

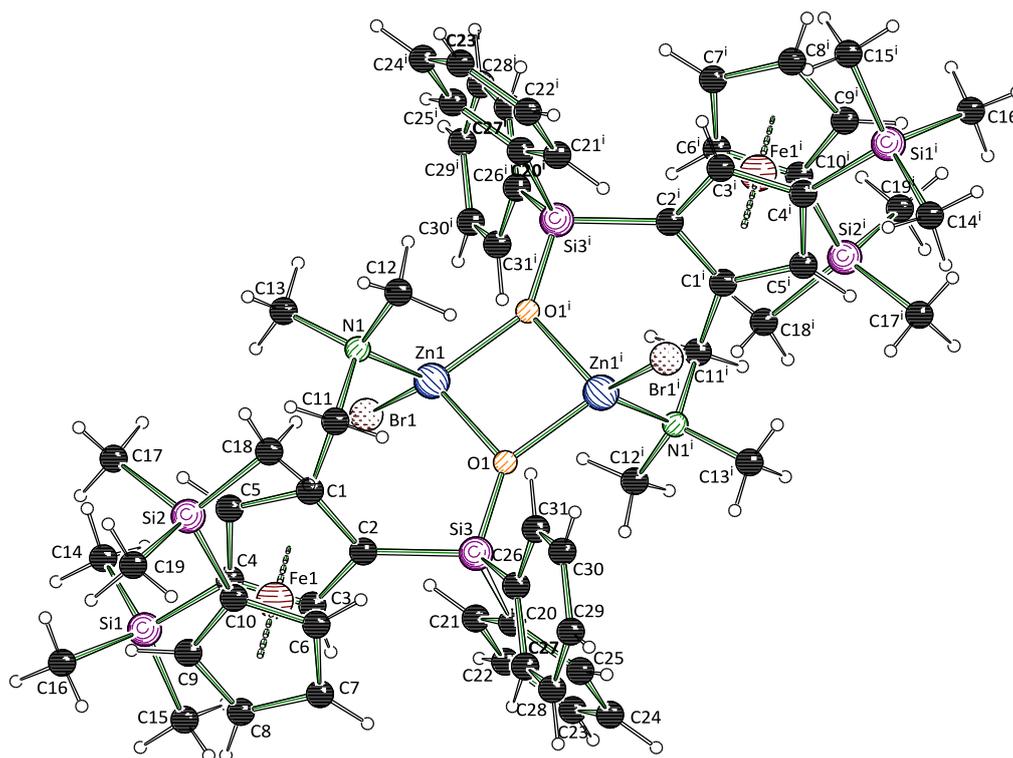


Abbildung 4.50 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der 1,1'-disilylierten Verbindung **117** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **117**: C2–Si3 1.8694(17), C11–N1 1.501(2), N1–Zn1ⁱ 2.0663(14), Zn1–Br1 2.3350(3), Zn1–O1 1.9777(11), Zn1–O1ⁱ 2.0012(11), O1–Si3 1.6309(12), C1–C11–N1 113.59(14), C11–N1–Zn1ⁱ 110.45(10), N1–Zn1–Br1 115.94(4), N1–Zn1–O1 103.07(5), N1–Zn1–O1ⁱ 112.34(5), C2–Si3–O1 105.66(7), Si3–O1–Zn1 143.68(7), Si3–O1–Zn1ⁱ 122.38(6), O1–Zn1ⁱ–O1ⁱ 86.93(5). Symmetrioperation: $i = 1-x, 1-y, 1-z$

Die Verbindung **117** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer und ein Acetonmolekül. Durch die verwendete Symmetrioperation $i = 1-x, 1-y, 1-z$ konnte das vollständige Dimer dargestellt werden. Das Acetonmolekül wurde der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Koordination des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)-ferrocens **94** mit Zinksalzen möglich ist. Umfassende Untersuchungen wurden im eigenen Arbeitskreis zu diesem Thema von GOLZ durchgeführt. Dieser untersuchte am (Aminomethyl)-ferrocen angebrachte Silanolate, welche sowohl racemisch als auch enantiomerenrein vorlagen, auf ihre strukturellen Eigenschaften im Festkörper und beschäftigte sich vor allem mit Zinksalzen.^[69] Die Untersuchungen, die im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt wurden, eröffnen neue Wege im Ligandendesign von Ferrocenylderivaten, denn die bereits angebrachten Trimethylsilyl-Gruppen sind weder an der Koordination beteiligt, noch beeinträchtigen sie den Hydrolyse- oder Koordinationsprozess. Im Gegenteil könnten sie von Vorteil für weitere Reaktivitäten der dargestellten Verbindung **117** sein. Die Löslichkeit in

organischen Lösungsmitteln ist von silylierten Verbindungen erhöht, was bei den Zinkstrukturen eine große Rolle spielen könnte, denn diese lassen sich nur sehr schwer in Lösung bringen. Diese neuartigen Verbindungen könnten ebenfalls in einer katalytischen Reaktion getestet und die Ergebnisse mit den Platin-, Palladium- oder Kupfermetallen verglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf jedoch kein Fokus gelegt.

Tabelle 4.29 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **117**.

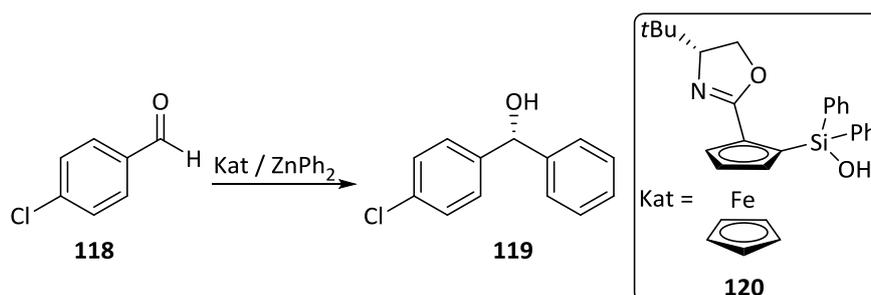
Verbindung	117
Empirische Formel	$C_{68}H_{96}Br_2Fe_2N_2O_4Si_6Zn_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1576.26
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [Å]	11.2289(6)
b [Å]	29.5754(16)
c [Å]	11.8151(7)
α [°]	90
β [°]	104.014(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3807.0(4)
Formeleinheit pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.375
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	2.184
$F(000)$	1632.0
Kristallgröße [mm^3]	$0.209 \times 0.155 \times 0.133$
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	4.496 bis 52.908
Index-Breite	$-14 \leq h \leq 14$ $-37 \leq k \leq 37$ $-14 \leq l \leq 14$
Gemessene Reflexe	137630
Unabhängige Reflexe	7829 [$R_{int} = 0.0603$, $R_{sigma} = 0.0224$]
Daten / Restraints / Parameter	7829/0/399
Goodness-of-fit an F^2	1.045
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0229$, $wR_2 = 0.0470$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0500$
Restelektronendichte [$e \text{ Å}^{-3}$]	0.44/−0.37

4.5 Selektive 1'-Lithiierung und Substitution

4.5.1 Kenntnisstand und Hinführung zum Thema

Dieses Kapitel handelt von der Syntheseroute, welche ausgehend von methoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocen zur ersten direkten 1'-Lithiierung am unteren Ferrocenyling führt, die im Rahmen dieser Arbeit erforscht werden konnte, sowie der Möglichkeit zur Derivatisierung in *ortho*-Position dieser neuartigen Verbindungen.

Die Verbindungsklasse der Methoxysilane ist insofern interessant, da die Methoxygruppe für weitere Reaktionen genutzt werden kann, jedoch nicht so stark luft- und hydrolyseempfindlich wie die vergleichbaren Chlorsilane ist. Zudem ist es möglich, bei mehreren Methoxygruppen diese nacheinander gezielt zu substituieren.^[96] Ferrocenylbasierte Methoxysilane finden außerdem Anwendung als Organokatalysatoren und können an Oberflächen angebracht werden, welche anschließend modifiziert werden können.^[97]

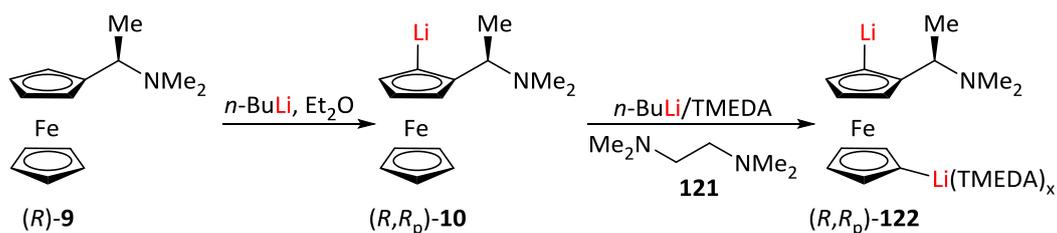


Schema 4.56 Asymmetrische Phenyltransfer-Reaktion unter dem Einsatz des organosilanol-basierten Katalysators **120** nach BOLM.^[97]

Mit den Verbindungsklassen der Silane, Siloxane und Siloxide hat sich aus dem eigenen Arbeitskreis GOLZ im Rahmen seiner Dissertation befasst und deren Reaktivitäten erforscht.^[69] Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine ungewöhnliche Reaktivität bei *tert*-butyldimethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen beobachtet und mittels DFT-Rechnungen und experimentellen Befunden aufgeklärt werden. Es handelte sich um eine selektive Lithiierung am unteren Ferrocenyling. In diesem Kapitel sollte unter Zuhilfenahme dieser Erkenntnisse das dimethylmethoxysilan-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **79** in seiner Reaktivität gegenüber unterschiedlichen Lithiumalkylen untersucht werden.

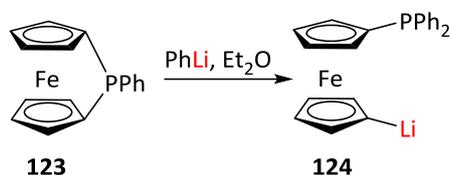
Die Substitution am unteren Ferrocenyling ist bereits seit Jahrzehnten bekannt und wurde auch in einigen Teilen dieser Arbeit bereits beschrieben (s. Kap. 4.4). Ein weiteres prominentes Beispiel hierfür stellt die schrittweise Dilithiierung dar, die von BUTLER und CULLEN 1986

beschrieben wurde.^[58] Dabei wurde Ugi-Amin **9** als Edukt verwendet, wodurch die erste Lithiierung bereits diastereoselektiv ablief. Im zweiten Schritt wurde ein Gemisch aus *n*-Butyllithium und Tetramethylethyldiamin (TMEDA, **121**) eingesetzt. Durch die freien Elektronenpaare beider Amine konnte das Lithium vorkoordiniert und stabilisiert werden, wodurch ein Angriff am unteren Ferrocenyling ermöglicht wurde. Im Anschluss konnte die lithiierte Spezies mit beliebigen Elektrophilen substituiert werden. Der Ablauf dieser Reaktion ist schematisch dargestellt.



Schema 4.57 Schrittweise Dilithiierung des Ugi-Amins **9** nach BUTLER und CULLEN.^[58]

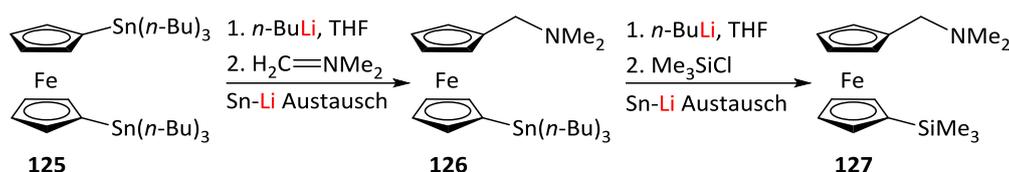
Einen weiteren Ansatz zur Lithiierung am unteren Ferrocenyling lieferten einige Jahre zuvor SEYFERTH *et al.*^[98] Diese setzten phenylphosphan-substituiertes Ferrocenophan **123** mit Phenyllithium um und erhielten eine am unteren Ring lithiierte Spezies **124**.



Schema 4.58 Lithiierung in der 1'-Position ausgehend von Ferrocenophan **123** nach SEYFERTH.^[98]

Diese Methode lässt jedoch nur wenig Spielraum für Variationen im Ligandendesign zu, denn die eingesetzten Edukte sind bereits durch die Substituenten, die sie tragen, limitiert. Durch die Abfangreaktionen mit zahlreichen Elektrophilen kann nur ein gewünschter Substituent eingeführt werden. Außerdem ist keine stereoselektive Kontrolle vorhanden, was die Synthese enantiomerenreiner Bausteine verhindert.

Eine Alternative zu den beiden oben genannten Methoden wurde 1990 von WRIGHT vorgestellt.^[99] Dieser setzte als Edukt ein disubstituiertes Zinnderivat des Ferrocens **125** ein und führte anschließend schrittweise den Zinn-Lithium-Austausch durch, um anschließend zum gewünschten 1'-substituierten Produkt **127** zu gelangen.



Schema 4.59 Synthese eines in 1'-Position substituierten (Aminomethyl)ferrocens **127** mittels schrittweise durchgeführten Zinn-Lithium-Austauschs nach WRIGHT.^[99]

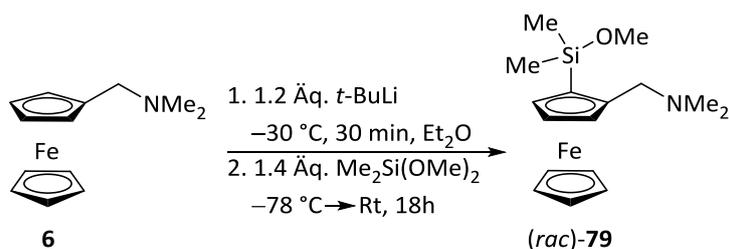
Um zu dem gewünschten Produkt zu kommen, muss zunächst ausgehend vom Ferrocen (**3**) eine Dilithiierung zum Zinnderivat **125** erfolgen. Anschließend wird mit Hilfe des Zinn-Lithium-Austauschs schrittweise das Produkt **127** aufgebaut. Die Methode eignet sich zwar gut, um ein variationsreiches Ligandendesign zu erzielen, jedoch ist diese mit mindestens drei Syntheseschritten sehr aufwendig.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Möglichkeit zur ersten direkten 1'-Lithiierung und anschließender Substitution von dimethylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen **79** erschlossen und erforscht werden. Diese wird im Folgenden näher erläutert.

4.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der ungewöhnlichen 1'-Lithiierung war das Hauptanliegen, welches in diesem Kapitel ausführlich beschrieben wird. DFT-Ergebnisse aus der eigenen Gruppe ließen bereits Vermutungen zu, dass die Anwesenheit von drei koordinierenden Gruppen im (Aminomethyl)ferrocen den DoM-Effekt des Stickstoffs zu überwinden scheint, zugunsten einer selektiven Lithiierung am unteren Ferrocenyling. Dieses Verhalten sollte an einem anderen System mit nur zwei koordinierenden Gruppen untersucht werden.

Hierzu wurde unter den Standardlithiierungsbedingungen das Dimethyldimethoxysilan mit dem (Aminomethyl)ferrocen **6** umgesetzt und das Produkt **79** als Racemat erhalten.



Schema 4.60 Umsetzung des (Aminomethyl)ferrocens **6** mit Dimethyldimethoxysilan zum Produkt (*rac*)-**79**.

Die dargestellte Verbindung wurde erstmalig im eigenen Arbeitskreis synthetisiert und vollständig charakterisiert. Das racemische Produkt **79** konnte mit einer Ausbeute von 37% rein isoliert werden. Die analytischen Daten für diese Verbindung sind im experimentellen Teil aufgeführt. (s. Kap. 4.3.2.1, Schema 4.25)

Die Verbindung **79** ist ein sehr interessantes Edukt für Folgechemie. Aufgrund der Beobachtungen aus vorangegangenen Arbeiten für weitere Lithierungen bei Molekülen, welche mindestens zwei koordinierende Gruppen aufweisen, ist die Regioselektivität hierbei nicht klar. Geeignete Lithiumalkyle sind außerdem in der Lage, die Methoxy-Gruppe zu substituieren, statt ein Proton an einem der Ferrocenylringe zu abstrahieren.

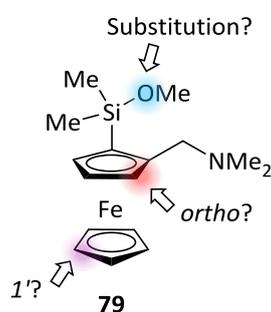
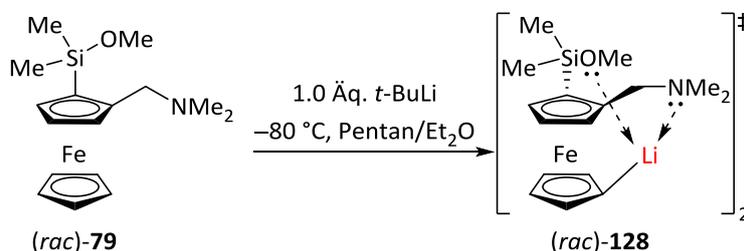


Abbildung 4.51 Mögliche Folgereaktionen am Dimethylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocen **79**.

Ein großes Anliegen war es, einen Einblick in die Festkörperstruktur eines in der 1'-Position lithiierten Intermediats zu bekommen. Hierzu wurden mehrere Kristallisationsversuche unternommen, wodurch unter den in Schema 4.61 aufgeführten Lithierungsbedingungen eine Molekülstruktur im Kristall erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte.



Schema 4.61 Lithierungsbedingungen für eine selektive 1'-Lithierung eines racemischen dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **79**.

Es wurden je ein Äquivalent des *tert*-Butyllithiums in unterschiedlichen Lösungsmitteln verwendet und die Reaktionslösungen anschließend bei -80 °C bis zur Kristallbildung gelagert. In der folgenden Tabelle 4.30 sind die untersuchten Kristallisationsbedingungen aufgelistet.

Tabelle 4.30 Lithierungsbedingungen des dimethylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **79** zur Ausbildung eines 1'-lithiierten Intermediats unter Variation der Lösungsmittel.

Eintrag	Lösungsmittel	Festkörperstruktur
1	Et ₂ O	✗
2	Pentan/Et ₂ O	✓
3	Pentan	✗
4	THF	✗
5	Toluol	✗

Das Dimer des in 1'-Position lithiierten dimethylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **128** konnte erstmalig erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung 4.52 dargestellt.

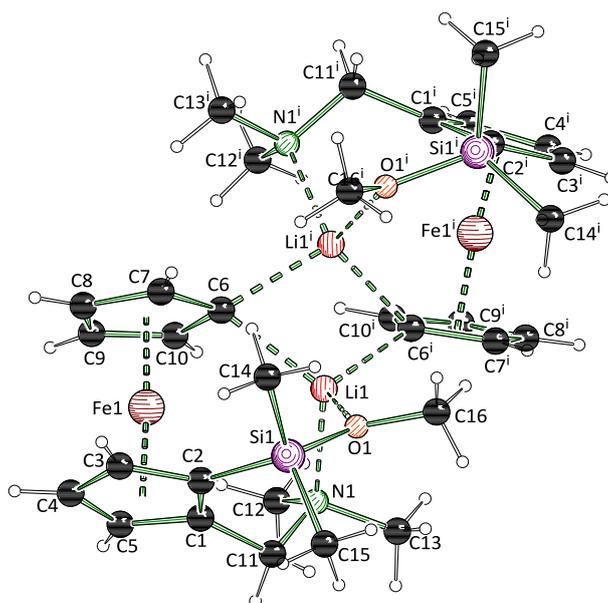


Abbildung 4.52 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des in 1'-Position lithiierten dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **128** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **128**: N1–C11 1.477(2), N1–Li1 2.148(3), C2–Si1 1.8431(18), Si1–O1 1.6669(12), O1–Li1 2.037(3), Li1–C6 2.193(3), Li1–C6ⁱ 2.200(3), C11–N1–Li1 107.06(13), Si1–O1–Li1 120.17(10), N1–Li1–C6 120.92(14), N1–Li1–C6ⁱ 101.73(13), Li1–C6–Li1ⁱ 68.59(13), O1–Li1–C6 111.49(13), O1–Li1–C6ⁱ 119.53(14). Symmetrieoperation $i = 1-x, +y, 3/2-z$.

Die Verbindung (*rac*)-**128** kristallisiert aus *n*-Pentan und Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c* in Form von orangefarbenen Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer. Die kristallographischen Daten der lithiierten Verbindung **128** sind in Tabelle 4.31 dargestellt. Die Lithiumzentren weisen keine Koordination

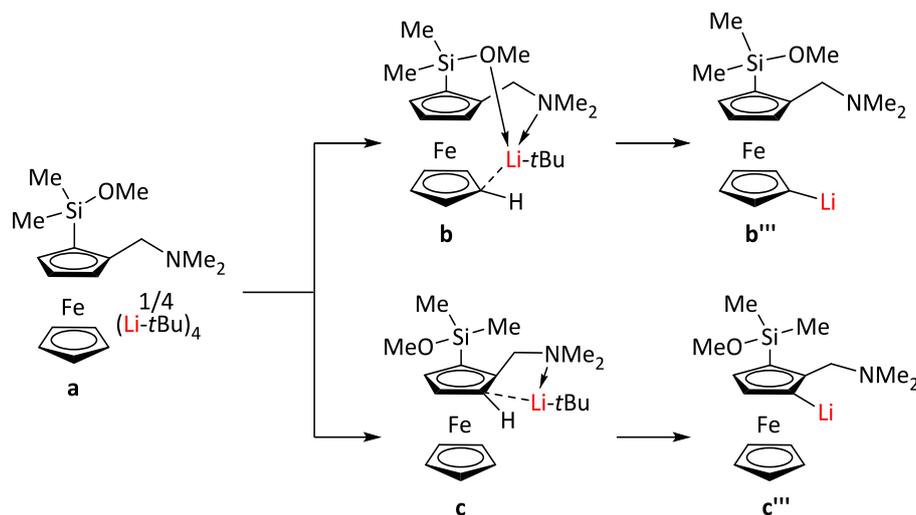
zum Lösungsmittel auf, was die Annahme bekräftigt, dass der Sauerstoff der Methoxygruppe ein besserer Elektronendonator ist, als der Diethylether.

Im Rahmen der Arbeit von GOLZ wurde festgestellt, dass die Existenz von insgesamt drei koordinierenden Gruppen (zwei Methoxy- und eine Stickstoffgruppe) zu einer Lithiierung in der 1'-Position führt.^[100] Da hierbei sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff an der Koordination des Lithiumatoms beteiligt sind, ist davon auszugehen, dass diese beiden koordinierenden Gruppen mindestens notwendig sind, um die Lithiierung selektiv in 1'-Position zu erreichen. In diesem Fall scheint diese Position energetisch begünstigt im Vergleich zu der *ortho*-Position zu sein.

Tabelle 4.31 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **128**.

Verbindung	128
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₄ FeLiNOSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	337.24
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	16.6951(15)
<i>b</i> [Å]	9.1887(9)
<i>c</i> [Å]	23.388(2)
α [°]	90
β [°]	110.627(3)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3357.9(5)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.334
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.966
<i>F</i> (000)	1424.0
Kristallgröße [mm ³]	0.212 × 0.163 × 0.092
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.148 bis 57.666
Index-Breite	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	35041
Unabhängige Reflexe	4377 [R _{int} = 0.0405, R _{sigma} = 0.0244]
Daten / Restraints / Parameter	4377/0/195
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.072
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0321, wR ₂ = 0.0746
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0429, wR ₂ = 0.0779
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.37/-0.38

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt und die Barrieren für die Deprotonierungen sowohl in der *ortho*- als auch in der *1'*-Position berechnet. Hierfür wurden mehrere Strukturen modelliert. Es wurde für die Struktur des *tert*-Butyllithiums ein Tetramer angenommen, welches im weiteren Verlauf der Reaktion zum Monomer aufbricht. Die berechneten Strukturen sind in dem nachfolgenden Schema 4.62 aufgeführt.



Schema 4.62 Modellierte Strukturen des dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **a** und dessen Übergangszustände **b** und **c** sowie die lithiierte Spezies **b'''** und **c'''** für eine Metallierung mit einem *t*-BuLi-Monomer.

Zuerst wurden die Energien der Edukte einzeln berechnet: das Tetramer des *tert*-Butyllithiums und das Edukt **79** (Struktur **a**). Im zweiten Schritt wurde die Energiebarriere der Vorkoordination des monomeren Lithiumalkyls an die jeweilige Position berechnet (Struktur **b** und **c**). Im Anschluss konnten die Energiebarrieren für die jeweiligen Übergangszustände ermittelt werden (Struktur **b'** und **c'**). Die quantenchemischen Berechnungen wurden mit dem M062X-Funktional und dem Basissatz 6-31+G(d) durchgeführt. Die berechneten Ergebnisse sind zusammenfassend dem nachfolgenden Diagramm (Abb. 4.53) zu entnehmen.

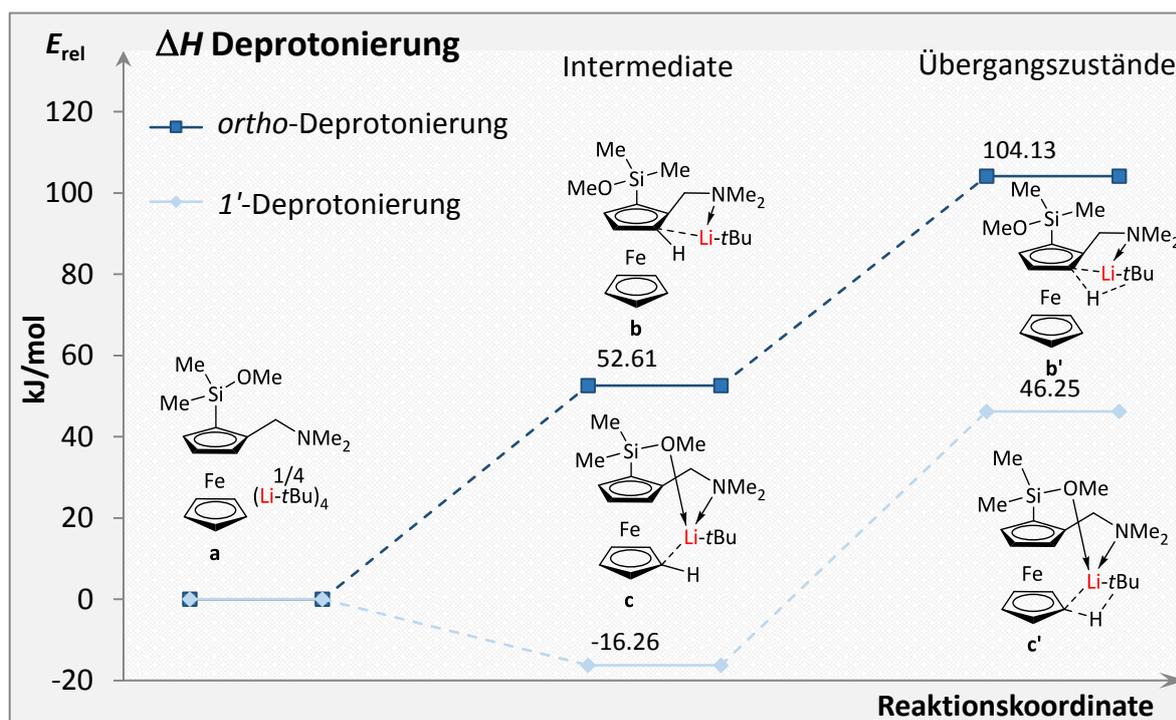
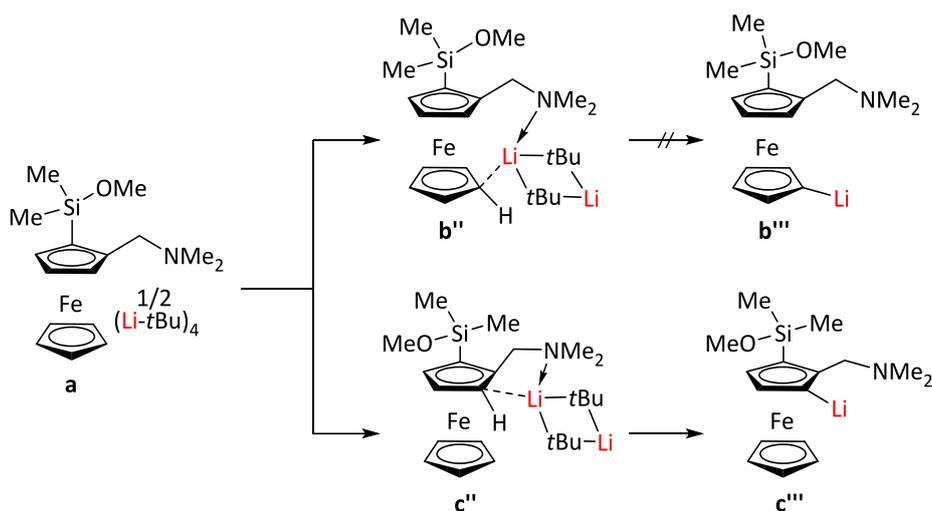


Abbildung 4.53 Deprotonierungsbarrieren für die *ortho*-Lithiierung (oben) und für die *1'*-Lithiierung (unten). M062X / 6-31+G(d).

Durch die Beteiligung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs und des Stickstoffs wird das Lithiumzentrum in dem Übergangszustand der Lithiierung in der *1'*-Position (Objekt **c'**) besser stabilisiert als ohne deren Einfluss. Hierdurch wird eine enorme Energieerniedrigung um knapp 60 kJ/mol erreicht. Dieser Effekt erklärt die ungewöhnliche Reaktivität des Edukts **79** in Bezug auf eine Lithiierung mit *tert*-Butyllithium. Dennoch ist die Menge der zugegebenen Äquivalente für eine selektive *1'*-Lithiierung entscheidend.

Da die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen nur das *tert*-Butyllithium-Monomer berücksichtigen, wurde die gleiche Berechnung unter der Beteiligung eines *tert*-Butyllithium-Dimers für die Deprotonierung in *ortho*-Position durchgeführt. Da in den Festkörperstrukturen lithierter Moleküle kurze Kontakte zwischen der Methoxygruppe des Siliciums und des Lithiumzentrums beobachtet wurden und keine zusätzliche Koordination der Et₂O-Moleküle auftritt, wurden diese Berechnungen ohne zusätzliche Et₂O-Koordination durchgeführt. Die entsprechende Reaktion in Pentan, die im Experiment die gleichen Ergebnisse liefert, wird direkt durch das unten stehende Modell beschrieben. Hierzu wurden zunächst die Strukturen modelliert, welche im Schema 4.63 dargestellt sind.



Schema 4.63 Modellierte Strukturen des dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **a** und dessen Übergangszustände **b''** und **c''** sowie die lithiierte Spezies **b'''** und **c'''** für eine Metallierung mit einem *t*-BuLi-Dimer.

Durch geometrische Überlegungen wurde bereits vor der quantenchemischen Berechnung festgestellt, dass für ein solches Dimer aus räumlichen Gründen keine 1'-Lithiierung zugänglich wäre und deshalb für dieses Intermediat keine Berechnung durchgeführt wurde. Die berechneten Werte für eine *ortho*-Lithiierung mithilfe eines *tert*-Butyllithium-Dimers sind in dem folgenden Energiediagramm (Abb. 4.54) dargestellt.

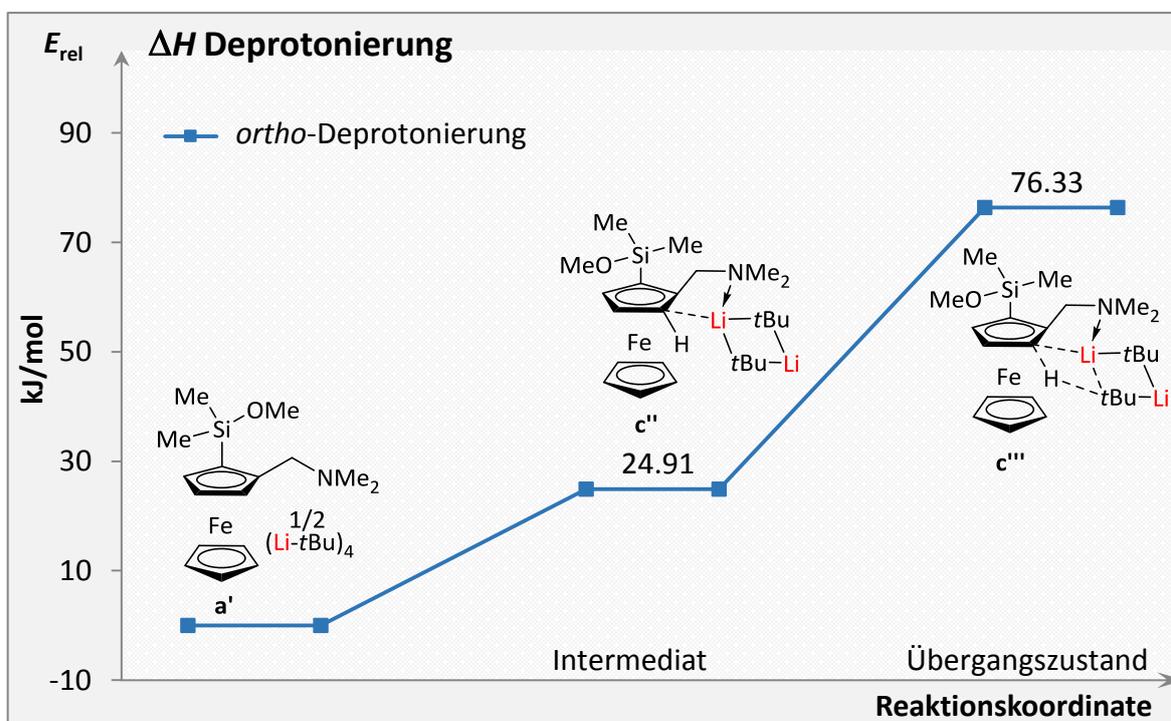


Abbildung 4.54 Deprotonierungsbarrieren für die *ortho*-Lithiierung. M062X / 6-31+G(d).

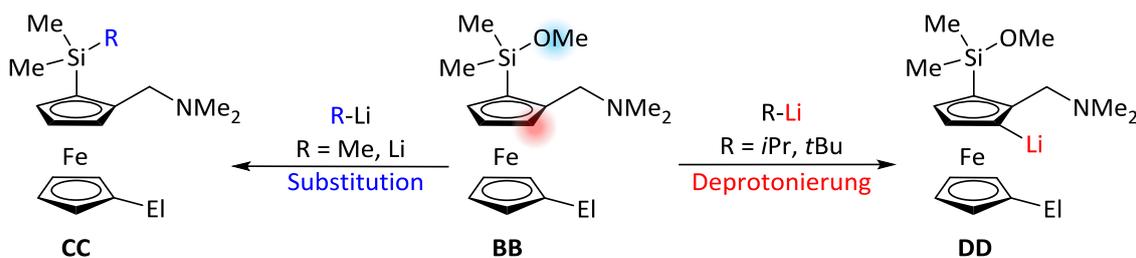
Die Beteiligung des *tert*-Butyllithium-Dimers an der *ortho*-Deprotonierung führte zu einer energetischen Absenkung des Übergangszustands von etwa 30 kJ/mol.

Die Metallierung des (Aminomethyl)ferrocens **79** läuft unter der Zugabe von *tert*-Butyllithium im Wesentlichen wie folgt ab: In einem unpolaren Lösungsmittel liegt das *tert*-Butyllithium als Tetramer vor. Bei der Zugabe des Diethylethers wird die Struktur durch die Koordination des Lösungsmittels zu einem Dimer aufgebrochen. Wird der (Aminomethyl)ferrocenyl-Ligand zugefügt, kann eine Koordinationsstelle zum Lithiumzentrum durch den Stickstoff eingenommen werden. Das zweite Lithiumzentrum des *tert*-Butyllithium-Dimers wird wahrscheinlich durch ein weiteres Lösungsmittelmolekül koordiniert, da ein zweiter Ferrocenylligand aufgrund des sterischen Anspruchs nicht an die Stelle andocken kann. Aus solch einem Intermediat heraus wird das Lithium in die *ortho*-Position des (Aminomethyl)ferrocens vorkoordiniert, ggf. unter Verlust des zweiten Diethylether-Liganden, und die Deprotonierung kann nur in dieser *ortho*-Position erfolgen.

Die zweite Möglichkeit, wie eine Lithiierung ablaufen kann, sieht wie folgt aus: Sowohl das Tetramer des *tert*-Butyllithiums in unpolaren Lösungsmitteln als auch das Aufbrechen des Aggregats in bspw. Diethylether bleiben bestehen. Bei der Zugabe des Liganden mit zwei koordinierenden Gruppen können durch die freien Elektronenpaare des Sauerstoffs und des Stickstoffs alle Lithiumzentren koordiniert werden, wodurch das Dimer zum Monomer aufgebrochen wird. Ausgehend von einem solchen Intermediat kann die Lithiierung in *1'*-Position selektiv erfolgen und die *ortho*-Position wird für eine Deprotonierung nicht mehr zugänglich.

Aus den Ergebnissen der Berechnungen geht also hervor, dass bei dimeren *tert*-Butyllithium-Strukturen in Lösung eine *ortho*-Lithiierung bevorzugt wird und bei Monomeren die *1'*-Lithiierung selektiv abläuft. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden diese Berechnungen auch experimentell überprüft.

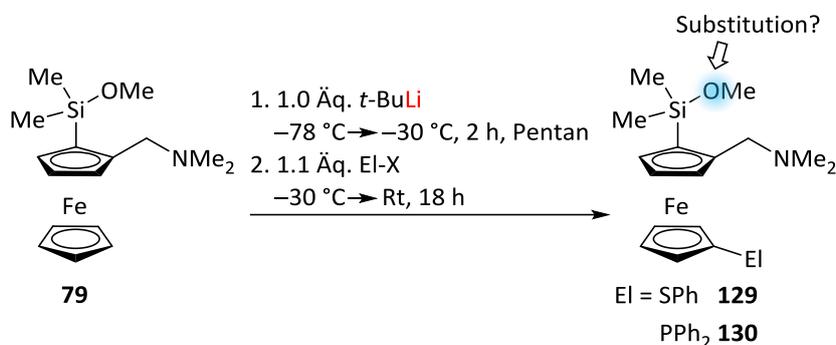
Der Einfluss des eingesetzten Lithiumalkyls spielt gerade bei methoxysubstituierten Silanen eine große Rolle. In Abhängigkeit von der Reaktivität und Größe des zugefügten Lithiumalkyls kann zum einen die Methoxygruppe substituiert und zum anderen an einer anderen Position am Cyclopentadienyl-Ring deprotoniert werden. Diese Reaktionsmechanismen werden im eigenen Arbeitskreis von BARTH im Rahmen ihrer Dissertation untersucht und im nachfolgenden Schema 4.64 verdeutlicht.^[101]



Schema 4.64 Mögliche Reaktionspfade eines ferrocenylbasierten Methoxysilans **BB** in Abhängigkeit von den eingesetzten Lithiumalkylen. Links: Substitution der Methoxygruppe, rechts: Deprotonierung in der freien *ortho*-Position.

Bei Methyl- und Phenyllithium handelt es sich um vergleichsweise weniger basische Lithiumalkyle, welche einen hohen nukleophilen Charakter besitzen. Aufgrund dessen wird die Methoxygruppe substituiert. Das *iso*-Propyl- bzw. das *tert*-Butyllithium sind ebenfalls starke Nucleophile, sind aber basischer als die zuvor genannten Lithiumalkyle, weshalb es beim Zusatz dieser Verbindungen bevorzugt zur Deprotonierung kommt.

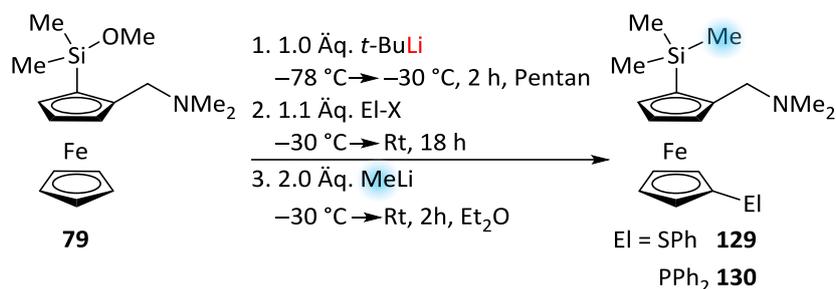
Es sollten also zunächst geeignete Lithierungsbedingungen für die 1'-Position der Verbindung **79** gefunden und die Regioselektivität des resultierenden Produkts untersucht werden. Anschließend sollte die Substitution der Methoxygruppe in einem Schritt erfolgen. Die ermittelten Reaktionsbedingungen für die 1'-Lithiierung sind in Schema 4.65 dargestellt.



Schema 4.65 Reaktionsbedingungen zur Synthese der 1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocene **129** und **130**.

Die zugegebene Menge von *tert*-Butyllithium darf dabei ein Äquivalent nicht überschreiten, da sonst vermehrt Nebenreaktionen auftreten. Die anschließende Zugabe des Elektrophils erfolgt in einem leichten Überschuss, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Im Anschluss sollte die Zugabe eines geeigneten Lithiumalkyls zur Substitution der Methoxygruppe führen. Hierdurch soll die Aufreinigung des gewünschten Produkts erleichtert, die Symmetrie am Silicium hergestellt und ein kompletter Syntheseschritt gespart werden. Auch

hierfür konnten optimale Reaktionsbedingungen ermittelt werden, wie in Schema 4.66 gezeigt.

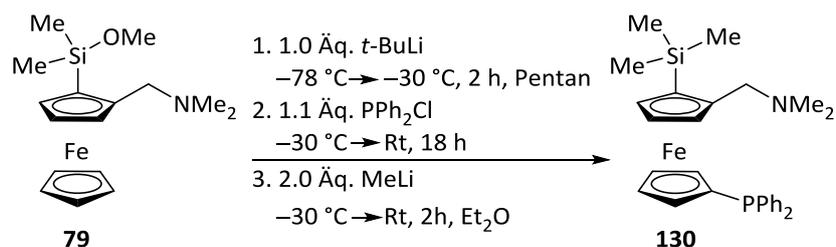


Schema 4.66 Allgemeine „One-Pot“-Vorschrift zur Darstellung der selektiv in 1'-Position substituierten (Aminomethyl)ferrocene **129** und **130**.

Die Substitution der Methoxygruppe verläuft anknüpfend an die Zugabe des Elektrophils nach ausreichender Reaktionszeit mittels Methylolithium. Der letzte Reaktionsschritt erfolgt innerhalb von maximal zwei Stunden, wobei anschließend die gewünschte Verbindung aufgereinigt werden kann. Es konnte also im Rahmen dieser Arbeit eine „One-Pot“-Syntheseroute für eine selektive 1'-Lithiierung mit anschließender Substitution der Methoxygruppe ermittelt werden.

Bei der selektiven 1'-Lithiierung sind der Auswahl des Elektrophils keine Grenzen gesetzt. Da es sich jedoch im Rahmen in dieser Arbeit um potentielle Liganden für unterschiedliche Katalysatorsysteme handelt, wurde die Auswahl auf schwefel- bzw. phosphorbasierte Elektrophile beschränkt. Die Darstellung der neuartigen Liganden wird im Folgenden näher erläutert.

Zunächst wurde das Diphenylchlorphosphan als Elektrophil ausgewählt, da die meisten Katalysatorsysteme Phosphangruppen beinhalten und sehr gut als Liganden geeignet sind. Die Reaktionsbedingungen für die „One-Pot“-Synthese der selektiven 1'-Lithiierung und anschließenden Substitution sind im Schema 4.67 aufgeführt.



Schema 4.67 Darstellung des in 1'-Position diphenylphosphan-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **130**.

Ähnliche Ugi-Amin basierte Liganden wurden in den 90er Jahren von Togni vorgestellt.^[102] Die Verbindungen sind ebenfalls am unteren Ferrocenylring mit Phosphangruppen substituiert, allerdings wird zur Synthese die Dilithierung genutzt und das Ugi-Amin ist höher substituiert. Es konnte hierbei mittels der 1'-Lithierung der untere Ferrocenylring selektiv angesteuert und substituiert werden, wobei das gewünschte Produkt **130** erstmals dargestellt wurde.

Dass es sich hierbei um das gezeigte Molekül **130** handelt, konnte mittels GC-MS-Chromatographie und der NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Der Peak mit der Masse zu Ladung von 499 konnte der Verbindung **130** zugeordnet werden. Außerdem konnten Zerfallsprodukte bspw. ohne die (Aminomethyl)-Gruppe mit 456 und ohne die Phosphangruppe mit der Masse zu Ladungsverhältnis von 314 m/z beobachtet werden.

Alle beobachteten Signale im ^1H -NMR-Spektrum konnten den jeweiligen Protonen eindeutig zugeordnet werden. Das AB-System für die diastereotopen Protonen an der Methylenbrücke lag bei 2.6 und 3.5 ppm und wies jeweils eine Kopplungskonstante von 12.20 Hz auf. Des Weiteren konnte statt des Singulets für den unsubstituierten Ferrocenylring die Aufspaltung in zwei Multipletts mit jeweils zwei Protonen im Bereich von 4.0 und 4.1 ppm beobachtet werden. Die aromatischen Protonen lagen tieffeldverschoben im erwarteten Bereich zwischen 7.0 und 7.5 ppm.

Das ^{13}C -Spektrum dieser Verbindung **130** wies eine Besonderheit auf. Da das Phosphor mit dem Kohlenstoff koppelt und das ^{13}C -Spektrum nur wasserstoff-entkoppelt aufgenommen wird, konnten Dubletts beobachtet werden. Dies trat besonders deutlich für die Kohlenstoffatome in der unmittelbaren Umgebung zum Phosphorzentrum hervor. Die Kopplungskonstanten wurden kleiner, je mehr Bindungen zwischen dem Kohlenstoff und dem Phosphor lagen. Es konnten Kopplungen zwischen C- und P-Kernen beobachtet werden, welche maximal über drei Bindungen entfernt waren. Alle Signale konnten der gewünschten Verbindung **130** eindeutig zugeordnet werden. So lagen die Kohlenstoffe der Cyclopentadienylringe im erwarteten Bereich von 71.6–77.0 ppm. Die Signale für die Kohlenstoffe der Phenylgruppen waren ins Tieffeld verschoben und lagen im Bereich von 129.0–134.6 ppm für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffe und bei 140 ppm für die *ipso*-Kohlenstoffe.

Die NMR-Spektren der ^{29}Si - und ^{31}P -Kerne lieferten jeweils nur ein Signal, welche bei -3.7 ppm für den ^{29}Si - und bei -17.2 ppm für den ^{31}P -Kern lagen.

Anschließend konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Das Molekül **130** kristallisiert aus Diethylether in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von orangefarbenen Plättchen aus. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.55 dargestellt.

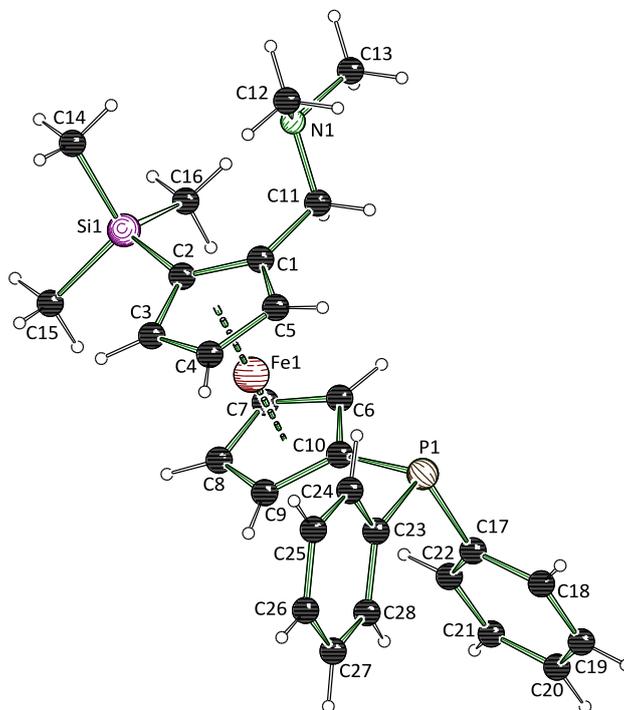


Abbildung 4.55 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilyl-1'-diphenylphosphanoferrrocen (**130**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **130**: C1–C11 1.506(5), N1–C11 1.466(4), Si1–C2 1.869(4), C10–P1 1.818(4), P1–C17 1.842(4), P1–C23 1.838(4), C1–C11–N1 112.5(3), C2–Si1–C14 107.63(18), C2–Si1–C15 112.69(19), C2–Si1–C16 108.4 (2), C10–P1–C17 101.0(17), C10–P1–C23 100.75(16), C23–P1–C17 101.36(17).

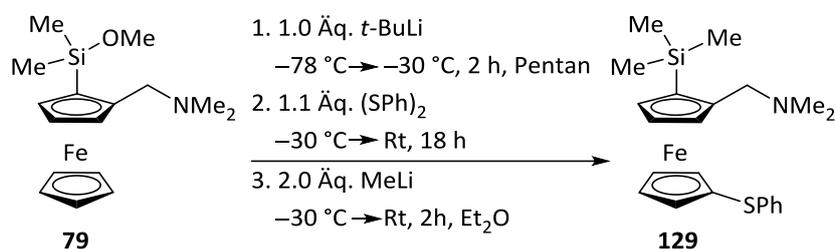
Tabelle 4.32 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **130**.

Verbindung	130*
Empirische Formel	C ₂₈ H ₃₄ FeNPSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	499.47
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.0195(17)
<i>b</i> [Å]	11.958(3)
<i>c</i> [Å]	14.176(5)
α [°]	74.546(7)
β [°]	78.741(7)
γ [°]	85.543(8)
Zellvolumen [Å ³]	1284.6(5)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.291
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.712
<i>F</i> (000)	528.0
Kristallgröße [mm ³]	0.474 × 0.29 × 0.048
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.18 bis 56.99
Index-Breite	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Gemessene Reflexe	10624
Unabhängige Reflexe	10624 [R _{int} = 0.0382, R _{sigma} = 0.0559]
Daten / Restraints / Parameter	10624/0/295
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.042
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.0921
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.0995
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	1.11/-0.42

* Verfeinert mit HKLF5-Daten. BASF = 0.4456(9). Zwillingsgesetz -1, 0, 0; 0, -1, 0; -0.6, -0.6, 1.

Weiterhin sollte das Diphenyldisulfid als Elektrophil verwendet werden. Eine racemische bzw. enantiomerenreine Darstellung des diphenylsulfid-substituierten (Aminomethyl)-ferrocens **129** wurde bereits im Kapitel 4.2 diskutiert. Es wurde exemplarisch als eines der

reaktiveren Disulfide für die 1'-Substitution ausgewählt und unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, als Elektrophil eingesetzt (Schema 4.68).



Schema 4.68 Darstellung des in 1'-Position thiophenyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **129**.

Ein derartiger Ligand ist nicht literaturbekannt und konnte demnach im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellt werden.

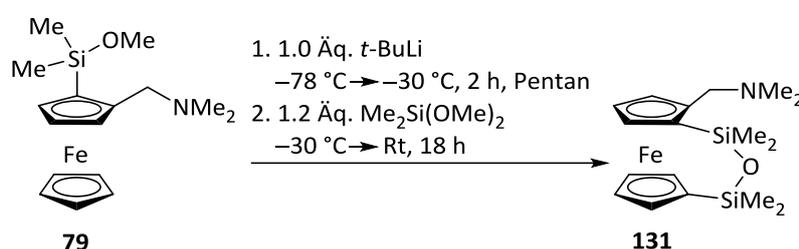
Erste Hinweise auf die Darstellung des gewünschten Produkts konnten dem GC-MS-Chromatogramm entnommen werden. Es wurde ein Peak mit dem Masse zu Ladungsverhältnis von 423 m/z beobachtet, was der Molekülmasse der Verbindung **129** entspricht. Zudem war das beobachtete Zerfallsmuster eindeutig den Fragmenten ohne die (Aminomethyl)gruppe mit 379, ohne die TMS-Gruppe mit 350 und ohne den Thiophenyl-Substituenten mit 314 m/z zuzuordnen.

Alle beobachteten Signale konnten im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dem dargestellten Produkt **129** eindeutig zugeordnet werden. Das Singulett, welches dem unteren unsubstituierten Ferrocenyling zugeordnet wird, war nicht vorhanden, stattdessen wurden Multipletts mit jeweils zwei Protonen im Bereich von 4.04 und 4.21 ppm beobachtet. Dies spricht für eine erfolgreiche Substitution am unteren Ferrocenyling. Das AB-System für die diastereotopen Protonen lag im Bereich von 2.7 und 3.6 ppm mit den jeweiligen Kopplungskonstanten von 12.35 Hz. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppe lagen im erwarteten Bereich zwischen 6.8–7.2 ppm.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigte keine Besonderheiten. Die Signale für die Cyclopentadienylringe lagen im erwarteten Bereich von 71.7–77.0 ppm. Die Signale für die Protonen der Phenylgruppe lagen im Tieffeld bei 125.4–129.3 ppm. Der *ipso*-Kohlenstoff war mit 141.9 ppm erwartungsgemäß am weitesten tieffeld-verschoben. Das ^{29}Si -Spektrum lieferte nur ein Signal mit der Verschiebung der TMS-Gruppe von –3.8 ppm.

4.5.2.1 Gezielte Darstellung des 1,1'-verbrückten Ferrocenophans **131**

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, welches nach GC-MS- und NMR-Analysen als das 1,1'-verbrückte Ferrocenophan **131** identifiziert werden konnte. Dieses Nebenprodukt konnte nur dann beobachtet werden, wenn eine Lithiierung und anschließende Substitution mit einem Überschuss an Dimethyldimethoxysilan stattgefunden hat. Es war also von großem Interesse, diese Verbindung auch gezielt darzustellen. Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen für die 1'-Lithiierung und Substitution verwendet und sind im Schema 4.69 aufgeführt.



Schema 4.69 Gezielte Darstellung des 1,1'-verbrückten Ferrocenophans **131** ausgehend vom Edukt **79**.

Die Verbindung konnte zunächst mittels GC-MS-Chromatographie, sowie NMR-Spektroskopie untersucht werden. Die Masse von 373 *m/z* nach der GC-MS-Analyse konnte der Verbindung **131** zugeordnet werden. Die erhaltenen Signale im ¹H-NMR-Spektrum konnten alle eindeutig den jeweiligen funktionellen Gruppen zugeordnet werden. So konnten neben der Aufspaltung der einzelnen Signale für die Wasserstoffatome an den Ferrocenylringen noch vier weitere Singulett für die jeweiligen Methylgruppen am Siliciumzentrum beobachtet werden. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum wurden erwartungsgemäß zwei Signale bei 0.6 und 0.9 ppm beobachtet.

Anschließend konnte erstmalig eine Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser Verbindung durchgeführt werden. Das Molekül **131** kristallisiert aus Diethylether in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ in Form von gelben Nadeln aus. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung 4.56 dargestellt.

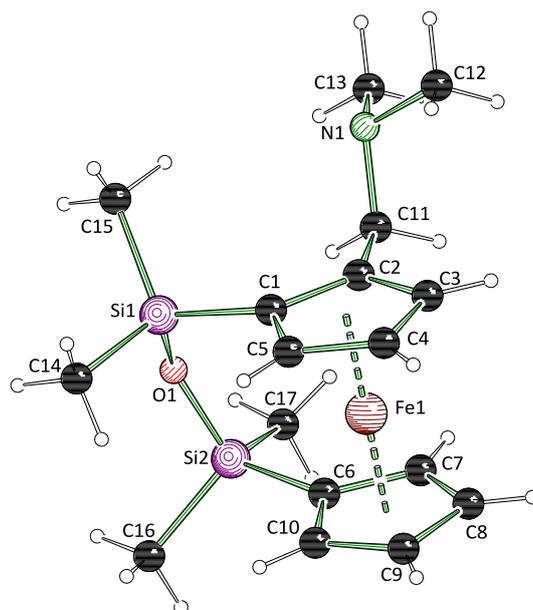


Abbildung 4.56 Molekülstruktur und Nummerierungsschema vom 1,1'-Dimethylsiloxan-verbrückten (Aminomethyl)ferrocen **131** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **131**: N1–C11 1.4695(19), Si1–C1 1.8639(16), Si1–O1 1.6444(12), O1–Si2 1.6430(12), Si2–C6 1.8631(16), C1–Si1–O1 109.31(6), Si1–O1–Si2 139.19(7), O1–Si2–C6 110.84(6).

Eine solche Verbindung ist bis dato nicht literaturbekannt. Die Verbindungsklasse der verbrückten Ferrocenophane wurde jedoch in Teilen dieser Arbeit beschrieben und bereits im eigenen Arbeitskreis von QUENTIN untersucht.^[42] Zum einen ist es ihr gelungen, im Rahmen ihrer Dissertation nach der Dilithiierung und Substitution in *meta*- und *1'*-Positionen und anschließender Sauerstoff-Insertion eine fast identische Verbindung darzustellen; zum anderen konnte eine Einkristallröntgenstrukturanalyse dieser borierten Verbindung erstmalig durchgeführt werden. Diese Verbindung wurde jedoch als Nebenprodukt erhalten und durch eine simultane Dilithiierung in *ortho*- und *1'*-Position mit anschließender Substitution unter Zugabe des Tetramethyldisilyldichlorids als Elektrophil ohne Anwesenheit eines Sauerstoffs dargestellt. Die Insertion des Sauerstoffs erfolgte unkontrolliert und vermutlich durch die Reaktion mit Luftsauerstoff.

Die vorgestellte Syntheseroute erlaubt es, in einem Schritt eine verbrückte *1'*-Spezies darzustellen, welche bereits einen Sauerstoff enthält. Hierdurch können einige Aufarbeitungs- und Aufreinigungsschritte erspart werden. Die verbrückten Ferrocenophane sind eine interessante Verbindungsklasse im Hinblick auf ihre Funktion als Liganden. Sie bringen eine gewisse Starrheit in das Molekül, was vor allem bei einer enantioselektiven Katalyse von großem Vorteil sein kann. Sterisch anspruchsvolle Gruppen und die vorgegebene Ausrichtung

könnten dem Substrat eine bestimmte Konfiguration vorgeben. Es wäre von großem Interesse, die Folgechemie, vor allem in Bezug auf Katalysatorsysteme, von solchen Liganden zu untersuchen. Die *ortho*-Position sollte hierbei ohne Weiteres zugänglich sein, was die Einführung weiterer Substituenten ermöglicht.

Tabelle 4.33 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **131**.

Verbindung	131
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₇ FeNOSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	373.42
Temperatur [K]	122.98
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.215(4)
<i>b</i> [Å]	8.730(3)
<i>c</i> [Å]	13.806(5)
α [°]	81.195(10)
β [°]	87.533(13)
γ [°]	72.493(12)
Zellvolumen [Å ³]	933.2(7)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.329
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.938
<i>F</i> (000)	396.0
Kristallgröße [mm ³]	0.296 × 0.099 × 0.041
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.2 bis 55.994
	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Index-Breite	-11 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	31218
Unabhängige Reflexe	4489 [R _{int} = 0.0345, R _{sigma} = 0.0241]
Daten / Restraints / Parameter	4489/0/206
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.066
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0576
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0343, wR ₂ = 0.0603
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.31/-0.27

Die bei den verschiedenen Reaktionsansätzen eingesetzte Reaktionstemperaturen und Zeiten sowie die verwendeten Lösungsmittel sind der folgenden Tabelle 4.34 zu entnehmen.

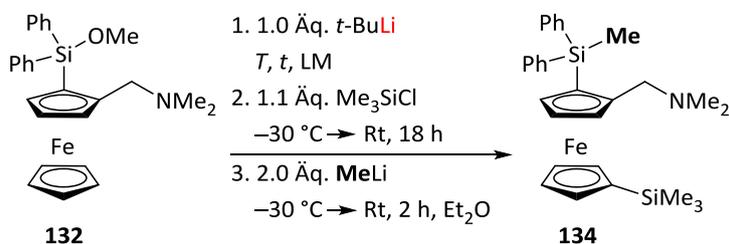
Tabelle 4.34 Auflistung der Reaktionsbedingungen für eine 1'-Lithiierung am *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-diphenyl-methoxysilylferrocen (**133**), sowie die ermittelten Ausbeuten.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	-50 °C → -30 °C, 30 min, Pentan	Produktgemisch
2	-78 °C → -30 °C, 120 min, Pentan	Produktgemisch
3	-50 °C → -30 °C, 30 min, Et ₂ O	Produkt [41]
4	-78 °C → -30 °C, 120 min, Et ₂ O	Produktgemisch

Die verschiedenen Ansätze wurden jeweils nach der Reaktion wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt. Als Lithierungsbedingungen wurden zwei Reaktionswege gewählt: Eine Lithierung über 30 Minuten bei leicht erhöhten Temperaturen (Einträge **1** und **3**) und eine Lithierung über zwei Stunden bei niedrigeren Temperaturen (Einträge **2** und **4**). Hierbei lieferten die Versuche 1, 2 und 4 nur Produktgemische. Das gewünschte Zielprodukt **133** konnte in einer moderaten Ausbeute von 41% unter den optimalen Reaktionsbedingungen (Eintrag **3**) erfolgreich erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum konnten alle erhaltenen Signale der Verbindung **133** eindeutig zugeordnet werden. Im Vergleich zum Edukt **132** ist hier kein Singulett für die Wasserstoffatome am unteren Ring erkennbar. Stattdessen sind diese Signale als mehrere Multipletts im Bereich von 3.94 und 4.36 ppm zu beobachten. Dies weist daraufhin, dass die 1'-Lithierung erfolgreich durchgeführt werden konnte. Des Weiteren erlauben Multipletts bei 6.84 ppm sowie bei 6.96 ppm den Schluss, dass die Substitution durch Diphenyldisulfid erfolgreich verlief. Diese Signale werden durch die Protonen an der Phenyl-Gruppe des Schwefels erzeugt. Die Substitution der Methoxygruppe am Silicium verlief ebenfalls erfolgreich, denn das Signal für die drei Protonen der Methylgruppe lag hochfeldverschoben bei 0.96 ppm im Vergleich zur Methoxygruppe, welche ein Signal bei 3.56 ppm lieferte. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum konnte ein Signal für das Siliciumzentrum bei -11.2 ppm beobachtet werden, welches im Vergleich zum Edukt (-7.1 ppm) ebenfalls ins Hochfeld verschoben ist.

Für die weitere Modifizierung des Edukts **132** wurde in der folgenden Versuchsreihe Chlortrimethylsilan als Elektrophil eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen für die 1'-Lithiierung wurden analog zur der oberen Versuchsreihe variiert. Im Schema 4.72 sind allgemeine Reaktionsbedingungen für die Darstellung des gewünschten Produkts **134** dargestellt.



Schema 4.72 Allgemeine Reaktionsbedingungen für eine 1'-Lithiierung an der Verbindung **132** und anschließende Substitutionsreaktion mit Chlortrimethylsilan. *T* – Temperatur, *t* – Zeit, LM – Lösungsmittel.

Die eingesetzten Reaktionstemperaturen und Zeiten sowie die Lösungsmittel sind der folgenden Tabelle 4.35 zu entnehmen.

Tabelle 4.35 Auflistung der Reaktionsbedingungen für eine 1'-Lithiierung am *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-diphenylmethoxysilylferrocen (**132**), sowie die ermittelten Ausbeuten.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [%]
1	-50 °C → -30 °C, 30 min, Pentan	Produkt [66]
2	-78 °C → -30 °C, 120 min, Pentan	Produktgemisch
3	-50 °C → -30 °C, 30 min, Et ₂ O	Produkt [18]
4	-78 °C → -30 °C, 120 min, Et ₂ O	Produktgemisch

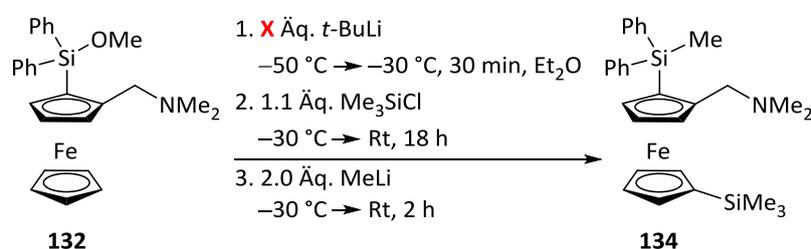
Es wurden die gleichen Lithiierungsbedingungen, wie bereits oben beschrieben, gewählt. In diesem Fall führten die kürzeren Lithiierungszeiten zu dem gewünschten Produkt **134**. Im Gegensatz zur oberen Versuchsreihe lieferte der Einsatz von Pentan als Lösungsmittel das beste Ergebnis (Eintrag **1**). Die dargestellte Verbindung **134** konnte erstmalig erfolgreich dargestellt und vollständig charakterisiert werden.

Das Zielprodukt **134** wurde mittels GC-MS- und NMR-Spektroskopie untersucht. Im GC-MS-Massenspektrum konnte der Peak der Molekülmasse bei 511 *m/z* dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum konnten alle Signale der Verbindung **134** eindeutig zugewiesen werden. So war das Singulett für die fünf Protonen am unteren Ferrocenylring im

Edukt in mehrere Multipletts im Bereich von 3.88 bis 4.29 ppm aufgespalten. Dies spricht für eine erfolgreiche 1'-Lithiierung. Zudem wurde das Singulett für die neun Protonen am eingeführten Siliciumzentrum bei 0.19 ppm beobachtet. Durch die Substitution der Methoxygruppe, welches ein Signal bei 3.56 ppm aufwies, wurde das Singulett für die drei Protonen der Methylgruppe bei 0.95 ppm beobachtet. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum sind, im Vergleich zu der vorher beschriebenen Verbindung, zwei Signale bei -3.7 und bei -10.9 ppm zu beobachten. Das tieffeldverschobene Signal lässt sich in diesem Fall der eingeführten SiMe_3 -Gruppe zuordnen.

4.5.2.2.1 Einfluss der Stöchiometrie auf die 1'-Lithiierung

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollte die Stöchiometrie des zugesetzten Lithiumalkyls auf die Reaktion hin untersucht werden. Da es sich bei den Phenylresten um große und sperrige Substituenten handelt, bestand die Annahme, dass diese die 1'-Lithiierung auch bei erhöhten Äquivalenten begünstigen. Hierfür wurden die Versuche mit jeweils 1.0, 1.3 und 1.6 Äquivalenten des *tert*-Butyllithiums durchgeführt. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist im nachfolgenden Schema 4.73 dargestellt.



Schema 4.73 Optimierte Reaktionsbedingungen für eine 1'-Lithiierung an der Verbindung **132** und anschließende Substitutionsreaktion mit Chlortrimethylsilan unter der Variation der Äquivalente des eingesetzten *tert*-Butyllithiums.

Die unterschiedlichen Äquivalente sowie die ermittelten Verhältnisse der erhaltenen Produkte sind in der Tabelle 4.36 gelistet. Die Verhältnisse konnten nach der säulenchromatographischen Aufreinigung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Hierzu wurde die Signalfläche des Singuletts der fünf Protonen am unteren unsubstituierten Ferrocenylring, welches dem entstandenen *ortho*-Produkt zugeordnet werden konnte, in Verhältnis zu den einzelnen Signalflächen der Multipletts der Protonen am unteren Ring, welche dem 1'-substituierten Produkt zugeschrieben wurden, gesetzt. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung 4.57 veranschaulicht.

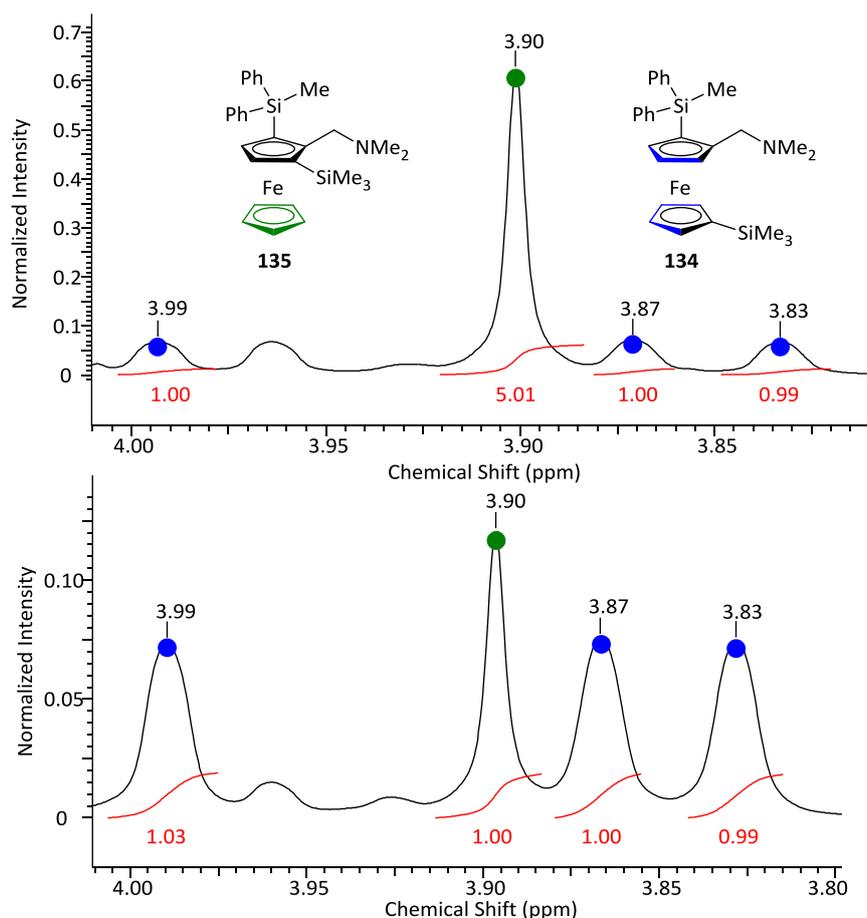


Abbildung 4.57 Auschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *ortho*- und $1'$ -Produkte. Die Zuordnung der Signale ist farblich gekennzeichnet: Grün – Singulett für die Wasserstoffe an dem unteren, unsubstituierten Ferrocenyling, Blau – Multipletts für die Wasserstoffe am oberen bzw. unteren, substituierten Ferrocenyling. Die Ermittlung der Verhältnisse erfolgte über die Integrale. Oben: Lithierung mit 1.6 Äq. *t*-BuLi; unten: Lithierung mit 1.3 Äq. *t*-BuLi.

Tabelle 4.36 Eingesetzte Äquivalente des *t*-BuLi, ermittelte Verhältnisse und Ausbeuten der Produkte.

Eintrag	Äquivalente <i>t</i> -BuLi	Verhältnis $1'$: <i>ortho</i>	Ausbeute [%]
1	1.0	1:0	Produkt [18]
2	1.3	5:1	Produktgemisch
3	1.6	1:1	Produktgemisch

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, dass bei einer Erhöhung der Äquivalente auf 1.3 bzw. 1.6 neben der $1'$ -Lithierung auch die *ortho*-Lithierung als Nebenreaktion auftritt. Bei einer Erhöhung der Äquivalente auf 1.3 ergibt sich das Verhältnis von $1'$ zu *ortho* von 5:1 (Eintrag **2**). Wird die Menge des zugesetzten Lithiumalkyls zusätzlich um 0.3 Äquivalente erhöht, verschiebt sich das Verhältnis von $1'$ zu *ortho* auf 1:1 (Eintrag **3**). Es kann also kein positiver

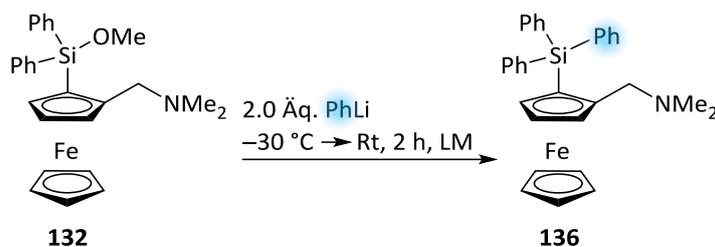
Effekt in Bezug auf die 1'-Lithiierung den sterischen anspruchsvollen Phenylgruppen am Silicium zugeschrieben werden. Eine selektive Reaktion am unteren Ferrocenyling kann nur unter Zugabe genau eines Äquivalents des *tert*-Butyllithiums gewährleistet werden. Sowohl das dimethylmethoxysilyl-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **79** als auch das diphenylmethoxysilyl-substituierte (Aminomethyl)ferrocen **132** zeigen in Bezug auf die 1'-Lithiierung gleiches Reaktionsverhalten.

Die experimentellen Befunde untermauern damit die quantenchemischen Berechnungen, die im Kapitel 4.5.2 beschrieben wurden. Die äquimolare Zugabe des Lithierungsreagenzes führt zur Aufbrechung des *tert*-Butyllithium-Aggregats zu monomeren Strukturen, wodurch die 1'-Deprotonierung selektiv ablaufen kann. Bei einer Erhöhung der Äquivalente sind mehr Dimere des *tert*-Butyllithiums in der Reaktionslösung vorhanden, welche zur *ortho*-Lithiierung neigen. Dadurch tritt neben der 1'-Metallierung auch vermehrt die Deprotonierung in *ortho*-Position auf und führt zu Produktgemischen.

Die Synthese des *ortho*-substituierten Produkts konnte zusätzlich durch ein weiteres Signal im ²⁹Si-NMR-Spektrum beobachtet werden. Neben den zwei Signalen bei -3.7 und -10.9 ppm für die Verbindung **134** konnten zwei weitere bei -7.0 und -10.9 ppm, welche auf das *ortho*-substituierte Produkt **135** zurückgeführt wurden, beobachtet werden.

4.5.2.2.2 Substitution der Methoxygruppe mit Phenyllithium

In den bisherigen Versuchen wurde die Substitution der Methoxygruppe mit Methyllithium durchgeführt. Nun sollten Untersuchungen zur Substitution mit Phenyllithium als Substitutionsreagenz stattfinden. Einerseits würde die Phenylgruppe die Symmetrie am Siliciumzentrum in der Verbindung **132** wiederherstellen, andererseits erweitert dies das Substitutionsspektrum der dargestellten Verbindungen und eröffnet damit weitere Modifikationsmöglichkeiten der neuartigen Liganden. Die Substitution wurde in zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln getestet. Die Reaktionsbedingungen sind im Schema 4.74 aufgeführt.



Schema 4.74 Substitution der Methoxygruppe der Verbindung **132** mit Phenyllithium zum Produkt **136**.

Die eingesetzten Lösungsmittel und die erhaltenen Ergebnisse der Substitutionsreaktionen sind in der Tabelle 4.37 gelistet.

Tabelle 4.37 Übersicht der Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Substitution mit Phenyllithium.

Eintrag	Lösungsmittel	Reaktionszeit [min]	Ausbeute [%]
1	Pentan	120	Produkt [13]
2	Et ₂ O	120	Produkt [76]

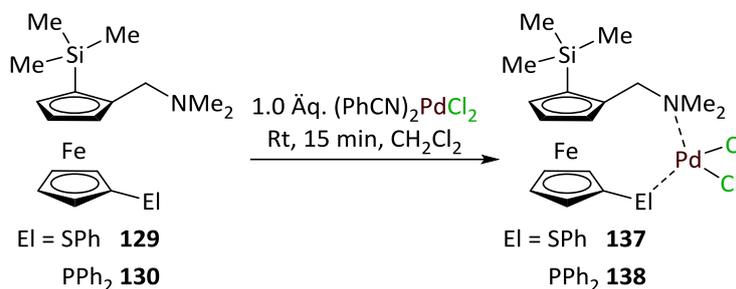
In beiden Fällen verlief die Substitution erfolgreich. Allerdings ist der Tabelle 4.37 zu entnehmen, dass die Substitution in Diethylether zu deutlich höheren Ausbeuten des gewünschten Produkts **136** führt. In Pentan kann lediglich die Ausbeute der Verbindung **136** von 13% erreicht werden.

Das Zielprodukt **136** wurde mittels NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Das Singulett für die Methoxygruppe am Silicium war nicht mehr erkennbar, jedoch erhöhten sich die Werte der Integrale für die Wasserstoffe an den Phenylringen, welche im Bereich von 7.22 ppm (9 H) und 7.89 ppm (6 H) lagen. Die detaillierten Angaben sind im experimentellen Teil aufgeführt. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung **136** inklusive der Einkristallröntgenstrukturanalyse erschienen erstmalig im Jahr 2007 in einer Veröffentlichung von HEY-HAWKINS, wobei nicht aufgeführte Daten dieser Literaturstelle entnommen werden können.^[103]

4.5.2.3 Aufbau der Palladiumkomplexe mit 1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen

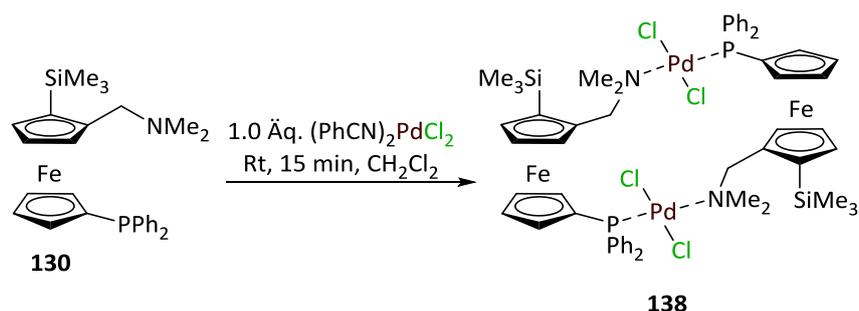
Die neuartigen in der 1'-Position modifizierten Verbindungen **129** und **130** sollten im weiteren Verlauf der Arbeit als Liganden für Übergangsmetalle untersucht werden. Hierzu wurden mehrere Kristallisationsversuche durchgeführt, welche schließlich zu den gewünschten

Produkten führten. Die Reaktionsbedingungen sind im nachfolgenden Schema 4.75 beschrieben.



Schema 4.75 Umsetzung der Verbindungen **129** und **130** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid zu den Produkten **137** und **138**.

Beim Umsatz der Verbindungen **129** und **130** wurde jeweils nur ein Äquivalent des Palladiumsalzes verwendet. Das Gemisch wurde 15 Minuten gerührt, anschließend mit Heptan überschichtet und bei 5 °C bis zur Kristallbildung gelagert. Es konnten Palladiumkomplexe beider Verbindungen **137** und **138** erstmalig erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Überraschenderweise konnte keine oben angenommene Struktur beobachtet werden. Es handelt sich um Dimere, die jeweils zwei Ferrocenylgrundgerüste und zwei Palladium(II)chlorid-Zentren beinhalten. Die erhaltene Struktur ist exemplarisch für die Verbindung **138** im Schema 4.76 dargestellt. Die Verbindung **137** weist das gleiche Strukturmotiv auf.



Schema 4.76 Ermittelte Struktur der Verbindung **138** nach dem Umsatz mit einem Palladium(II)salz.

Ein vergleichbares Dimer des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1'-(diphenylphosphanyl)ferrocens wurde 2012 von STĚPNIČKA *et al.* beschrieben.^[104] Dabei fiel auf, dass sich eine solche Struktur nur im Verhältnis 1:1 von Übergangsmetallsalz (M) zum Liganden (L) ausbildet. Bei einem Verhältnis von 1:2 M:L ergibt sich ein Dimer, wobei zwei Phosphoratome ein Palladiumzentrum koordinieren. In der Literatur sind insgesamt nur wenige Beispiele solcher

P,N-koordinierenden bidentaten Dimere bekannt,^[105] wodurch diese Struktur weitere Erkenntnisse zu dieser Verbindungsklasse liefert. Die Molekülstrukturen im Kristall der Verbindungen **137** und **138** sind in der folgenden Abbildung 4.58 dargestellt.

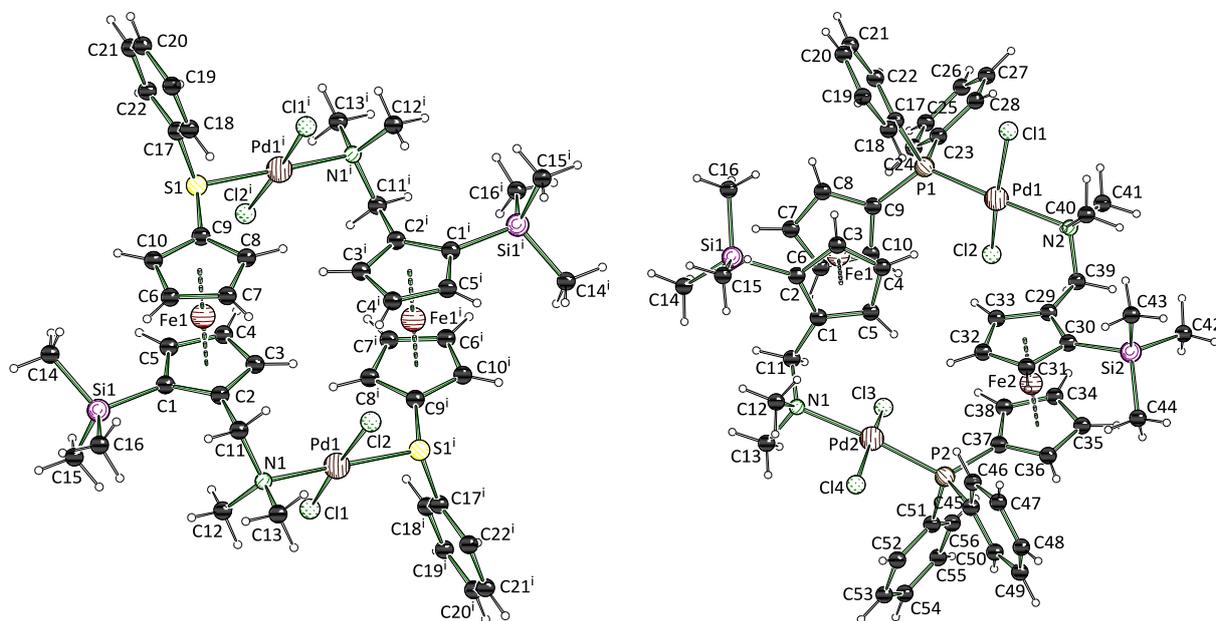


Abbildung 4.58 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindungen **137** und **138** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **137**: C2–C11 1.497(2), N1–C11 1.504(2), Si1–C1 1.8760(14), C9–S1 1.7614(15), S1–C17 1.7819(14), S1–Pd1ⁱ 2.2921(4), N1–Pd1 2.1358(13), Pd1–Cl1 2.2898(4), Pd1–Cl2 2.3148(4), C2–C11–N1 112.39(12), C1–Si1–C14 109.83(7), C9–S1–C17 100.16(7), C9–S1–Pd1ⁱ 110.12(5), S1–Pd1ⁱ–Cl1ⁱ 90.873(14), S1–Pd1ⁱ–Cl2ⁱ 84.651(14), C11–N1–Pd1 111.02(9), N1–Pd1–Cl1 93.78(4), N1–Pd1–Cl2 90.68(4), N1–Pd1–S1ⁱ. Symmetrieoperation $i = 1-x, 1-y, 1-z$. Das Dichlormethan, welches kokristallisierte, wurde der Übersichtlichkeit halber entfernt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **138**: C1–C11 1.503(4), C29–C39 1.504(4), N1–C11 1.495(3), N2–C39 1.496(3), Si1–C2 1.867(3), Si2–C30 1.873(3), C9–P1 1.796(3), P1–C17 1.819(3), P1–C23 1.815(3), C37–P2 1.806(3), P2–C45 1.822(3), P2–C56 1.819(3), P1–Pd1 2.2510(8), N2–Pd1 2.217(2), Pd2–N1 2.208(2), Pd2–P2 2.2532(8), Pd1–Cl1 2.3020(8), Pd1–Cl2 2.3188(8), Pd2–Cl3 2.3168(7), Pd2–Cl4(2.2973(7), C1–C11–N1 114.0(2), C2–Si1–C15 108.80(18), C9–P1–C17 100.69(13), C9–P1–C23 105.92(13), C9–P1–Pd1 120.43(10), P1–Pd1–N2 175.76(6), Cl1–Pd1–Cl2 165.82(3), C29–C39–N2 114.3(2), C30–Si2–C43 105.45(14), C37–P2–C45 99.45(13), C37–P2–C51 106.52(13), C37–P2–Pd2 121.92(10), Cl3–Pd2–Cl4 167.73(3), P2–Pd2–N1 174.25(6).

Die Verbindung **137** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ in Form von roten Blöcken aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer und ein halbes fehlgeordnetes Dichlormethanmolekül. Durch die verwendete Symmetrieoperation $i = 1-x, 1-y, 1-z$ konnte das vollständige Dimer dargestellt werden.

Die Verbindung **138** kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von roten Nadeln aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Dimer und zwei

Dichlormethanmoleküle, welche in der Abbildung 4.58 der Übersichtlichkeit halber entfernt wurden.

Tabelle 4.38 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **137** und **138**.

Verbindung	137	138
Empirische Formel	C ₂₃ H ₃₁ Cl ₄ FeNPdSSi	C ₅₈ H ₇₂ Cl ₈ Fe ₂ N ₂ P ₂ Pd ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	685.69	1523.39
Temperatur [K]	99.99	100.0
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.3698(9)	14.0732(17)
<i>b</i> [Å]	10.9792(6)	15.9421(18)
<i>c</i> [Å]	17.6357(10)	16.376(2)
α [°]	90	83.963(4)
β [°]	103.495(2)	65.544(4)
γ [°]	90	84.311(4)
Zellvolumen [Å ³]	2705.5(3)	3319.6(7)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.683	1.524
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.731	1.4
<i>F</i> (000)	1384.0	1544.0
Kristallgröße [mm ³]	0.416 × 0.299 × 0.162	0.229 × 0.105 × 0.061
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.75 bis 72.872	4.378 bis 61.26
Index-Breite	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 24	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 18	-20 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-27 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	68270	76841
Unabhängige Reflexe	13201 [R _{int} = 0.0484, R _{sigma} = 0.0404]	20377 [R _{int} = 0.0781, R _{sigma} = 0.0980]
Daten / Restraints / Parameter	13201/2/307	20377/0/696
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.029	1.026
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.0654	R ₁ = 0.0484, wR ₂ = 0.0790
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0507, wR ₂ = 0.0706	R ₁ = 0.0952, wR ₂ = 0.0882
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.83/-0.90	0.97/-0.78

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde das in 1'-Position substituiertes (Aminomethyl)-ferrocen **129** in Bezug auf weitere Derivatisierungsmöglichkeiten untersucht.

4.5.2.4 Untersuchungen zur weiteren Lithierungsreaktionen an 1'-substituierten Ferrocenylderivaten

Die Verbindung **129** sollte im weiteren Verlauf der Arbeit modifiziert werden. Hierzu wurde zunächst untersucht, ob die freie *ortho*-Position im Molekül zugänglich ist. Eine Versuchsreihe wurde durchgeführt, wobei unterschiedliche Lithiumalkyle verwendet wurden. Als Lösungsmittel wurde in allen Fällen Diethylether verwendet. Die Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle 4.39 aufgeführt.

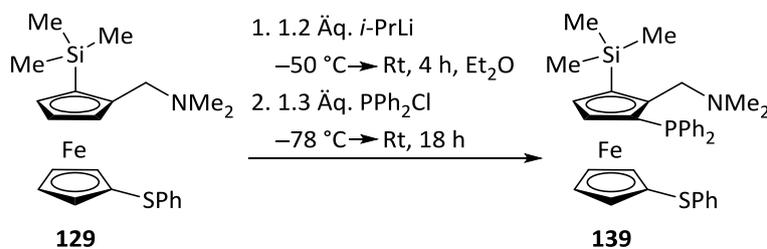
Tabelle 4.39 Optimierung der Reaktionsbedingungen zur *ortho*-Lithierung der Verbindung **139**.

Eintrag	Reaktionsbedingungen	Umsatz
1	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi, –30 °C, 30 min	kein
2	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi, –30 °C → Rt, 1 h	kein
3	1.2 Äq. <i>i</i> -PrLi, –30 °C → Rt, 1 h	kein
4	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, –50 °C → Rt, 1 h	kein
5	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, –50 °C → Rt, 18 h	kein
6	1.3 Äq. <i>i</i> -PrLi, –50 °C → Rt, 18 h	kein
7	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi/TMEDA, –50 °C → Rt, 4 h	Spuren
8	1.2 Äq. <i>i</i> -PrLi/TMEDA, –50 °C → Rt, 4 h	Produkt

Es wurden zunächst die Standardlithierungsbedingungen untersucht. Hierbei wurde mit *n*-Butyllithium bei –30 °C lithiert und 30 Minuten gerührt (Eintrag **1**). Da sich die Lösung jedoch nicht rot verfärbte, was für einen erfolgreichen Verlauf einer Lithierung gesprochen hätte, wurde die Reaktionszeit um 30 Minuten erhöht und neben *n*-BuLi das *i*-PrLi und das *t*-BuLi als Lithierungsreagenz verwendet (Einträge **2**, **3** und **4**). Auch hierbei konnte kein Umsatz beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden die Äquivalente auf 1.3 leicht erhöht, die Reaktionstemperatur auf –50 °C erniedrigt und die Reaktionszeit auf 18 Stunden gesetzt (Einträge **5** und **6**). Auch in diesen Fällen konnte kein Umsatz zum gewünschten Produkt beobachtet werden. Da es sich bei den Lithiumalkylen um größere Aggregate handelt, bestand die Idee, diese mit einer Hilfsbase aufzubrechen, die Reaktionslösung nur langsam auf Raumtemperatur aufwärmen zu lassen, um Nebenreaktionen zu vermeiden und anschließend so lange zu rühren, bis das Gemisch eine rötliche Farbe aufweist. Als Hilfsbase wurde das

Tetramethylethyldiamin (TMEDA) gewählt, welches sowohl mit *n*-BuLi als auch mit *i*-PrLi versetzt wurde (Einträge **7** und **8**).

Das *n*-BuLi und *i*-PrLi liegen in unpolaren Lösungsmitteln als Hexamere vor.^[106] Die Zugabe von TMEDA bewirkt, dass die Aggregate durch die freien Elektronenpaare des Stickstoffs aufgebrochen werden und es zu dimeren Strukturen kommt.^[107,108] Die Untersuchung der Festkörperstruktur von *i*-PrLi/TMEDA wurde bereits im eigenen Arbeitskreis durchgeführt.^[107] Die Lithiierung mit *n*-BuLi/TMEDA lieferte nur Spuren des Produkts **139**. Die Umsetzung mit *i*-PrLi/TMEDA führte jedoch zum gewünschten Ergebnis. Das Aufwärmen auf Raumtemperatur innerhalb von zwei Stunden und weitere zwei Stunden unter Rühren bei dieser Temperatur ergaben schließlich die optimalen Reaktionsbedingungen, um das gewünschte Produkt **139** zu erhalten. Dies ist in Schema 4.77 dargestellt.



Schema 4.77 Erstmalige Darstellung des 1,3,1'-trisubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **139**.

Unter den in dem Schema 4.77 aufgeführten Reaktionsbedingungen ist es möglich, die zweite freie *ortho*-Position selektiv anzusteuern. Es zeichnete sich ab, dass hierfür *i*-PrLi mit TMEDA das Lithierungsreagenz der Wahl darstellt. Das *n*-BuLi scheint nicht reaktiv genug zu sein, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten und das *t*-BuLi ist mit den *tert*-Butylgruppen sterisch zu anspruchsvoll. Deshalb bietet das *iso*-Propyllithium eine für diese Reaktion geeignete Kombination aus Reaktivität und Größe.

Die gewünschte Verbindung **139** konnte erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Alle Signale im ¹H-NMR-Spektrum konnten eindeutig jedem Substituenten zugeordnet werden. Die Signale für die diastereotopen Protonen an der Methylenbrücke lieferten ein AB-System. Das Signal für einen der Wasserstoffe konnte als ein ABX-System mit einer Verschiebung von 3.68 ppm identifiziert werden und zeigte eine zusätzliche Kopplung zum Phosphor mit einer Kopplungskonstante von 3.00 Hz. Die HH-Kopplung betrug hierbei 12.78 Hz. Das Signal für das andere diastereotope Proton lag bei einer Verschiebung von 3.75 ppm mit einer Kopplungskonstante von 13.14 Hz. Die Protonen der

Cyclopentadienylnringe wurden den Multipletts im Bereich von 3.76–4.40 ppm zugeordnet. Die aromatischen Protonen konnten im charakteristischen Bereich von 6.81–7.71 ppm beobachtet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden aufgrund der Kopplung zwischen den Kohlenstoffen in unmittelbarer Umgebung zum Phosphorzentrum Dubletts beobachtet. Diese konnten eindeutig den funktionellen Gruppen zugeordnet werden, wobei die jeweils ermittelten Kopplungskonstanten im experimentellen Teil aufgeführt sind. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigte ein Singulett mit einer Verschiebung von -4.1 ppm. Im ^{31}P -NMR-Spektrum lag das Signal für die Phosphangruppe bei -26.1 ppm.

Anschließend konnte erstmalig eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Das Molekül **139** kristallisiert aus Diethylether in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Blöcken. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül. Die Festkörperstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.59 dargestellt.

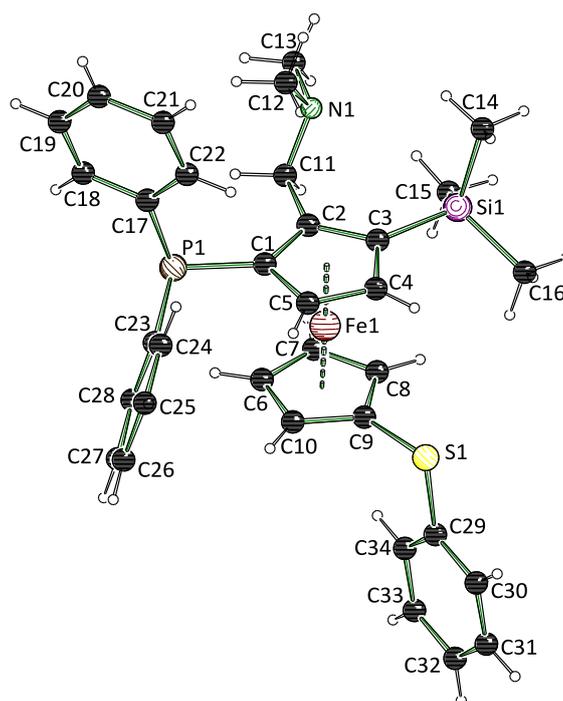


Abbildung 4.59 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphino-3-trimethylsilyl-1'-thiophenylferrocene (**139**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **139**: C1–P1 1.8235(13), C2–C11 1.5074(17), C11–N1 1.4699(17), C3–Si1 1.8769(13), C9–S1 1.7570(13), C1–P1–C17 101.63(6), C1–P1–C23 100.95(6), C2–C11–N1 111.41(11), C3–Si1–C14 108.97(7), C9–S1–C29 101.72(6).

Die Festkörperstruktur zeigt deutlich, dass die Sterik des Elektrophils keine große Rolle bei der zweiten *ortho*-Lithiierung spielen sollte, denn es ist ausreichend Raum vorhanden. Die großen Lithiumalkyl-Aggregate konnten vermutlich aufgrund ihrer geringen Reaktivität nur wenig bis

gar nicht die zweite *ortho*-Position deprotonieren, weshalb es nötig war, diese Aggregate mit einer Hilfsbase wie TMEDA aufzubrechen. Anschließend war es ihnen möglich, durch kleinere und reaktivere dimere Strukturen an dieser Position zu reagieren.

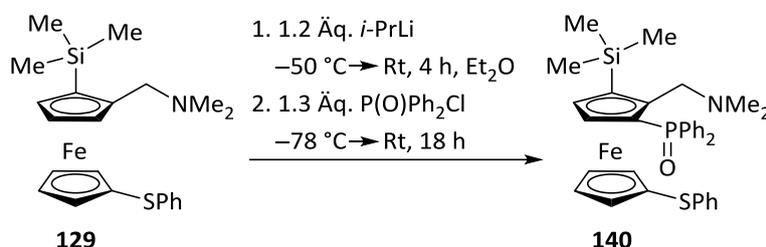
Unter diesen optimierten Reaktionsbedingungen sollte die Einführung weiterer Elektrophile getestet werden.

Tabelle 4.40 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-**139**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 139 *
Empirische Formel	C ₃₄ H ₃₈ FeNPSSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	607.62
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.6383(7)
<i>b</i> [Å]	15.4259(13)
<i>c</i> [Å]	15.7027(12)
α [°]	93.797(3)
β [°]	97.889(3)
γ [°]	92.243(4)
Zellvolumen [Å ³]	1587.4(2)
Formeleinheit pro Zelle Z	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.271
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.652
<i>F</i> (000)	640.0
Kristallgröße [mm ³]	0.239 × 0.153 × 0.072
Strahlungsquelle	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
Messbereich 2θ [°]	5.252 bis 57.998
	$-9 \leq h \leq 9$
Index-Breite	$-21 \leq k \leq 21$
	$0 \leq l \leq 22$
Gemessene Reflexe	8403
Unabhängige Reflexe	8403 [$R_{\text{int}} = 0.0475$, $R_{\text{sigma}} = 0.0217$]
Daten / Restraints / Parameter	8403/0/357
Goodness-of-fit an F^2	1.041
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0660$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0367$, $wR_2 = 0.0679$
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.44/−0.27

* Verfeinert mit HKLF4-Daten. Zwillingengesetz 1, −0.03, −0.04; 0.18, 1, 0.08; 0.17, −0.07, 1.

Für die weitere Derivatisierung des Eduktes **129** sollte ein Diphenylphosphinoxid, welches aufgrund der Doppelbindung zum Sauerstoff einen höheren sterischen Anspruch besitzt als das Diphenylphosphan, verwendet werden. Die Verbindung **140** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie oben beschrieben, umgesetzt und ist in Schema 4.78 dargestellt.



Schema 4.78 Erstmalige Darstellung des 1,3,1'-trisubstituierten (Aminomethyl)ferrocens **140**.

Die Synthese verlief erfolgreich und führte zu dem gewünschten Produkt **140**, welches erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert werden konnte. Alle Signale im ¹H-NMR-Spektrum konnten eindeutig jedem Substituenten zugeordnet werden. Die Aufspaltung der diastereotopen Protonen an der Methylenbrücke wurde bei 3.62 und 3.93 ppm mit den Kopplungskonstanten von je 13.2 Hz beobachtet. Die Wasserstoffe, welche an den Cyclopentadienylringen angebracht sind, konnten im Bereich von 4.06–5.13 ppm beobachtet werden und lagen leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu der Verbindung **139**. Der an der Phosphangruppe angebrachte Sauerstoff ist elektronegativer und übt diesen Effekt auf die übrigen Wasserstoffatome, welche sich in unmittelbarer Umgebung befinden, aus. Die aromatischen Wasserstoffe konnten den Multipletts im Bereich von 6.82–7.99 ppm zugeordnet werden. Diese lagen ebenfalls weiter im Hochfeld als bei der Verbindung **139**. Im ¹³C-NMR-Spektrum konnte eine Kopplung zwischen den Kohlenstoffatomen und dem Phosphorzentrum beobachtet werden. Die Kohlenstoffe in unmittelbarer Umgebung zum Phosphor waren im Spektrum als Dubletts erkennbar, wobei die jeweiligen Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten. Diese sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die gemessenen Verschiebungen waren für die jeweiligen funktionellen Gruppen im charakteristischen Bereich zu finden und sind im Vergleich zur Verbindung **139** ebenfalls hochfeldverschoben. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum zeigte ein Singulett mit einer Verschiebung von -4.3 ppm. Im ³¹P-NMR-Spektrum war das Signal für die Phosphinylgruppe bei 23.3 ppm zu finden. Diese große Hochfeldverschiebung lässt sich ebenso mit der Anwesenheit des

Sauerstoffs erklären, denn für die Verbindung **139** konnte das vergleichbare Signal bei -26.1 ppm beobachtet werden.

Außerdem konnte erstmalig eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Das Molekül **140** kristallisiert aus Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ in Form von gelben Nadeln. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Molekül. Die Festkörperstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.60 dargestellt.

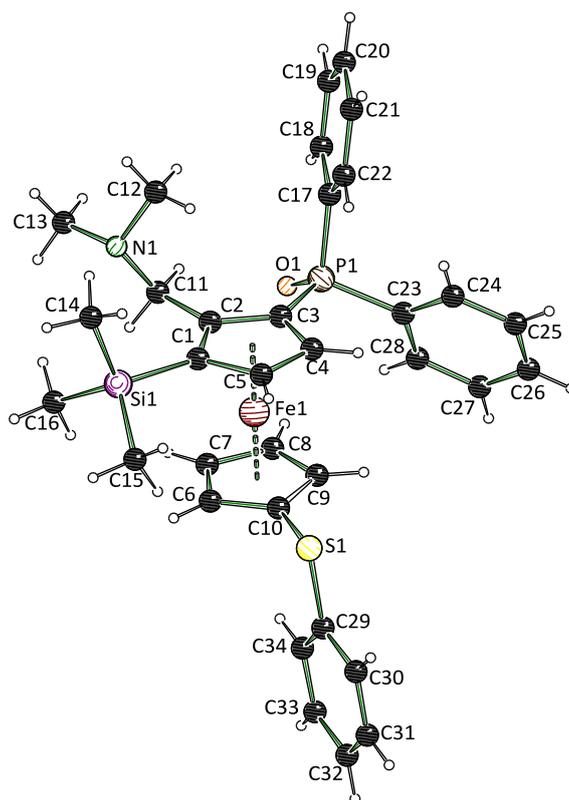


Abbildung 4.60 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphinooxid-3-trimethylsilyl-1'-thiophenylferrocen (**140**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **140**: C1–Si1 1.8715(12), C2–C11 1.5057(16), C11–N1 1.4665(17), C3–P1 1.7948(12), P1–O1 1.4789(10), C10–S1 1.7521(13), C1–Si1–C14 108.56(6), C2–C11–N1 111.09(10), C3–P1–C17 104.43(5), C3–P1–C23 105.71(5), C3–P1–O1 115.07(6), C10–S1–C29 101.51(6).

Tabelle 4.41 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-**140**.

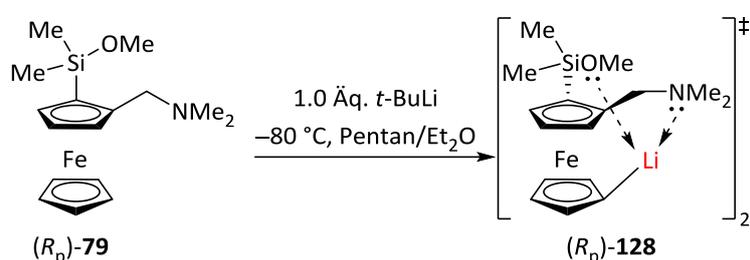
Verbindung	(<i>rac</i>)- 140
Empirische Formel	C ₃₄ H ₃₈ FeNOPSSi
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	623.62
Temperatur [K]	100
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	6.5835(5)
<i>b</i> [Å]	15.5680(13)
<i>c</i> [Å]	15.5911(12)
α [°]	92.562(3)
β [°]	97.273(4)
γ [°]	91.265(4)
Zellvolumen [Å ³]	1582.9(2)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.308
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.658
<i>F</i> (000)	656.0
Kristallgröße [mm ³]	0.717 × 0.1 × 0.062
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich θ [°]	5.754 bis 61.998
	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Index-Breite	-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22
	-22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	119941
Unabhängige Reflexe	10108 [R _{int} = 0.0383, R _{sigma} = 0.0182]
Daten / Restraints / Parameter	10108/0/366
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.080
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0324, wR ₂ = 0.0792
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.0821
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.63/-0.40

Alle oben beschriebenen Verbindungen wurden auch in enantiomerenreiner Form dargestellt und vollständig charakterisiert. Die analytischen Daten gleichen jedoch denen der racemischen Verbindungen und wurden deshalb nicht diskutiert, sondern sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die Untersuchung dieser neuartigen 1'-substituierten

Verbindungen ist vor allem in Bezug auf eine weitere Lithiierung interessant und war Bestandteil dieser Arbeit.

4.5.2.5 Kristallisation enantiomerenreiner 1'-lithierter Intermediate

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die 1'-Lithiierung ausgehend von einem enantiomerenreinen Edukt (*R_p*)-**79** untersucht werden. Hierzu wurde das dimethylmethoxysilyl-substituierte (Aminomethyl)ferrocen (*R_p*)-**79** mittels gleicher Lithiierungsbedingungen wie das Racemat, in der 1'-Position metalliert.



Schema 4.79 Lithierungsbedingungen für eine selektive 1'-Lithiierung eines enantiomerenreinen dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **79**.

Dieses lithierte Intermediat **128** konnte erstmalig kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der folgenden Abbildung 4.61 gezeigt.

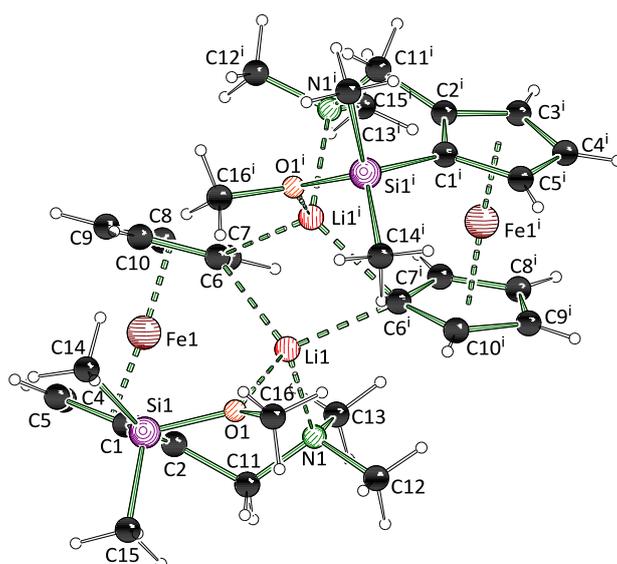


Abbildung 4.61 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des in 1'-Position lithierten dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens (*R_p*)-**128** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **128**: N1–C11 1.481(3), N1–Li1 2.141(4), C1–Si1 1.839(2), Si1–O1 1.6706(16), O1–Li1 2.050(4), Li1–C6 2.198(4),

Li1–C6ⁱ 2.198(4), C11–N1–Li1 105.84(17), Si1–O1–Li1 120.29(13), N1–Li1–C6 119.15(18), N1–Li1–C6ⁱ 101.03(16), Li1–C6–Li1ⁱ 68.67(16), O1–Li1–C6 111.73(17), O1–Li1–C6ⁱ 120.01(19). Symmetrieoperation $i = +x, +y, 1-z$.

Die Verbindung (*R_p*)-**128** kristallisiert aus *n*-Pentan und Diethylether im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P3_121$ in Form von orangefarbenen Plättchen aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Dimer. Die kristallographischen Daten der lithiierten Verbindung **128** sind in Tabelle 4.42 dargestellt. Zur Darstellung des kompletten Dimers wurde die Symmetrieoperation $i = +x, +y, 1-z$ angewandt.

Die Festkörperstruktur des Dimers weist ebenso keine Koordination zum Lösungsmittel auf und gleicht in dieser Hinsicht dem Racemat. Die hierbei gemessenen Bindungslängen und –winkel der enantiomerenreinen lithiierten Verbindung zeigen nur unwesentliche Unterschiede zum racemischen Intermediat auf.

Im weiteren Verlauf der Arbeit konnten enantiomerenreine 1'-substituierte thiophenyl- und phosphinylhaltige (Aminomethyl)ferrocene (*R_p*)-**129** und (*R_p*)-**130** erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Da sich jedoch weder die Abfangbedingungen noch die NMR-Verschiebungen von denen der racemischen Verbindungen unterscheiden haben, werden die enantiomerenreinen Verbindungen hier nicht weiter diskutiert. Eine detaillierte Auswertung der analytischen Daten ist im experimentellen Teil aufgeführt.

Tabelle 4.42 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*R*_p)-**128**.

Verbindung	(<i>R</i> _p)- 128 *
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₈ Fe ₂ Li ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	674.48
Temperatur [K]	100.01
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>P</i> ₃ 121
<i>a</i> [Å]	9.4010(6)
<i>b</i> [Å]	9.4010(6)
<i>c</i> [Å]	33.072(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	120
Zellvolumen [Å ³]	2531.3(4)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	3
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.327
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.961
<i>F</i> (000)	1068.0
Kristallgröße [mm ³]	0.371 × 0.312 × 0.066
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	4.926 bis 60.28
	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13
Index-Breite	-13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	-46 ≤ <i>l</i> ≤ 46
Gemessene Reflexe	63874
Unabhängige Reflexe	4988 [<i>R</i> _{int} = 0.0366, <i>R</i> _{sigma} = 0.0169]
Daten / Restraints / Parameter	4988/0/196
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.087
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0251, <i>wR</i> ₂ = 0.0667
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0257, <i>wR</i> ₂ = 0.0670
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.30/-0.47
Flack-Parameter	-0.001(3)

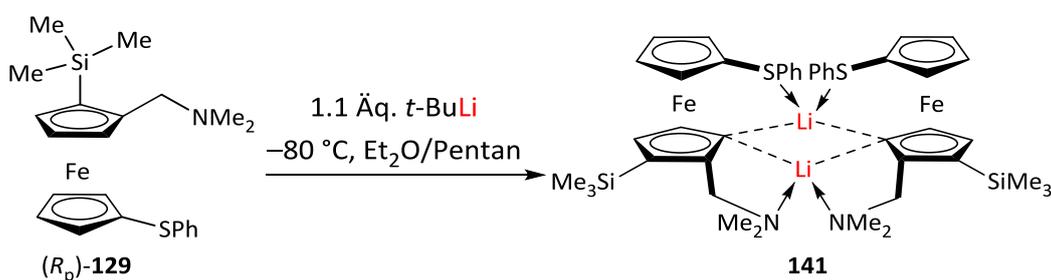
* Zwillingsgesetz -1, 0, 0; 0, -1, 0; 0, 0, 1; BASF = 0.1020(8).

Weiterhin wäre es vom großen Interesse, einen Einblick in die Festkörperstruktur eines *ortho*-lithiierten in 1'-Position substituierten Intermediats zu erhalten, um eine Vorstellung zu bekommen, wie viel sterischen Anspruch ein Substituent, der in die *ortho*-Position eingeführt werden soll, einnehmen darf. Zu diesem Zweck wurden Kristallisationsansätze durchgeführt. Es wurden je 1.1 Äquivalente des *tert*-Butyllithiums als Lithiierungsreagenz verwendet und nur die Lösemittel variiert, welche in Tabelle 4.43 aufgeführt sind. Anschließend wurden die jeweiligen Reaktionslösungen bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zur Kristallbildung aufbewahrt. Zur Ausbildung des Intermediats wurde das Edukt **129** in seiner enantiomerenreinen Form eingesetzt.

Tabelle 4.43 Lithiierungsbedingungen des in 1'-Position thiophenyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **129** zur Ausbildung eines *ortho*-lithiierten Intermediats unter Variation der Lösungsmittel.

Eintrag	Lösungsmittel	Festkörperstruktur
1	Et ₂ O	✗
2	Pentan/Et ₂ O	✓
3	Pentan	✗
4	THF	✗

Unter Zugabe von Pentan und kleinen Mengen Diethylether konnte erstmalig das lithiierte Intermediat der Verbindung (*R_p*)-**141** erhalten und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.



Schema 4.80 Umsetzung der enantiomerenreinen thiophenylhaltigen Verbindung (*R_p*)-**129** mit *tert*-Butyllithium in *ortho*-Position zum lithiierten Dimer **141**.

Das lithiierte Intermediat (R_p)-**141** kristallisiert aus *n*-Pentan und Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ in Form von gelben Plättchen. Die asymmetrische Einheit enthält ein ganzes Dimer und weist zusätzlich zwei kokristallisierte Pentan-Moleküle auf, welche in der Schakal-Darstellung der Übersichtlichkeit halber entfernt wurden. Die Molekülstruktur im Kristall ist in der Abbildung 4.62 dargestellt.

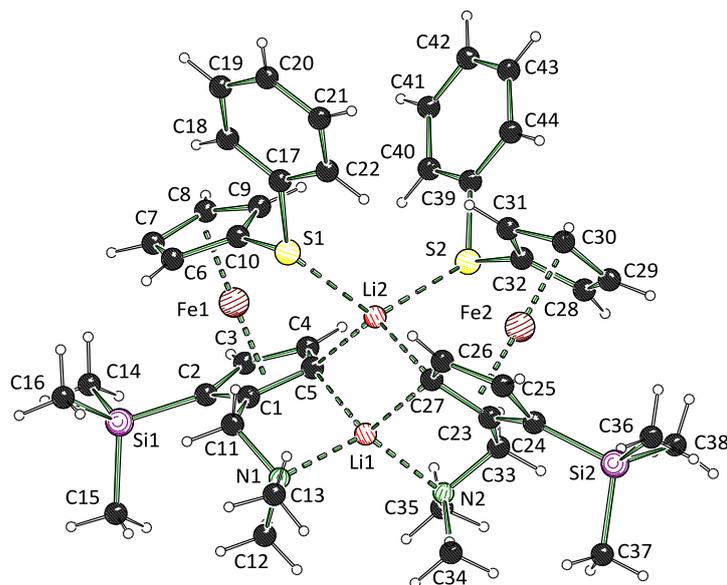


Abbildung 4.62 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des in *ortho*-Position lithiierten enantiomerenreinen in *1'*-Position substituierten (Aminomethyl)ferrocens **141** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **141**: N1–Li1 2.088(8), Li1–C5 2.198(8), C5–Li2 2.167(9), S1–Li2 2.527(8), Li2–S2 2.541(8), Li2–C27 2.134(8), C27–Li1 2.190(8), Li1–N2 2.061(8), C1–C11–N1 109.9(3), C11–N1–Li1 98.7(3), N1–Li1–N2 118.7(4), C33–N2–Li1 99.0(3), N1–Li1–C5 90.3(3), N2–Li1–C27 91.8(3), Li1–C5–Li2 67.0(3), Li1–C27–Li2 67.7(3), C5–Li2–S1 99.4(3), C5–Li2–S2 112.9(3), C27–Li2–S2 98.3(3), C27–Li2–S1 110.6(3), S1–Li2–S2 122.1(3), C10–S1–Li2 95.7(2), C32–S2–Li2 96.4(2). Zwei kokristallisierte Pentan-Moleküle wurden der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Tabelle 4.44 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*R_p*)-**141**.

Verbindung	(<i>R_p</i>)- 141
Empirische Formel	C ₅₄ H _{79.75} Fe ₂ Li ₂ N ₂ S ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	1002.82
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.048(9)
<i>b</i> [Å]	11.800(7)
<i>c</i> [Å]	21.433(15)
α [°]	90
β [°]	99.28(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2758(3)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.208
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.680
<i>F</i> (000)	1072.0
Kristallgröße [mm ³]	0.46 × 0.31 × 0.053
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.086 bis 55.994
	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14
Index-Breite	-15 ≤ <i>k</i> ≤ 15
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	76180
Unabhängige Reflexe	13334 [<i>R</i> _{int} = 0.0481, <i>R</i> _{sigma} = 0.0383]
Daten / Restraints / Parameter	13334/1/633
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.077
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0406, <i>wR</i> ₂ = 0.0925
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0475, <i>wR</i> ₂ = 0.0952
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.59/−0.64
Flack-Parameter	0.006(4)

4.5.2.6 Erste Untersuchungen der 1'-substituierten (Aminomethyl)ferrocene in katalytischen Reaktionen

Im weiteren Verlauf der Arbeit sollten sowohl die neuartigen Liganden **129** und **130** als auch die bereits in den Kapiteln 4.2 und 4.3 vorgestellten Liganden in einer katalytischen Modellreaktion getestet werden. In Zusammenarbeit mit Prof. MÜLLER von der FU Berlin, welcher sich mit Phosphorchemie, homogenen Katalyse und molekularen Materialien beschäftigt^[109], wurden die unten aufgeführten Verbindungen als Liganden eingesetzt und dessen Reaktionsverhalten untersucht. Diese umfassen zum einen die Thioverbindungen **59-63**, die Thioether-Verbindungen **80** und **88** als auch die in der 1'-Position substituierten Verbindungen **129**, **130** und **139**, welche in der nachfolgenden Abbildung 4.63 dargestellt sind.

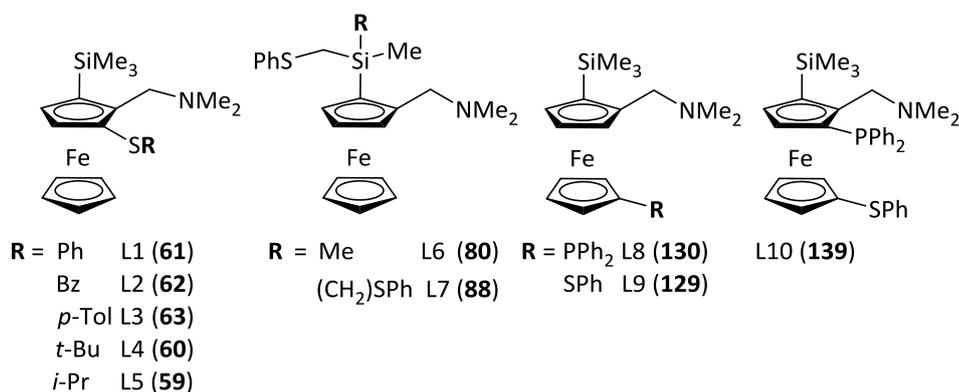
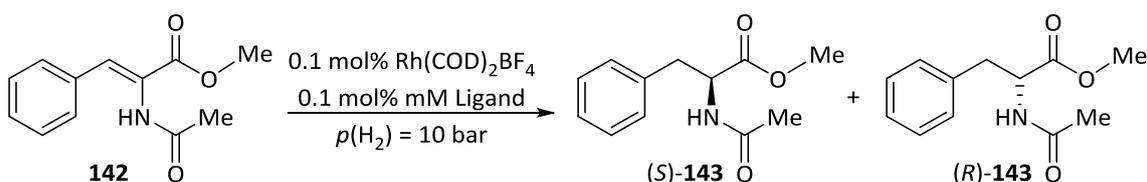


Abbildung 4.63 Auflistung aller verwendeten Liganden L1-L10.

Als Vergleichsliganden wurden die häufig genutzten PPh₃- (VL1) und (*R,R*)-DIPAMP-Liganden (VL2) gewählt. Als Übergangsmetall wurde Rhodium als [Rh(cod)₂]BF₄ eingesetzt, wobei die eigentliche katalytisch aktive Spezies erst *in situ* generiert wurde. Bei den Versuchen wurden sowohl das Lösungsmittel als auch die Temperatur und die Zeit variiert. Anschließend wurden der Umsatz und der Enantiomerenüberschuss prozentual berechnet und in der Tabelle 4.45 zusammengefasst.



Schema 4.81 Hydrierung des (*Z*)-Methyl-2-acetamido-3-phenylacrylats (**142**) zu Produkten (*S*)-**143** oder (*R*)-**143**.

Tabelle 4.45 Auflistung der verwendeten Liganden, Lösungsmittel und der eingesetzten Reaktionstemperatur sowie der Reaktionszeit während der Hydrierung. Zusätzliche Angabe des erzielten Umsatzes und der Enantiomerenreinheit des erhaltenen Produkts.

Eintrag	Ligand	Lösungsmittel	T [°C]	t [h] ^[a]	Umsatz [%] ^[b]	ee [%] ^[c]
1	VL1	EtOH	50	5	100	0.3 (S)
2	VL2	EtOH	50	5	100	87.7 (S)
3	L3	EtOH	25	5	0	-
4	L3	DCM	25	5	0	-
5	L3	EtOH	50	5	0	-
6	L3	THF	50	5	0	-
7	L1	EtOH	50	5	0	-
8	L7	EtOH	50	5	3	0.9 (R)
9	L8	EtOH	50	5	20	2.1 (R)
10	L8	EtOH	25	24	3	1.4 (R)
11	L9	EtOH	50	5	5	0.6 (S)
12	L9	THF	50	5	2	0.4 (S)
13	L10	EtOH	25	24	11	39.2 (S)
14	L10	EtOH	50	5	48	35.7 (S)
15	L10	Tol/EtOH (1:1)	25	24	1	9.4 (R)
16	L10	THF	25	24	1	0.6 (R)
17	L10	DCM	25	24	3	84.2 (S)
18	L10	DCM/EtOH (9:1)	25	24	8	84.6 (S)
19	L10	DCM/MeOH (9:1)	25	24	11	82.0 (S)
20	L10	DCM/H ₂ O (9:1)	25	24	5	63.2 (S)
21	L10	DCM/MeOH (9:1)	35	s.d.	25	55.8 (S)

a) $p(\text{H}_2) = 10$ bar. b) Bestimmt durch ¹H-NMR aus der Roh-Reaktionslösung. c) Bestimmt durch chirale HPLC; die Konfiguration des gebildeten Enantiomers ist aufgeführt.

Der Einsatz der Standardliganden in der Modellreaktion sollte zeigen, dass die gewählten Reaktionsbedingungen eine asymmetrische Hydrierung gewährleisten, wodurch anschließend die Enantiomere mittels chiraler HPLC identifiziert werden können. Diese lieferten in beiden Fällen zwar einen Umsatz von 100%, die Enantiomerenüberschüsse unterschieden sich jedoch sehr stark (Einträge **1**, **2**). Die Verwendung des (*R,R*)-DIPAMP (*ee* > 90%) erwies sich in dieser Reaktion als nützlich, da nicht nur vollständige Umsätze, sondern auch Enantiomerenüberschüsse von knapp 90% nach fünf Stunden Reaktionszeit bei 50 °C erreicht werden konnten. Hierbei wurde die Bildung des (*S*)-Enantiomers **143** beobachtet.

Aus der Tabelle 4.45 geht hervor, dass die Hydrierung mit den Liganden L1–L5 auch unter der Variation der Reaktionsbedingungen nicht zur erfolgreichen Hydrierung des Edukts führt (Einträge **3–7**). Der Ligand L7 liefert einen minimalen Umsatz und es lassen sich kaum Enantiomerenüberschüsse feststellen (Eintrag **8**). Somit sind die thiosubstituierten Liganden für diese Art der Reaktion nicht geeignet. Mit den Liganden L8 und L9 lassen sich leicht höhere Umsätze sowie Enantiomerenüberschüsse erzielen, diese sind jedoch nach ersten Erkenntnissen nicht zufriedenstellend (Einträge **9–11**).

Der Ligand L10 (Verbindung **139**) hingegen scheint für diese Reaktion am besten geeignet zu sein. Untersuchungen unter der Variation der Reaktionsbedingungen führten zu unterschiedlichen Ergebnissen. Zum einen konnte der beste Umsatz von knapp 50% unter erhöhter Temperatur mit moderaten Enantiomerenüberschüssen erzielt werden (Eintrag **14**). Zum anderen konnten nahezu gleiche Enantiomerenüberschüsse von über 80% erreicht werden, welche ähnlich zu den Ergebnissen aus der Hydrierung mit (*R,R*)-DIPAMP ausfallen (Eintrag **18**). Auffallend ist ebenfalls die Tatsache, dass sich mit dem gleichen Liganden nicht nur das (*S*)-Isomer **143**, sondern auch durch die Änderung des Lösungsmittels das (*R*)-Isomer **143** darstellen lässt (Einträge **12**, **15** und **16**). Dies kann einen enormen Vorteil gegenüber den anderen Liganden bieten, denn es bedarf keines Einsatzes eines anderen Liganden, um das gegensätzliche Enantiomer darzustellen.

Es wurde eine Gasaufnahme der Hydrierung mit dem Ligand L10 durchgeführt. Diese zeigt, wie viel H₂ hinzugegeben werden muss, um den Druck von 10 bar konstant zu halten. Dieser Gasverbrauch ist proportional zum Umsatz, wodurch die Reaktivität über die Zeit abgeleitet werden kann. Hierbei wurde ein Umsatz von 25% erreicht, was die Gaskurve verdeutlicht. Nach einer kurzen Induktionsperiode, wobei die katalytische aktive Spezies gebildet wird,

kann aus dem linearen Teil (1%–6%, Abbildung rechts) der Kurve die Steigung bestimmt werden, woraus sich $\text{TON} = 250$ und $\text{TOF} = 15.7 \text{ h}^{-1}$ ergibt. Idealerweise liegt der Umsatz bei 100%, wobei die Steigung dieser Kurven über die ersten 20% des Umsatzes bestimmt werden können. In der Abbildung 4.64 ist die oben genannte Kurve dargestellt.

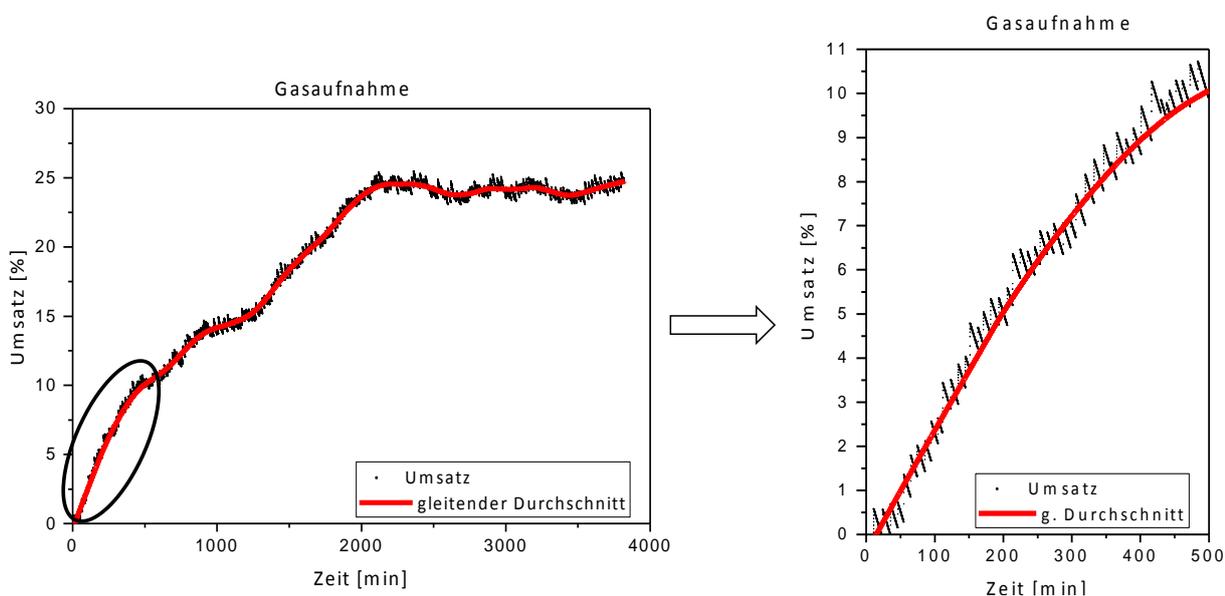


Abbildung 4.64 Gasaufnahme der Hydrierung des (Z)-Methyl-2-acetamido-3-phenylacrylats (**142**) (links), Ausschnitt des linearen Bereichs der Gaskurve (rechts).

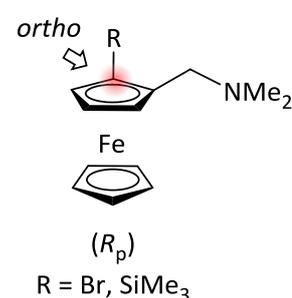
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Ligand L10 in dieser Reaktion vielversprechend zu sein scheint. Mittels weiterer Optimierung der Reaktionsbedingungen lassen sich unter Umständen bessere Ergebnisse in Bezug auf die Hydrierung erzielen. Ein Ansatz wäre bspw. den Amin-Henkel durch eine Phosphan-Gruppe auszutauschen, da sie stärkere Bindungen zu Übergangsmetallen aufweisen. Des Weiteren ist es möglich, diesen Liganden auch in anderen Katalysereaktionen zu untersuchen. Die Möglichkeit, die Verbindung **139** enantiomerenrein einzusetzen, dessen einfache Synthese und die Möglichkeit zur Darstellung beider Enantiomere des gewünschten Produkts innerhalb dieser Modellreaktion machen L10 zu einer sehr interessanten Verbindung, welche weiterhin in Bezug auf Hydrierung untersucht werden sollte.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden neuartig substituierte chirale (Aminomethyl)ferrocene dargestellt, vollständig charakterisiert und zum Teil einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Ausgewählte Vertreter wurden als Metallkomplexe in Hinblick auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.

Synthese enantiomerenreiner Ferrocenylderivate und Enantiomerenanalytik mittels NMR-Spektroskopie

Im Vordergrund dieser Arbeit stand zunächst die Strukturaufklärung und Synthese unterschiedlich substituierter enantiomerenreiner (Aminomethyl)ferrocenylderivate, wobei die Enantiomerenreinheit dieser Verbindungen überprüft werden sollte. Da jedoch die gängige Enantiomerenanalytik mittels chiraler HPLC ein relativ langwieriger Prozess ist und nicht alle gewünschten Verbindungen



durch eine chirale Säule aufgetrennt werden können, sollte eine einfache Methode zur Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses auf der Basis von NMR-Spektroskopie erarbeitet werden.

Hierfür wurde zunächst das literaturbekannte bromierte (Aminomethyl)ferrocen **22** sowohl racemisch als auch (R_p)- und (S_p)-konfiguriert dargestellt. Nach der Zugabe des chiralen Alkohols (R)-(-)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol (**16**) konnten Signalaufspaltungen beobachtet werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden im Racemat für die diastereotopen Protonen der Methylenbrücke zwei Signalsätze beobachtet, deren Lage konzentrationsabhängig ist. Bei der enantiomerenreinen Verbindung wird jeweils nur ein Satz an Signalen beobachtet. Die Ausschnitte aus den NMR-Spektren sind in der Abbildung 5.1 gezeigt.

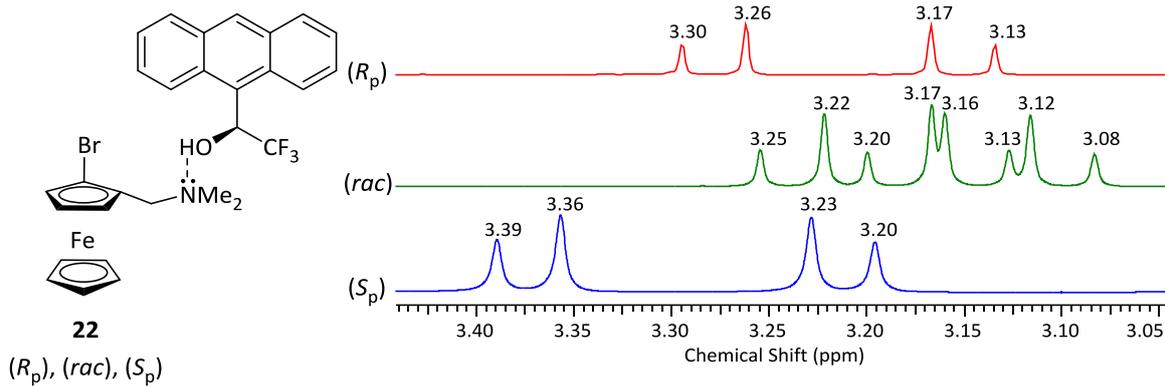
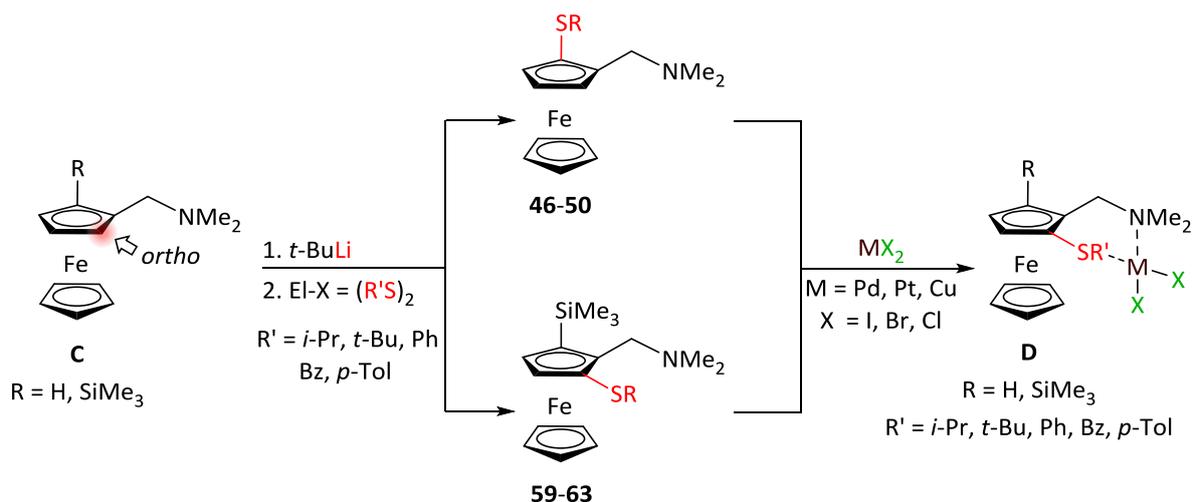


Abbildung 5.1 Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren für die racemische als auch enantiomerenreine bromierte Verbindung **22** nach der Zugabe des chiralen Alkohols.

Durch die Bestimmung der relativen Verhältnisse der gebildeten Addukte konnte eine einfache und vergleichsweise kostengünstige Enantiomerenanalytik mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie für die bromierte Verbindung **22** ausgearbeitet und später auch auf neuartige Verbindungsklassen, vor allem auf die der thioether-substituierten Liganden, angewandt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dann entweder mit racemischen oder mit enantiomerenreinen Verbindungen gearbeitet, jedoch nicht mit enantiomerenangereicherten Gemischen.

Thioalkyl- und Thioether-substituierte (Aminomethyl)ferrocene

Ein großer Teil dieser Arbeit befasste sich mit der sowohl racemischen als auch enantiomerenreinen Synthese und Anwendung von thioalkyl- sowie thioalkyl- und trimethylsilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen. Diese wurden im weiteren Verlauf mit unterschiedlichen Übergangsmetallsalzen umgesetzt, kristallisiert und in der Katalyse getestet. Als erstes wurden die racemischen und enantiomerenreinen thioalkyl-substituierten Ferrocenylderivate **46-50** dargestellt. Im weiteren Verlauf wurden die neuartigen enantiomerenreinen trimethylsilyl- und thioalkyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocene **59-63** erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert. Innerhalb dieser Verbindungsklasse wurden zehn Ferrocenylderivate dargestellt werden, wovon fünf nicht literaturbekannt waren. Die Verbindungen sind in Schema 5.1 zusammenfassend dargestellt.



Schema 5.1 Synthese der thioalkylhaltigen sowie der thioalkyl- und trimethylsilylhaltigen (Aminomethyl)-ferrocene **46-50** und **59-63** und deren Übergangsmetallkomplexe.

Durch die Kooperation mit Prof. KNORR (*Université de Franche-Comté*, Frankreich) wurden durch die Umsetzung der oben dargestellten Liganden mit Palladium-, Platin- und Kupfersalzen neue Erkenntnisse im Hinblick auf das Koordinationsvermögen dieser Moleküle geliefert. Ausgewählte Festkörperstrukturen dieser Verbindung sind exemplarisch in Abbildung 5.2 gezeigt.

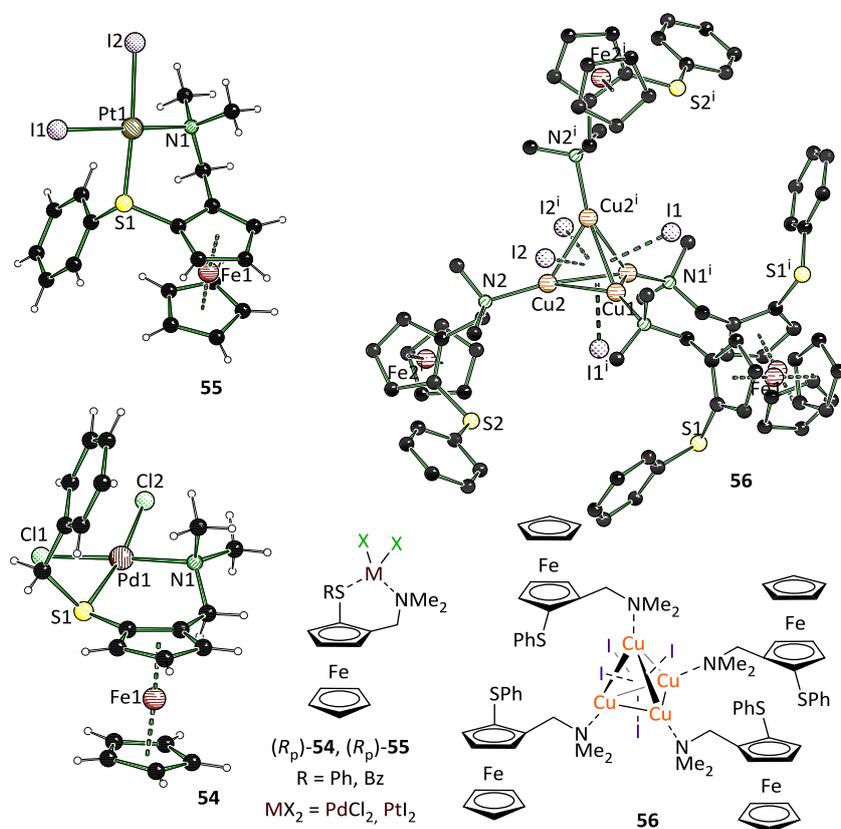
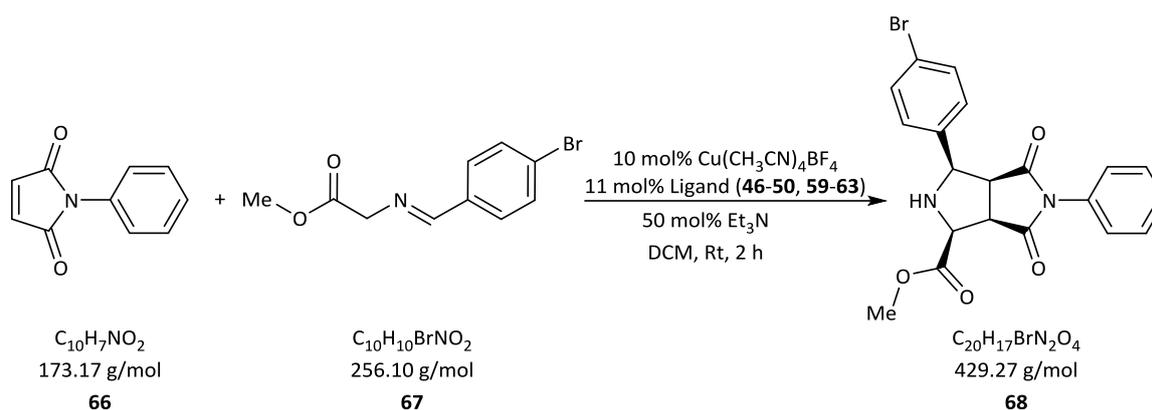


Abbildung 5.2 Festkörperstrukturen ausgewählter Metallkomplexe thioalkyl-substituierter Verbindungen.

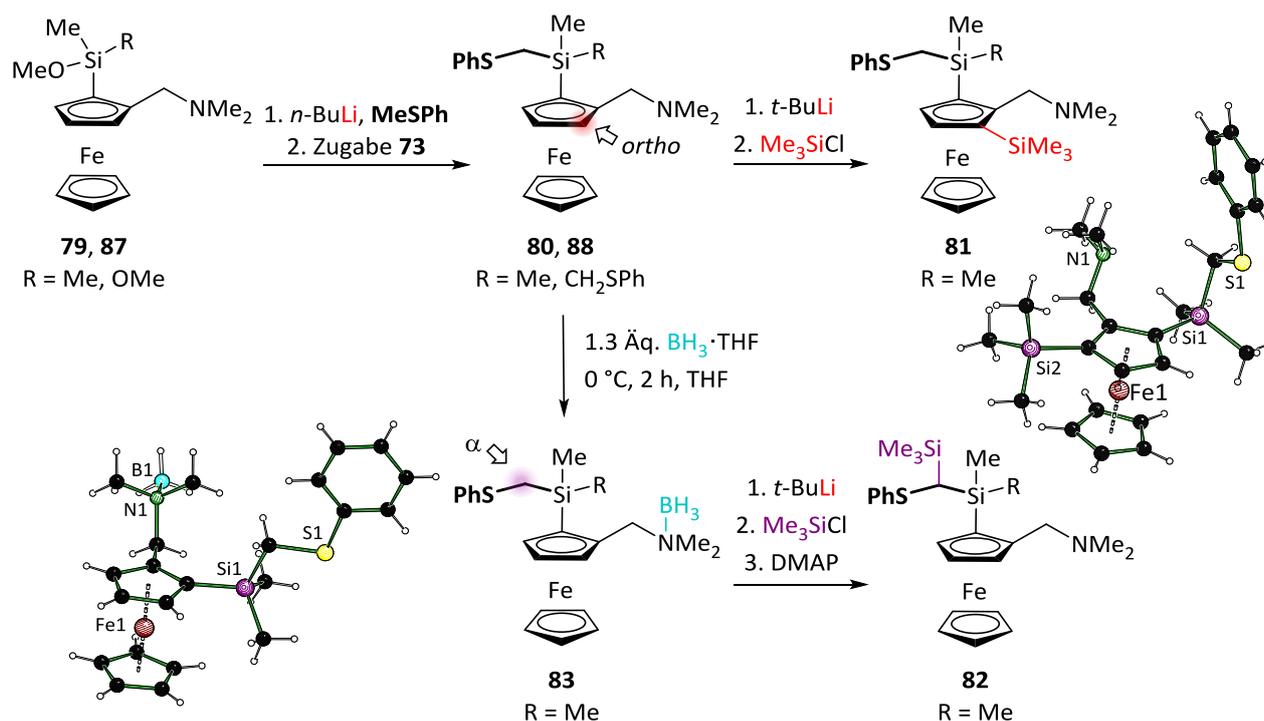
Erste Ergebnisse, welche beim Einsatz dieser Verbindungen in der katalytischen Diels-Alder-Reaktion gesammelt werden konnten, lieferten, dass alle eingesetzten Liganden *d.r.*-Werte von >95:5 zeigten, jedoch nur bei disubstituierten (Aminomethyl)ferrocenen auch ein leichter Enantiomerenüberschuss beobachtet wurde. Die Versuche wurden von der Arbeitsgruppe ANTONCHICK *et al.* (TU Dortmund) durchgeführt. Als Übergangsmetall wurde das Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)tetraborat eingesetzt und die Reaktion ist in dem nachfolgenden Schema 5.2 gezeigt.



Schema 5.2 Diels-Alder-Reaktion unter den ausgewählten Reaktionsbedingungen von *N*-Phenylmaleimide (**66**) und (*E*)-Methyl-2-[(4-bromobenzyliden)amino]acetat (**67**) zum Produkt **68** unter Zugabe der Liganden **46-50** und **59-63**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen können die Liganden den jeweiligen Anwendungen angepasst und die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Insgesamt konnten in diesem Themengebiet neun Ferrocenylderivate erstmalig dargestellt werden, wovon fünf einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnten.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit neuartigen siliciumbasierten Substituenten, welche über eine Methylenbrücke eine Schwefelgruppe trugen. Diese bisher nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen konnten erfolgreich erstmalig dargestellt und deren Folgechemie sowohl quantenchemisch als auch experimentell untersucht werden. Eine Zusammenfassung der erfolgreich synthetisierten Verbindungen ist in Schema 5.3 dargestellt.



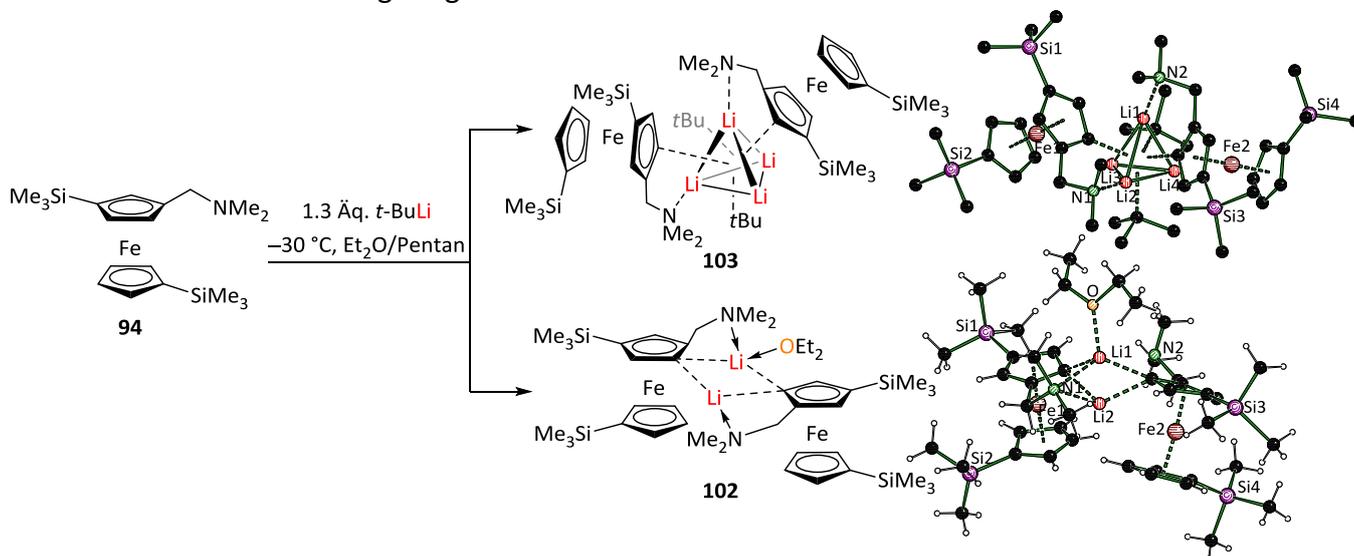
Schema 5.3 Syntheschema der neuartigen thioether-substituierten Verbindungen und deren Folgechemie.

Ausgehend von einem dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocen **79** konnte mittels lithiiertem Thioanisol **73** der Weg zu einer neuartigen Verbindungsklasse geebnet werden. Es handelte sich hierbei um neuartige siliciumbasierte Liganden, die über eine Methylenbrücke eine Thiophenylgruppe trugen. Diese Ausgangsverbindung war sehr interessant in Hinblick auf weitere Derivatisierungsmöglichkeiten, denn es gab zwei mögliche reaktive Stellen in dem Molekül: zum einen die zweite unbesetzte *ortho*-Position, zum anderen die α -Position an der Methylenbrücke zwischen Silicium und Schwefel. Bei einer weiteren Lithiierung konnte gezeigt werden, dass der DoM-Effekt des Stickstoffs überwiegt und eine Lithiierung in der unbesetzten *ortho*-Position (Verbindung **81**) stattfindet. Wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs durch eine Boran-Gruppe blockiert (Verbindung **83**), findet die Lithiierung in der α -Position zum Thioether-Substituenten Ph und bildet das Produkt **82** statt. Die durchgeführten quantenchemischen Berechnungen zu den ablaufenden Lithierungen bestätigten die experimentellen Ergebnisse. Diese Ergebnisse eröffnen nicht nur die relativ einfache Synthesemethode zu einer neuen Verbindungsklasse der (Aminomethyl)ferrocene, sondern erweitern auch die Substitutionsvielfalt in dem Molekül selbst. Die Möglichkeit, diese Moleküle enantiomerenrein darzustellen und in der asymmetrischen Katalyse nutzen zu können, bringt einen weiteren Vorteil mit sich. Insgesamt konnten aus

dieser Verbindungsklasse zehn Ferrocenyllderivate erstmalig synthetisiert werden, wovon fünf Verbindungen als Einkristalle röntgenstrukturanalytisch untersucht wurden.

Kristallisation lithierter Intermediate

Aufbauend auf den Ergebnissen aus dem eigenen Arbeitskreis wurde zudem ein Augenmerk auf die Folgereaktionen der bereits di- oder trisubstituierten (Aminomethyl)ferrocene gelegt, welche insbesondere im Kapitel 4.4 beschrieben wurden. Zu einem vielfältigen Ligandendesign gehört auch die Fähigkeit, über die Reaktionsbedingungen die Regioselektivität zu steuern. So können bereits in *meta*- und 1'-Position substituierte (Aminomethyl)ferrocene **94** weiterhin in der zweiten freien *ortho*-Position deprotoniert und anschließend mit einem Elektrophil umgesetzt werden. Um den Ablauf dieser Reaktion besser zu verstehen, konnten erstmals zwei lithierte Intermediate der 1,1'-trimethylsilyl-substituierten Verbindung **94** kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Hierzu wurde ein leichter Überschuss des *tert*-Butyllithiums als Lithierungsreagenz zum Edukt **94** zugefügt und das Gemisch bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Kristallisation gebracht. Die resultierenden Verbindungen **102** und **103** sind in Schema 5.4 gezeigt.



Schema 5.4 Erstmalige Darstellung und einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchungen der lithierten Intermediate **102** und **103**. Die Wasserstoff-Atome wurden in der Schakal-Darstellung von **103** der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Es wurden zwei unterschiedliche Kristallsorten **102** und **103** beobachtet. Das lithierte Dimer **102** der 1,1'-disilylierten Verbindung zeigt, dass ein Ethermolekül an der Koordination zu einem der Lithiumzentren beteiligt ist, wie es in quantenchemischen Berechnungen auch

oft angenommen wurde. Aus der Festkörperstruktur des lithiierten Tetramers **103** wird ersichtlich, dass der Überschuss des *tert*-Butyllithiums zum Einbau der *tert*-Butylgruppe in die Struktur des Aggregats führt. Dieses Verhalten lässt den Schluss zu, dass die Stöchiometrie bei der Reaktionsführung beachtet werden sollte. Werden zuvor isolierte Kristalle in Folgereaktionen mit kostbaren Elektrophilen verwendet, wäre der Einbau von *tert*-Butylgruppen ungünstig.

Anhand solcher lithiierten Intermediate können u.a. synthetische Probleme aufgedeckt und somit gelöst bzw. verhindert werden, weshalb die kristallographische Untersuchung solcher Aggregate einen sehr hohen Stellenwert in der metallorganischen Chemie besitzt. Weitere lithiierte Intermediate werden auf den nächsten Seiten gezeigt.

Selektive 1'-Lithiierung mit anschließender Substitution

Das zentrale Anliegen dieser Dissertationsarbeit war es, eine neuartige selektive Syntheseroute zur 1'-Deprotonierung zu entwickeln und auf ihre Substitutionsvielfalt zu prüfen. Die Idee bestand zunächst darin, ein (Aminomethyl)ferrocen, welches zwei koordinierende Gruppen besitzt, in Hinblick auf die Regioselektivität der Deprotonierung zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst quantenchemische Berechnungen an dimethylmethoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocen **79** durchgeführt. Die erhaltenen Energiediagramme für eine 1'-Lithiierung und eine *ortho*-Deprotonierung sind zusammenfassend in den nächsten Abbildungen 5.3 und 5.4 dargestellt.

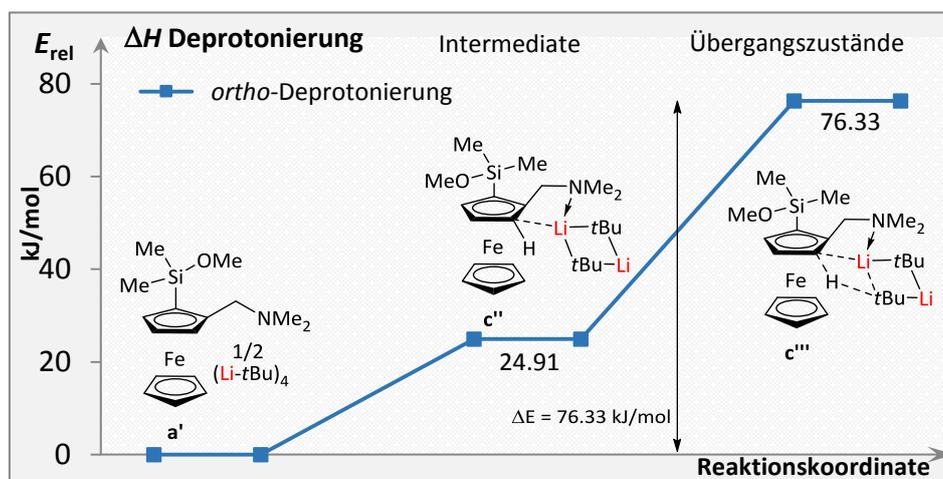


Abbildung 5.3 Deprotonierungsbarrieren für die *ortho*-Lithiierung. M062X / 6-31+G(d).

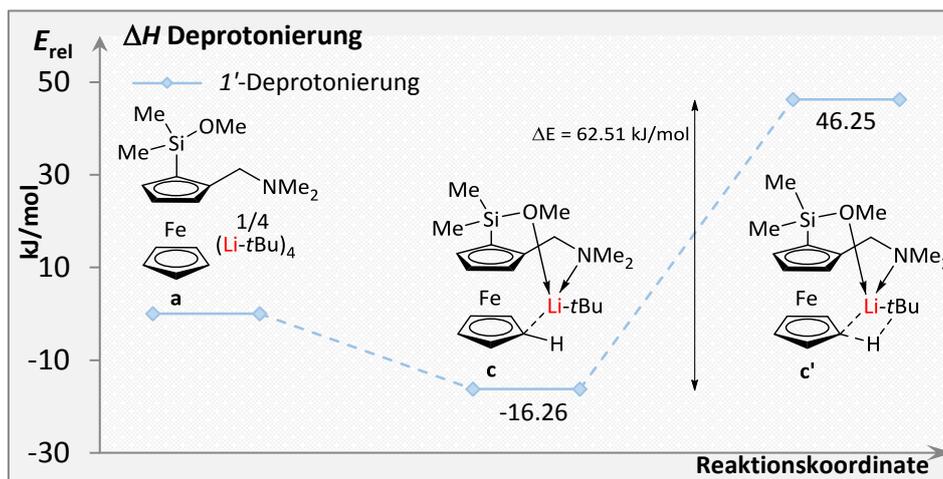
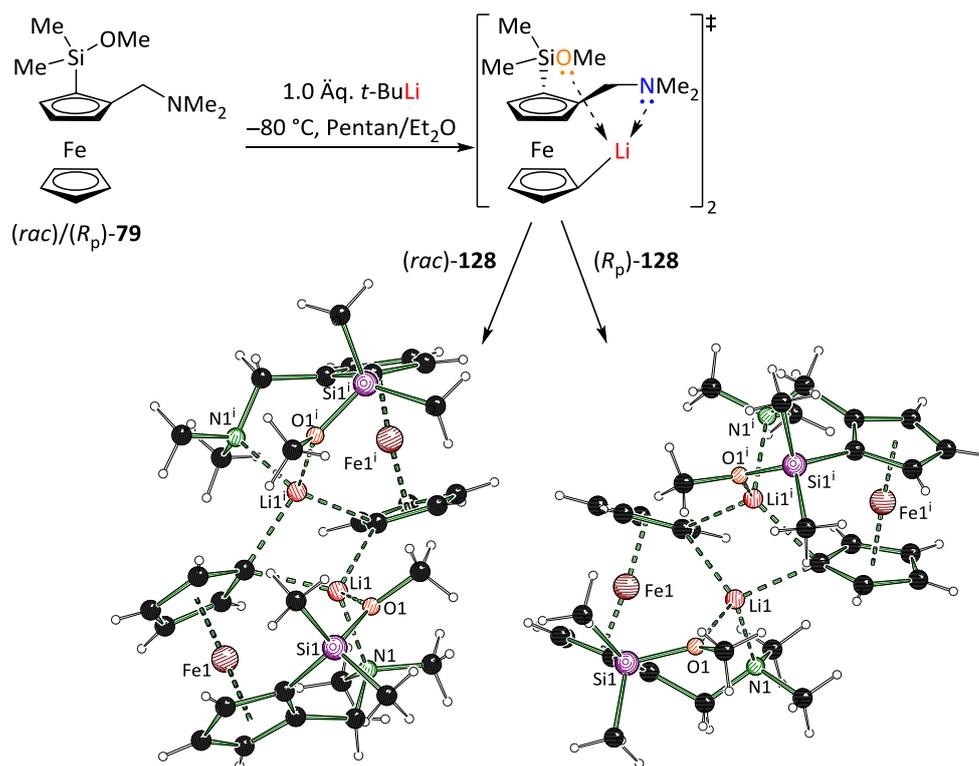


Abbildung 5.4 Deprotonierungsbarrieren für die $1'$ -Lithiierung. M062X / 6-31+G(d).

Die Berechnungen ergaben, dass eine Lithiierung in der $1'$ -Position bevorzugt gegenüber einer Lithiierung in der *ortho*-Position abläuft, wenn das eingesetzte *tert*-Butyllithium zu einem Monomer (Struktur **c**) aufgebrochen werden kann. Die Barriere für eine $1'$ -Metallierung betrug insgesamt 63 kJ/mol. Eine *ortho*-Lithiierung läuft nur dann bevorzugt ab, wenn das dimere *tert*-Butyllithium-Aggregat (Struktur **c''**) in Lösung vorliegt, da die $1'$ -Position für das sterisch anspruchsvolle Dimer nicht mehr zugänglich ist. Hierbei wurde der Übergangszustand zu 76 kJ/mol berechnet. Das bedeutet, dass, sobald ein Überschuss an *tert*-Butyllithium vorliegt, nicht mehr alle Aggregate durch den Liganden vollständig zu Monomeren aufgebrochen werden können, wodurch eine Deprotonierung in *ortho*-Position favorisiert wird. Wird die Zugabe einer äquimolaren Menge des Lithierungsreagenz eingehalten, kann eine selektive $1'$ -Lithiierung ablaufen. Dies konnte sowohl durch quantenchemische Berechnungen als auch durch das experimentelle Reaktionsverhalten bestätigt werden.

Entsprechend diesen Berechnungen konnten zunächst lithiierte Intermediate sowohl racemisch als auch enantiomerenrein kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Auffallend bei den erhaltenen Dimeren war, dass kein Lösungsmittelmolekül an der Koordination zu den Lithiumzentren beteiligt war. Dieses Verhalten deutet daraufhin, dass die Koordination des Sauerstoffs der Dimethylmethoxygruppe stärker ist als bspw. die eines Diethylether-Moleküls, wie es auch in den Berechnungen angenommen wurde. Die racemischen und enantiomerenreinen lithiierten Intermediate sind dem folgenden Schema 5.5 zu entnehmen.



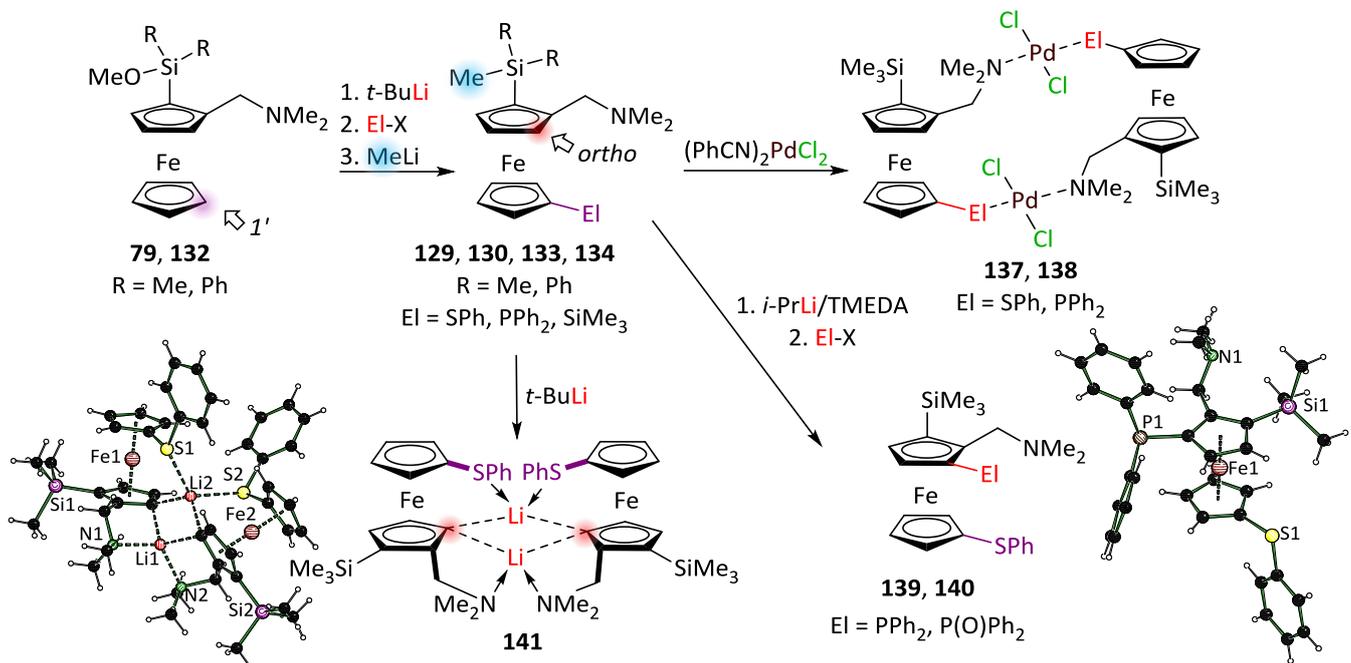
Schema 5.5 Erstmalige Darstellung und einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchungen der sowohl racemischen als auch enantiomerenreinen in 1'-Position lithiierten Intermediate **128**.

Zudem konnten optimale Reaktionsbedingungen ermittelt werden, welche einen selektiven Verlauf der 1'-Lithiierung garantieren. Die Menge des zugegebenen Lithierungsreagenzes durfte dabei ein Äquivalent nicht überschreiten, da sonst die *ortho*-Lithiierung als Nebenreaktion vermehrt auftrat. Die Synthese konnte dabei sowohl in Diethylether als auch in *n*-Pentan stattfinden und musste jedoch mindestens über zwei Stunden erfolgen sowie -30 °C als Reaktionstemperatur nicht überschreiten.

Anschließend konnte ohne zusätzliche Aufarbeitung die Substitution der Methoxygruppe mittels der Zugabe von Methyllithium durchgeführt werden. Dies konnte ohne die Aufreinigung des Zwischenprodukts in einem Schritt problemlos erfolgen.

Es konnte also im Rahmen dieser Dissertation erstmalig eine einfache und selektive „One-Pot“-Synthese zur 1'-Lithiierung eröffnet werden, welche anschließend mit unzähligen Elektrophilen umgesetzt werden kann und zudem die Substitution der Methoxygruppe in einem Schritt ermöglicht. Diese kann ausgehend vom eingesetzten Edukt **79** sowohl racemisch als auch enantiomerenrein erfolgen. Als Elektrophile wurden hierbei die zuvor eingesetzten Thioalkyle und Phosphane gewählt. Im Anschluss konnten die neuartigen 1'-Liganden mit

Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid umgesetzt, kristallisiert und die Festkörperstrukturen aufgeklärt werden. Die ermittelten Reaktionsbedingungen sowie die neuartigen Liganden sind im folgenden Schema 5.6 dargestellt.

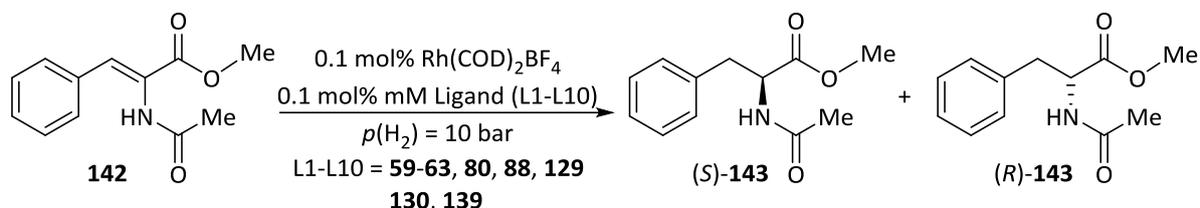


Schema 5.6 Syntheschema der neuartigen 1'-substituierten Verbindungen und deren Folgechemie.

Die erhaltenen Komplexe mit Palladium **137** und **138** lieferten dabei jeweils eine dimere Struktur, welche sich von den zuvor gebildeten Strukturen unterschied. Es gibt nur sehr wenige literaturbekannte Beispiele, die eine solche Struktur beschreiben. So konnte im Rahmen dieser Arbeit ein weiterer Beitrag zur Aufklärung der Koordinationskomplexe solcher Verbindungen geleistet werden. Die angebrachten Substituenten wie Schwefel- oder Phosphorzentren könnten hierbei ohne weitere Probleme durch beliebige andere koordinierende Gruppen ersetzt werden.

Außerdem konnte ein weiteres lithiiertes Intermediat erstmals kristallisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Dabei handelte es sich um ein lithiiertes Dimer einer in 1'-Position substituierten und in *ortho*-Position lithiierten Verbindung **141**, welche in Schema 5.6 gezeigt ist. Anhand dieses lithiierten Intermediats konnte gezeigt werden, dass einer weiteren Metallierung in die unsubstituierte *ortho*-Position nichts im Wege steht. In diesem Themengebiet konnten insgesamt neun Verbindungen erstmals dargestellt und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

In Zusammenarbeit mit Prof. MÜLLER (FU Berlin) konnten einige der neuartigen 1'-substituierten Verbindungen in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt und getestet werden. Hierbei konnten erste wertvolle Erkenntnisse im Hinblick auf das Verhalten der Liganden in einer katalytischen Reaktion gesammelt werden. Die Modellreaktion ist in Schema 5.7 gezeigt.

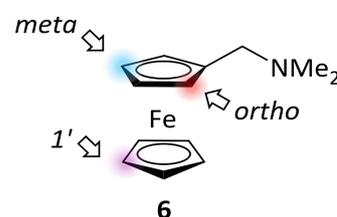


Schema 5.7 Hydrierung des (Z)-Methyl-2-acetamido-3-phenylacrylats (**142**) zu Produkten (S)-**143** oder (R)-**143**.

Die Umsätze und die Enantiomerenüberschüsse varrierten stark in Abhängigkeit von dem gewählten Lösungsmittel und der Reaktionszeit. Jedoch stach dabei das in 1'- und zusätzlich in *ortho*-Position substituierte (Aminomethyl)ferrocen **139** hervor. Es konnte durch die Variation des Lösungsmittels sowohl das (S)- als auch das (R)-Enantiomer des hydrierten Produkts **143** erhalten werden. Dieser Ligand hätte also einen enormen Vorteil gegenüber anderen Liganden, denn es würde dieselbe Verbindung ausreichen, um beide Enantiomere unabhängig voneinander selektiv darzustellen. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen und ggf. des Liganden an die jeweilige Reaktion könnten somit entscheidend für eine erfolgreiche Hydrierung sein.

Resümee

Es konnte im Rahmen dieser Dissertation gezeigt werden, dass die (Aminomethyl)ferrocene einen sehr hohen Stellenwert in der heutigen metallorganischen Chemie einnehmen können. Diese wurden nicht nur racemisch, sondern auch enantiomerenrein dargestellt und mit unzähligen Elektrophilen umgesetzt. Die Regioselektivität kann über die Reaktionsbedingungen bzw. über die Substituenten am (Aminomethyl)ferrocen **6** eingestellt werden.



Sie können ebenso in unterschiedlichen katalytischen Reaktionen Einsatz finden. Erste vielversprechende Ergebnisse mit eigens synthetisierten Liganden in Zusammenarbeit mit den Kooperationspartnern bestätigten diesen Sachverhalt.

Neben der viel genutzten *ortho*-Metallierung wurde eine weitere lang gesuchte Derivatisierungsmöglichkeit erschlossen. Die vorgestellte selektive 1'-Lithiierung bietet einen einfachen Zugang zum unteren Ferrocenylring, welcher ohne die Zugabe einer Hilfsbase praktisch nicht deprotoniert werden kann. Dass es sich dabei um eine besonders attraktive neue Reaktion handelt, zeigen ebenso die einfache Handhabung und die Möglichkeit zur enantiomereinen Synthese der gewünschten Liganden. Die Methoxygruppe, die bei der 1'-Lithiierung eine entscheidende Rolle spielt, kann in einem Schritt mithilfe des Methyllithiums substituiert werden, was die anschließende Aufreinigung und Anwendungen vereinfacht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vorliegende Dissertation Aktivierungen der wichtigen Positionen in (Aminomethyl)ferrocen **6** mittels Lithierungen erschlossen hat. Gleichzeitig führen diese selektiven Aktivierungen zu enantiomerenreinen Ligandensystemen, die bereits ihr Potential in der asymmetrischen Katalyse gezeigt haben.

6 Experimentaltteil

6.1 Arbeits- und Messtechniken

6.1.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

6.1.1.1 Reaktionsbedingungen

Alle chemischen Synthesen mit luftempfindlichen Reagenzien wurden in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln unter einer Schutzgasatmosphäre von Argon durchgeführt. Die verwendeten Standardglasapparaturen wurden vor dem Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen im evakuierten Zustand ausgeheizt. Auch die Handhabung der oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Argonatmosphäre.

6.1.1.2 Lösungsmittel

Die für die Reaktionen mit Metallorganyleen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, *n*-Pentan, Toluol und THF wurden nach Standardverfahren getrocknet, gereinigt, destilliert und unter einer Argonatmosphäre aufbewahrt.

6.1.1.3 Reagenzien

Alle verwendeten Reagenzien wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, als Handelsprodukte ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungen der metallorganischen Reagenzien waren Produkte der Firmen *Sigma Aldrich GmbH* und *Acros Organics*. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Magnesiumsulfat lag in der Qualitätsstufe „reinst“ vor, das verwendete Wasser war entionisiert. Das für die NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel Benzol-*d*₆ war ein Produkt der Firma *Eurisotop*. Alle weiteren Reagenzien waren Produkte der Firmen *Chemetall GmbH*, *Sigma-Aldrich GmbH*, *FLUKA*, *ABCR* und *Acros Organics*.

6.1.1.4 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040 – 0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v : v) bzw. Volumenprozent (v : v + x Vol-%) angegeben. Die verwendeten Lösungsmittelgemische sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

6.1.1.5 Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteilen (v : v) bzw. Volumenprozent (v : v + x Vol-%) angegeben.

6.1.2 Analytische Methoden und Messtechnik

6.1.2.1 NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*₆ (C₆D₆, $\delta = 7.16$); Messtemperatur ca. 24 °C. Die Signalzuordnungen der ¹H-NMR-Spektren wurden z.T. durch HSQC-Messungen unterstützt; Deren Ergebnisse sind in den entsprechenden Signalzuordnungen enthalten. Die Anzahl der Wasserstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der Integrale bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*₆ (C₆D₆, $\delta = 128.39$); Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H)} aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0$ ppm]; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H)} aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

¹¹B-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Trifluorboretherat; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ¹¹B-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H)} aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettsignale.

³¹P-NMR-Spektren

Spektrometer Bruker AV Avance III HD (400 MHz, 500 MHz, 600 MHz, 700 MHz). Locksubstanzen (externer Standard): Phosphorsäure; Messtemperatur ca. 24 °C. Alle ²¹P-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulettssignale.

Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (*J*) wurden in Hertz (Hz) angegeben (ⁿJ_{XY}: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ-Skala. Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, dd = Dublett vom Dublett, q = Quartett.

Die Kohlenstoffatome sowie Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

6.1.2.2 Elementaranalysen

Zur Elementaranalyse wurde das Gerät *vario MICRO cube* der Firma *elementar* verwendet. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

6.1.2.3 Massenspektrometrie (GC/MS-Kopplung)

Gaschromatograph: Modell 7890B der Firma *Agilent*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *Agilent* (Länge 30 m, ID 0.25 mm); Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min); Aufheizrate 40 °C·min⁻¹; EI-MS: Mass Selective Detector 5977A der Firma *Agilent* (Elektronenstoßionisation, 70 eV). Den *m/z*-Werten der Molekülionen und den ausgewählten Fragmentionen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (¹H, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O, ²⁹Si, ³⁵Cl).

6.1.2.4 Einkristallstrukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Venture* Vierkreis-Diffraktometer der Firma *Bruker AXS GmbH*. Verwendeter CPAD-Detektor: *Photon II* von *Bruker AXS GmbH*; Röntgenquellen: Mikrofokusquelle 1μS Mo von *Incoatec GmbH* mit Spiegeloptik HELIOS und Einlochkollimator von *Bruker AXS GmbH*.

Verwendete Programme zur Datensammlung: *APEX3 Suite* (v2015.9-RC6) und integrierte Programme *SAINTE* (Integration) und *SADABS* (Absorptionskorrektur) der Firma *Bruker AXS GmbH*. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *SHELXT*^[110], die Strukturverfeinerung mit *SHELXL*^[111]. Die Bearbeitung und Finalisierung der Kristallstrukturdaten erfolgte mit dem Programm *OLEX*².^[112]

Für die Selektion wurde ein *SMZ1270* Stereomikroskop der Firma *Nikon Metrology GmbH* verwendet. Für die Montage wurden *MicroMounts*, *MicroLoops* oder *MicroGripper* der Firma *MiTeGen* eingesetzt.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurde von F. OTTE und L. KNAUER durchgeführt.

6.1.3 Zusätzliche Angaben zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Molekülkoordinaten wurden mit dem Interface *Chem3D Ultra V. 12.0* (Firma *Cambridge Soft*, 2010) erstellt und teilweise mit den integrierten Methoden angepasst.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian* unter Verwendung der Basissätze 6-31+G(d) angefertigt. Genutzt wurde die Version *G09*, Revision *E.02*, mit dem DFT-Funktional *M062X*.^[113]

Die dargestellten Grundzustandsstrukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen optimiert. Eine jeweils nachfolgende Frequenzrechnung lieferte keine imaginären Frequenzen für die Minimumstrukturen, bei Übergangszuständen lag genau eine imaginäre Frequenz vor. Alle Energien wurden unter Berücksichtigung der auf demselben Niveau erhaltenen Nullpunktskorrekturen (ZPE) umgerechnet und in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ angegeben. Die Visualisierung der energieoptimierten Strukturen erfolgte mit dem Programm *Molekel V. 4.3*.^[85]

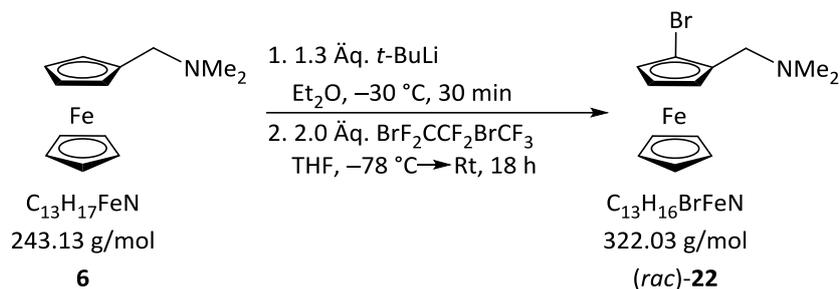
Farblegende für Molekeldarstellungen

 Wasserstoff (0.7/0.7/0.7)	 Lithium (0.7/0/0)
 Kohlenstoff (0.25/0.25/0.25)	 Stickstoff (0/0.4/0)
 Silicium (0.5/0/0.5)	 Schwefel (1.0/1.0/0)
 Eisen (0.5/0.1/0)	 Sauerstoff (1/0.5/0)

RGB-Farbanteile sind in Klammern hinter dem entsprechenden Element angegeben.

6.2 Synthesen

6.2.1 Darstellung des (*rac*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**22**)



Es wurden 0.49 g (2.00 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) in 50 mL Et_2O vorgelegt. Danach wurden 1.37 mL (2.60 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.57 mL (4.0 mmol, 2.0 Äq.) Dibromhexafluorpropan zugefügt, aufgewärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit 20 mL einer wässrigen gesättigten $NaHCO_3$ -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 10:1 + 5 Vol.-%) wurde das Produkt (*rac*)-**22** in Form eines braunen Öls erhalten (0.54 g, 1.7 mmol, 83%). Da es sich hierbei um literaturbekannte Verbindungen handelt wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

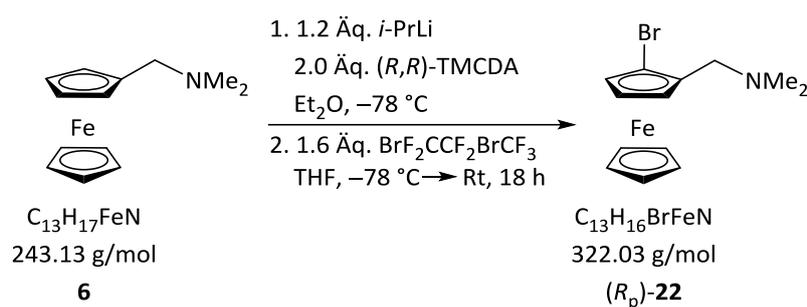
R_f (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 10:1 + 5 Vol.-%) = 0.36.

1H -NMR (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 2.18 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 3.25, 3.29 (AB-System, 1H, $^2J_{HH}$ = 12.96 Hz; $CpCH_2N$), 3.48, 3.51 (AB-System, 1H, $^2J_{HH}$ = 12.96 Hz; $CpCH_2N$), 3.74 (m, 1H; $Cp-CH$), 3.94 (s, 5H; $Cp-H$), 4.04 (m, 1H; $Cp-CH$), 4.25 (m, 1H; $Cp-CH$).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 45.4 [2C; $N(CH_3)_2$], 57.7 (1C; $CpCH_2N$), 66.9 (1C; $Cp-CH$), 69.1 (1C; $Cp-CH$), 70.8 (1C; $Cp-CH$), 71.8 (5C; $Cp-CH$), 81.6 (1C; $Cp-CBr$), 83.6 (1C; $Cp-CCH_2N$).

GC-EI(+)MS t_R = 5.73 min [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $270\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 321 (100) (M^+), 277 (86) [$(M-NMe_2)^+$], 255 (21) [$(M-Br)^+$].

6.2.2 Darstellung des (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**22**)



Zuerst wurden die enantiomereinen lithiierten Kristalle vorbereitet. Hierzu wurde bei -78°C zu 1.00 g (4.11 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) in 5 mL Et_2O 7.00 mL (4.93 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi und 1.40 g (8.22 mmol, 2.0 Äq.) (*R,R*)-TMCDA zugefügt und das Reaktionsgemisch gut durchgemischt. Nach 2-3 Tagen konnten die charakteristischen roten lithiierten Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit Pentan dreimal gewaschen, in Et_2O und THF aufgenommen und bei -78°C 0.94 mL (6.58 mmol, 1.6 Äq.) Dibromhexafluorpropan zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgewärmt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C mit 10 mL einer wässrigen gesättigten NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 20 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 10:1 + 5 Vol.-%) wurde das Produkt (*R_p*)-**22** in Form eines braunen Öls erhalten (0.57 g, 1.77 mmol, 43%).

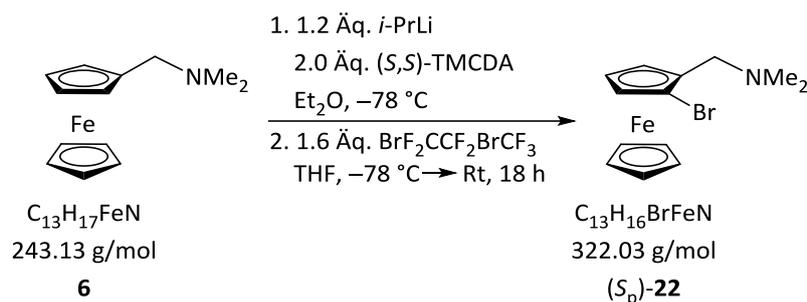
R_f (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 10:1 + 5 Vol.-%) = 0.11.

¹H-NMR (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 2.18 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.25, 3.29 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.96$ Hz; CpCH_2N), 3.48, 3.51 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.96$ Hz; CpCH_2N), 3.74 (m, 1H; Cp-CH), 3.94 (s, 5H; Cp-H), 4.04 (m, 1H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 45.4 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.7 (1C; CpCH_2N), 66.9 (1C; Cp-CH), 69.1 (1C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 71.8 (5C; Cp-CH), 81.6 (1C; Cp-CBr), 83.7 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$).

GC-EI(+)MS $t_{\text{R}} = 5.59$ min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 321 (100) (M^+), 277 (87) [$(M-\text{NMe}_2)^+$], 255 (22) [$(M-\text{Br})^+$].

6.2.3 Darstellung des (*S_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**22**)



Zuerst wurden die enantiomereinen lithiierten Kristalle vorbereitet. Hierzu wurde bei -78°C zu 1.00 g (4.11 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) in 5 mL Et_2O 7.00 mL (4.93 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi und 1.40 g (8.22 mmol, 2.0 Äq.) (*S,S*)-TMCDA zugefügt und das Reaktionsgemisch gut durchgemischt. Nach 2-3 Tagen konnten die charakteristischen roten lithiierten Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit Pentan dreimal gewaschen, in Et_2O und THF aufgenommen und bei -78°C 0.94 mL (6.58 mmol, 1.6 Äq.) Dibromhexafluorpropan zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde aufgewärmt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0°C mit 10 mL einer wässrigen gesättigten NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und dreimal mit jeweils 20 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 20:1 + 5 Vol.-%) wurde das Produkt (*S_p*)-**22** in Form eines braunen Öls erhalten (0.27 g, 0.85 mmol, 21%).

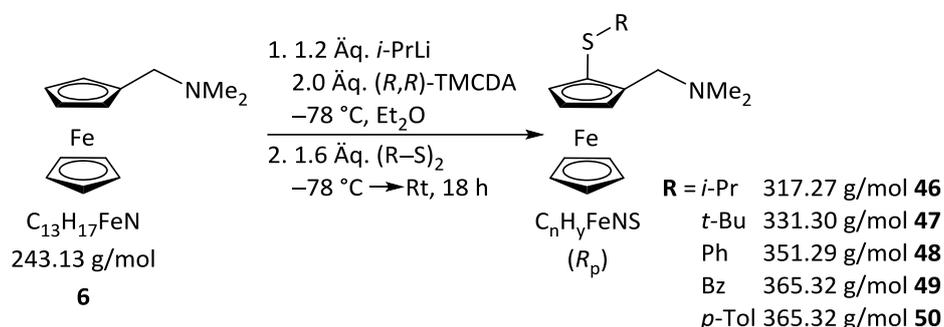
R_f (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 10:1 + 5 Vol.-%) = 0.12.

¹H-NMR (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 2.17 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.25, 3.28 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.96$ Hz; CpCH_2N), 3.48, 3.51 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.96$ Hz; CpCH_2N), 3.75 (m, 1H; Cp-CH), 3.94 (s, 5H; Cp-H), 4.04 (m, 1H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 45.4 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.7 (1C; CpCH_2N), 66.9 (1C; Cp-CH), 69.1 (1C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 71.8 (5C; Cp-CH), 81.6 (1C; Cp-CBr), 83.6 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$).

GC-EI(+)^{MS} $t_{\text{R}} = 5.68$ min [80 $^\circ\text{C}$ (1 min) – 270 $^\circ\text{C}$ (5.5 min)]; m/z (%): 321 (39) (M^+), 277 (44) [$(M-\text{NMe}_2)^+$], 255 (12) [$(M-\text{Br})^+$], 120 (100) (CpFe).

6.2.4 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung enantiomerenreiner thioalkylsubstituierter (Aminomethyl)ferrocene.



Es wurden 1.40 g (8.2 mmol, 2 Äq.) (*R,R*)-TMEDA in 6 mL Et₂O vorgelegt und mit 7.00 mL (4.90 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi (0.7 M in Pentan) bei -78 °C versetzt. Anschließend wurde 1 g (4.10 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) zum Reaktionsgemisch zugefügt, gut durchgemischt und bei -78 °C gelagert. Nach 2-3 Tagen wurde eine Kristallbildung beobachtet und die lithiierten Kristalle konnten für weitere Reaktionen verwendet werden. Zu den erhaltenen enantiomerenreinen roten Kristallen wurden jeweils 1.6 Äq. (6.58 mmol) der Disulfide [1.05 mL (*i*PrS)₂; 1.27 mL (*t*BuS)₂; 1.44 g (PhS)₂; 1.62 g (BzS)₂; 1.62 (*p*TolS)₂] bei -78 °C zugefügt, aufgewärmt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit 20 mL einer wässrigen gesättigten NaHCO₃-Lösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mit 8.5%-iger H₃PO₄-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 3 M NaOH-Lösung neutralisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O + Et₃N; 5:1 + 5 Vol.-%) wurden die gewünschten Produkte (**46-50**) in Form von gelben bis braunen kristallinen Feststoffen erhalten. Da es sich hierbei um literaturbekannte Verbindungen handelt, wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

Analytische Daten von Isopropyl-substituierten Liganden 46

Ausbeute	0.43 g, 1.34 mmol, 33%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 5:1 + 5 Vol.-%) = 0.74.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.20 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.60 Hz; SCH(CH ₃) ₂], 1.25 [d, 3H, ³ J _{HH} = 6.88 Hz; SCH(CH ₃) ₂], 2.16 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.91, 2.93 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.47 Hz; CpCH ₂ N), 3.25 [sept, 1H, ³ J _{HH} = 6.69 Hz; SCH(CH ₃) ₂], 3.88, 3.90 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.47 Hz; CpCH ₂ N), 3.96 (m, 1H; Cp-CH), 4.02 (s, 5H; Cp-H), 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 23.4 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 24.3 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 40.1 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 45.8 [2C; N(CH ₃) ₂], 58.4 (1C; CpCH ₂ N), 68.2 (1C; Cp-CH), 70.7 (5C; Cp-CH), 72.0 (1C; Cp-CH), 76.3 (1C; Cp-CH), 80.3 [1C; Cp-CSCH(CH ₃) ₂], 89.5 (1C; Cp-CCH ₂ N).
GC-El(+)^{MS}	t _R = 5.86 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 317 (100) (M ⁺), 272 (31) [(M-NMe ₂) ⁺], 242 (51) {[M-S(<i>i</i> Pr)] ⁺ }, 230 (36) [(M- <i>i</i> Pr-NMe ₂) ⁺].

Analytische Daten von *tert*-Butyl-substituierten Liganden **47**

Ausbeute	0.15 g, 0.46 mmol, 11%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 5:1 + 5 Vol-%) = 0.77.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.33 [s, 9H; SC(CH ₃) ₃], 2.18 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.96, 2.98 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.65 Hz; CpCH ₂ N), 3.79, 3.81 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.65 Hz; CpCH ₂ N), 4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.03 (s, 5H; Cp-H), 4.26 (m, 1H; Cp-CH), 4.38 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 31.8 [3C; SC(CH ₃) ₃], 45.9 [1C; SC(CH ₃) ₃], 46.1 [2C; N(CH ₃) ₂], 58.2 (1C; CpCH ₂ N), 68.8 (1C; Cp-CH), 70.9 (5C; Cp-CH), 72.0 (1C; Cp-CH), 77.7 (1C; Cp-CH), 78.3 [1C; Cp-CSC(CH ₃) ₃], 89.7 (1C; Cp-CCH ₂ N).
GC-El(+)^{MS}	t _R = 6.01 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 331 (32) (M ⁺), 230 (100) [(M-tBu-NMe ₂) ⁺].

Molekülstruktur

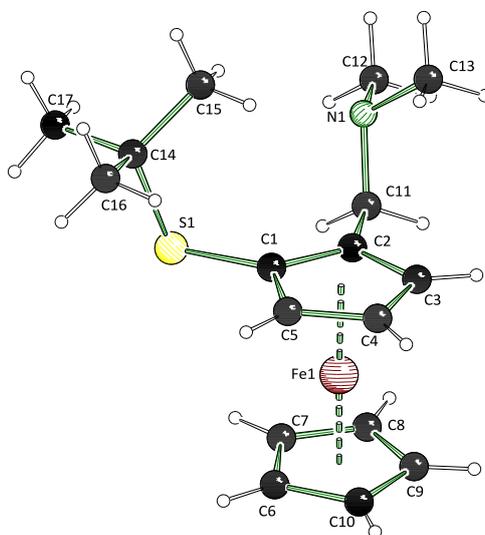


Abbildung 6.1 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (*R_p*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-*tert*-butyllthioferrocens (**47**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–S(1) 1.759(2), C(2)–C(11) 1.503(3), C(11)–N(1) 1.466(3), N(1)–C(12) 1.460(3), N(1)–C(13) 1.456(3), S(1)–C(14) 1.852(2), C(1)–C(2) 1.441(3); C(1)–S(1)–C(14) 103.4(10), S(1)–C(1)–C(2) 125.5(17), S(1)–C(1)–C(5) 126.4(16), S(1)–C(1)–C(2)–C(11) 126.6(19), S(1)–C(14)–C(15) 111.5(16), S(1)–C(14)–C(16) 110.0(16), S(1)–C(14)–C(17) 104.0(16), C(2)–C(11)–N(1) 113.7(18), C(11)–N(1)–C(12) 109.3(18), C(11)–N(1)–C(13) 112.0(19), C(12)–N(1)–C(13) 110.1(18).

Tabelle 6.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **47**.

Verbindung	47
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₅ FeNS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	331.29
Temperatur [K]	100.0
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.2663(6)
<i>b</i> [Å]	12.1048(11)
<i>c</i> [Å]	16.7265(11)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1673.7(2)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.315
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.016
<i>F</i> (000)	704.0
Kristallgröße [mm ³]	0.252 × 0.17 × 0.118
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.92 bis 60
Index-Breite	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	16298
Unabhängige Reflexe	4860 [<i>R</i> _{int} = 0.0303, <i>R</i> _{sigma} = 0.0366]
Daten / Restraints / Parameter	4860/0/186
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.061
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0295, <i>wR</i> ₂ = 0.0538
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0365, <i>wR</i> ₂ = 0.0556
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.47/-0.36
Flack Parameter	-0.011(6)

Analytische Daten von Phenyl-substituierten Liganden 48

Ausbeute	0.69 g, 1.97 mmol, 48%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 1:1 + 5 Vol.-%) = 0.44.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.06 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.24, 3.26 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 13.02 Hz; CpCH ₂ N), 3.62, 3.64 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 13.02 Hz; CpCH ₂ N), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 4.01 (s, 5H; Cp-H), 4.35 (m, 1H; Cp-CH), 4.36 (m, 1H; Cp-CH), 6.84 (m, 1H; Ph-H _{para}), 6.98 (m, 2H; Ph-H _{meta}), 7.31 (m, 2H; Ph-H _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 45.7 [2C; N(CH ₃) ₂], 57.7 (1C; CpCH ₂ N), 69.5 (1C; Cp-CH), 70.9 (5C; Cp-CH), 72.2 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C; Cp-CH), 77.4 (1C; Cp-CSPH), 89.3 (1C; Cp-CCH ₂ N), 125.4 (1C; Ph-C _{para}), 127.1 (2C; Ph-C _{meta}), 129.1 (2C; Ph-C _{ortho}), 141.6 (1C, Ph-C _{ipso}).
GC-El(+)^{MS}	t _R = 7.54 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 351 (100) (M ⁺), 307 (43) [(M-NMe ₂) ⁺], 242 (68) [(M-SPh) ⁺].

Molekülstruktur

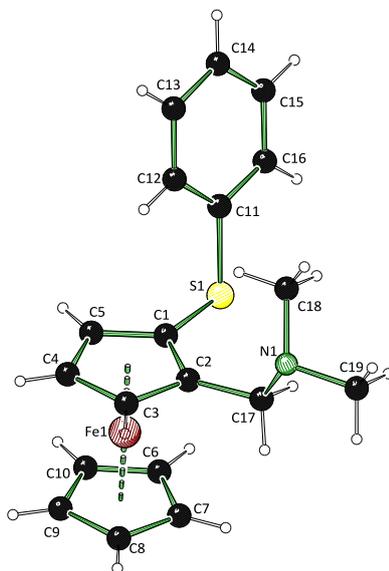


Abbildung 6.2 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (*R_p*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-phenylthioferrocens (**48**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–S(1) 1.759(3), C(2)–C(17) 1.499(4), C(17)–N(1) 1.468(4), N(1)–C(18) 1.453(4), N(1)–C(19) 1.456(4), S(1)–C(11) 1.780(3),

C(1)–C(2) 1.435(4); C(1)–S(1)–C(11) 102.91(14), S(1)–C(1)–C(2) 125.8(2), S(1)–C(1)–C(5) 125.4(2), C(1)–C(2)–C(17) 127.0(3), C(2)–C(17)–N(1) 112.9(2), C(17)–N(1)–C(18) 111.4(2), C(17)–N(1)–C(19) 108.9(3), S(1)–C(11)–C(12) 124.0(3), S(1)–C(11)–C(16) 117.0(3), C(18)–N(1)–C(19) 109.6(3).

Tabelle 6.2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **48**.

Verbindung	48
Empirische Formel	C ₁₉ H ₂₁ FeNS
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	351.28
Temperatur [K]	150
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	7.4223(3)
<i>b</i> [Å]	7.9447(3)
<i>c</i> [Å]	29.1559(13)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1719.28(13)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.357
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.994
<i>F</i> (000)	736.0
Kristallgröße [mm ³]	0.3 × 0.2 × 0.1
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.314 bis 53.996
	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Index-Breite	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	–37 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Gemessene Reflexe	35900
Unabhängige Reflexe	3750 [<i>R</i> _{int} = 0.0570, <i>R</i> _{sigma} = 0.0324]
Daten / Restraints / Parameter	3750/0/201
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.108
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0309, <i>wR</i> ₂ = 0.0607
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0344, <i>wR</i> ₂ = 0.0619
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.25/–0.22
Flack Parameter	–0.001(8)

Analytische Daten von Benzyl-substituierten Liganden 49

Ausbeute	0.64 g, 1.74 mmol, 43%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 100:1 + 5 Vol-%) = 0.52.
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.18 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.84, 2.88 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.23 Hz; CpCH ₂ N), 3.84 (m, 1H; Cp-CH), 3.83, 3.84 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 11.86 Hz; CpCH ₂ N), 3.91, 3.95 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.35 Hz; SCH ₂ Ph), 3.95 (s, 5H; Cp-H), 4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.05, 4.08 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.35 Hz; SCH ₂ Ph), 4.09 (m, 1H; Cp-CH), 7.04 (m, 1H; Ph-H _{para}), 7.12 (m, 2H; Ph-H _{meta}), 7.20 (m, 2H; Ph-H _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 42.4 (1C; SCH ₂ Ph), 45.7 [2C; N(CH ₃) ₂], 58.4 (1C; CpCH ₂ N), 68.0 (1C; Cp-CH), 70.5 (5C; Cp-CH), 72.1 (1C; Cp-CH), 75.8 (1C; Cp-CH), 80.7 (1C; Cp-CSCH ₂ Ph), 89.2 (1C; Cp-CCH ₂ N), 127.2 (1C; Ph-C _{para}), 128.8 (2C; Ph-C _{meta}), 129.9 (2C; Ph-C _{ortho}), 140.1 (1C, Ph-C _{ipso}).
GC-El(+)^{MS}	t _R = 8.03 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 365 (100) (M ⁺), 320 (68) [(M–NMe ₂) ⁺], 231 (67) [(M–Bz–NMe ₂) ⁺].

Analytische Daten von *p*-Tolyl-substituierten Liganden **50**

Ausbeute	0.77 g, 2.09 mmol, 51%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 5:1 + 5 Vol-%) = 0.30.
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.99 (s, 3H; SPhCH ₃), 2.09 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.25, 3.29 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.96 Hz; CpCH ₂ N), 3.66, 3.70 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.96 Hz; CpCH ₂ N), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 4.02 (s, 5H; Cp-H), 4.34 (m, 1H; Cp-CH), 4.39 (m, 1H; Cp-CH), 6.83 (d, 2H, ³ J _{HH} = 8.07 Hz; Ph-H _{meta}), 7.29 (d, 2H, ³ J _{HH} = 8.19 Hz; Ph-H _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 21.2 (1C; SPhCH ₃), 45.8 [2C; N(CH ₃) ₂], 57.7 (1C; CpCH ₂ N), 69.4 (1C; Cp-CH), 70.9 (5C; Cp-CH), 72.1 (1C; Cp-CH), 76.1 (1C; Cp-CH), 78.3 (1C; Cp-CSPHCH ₃), 89.0 (1C; Cp-CCH ₂ N), 127.7 (2C; Ph-C _{meta}), 130.0 (2C; Ph-C _{ortho}), 135.1 (1C, SPhMe-C _{ipso}), 138.0 (1C, SPh-C _{ipso}).
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 8.04 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 365 (100) (M ⁺), 321 (44) [(M–NMe ₂) ⁺], 242 (67) [(M–SPhMe) ⁺].

Molekülstruktur

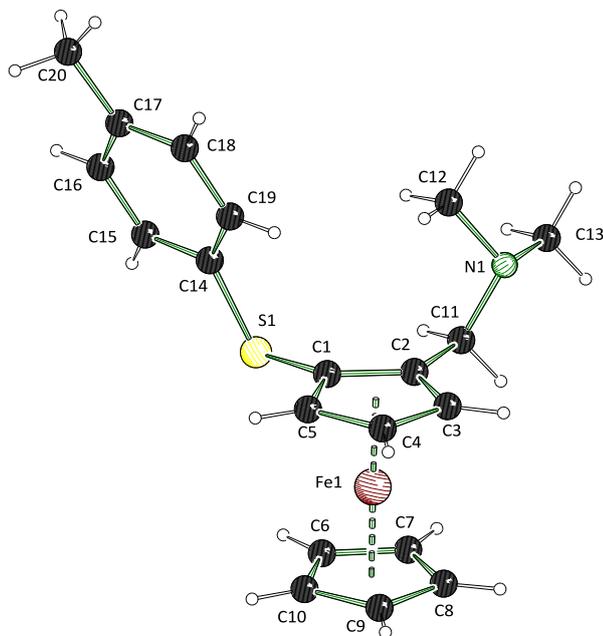


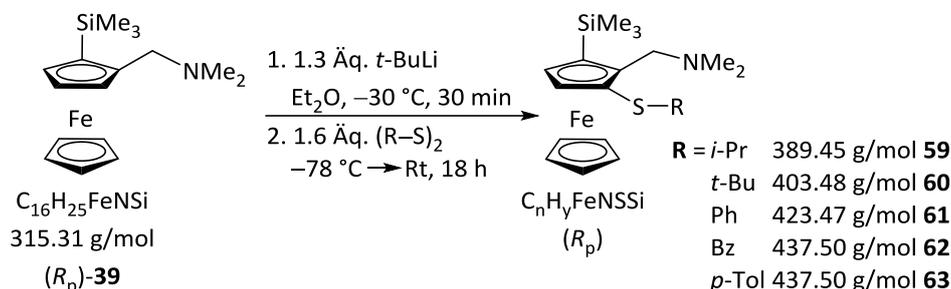
Abbildung 6.3 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (*R_p*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(*p*-tolyl)thioferrocens (**50**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–S(1) 1.759(18), C(2)–C(11) 1.502(2), C(11)–N(1) 1.473(2), N(1)–C(12) 1.464(3), N(1)–C(13) 1.465(3), S(1)–

C(14) 1.781(18), C(1)–C(2) 1.446(2); C(1)–S(1)–C(14) 105.4(8), S(1)–C(1)–C(2) 126.0(13), S(1)–C(1)–C(5) 125.0(14), S(1)–C(14)–C(15) 115.5(14), S(1)–C(14)–C(19) 125.1(14), C(1)–C(2)–C(11) 126.7(16), C(2)–C(11)–N(1) 112.7(15), C(11)–N(1)–C(12) 111.2(15), C(11)–N(1)–C(13) 108.6(16), C(12)–N(1)–C(13) 109.6(16).

Tabelle 6.3 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung **50**.

Verbindung	50
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₃ FeNS
Formelmass [g·mol ⁻¹]	365.30
Temperatur [K]	99.99
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁
<i>a</i> [Å]	7.7394(17)
<i>b</i> [Å]	7.695(2)
<i>c</i> [Å]	15.229(4)
α [°]	90
β [°]	95.530(9)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	902.7(4)
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.344
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.950
<i>F</i> (000)	384.0
Kristallgröße [mm ³]	0.463 × 0.394 × 0.096
Strahlungsquelle	MoK α (λ = 0.71073)
Messbereich 2 θ [°]	5.288 bis 61.09
	–11 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Index-Breite	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 11
	–21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Gemessene Reflexe	43199
Unabhängige Reflexe	5433 [<i>R</i> _{int} = 0.0356, <i>R</i> _{sigma} = 0.0219]
Daten / Restraints / Parameter	5433/1/211
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.028
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0225, <i>wR</i> ₂ = 0.0522
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0248, <i>wR</i> ₂ = 0.0532
Restelektronendichte [e Å ⁻³]	0.28/–0.43
Flack Parameter	–0.006(4)

6.2.5 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung enantiomerenreiner thioalkyl- und trimethylsilyl substituierter (Aminomethyl)ferrocene.



Es wurden 1.4 g (8.2 mmol, 2 \u00c4q.) (*R,R*)-TMCDA in jeweils 6 mL Et₂O vorgelegt und mit 7.0 mL (4.9 mmol, 1.2 \u00c4q.) *i*-PrLi (0.7 M in Pentan) bei -78 \u00b0C versetzt. Anschließend wurde 1 g (4.1 mmol, 1 \u00c4q.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) zum Reaktionsgemisch zugef\u00fcgt, gut durchgemischt und bei -78 \u00b0C gelagert. Nach 2-3 Tagen wurde Kristallbildung beobachtet und die lithiierten Kristalle konnten f\u00fcr weitere Reaktionen verwendet werden.

Zu den erhaltenen enantiomerenreinen roten Kristallen wurden 0.61 mL (6.58 mmol, 1.6 \u00c4q.) Trimethylchlorsilan bei -78 \u00b0C zugef\u00fcgt, aufgew\u00e4rmt und \u00fcber Nacht bei Raumtemperatur ger\u00fchrt. Das Gemisch mit dest. Wasser gequench und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde dreimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber MgSO₄ getrocknet, filtriert und das L\u00f6sungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O + Et₃N; 50:1 + 5 Vol.-%) wurde das enantiomerenreine (R_p)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilylferrocen (**39**) im Form vom dunkelrotem \u00d6l (1.48 g, 4.69 mmol, 38%) erhalten und f\u00fcr weitere Synthesen verwendet.

Es wurden die folgenden Mengen des enantiomerenreinen Produkts **39** f\u00fcr die jeweilige Synthese eingesetzt: 0.34 g (1.08 mmol); 0.37 g (1.18 mmol); 0.36 g (1.15 mmol); 0.27 g (0.85 mmol); 0.26 g (0.83 mmol), mit *tert*-Butyllithium bei -30 \u00b0C versetzt 0.74 mL; 0.80 mL; 0.78 mL; 0.58 mL; 0.57 mL und 30 Minuten ger\u00fchrt. Anschließend wurde das Gemisch auf -78 \u00b0C gek\u00fchlt, mit den jeweiligen Disulfiden versetzt (*i*PrS)₂ (0.28 mL, 1.74 mmol, 1.6 \u00c4q.), (*t*BuS)₂ (0.36 mL, 1.88 mmol, 1.6 \u00c4q.), (PhS)₂ (0.40 g, 1.83 mmol, 1.6 \u00c4q.), (BzS)₂ (0.34 g, 1.36 mmol, 1.6 \u00c4q.) und (*p*TolS)₂ (0.33 g, 1.33 mmol, 1.6 \u00c4q.), auf Raumtemperatur erw\u00e4rmt und \u00fcber Nacht r\u00fchren gelassen.

Das Gemisch wurde bei 0 °C mit 20 mL einer wässrigen gesättigten NaHCO₃-Lösung hydrolysiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mit 8.5%-iger H₃PO₄-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 3 M NaOH neutralisiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Cyclohexan:Etylacetat + Et₃N; 100-50:1 + 5 Vol.-%) wurden die gewünschten Produkte (**59-63**) in Form orangefarbenen bis roten Ölen (Ausnahme **59**) erhalten.

Analytische Daten von TMS- und Isopropyl-substituierten Liganden **59**

Ausbeute	0.35 g, 0.91 mmol, 84%
R_f	(Cyclohexan:Etylacetat + Et ₃ N; 100:1 + 5 Vol.-%) = 0.15.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.36 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 1.18 [t, 6H, ³ J _{HH} = 6.69 Hz; SCH(CH ₃) ₂], 2.07 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.97 [sept, 1H, ³ J _{HH} = 6.69 Hz; SCH(CH ₃) ₂], 3.45, 3.47 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.56 Hz; CpCH ₂ N), 3.54, 3.57 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.56 Hz; CpCH ₂ N), 4.02 (s, 5H; Cp-H), 4.03 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.29 Hz; Cp-CH), 4.49 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.29 Hz; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.3 [3C; Si(CH ₃) ₃], 23.1 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 24.0 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 39.6 [1C; SCH(CH ₃) ₂], 45.2 [2C; N(CH ₃) ₂], 57.4 (1C; CpCH ₂ N), 71.2 (5C; Cp-CH), 74.2 (1C; Cp-CSi), 75.0 (1C; Cp-CH), 77.8 (1C; Cp-CH), 82.9 [1C; Cp-CSCH(CH ₃) ₂], 93.8 (1C; Cp-CCH ₂ N).
{¹H}²⁹Si-NMR	(119.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = -4.0 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃].
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 6.47 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 389 (100) (M ⁺), 344 (60) [(M-HNMe ₂) ⁺], 316 (13) [(M-SiMe ₃) ⁺], 303 (18) [(M-iPr-NMe ₂) ⁺], 272 (19) [(M-SiMe ₃ -NMe ₂) ⁺].

Analytische Daten von TMS- und *tert*-Butyl-substituierten Liganden 60

Ausbeute	0.09 g, 0.22 mmol, 19%
R_f	(Cyclohexan:Etylacetat + Et ₃ N; 100:1 + 5 Vol.-%) = 0.14.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.38 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 1.27 [s, 9H; SC(CH ₃) ₃], 2.08 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.51, 3.53 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 13.02 Hz; CpCH ₂ N), 3.60, 3.62 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 13.02 Hz; CpCH ₂ N), 4.02 (s, 5H; Cp-H), 4.11 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.20 Hz; Cp-CH), 4.61 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.38 Hz; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.9 [3C; Si(CH ₃) ₃], 32.0 [3C; SC(CH ₃) ₃], 45.5 [2C; N(CH ₃) ₂], 46.2 [1C; SC(CH ₃) ₃], 57.4 (1C; CpCH ₂ N), 71.6 (5C; Cp-CH), 75.6 (1C; Cp-CH), 78.8 (1C; Cp-CH), 81.0 [1C; Cp-CSC(CH ₃) ₃], 94.2 (1C; Cp-CCH ₂ N).
{¹H}²⁹Si-NMR	(119.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = -4.6 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃].
GC-El(+)-MS	t _R = 6.66 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 403 (40) (M ⁺), 346 (5) [(M-tBu) ⁺], 302 (100) [(M-tBu-NMe ₂) ⁺], 287 (6) [(M-tBu-Me-NMe ₂) ⁺].

Analytische Daten von TMS- und Phenyl-substituierten Liganden 61

Ausbeute	0.40 g, 0.93 mmol, 82%
R_f	(Cyclohexan:Etylacetat + Et ₃ N; 100:1 + 5 Vol.-%) = 0.16.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.35 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 1.86 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.29, 3.31 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.65 Hz; CpCH ₂ N), 3.59, 3.61 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.65 Hz; CpCH ₂ N), 4.03 (s, 5H; Cp-H), 4.09 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.29 Hz; Cp-CH), 4.54 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.38 Hz; Cp-CH), 6.82 (m, 1H; Ph-H _{para}), 6.93 (m, 2H; Ph-H _{meta}), 7.21 (m, 2H; Ph-H _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.2 [3C; Si(CH ₃) ₃], 44.9 [2C; N(CH ₃) ₂], 57.0 (1C; CpCH ₂ N), 71.1 (5C; Cp-CH), 75.1 (1C; Cp-CSi), 75.7 (1C; Cp-CH), 77.8 (1C; Cp-CH), 79.7 (1C; Cp-CSPH), 93.8 (1C; Cp-CCH ₂ N), 125.2 (1C; Ph-C _{para}), 126.8 (2C; Ph-C _{meta}), 128.9 (2C; Ph-C _{ortho}), 141.1 (1C, Ph-C _{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.8$ [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
GC-El(+)MS	$t_{\text{R}} = 8.57$ min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (100) (M^+), 379 (15) [($M-\text{NMe}_2$) $^+$], 314 (18) [($M-\text{SPh}$) $^+$].

Analytische Daten von TMS- und Benzyl-substituierten Liganden 62

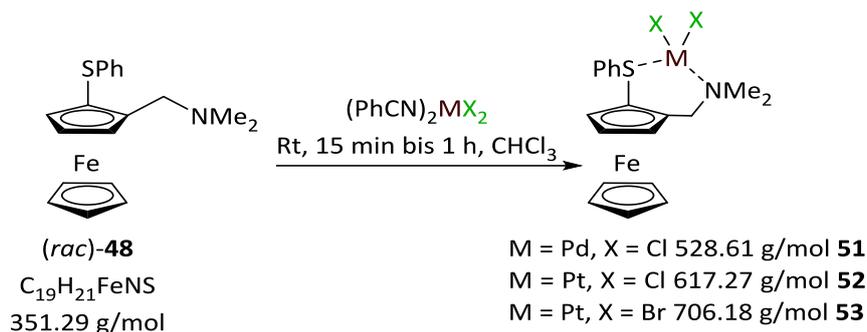
Ausbeute	0.28 g, 0.64 mmol, 76%
R_f	(Pentan:Et ₂ O + Et ₃ N; 50:1 + 5 Vol-%) = 0.53.
$^1\text{H-NMR}$	(600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.33$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.10 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.48, 3.50 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.47$ Hz; CpCH_2N), 3.51, 3.54 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.47$ Hz; CpCH_2N), 3.73, 3.75 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.47$ Hz; SCH_2Ph), 3.75, 3.77 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.47$ Hz; SCH_2Ph), 3.93 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.57$ Hz; Cp-CH), 3.96 (s, 5H; Cp-H), 4.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.57$ Hz; Cp-CH), 7.04 (m, 1H; $\text{Ph-H}_{\text{para}}$), 7.11 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{meta}}$), 7.20 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$).
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.6$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 42.6 (1C; SCH_2Ph), 45.3 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.5 (1C; CpCH_2N), 71.0 (5C; Cp-CH), 74.1 (1C; Cp-CSi), 74.8 (1C; Cp-CH), 77.1 (1C; Cp-CH), 83.8 (1C; Cp-CSBz), 93.2 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$), 127.4 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 129.0 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 129.8 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 139.6 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$).
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(119.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.9$ [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
GC-El(+)MS	$t_{\text{R}} = 9.42$ min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 437 (58) (M^+), 392 (100) [($M-\text{Me}_3$) $^+$], 346 (15) [($M-\text{Bz}$) $^+$], 303 (21) [($M-\text{Bz}-\text{NMe}_2$) $^+$].

Analytische Daten von TMS- und *p*-Tolyl-substituierten Liganden 63

Ausbeute	0.19 g, 0.042mmol, 51%
R_f	(Cyclohexan:Etylacetat + Et ₃ N; 50:1 + 5 Vol-%) = 0.56.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.36 [3C; Si(CH ₃) ₃], 1.90 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 1.97 (s, 3H; SPhCH ₃), 3.34, 3.36 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.56 Hz; CpCH ₂ N), 3.61, 3.63 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.56 Hz; CpCH ₂ N), 4.04 (s, 5H; Cp-H), 4.09 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.38 Hz; Cp-CH), 4.58 (d, 1H, ³ J _{HH} = 2.38 Hz; Cp-CH), 6.79 (d, 2H; ³ J _{HH} = 8.07 Hz; Ph-H _{meta}), 7.20 (m, 2H; ³ J _{HH} = 8.16 Hz; Ph-H _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(150.9 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.4 [3C; Si(CH ₃) ₃], 21.1 (1C; SPhCH ₃), 45.2 [2C; N(CH ₃) ₂], 57.3 (1C; CpCH ₂ N), 71.3 (5C; Cp-CH), 75.2 (1C; Cp-CSi), 75.7 (1C; Cp-CH), 77.9 (1C; Cp-CH), 80.7 (1C; Cp-CSPHCH ₃), 93.9 (1C; Cp-CCH ₂ N), 127.5 (2C; Ph-C _{meta}), 130.0 (2C; Ph-C _{ortho}), 135.1 (1C; Ph-C _{para}), 137.7 (1C, Ph-C _{ipso}).
{¹H}²⁹Si-NMR	(119.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.8 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃].
GC-El(+)^{MS}	t _R = 9.24 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 437 (100) (M ⁺), 393 (44) [(M-NMe ₂) ⁺], 319 (42) [(M-CH ₂ NMe ₂ -Me ₄) ⁺].

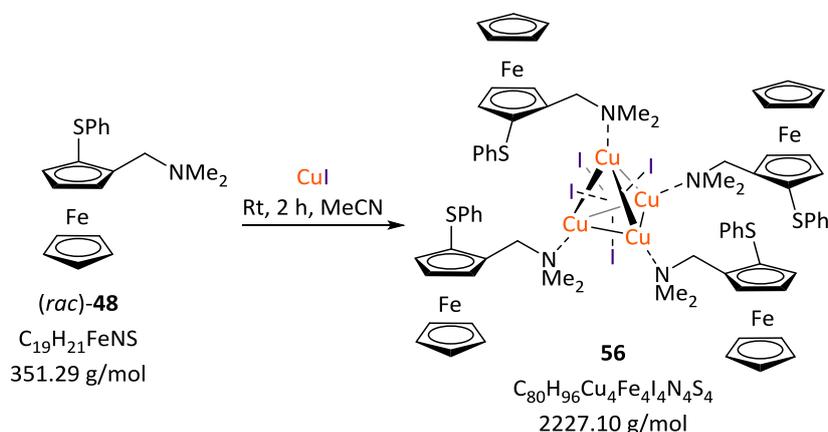
6.2.6 Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der Übergangsmetallkomplexe

6.2.6.1 Umsetzung des thiophenylsubstituierten Liganden **48** mit Pd- und Pt-Salzen



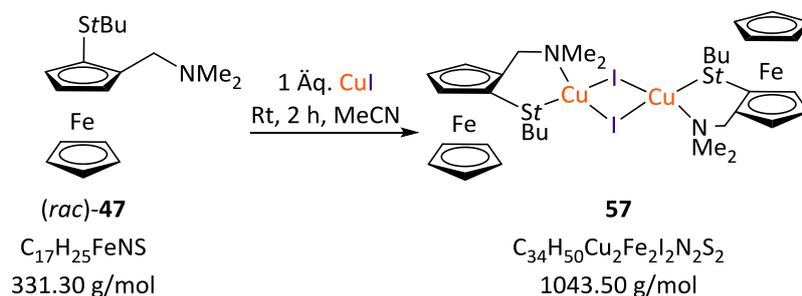
Das Edukt **(rac)-48** (84 mg, 0.2 mmol, 1 Äq.) wurde in Chloroform gelöst und das jeweilige Metallsalz zugegeben [(PhCN)₂PdCl₂: 76 mg, 0.2 mmol, 1 Äq.; (PhCN)₂PtCl₂: 94 mg, 0.2 mmol, 1 Äq.; (PhCN)₂PtBr₂: 112 mg, 0.2 mmol, 1 Äq.]. Die Reaktionslösung mit dem Palladiumsalz wurde für 15 min bei Raumtemperatur gerührt, die Gemische mit Platinsalzen wurden 18 h über Nacht gerührt. Anschließend wurden die jeweiligen Reaktionsgemische mit Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung bei 5 °C aufbewahrt. Es konnten nur geringe Mengen der jeweiligen Produkte erhalten werden, welche in einer nicht ausreichenden Menge für weitere analytische Verfahren zur Verfügung standen.

6.2.6.2 Umsetzung des thiophenylsubstituierten Liganden **48** mit CuI



Kupferiodid (19 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) wurde in 5 mL Acetonitril vorgelegt und der Ligand **48** (35 mg, 0.1 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 2 h gerührt, unter Rückfluss erhitzt, bis der ausgefallene Niederschlag wieder vollständig gelöst wurde und anschließend bei 5 °C bis zur Kristallbildung aufbewahrt. Der erhaltene kristalline Feststoff wurde in sehr geringen Mengen erhalten und konnte nur einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Für weitere analytische Methoden war nicht ausreichend Substanz vorhanden.

6.2.6.3 Umsetzung des *tert*-butylsubstituierten Liganden **47** mit CuI



Kupferiodid (191 mg, 1.0 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL Acetonitril vorgelegt und der Ligand **47** (331 mg, 1.0 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur für 2 h gerührt, unter Rückfluss erhitzt, bis der ausgefallene Niederschlag wieder vollständig gelöst wurde, und anschließend bei 5 °C bis zur Kristallbildung aufbewahrt.

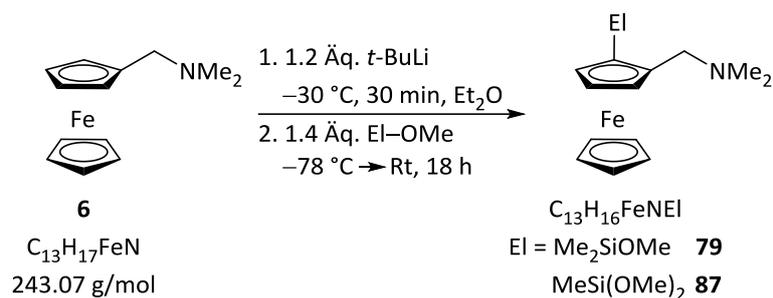
$^1\text{H-NMR}$ (600.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.34$ [s, 9H; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$], 2.20 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.95, 2.98 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.84 \text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.83, 3.86 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.35 \text{ Hz}$; CpCH_2N), 4.01 (m, 1H; Cp-CH), 4.04 (s, 5H; Cp-H), 4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.39 (m, 1H; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.8$ [3C; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$], 45.7 [1C; $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$], 46.2 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 68.7 (1C; Cp-CH), 69.1 (1C; $\text{Cp-CSC}(\text{CH}_3)_3$), 70.8 (1C; Cp-CH), 71.0 (5C; Cp-CH), 72.0 (1C; Cp-CH), 99.0 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$).

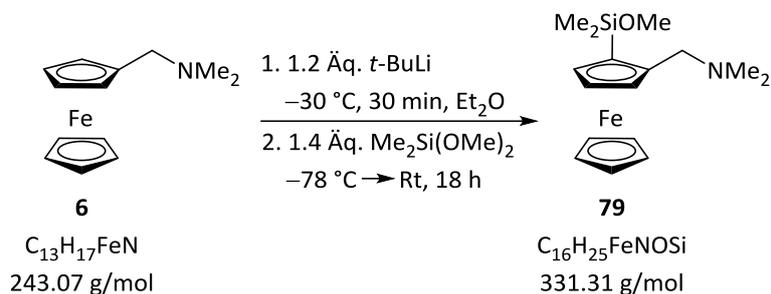
Elementaranalyse	Berechnet: C 39.14	H 4.83	N 2.68
	Gemessen: C 38.6	H 4.9	N 3.0

ESI(+)-MS m/z (%): 1043 (20) (M)⁺, 1044 (20) [($M+H$)⁺].

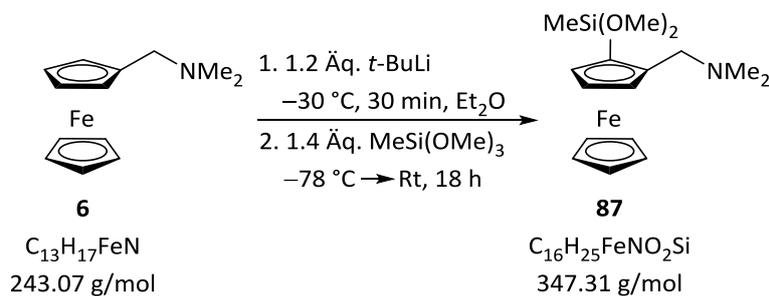
6.2.7 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von methoxysubstituierten *N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)ferrocenen



N,N-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) wurde in Et₂O vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. Zu der Lösung wurde unter Rühren *t*-BuLi (1.2 Äq.) gegeben und 30 min bei –30 °C gerührt. Anschließend wurde das jeweilige Elektrophil (1.4 Äq.) bei –78 °C zugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die verwendeten Elektrophile waren Dimethyldimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan. Das Gemisch wurde hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurden das Produkt **79** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O : Et₃N; 6 : 2 : 1) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 42% erhalten. Das andere Produkt **87** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 10 : 1 + 10 Vol.-%) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 8% erhalten.

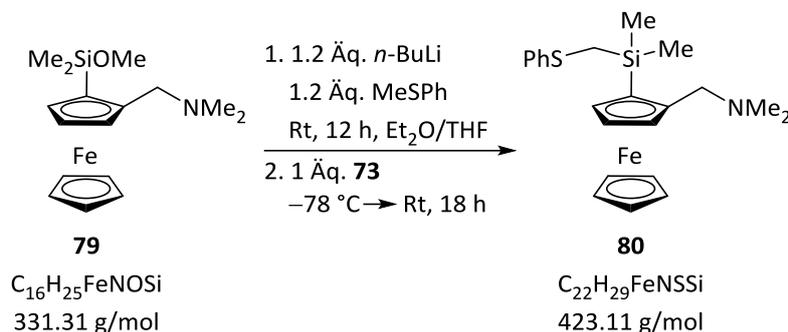
Analytische Daten von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylmethoxysilyl)-ferrocen (79)


R_f	<i>(n</i> -Pentan : Et ₂ O : Et ₃ N; 6:2:1) = 0.91.		
¹H-NMR	(600 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.43 [s, 3H; Si(CH ₃) ₂], 0.46 [s, 3H; Si(CH ₃) ₂], 2.06 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.77, 2.79 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.29 Hz; CpCH ₂ N), 3.44 (s, 3H; SiOCH ₃), 3.57, 3.59 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.29 Hz; CpCH ₂ N), 4.00 (m, 5H; Cp-CH), 4.08 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH) ppm.		
{¹H}-¹³C-NMR	(150.94 MHz, C ₆ D ₆): δ = -0.3 [1C; Si(CH ₃) ₂ OMe], -0.2 [1C; Si(CH ₃) ₂ OMe], 45.4 [2C; CH ₂ N(CH ₃) ₂], 50.9 [1C; SiMe ₂ (OCH ₃)], 60.2 (1C; CpCH ₂ N), 69.7 (5C; Cp-CH), 70.3 (1C; Cp-CSi), 70.5 (1C; Cp-CH), 74.6 (1C; Cp-CH), 75.4 (1C; Cp-CH), 90.8 (1C; Cp-CCH ₂ N) ppm.		
{¹H}-²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 10.6 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₂ OCH ₃].		
Elementaranalyse	Berechnet:	C 58.00	H 7.61 N 4.23
	Gemessen:	C 57.6	H 7.7 N 4.3
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 5.86 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; <i>m/z</i> (%): 331 (100) (<i>M</i> ⁺), 287 (31) [(<i>M</i> -NMe ₂) ⁺], 257 (54) [(<i>M</i> -NMe ₂ -OMe) ⁺], 242 (86) [(<i>M</i> -SiMe ₂ OMe) ⁺].		

Analytische Daten von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(methyldimethoxysilyl)-ferrocen (87**)**


R_f	(n-Pentan : Et ₂ O : Et ₃ N; 6 : 2 : 1) = 0.80.		
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.46 [s, 3H; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂], 2.17 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.86, 2.88 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.33 Hz; CpCH ₂ N), 3.53 (s, 3H; OCH ₃), 3.55 (s, 3H; OCH ₃), 3.85, 3.87 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.33 Hz; CpCH ₂ N), 4.08 (s, 5H; Cp-CH), 4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.18 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH).		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.0 [1C; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂], 45.5 [2C; CH ₂ N(CH ₃) ₂], 50.7 [1C; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂], 50.8 [1C; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂], 60.0 (1C; CpCH ₂ N), 67.0 (1C; Cp-CSi), 69.9 (5C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 74.5 (1C; Cp-CH), 75.5 (1C; Cp-CH), 90.8 (1C; Cp-CCH ₂ N).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -9.6 [s, 1Si; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂].		
Elementaranalyse	Berechnet:	C 55.33	H 7.26 N 4.03
	Gemessen:	C 56.5	H 7.4 N 5.3
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 5.97 min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 347 (100) (M ⁺), 303 (34) [(M-NMe ₂) ⁺], 273 (47) [(M-NMe ₂ -OMe) ⁺], 242 (47) [(M-SiMe(OMe) ₂) ⁺].		

6.2.9 Darstellung von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl)ferrocen (**80**)



0.32 mL (2.7 mmol, 1.2 Äq.) Thioanisol (**72**) wurden mit 1.1 mL (2.7 mmol, 1.2 Äq.) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) in Et₂O bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und 750 mg (2.3 mmol, 1 Äq.) des Edukts **79** zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht auf Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde das Produkt **80** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 83% (0.79 g, 1.8 mmol) erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.65.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.50 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.54 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 1.97 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.47, 2.55 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; SiCH₂SPh), 2.56, 3.60 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.47 Hz; CpCH₂N), 3.98 (s, 5H; Cp-CH), 4.08 (m, 2H; Cp-CH), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 6.92 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 7.08 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.35 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.5 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], -1.1 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 18.7 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 45.2 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 60.4 (1C; CpCH₂N), 69.6 (5C; Cp-CH), 69.9 (1C; Cp-CSi), 70.2 (1C; Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 75.7 (1C; Cp-CH), 91.0 (1C; Cp-CCH₂N), 125.0 (1C; SPh-*C*_{para}), 126.8 (2C; SPh-*C*_{meta}), 129.3 (2C; SPh-*C*_{ortho}), 142.0 (1C; SPh-*C*_{ipso}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.7 [s, 1Si; Si(CH₃)₂CH₂SPh].

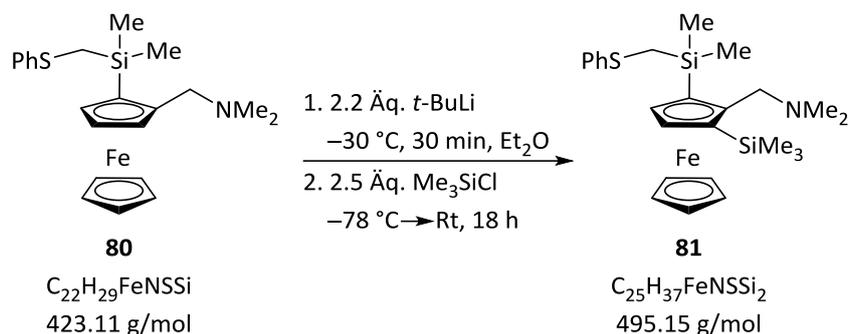
Elementaranalyse

Berechnet: C 62.40 H 6.90 N 3.31
Gemessen: C 62.5 H 7.1 N 3.1

GC-EI(+)MS****

$t_R = 10.78$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (36) (M^+), 378 (51) [$(M-NMe_2)^+$], 300 (28) [$(M-CH_2SPh)^+$], 257 (100) [$(M-CH_2SPh-NMe_2)^+$].

6.2.10 Darstellung von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-trimethylsilyl-1-{dimethyl[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**81**)



300 mg (0.7 mmol, 1 Äq.) des disubstituierten Ferrocenylliganden **80** wurden in Et₂O gelöst und auf –30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.82 mL (1.5 mmol, 2.2 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) gegeben und 30 min bei –30 °C gerührt. Anschließend wurden 0.23 mL (1.8 mmol, 2.5 Äq.) TMSCl bei –78 °C zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 25 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde das Produkt **81** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) als orangefarbene Kristalle in einer Ausbeute von 58% (202 mg, 0.41 mmol) erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.32 [s, 9H, CpSi(CH₃)], 0.45 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.54 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 1.94 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.47, 2.51 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; SiCH₂SPh), 3.00, 3.33 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.47 Hz; CpCH₂N), 3.99 (s, 5H; Cp-CH), 4.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.57 Hz; Cp-CH), 4.23 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.20 Hz; Cp-CH), 6.93 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 7.08 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.36 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = –1.0 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], –0.7 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 1.3 [3C; Si(CH₃)₃], 19.0 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 45.0 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 60.0 [1C; CpCH₂N], 69.9 (5C; Cp-CH), 73.5 (1C; Cp-CSi), 76.3 (1C; Cp-CH), 77.0 (1C; Cp-CH), 77.5 (1C; Cp-CH), 96.4

(1C; Cp-CCH₂N), 125.0 (1C; SPh-C_{para}), 126.8 (2C; SPh-C_{meta}), 129.4 (2C; SPh-C_{ortho}), 141.9 (1C; SPh-C_{ipso}).

¹H/²⁹Si-NMR

(59.6 MHz, C₆D₆): δ = -4.6 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -3.6 [s, 1Si; Si(CH₃)₂CH₂SPh].

Elementaranalyse

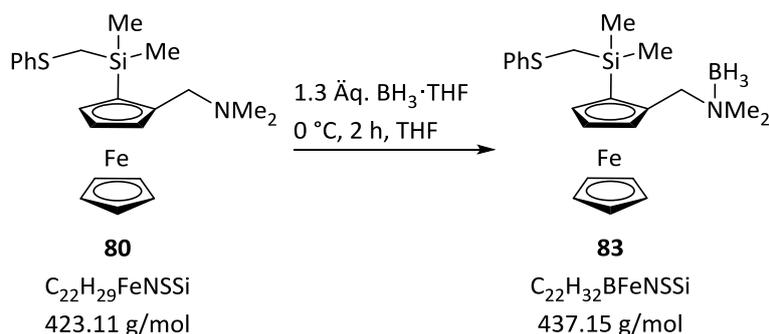
Berechnet: C 60.58 H 7.52 N 2.83

Gemessen: C 60.5 H 7.8 N 3.1

GC-EI(+)-MS

t_R = 23.76 min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min) (10 °C/min)]; m/z (%): 495 (11) (M^+), 450 (31) [(M -NMe₂)⁺], 372 (41) [(M -CH₂SPh)⁺], 329 (100) [(M -NMe₂-CH₂SPh)⁺].

6.2.11 Borierung von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocene (**80**)



220 mg (0.52 mmol, 1 Äq.) des disubstituierten Ferrocenylliganden **80** wurde in THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.65 mL (0.65 mmol, 1.3 Äq.) einer 1 M Lösung von BH₃ in THF gegeben und 2 h bei 0 °C gerührt. Bei nicht vollständigem Umsatz wurde das Gemisch bei Raumtemperatur rühren gelassen, bis dieser erreicht war. Anschließend wurde die Reaktion mit dest. H₂O gequenchet und das Produkt die wässrige Phase drei Mal mit je 25 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt **83** wurde als orangefarbene Kristalle in einer Ausbeute von 94% (215 mg, 0.49 mmol) erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.20.

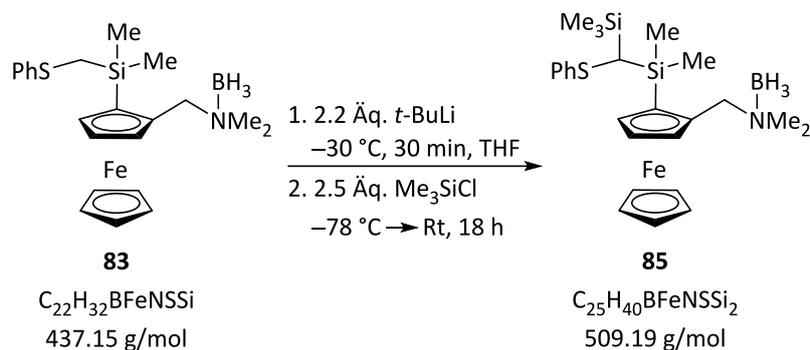
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.39 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.43 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 2.14 [d, 6H ³J_{HB} = 3.91 Hz; N(CH₃)₂], 2.24, 2.29 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; SiCH₂SPh), 3.76, 3.96 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 14.67 Hz; CpCH₂N), 3.81 (s, 5H; Cp-CH), 3.99 (m, 1H; Cp-CH), 4.02 (m, 1H; Cp-CH), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 6.93 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 7.07 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.29 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.4 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], -0.2 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 19.5 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 49.4 [1C; CH₂N(CH₃)₂], 50.3 [1C; CH₂N(CH₃)₂], 63.8 [1C; CpCH₂N], 70.0 (5C; Cp-CH), 71.3 (1C; Cp-CSi), 72.9 (1C; Cp-CH), 75.7 (1C; Cp-CH), 76.9 (1C; Cp-CH), 82.9 (1C; Cp-CCH₂N), 125.5 (1C; SPh-*C*_{para}), 127.1 (2C; SPh-*C*_{meta}), 129.5 (2C; SPh-*C*_{ortho}), 140.9 (1C; SPh-*C*_{ipso}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.6 [s, 1Si; Si(CH₃)₂CH₂SPh].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$	(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.9$ (s, 1B; NBH_3).			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 60.43	H 7.38	N 3.20
	Gemessen:	C 59.1	H 7.9	N 2.6
GC-EI(+)MS	$t_{\text{R}} = 10.78$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (36) [($M\text{-BH}_3$) ⁺], 378 (51) [($M\text{-BH}_3\text{-NMe}_2$) ⁺], 300 (28) [($M\text{-BH}_3\text{-CH}_2\text{SPh}$) ⁺], 257 (100) [($M\text{-BH}_3\text{-CH}_2\text{SPh-NMe}_2$) ⁺].			

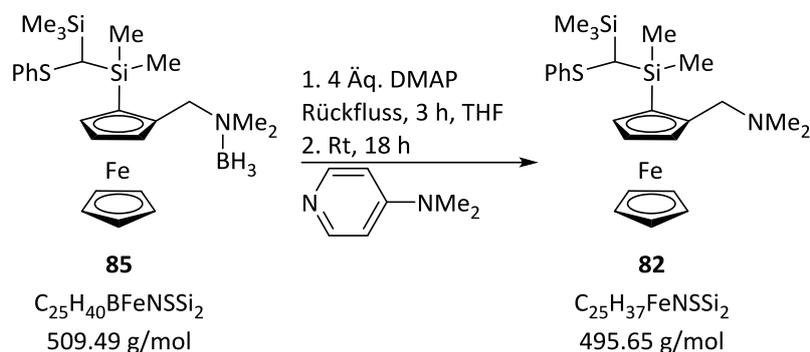
6.2.12 Darstellung von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethyl(trimethylsilyl)(phenylthio)methyl)silyl}ferrocenboran (**85**)



200 mg (0.46 mmol, 1 Äq.) des borierten disubstituierten Ferrocenylliganden **83** wurde in THF gelöst und auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 0.4 mL (1 mmol, 2.2 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) gegeben und 30 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden 0.15 mL (1.14 mmol, 2.5 Äq.) TMSCl bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit dest. H_2O gequencht und das Produkt drei Mal mit je 25 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **85** wurde in Form eines gelben Feststoff in einer Ausbeute von 87% (0.20 g, 0.4 mmol) ohne weitere säulenchromatographische Aufreinigung erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et_2O + Et_3N ; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.25.

GC-EI(+)MS $t_{\text{R}} = 23.18/23.37 \text{ min}$ [$80\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) – $300\text{ }^\circ\text{C}$ (5.5 min) ($10\text{ }^\circ\text{C/min}$)]; *m/z* (%): 495 (14/16) [(*M*- BH_3)⁺], 450 (6/8) [(*M*- BH_3 - NMe_2)⁺], 300 (15/16) [(*M*- BH_3 - $\text{CHSiMe}_3\text{SPh}$)⁺], 257 (100) [(*M*- BH_3 - $\text{CHSiMe}_3\text{SPh-NMe}_2$)⁺].

6.2.13 Deborierung von α -substituierten TMS-Thioetherliganden **85**

Die borierte Verbindung **84** (0.20 g, 0.4 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und mit 0.19 g (1.6 mmol, 4 Äq.) DMAP versetzt. Nach 3 h unter Rückfluss wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit dest. H₂O gequenchet, die Phasen getrennt, drei mal mit je 10 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit kaltem *n*-Pentan versetzt und vier mal mit jeweils 20 mL *n*-Pentan gewaschen, bis keine erkennbare Fällung des DMAP zu beobachten war. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) wurde das gewünschte Produkt **82** in Form eines orangefarbenen Öls erhalten (0.03 g, 0.06 mmol, 15%). Das ¹³C-NMR-Spektrum konnte nicht gemessen werden, da nicht genug Substanz für eine vollständige Messung zur Verfügung stand. Der erhaltene doppelte Satz an Signalen, der sich auf die gebildeten Diastereomere zurückführen lässt, wurde wie folgt ausgewertet: Die Signale für jede einzelne funktionelle Gruppe an der Verbindung **82** sind jeweils vor der Beschreibung dieser Gruppe aufgeführt. Es wurde nicht für jedes Signal die gleiche Gruppe doppelt aufgeschrieben. Eine eindeutige Zuordnung zu den jeweiligen Diastereomeren ist hierbei nicht möglich. Aufgrund der leichten Verunreinigung im ¹H-NMR-Spektrum wurde keine Elementaranalyse durchgeführt. Das Diastereomerenverhältnis wurde über die Integrale der Signale für die unteren Cyclopentadienylringe zu *d.r.* = 51.16 : 48.83 bestimmt und ist der unteren Abbildung 6.4 zu entnehmen.

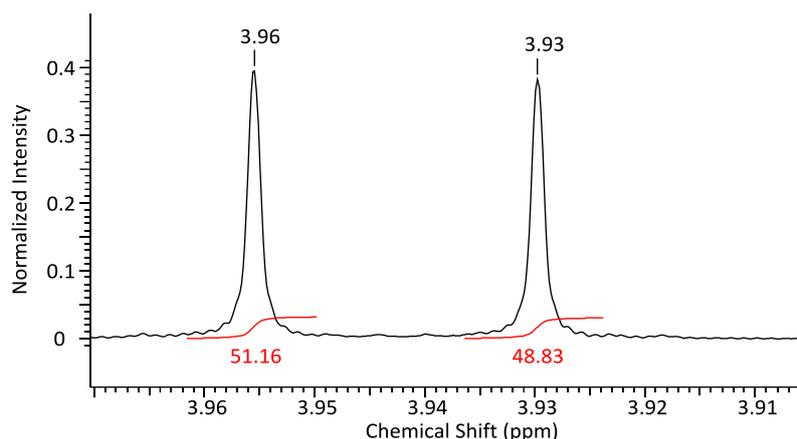


Abbildung 6.4 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **82**. Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses über die Integration der Signale für die unteren Cyclopentadienylringe.

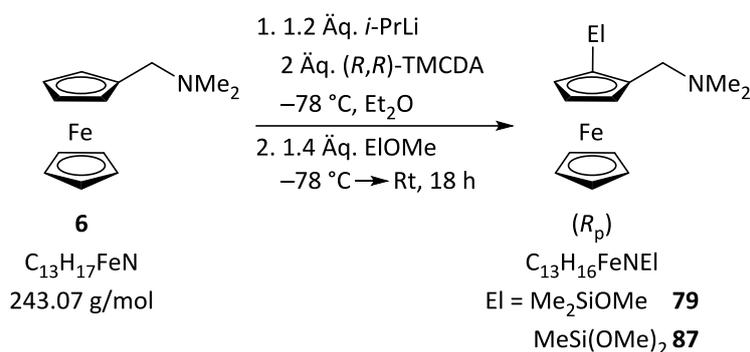
R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.83.

^1H -NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.10, 0.23 (s, 9H; SiCH₃), 0.51, 0.56 [s, 3H; Si(CH₃)₂CH(SiCH₃)₃SPh], 0.62, 0.62 [s, 3H; Si(CH₃)₂CH(SiCH₃)₃SPh], 1.97 [s, 1H; SiCH(SiCH₃)₃SPh], 2.04, 2.07 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.18 [s, 1H; SiCH(SiCH₃)₃SPh], 2.45, 2.49; 2.52, 2.55 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.78 Hz; CpCH₂N), 3.58, 3.61; 3.63, 3.66 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}$ = 12.41 Hz; CpCH₂N), 3.93, 3.96 (s, 5H; Cp-CH), 4.00, 4.02 (m, 1H; Cp-CH), 4.04 (m, 2H; Cp-CH), 4.09, 4.22 (m, 1H; Cp-CH), 6.81 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 6.93 (m, 3H; SPh-*H*_{para}, SPh-*H*_{meta}) 7.09 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.25, 7.50 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}).

{ ^1H }²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.8, -1.6 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], 2.7, 3.0 (s, 1Si; Si(CH₃)₂CH(SiCH₃)₃SPh].

GC-EI(+)MS t_{R} = 22.92 min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 495 (13) (M^+), 450 (7) [(M -NMe₂)⁺], 300 (14) [(M -CH(SiCH₃)₃SPh)⁺], 256 (100) [(M -NMe₂-CH(SiCH₃)₃SPh)⁺]; 23.10 min, m/z (%): 495 (14) (M^+), 450 (7) [(M -NMe₂)⁺], 300 (15) [(M -CH(SiCH₃)₃SPh)⁺], 256 (100) [(M -NMe₂-CH(SiCH₃)₃SPh)⁺].

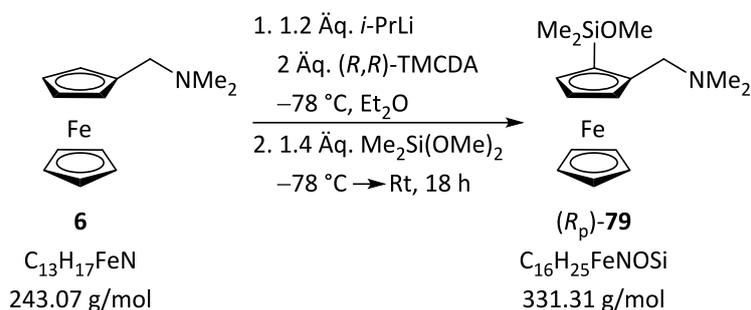
6.2.14 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von enantiomerenreinen methoxy-substituiertem (Aminomethyl)ferrocenen



2.8 g (16.4 mmol, 2 Äq.) (*R,R*)-TMEDA (**15**) wurden mit 14 mL (9.9 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi (0.7 M in *n*-Pentan) in Et₂O gelöst. Das Gemisch wurde auf –78 °C gekühlt und 2 g (8.2 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) zugegeben. Nach sorgfältiger Durchmischung wurde der Ansatz über eine Woche bei –78 °C aufbewahrt.

Die erhaltenen Kristalle wurden mit *n*-Pentan bei –78 °C gewaschen und erneut in Et₂O aufgenommen. Anschließend wurde das Elektrophil (1.4 Äq.) bei –78 °C zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die verwendete Elektrophile waren Dimethyldimethoxysilan und Methyltrimethoxysilan. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde das Produkt (*R_p*)-**79** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O : Et₃N; 6 : 2 : 1) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 51% erhalten. Das Produkt (*R_p*)-**87** wurde ohne Aufreinigung verwendet.

Analytische Daten von (*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylmethoxysilyl)-ferrocen (79)



R_f (*n*-Pentan : Et₂O : Et₃N; 6 : 2 : 1) = 0.85.

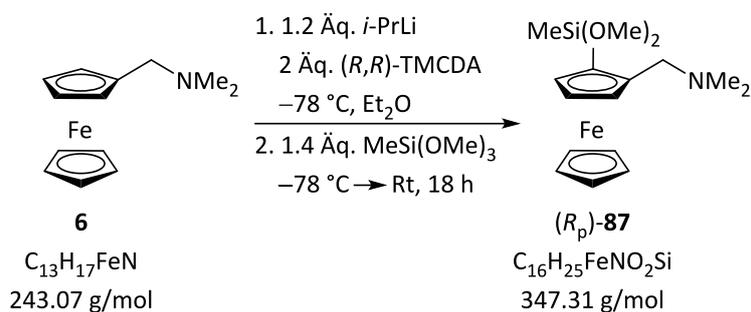
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.45 [s, 3H; Si(CH₃)₂OCH₃], 0.47 [s, 3H; Si(CH₃)₂OCH₃], 2.07 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.76, 2.79 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.23 Hz; CpCH₂N), 3.59, 3.62 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.23 Hz; CpCH₂N), 3.45 (s, 3H; OCH₃), 4.01 (s, 5H; Cp-CH), 4.09 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.20 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.3 [1C; Si(CH₃)₂OCH₃], -0.2 [1C; Si(CH₃)₂OCH₃], 45.4 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 50.9 (1C; Si(CH₃)₂OCH₃), 60.2 (1C; CpCH₂N), 69.7 (5C; Cp-CH), 70.4 (1C; Cp-CSi), 70.5 (1C; Cp-CH), 74.6 (1C; Cp-CH), 75.4 (1C; Cp-CH), 90.9 (1C; Cp-CCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 10.6 [s, 1Si; Si(CH₃)₂OCH₃].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 58.00	H 7.61	N 4.23
	Gemessen:	C 57.6	H 7.7	N 4.3

GC-EI(+)-MS t_R = 5.86 min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 331 (100) (M⁺), 287 (31) [(M-NMe₂)⁺], 257 (54) [(M-NMe₂-OMe)⁺], 242 (86) [(M-SiMe₂OMe)⁺].

Analytische Daten von (*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(methyldimethoxysilyl)-ferrocen (87)


R_f (*n*-Pentan : Et₂O : Et₃N; 6 : 2 : 1) = 0.80.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.46 [s, 3H; SiCH₃(OCH₃)₂], 2.12 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.86, 2.88 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.33 Hz; CpCH₂N), 3.85, 3.87 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.33 Hz; CpCH₂N), 3.53 (s, 3H; OCH₃), 3.55 (s, 3H; OCH₃), 4.08 (s, 5H; Cp-CH), 4.13-4.22 (3 x m, 1H; Cp-CH).

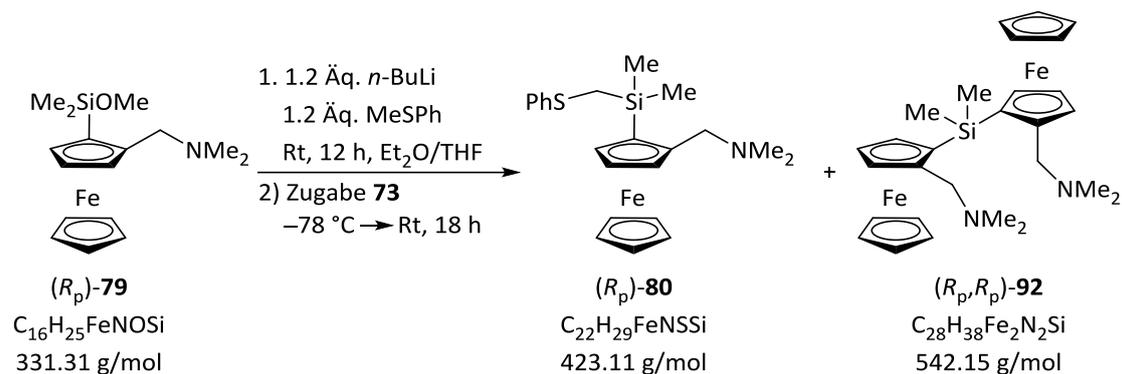
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.0 [1C; SiCH₃(OCH₃)₂], 45.5 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 50.7 [1C; SiCH₃(OCH₃)₂], 50.8 [1C; SiCH₃(OCH₃)₂], 60.0 (1C; CpCH₂N), 67.0 (1C; Cp-CSi), 69.9 (5C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CH), 74.5 (1C; Cp-CH), 75.5 (1C; Cp-CH), 90.8 (1C; Cp-CCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -9.6 [s, 1Si; SiCH₃(OCH₃)₂].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 55.33	H 7.26	N 4.03
	Gemessen:	C 56.5	H 7.4	N 5.3

GC-EI(+)^{MS} t_R = 5.97 min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 347 (100) (M⁺), 303 (34) [(M-NMe₂)⁺], 273 (47) [(M-NMe₂-OMe)⁺], 242 (47) [(M-SiMe(OMe)₂)⁺].

6.2.15 Darstellung von (*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{dimethyl-[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocen (**80**)



0.43 mL (3.6 mmol, 1.2 Äq.) Thioanisol (**72**) wurden mit 1.45 mL (3.6 mmol, 1.2 Äq.) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) in Et₂O bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt und 1 g (3 mmol, 1 Äq.) des Eduktes (*R_p*)-**79** zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde das Produkt (*R_p*)-**80** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer besten Ausbeute von 60% (754 mg, 1.8 mmol) erhalten. Bei dem Versuch, das Edukt zu reisolieren, wurde das Nebenprodukt (*R_p*)-**92** in einer besten Ausbeute von 46% erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.65.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.50 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 0.54 [s, 3H; Si(CH₃)₂], 1.97 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.46, 2.48 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; SiCH₂SPh), 2.54, 2.56 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; SiCH₂SPh), 2.54, 2.56 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.47 Hz; CpCH₂N), 3.59, 3.61 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.38 Hz; CpCH₂N), 3.98 (s, 5H; Cp-CH), 4.08 (m, 2H; Cp-CH), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m 1H; Cp-CH), 6.92 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 7.08 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.35 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.5 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], -1.1 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 18.7 [1C; Si(CH₃)₂CH₂SPh], 45.2 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 60.4 (1C; CpCH₂N), 69.6 (5C; Cp-CH), 69.9 (1C; Cp-CSi), 70.2 (1C;

Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 75.7 (1C; Cp-CH), 91.0 (1C; Cp-CCH₂N), 125.0 (1C; SPh-C_{para}), 126.8 (2C; SPh-C_{meta}), 129.3 (2C; SPh-C_{ortho}), 142.0 (1C; SPh-C_{ipso}).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.7$ [s, 1Si; Si(CH₃)₂CH₂SPh].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 62.40	H 6.90	N 3.31
	Gemessen:	C 62.1	H 6.6	N 3.3

GC-EI(+)-MS $t_R = 10.78$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (36) (M^+), 378 (51) [(M -NMe₂)⁺], 300 (28) [(M -CH₂SPh)⁺], 257 (100) [(M -CH₂SPh-NMe₂)⁺].

Analytische Daten des isolierten Nebenproduktes (*R_p*,*R_p*)-92

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.20.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.81$ [s, 6H; Si(CH₃)₂], 2.02 [s, 12H; N(CH₃)₂], 2.79, 2.81 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.38 Hz; CpCH₂N), 3.63, 3.65 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.29 Hz; CpCH₂N), 4.08 (s, 10H; Cp-CH), 4.12 (m, 2H; Cp-CH), 4.19 (m, 2H; Cp-CH), 4.35 (m, 2H; Cp-CH).

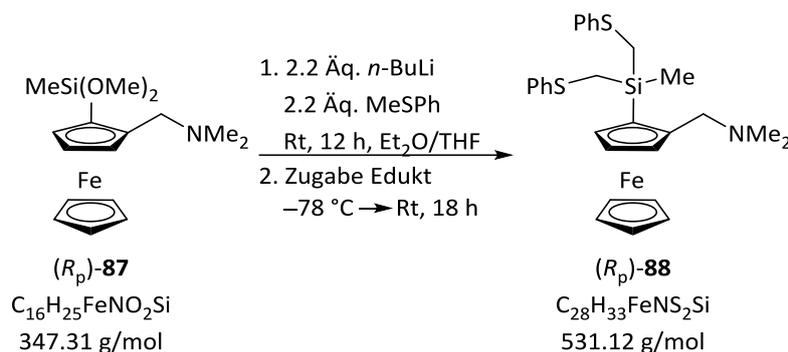
¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = 0.6$ [2C; Si(CH₃)₂], 45.4 [4C; CH₂N(CH₃)₂], 60.5 (2C; CpCH₂N), 69.7 (10C; Cp-CH), 69.8 (2C; Cp-CH), 72.6 (2C; Cp-CSi), 74.2 (2C; Cp-CH), 76.6 (2C; Cp-CH), 90.5 (2C; Cp-CCH₂N).

¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -7.1$ [s, 1Si; Si(CH₃)₂].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 62.00	H 7.06	N 5.16
	Gemessen:	C 63.1	H 7.5	N 4.6

ESI(+)-MS m/z (%): 498 (20) [(M -NMe₂)⁺], 409 (100) (M^+), 299 (50) [(M -FcCH₂NMe₂)⁺], 199 (50) [(M -SiMe₂FcCH₂NMe₂-NMe₂)⁺].

6.2.16 Darstellung von (*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-{methyl-di-[(phenylthio)methyl]silyl}ferrocene (**87**)



1.7 mL (14.5 mmol, 2.2 Äq) Thioanisol wurden mit 5.8 mL (14.5 mmol, 2.2 Äq) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) in Et₂O/THF bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt und 2.3 g (6.6 mmol, 1 Äq.) des Eduktes (*R_p*)-**87** ohne weitere Aufreinigung zugegeben. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurde (*R_p*)-**88** nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) als bräunliche zähe Flüssigkeit in einer besten Ausbeute von 43% (1.5 g, 2.8 mmol) erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 100 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.75.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.70 (s, 3H; SiCH₃), 1.95 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.50, 2.52 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.47 Hz; CpCH₂N), 2.62, 2.64 [AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; Si(CH₂SPh)₂], 2.70, 2.71 [AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; Si(CH₂SPh)₂], 2.71, 2.73 [AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.10 Hz; Si(CH₂SPh)₂], 2.78, 2.80 [AB-System, 1H, ²J_{HH} = 11.74 Hz; Si(CH₂SPh)₂], 3.68, 3.70 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.47 Hz; CpCH₂N), 4.06 (s, 5H; Cp-CH), 4.09 (m, 1H; Cp-CH), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.23 (m, 1H; Cp-CH), 6.93 (m, 2H; SPh-*H*_{para}), 7.06 (m, 4H; SPh-*H*_{meta}), 7.35 (m, 4H; SPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.1 (1C; SiCH₃), 17.4 [1C; Si(CH₂SPh)₂], 17.5 [1C; Si(CH₂SPh)₂], 45.1 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 60.4 [1C; CpCH₂N], 67.7 (1C; Cp-CSi), 69.9 (5C; Cp-CH), 70.5 (1C; Cp-CH), 74.9 (1C; Cp-CH), 76.2 (1C; Cp-CH), 91.0 (1C; Cp-CCH₂N), 125.3 (2C; SPh-C_{para}),

127.0 (2C; SPh-C_{meta}), 127.1 (2C; SPh-C_{meta}), 129.4 (4C; SPh-C-ortho), 141.3 (1C; SPh-C_{ipso}), 141.4 (1C; SPh-C_{ipso}).

¹H}²⁹Si-NMR

(59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.2$ [s, 1Si; Si(CH₂SPh)₂CH₃].

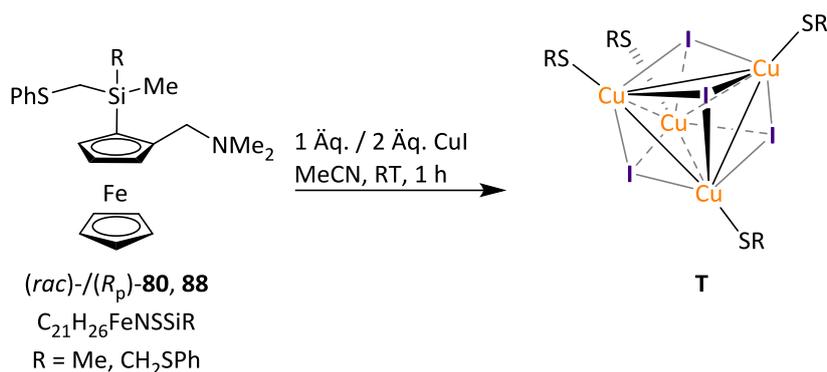
Elementaranalyse

Berechnet:	C 63.26	H 6.26	N 2.63
Gemessen:	C 63.2	H 6.3	N 2.6

ESI-(+)-MS

m/z (%): 532 (5) (*M*⁺), 487 (100) [(*M*-NMe₂)⁺].

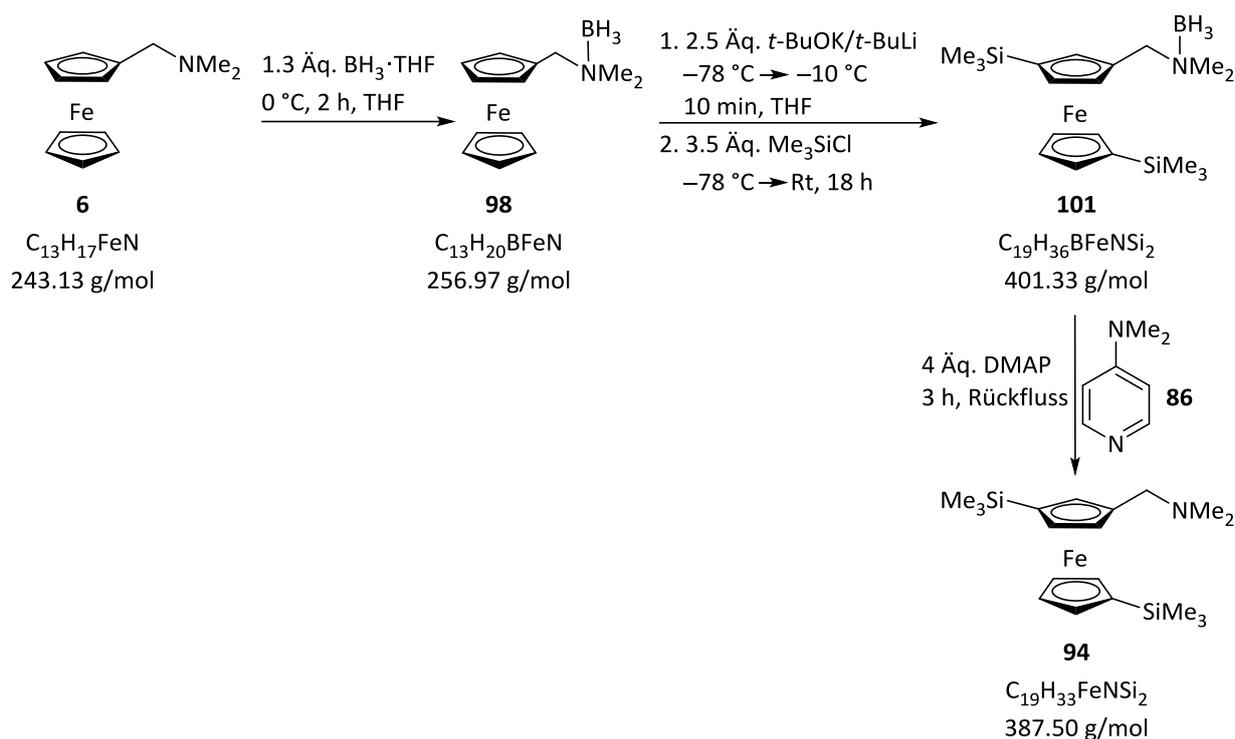
6.2.17 Darstellung der Kupfer(I)-Komplexe



Die eingesetzte Menge Kupfer(I)-iodid wurde in Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Anschließend wurde der jeweilige Ligand **80** oder **88** zugegeben und erneut 30 min gerührt. Die Lösung wurde zum Sieden erhitzt und über Nacht auf 0 °C gekühlt. Da keine lumineszierenden Kristalle entstanden waren, wurde die Lösung erneut zum Sieden erhitzt und abschließend auf –30 °C gekühlt. Es wurden keine messbaren Einkristalle erhalten. Die Einwaagen der Ansätze sind in Tabelle 6.4 dargestellt.

Tabelle 6.4: Massen und Stoffmengen des Kupfer(I)-iodids (CuI) und der jeweils eingesetzten Liganden (L).

Ligand:	Äq (CuI)	m(L) [g]	n(L) [mmol]	m(CuI) [g]	n(CuI) [mmol]
35	1	0.216	0.51	0.095	0.5
36	1	0.216	0.41	0.08	0.42
35	1.9	0.1	0.24	0.085	0.45
36	2.4	0.1	0.19	0.085	0.45
$(R_p)\text{-35}$	1.9	0.1	0.24	0.085	0.45
$(R_p)\text{-36}$	2.4	0.1	0.19	0.085	0.45

6.2.18 Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**94**)

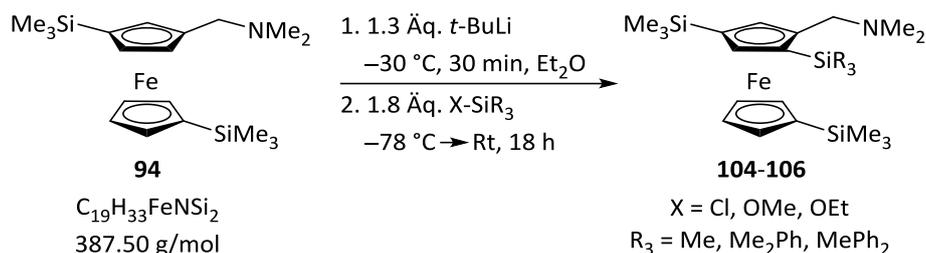
Es wurden 11 g (45.24 mmol, 1 Äq.) des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**6**) als Edukt in THF gelöst, auf $0^\circ C$ gekühlt und zwei Stunden rühren gelassen. Die Reaktion konnte mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Die Lösung wurde nach vollständigem Umsatz mit Wasser gequenchet, die Phasen getrennt, drei mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das borierte (Aminomethyl)ferrocen **98** konnte quantitativ mit einer Ausbeute $>99\%$ (11.63 g, 45.24 mmol) in Form vom gelben Feststoff erhalten werden.

8.45 g (32.87 mmol, 1 Äq.) der gelben Verbindung **98** wurden in THF gelöst und mit 9.22 g (82.17 mmol, 2.5 Äq.) *t*-BuOK versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf $-78^\circ C$ gekühlt und es wurden 43.3 mL (82.17 mmol, 2.5 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) zugegeben. Nach dem Aufwärmen auf $-10^\circ C$ und 10 minütigem Rühren, wurden bei $-78^\circ C$ 14.6 mL (115.03 mmol, 3.5 Äq.) des Trimethylchlorsilans zugegeben und anschließend bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H_2O gequenchet, die Phasen getrennt, die org. Phase drei mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es konnten 13 g (32.39 mmol, 99%) des borierten Rohprodukts **101** in Form eines dunkel roten Öls erhalten.

Das erhaltene Zwischenprodukt **101** (13 g, 32.39 mmol, 1 Äq.) wurde in THF gelöst und mit 15.83 g (129.57 mmol, 4 Äq.) DMAP versetzt. Nach 3 h unter Rückfluss wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde mit dest. H₂O gequenchet, die Phasen getrennt, drei mal mit je 50 mL Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit kaltem *n*-Pentan versetzt und vier mal mit jeweils 30 mL *n*-Pentan gewaschen, bis keine erkennbare Fällung des DMAP zu beobachten war. Nach der Entfernung des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) wurde das gewünschte Produkt **94** in Form eines roten Öls erhalten (2.51 g, 6.48 mmol, 20%).

R_f	(<i>n</i> -Pentan : Et ₂ O + Et ₃ N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.45.
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.24 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.26 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.13 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.26, 3.29 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.65 Hz; CpCH ₂ N) 3.31, 3.34 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.72 Hz; CpCH ₂ N), 3.85 (m, 1H; Cp-CH), 3.97 (m, 1H; Cp-CH), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.4 [3C; Si(CH ₃) ₃], 0.5 [3C; Si(CH ₃) ₃], 45.4 [2C; CH ₂ N(CH ₃) ₂], 59.9 (1C; CpCH ₂ N), 72.3 (1C; Cp-CH), 72.3 (1C; Cp-CH), 72.5 (1C; Cp-CSi), 73.0 (1C; Cp-CSi), 73.4 (1C; Cp-CH), 73.7 (1C; Cp-CH), 74.2 (1C; Cp-CH), 74.9 (1C; Cp-CH), 75.6 (1C; Cp-CH), 87.8 (1C; Cp-CCH ₂ N).
{¹H}²⁹Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.6 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃], -3.9 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃].
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 5.99 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 387 (100) (M ⁺), 343 (19) [(M-NMe ₂) ⁺], 314 (100) [(M-SiMe ₃) ⁺].

6.2.19 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von *ortho*-substituierten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenen

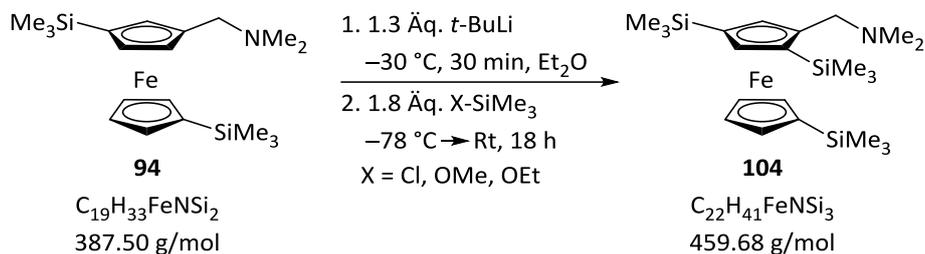


1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**94**) (1 Äq.) wurde in Et₂O vorgelegt und auf –30 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden 1.3 Äq. *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) zugegeben und 30 min bei –30 °C gerührt. Anschließend wurde das jeweilige Elektrophil (Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan, Trimethylethoxysilan; Dimethylphenylsilan, Dimethylphenylmethoxysilan; Methyl-diphenylchlorsilan, Methyl-diphenylmethoxysilan, Methyl-diphenylethoxysilan zu je 1.8 Äq.) bei –78 °C zugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit dest. H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Im Anschluss wurden alle erhaltenen Produkte mittels Säulenchromatographie aufgereinigt (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) als rötliche Öle erhalten. Die Ausbeuten der jeweiligen Produkte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 6.5 Auflistung der erhaltenen Produkte **104-106**, die eingesetzten Elektrophile und dessen Ausbeuten.

Produkt	X	SiR ₃	Ausbeute [%]
104	Cl	SiMe ₃	0.10 g, 0.22 mmol [32]
104	OMe	SiMe ₃	0.15 g, 0.32 mmol [47]
104	OEt	SiMe ₃	0.23 g, 0.49 mmol [56]
105	Cl	SiMe ₂ Ph	0.21 g, 0.40 mmol [78]
105	OMe	SiMe ₂ Ph	0.07 g, 0.13 mmol [25]
106	Cl	SiMePh ₂	0.31 g, 0.52 mmol [89]
106	OMe	SiMePh ₂	0.52 g, 0.89 mmol [99]
106	OEt	SiMePh ₂	0.28 g, 0.48 mmol [83]

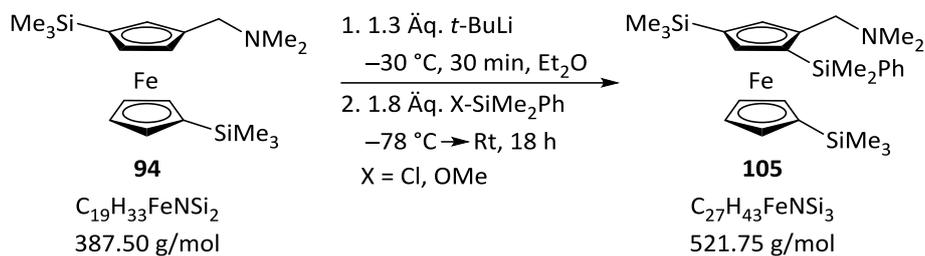
Analytische Daten von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,3,1'-tris(trimethylsilyl)-ferrocen (**104**)



Da es sich bei den in der Tabelle 6.5 gezeigten Produkten **104**, **105**, **106** um jeweils identische Verbindungen handelt, die unter Einsatz von unterschiedlichen Elektrophilen erhalten wurden, werden hier analytische Daten exemplarisch aus den Ansätzen mit Chlorsilanen aufgeführt. Sowohl die Verschiebungen in den NMR-Spektren, als auch im GC-MS-Chromatogrammen sind bei gleichen Verbindungen vernachlässigbar gering.

R_f	(<i>n</i> -Pentan : Et ₂ O + Et ₃ N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.76.
¹H-NMR	(600.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.26 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.30 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.42 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.03 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.87, 2.89 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.10 Hz; CpCH ₂ N), 3.69, 3.71 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.10 Hz; CpCH ₂ N), 3.78 (m, 1H; Cp-CH), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.09 (m, 1H; Cp-CH), 4.18 (m, 1H; Cp-CH), 4.29 (m, 1H; Cp-CH), 4.41 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}²⁹Si-NMR	(119.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.1 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃], -3.8 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃], -4.0 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃].
GC-EI(+)-MS	t _R = 6.26 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; <i>m/z</i> (%): 459 (100) (M ⁺), 415 (11) [(M-NMe ₂) ⁺], 386 (86) [(M-SiMe ₃) ⁺].

Analytische Daten von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl)ferrocen (**105**)



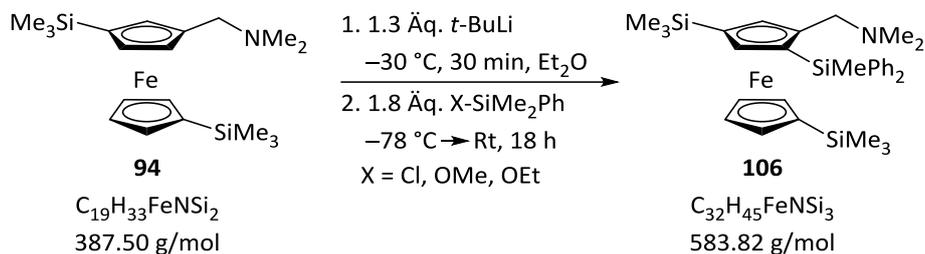
R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.80.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.64 [s, 3H; Si(CH₃)₂Ph], 0.70 [s, 3H; Si(CH₃)₂Ph], 1.91 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.88, 2.90 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.29 Hz; CpCH₂N), 3.60, 3.62 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.20 Hz; CpCH₂N), 3.78 (m, 1H; Cp-CH), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.14 (m, 1H; Cp-CH), 4.15 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 1H; Cp-CH), 4.50 (m, 1H; Cp-CH), 7.23 (m, 3H; Ph-*H*_{para}, Ph-*H*_{meta}), 7.72 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.47 Hz; Ph-*H*_{ortho}), 7.73 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.47 Hz; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -3.1 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -3.8 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -8.2 [s, 1Si; Si(CH₃)₂Ph].

GC-EI(+)-MS t_R = 8.30 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 521 (100) (*M*⁺), 478 (11) [(*M*-NMe₂)⁺], 448 (19) [(*M*-SiMe₃)⁺], 386 (38) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺].

Analytische Daten von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsilyl)ferrocen (106)



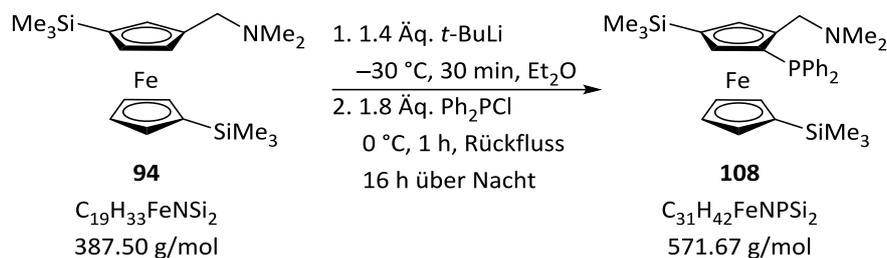
R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.87.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.24 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.25 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.98 [s, 3H; Si(CH₃)Ph₂], 0.70 [s, 3H; Si(CH₃)₂Ph], 1.89 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.88, 2.90 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.29 Hz; CpCH₂N), 3.44, 3.46 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.23 Hz; CpCH₂N), 3.84 (m, 1H; Cp-CH), 4.08 (m, 1H; Cp-CH), 4.13 (m, 1H; Cp-CH), 4.19 (m, 1H; Cp-CH), 4.45 (m, 1H; Cp-CH), 4.58 (m, 1H; Cp-CH), 7.21 (m, 3H; Ph-*H*_{para}, Ph-*H*_{meta}), 7.74 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.83 Hz; Ph-*H*_{ortho}), 7.75 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.83 Hz; Ph-*H*_{ortho}), 7.76 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.47 Hz; Ph-*H*_{ortho}), 7.77 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.47 Hz; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = -3.1 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -3.7 [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -11.2 [s, 1Si; Si(CH₃)Ph₂].

GC-EI(+)^{MS} t_R = 6.65 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; *m/z* (%): 540 (9) [(*M*-NMe₂)⁺], 510 (21) [(*M*-SiMe₃)⁺], 466 (5) [(*M*-NMe₂-SiMe₃)⁺], 386 (38) [(*M*-SiMe₂Ph)⁺].

6.2.20 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**108**)



Es wurden 0.23 g (0.60 mmol, 1 Äq.) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-ferrocen (**94**) in 25 mL Et₂O vorgelegt und bei –30 °C 0.45 mL (0.85 mmol, 1.4 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) zugetropft. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung bei 0 °C mit 0.20 mL (1.09 mmol, 1.8 Äq.) Diphenylchlorphosphan versetzt, 1 h unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit 20 mL H₂O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O + 5 Vol.-% Et₃N) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**108**) in Form von bräunlichem Öl erhalten (0.15 g, 0.26 mmol, 44%).

R_f (Et₂O + 5 Vol.-% Et₃N) = 0.86.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.01 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.35, 3.37 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.74 Hz; CpCH₂N), 3.87, 3.90 (ABX-System, 1H, ²J_{HH} = 12.74 Hz, ⁴J_{PH} = 1.75 Hz; CpCH₂N), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 4.01 (m, 1H; Cp-CH), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.30 (m, 1H; Cp-CH), 4.58 (m, 1H; Cp-CH), 6.98 (m, 1H; Ph-*H*_{para}), 7.08 (m, 5H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.43 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 7.79 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

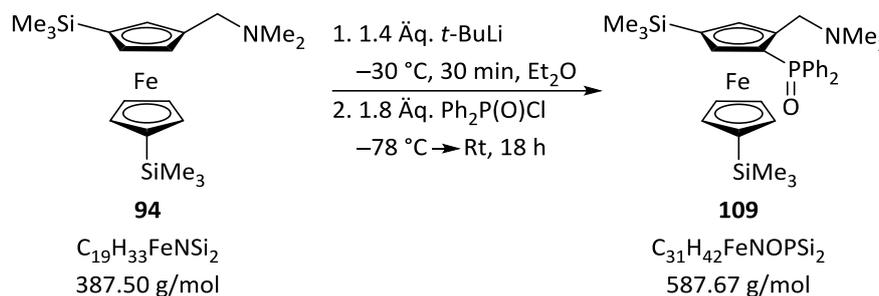
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.6 [3C; Si(CH₃)₃], 0.9 [3C; Si(CH₃)₃], 45.5 [2C; N(CH₃)₂], 59.0 (d, 1C, ³J_{CP} = 8.07 Hz; CpCH₂N), 71.8 (1C; Cp-CH), 74.1 (1C; Cp-CSi), 74.2 (1C; Cp-CH), 74.3 (d, 1C, ¹J_{CP} = 2.93 Hz; Cp-CP), 74.9 (1C; Cp-CSi), 76.0 (d, 1C, ²J_{CP} = 3.67 Hz; Cp-CH), 76.8 (1C; Cp-CH), 78.5 (d, 1C, ³J_{CP} = 4.40 Hz; Cp-CH), 80.0 (1C; Cp-CH), 94.5 (d, 1C, ²J_{CP} = 24.21 Hz; CpCCH₂N), 128.8 (1C; Ph-*C*_{para}), 129.6 (1C; Ph-*C*_{para}), 133.3 (d, 4C, ²J_{CP} =

18.34 Hz; Ph-C_{ortho}), 136.3 (d, 4C, $^3J_{CP} = 22.01$ Hz; Ph-C_{meta}), 141.9 (d, 2C, $^1J_{CP} = 10.27$ Hz; Ph-C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.1$ [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -3.4 [s, 1Si; Si(CH₃)₂].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -21.8$ (s, 1P; PPh₂).

6.2.21 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphinylferrocen (**109**)



Es wurden 0.24 g (0.61 mmol, 1 Äq.) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-ferrocen (**94**) in 25 mL Et₂O gelöst und bei –30 °C 0.45 mL (0.85 mmol, 1.8 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) tropfenweise zugegeben. Nach Erreichen von 0 °C wurde die rote Reaktionslösung mit 0.21 mL (1.10 mmol, 1.8 Äq.) Diphenylphosphinylchlorid bei –78 °C versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Lösung wurde mit 20 mL H₂O hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O + 5 Vol.-% Et₃N) wurde das Produkt **109** in Form von braunen Nadeln in einer Ausbeute von 69% (0.25 g, 0.42 mmol) isoliert.

R_f (Et₂O + 5 Vol.-% Et₃N) = 0.71.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.25 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.94 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.28, 3.31 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.96 Hz; CpCH₂N), 4.00, 4.03 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.96 Hz; CpCH₂N), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.16 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH), 4.44 (m, 1H; Cp-CH), 4.58 (m, 1H; Cp-CH), 5.16 (m, 1H; Cp-CH), 7.03 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.07 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.91 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 8.07 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

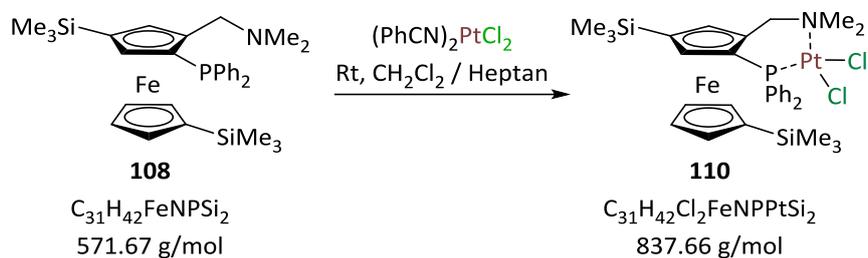
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.6 [3C; Si(CH₃)₃], 0.8 [3C; Si(CH₃)₃], 45.4 [2C; N(CH₃)₂], 58.5 (1C; CpCH₂N), 72.4 (1C; Cp-CH), 74.2 (1C; Cp-CSi), 74.8 (d, 1C, ¹J_{CP} = 7.89 Hz; Cp-CP), 75.1 (1C; Cp-CSi), 76.0 (1C; Cp-CH), 77.2 (1C; Cp-CH), 78.1 (1C; Cp-CH), 78.4 (d, 1C, ³J_{CP} = 13.20 Hz; Cp-CH), 79.8 (d, 1C, ²J_{CP} = 10.82 Hz; Cp-CH), 93.2 (d, 1C, ²J_{CP} = 11.55 Hz; CpCCH₂N), 128.9,

129.01 (d, 2C, $^2J_{CP} = 12.84$ Hz; PPh-C_{ortho}), 131.2 (d, 1C, $^4J_{CP} = 2.57$ Hz; PPh-C_{para}), 131.5 (d, 1C, $^4J_{CP} = 2.38$ Hz; PPh-C_{para}), 132.2, 132.3 (d, 2C, $^{2\text{oder}3}J_{CP} = 9.72$ Hz; PPh-C_{meta} oder PPh-C_{ortho}), 132.3, 132.4 (d, 1C, $^{2\text{oder}3}J_{CP} = 9.90$ Hz; PPh-C_{meta} oder PPh-C_{ortho}), 132.5, 132.6 (d, 1C, $^{2\text{oder}3}J_{CP} = 9.35$ Hz; PPh-C_{meta} oder PPh-C_{ortho}), 132.9, 133.0 (d, 1C, $^{2\text{oder}3}J_{CP} = 7.70$ Hz; PPh-C_{meta} oder PPh-C_{ortho}), 135.4, 135.4 (d, 1C, $^1J_{CP} = 103.25$ Hz; PPh-C_{ipso}), 136.9, 138.0 (d, 1C, $^1J_{CP} = 106.37$ Hz; PPh-C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.0$ [s, 1Si; Si(CH₃)₃], -3.5 [s, 1Si; Si(CH₃)₂].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 25.0$ (s, 1P; PPh₂).

6.2.2 Umsetzung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**108**) mit Platin(II)chlorid



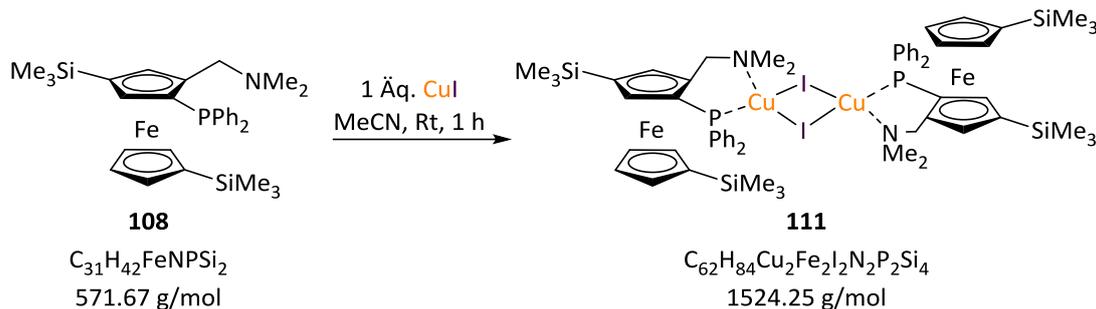
114 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocens (**108**) wurden in Dichlormethan gelöst und mit 94 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Bis(benzonitril)platin(II)chlorid versetzt. Das Gemisch wurde 15 min bei Raumtemperatur rühren gelassen und anschließend ohne weiteres Rühren mit Heptan überschichtet. Die Lösung wurde bis zur Kristallbildung bei 5 °C aufbewahrt. Nach augenscheinlicher Bildung kristalliner Substanz wurden diese entnommen und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die gewünschte Verbindung **110** wurde in Form von gelben Kristallen erhalten. Aufgrund der geringen Menge der erhaltenen Verbindung **110** konnten nur die ^1H -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR-Spektren in Acetonitril aufgenommen werden.

^1H -NMR (400.3 MHz, CD_3CN): $\delta = 0.15$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.22 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.61 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.90 (m, 1H; Cp-CH), 3.32 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.36 (m, 1H; Cp-CH), 3.53, 3.56 (ABX-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.20$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 2.81$ Hz; CpCH₂N), 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.31 (m, 1H; Cp-CH), 4.58 (m, 1H; Cp-CH), 4.71, 4.75 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 13.20$ Hz; CpCH₂N), 7.36 (m, 4H; Ph-*H*_{ortho}), 7.67 (m, 4H; Ph-*H*_{meta}), 8.32 (m, 2H; Ph-*H*_{para}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si}$ -NMR (59.6 MHz, CD_3CN): $\delta = -2.6$ [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.2 [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P}$ -NMR (59.6 MHz, CD_3CN): $\delta = -7.8$ (s, 1P; PPh₂).

6.2.23 Umsetzung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**108**) mit Kupfer(I)iodid

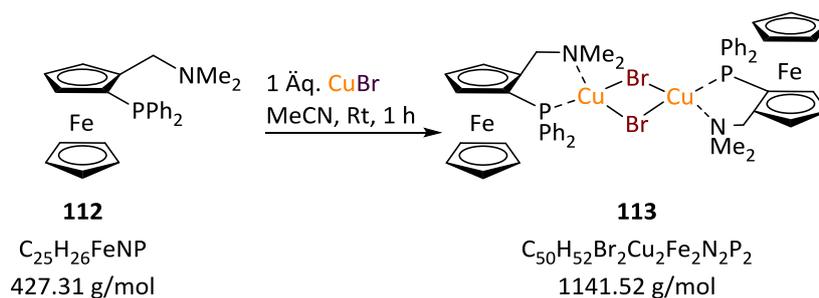


Es wurden zunächst 38 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Kupfer(I)iodid in Acetonitril gelöst und 114 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**108**) zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Kristallbildung bei 5°C aufbewahrt. Nach der Bildung der gewünschten Verbindung **111**, welche in Form von orangefarbenen Kristallen in einer sehr geringen Menge isoliert werden konnte, wurde einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchungen durchgeführt. Außerdem gelang die Messung der NMR-Kerne ^{29}Si und ^{31}P . Das aufgenommene 1H -NMR-Spektrum kann nicht vollständig ausgewertet werden, da keine klaren Signale erkennbar sind.

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9$ [s, 1Si; $Si(CH_3)_3$], -2.9 [s, 1Si; $Si(CH_3)_2$].

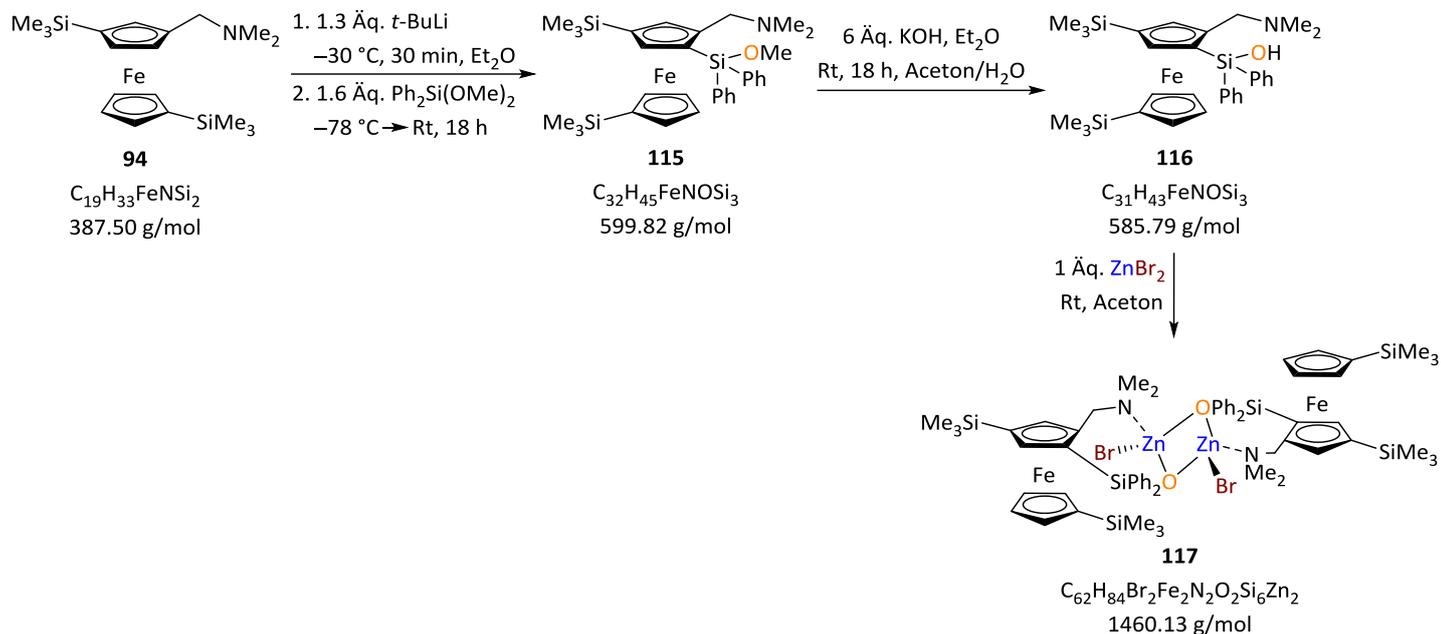
$\{^1H\}^{31}P$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.1$ (s, 1P; PPh_2).

6.2.24 Umsetzung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**112**) mit Kupfer(I)bromid



Es wurden 29 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Kupfer(I)bromid in Acetonitril gelöst und 85 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-diphenylphosphanferrocen (**112**) zugegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Kristallbildung bei 5°C aufbewahrt. Nach der Bildung der gewünschten Verbindung **113**, welche in Form von gelben Kristallen in einer sehr geringen Menge isoliert werden konnte, wurde einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchungen durchgeführt. Es konnte keine Aufnahme der NMR-spektroskopischen Daten erfolgen.

6.2.25 Umsetzung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**94**) mit Diphenyldimethoxysilan und Synthese des Zink-Komplexes



Es wurden 0.17 g (0.44 mmol, 1 Äq.) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-ferrocen (**94**) in 25 mL Et_2O gelöst, bei -30 °C 0.30 mL (0.57 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in *n*-Pentan) zugegeben und 30 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C gekühlt, mit 0.16 mL (0.71 mmol, 1.6 Äq.) des Diphenyldimethoxysilans versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Lösung wurde mit 20 mL H_2O hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Pentan : Et_2O + Et_3N ; 10 : 1 + 5 Vol.-%) konnte das Produkt **115** in Form eines rötlichen Öls in einer Ausbeute von 66% (0.17 g, 0.29 mmol) isoliert werden.

Das erhaltene Produkt wurde weiter der basischen Hydrolyse unterzogen. Hierzu wurden 0.13 g (0.23 mmol, 1 Äq.) des Produkts **115** in einem 30 mL Gemisch aus Aceton und Wasser gelöst und mit 0.08 g (1.36 mmol, 6 Äq.) Kaliumhydroxid versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wurde dreimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Pentan : Et_2O + Et_3N ; 10 : 1 + 5 Vol.-%) konnte das Produkt **116** in Form eines rötlichen Öls in einer quantitativen Ausbeute von 99% (0.13 g, 0.23 mmol) isoliert werden.

Weiterhin wurden 0.08 g (0.14 mmol, 1 Äq.) des Produkts **116** in 10 mL Aceton gelöst mit 0.03 g (0.14 mmol, 1 Äq.) Zinkbromid versetzt und bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Lösung aller Bestandteile gerührt. Anschließend wurde das Gemisch bei Raumtemperatur bis zur Kristallbildung stehen gelassen. Anschließend wurden 50% (0.1 g, 0.07 mmol) des gewünschten Produkts **117** in Form von rötlichen Kristallen isoliert werden.

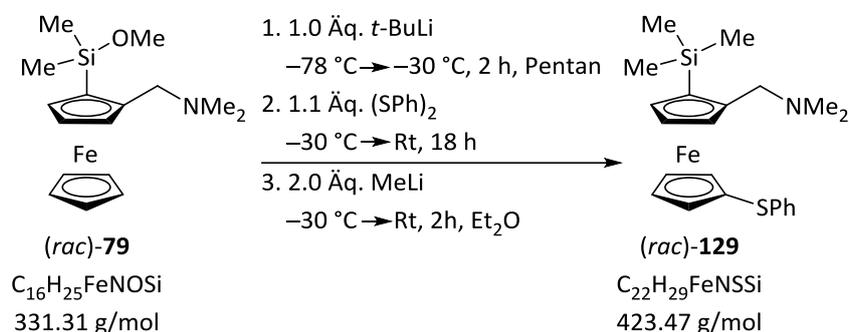
Analytische Daten von **116**

R_f	(<i>n</i> -Pentan : Et ₂ O + Et ₃ N; 10 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.49.
¹H-NMR	(400.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.22 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.25 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 1.86 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.70, 2.73 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.23 Hz; CpCH ₂ N), 3.58 (m, 1H; Cp-CH), 3.76 (m, 1H; Cp-CH), 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 4.20, 4.23 (AB-System, 1H, ² J _{HH} = 12.10 Hz; CpCH ₂ N), 4.36 (m, 1H; Cp-CH), 7.22 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{meta} , Ph- <i>H</i> _{para}), 7.27 (m, 1H; Ph- <i>H</i> _{para}), 7.35 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{meta}), 7.76 (bs, 1H, SiPh ₂ OH), 7.91 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{ortho}), 8.21 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(100.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.6 [3C; Si(CH ₃) ₃], 0.8 [3C; Si(CH ₃) ₃], 44.0 [2C; N(CH ₃) ₂], 61.4 (1C; CpCH ₂ N), 71.6 (1C; Cp-CH), 73.6 (1C; Cp-CH), 73.6 (1C; Cp-CSi), 73.9 (1C; Cp-CH), 74.2 (1C; Cp-CSi), 74.8 (1C; Cp-CSi), 76.7 (1C; Cp-CH), 79.1 (1C; Cp-CH), 80.5 (1C; Cp-CH), 92.7 (1C; CpCCH ₂ N), 130.1 (2C; PPh- <i>C</i> _{ortho}), 130.2 (2C; PPh- <i>C</i> _{ortho}), 130.3 (1C; PPh- <i>C</i> _{para}), 135.5 (2C; PPh- <i>C</i> _{meta}), 135.7 (2C; PPh- <i>C</i> _{meta}), 136.3 (1C; PPh- <i>C</i> _{para}), 139.4 (1C; PPh- <i>C</i> _{ipso}), 140.2 (1C; PPh- <i>C</i> _{ipso}).
{¹H}²⁹Si-NMR	(79.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.3 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃], -3.7 [s, 1Si; Si(CH ₃) ₃], -12.4 [s, 1Si; SiPh ₂ OH].

Analytische Daten vom Zink-Komplex 117

- $^1\text{H-NMR}$** (400.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.04$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.22 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.86 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.15 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.93, 2.96 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.84$ Hz; CpCH_2N), 3.05 (m, 1H; Cp-CH), 3.70 (m, 1H; Cp-CH), 3.74 (m, 1H; Cp-CH), 3.96 (m, 1H; Cp-CH), 4.11 (AB-System, 1H; CpCH_2N), 4.14 (m, 2H; Cp-CH), 7.45 (m, 6H; $\text{Ph-H}_{\text{meta}}$, $\text{Ph-H}_{\text{para}}$), 7.93 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$), 8.11 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.1$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.2 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 46.7 [1C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 48.8 [1C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.7 (1C; CpCH_2N), 71.3 (1C; Cp-CH), 72.6 (1C; Cp-CH), 73.2 (1C; Cp-CH), 73.7 (1C; Cp-CSi), 74.6 (1C; Cp-CH), 76.6 (1C; Cp-CSi), 77.2 (1C; Cp-CSi), 78.6 (1C; Cp-CH), 81.3 (1C; Cp-CH), 86.4 (1C; CpCCH_2N), 127.5 (2C; $\text{PPh-C}_{\text{ortho}}$), 127.6 (2C; $\text{PPh-C}_{\text{ortho}}$), 129.7 (1C; $\text{PPh-C}_{\text{para}}$), 129.8 (1C; $\text{PPh-C}_{\text{para}}$), 136.2 (2C; $\text{PPh-C}_{\text{meta}}$), 136.6 (2C; $\text{PPh-C}_{\text{meta}}$), 136.7.4 (1C; $\text{PPh-C}_{\text{ipso}}$), 137.7 (1C; $\text{PPh-C}_{\text{ipso}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.0$ [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.3 [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -10.8 [s, 1Si; SiPh_2O].

6.2.26 Darstellung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-thiophenylferrocen (**129**)



Es wurden 1.31 g (3.9 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilylferrocen (**79**) in *n*-Pentan vorgelegt und anschließend auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Zu der Reaktionslösung wurden 2.00 mL *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (3.9 mmol, 1.0 Äq.) gegeben und zwei Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.95 g Diphenyldisulfid (4.3 mmol, 1.1 Äq.) abgefangen und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung erneut auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, 4.9 mL Methyllithium (1.6 M in Et₂O) (7.9 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. H₂O gequenchet und drei Mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan : Diethylether + Et₃N; 50:1 + 5 Vol.-%) wurde *N,N* Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-thiophenylferrocen (**129**) (1.39 g, 3.3 mmol, 84%) als braunes Öl erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et₂O + Et₃N; 10 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.65.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.37 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.03 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.74, 2.76 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.61, 3.64 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.98 (m, 1H; Cp-CH), 4.04 (m, 2H; Cp-CH), 4.21 (m, 2H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.31 (m, 1H; Cp-CH), 6.84 (m, 1H; Ph-*H*_{para}), 6.96 (m, 2H; Ph-*H*_{meta}), 7.18 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.7 [3C; Si(CH₃)₃], 45.3 [2C; N(CH₃)₂], 59.9 (1C; CpCH₂N), 71.7 (1C; Cp-CH), 71.8 (1C; Cp-CH), 71.8 (1C; Cp-CH), 74.3 (1C; Cp-CSi), 75.7 (1C; Cp-CH), 76.5 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C;

Cp-CSPH), 76.9 (1C; Cp-CH), 92.3 (1C; Cp-CCH₂N), 125.4 (1C; Ph-C_{para}), 126.6 (2C; Ph-C_{meta}), 129.3 (2C; Ph-C_{ortho}), 141.9 (1C; Ph-C_{ipso}).

¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.8 [1Si; Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS t_R = 9.36 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (100) [M⁺], 379 (19) [(M-NMe₂)⁺], 350 (20) [(M-SiMe₃)⁺], 314 (65) [(M-SPh)⁺], 270 (17) [(M-SPh-NMe₂)⁺].

Analytische Daten des (Rp)-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-thiophenylferrocen (129)

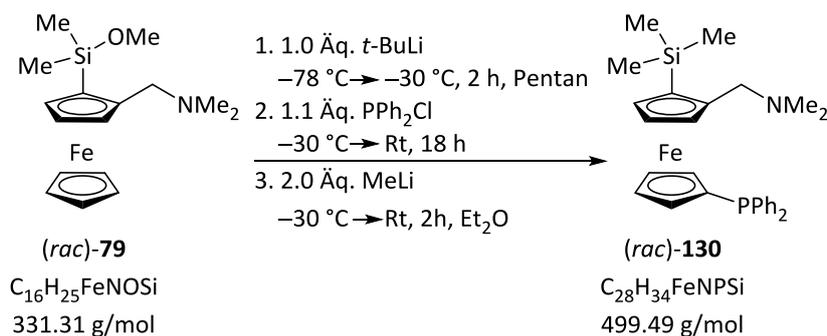
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.37 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.03 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.74, 2.77 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.61, 3.64 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.98 (m, 1H; Cp-CH), 4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.05 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 2H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.30 (m, 1H; Cp-CH), 6.84 (m, 1H; Ph-H_{para}), 6.96 (m, 2H; Ph-H_{meta}), 7.18 (m, 2H; Ph-H_{ortho}).

¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.7 [3C; Si(CH₃)₃], 45.3 [2C; N(CH₃)₂], 59.8 (1C; CpCH₂N), 71.7 (1C; Cp-CH), 71.7 (1C; Cp-CH), 71.8 (1C; Cp-CH), 74.3 (1C; Cp-CSi), 75.7 (1C; Cp-CH), 76.4 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CSPH), 76.9 (1C; Cp-CH), 92.3 (1C; Cp-CCH₂N), 125.4 (1C; Ph-C_{para}), 126.6 (2C; Ph-C_{meta}), 129.3 (2C; Ph-C_{ortho}), 141.9 (1C; Ph-C_{ipso}).

¹H}²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.8 [1Si; Si(CH₃)₃].

GC/EI-MS t_R = 9.36 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 423 (100) [M⁺], 379 (20) [(M-NMe₂)⁺], 350 (20) [(M-SiMe₃)⁺], 314 (59) [(M-SPh)⁺], 270 (15) [(M-SPh-NMe₂)⁺].

6.2.27 Darstellung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-diphenylphosphanferrocen (**130**)



Es wurden 1.27 g (3.8 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilylferrocen (**79**) in *n*-Pentan vorgelegt und anschließend auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Zu der Reaktionslösung wurden 2.00 mL *tert*-Butyllithium (1.9 M in Pentan) (3.8 mmol, 1.0 Äq.) gegeben und zwei Stunden gerührt. Daraufhin wurde die Reaktion bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.78 mL Chlordiphenylphosphan (4.3 mmol, 1.1 Äq.) abgefangen und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung erneut auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, 4.8 mL Methyllithium (1.6 M in Et_2O) (7.7 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben und mittels DC-Kontrolle solange gerührt, bis ein vollständiger Umsatz beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. H_2O hydrolysiert und drei Mal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan : Diethylether + Et_3N ; 50:1 + 5 Vol-%) aufgereinigt wurde das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-diphenylphosphanferrocen (**130**) (1.11 g, 2.2 mmol, 58%) als bräunliche Kristalle erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Et_2O + Et_3N ; 50 : 1 + 5 Vol.-%) = 0.74

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.34 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.00 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.54, 2.56 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23\text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.46, 3.49 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23\text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.99 (m, 2H; Cp-CH), 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.15 (m, 2H; Cp-CH), 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH), 7.07 (m, 6H; $\text{Ph-}H_{\text{meta}}$, $\text{Ph-}H_{\text{para}}$), 7.51 (m, 4H; $\text{Ph-}H_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 0.7 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 45.2 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.0 (1C; CpCH_2N), 71.6 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 1.47\text{ Hz}$; Cp-CH), 72.6 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 4.40\text{ Hz}$;

Cp-CH), 72.8 (d, 1C, $J_{CP} = 2.93$ Hz; Cp-CH), 73.4 (1C; Cp-CSi), 74.0 (d, 1C, $^2J_{CP} = 16.14$ Hz; Cp-CH), 74.2 (d, 1C, $^3J_{CP} = 12.47$ Hz; Cp-CH), 76.3 (d, 1C, $^2J_{CP} = 1.47$ Hz; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 77.0 (d, 1C, $^1J_{CP} = 8.07$ Hz 1C; Cp-CPh₂), 91.5 (1C; Cp-CCH₂N), 128.8 (d, 2C, $^3J_{CP} = 2.20$ Hz; Ph-C_{meta}), 128.9 (d, 2C, $^3J_{CP} = 2.20$ Hz; Ph-C_{meta}), 129.0 (1C; Ph-C_{para}), 129.1 (1C; Ph-C_{para}), 134.2 (d, 2C, $^2J_{CP} = 19.07$ Hz; Ph-C_{ortho}), 134.6 (d, 2C, $^2J_{CP} = 20.54$ Hz; Ph-C_{ortho}), 140.3 (d, 1C, $^1J_{CP} = 11.0$ Hz; Ph-C_{ipso}), 140.6 (d, 1C, $^1J_{CP} = 11.74$ Hz; Ph-C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.7$ [1Si; Si(CH₃)₃].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -17.2$ (1P; PPh₂).

GC/EI-MS $t_R = 24.84$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 499 (99) [M^+], 484 (12) [(M -Me)⁺], 456 (29) [(M -NMe₂)⁺], 314 (100) [(M -PPh₂)⁺], 305 (22) [(M -SiMe₃-NMe₂-Ph)⁺], 284 (15) [(M -PPh₂-Me₂)⁺], 226 (19) [(M -SiMe₃-PPh₂-Me)⁺].

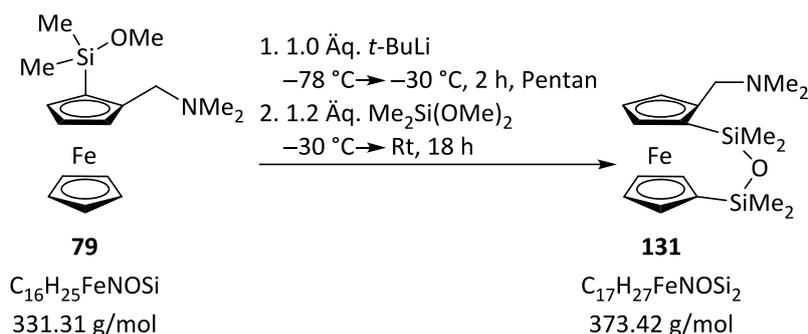
Elementaranalyse Berechnet: C 67.33 H 6.86 N 2.80

Gemessen: C 67.1 H 6.9 N 2.7

Schmelzpunkt 68.6 °C

Analytische Daten von (Rp)-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilyl-1'-diphenylphosphanferrocen (130)

- $^1\text{H-NMR}$** (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.34 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.00 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.54, 2.57 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23$ Hz; CpCH_2N), 3.46, 3.49 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23$ Hz; CpCH_2N), 3.99 (m, 2H; Cp-CH), 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.15 (m, 2H; Cp-CH), 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH), 7.07 (m, 6H; $\text{Ph-H}_{\text{meta}}$, $\text{Ph-H}_{\text{para}}$), 7.51 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 0.7 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 45.2 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.0 (1C; CpCH_2N), 71.6 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 1.47$ Hz; Cp-CH), 72.6 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 4.40$ Hz; Cp-CH), 72.8 (d, 1C, $J_{\text{CP}} = 2.93$ Hz; Cp-CH), 73.4 (1C; Cp-CSi), 74.0 (d, 1C, $^2J_{\text{CP}} = 16.87$ Hz; Cp-CH), 74.2 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 12.47$ Hz; Cp-CH), 76.3 (d, 1C, $^2J_{\text{CP}} = 1.47$ Hz; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 77.0 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 8.07$ Hz; Cp-CPPH_2), 91.5 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$), 128.8 (d, 2C, $^3J_{\text{CP}} = 2.20$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 128.9 (d, 2C, $^3J_{\text{CP}} = 2.20$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 129.0 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 129.1 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 134.2 (d, 2C, $^2J_{\text{CP}} = 19.07$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 134.6 (d, 2C, $^2J_{\text{CP}} = 20.54$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 140.3 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 140.6 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 11.74$ Hz; $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$).
- $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$** (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -3.7 [1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
- $\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$** (162.0 MHz, C_6D_6): δ = -17.2 (1P; PPh_2).
- GC/EI-MS** $t_{\text{R}} = 24.84$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 499 (70) [M^+], 484 (8) [($M-\text{Me}$) $^+$], 456 (21) [($M-\text{NMe}_2$) $^+$], 314 (56) [($M-\text{PPh}_2$) $^+$].

6.2.28 Darstellung des 1,1'-Ferrocenophans **131**

Es wurden 0.39 mg (1.18 mmol, 1 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-dimethylmethoxysilylferrocen (**79**) in 25 mL Pentan vorgelegt. Bei -78 °C wurden 0.62 mL (1.18 mmol, 1 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) hinzugegeben, wobei das Gemisch über einen Zeitraum von zwei Stunden auf -30 °C auftaute. Zu dem Reaktionsgemisch wurden bei dieser Temperatur 0.17 g (1.42 mmol, 1.2 Äq.) Dimethyldimethoxysilan hinzugegeben und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mit dest. H_2O hydrolisiert, die organische Phase drei Mal mit je 20 mL Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan: Et_2O : Et_3N ; 6:2:1) konnte das Produkt *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-dimethyl(disiloxyl)-ferrocenophan (**131**) in Form von bräunlichen Kristallen erhalten werden.

R_f (Pentan: Et_2O : Et_3N ; 6:2:1) = 0.89.

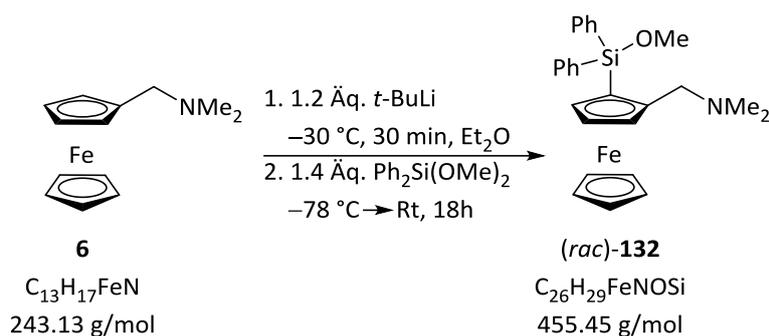
1H -NMR (600.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.32 [s, 3H; Si(CH)₃], 0.34 [s, 3H; Si(CH)₃], 0.36 [s, 3H; Si(CH)₃], 0.61 [s, 3H; Si(CH)₃], 2.11 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.99, 3.01 (AB-System, 1H, $^2J_{HH}$ = 12.29 Hz; CpCH₂N), 3.58, 3.60 (AB-System, 1H, $^2J_{HH}$ = 12.29 Hz; CpCH₂N), 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 4.08 (m, 1H; Cp-CH), 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.13 (m, 1H; Cp-CH), 4.16 (m, 1H; Cp-CH), 4.27 (m, 2H; Cp-CH) ppm.

{ 1H }- ^{13}C -NMR (150.9 MHz, C_6D_6): δ = 0.6 [1C; OSi(CH₃)₂], 1.0 [1C; OSi(CH₃)₂], 1.5 [1C; OSi(CH₃)₂], 1.6 [1C; OSi(CH₃)₂], 45.6 [2C; N(CH₃)₂], 60.5 (1C; CpCH₂N), 70.8 (1C; Cp-CH), 71.6 (1C; Cp-CH), 71.6 (1C; Cp-CSi), 72.1 (1C; Cp-CH),

72.1 (1C; Cp-CSi), 73.6 (1C; Cp-CH), 75.1 (1C; Cp-CH), 76.3 (1C; Cp-CH),
77.4 (1C; Cp-CH), 90.6 (1C; Cp-CCH₂N) ppm.

¹H-²⁹Si-NMR (119.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.7 (1Si; Cp-SiOMe₂), 1.0 (1Si; Cp-SiOMe₂) ppm.

GC-EI(+)^{MS} t_R = 5.90 min [80 °C (1 min) – 270 °C (5.5 min)]; m/z (%): 373 (67) (M^+),
329 (100) [(M -NMe₂)⁺].

6.2.29 Darstellung des diphenylmethoxysilan-substituierten (Aminomethyl)ferrocens **132**

Es wurden 10.1 g (41.5 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**6**) in 250 mL Diethylether vorgelegt. Das Gemisch wurde auf $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 26.24 mL (49.9 mmol, 1.2 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt. Nach 30 min wurde das Gemisch auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, 13.16 mL (58.2 mmol, 1.4 Äq.) Diphenyldimethoxysilan hinzugefügt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit dest. H_2O hydrolysiert, die organische Phase drei Mal mit je 70 mL Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Pentan: Et_2O : Et_3N ; 6:2:1) und anschließender Umkristallisation aus Ethanol wurden 97% (18.43 g, 40.5 mmol) des Produkts **132** in Form von rot-orangefarbenen Kristallen erhalten.

R_f (Pentan: Et_2O : Et_3N ; 6:2:1) = 0.81.

$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 2.02 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.75, 2.78 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23 \text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.56 (s, 3H; SiOCH_3), 3.61, 3.65 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.23 \text{ Hz}$; CpCH_2N), 4.05 (s, 5H; Cp-CH), 4.15 (m, 2H; Cp-CH), 4.29 (m, 1H; Cp-CH), 7.24 (m, 6H; $\text{Ph-H}_{\text{meta}}$, $\text{Ph-H}_{\text{para}}$), 7.83 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$), 7.93 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$).

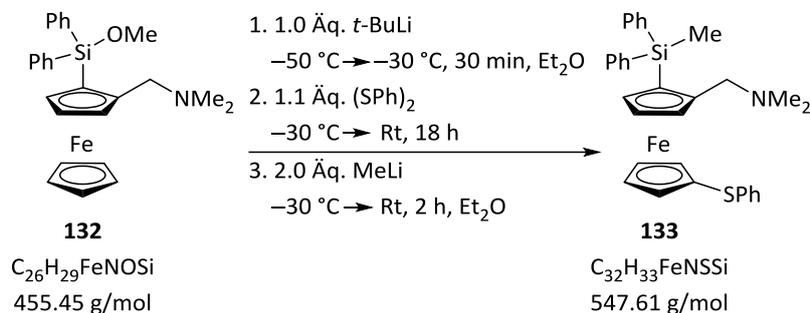
$\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 45.5 [2C; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 52.2 [1C; $\text{SiPh}_2(\text{OCH}_3)$], 59.7 (1C; CpCH_2N), 67.6 (1C; Cp-CSi), 70.1 (5C; Cp-CH), 71.2 (1C; Cp-CH), 74.8 (1C; Cp-CH), 76.7 (1C; Cp-CH), 91.4 (1C; $\text{Cp-CCH}_2\text{N}$), 128.1 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 128.3 (2C; $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 130.2 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 130.3 (1C; $\text{Ph-C}_{\text{para}}$),

136.0 (2C; Ph-C_{ortho}), 136.5 (1C; Ph-C_{ipso}), 134.7 (2C; Ph-C_{ortho}), 136.8 (1C; Ph-C_{ipso}) ppm.

¹H-²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.1$ [s, 1Si; Si(Ph)₂OMe].

GC-EI(+)^{MS} $t_R = 22.49$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 455 (100) (M^+), 412 (33) [(M -NMe₂)⁺], 379 (32) [(M -Ph)⁺], 242 (74) [(M -Ph₂SiOMe)⁺].

6.2.30 Umsetzung des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (**132**) mit Diphenyldisulfid



Es wurden 0.35 g (0.8 mmol, 1 Äq.) des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (**132**) in 25 mL Et₂O vorgelegt. Bei –78 °C wurden 0.4 mL (0.8 mmol, 1 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über zwei Stunden auf –30 °C aufgewärmt, 0.2 g (0.9 mmol, 1.1 Äq.) Diphenyldisulfid zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde erneut auf –30 °C gekühlt und 1.0 mL (1.5 mmol, 2 Äq.) MeLi (1.6 M in Et₂O) hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit dest. H₂O hydrolysiert, die organische Phase mit je 20 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et₃N; 50:1 + 5%) wurde das gewünschte Produkt **133** in der besten Ausbeute von 41% (0.24 g, 0.4 mmol) in Form eines dunkel-roten Öls erhalten.

R_f (Cyclohexan:Ethylacetat + Et₃N; 50:1 + 5%) = 0.50.

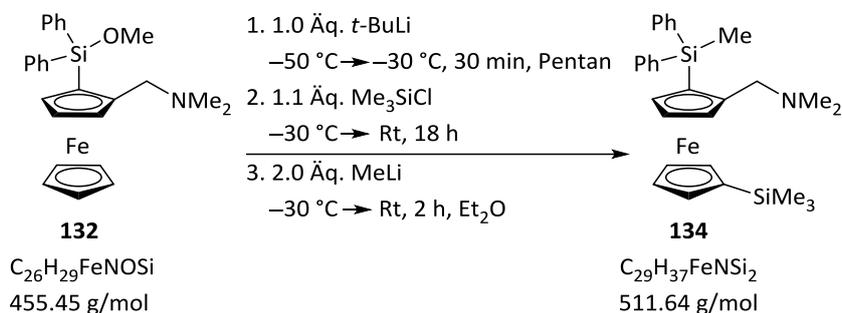
¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.96 [s, 3H, Si(CH₃)], 1.90 [s, 6H, N(CH₃)₂], 2.75, 2.78 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz, CpCH₂N), 3.43, 3.46 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.94 (m, 1H; Cp-CH), 3.99 (m, 1H; Cp-CH), 4.09 (s, 1H; Cp-CH), 4.25 (m, 3H; Cp-CH), 4.36 (m, 1H; Cp-CH), 6.84 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 6.96 (m, 2H; Ph-*H*_{meta}), 7.18 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}), 7.21 (m, 6H; SiPh-*H*_{meta}, SiPh-*H*_{para}), 7.69 (m, 4H; SiPh-*H*_{ortho}).

{¹H}-¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = –1.9 [3C; SiPh₂(CH₃)], 45.2 [2C; N(CH₃)₂], 59.3 (1C; CpCH₂N), 69.7 (1C; Cp-CH), 70.8 (1C; Cp-CSi), 71.8 (1C; Cp-CH), 72.2 (1C; Cp-CH), 72.6 (1C; Cp-CH), 75.8 (1C; Cp-CH), 77.1 (1C; Cp-CH), 77.1 (1C;

Cp-CSi), 78.1 (1C; Cp-CH), 92.7 (1C; Cp-CCH₂N), 125.4 (1C; SPh-C_{para}), 126.6 (2C; SPh-C_{meta}), 128.1 (2C; SiPh-C_{meta}), 128.2 (2C; SiPh-C_{meta}), 129.3 (2C; SPh-C_{ortho}), 129.6 (1C; SiPh-C_{para}), 129.7 (1C; SiPh-C_{para}), 136.0 (2C; SiPh-C_{ortho}), 136.0 (2C; SiPh-C_{ortho}), 138.4 (1C; SiPh-C_{ipso}), 138.6 (1C; SiPh-C_{ipso}), 141.7 (1C; SPh-C_{ipso}) ppm.

¹H}-²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -11.2$ [s, 1Si; Si(Ph)₂Me].

6.2.31 Umsetzung des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (**132**) mit Trimethylsilylchlorid



Es wurden 0.50 g (1.1 mmol, 1 Äq.) des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilylferrocens (**132**) in 25 mL Pentan vorgelegt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 0.58 mL (1.1 mmol, 1 Äq.) *tert*-BuLi (1.9 M in Pentan) hinzugegeben. Das Gemisch wurde über zwei Stunden auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt, danach wurden 0.2 mL (1.2 mmol, 1.1 Äq.) Chlortrimethylsilan zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde erneut auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und 1.4 mL (2.2 mmol, 2 Äq.) MeLi (1.6 M in Et_2O) wurden hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit dest. H_2O hydrolysiert, die organische Phase mit je 20 mL Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 50:1 + 5%) wurde das Produkt **134** in einer besten Ausbeute von 66% (0.37 g, 0.7 mmol) in Form eines roten Öls erhalten.

R_f (Cyclohexan:Ethylacetat + Et_3N ; 50:1 + 5%) = 0.32.

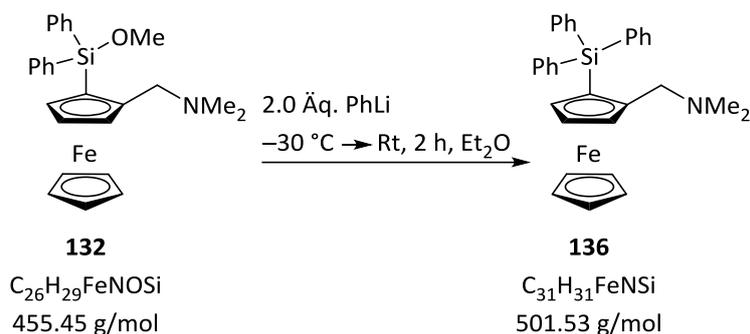
$^1\text{H-NMR}$ (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.19 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.95 [s, 3H; $\text{SiPh}_2(\text{CH}_3)$], 1.90 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.66, 2.69 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.35\text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.35, 3.39 (AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.35\text{ Hz}$; CpCH_2N), 3.89 (m, 1H; Cp-CH), 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 4.05 (s, 1H; Cp-CH), 4.19 (m, 2H; Cp-CH), 4.20 (m, 1H; Cp-CH), 4.29 (s, 1H; Cp-CH), 7.22 (m, 6H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.70 (m, 4H; SiPh- H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}$ - $^{13}\text{C-NMR}$ (150.94 MHz, C_6D_6): δ = -2.0 [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.3 [1C, $\text{SiPh}_2(\text{CH}_3)$], 45.3 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.0 (1C; CpCH_2N), 69.2 (1C; Cp-CSi), 71.0 (1C; Cp-CH), 72.8 (1C; Cp-CSi), 72.9 (1C; Cp-CH), 73.5 (1C; Cp-CH), 74.0 (1C; Cp-CH), 74.8

(1C; Cp-CH), 75.4 (1C; Cp-CH), 76.8 (1C; Cp-CH), 91.1 (1C; Cp-CCH₂N), 128.1 (2C; Ph-C_{meta}), 128.2 (2C; Ph-C_{meta}), 129.5 (1C; Ph-C_{para}), 129.6 (1C; Ph-C_{para}), 136.0 (2C; Ph-C_{ortho}), 136.0 (2C; Ph-C_{ortho}), 138.7 (1C; Ph-C_{ipso}), 138.8 (1C; Ph-C_{ipso}) ppm.

¹H}-²⁹Si-NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.7$ (s, 1Si; SiMe₃), -10.9 (s, 1Si; Si(Ph)₂Me).

GC-EI(+)MS $t_R = 23.6$ min [80 °C (1 min) – 300 °C (5.5 min)]; m/z (%): 511 (100) (M^+), 468 (7) [(M -NMe₂)⁺], 439 (9) [(M -SiMe₃)⁺], 314 (72) [(M -SiPh₂Me)⁺].

6.2.32 Darstellung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-triphenylsilylferrocen (**136**)

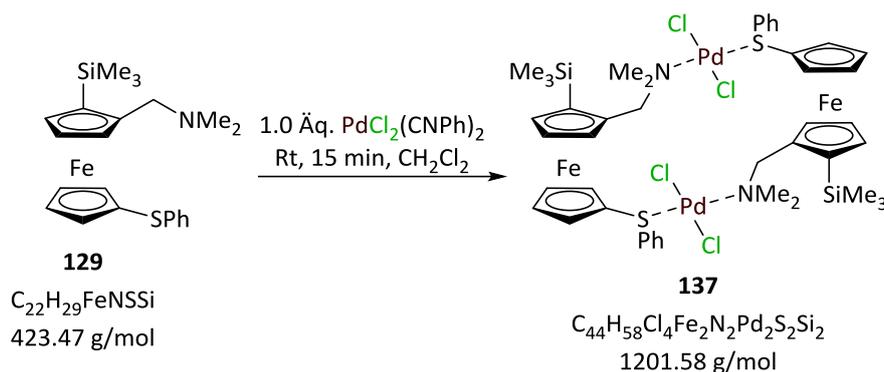
Es wurden 0.49 g (1.1 mmol, 1.0 Äq.) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxy-silylferrocen (**132**) in 25 mL Et₂O vorgelegt. Das Gemisch wurde auf –30 °C gekühlt, mit 1.1 mL (2.1 mmol, 2.0 Äq.) PhLi (2.0 M in Bu₂O) versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur erwärmt. Nach der wässrigen Aufarbeitung mit dest. H₂O wurde die organische Phase mit je 20 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (Pentan:Et₂O + Et₃N; 50:1 + 5%) wurde das 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-triphenylsilylferrocen (**135**) in der besten Ausbeute von 76% (0.4 g, 0.8 mmol) in Form eines dunkel-roten Öls erhalten.

R_f (Pentan:Diethylether + Et₃N; 50:1 + 5%) = 0.63.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 1.80 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.58, 2.61 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.22, 3.25 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 12.35 Hz; CpCH₂N), 3.99 (s, 5H; Cp-CH), 4.17 (m, 1H; Cp-CH), 4.19 (m, 1H; Cp-CH), 4.30 (m, 1H; Cp-CH), 7.22 (m, 9H; Ph-*H*_{meta}, SiPh-*H*_{para}), 7.89 (m, 6H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}-¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 45.3 [2C; CH₂N(CH₃)₂], 59.5 (1C; CpCH₂N), 67.5 (1C; Cp-CSi), 70.0 (5C; Cp-CH), 71.1 (1C; Cp-CH), 75.0 (1C; Cp-CH), 77.6 (1C; Cp-CH), 91.9 (1C; Cp-CCH₂N), 128.2 (6C; Ph-*C*_{meta}), 129.8 (3C; Ph-*C*_{para}), 136.9 (3C; Ph-*C*_{ipso}), 137.3 (6C; Ph-*C*_{ipso}) ppm.

{¹H}-²⁹Si-NMR (79.52 MHz, C₆D₆): δ = –14.0 (s, 1Si; SiPh₃).

6.2.33 Darstellung des 1'-thiophenyl substituierten Palladiumkomplexes **137**

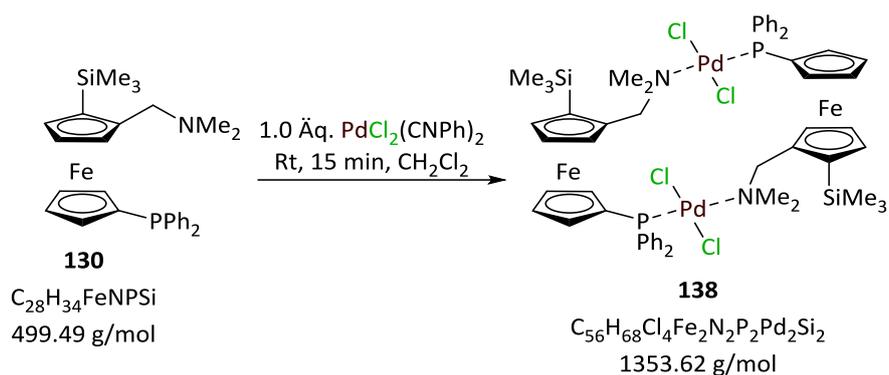
Es wurden 100 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) des Edukts **129** in 5 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 76 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid versetzt und 15 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 2 mL Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung bei 5 °C gelagert. Das gewünschte Produkt **137** konnte in Form vom roten Feststoff in einer Ausbeute von 30% (73 mg, 0.06 mmol) isoliert und erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnte ein quartärer Kohlenstoff, welcher die Silangruppe trägt, nicht beobachtet werden, da dessen Signal unter die Signale des Lösungsmittels fällt.

1H -NMR (400.3 MHz, C_6D_6): δ = 0.38 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 2.67 [s, 3H; $N(CH_3)_2$], 3.10 [s, 3H; $N(CH_3)_2$], 4.30 (m, 1H; Cp-CH), 4.40 (m, 1H; Cp-CH), 4.53 (AB-System, 1H; CpCH₂N), 4.56 (m, 2H; Cp-CH), 4.85 (m, 1H; Cp-CH), 5.61 (m, 1H; Cp-CH), 6.30 (m, 1H; Cp-CH), 6.54, 6.57 (AB-System, 1H, $^2J_{HH}$ = 14.06 Hz; CpCH₂N), 7.28 (m, 3H; PPh- $H_{meta,para}$), 7.44 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 1.0 [3C; $Si(CH_3)_3$], 30.9 [1C; $N(CH_3)_2$], 42.1 [1C; $N(CH_3)_2$], 65.9 (1C; CpCH₂N), 70.7 (1C, Cp-CH), 74.7 (1C; Cp-CH), 74.9 (1C; Cp-CH), 75.3 (1C; Cp-CH), 76.3 (1C; Cp-CSPH), 77.2 (1C; Cp-CH), 77.5 (1C; Cp-CH), 81.3 (1C; Cp-CH), 97.6 (1C; Cp-CCH₂N), 128.1 (2C; Ph- C_{meta}), 128.7 (1C; Ph- C_{para}), 128.9 (2C; Ph- C_{ortho}), 140.2 (1C; Ph- C_{ipso}).

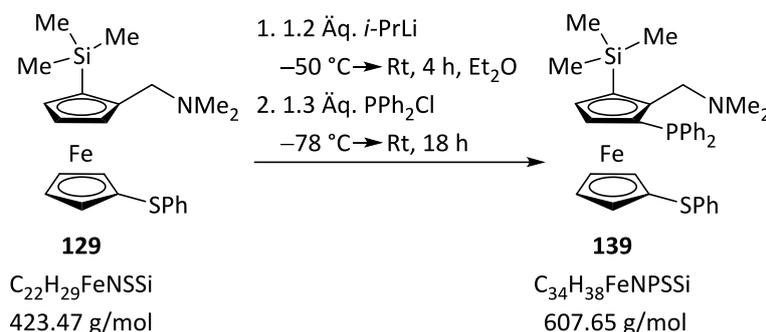
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C_6D_6): δ = -4.0 [s, 1Si; $Si(CH_3)_3$].

6.2.34 Darstellung des η^5 -diphenylphosphan substituierten Palladiumkomplexes **138**



Es wurden 100 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) des Edukts **130** in 5 mL Dichlormethan vorgelegt und mit 76 mg (0.2 mmol, 1 Äq.) Bis(benzonitril)palladiumdichlorid versetzt und 15 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit 2 mL Heptan überschichtet und bis zur Kristallbildung bei 5 °C gelagert. Das gewünschte Produkt **138** konnte in Form von dunkelrotem Feststoff in einer Ausbeute von 8% (21 mg, 0.02 mmol) isoliert und erstmalig einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Aufgrund der geringen Ausbeute konnte keine Aufnahme der NMR-Spektren erfolgen. Die Verbindung konnte jedoch einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden.

6.2.35 Darstellung von (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphano-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (**139**)



Es wurden 0.26 g (0.62 mmol, 1 Äq.) des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocens (**129**) (0.6 mmol, 1 Äq.) in 50 mL Et₂O vorgelegt, die Lösung auf –50 °C gekühlt und 1.06 mL (0.7 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi (0.7 M in Pentan) und 0.11 mL (0.7 mmol, 1.2 Äq.) Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Gemisch wurde auf –78 °C gekühlt, mit 0.15 mL (0.8 mmol, 1.3 Äq.) Chlordiphenylphosphan versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit dest. H₂O hydrolysiert, die organische Phase drei Mal mit je 30 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (*n*-Pentan : Diethylether + Et₃N; 100 : 1 + 5%) wurde das Produkt (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphano-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (**139**) in einer besten Ausbeute von 49% (0.18 g, 0.3 mmol) in Form dunkel-roter Kristalle erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Diethylether + Et₃N; 100 : 1 + 5%) = 0.73.

¹H-NMR (400.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.44 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.87 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.66, 3.69 (ABX-System, 1H, ²J_{HH} = 12.78 Hz, ⁴J_{PH} = 3.00 Hz; CpCH₂N), 3.73, 3.76 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 13.14 Hz; CpCH₂N), 3.76 (m, 1H; Cp-CH), 4.02 (m, 1H; Cp-CH), 4.21 (m, 1H; Cp-CH), 4.29 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 1H; Cp-CH), 4.40 (m, 1H; Cp-CH), 6.81 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 6.91 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 7.00 (m, 3H; PPh-*H*_{meta,para}), 7.05 (m, 3H; PPh-*H*_{meta,para}), 7.09 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}), 7.42 (m, 2H; PPh-*H*_{ortho}), 7.71 (m, 2H; PPh-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.9 [3C; Si(CH₃)₃], 45.2 [2C; N(CH₃)₂], 57.8 (d, 1C, ³J_{CP} = 11.0 Hz; CpCH₂N), 69.4 (1C, Cp-CSPH), 72.9 (d, 1C, ²J_{CP} = 2.02 Hz;

oCp-CH), 73.4 (1C; Cp-CH), 75.1 (d, 1C, $^3J_{CP} = 4.77$ Hz; oCp-CH), 76.6 (1C; Cp-CH), 77.7 (1C; Cp-CH), 78.4 (d, 1C, $^4J_{CP} = 1.83$ Hz; oCp-CSi), 79.1 (1C; Cp-CH), 82.6 (d, 1C, $^1J_{CP} = 12.65$ Hz; oCp-CPPH), 97.9, 98.1 (d, 1C, $^2J_{CP} = 22.74$ Hz; oCp-CCH₂N), 125.4 (1C; SPh-C_{para}), 126.7 (2C; SPh-C_{meta}), 128.5 (d, 2C, $^2J_{CP} = 6.60$ Hz; PPh-C_{ortho}), 128.7 (1C; PPh-C_{para}), 128.7 (d, 2C, $^2J_{CP} = 7.89$ Hz; PPh-C_{ortho}), 129.3 (2C; SPh-C_{ortho}), 129.6 (1C; PPh-C_{para}), 133.7 (d, 2C, $^3J_{CP} = 19.62$ Hz; PPh-C_{meta}), 135.0 (d, 2C, $^3J_{CP} = 22.19$ Hz; PPh-C_{meta}), 139.0 (d, 1C, $^1J_{CP} = 11.19$ Hz; PPh-C_{ipso}), 140.8 (d, 1C, $^1J_{CP} = 10.09$ Hz; PPh-C_{ipso}), 141.4 (1C; SPh-C_{ipso}).

o = oberer Cp-Ring

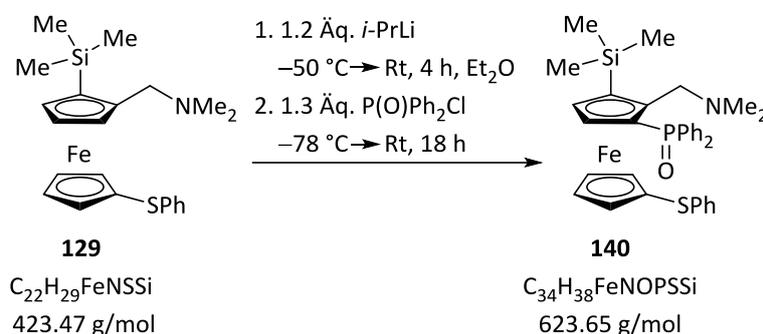
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (79.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -4.1$ [s, 1Si; Si(CH₃)₃].

$\{^1H\}^{31}P$ -NMR (162.0 MHz, C₆D₆): $\delta = -26.1$ (s, 1P; PPh₂).

Elementaranalyse	Berechnet:	C 67.21	H 6.30	N 2.31
	Gemessen:	C 66.6	H 6.3	N 2.1

Schmelzpunkt 103.4 °C

6.2.36 Darstellung von (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanoxid-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (**140**)



Es wurden 0.29 g (0.68 mmol, 1 Äq.) des (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocens (**129**) (0.7 mmol, 1 Äq.) in 50 mL Et₂O vorgelegt, die Lösung auf -50 °C gekühlt und 1.16 mL (0.8 mmol, 1.2 Äq.) *i*-PrLi (0.7 M in Pentan) und 0.12 mL (0.8 mmol, 1.2 Äq.) Tetramethylethylendiamin (TMEDA) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Gemisch wurde auf -78 °C gekühlt, mit 0.17 mL (0.9 mmol, 1.3 Äq.) Chlordiphenylphosphanoxid versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit dest. H₂O hydrolysiert, die organische Phase drei Mal mit je 30 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (*n*-Pentan : Diethylether + Et₃N; 50 : 1 + 5%) wurde das Produkt (*rac*)-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanoxid-3-trimethylsilyl-1'-phenylthioferrocen (**140**) in einer besten Ausbeute von 84% (0.35 g, 0.6 mmol) in Form dunkel-orangefarbener Kristalle erhalten.

R_f (*n*-Pentan : Diethylether + Et₃N; 50 : 1 + 5%) = 0.14.

¹H-NMR (600.3 MHz, C₆D₆): δ = 0.41 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.75 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.61, 3.63 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 13.2 Hz; CpCH₂N), 3.92, 3.94 (AB-System, 1H, ²J_{HH} = 13.2 Hz; CpCH₂N), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.26 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 2H; Cp-CH), 4.54 (m, 1H; Cp-CH), 5.13 (m, 1H; Cp-CH), 6.82 (m, 1H; SPh-*H*_{para}), 6.91 (m, 2H; SPh-*H*_{meta}), 6.98 (m, 3H; PPh-*H*_{meta,para}), 7.05 (m, 3H; PPh-*H*_{meta,para}), 7.07 (m, 2H; SPh-*H*_{ortho}), 7.82 (m, 2H; PPh-*H*_{ortho}), 7.99 (m, 2H; PPh-*H*_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.7$ [3C; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 44.8 [2C; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.4 (1C; CpCH_2N), 74.4 (1C; Cp-CH), 75.2 (1C; Cp-CH), 76.6 (1C; Cp-CH), 77.2 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 14.31$ Hz; oCp-CH), 77.9 (1C; Cp-CH), 78.3 (d, 1C, $^3J_{\text{CP}} = 13.21$ Hz; oCp-CSi), 79.0 (1C; Cp-CSPH), 79.9 (d, 1C, $^2J_{\text{CP}} = 12.10$ Hz; oCp-CH), 80.4 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 6.60$ Hz; oCp-CPPH), 96.9 (d, 1C, $^2J_{\text{CP}} = 9.90$ Hz; oCp-CCH₂N), 125.6 (1C; SPh-C_{para}), 126.9 (2C; SPh-C_{meta}), 128.5 (d, 2C, $^2J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz; PPh-C_{ortho}), 128.7 (d, 2C, $^2J_{\text{CP}} = 9.08$ Hz; PPh-C_{ortho}), 129.3 (2C; SPh-C_{ortho}), 131.3 (d, 1C, $^4J_{\text{CP}} = 2.20$ Hz; PPh-C_{para}), 131.6 (d, 1C, $^4J_{\text{CP}} = 3.30$ Hz; PPh-C_{para}), 132.0 (d, 2C, $^3J_{\text{CP}} = 8.80$ Hz; PPh-C_{meta}), 132.2 (d, 2C, $^3J_{\text{CP}} = 9.90$ Hz; PPh-C_{meta}), 135.5 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 103.43$ Hz; PPh-C_{ipso}), 137.0 (d, 1C, $^1J_{\text{CP}} = 106.74$ Hz; PPh-C_{ipso}), 141.1 (1C; SPh-C_{ipso}).

o = oberer Cp-Ring

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (79.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -4.3$ [s, 1Si; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.3$ (s, 1P; PPh₂).

Elementaranalyse Berechnet: C 65.48 H 6.14 N 2.25

Gemessen: C 64.6 H 6.4 N 2.0

Schmelzpunkt 149.7 °C

7 Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] "GECATS | Wissenswertes", <http://gecats.org/Wissenswertes.html>, **2012** (aufgerufen am 14.11.2018).
- [2] K. A. Miller, S. Tsukamoto, R. M. Williams, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 63–68.
- [3] E. D. Weinberg in *Advances in Microbial Physiology* (Hrsg.: A. H. Rose, J. F. Wilkinson), Academic Press, London, **1970**, 1–44.
- [4] J. M. Finefield, D. H. Sherman, M. Kreitman, R. M. Williams, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4886–4920.
- [5] H. J. Pyun, R. M. Coates, K. C. Wagschal, P. McGeady, R. B. Croteau, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3998–4009.
- [6] R. Kjonaas, R. Croteau, *Arch. Biochem. Biophys.* **1983**, *220*, 79–89.
- [7] a) <https://www.oils4life.co.uk/Organic-Peppermint-essential-oil-Mentha-Piperita-Oil> (aufgerufen am 12.11.18); b) <http://shop.elizabethvanburen.com/orange-citrus-sinensis/> (aufgerufen am 12.11.18).
- [8] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Letters* **1966**, *7*, 5239–5244.
- [9] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [10] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7b*, 377–379.
- [11] <http://illumina-chemie.de/fotos-kristalle-reaktionen-elemente-etc-t2961-s390.html> (aufgerufen am 14.11.18).
- [12] Nobelpreisträger 1973, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1973/summary/> (aufgerufen am 15.11.18).
- [13] K. Schlögl, *Stereochemie von Metallocenen*, 6. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, **1966**.
- [14] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, *12*, 81–94.
- [15] "The Nobel Prize in Chemistry 1912", <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/summary/> (aufgerufen am 22.10.18).
- [16] R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025–4026.
- [17] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933.
- [18] C. R. Hauser, J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 382–383.
- [19] G. Marr, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 147–151.

- [20] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- [21] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066.
- [22] H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, E. Mejía, A. Togni in *Privileged chiral ligands and catalysts* (Hrsg.: Q.-L. Zhou), John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**, 93–136.
- [23] T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395–401.
- [24] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180–186.
- [25] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9836–9840.
- [26] a) W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 384–387; b) W. H. Pirkle, D. L. Sikkenga, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1370–1374.
- [27] R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674–7715.
- [28] D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704.
- [29] Y.-J. Shi, A. Laguna, M. D. Villacampa, M. C. Gimeno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 247–255.
- [30] W. A. Wani, E. Jameel, U. Baig, S. Mumtazuddin, L. T. Hun, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *101*, 534–551.
- [31] P. F. Salas, C. Herrmann, C. Orvig, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3450–3492.
- [32] G. Gasser, N. Metzler-Nolte, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2012**, *16*, 84–91.
- [33] G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 8802–8817.
- [34] L.-X. Dai, X.-L. Hou (Hrsg.) *Chiral ferrocenes in asymmetric catalysis. Synthesis and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [35] G. Wittig, U. Pockels, H. Dröge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* **1938**, *71*, 1903–1912.
- [36] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 106–109.
- [37] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449–2451.
- [38] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 4011–4012.
- [39] M. D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 523–538.
- [40] I. R. Butler, S. Müssig, M. Plath, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 424–427.
- [41] W. Weissensteiner, M. Steurer, K. Tiedl, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2005**, *0*, 4929–4931.
- [42] G. Quentin, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.

- [43] M. Steurer, Y. Wang, K. Mereiter, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2007**, *26*, 3850–3859.
- [44] K. Boog-Wick, P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *Organometallics* **1998**, *17*, 3254–3264.
- [45] J. Albert, R. Bosque, M. Crespo, J. Granell, C. López, R. Cortés, A. Gonzalez, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer et al., *Bioorgan. Med. Chem.* **2013**, *21*, 4210–4217.
- [46] S.-Q. Bai, L. Jiang, A. L. Tan, S. C. Yeo, D. J. Young, T. S. Andy Hor, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1011–1018.
- [47] A. H. Obaid, N. G. Stracey, C. D. Incarvito, B. Q. Mercado, J. Parr, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *830*, 74–84.
- [48] C. H. Brubaker Jr., R. V. Honeychuck, M. O. Okorafor, L.-H. Shen, *Organometallics* **1986**, 482–490.
- [49] C. H. Brubaker Jr., M. O. Okorafor, L.-H. Shen, R. V. Honeychuck, *Organometallics* **1988**, 1297–1302.
- [50] A. A. Naiini, M. O. Okoroafor, C. H. Brubaker Jr., *J. Mol. Catal.* **1989**, *54*, 27–32.
- [51] A. A. Naiini, C.-K. Lai, D. L. Ward, C. H. Brubaker Jr., *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, 73–90.
- [52] C.-K. Lai, A. A. Naiini, C. H. Brubaker Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 205–210.
- [53] R. Herrmann, G. Hübener, I. Ugi, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 941–947.
- [54] A. Patti, D. Lambusta, M. Piattelli, G. Nicolosi, P. McArdle, D. Cunningham, M. Walsh, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1361–1368.
- [55] M. Merabet-Khelassi, L. Aribi-Zouiouèche, O. Riant, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 2378–2384.
- [56] M. Merabet-Khellasi, L. Aribi-Zouiouèche, O. Riant, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1371–1377.
- [57] W. Palitzsch, C. Pietzsch, K. Jacob, F. T. Edelman, T. Gelbrich, V. Lorenz, M. Puttnat, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 139–146.
- [58] I. R. Butler, W. R. Cullen, S. J. Rettig, *Organometallics* **1986**, *5*, 1320–1328.
- [59] Helene Wall, *Masterarbeit*, TU Dortmund, Dortmund, **2015**.
- [60] M. Sattar, M. Shareef, K. Patidar, S. Kumar, *J. Org. Chem.* **2018**, *in Druck*.
- [61] A. U. Malik, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 2106–2107.
- [62] H. D. Hardt, H. D. de Ahna, *Naturwissenschaften* **1970**, *57*, 244.

- [63] Michael Knorr, <https://www.utinam.cnrs.fr/?Michael-KNORR&lang=en#Research%20activities> (aufgerufen am 26.10.18).
- [64] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [65] M. Knorr, A. Pam, A. Khatyr, C. Strohmann, M. M. Kubicki, Y. Rousselin, S. M. Aly, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5834–5844.
- [66] M. Knorr, F. Guyon, A. Khatyr, C. Strohmann, M. Allain, S. M. Aly, A. Lapprand, D. Fortin, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9917–9934.
- [67] V. Schramm, K. F. Fischer, *Naturwissenschaften* **1974**, *61*, 500–501.
- [68] A. Harrison-Marchand, F. Mongin, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7470–7562.
- [69] Christopher Golz, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2017**.
- [70] Andrey Antonchik, <http://www.antonchick.de/> (aufgerufen am 22.05.18).
- [71] H. Takayama, Z.-J. Jia, L. Kremer, J. O. Bauer, C. Strohmann, S. Ziegler, A. P. Antonchick, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12404–12408.
- [72] J. Priego, O. G. Mancheño, S. Cabrera, R. G. Arrayás, T. Llamas, J. C. Carretero, *Chem. Commun.* **2002**, *15*, 2512–2513.
- [73] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [74] K. Sakakibara, K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 1006–1008.
- [75] C. Strohmann, M. Knorr, *AAPG ANR*, 2017, 1–20.
- [76] J.-i. Yoshida, H. Tsujishima, K. Nakano, S. Isoe, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 129–135.
- [77] M. Knorr, F. Guyon, *ChemInform* **2012**, *43*, 227–268.
- [78] M. Mellah, A. Voituriez, E. Schulz, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5133–5209.
- [79] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066.
- [80] Pedro Emilio Braun Streb, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2018**.
- [81] a) M. Radjaipour, D. Oelkrug, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 159–163; b) C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2153–2156.
- [82] "Jablonski Diagramm", <http://nanoscopix.com/de/kryofluoreszenz/fluorescence-basics/> (aufgerufen am 30.10.18).
- [83] C. Golz, P. Steffen, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8411–8414.
- [84] M. Merabet-Khelassi, Z. Houiene, L. Aribi-Zouioueche, O. Riant, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 828–833.

- [85] P. Flükinger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *Molekel 4.3*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), **2000**.
- [86] M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N.A. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697–8700.
- [87] W. Palitzsch, C. Pietzsch, M. Puttnat, K. Jacob, K. Merzweiler, P. Zanello, A. Cinquantini, M. Fontani, G. Roewer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *587*, 9–17.
- [88] A. Bonnot, C. Strohmann, M. Knorr, P. D. Harvey, *J. Cluster Sci.* **2014**, *25*, 261–275.
- [89] Gerorgina Quentin, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2016**.
- [90] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [91] T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138–1151.
- [92] C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 598–599.
- [93] K. Götz, V. H. Gessner, C. Unkelbach, M. Kaupp, C. Strohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 2077–2085.
- [94] Patricia Steffen, *Dissertation*, TU Dortmund, Dortmund, **2014**.
- [95] C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074–8077.
- [96] J. O. Bauer, C. Strohmann, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [97] S. Ozçubukçu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407–1409.
- [98] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275–1282.
- [99] M. E. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853–856.
- [100] C. Golz, P. Steffen, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8295–8298.
- [101] Eva Barth, *unveröffentlichte Ergebnisse*, TU Dortmund.
- [102] a) S. D. Pastor, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2333–2334; b) S. D. Pastor, A. Togni, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664.
- [103] S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 1377–1382.
- [104] P. Stěpnička, M. Záborský, I. Císařová, *ChemistryOpen* **2012**, *1*, 71–79.
- [105] a) K. Tani, M. Yabuta, S. Nakamura, T. Yamagata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2781–2789; b) H.-B. Song, Z.-Z. Zhang, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1336–1343.

- [106] a) U. Siemeling, T. Redecker, B. Neumann, H.-G. Stammler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5507–5508; b) T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580–582.
- [107] C. Strohmann, V. H. Gessner, A. Damme, *Chem. Commun.* **2008**, 3381–3383.
- [108] a) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, W. Clegg, P. A. O'Neil, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573–1574; b) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572.
- [109] AG Müller, <https://www.bcp.fu-berlin.de/chemie/chemie/forschung/InorgChem/agmueller/index.html> (aufgerufen am 07.11.18).
- [110] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2015**, *71*, 3–8.
- [111] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section C* **2015**, *71*, 3–8.
- [112] O. V. Dolomanov, Bourhis, L., J., R. J. Gildea, J. A. K. Howard, Puschmann H., *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 339–341.
- [113] a) M. J. Frisch, W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03. Revision E. 02*, Gaussian, Inc., Wallingfort CT, **2009**; b) V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmann, A.-M. Hogan, D. F. O'Shea, *Chemistry* **2011**, *17*, 2996–3004; c) O. Schmitz-Dumont, D. Merten, D. Eiding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *319*, 362–374.

8 Anhang

Sämtliche Daten zu den quantenchemischen Berechnungen, sowie zu der Röntgenkristallstrukturanalysen finden sich auf der beigefügten CD.