

Technische Universität Dortmund
Fakultät Chemie und Chemische Biologie
Lehrbereich Anorganische Chemie

**(Aminomethyl)ferrocene –
Gezielte neuartige Deprotonierung
und Funktionalisierung**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

M. Sc. Georgina Quentin

geb. Kaczmarzik

Dortmund, 04.04.2016

Die experimentellen Arbeiten wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten Strohmann in der Zeit von November 2010 bis Mai 2015 im Lehrbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund erstellt.

Eingereicht am:

04. April 2016

Gutachter Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr. C. Strohmann
2. Gutachter: Prof. Dr. K. Jurkschat

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: Prof. Dr. C. Strohmann
2. Prüfer: Prof. Dr. K. Jurkschat

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. H. Waldmann

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 22. Juli 2016

Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmann danke ich für das interessante Thema sowie für die Betreuung während dieser Zeit. Herrn Prof. Dr. Klaus Jurkschat danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Verwendung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht und entsprechend angeführt. Diese Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmann im Zeitraum von November 2010 bis April 2016 am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dortmund angefertigt.

Es haben bisher keine Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Technischen Universität Dortmund vom 12. Februar 1985, die geänderte Satzung vom 24. Juni 1991 sowie die Änderungen der Promotionsordnung vom 8. Juni 2007 für die Fachbereiche Mathematik, Physik und Chemie an.

Georgina Quentin

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Å	Ångström
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
Äq.	Äquivalent
B3LYP	Becke-style 3 Parameter Density Functional Theory (unter Verwendung des Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktionals)
Bn	Benzyl
Bu	Butylrest
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
C _α	Kohlenstoffatom in <i>alpha</i> -Position
C _β	Kohlenstoffatom in <i>beta</i> -Position
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
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
CIPE	Complex-Induced Proximity Effect
cm	Centimeter
Cp	Cyclopentadienyl
δ	Chemische Verschiebung
D	Deuterium
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	<i>N,N</i> -Dimthylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DoM	dirigierende <i>ortho</i> -Metallierung
<i>de</i>	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
d.r.	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
e.r.	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
<i>et al.</i>	lat. et alia „und andere“ (Personen)
E	Edukt
El	Elektrophil
ESI	Elektronensprayionisierung
Et	Ethylrest
Et ₂ O	Diethylether
Fc	Ferrocenylrest
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl

K	Kelvin
L	Liter
LM	Lösungsmittel
M	Molar
Me	Methylrest
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrometrie
m	Multipllett
mmol	Millimol
mbar	Millibar
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
m/z	Masse pro Ladung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NP	Nebenprodukt
Nr.	Nummer
ppm	parts per million
Ph	Phenylrest
Pr	Propylrest
R	Organylrest
<i>rac</i>	racemisch
ROP	Ringöffnungspolymerisation
Rt	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>s</i> -Bu	<i>sek</i> -Butyl
t	Zeit
T	Temperatur
TBE	1,1,2,2-Tetrabromethan
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCTBE	1,2-Dibromtetrachlorethan
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-cyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	Tetramethylpiperidin
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMS	Trimethylsilyl
t	Tripllett
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
ZP	Zwischenprodukt

Alle Einheiten mit Ausnahme Ångström (Å) wurden nach der SI-Konvention verwendet. Für die Benennung der in dieser Arbeit verwendeten Verbindungen wurden die Richtlinien der IUPAC-Nomenklatur herangezogen. Im Falle einer nicht eindeutig nach diesen Regeln anwendbaren Klassifizierung kam eine Fragment-Summenformelschreibweise zum Einsatz. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Strukturformeln wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Nummern versehen. Deskriptoren zur Bezeichnung der absoluten Konfiguration nach den CIP-Regeln (R/R_p , S/S_p) wurden ihnen in Klammern vorangestellt, sofern die Konfiguration vollständig bekannt ist. Sofern die absoluten Konfigurationen der Verbindungen für die Diskussion nicht weiter von Bedeutung waren, wurde auf deren Angabe zum Teil verzichtet. Strukturformeln mit variablen Resten wurden mit fortlaufenden, fettgedruckten Großbuchstaben versehen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Hinführung zum Thema.....	7
2.	Theoretische Hintergründe	11
2.1	Erläuterung der Nomenklatur von Ferrocenylderivaten	11
2.2	Lithiierung von Ferrocen 1 und dessen Ferrocenylderivaten	11
2.3	Kontrolle der Regioselektivität von Lithierungsreaktionen	13
2.3.1	<i>Ortho</i> -Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (2) durch DoM-Effekt. 13	
2.3.2	Lithiierung des oberen oder des unteren Cp Ringes.....	15
2.3.3	Dilithiierung von (<i>R</i>)- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminoethyl)ferrocen (30) mit TMEDA.....	16
2.3.4	Direkter und indirekter Zugang zur Lithiierung in <i>meta</i> -Position.....	17
2.4	Kontrolle der Stereoselektivität.....	18
2.5	Synthese von achiralen und chiralen <i>P</i> -basierten Ferrocenylliganden.....	21
2.5.1	Synthese von <i>N,P</i> -basierten Ferrocenylliganden.....	22
2.6	Verbrückte [1]- und [2]-Ferrocenophane	23
2.6.1	Geometrische Parameter und Synthese von [1]- und [2]-Ferrocenophanen.....	23
2.6.2	Sila[1]- und sila[2]-Ferrocenophane	26
2.6.3	Vergleich sila[1]- und sila[2]-Ferrocenophane.....	28
2.7	Einleitung zur Boranchemie	28
2.7.1	Eigenschaften und Einsatzgebiete der Borane	28
3.	Zielsetzung.....	33
4.	Synthese <i>alpha</i> - und <i>meta</i> -silylierter Ferrocenylderivate.....	39
4.1	Vorstellung regiospezifischer Produkte von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (2)	39
4.2	Quantenchemische Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)	41
4.3	Synthese des Addukts <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)	43
4.4	Optimierungsreaktionen zur <i>alpha</i> -Lithiierung und <i>meta</i> -Dilithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)	46
4.4.1	Untersuchungen zur Lithierungen mit Alkylolithiumreagenzien	46
4.4.2	Untersuchungen zur Lithierungen unter Zugabe von Hilfsauxiliaren	48
4.4.3	Untersuchungen zur Lithierung unter Zugabe der Schlosser Base	49
4.5	Erstmalige Synthese des <i>alpha</i> -monosilylierten 2-Trimethylsilyl-1- <i>N,N</i> - dimethyl(aminomethyl)ferrocens (86), des <i>meta</i> -disilylierten 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-	

1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocens (82) und <i>meta</i> -verbrückten 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophans (90)	52
4.5.1 Synthese des <i>alpha</i> -monosilylierten 2-Trimethylsilyl-1- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocens (86) über das Boranaddukt 87	52
4.5.2 Synthese des <i>meta</i> -disilylierten 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocens (82) über das Boranaddukt 83	54
4.5.3 Synthese des <i>meta</i> -disilaverbrückten 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (90) über das Boranaddukt 91	57
4.5.4 Synthetischer Zugang zu Boranaddukten neuer Ferrocenylderivate	58
4.6 Versuchsreihen zur Bildung der <i>alpha</i> - und <i>meta</i> -silylierten Derivate 86 und 82	66
4.6.1 Versuchsreihe I: Umwandlung der <i>meta</i> -Disubstitution zur <i>alpha</i> -Substitution durch lange Reaktionsdauer	66
4.6.2 Untersuchungen zur Produktbildung bei kurzer Reaktionszeit	69
4.6.3 Versuchsreihe II: Untersuchung der Produktbildung bei -30 °C	71
4.7 Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten lithierter Zwischenprodukte	73
4.7.1 Kristallisationsversuche zur <i>alpha</i> -Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)	73
4.7.2 Kristallisationsversuche zur <i>ortho</i> -Lithiierung von <i>meta</i> -1,1'-disilylierten Ferrocenylderivaten 82 und den <i>meta</i> -1,1'-disilaverbrückten 90	74
5. Derivate <i>alpha</i> -lithierter Ferrocenylverbindungen	83
5.1 Optimierungen zur <i>alpha</i> -Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (73).	83
5.2 Untersuchungen zur <i>alpha</i> -Derivatisierung mit Kohlenstoff-zentrierten Elektrophilen	84
5.3 Untersuchungen zur <i>alpha</i> -Derivatisierung mit Chlorsilanen	85
5.4 Untersuchungen zur <i>alpha</i> -Derivatisierung mit Methoxysilanen	87
6. <i>Meta</i> -disubstituierte Ferrocenyl-derivate und Stannylderivate	89
6.1 Synthese <i>meta</i> -disilylierter Ferrocenylderivate	89
6.1.1 Darstellung von 1,1'-Bis(<i>tert</i> -butyldimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen- <i>N</i> -boran (37)	89
6.1.3 Darstellung von 1,1'-Bis(methyldiphenylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (118) und dem boranfreien Produkt (119)	98
6.2 Synthese <i>meta</i> -stannyliertes Ferrocenylderivate	100
6.2.1 Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (121)	100
6.2.2 Deborierung zum 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (122)	102

6.2.3	Darstellung von 1,1'-Bis(tributylstannyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (123)	104
6.3	Untersuchungen zur <i>meta</i> -1,1'-Phosphanaddition von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)	106
7.	<i>Ortho</i> -Lithiierung und Substitution von 1,1'-disilyliertem (Aminomethyl)ferrocen 82	109
7.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen für die <i>ortho</i> -Lithiierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (82)	109
7.2	Untersuchungen zur <i>ortho</i> -Derivatisierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (82)	115
7.2.1	<i>Ortho</i> -Aryl- und Alkylsilylierung vom <i>meta</i> -disilylierten (Aminomethyl)ferrocen 82	115
7.2.2	Borierung der <i>ortho</i> -derivatisierten Ferrocenylverbindungen	120
7.3	<i>Ortho</i> -Hydroxymethylierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (82)	124
7.3.1	Umsatz mit Paraformaldehyd zu 134	124
7.3.2	Umsatz mit Benzophenon zu 135	125
7.4	<i>Ortho</i> -Methoxysilylierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen (82)	129
7.5	Borierung <i>ortho</i> -methoxysilylierter 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocene	134
7.6	Basische Hydrolyse vom <i>ortho</i> -methoxysilylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocen	138
7.7	Untersuchungen zur <i>ortho</i> -Verbrückung von <i>meta</i> -disilylierten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3- <i>N,N</i> -dimethyl(aminomethyl)ferrocen	141
8.	<i>Ortho</i> -Derivatisierung vom <i>meta</i> -verbrückten 1,1'-disila[2]-Ferrocenophan 90	149
8.1	Voraussetzungen von 90 für die <i>ortho</i> -Derivatisierung	149
8.1.1	Untersuchungen zur <i>ortho</i> -Lithiierung vom 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophan 90 mit anschließender Silylierung durch Alkyl- und Arylsilane	149
8.1.2	<i>Ortho</i> -Substitution von 90 mit Dimethylphenylchlorsilan zu 154	153
8.2	Derivatisierung des 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophans 90 durch Carbonylelektrophile	155
8.2.1	<i>Ortho</i> -Substitution mit Benzaldehyd zu 156	156
8.2.2	Substitution mit Benzophenon zu 157	157
8.2.3	Substitution mit Benzoessäureanhydrid zu 158	160
8.3	Derivatisierung des 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophans 90 durch Methoxysilane	161
9.	Synthese neuartiger phosphan- und phosphanoxid-substituierter Ferrocenylderivate	173

9.1	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophan (28).....	173
9.2	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (167) und 168	177
9.3	Isolierung vom Regioisomer 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-2-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphan-oxidferrocenophan (168).....	180
9.4	Borierung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (167) zum Boranaddukt 169	182
9.5	Zwei Darstellungsmethoden von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (170).....	185
9.6	Diborierung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (170) zum Diboranaddukt 171	188
9.7	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (172)	192
9.8	Darstellung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (174)	196
9.9	Borierung von 5- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (172) zum Boranaddukt 175	200
9.10	Untersuchungen zur Thermodynamik des am <i>N</i> - oder <i>P</i> -Zentrum borierten phosphansubstituierten Ferrocenylderivats.....	203
9.10.1	Untersuchungen zur Thermodynamik des am Stickstoff oder am Phosphor borierten 2- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocenborans 177	203
10.	Tri- und tetrasilylierte (Aminomethyl)ferrocene.....	207
10.1	Racemische Synthese tri- und tetrasilylierter Ferrocenylderivate.....	207
10.2	Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen: Erste Variationsreihe.....	209
10.3	Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen: Zweite Variationsreihe.....	211
10.4	Untersuchung der Dilithiierung von 3- <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (82)	214
10.4.1	Dilithiierungen durch zwei aufeinanderfolgende Monolithiierungen.....	214
10.5	Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen 2 unter Einsatz von TMEDA	218
11.	<i>Ortho</i> -Bromierung von Ferrocenylderivaten.....	225
11.1	Racemische und enantioselektive <i>ortho</i> -Bromierungen von <i>N,N</i> -Dimethyl-(aminomethyl)ferrocen (2)	225
11.2	Ermittlungen des Bromierungsreagenzes und der Bromierungsparameter	225
11.3	Zugang zum enantiomerenreinen monobromierten Ferrocenylderivat (<i>R_p</i>)- 188	231

11.4	Untersuchungen zum Br–Li-Austausch mit anschließender Silylierung	238
12.	Erste Untersuchungen zur enantioselektiven Dilithierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (2).....	241
12.1	Enantioselektive Dilithierung von 2 gefolgt von einer Disilylierung	241
12.2	Enantioselektive Dilithierung und Disilylierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (2).....	242
12.3	Enantioselektive Dilithierung und Verbrückung von <i>N,N</i> -Dimethyl- (aminomethyl)ferrocen (2) durch Dichlortetramethyldisilan	243
12.3.1	Auswertung der Daten der ersten Fraktion	244
12.3.2	Besonderheiten der Produktbildung der zweiten Fraktion.....	246
13.	Zusammenfassung	251
14.	Experimenteller Teil	261
15.	Quellen	361

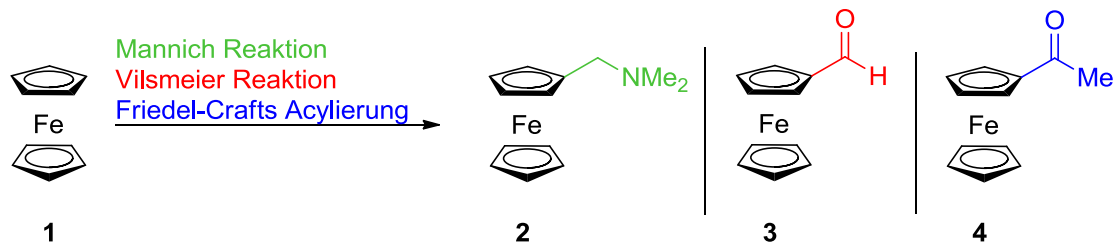
1. Einleitung und Hinführung zum Thema

Im Dezember 1951 wurden von Kealy und Pauson eine neuartige 18-Elektronen-konfigurierte Organometallverbindung vorgestellt, welche durch ihre Stabilität gegenüber Wasser, Basen und konzentrierter Schwefelsäure, sowie thermischem Einfluss Aufmerksamkeit erlangte.¹ Zu diesem Zeitpunkt war sich niemand der Wichtigkeit dieser Verbindungsklasse der Ferrocene **1** bewusst. **1** weist eine parallele Anordnung zweier Cyclopentadienylringe (Cp-Ringe) auf, zwischen welchen das Eisen(II)zentrum zentral eingebettet vorliegt. Durch das Zusammenspiel struktureller und elektronischer Parameter entstehen physikalische und chemische Eigenschaften, welche das Ferrocen **1** als reaktive Ausgangsverbindung unersetzlich machen. Durch die unerschöpflichen Derivatisierungsmöglichkeiten etablierte sich das Ferrocengrundgerüst **1** als essenzielle Organometallverbindung für die modernen Gebiete der Katalyse, Polymerchemie und Medizin.¹



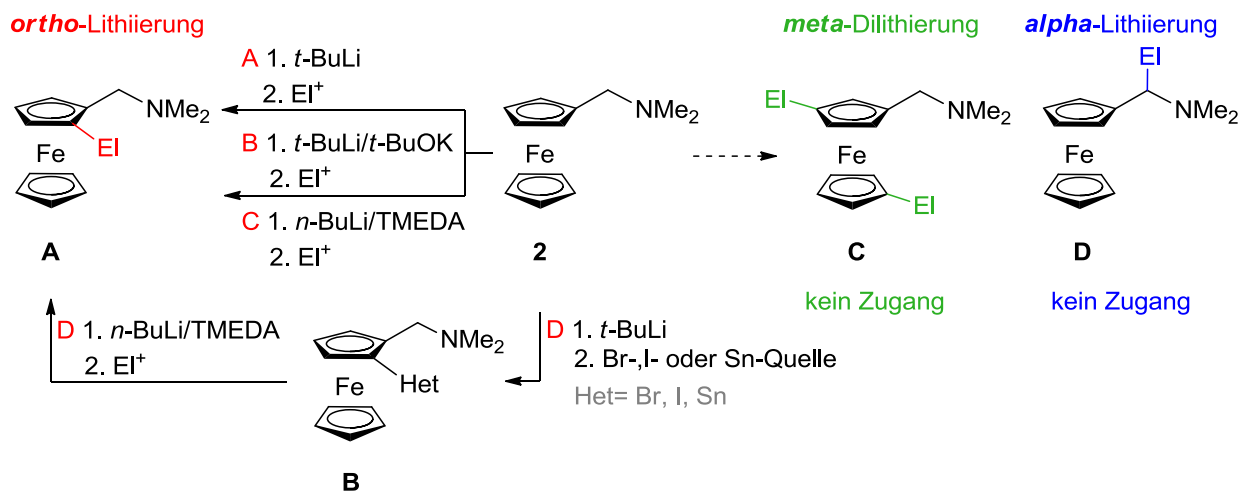
Abbildung 1.1: Analytisch ermittelte Struktur von $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ **1** und die fotografische Aufnahme sublimierter Ferrocenkristalle im Kollektiv.²

Zu Beginn der Forschungen auf dem Gebiet der Ferrocene fiel die Ähnlichkeit zwischen Benzen und Bis(cyclopentadienyl)eisen **1** auf, wodurch die neue Verbindung Ferrocen benannt wurde.³ Durch die erhöhte Elektronendichte in den Cp-Ringen und die π -Rückbindung der d-Orbitale des Eisens besteht eine erhöhte Elektronegativität der Cp-Ringe, wodurch ideale Bedingungen für eine elektrophile Substitution gegeben sind. Eine gängige Ausgangsverbindung, das aminsubstituierte *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) wird durch die Mannich-Reaktion erhalten. Eine Vilsmeier-Reaktion ermöglicht die Addition von Aldehydsubstituenten zu **3** und durch eine Friedel-Crafts Acylierung wird eine Carboxyfunktion an das Ferrocen **1** zu **4** addiert. (Schema 1.1)¹⁻³



Schema 1.1: Derivatisierungsmöglichkeiten des Ferrocens **1** zu den Derivaten **2**, **3** oder **4**.

Das funktionalisierte (Aminomethyl)ferrocen **2** kann durch eine selektive Lithiierung, gefolgt von einer Abfangreaktion zu der in Schema 1.2 aufgeführten *ortho*-substituierten Verbindungsklasse **A** umgesetzt werden. Es sind zahlreiche Parameter zur *ortho*-Lithiierung von bereits monosubstituierten Ferrocenylderivaten, wie **2**, bekannten. Neben einer direkten *ortho*-Lithiierung mit *t*-BuLi, kann die Lithiierung der Ausgangsverbindung **2** unter Zugabe einer Superbase, mit Kalium-*tert*-butoxid (*t*-BuOK) erfolgen.⁴ Unter Einsatz von Additiven wie z.B. TMEDA, welche dem Aufbrechen der reaktionsträgen Lithiumaggregate dienen, kann durch Stabilisierung das Zwischenprodukt isoliert werden.⁵ Doch nicht nur der konventionelle Wasserstoff-Lithium-Austausch unter Einsatz von Alkylolithiumreagenzien führt zu neuen *ortho*-substituierten Derivaten **A**. Auch die Aktivierung von stabilen metall- oder halogenidsubstituierten Zwischenprodukten **B** durch einen Br-Li- oder Sn-Li-Austausch ist bekannt und ermöglicht eine Addition selbst schwer zugänglicher Elektrophile.⁶



Schema 1.2: Vereinfachte Darstellung der Derivatisierung von (Aminomethyl)ferrocen **2**.

Der Zugang zu *ortho*-substituierten Ferrocenylderivaten erfolgt nicht nur über einen racemischen Syntheseweg, sondern ist ebenfalls über einen enantioselektiven Weg möglich. Vor allem in einem der großen Einsatzgebiete der Ferrocenylderivate sind chirale Verbindungen unabdingbar – der asymmetrischen Katalyse. Im Gegensatz zur *ortho*-Derivatisierung ist eine direkte, selektive *meta*-Substitution nur an einem Beispiel eines sterisch anspruchsvollen thiotosylsubstituierten Ferrocenylderivats bekannt.⁷

Einen Umweg bietet der indirekte Zugang zu *meta*-substituierten Ferrocenylderivaten nach Weissensteiner.⁸ Die Synthese erfolgt über ein stabiles Zwischenprodukt, im

welchen die *ortho*-Position mit einem Bromsubstituenten blockiert wird. Nach erfolgter *meta*-Lithiierung und Substitution wird der Bromsubstituent entfernt, wodurch ein 1,3-disubstituiertes (Aminomethyl)ferrocenylderivat entsteht. Jedoch ist eine direkte sowie auch indirekte Synthese zur *meta*-Dilithiierung und somit zur simultanen Substitutionen des unteren Cp-Ringes und des oberen Cp-Ringes in *meta*-Position zum Derivat **C** unzugänglich. Ebenfalls ist der selektive Zugang zu *alpha*-lithiierten und *alpha*-substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten **D** unbekannt. Die Entwicklung von Ferrocenylverbindungen als Ligandensysteme für die Katalyse beginnt mit dem Umsatz des enantiomerenreinen *N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocens, welches zu einer Vielzahl von planarchiralen 1,2-difunktionalisierten Ferrocenylliganden umgewandelt werden kann.

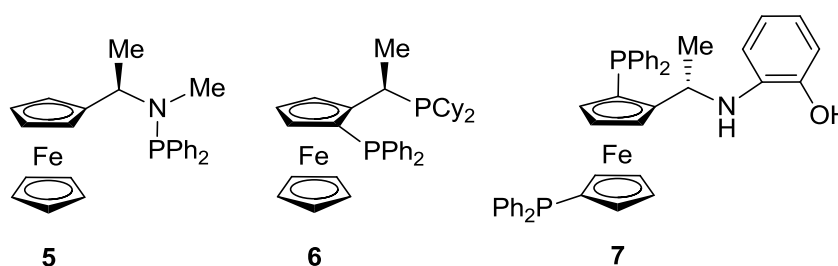
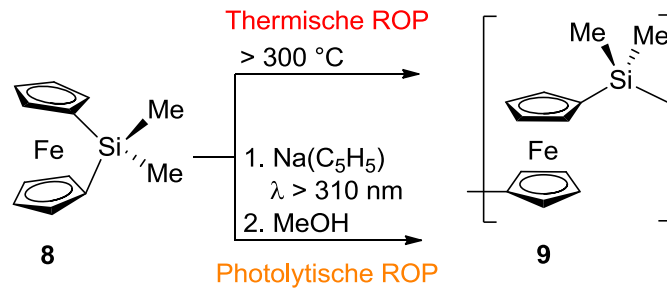


Abbildung 1.2: Beispiele für chirale Ferrocenylligandensysteme: Ligand **5** BoPhoz⁹, Ligand **6** Josiphos¹⁰, Ligand **7**¹¹.

Zu den wichtigsten Ferrocenylliganden zählen monodentate chirale Phosphanferrocenylliganden, bidentate 1,2-Diphosphanferrocenylliganden aber auch die Kombination aus *P*-, *N*-, oder *O*-basierten 1,2-bidentaten Ferrocenylliganden. Einige interessante Derivate für Ligandensysteme sind in Abbildung 1.2 aufgeführt. Der Zugang zu industriell interessanten Ferrocenylliganden basiert auf deren guten Bereitschaft zur kontrolliert ablaufenden, mehrfachen Lithiierung und der daraus resultierenden spezifischen Funktionalisierbarkeit. Zur Erschaffung der chiralen Umgebung durch Addition mehrerer Substituenten eignet sich somit das flexible Ferrocengrundgerüst (**1**). Gleichzeitig ist dieses nicht zu starr um eine Komplexierung von Metallzentren für den Katalysezyklus zu ermöglichen.

Eine weitere, vor allem für die Industrie wichtige Verbindungsklasse, sind Ferrocenophane. Diese entstehen durch Verbrückung beider Cyclopentadienylringe. Durch die entstehende Ringspannung sind diese als reaktive Bausteine für die Polymerisation einsetzbar.¹² Durch die Entwicklung der Ringöffnungspolymerisation (ROP) expandierte das Gebiet von einatomig verbrückten [1]-Ferrocenophanen.¹³ Das silaverbrückte [1]-Ferrocenophan **5** ist aufgrund der gespannten Siliciumbrücke ein prädestinierter Kandidat für die ROP¹⁴ durch z.B. Protonenquellen, thermischen Einfluss, anionische Initiatoren oder Übergangsmetallkatalyse,¹⁵ sowie auch UV-Licht.^{16, 17}



Schema 1.3: Thermische und photolytische ROP von sila[1]-Ferrocenophan **8** zu **9**.

Ferrocenophane mit größeren verbrückenden Atomen als dem Silicium, wie z.B. Zinn besitzen eine geringere Ringspannung.¹⁸ Durch die größere Stabilität sind Insertion von Metall–Carbonylfragmenten in die *ipso*-Kohlenstoff–Zinn Bindung möglich.¹⁹

2. Theoretische Hintergründe

2.1 Erläuterung der Nomenklatur von Ferrocenylderivaten

Wird das symmetrische Ferrocen **1** durch die Addition zweier oder mehrerer Substituenten funktionalisiert entsteht ein chirales Ferrocenylderivat mit einer Planarchiralität (p) am substituierten Cp-Ring. Die absolute Konfiguration der Planarchiralität wird nach dem Konzept der CIP-Nomenklatur bestimmt.²⁰ Hierbei wird das Ferrocenylderivat von oben, entlang der C_5 -Achse betrachtet um die Umlaufrichtung der Prioritäten festzusetzen. Ist die Priorität im Uhrzeigersinn abnehmend (**E**), so liegt das (R_p)-Konformer vor. Eine im Uhrzeigersinn zunehmende Priorität (**F**) beschreibt das (S_p)-Konformer. Der Cp-Ring mit dem Substituenten höherer Priorität wird als „oberer“ Ring bezeichnet. Zusätzlich zur Planarchiralität tritt oftmals der Fall der zentralen Chiralität der einzelnen Substituenten auf, die wie gewohnt nach der CIP-Nomenklatur bestimmt werden.

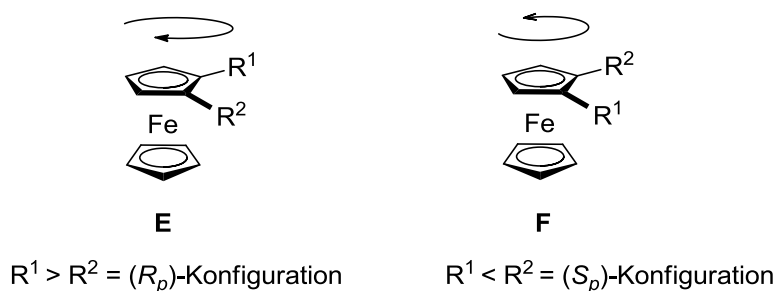
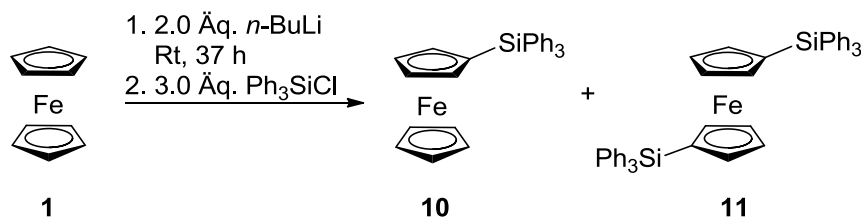


Abbildung 2.1: Erläuterung der Bestimmung der Planarchiralität von Ferrocenylderivaten.

2.2 Lithiierung von Ferrocen **1** und dessen Ferrocenylderivaten

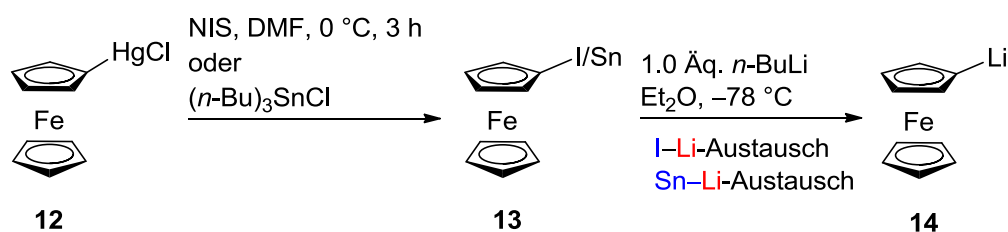
Dank langjähriger Forschung zur Einführung von variierenden Substituenten an das Ferrocengrundgerüst **1**, sind zweifach oder mehrfach substituierte Ferrocenylderivate mit einer Planarchiralität und gegebenenfalls einer zentralen Chiralität zugänglich. Dabei etablierte sich die Lithiierung als Schlüsselreaktion zum Zugang unzähliger Ferrocenylderivaten mit zahlreichen Anwendungsgebieten in der Forschung und Industrie. Erste unselektive Lithierungen zur Funktionalisierung des Ferrocengrundgerüsts **1** wurden durch Schroll *et al.* untersucht.²¹ Die unkontrollierte Lithiierung mit einem Überschuss an Alkylolithiumreagenz führte nach der Abfangreaktion mit Triphenylchlorsilan zu einem unselektiven Produktgemisch aus mono- und disilylierten Derivaten **10** (50%) und **11** (12%).



Schema 2.1: Unselektive Lithiierung von **1** zum mono- und disilylierten Ferrocenylderivat **10** und **11**.

Da der obere und der untere Cp-Ring chemisch äquivalent sind, erfolgt die Deprotonierung durch das im Überschuss zugesetzte Alkylolithiumreagenz an beiden Cp-Ringen. Aufgrund dieser Äquivalenz ist eine selektive Monolithiierung wesentlich komplizierter. Für eine direkte Monolithiierung hat sich der Einsatz von stark basischen Alkylolithiumverbindungen wie *t*-BuLi oder der Superbase *t*-BuLi/*t*-BuOK etabliert.^{22, 23} Die Lithiierung unter Zugabe der Schlosser-Base erfolgt durch eine hochreaktive Spezies, welche einen Li–K-Austausch einleitet. Bei der Metallierung ist jedoch nicht eindeutig ob ein lithium- oder kaliumsubstituiertes Zwischenprodukt bevorzugt gebildet wird oder ein zwischen beiden Spezies ein Gleichgewicht besteht.

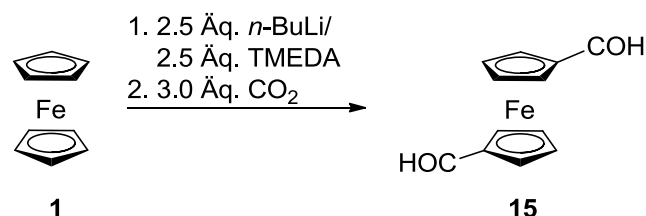
Auch ein indirekter Zugang unter Ausbildung eines stabilen Zwischenprodukts, welches isoliert und durch Kristallisation oder Destillation angereichert werden kann, ist möglich. Bei den stabilen Zwischenprodukten handelt es sich um iod- oder stannansubstituierte Verbindungen **13**, vorgestellt von Hedberg²⁴ und Acetalgruppen von Kagan²⁵. Ausgehend von Chlorquecksilberferrocen **12** wird unter Zugabe einer Iod- oder Zinnquelle das Zwischenprodukt **13** hergestellt und isoliert und wird einer selektiven Lithiierung am reaktiven Zentrum, also einer Sn–Li- oder I–Li-Austauschreaktion unterzogen.²⁶ Diese Methode basiert auf der leicht spaltbaren Bindung zwischen dem Zinn bzw. Iod und dem Cp-Kohlenstoff.²⁴



Schema 2.2: Zugang zum lithiierten Zwischenprodukt durch einen I–Li- bzw Sn–Li-Austausch.

Eine anschließende Lithiierung mit *n*-BuLi führt nach kurzer Reaktionsdauer zum selektiven Halogen–Lithium- oder Zinn–Lithium-Austausch. Der Austausch läuft bei der gewählten niedrigen Temperatur von –78 °C schneller ab, als eine konkurrierende Deprotonierung am Cp-Ring, wodurch diese Methode eine regioselektive Monolithiierung zum monosubstituierten Ferrocenylderivaten ermöglicht.

Eine selektive Synthese zugunsten des disubstituierten 1,1'-Dicarboxyferrocenylderivats **15** erzielte Rausch unter Zugabe von 2.5 Äquivalenten TMEDA als aktivierendes Additiv zur Deaggregation der entstehenden Lithiumkomplexe. Die Kombination aus Alkylolithiumreagenz und Additiv entwickelte sich zur selektiven Methode mit beinahe quantitativem Umsatz.²²



Schema 2.3: 1,1'-Dilithierung von **1** mit Alkylolithiumreagenz und TMEDA.

2.3 Kontrolle der Regioselektivität von Lithierungsreaktionen

2.3.1 *Ortho*-Lithierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) durch DoM-Effekt

Eine etablierte Methode zur Einführung von Substituenten an *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) ist die Lithierung. Der dirigierende Aminsubstituent hat einen enormen Einfluss auf die Regio- und Stereoselektivität der Lithierung.²⁷ Der Aminsubstituent übt einen regioisomeren Einfluss durch den dirigierenden *ortho*-Metallierungseffekt (DoM-Effekt) aus und ist ausschlaggebend für die regioselektive Bildung des kinetisch bevorzugten *ortho*-lithiierten Zwischenprodukts **18** (Schema 2.4). Die koordinierende Gruppe ist variabel und führt neben der racemischen *ortho*-Lithierung ebenfalls zur enantio- oder diastereomeren Reaktionskontrolle.

Variierenden Aminogruppen, aber auch sauerstoff-, phosphor-, oder schwefelsubstituierte Gruppen, können als DoM-dirigierende Gruppen eingesetzt werden.²⁸ Zudem sind auch dirigierende Gruppen mit einem stereogenen Zentrum von höchstem Interesse für die Synthese enantiomerenreiner Ferrocenylverbindungen.

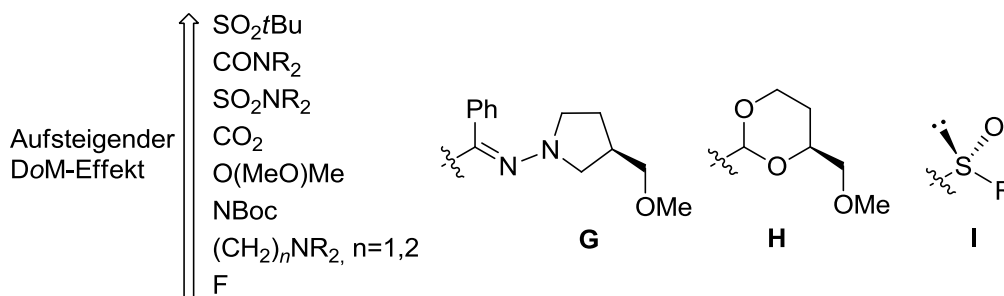
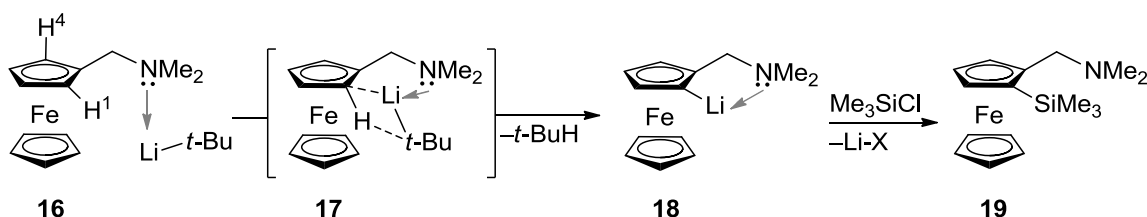


Abbildung 2.2: Beispiele für *ortho*-dirigierende Gruppen. Links: Anordnung der dirigierenden Gruppen nach ansteigendem DoM-Effekt von Beak und Snieckus.²⁸ Rechts: Beispiele für heteroatombasierte chirale DoM-Gruppen **G**, **H**, **I**.

Ob chirale oder achirale Gruppe, durch den DoM-Effekt wird selektiv das *ortho*-lithiierte **18** und anschließend das *ortho*-substituierte Produkte **19** erhalten. Bei der *ortho*-Position handelt es sich nicht um die thermodynamisch günstige Position, sondern um die kinetisch begünstigte Position, was auf den enormen Einfluss des DoM-Effekts zurückzuführen ist.

Der vollständige Mechanismus der *ortho*-Lithierungs- und Substitutionsreaktion besteht aus der Ausbildung des CIPE-Komplexes (Complex-Induced Proximity Effect).²⁹ Zunächst erfolgt durch das freie Elektronenpaar der dirigierenden Gruppe, in dem Fall des Stickstoffsubstituenten, eine räumliche Vorkoordination des Alkylolithiums, z.B. *t*-BuLi (Schema 2.4, **16**). Dieses wird in räumliche Nähe zum aciden Kohlenstoff gebracht (**17**). Durch den DoM-Effekt nähert sich das Alkylolithium selektiv dem *ortho*-Kohlenstoff. Dabei erfolgen über einen fünfgliedrigen Übergangszustand ein simultaner Bindungsbruch und eine Bindungsbildung, indem der Lithium-Proton-Austausch stattfindet (**17**). Das resultierende *ortho*-lithiierte Zwischenprodukt **18** wird anschließend mit einem Elektrophil zum 1,2-disubstituierten Aminomethylferrocen **19** umgesetzt. Da **16** achiral ist, werden beiden *ortho*-Wasserstoffe an den H¹- und H⁴-Positionen deprotoniert. Das Produkt **19** ist somit ein Racemat.

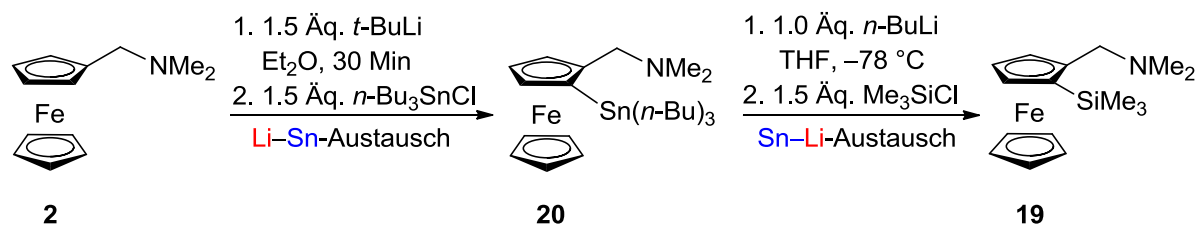


Schema 2.4: Die *ortho*-Lithierung von **16**, eingeleitet durch den CIPE-Komplex und den DoM-Effekt.

Chirale aber auch achirale 1,2-disubstituierte Ferrocenyllderivate sind für die enantioselektive Katalyse, Polymerchemie, Elektrochemie und Bioorganometallchemie interessant.³⁰

2.3.2 Lithiierung des oberen oder des unteren Cp Ringes

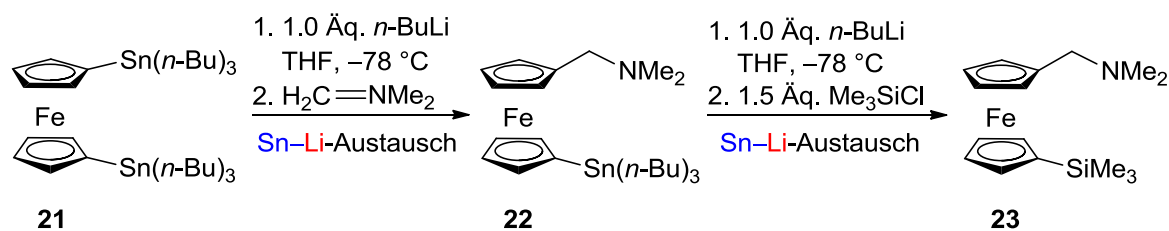
Wie in Schema 2.5 angedeutet, ebnet stannylierte Ausgangsverbindungen einen indirekten, selektiven Zugang zu monosubstituierten Ferrocenylderivaten. Meijboom und Roodt nutzen das stannylierte Ferrocenylderivat zur selektiven Substitution des oberen Cp-Ringes oder zur selektiven Substitution des unteren Cp-Ringes von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**).³¹



Schema 2.5: Zugang zum am oberen Cp-Ring silylierten Produkt **19** über das stannylierte Zwischenprodukt **20**.

Dabei erfolgt eine *ortho*-Lithiierung des oberen Cp-Ringes, gefolgt von einer Stannilyierung (Schema 2.6). Die stannylierte Verbindung **20** wird isoliert, wodurch eine Maximierung der Ausbeute ermöglicht wird. Die stabile stannylierte Verbindung **20** wird durch Einhaltung einer tiefen Lithiierungstemperaturen von -78 °C durch einen Sn-Li-Austausch aktiviert. Anschließend erfolgt die Silylierung zum Produkt **19**, jedoch können auch sterisch anspruchsvollere Gruppen eingesetzt werden, die in hohen Ausbeuten erzielt werden. Eine selektive Lithiierung des unteren Cp-Ringes von **2** ist nicht direkt zugänglich, kann aber ausgehend von einer distannylierten Zwischenverbindung erhalten werden (Schema 2.6).

Als Ausgangsverbindung wird das Ferrocen **1** mit Tri(*n*-butyl)zinnhalogenid zum distannylierten 1,1'-Bis[tri(*n*-butyl)stannyl]ferrocen **21** umgesetzt^{32, 33}. Dem folgt eine Zinn-Lithium Austauschreaktion bei -78 °C, gefolgt von der Zugabe des *Eschenmoser Salzes* zum 1-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1'-[tri(*n*-butyl)stannyl]ferrocenyl **22**.



Schema 2.6: Synthese des am unteren Cp-Ring silylierten **23** ausgehend vom distannylierten **21**.

Ein wiederholter Zinn-Lithium Austausch am unteren Cp-Ring, gefolgt von der Abfangreaktion führt zum silylierten 1-*N,N*-Dimethyl-1'-trimethylsilyl(aminomethyl)ferrocen **23**. Der selektive Zugang zur Substitution des unteren Cp-Ringes ist nur möglich, da die durch den DoM-Effekt induzierte

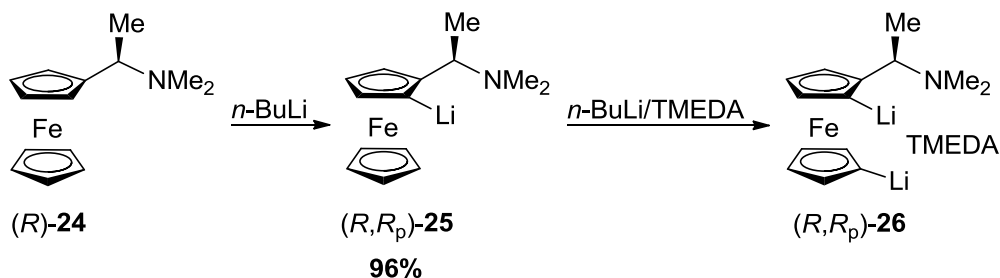
ortho-Lithiierung durch den bevorzugt ablaufenden Zinn–Lithium Austausch bei tiefen Temperaturen unterdrückt wird.

Das tributylstannylierte Ferrocenylderivate **22** ist aufgrund der kontrolliert ablaufenden Zinn–Lithium-Austauschreaktionen eine wichtige Ausgangsverbindung für z.B. Transmetallierungen³⁴.

2.3.3 Dilithiierung von (*R*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen (**30**) mit TMEDA

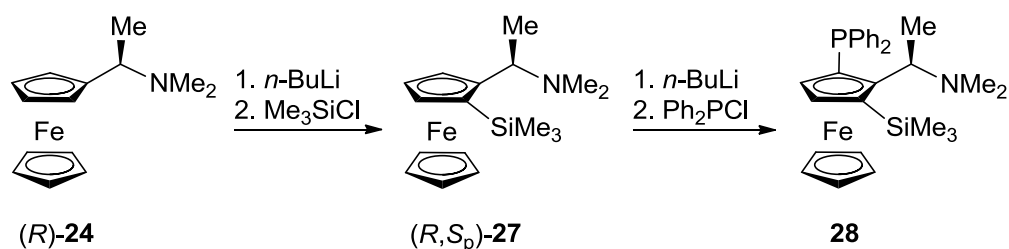
Eine simultane Dilithiierung bereits monosubstituierter chiraler Ferrocenylderivate, wie dem (*R*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen (*R*)-**24**, führt zu zwei Regioisomeren. Dabei kann das am oberen und unteren Cp-Ring 1,1'-dilithiierte Ferrocenylderivat nach Butler und Cullen synthetisiert werden³⁵ oder das 1,2,3-trisubstituierte Ferrocenylderivat. Beide Regioisomere sind erzielbar durch entweder eine Dilithiierung oder zwei aufeinander folgende Monolithierungen.

Wird die chirale Ausgangsverbindung (*R*)-**24** mit einem Äquivalent *n*-BuLi lithiiert, so führt die Monolithiierung bevorzugt zum (*R,R_p*)-Diastereomer (96:4).³⁵ Eine anschließende Monolithiierung mit *n*-BuLi/TMEDA führt zu dem am oberen und unteren Cp-Ringen lithiierten 1,1'-Dilithioderivaten (*R,R_p*)-**26**. Der Umsatz mit einem Alkylphosphor- oder Alkylarsenhalogenid führt zum 1,1'-disubstituierten Dimethyl(aminoethyl)ferrocen.



Schema 2.7: Zugang zum 1,1'-dilithiierten stabilen Zwischenprodukt **32** für anschließende Abfangreaktionen.

Unter veränderten Lithierungsbedingungen kann das Startmolekül, (*R*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen (*R*)-**24** zum am oberen Cp-Ring 1,2,3-trisubstituierten Derivat umgesetzt werden (Schema 2.8). Dabei wird wie zuvor beschrieben (Schema 2.7) eine Monolithiierung mit *n*-BuLi durchgeführt. Die lithiierte Spezies wird jedoch nicht erneut lithiiert, sondern mit einem Chlorsilan zu (*R,S_p*)-**27** umgesetzt. Durch die wiederholte Monolithiierung wird die bereits silylierte Verbindung (*R,S_p*)-**27** jedoch nicht am unteren Cp-Ring lithiiert, sondern durch den DoM-Effekt zum 1,2,3-trisubstituierten Ferrocenylderivats **28**. Zwei aufeinanderfolgende Monolithierungen mit einer eingeschobenen Abfangreaktion führen somit nicht Lithiierung des oberen und unteren Cp-Ringes, sondern zur Lithiierung an beiden *ortho*-Positionen.



Schema 2.8: Zwei aufeinanderfolgende Lithierungen mit einer eingeschobenen Abfangreaktion zu **28**.

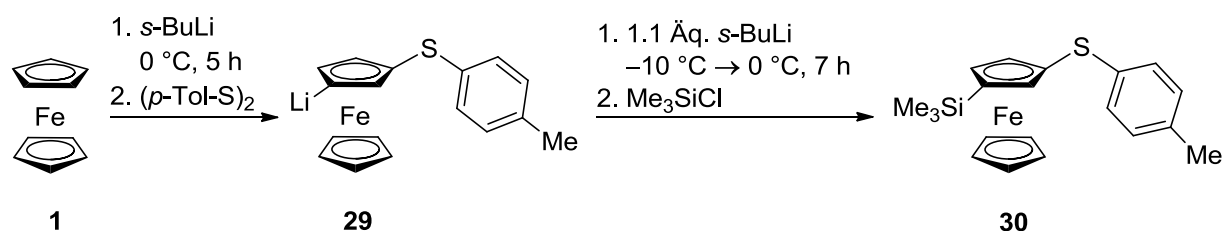
Der Zugang über eine Dilithierung unter Zugabe von TMEDA oder zwei aufeinanderfolgenden Monolithierungen führt zu zwei Regioisomeren. Beide Synthesen werden zur Herstellung chiraler Liganden für die asymmetrische Katalyse genutzt.

2.3.4 Direkter und indirekter Zugang zur Lithierung in *meta*-Position

Die Herstellung 1,2-disubstituierter Ferrocenylderivate durch racemische oder enantioselektive *ortho*-Lithierungen ist problemlos zugänglich. Doch interessanterweise gibt es für 1,3-disubstituierte racemische und chirale Ferrocenylverbindungen nur wenige Anwendungsbeispiele, was durch den erschwerten präparativen Zugang begründet wird.

Direkter Zugang zur *meta*-Lithierung

In der Literatur ist der direkte Zugang zu *meta*-1,3-disubstituierten Ferrocenylderivaten nur einmalig beschrieben.⁷ Die direkte *meta*-Substitution erfolgt am sterisch hoch anspruchsvollen schwefelbasierten Ferrocenylderivat **29**. Das thiotosylsubstituierte Ferrocenylderivat wurde mit *s*-BuLi zu **29** lithiiert und nach Zugabe von *s*-BuLi und einer Reaktionsdauer von sieben Stunden zum *meta*-1,3-disubstituierten Ferrocenylderivat **30** umgesetzt. Der Einsatz von *t*-BuLi führt zur unselektiven Produktbildung. Die in Schema 2.9 aufgeführten Reaktionsparameter gibt Brown als Erklärung für die außergewöhnliche Regioselektivität an, jedoch fehlt eine genaue Erläuterung unter Einbezug des Mechanismus zur Erklärung der *meta*-Regioselektivität.



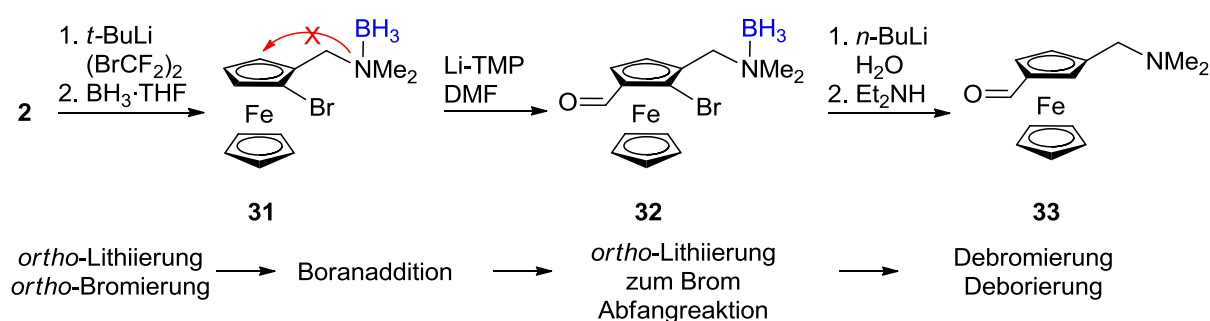
Schema 2.9: Direkter Zugang zum *meta*-substituierten Produkt **30**.

Es kann davon ausgegangen werden, dass der sterisch anspruchsvolle Thiotosylsubstituent eine *ortho*-Lithierung verhindert. Zudem wirkt der (–)-M-Effekt des Schwefelzentrums deaktivierend auf die *ortho*-Positionen. Die lange Reaktionsdauer

ermöglicht zusätzlich eine Einstellung des Gleichgewichts zwischen den in *ortho*-Position und *meta*-Position lithiierten Zwischenprodukten zugunsten der *meta*-Lithiierung.

Indirekter Zugang zur *meta*-Lithiierung

Ein indirekter Zugang über eine zusätzliche Zwischenstufe zu *meta*-1,3-substituierten Ferrocenylderivaten, ist der Zugang über eine 1,2,3-trisubstituierte Zwischenverbindung mit einer *ortho*-dirigierenden Sulfoxidgruppe³⁶ oder einem Chlorsubstituenten³⁷. Durch den Einsatz von chiralen³⁸ und achiralen³⁹ Ferrocenylpincerliganden ist die Nachfrage zu präparativ leicht zugänglichen *meta*-1,3-disubstituierten Ferrocenyliganden gestiegen. Weissensteiner *et al.*⁴⁰ führen als zentralen *ortho*-dirigierenden Substituenten im Aminomethylferrocen **2** bevorzugt einen Bromsubstituenten ein, der einen leicht zugänglichen Br–H-Austausch unter milden Bedingungen erlaubt.⁴¹



Schema 2.10: Indirekter Zugang zur 1,3-disubstituierten Aminomethylferrocenylverbindung **33**.

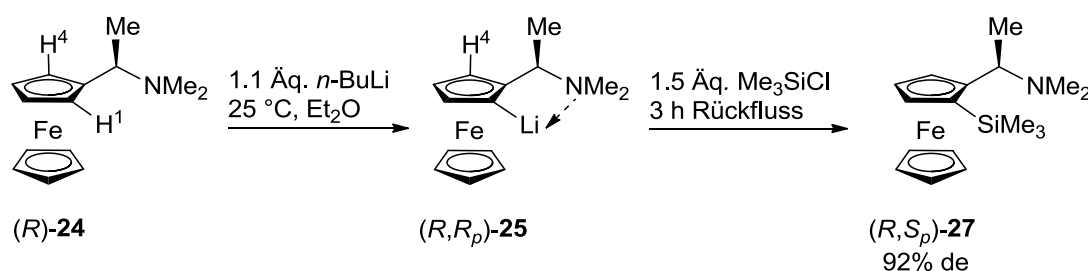
Die indirekte Synthese *meta*-substituierter Ferrocenylderivate in Schema 2.10 beginnt mit der *ortho*-Lithiierung und Bromierung durch den DoM-Effekt der Dimethylamino-Gruppe in **2**. Eine weitere Lithiierung in *ortho*-Position zum eingeführten Bromsubstituenten steht in Konkurrenz mit dem DoM-Effekt der Dimethylamino-Gruppe. Um diese zu umgehen erfolgt zunächst eine Transformation des Aminozentrums zum nichtdirigierenden Boranaddukt **31**. Erst dann erfolgt die weitere Lithiierung *ortho*-ständig zum Bromsubstituenten resultierend im bromierten 1,2,3-trisubstituierten Zwischenprodukt **32**. Ein Br–Li-Austausch, gefolgt von der Hydrolyse führt zum bromierten 1,3-disubstituierten Produkt. Die Boranabspaltung mit Diethylamin erzielt das 1,3-disubstituierte Ferrocenylderivat **33**.

2.4 Kontrolle der Stereoselektivität

Für die enantioselective Katalyse ist die Synthese von enantio- und diastereomerenreinen 1,2-disubstituierten Aminomethylferrocenen als Katalysatorsysteme von Interesse.

Die *ortho*-Lithiierung eines bereits monosubstituierten Ferrocenylderivats führt im Regelfall zum racemischen *ortho*-substituierten Produkt. Um eine Planarchiralität einzuführen, sind drei Methoden **I**, **II** und **III** bekannt. Enthält das Startmolekül eine (*R*)- oder (*S*)-konfigurierte dirigierende Metallierungsgruppe (DMG) handelt es sich um eine substratinduzierte Chiralität (**Methode I**). Die chirale DMG ermöglicht eine diastereoselektive Lithiierung an einem der beiden möglichen prochiralen *ortho*-Kohlenstoffe. Ist das monosubstituierte Startmaterial achiral, ist eine enantioselective Deprotonierung und Lithiierung durch chirale Auxiliare möglich (**Methode II**). Ein Gemisch aus enantio- und diastereomerenangereichertem Produkt kann durch eine enzymatische oder nicht-enzymatische Aufspaltung erfolgen (**Methode III**).

Ein Beispiel für die substratinduzierte Stereoselektivität (**Methode I**) ist die von Ugi durchgeführte Lithiierung von (*R*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen (*R*)-**24**. Zunächst erfolgte mit (*L*)-Weinsäure (**Methode III**) die Racematspaltung von (*R*)- und (*S*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen **24**.⁴² Anschließend wurde die enantiomerenreine Ausgangsverbindung (*R*)-**24** zum (*R,R_p*)-Zwischenprodukt (*R*)-**25** in hoher Stereoselektivität von r.e.=94:4 (d.e.=92%) lithiiert. Die anschließende Abfangreaktion führt zum (*R,S_p*)-silylierten Aminoethylferrocen (*R,S_p*)-**27** mit einer Diastereomerenanreicherung von 92%.



Schema 2.11: Der diastereoselektive Zugang zum (*R,S_p*)-**27** durch substratinduzierte Stereoselektivität.

Eine Annäherung des Alkylolithiums an der sterisch überfrachteten Seite (*H*⁴-Wasserstoff) ist durch die sterische Wechselwirkung fast vollständig gehindert. So erfolgt in annähernd quantitativem Umsatz (96%) die *ortho*-Lithiierung des frei zugänglichen *H*¹-Wasserstoff unter hoher (*R,S_p*)-Diastereoselektivität. Diese in der Forschung und Industrie etablierte Methode wurde u.a. zur Synthese des phosphanbasierten Ligandensystems (*R,S_p*)-PPFA von Hayashi und Kumada genutzt.⁴³

Neben der Dimethylethylamino-Gruppe sind zahlreiche andere chirale *ortho*-dirigierende Metallierungsgruppen, wie Sulfoxide **34**⁴⁴, Acetale **35**⁴⁵, Oxazoline **36**⁴⁶ und das SAMP-Hydrazone **37**⁴⁷. Auch Methoxyanaloga **38**⁴⁸ zählen zu den vielversprechenden chiralen Gruppen.

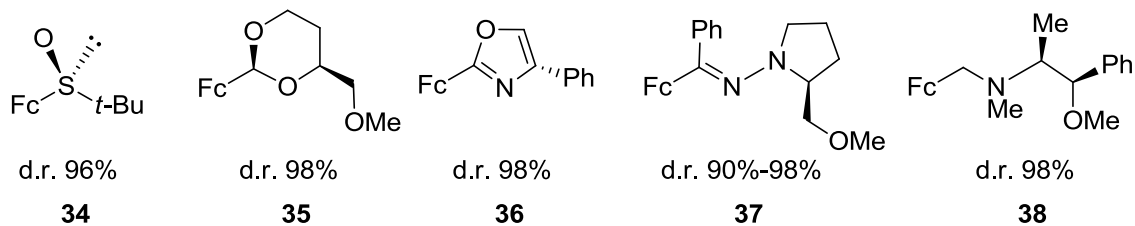
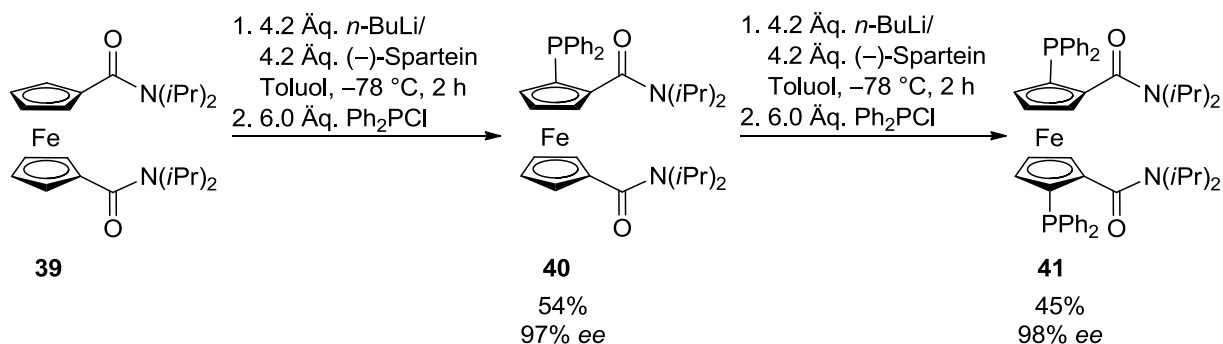


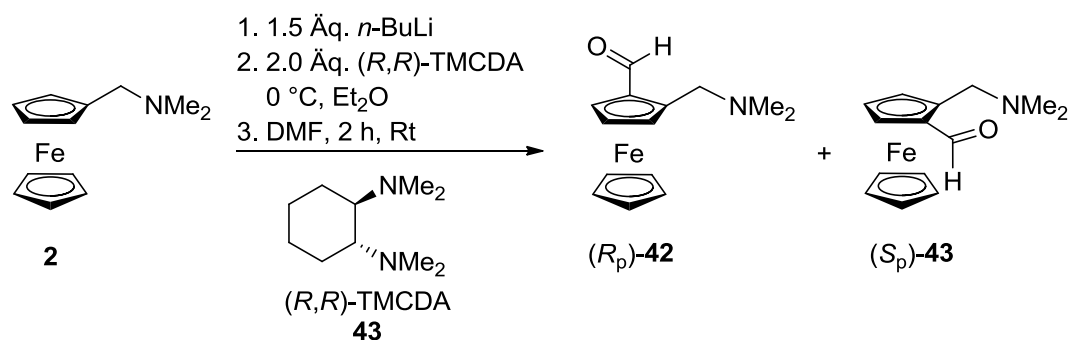
Abbildung 2.3: Darstellung einiger wichtiger chiraler *ortho*-dirigierender Metallierungsgruppen.

Die **Methode II** beinhaltet die enantioselektive Lithiierung durch chirale Auxiliare. Erstmals führte Nozaki die (-)-Sparteine induzierte *ortho*-Lithiierung von 1-Isopropylferrocen, jedoch mit einem geringen *ee*-Wert von 3%. Snieckus entwickelte einen enantioselektiven Syntheseweg von tetrasubstituierten chiralen Ferrocenylderivat **39**.⁴⁹ Dabei erfolgte die Dilithiierung nicht in einem Schritt, sondern in zwei Lithiierungsschritten über **40** mit stöchiometrischer Menge an (-)-Sparteine. Die Abfangreaktion mit dem Diphenylphosphan führt zu **41** mit hohen *ee*-Werten von 98%.



Schema 2.12: Beispiel für eine durch (-)-Sparteine enantioselektiv induzierte Diithiierung zu **41**.

Eine enantioselektive *ortho*-Lithiierung von **2** mit *n*-BuLi und einem Überschuss von zwei Äquivalenten (*R,R*)-TMCD A **43** stellte Uemera vor.⁵⁰ Die Abfangreaktion mit Dimethylformamid zeigt einen *ee*-Wert von 80%, bedingt durch den Überschuss an (*R,R*)-TMCD A. Zwar übt die Sterik des Aminohenkels einen Einfluss auf die Enantioselektivität aus (siehe verringerte *ee*-Werte bei Pyrrolidin- oder Morpholinreste), jedoch ist für einen hohen *ee*-Wert die Koordination des Alkylolithiums durch das (*R,R*)-TMCD A ausschlaggebend.



Schema 2.13: Einsatz von TMCDAs zur Erzielung einer enantioselektiven Lithiierung.

2.5 Synthese von achiralen und chiralen *P*-basierten Ferrocenylliganden

Phosphanbasierte Ferrocenylliganden gehören zur wichtigsten Verbindungsklasse im Einsatzgebiet der chiralen und achiralen homogenen Katalyse. Hayashis und Kumadas neue ferrocenylbasierte Liganden wie z.B. das (*R,S*)-PPFA {(*R*)-*N,N*-dimethyl-1-[(*S*)-2-(diphenyl-phosphanyl)ferrocenyl]ethylamin}⁵¹ aus DPPF⁵² markieren den Beginn neuer C₂-symmetrischer Ligandensysteme für die Katalyse.⁵³ Für die katalytische Wirksamkeit ist der Winkel bei der Chelatisierung des Metallzentrums durch den bidentaten Ferrocenylliganden ein Vorteil. Ebenfalls sind der sterische Raumanpruch und die elektronischen Eigenschaften der Alkyl- und Arylliganden am Phosphanzentrum von **50** Auswahlkriterien für Katalysatorliganden, welche von diphosphansubstituierten Ferrocenylliganden erfüllt werden.

Die gängige Syntheseroute zu achiralen, phosphansubstituierten Ferrocenylliganden verläuft über das isolierbare 1,1'-Dilithioferrocen, welches mit zwei Äquivalenten eines Diorganylchlorophosphans zum gewünschten Liganden in Abbildung 2.4 umgesetzt werden kann.⁵⁴

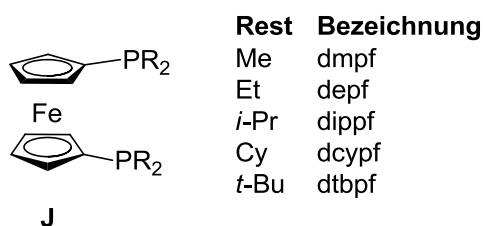
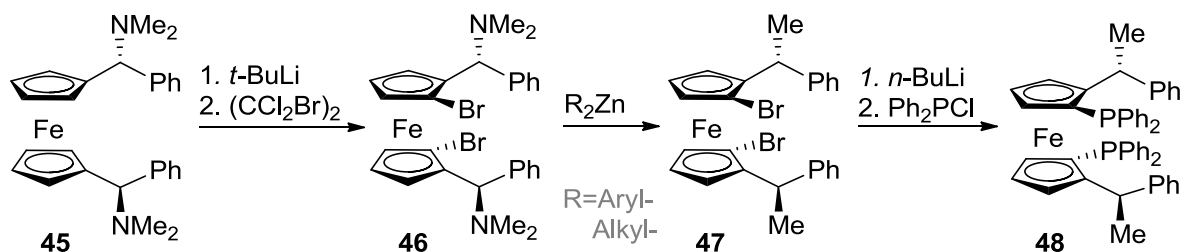


Abbildung 2.4: Beispiele für die Variationsmöglichkeit diphosphansubstituierter Ferrocenylliganden für die Katalyse.

Von Interesse sind chirale symmetrische Ferrocenylliganden, bevorzugt *P*-chirale Liganden. Beispiele hierfür sind das von Burk⁵⁵ synthetisierte DuPhos mit zwei chiralen Hexandiolen, sowie das viergliedrige, zyklische Phosphan FerroTANE⁵⁶. Zu den bekanntesten C₂-symmetrischen Liganden gehören die von Kang entwickelten

FerroPHOS-Liganden⁵⁷ und die von Knochel synthetisierten Diphosphanliganden der Familie FERRIPHOS.⁵⁸ Synthetisiert werden letztere aus dem chiralen Diamin **45**, welches an beiden *ortho*-Positionen lithiiert wird, gefolgt von einer Bromierung zum Diamindibromferrocenylderivat **46**. Dieses wird durch die Anwesenheit von Organozink, gefolgt von einer Dilithiierung und Abfangreaktion mit Ph₂PCl zu **48** umgesetzt.

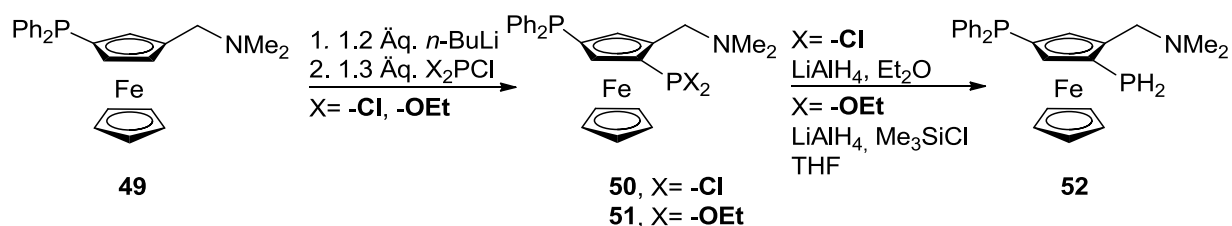


Schema 2.14: Synthese des Diphosphanliganden **48** der FERRIPHOS-Familie nach Knochel.

2.5.1 Synthese von *N,P*-basierten Ferrocenylliganden

Amin- und gleichzeitig phosphorsubstituierte *N,P*-Ferrocenylliganden sind in der Katalyse geläufige Systeme. Vor allem tertiäre Amine sind aufgrund der guten Stabilität gegenüber Säure- und Basenreaktionen erwünscht. Das 1,1'-Dibromferrocen wird durch Monolithiierung und Zugabe des *Eschenmoser's Salzes* zum tertiären Amin umgesetzt. Nach der Alkylierung desamins erfolgt die Austauschreaktion des Bromsubstituenten durch den Phosphorsubstituenten, was zu einem axial chiralen *N,P*-Ferrocenylliganden führt. Ebenso ist der Einsatz von chiralen Startmaterial, wie dem *Ugi*-Amin, bekannt, welcher durch variierende Phosphorsubstituenten zu einer Vielzahl Liganden führt. Zugänglich sind diese 1,2-*N,P*-disubstituierten Systeme über die diastereoselektive Lithiierung desamins.

Eingesetzt werden Ferrocenylkatalysatorsysteme bevorzugt mit sekundären oder tertiären Phosphanen als koordinative Gruppen. Der Einsatz von primären Phosphangruppen ist aufgrund geringer Stabilität nicht geläufig. Hey-Hawkins konnte die Problematik der mangelnden Stabilität von primären Phosphanengruppen umgehen.⁵⁹ Diese nutzte als Startmolekül das bereits phosphorsubstituierte Diphenylphosphanaddukt **49**, an welches ein Trichlorphosphan zu **50** (X=Cl) addiert wurde. **50** (X=Cl) neigt zur schnellen Zersetzung, begünstigt durch unpolare Lösungsmittel. Wird jedoch anstelle des Trichlorphosphans das Diethoxychlorphosphan eingesetzt, entsteht das stabile Zwischenprodukt **51** (X=OEt).⁶⁰



Schema 2.15: Der von Hey-Hawkins vorgestellte Zugang zu primären phosphansubstituierten *N,P*-Ferrocenylliganden.

Im nächsten Schritt wird **51** (X=OEt) mit Lithiumaluminiumhydrid zum primären Phosphan **52** reduziert. Diese Synthesemethode ist auf racemische und chirale phosphansubstituierte Aminomethylferrocene anwendbar.

2.6 Verbrückte [1]- und [2]-Ferrocenophane

2.6.1 Geometrische Parameter und Synthese von [1]- und [2]-Ferrocenophanen

Die Einführung einer verbrückenden Einheit in das coplanare Ferrocengerüst **1** eröffnet den Zugang zur Verbindungsklasse der ansa[*n*]-Ferrocenophane (mit $n \leq 1$), welche in den Bereichen der Ringöffnungspolymerisation (ROP), Oberflächenderivatisierung und der Medizin gegenwärtig sind.¹ Die Verbrückung über eine oder mehrere kohlenstoff- oder heteroatombasierte Einheiten verändert die Reaktivität und die Geometrie im Vergleich zum Ferrocen (**1**) oder unverbrückter Ferrocenylderivate. Je nach Größe der verbrückenden Einheit variiert der Cp–Cp′-Abstand, wodurch die Cp-Ringe aus der energetisch günstigen Planarität zu einem ansa[*n*]-Ferrocenophan geneigt werden.

Rinehart Jr. *et al.*⁶¹ synthetisierten erstmals das kohlenstoffverbrückte Ferrocenophan **58** durch die Einführung einer C₂Me₄-Einheit in das Ferrocengrundgerüst **1**. Darauf folgte das von Osborne und Whiteley hergestellte siliciumverbrückte sila[1]-Ferrocenophan **59**⁶², welches trotz eines einatomigen silylhaltigen Linkers eine hohe Stabilität aufweist.

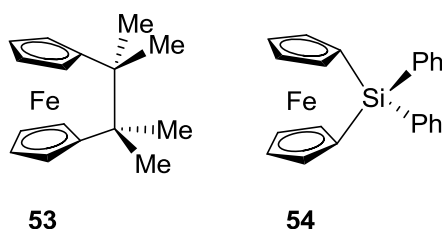


Abbildung 2.5: Die ersten bekannten Beispiele eines [2]-Ferrocenophans **53** und eines sila[1]-Ferrocenophans **54**.

Die Nomenklatur der Ferrocenophane wurde von Smith normiert, wobei der Begriff der „Ferrocenophane“ hier erstmals gebraucht wurde.⁶³ Demnach bestehen zwei Klassen von Ferrocenophanen. In der ersten Klasse sind alle Derivate untergebracht, in welcher nur ein einziges Eisenzentrum vorliegt, welches von einer bis fünf Brücken umschlossen

ist, also wie das Derivat **55**. Die durch eckige Klammern gezeichnete vorangehende Ziffer gibt an, aus wie vielen verbrückenden Atomen die verbrückende Einheit besteht. Zudem wird die Position der Brücken durch die in runden Klammern vorhandene Ziffern beschrieben. Das Ferrocenophan **56** wird wie Folgt bezeichnet [3](1,1')[3](3,3')Ferrocenophan. Aus dieser Schreibweise wird die Information gewonnen, dass jeweils ein dreigliedriger Linker an den C-1, C-1' und den C-3, C-3' Kohlenstoffen gebunden ist.

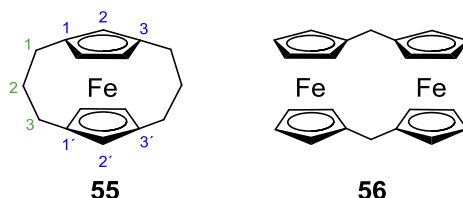


Abbildung 2.6: Ein Beispiel für ein mehrfach verbrücktes Ferrocenophan **55** und das über Linker verbrückte Ferrocenophan **56**.

Die zweite Klasse beinhaltet mehr als nur ein Eisenzentrum. Diese sieht vor, dass Linker mehrere Ferrocengrundgerüste untereinander verbrücken, wie es im Derivat **56** der Fall ist. Die Nomenklatur unter Zuhilfenahme von eckigen und runden Klammern ist analog. Neben unterschiedlichen organischen und organometallischen Linkern sowie Variationen in der Größe der ringförmigen π -Hydrocarbonliganden, kann auch das Metallzentrum aus einer breiten Palette an Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen beliebig gewählt werden.

Diesen unterschiedlichen Strukturen liegen geometrische Parameter zugrunde, welche die Abweichung von der unbelasteten Sandwich-Struktur mit einer ideal coplanaren Ringausrichtung durch die Parameter α , β , δ , θ und τ beschreiben. Die bei der Einführung von ansa[n]Brücken entstehende Neigung beider Cp-Ringe zueinander wird durch den dihedralen Neigungswinkel α beschrieben. Diese zeigt die Verzerrung der Cp-Ringe aus den parallel zueinander ausgerichteten Ebenen und wird als Faktor genutzt, um die Verwendung für eine Ringöffnungspolymerisation vorherzusagen.^{15 b, 64}

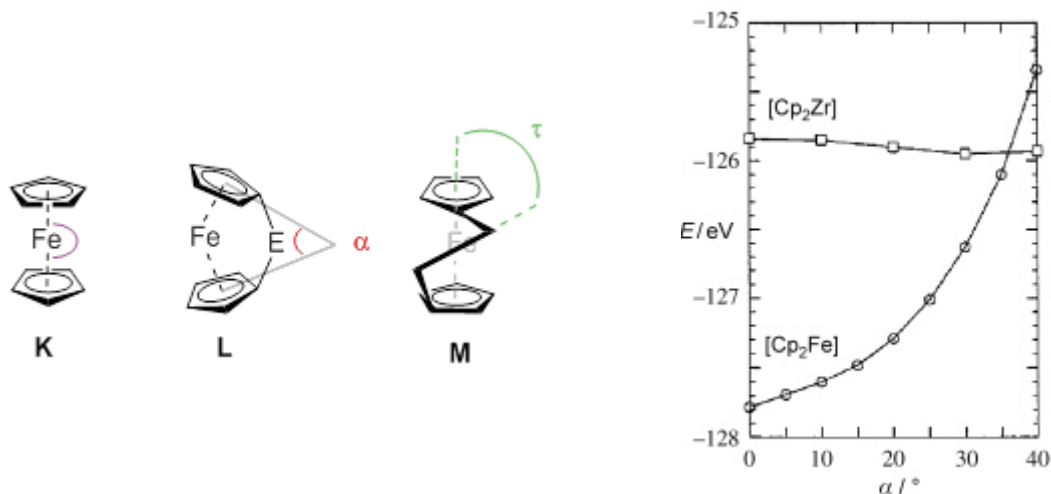


Abbildung 2.7: Links: Definition der geometrischen Parameter im Vergleich zum unverbrückten Ferrocen **K**, ansa[1]-Ferrocenophan **L** und im ansa[2]-Ferrocenophan **M**. Rechts: Vergleich der Abhängigkeit der totalen Energie in eV von $[\text{Cp}_2\text{Fe}]$ und $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ in Abhängigkeit des Neigungswinkels α beider Cp-Ringe in Grad ($^\circ$).

Eine weitere Folge ist die Verschiebung des Eisenzentrums in die Nähe zum *ipso*-Kohlenstoff, wodurch die gegenüberliegende C–C-Bindung verkürzt wird. Diese Veränderung wird im ^{13}C -NMR Spektrum durch eine Hochfeldverschiebung des *ipso*-Kohlenstoffes beobachtet. Der Winkel τ , der zwischen der Achse der Zentren beider Cp-Ringe und dem Metallzentrum liegt, beschreibt die Neigung der bindenden ansa[2]-Brücke.

Die Annahme, alle verbrückten ansa[n]-Ferrocenophane seien durch die Ringspannung thermisch und chemisch instabil, wurde mit DFT-Berechnungen von Green näher untersucht.⁶⁴ Die geometrisch bevorzugte Anordnung innerhalb des Ferrocens (**1**) und Ferrocenophans wird durch die d-Elektronen-Konfiguration des Metallzentrums bestimmt. Beim vollkommen parallel ausgerichteten Cp-Ringsystem beim Ferrocen (**1**), besitzt das Eisen(II)-Zentrum eine d^6 -Konfiguration, wodurch alle drei HOMO-Orbitale vollständig besetzt sind. Folglich entsteht eine parallele Ausrichtung, in welcher antibindende Wechselwirkungen mit den π -elektronenreichen Cp-Ringen und so Elektronen–Elektronen-Repulsion vermieden werden. Eine Neigung beider Cp-Ringe ist energetisch ungünstig, da den elektronischen Wechselwirkungen entgegengewirkt werden muss. Werden beide Cp-Ringe miteinander verbrückt, wird der parallelen Ausrichtung entgegengewirkt. Durch die Verzerrung im Ferrocenophan, wird dieses aus dem energetisch begünstigten Grundzustand angehoben und ist ein idealer Kandidat für die Ringöffnungspolymerisation (ROP).

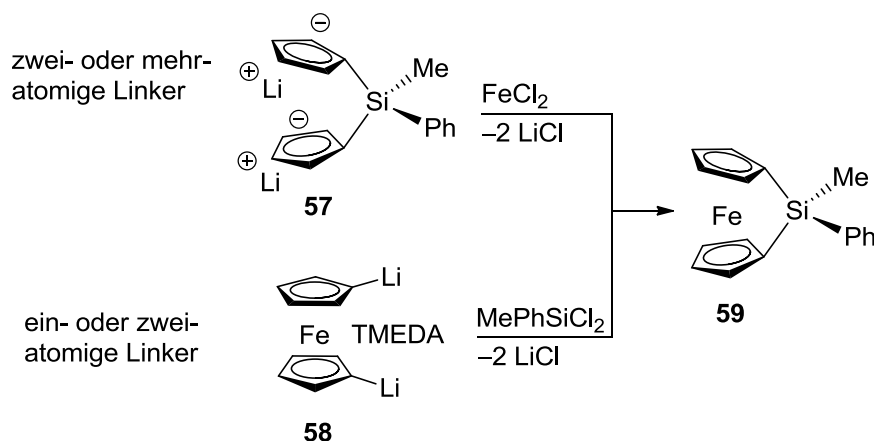
Die Metallocene Cp_2Zr und Cp_2Ti mit Zirkonium(II)- oder Titan(II)zentren sind thermisch stabile, spannungslose Metallocene, weil die elektronische Wechselwirkung der d-Elektronen des Metalls mit den Cp-Ringen minimal ist und daher die Neigung der Cp-Ringe ohne Energieaufwand möglich ist. Bei diesen Metallocenen stoßen nur zwei d-Elektronen auf Wechselwirkung mit den Cp-Ringen

Schlussfolgernd lassen sich anhand der Ergebnisse von Green folgende Aussagen treffen:

1. Metallocenophane mit nur zwei d-Elektronen des Metalls, wie Ti(II) oder Zr(II), führen aufgrund minimaler elektronischer Wechselwirkungen mit einem geringen Energieaufwand zu thermisch stabilen, spannungslosen Metallocenophanen.
2. Metallocenophane mit einem vollständig besetzten HOMO-Orbital, wie beim Fe(II)- oder Co(III)-Zentrum sind gespannt und leicht zu spalten, da der Ringneigung durch elektronische Wechselwirkungen ein hohen Energieaufwand zugrunde liegt.

Die Verbindungsklasse der ansa[n]-Ferrocenophane ($n \leq 1$) ist anhand zweier klassischer Synthesemethoden, der „Fliegenfallen-Methode“ von Rinehart Jr. *et al.*⁶¹ und der von Bishop entwickelten Salzmetathese⁶⁵, zugänglich. Die Fliegenfallen-Methode wird bevorzugt zur Synthese von [2]- sowie [3]-Ferrocenophanen durchgeführt. Es werden zunächst beide Cp-Ringe durch Organometallliganden miteinander verbrückt und ergeben so einen dianionischen Cp-Liganden **57**. Im nächsten Schritt wird das Eisen(II)halogenid vom verbrückten dianionischen Cp-Liganden **57** umklammert und führt zum verbrückten Ferrocenophan **59**.

Die von Bishop und Smart entwickelte Salzmetathesereaktion wird bevorzugt zur Synthese ein- oder zweiatomig verbrückter Ferrocenophane genutzt.⁶¹ Im ersten Schritt erfolgt die Lithiierung des Ferrocens durch zwei Äquivalente *n*-BuLi in Gegenwart von TMEDA zum dilithiierten Zwischenprodukt 1,1'-Dilithioferrocen·TMEDA **58**, welches mit einem Diorganodihalogenidmetall umgesetzt wird.



Schema 2.16: Die Synthese eines [1]- und [2]-Ferrocenophans durch die „Fliegenfallen-Methode“ (oben) und die Salzmetathese (unten).

2.6.2 Sila[1]- und sila[2]-Ferrocenophane

Osborne und Whitley⁶⁶ nutzten den kürzlich entwickelten Zugang über die Salzmetathese mit Dichlordiphenylsilan und mit Tetrachlorsilan zur erstmaligen Synthese einatomiger sila[1]-Ferrocenophane, wie dem 1,1'-Diphenylsilyl[1]-ferrocenophan (**54**)

(Ausbeute nur 23%) und dem Bis-1,1'-diphenylsilyl[1]-ferrocenophan (**60**) (Ausbeute 60%).

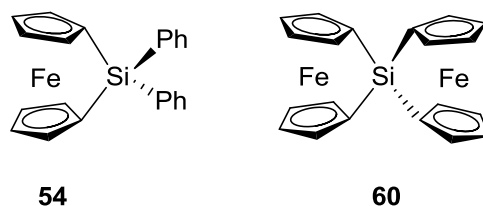
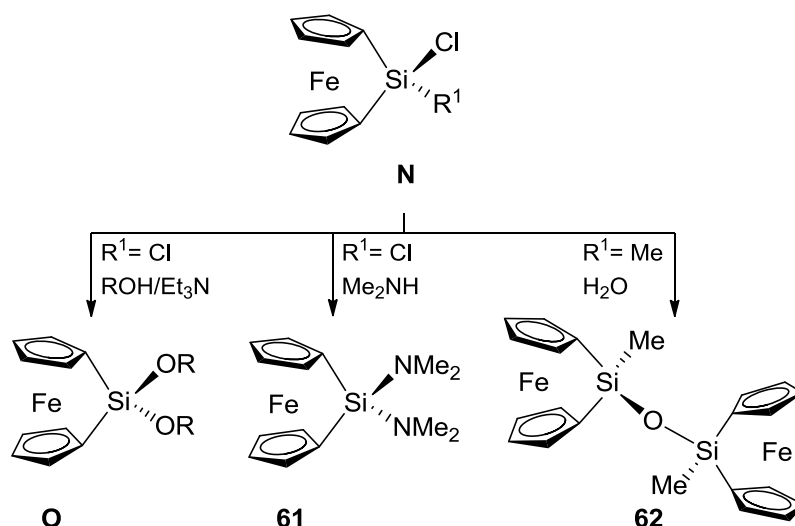


Abbildung 2.8: Beispiele der ersten monosilaverbrückten Ferrocenophane **54** und **60**.

Die Isolierung u.a. solcher heteroatomiger Sauerstoff-, Schwefel-, Silicium- oder Germanium-verbrückter [1]-Ferrocenophane widerlegt die Annahme, monoverbrückte [1]-Ferrocenophane seien aufgrund der enormen Ringspannung nicht stabil. Ganz im Gegenteil, der Zugang zu gespannten einatomig verbrückten sila[1]-Ferrocenophanen, mit einem hohen Neigungswinkel α , eröffnet seit 40 Jahren den Zugang zu reaktiven Ausgangsverbindungen für die Ringöffnungspolymerisation (ROP).⁶⁷



Schema 2.17: Der Einsatz von chlorierten sila[1]-Ferrocenophanen **N** führt zu einer Vielzahl weiterer Derivate.

Die weitgehende Folgechemie, neben der Polymerisation, soll anhand des chloresubstituierten sila[1]-Ferrocenophans **N** im Schema 2.17 dargestellt werden. Unter basischen Bedingungen wird dieses mit einem Alkohol, Phenol oder Amin zu den entsprechenden alkoxy-, aryloxy- oder aminsubstituierten sila[1]-Ferrocenophanen **O** und **61** umgesetzt.

Das sauerstoffverbrückte Bis(sila[1]-ferrocenophan) $[\text{Fe}(\text{Cp})_2(\text{CH}_3\text{Si})_2\text{O}]$ **62** wird aus dem methylchlorsilylsubstituierten [1]-Ferrocenophan **N** erzielt. Berenbaum und Lough isolierten diese strukturell interessante Verbindung in einer Ausbeute von 5%.¹⁹ Die geringe Ausbeute wird durch die eintretende Hydrolyse der empfindlichen und zugleich reaktiven Si–Cl-Bindung begründet. Die Si–O–Si-verbrückte Struktur **62** besitzt variierende Neigungswinkel α mit $19.7(2)^\circ$ und $20.7(2)^\circ$. Zudem ist die Konformation

entlang der Si–O–Si-Achse gedreht, sodass beide Ferrocenyleinheiten annähernd senkrecht zueinander stehen.

2.6.3 Vergleich sila[1]- und sila[2]-Ferrocenophane

Die einatomig verbrückten [1]-Ferrocenophane, mit einem Silicium-, Germanium oder Phosphorlinker, sind aufgrund eines Neigungswinkels α im Bereich von 18° bis 27° leicht zugänglich für die thermische Polymerisation. Die formale Erweiterung einer einatomigen in eine zweiatomige Siliciumbrücke verringert die Ringspannung, ermittelbar am Neigungswinkels α , sodass eine thermische oder anionische Polymerisation nicht erfolgt.⁶⁸

Der größten Unterschied zwischen beiden sila[1]- und sila[2]-Ferrocenophanen zeigt sich im Neigungswinkel α . Dieser beträgt bei der einatomig verbrückten sila[1]-Verbindung $20.8(5)^\circ$, dagegen weist die zweiatomig verbrückte sila[2]-Verbindung lediglich $4.19(2)^\circ$ auf, was einer unverbrückten Ferrocenylverbindung mit $\alpha=1.0(24)^\circ$ nahe kommt. Bedingt durch den auffällig hohen Neigungswinkel des einatomig verbrückten Derivats ist hier eine starke Abweichung des Eisenkerns vom Zentroid um $0.2164(11)$ Å vorhanden. Beim zweiatomig verbrückten disila[2]-Derivat zeigt sich eine geringere Abweichung des Eisenkerns vom Zentroid um $0.027(3)$ Å.⁶⁹ Im sila[2]-Ferrocenophan ist die Si–Si-Brücke mit einer Bindungslänge von $2.3535(9)$ Å beinahe identisch zu einem unverbrückten Analogon mit $2.34(1)$ Å Abstand zwischen beiden Silylgruppen. Sila[2]-Ferrocenophane sind durch die geringe Ringspannung keine Kandidaten für Polymerisationsreaktionen, doch es eröffnet sich ein Zugang zu Insertionsreaktionen in die Si–Si-Bindung, bedingt durch eine säurekatalysierte Insertion⁷⁰ einer z.B. Alkoholgruppe oder eine palladiumkatalysierte Insertion von Acetylen oder Dienen.⁷¹

2.7 Einleitung zur Boranchemie

2.7.1 Eigenschaften und Einsatzgebiete der Borane

Die Charakteristik der Struktur und des Reaktionsverhaltens von Amioborankomplexen ist geprägt durch die elektronischen Eigenschaften der drei Valenzelektronen des Boranzentrums. Die dreifach substituierten, trigonalen Boranverbindungen sind Elektronenmangelverbindungen und zeigen einen ausgeprägt starken Lewis-Säure Charakter. Es liegt eine höchst reaktive Struktur zugrunde, die einer freien unstabilen BH_3 -Einheiten entspricht. Folglich gewährt der Einsatz von Additiven mit Donorfunktion wie THF oder Dimethylsulfid ein stabiles, tetraedrisch koordiniertes Boranaddukt. Dieses wird anhand zweier Darstellungsweisen veranschaulicht. Ein Amin–Borankomplex **P** entsteht durch eine ungleiche Verteilung des Elektronenpaares zwischen der Lewis-Säure und der Lewis-Base. Die Folge ist eine schwache koordinative Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Boranzentrum. Von einem Boronat-Komplex **Q** wird gesprochen,

wenn durch einen deutlichen Ladungstransfer vom Stickstoff auf das Lewis-saure Boran eine Verschiebung der Elektronen stattfindet. Die zugrundeliegende koordinative Bindung ist stark. In den meisten Fällen liegt jedoch ein Gleichgewicht zwischen **P** und **Q** vor. Der erste Aminoborankomplex wurde von Burg und Schlesinger durch die Addition von Diboran an Trimethylamin zu Me_3NBH_3 erhalten.⁷²

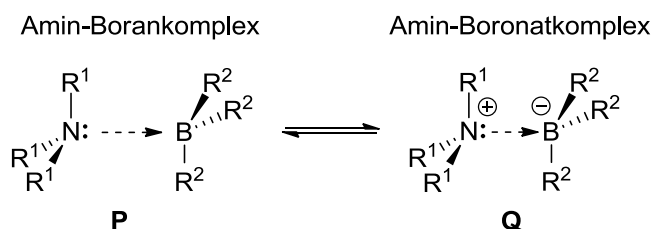
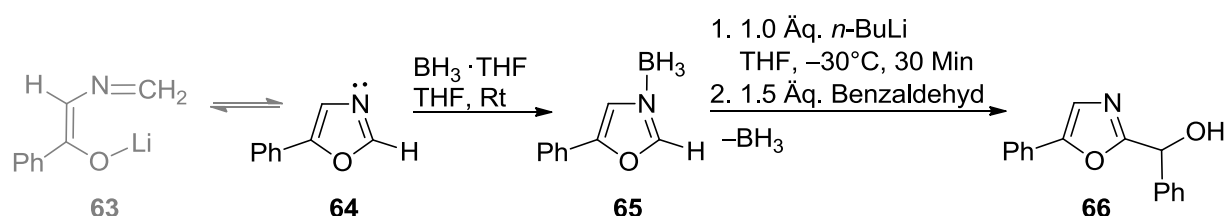


Abbildung 2.9: Gleichgewicht zwischen einem Amin-Borankomplex **P** und einem Amin-Boronatkomplex **Q**.

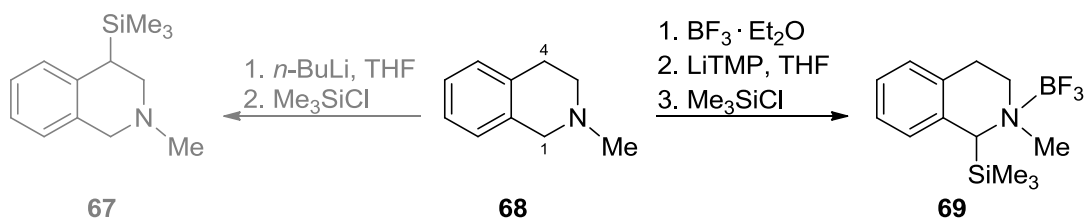
Welche Struktur bevorzugt vorliegt, ist neben Stöchiometrie, Temperatur und Druck, abhängig von der Stärke des Lewis-Säure- und Lewis-Base-Charakters. Befinden sich am Borzentrum stark elektronegative Substituenten, wie Fluoride (bei z.B. BF_3NMe_3), so steigt die Lewis-Acidität des Borans an, was eine stabile koordinative Bindung zur Folge hat. Entgegengesetztes Verhalten bewirken sterisch anspruchsvolle Substituenten wie tri-*t*-Butylsubstituenten oder Gruppen ohne elektronegativen Einfluss wie Methyl- oder Wasserstoffgruppen bei BH_3NMe_3 .⁷³

Die Reaktivität der Borankomplexe lässt sich einerseits zur Aktivierung, andererseits als Schutzfunktion einsetzen. Dabei erfolgt eine Aktivierung von Kohlenstoffen deren Position aufgrund geringer Reaktivität und Acidität unter Normalbedingungen nicht für eine Deprotonierung zugänglich sind. Bei der Schutzgruppenfunktion des Borans wird das tertiäre Amin selbst vor einer Säure-Basereaktion geschützt, indem das freie Elektronenpaar des tertiärenamins durch die Addition des Borans blockiert wird. So wird z.B. eine unerwünschte Doppelbindungs-mesomerie in der Retrosynthese von (+)-Usaramin⁷⁴ verhindert oder eine Ringöffnung, wie im Beispiel von Vedejs und Monahan⁷⁵ (Schema 2.18). Dabei durchläuft das 2-Lithioxazol **64** während des Lithierungsschrittes keine unerwünschte Ringöffnung, bedingt durch eine Umlagerung des freien Elektronenpaares am Stickstoff zu **63**. Die Bildung des Boranaddukts **65** führt zu einer veränderten Regiochemie und zum Zielprodukt **66**.



Schema 2.18: Produktbildung des Oxazols **64** zu **77** durch Schutz der Iminfunktion mit Boran.

Die unerwünschte Ringöffnung des lithiierten Zwischenproduktes durch das kritische Elektronenpaar an der Iminfunktion wird durch die Bildung des Boranaddukts blockiert. Gleichzeitig erfolgt eine Aktivierung der C–H-Funktionen in unmittelbarer Nähe für die anschließende Lithiierung, wodurch die Ausbeute an **66** von 2% auf 84% bis 94% steigt. Die aktivierende Wirkung von tertiären Aminen durch die Addition des Borans wurde bereits von Ren *et al.* in Gasphasenuntersuchungen beschrieben.⁷⁶ Diese Eigenschaft nutzen Kessar, Singh und Katritzky⁷⁷ in ihren Untersuchungen zur α -Deprotonierung von zyklischen tertiären Aminen (Schema 2.19).

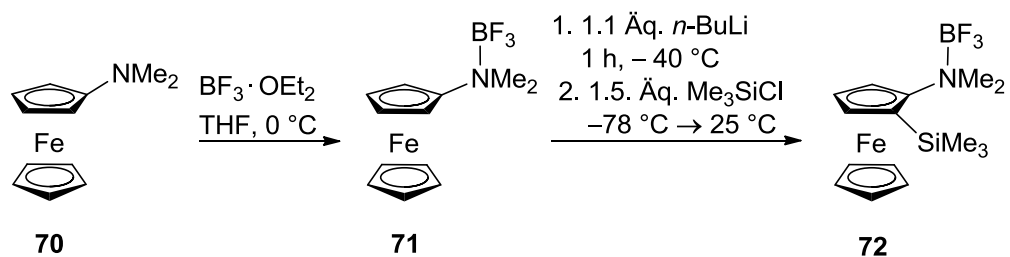


Schema 2.19: Zugang zu Regioisomeren von **68** durch Lithiierung des Borankomplexes zu **69** sowie durch die boranfreie Ausgangsverbindung **68** zu **67**.

In der Retrosynthese des Isochinolins **69** ermöglicht die Boranaddition von **68** die Lithiierung in *alpha*-Position zum zyklischen tertiären Amin. Wird der Bicyclus *N*-Methyltetrahydroisochinolin (**69**) mit *n*-BuLi umgesetzt, so entsteht das am C4-Kohlenstoff substituierte Produkt **67**. Erst die Lithiierung des Aminoborankomplexes ermöglicht den Zugang zum *alpha*-substituierten Produkt **69**. Durch den Lewis-sauren Charakter der BF_3 -Gruppe wird Elektronendichte zur BF_3 -Einheit verschoben, wodurch die Acidität der Kohlenstoffe in unmittelbarer Nähe zum Stickstoff ansteigt und die Deprotonierung bevorzugt abläuft.⁷⁸

In Anlehnung an die eigene Forschung soll die aktivierende Wirkung von Borankomplexen an Ferrocenylverbindungen erläutert werden. Diese Untersuchungen basieren auf den Erkenntnissen durch die Forschungen von Kessar⁷⁷, Harmata⁷⁸, Vedejs⁷⁹ und Simpkins⁸⁰ auf dem Gebiet der Boranchemie. Metallinos und Dodge⁸¹ untersuchten die direkte *ortho*-Lithiierung und Substitution von BF_3 -substituierten Dimethylaminferrocen **71**.

Im Unterschied zum vorherigen Beispiel des Isochinolins ist der borangebundene Stickstoff nicht zyklisch. Nach Metallinos ist eine *ortho*-Lithiierung in direkter Nachbarschaft zur dirigierenden Gruppe, wie einer Sulfoxidgruppe, Carbengruppe oder Aminphosphangruppe, durch unterschiedliche Synthesewege zugänglich. Dieser untersuchte die Auswirkung einer Boranaddition auf die *ortho*-Lithiierung des direkt am Cp-Ring gebundenen tertiären Aminferrocens **70**.⁸¹ Eine Lithiierung des Aminferrocens **70** zeigt keine Reaktion. Unter analogen Bedingungen wurde das BH_3 - und BF_3 -substituierte Addukt lithiiert. Der Umsatz des BH_3 -substituierten Aminferrocens zeigt eine geringe Ausbeute an **72**. Bei der Reaktion des BF_3 -Addukts **71** zu **72** wird ein Umsatz von 93% erzielt.



Schema 2.20: Die Ausbildung des BF₃-Addukts **71** führt zum *ortho*-substituierten Zielprodukt **72**.

Eine wiederholte Lithierung des trimethylsilylsubstituierten Aminoferrocens **72** führt zum 1,2,3-trisubstituierten Aminoferrocenylderivat. In beiden Lithierungsreaktionen der BF₃-Addukte (u.a. **71**) erfolgt eine selektive *ortho*-Lithierung zur Dimethylaminoborangruppe.

3. Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Doktorarbeit ist der erstmalige selektive Zugang zu verschiedenen Regioisomeren von heteroatomsubstituierten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenen (**2**). Zunächst sollte ein direkter Zugang zu *alpha*-substituierten oder *meta*-disubstituierten Ferrocenylderivaten ermöglicht werden, um anschließend die Reaktionsbedingungen zu optimieren. Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte eine Vielzahl neuartiger Ferrocenylderivate durch den Einsatz verschiedener Heteroatom-Elektrophile, wie Silane, Phosphane oder Stannane ermöglicht werden. Im weiteren Verlauf sollten aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen Mono- und Disubstitutionen von bereits *meta*-verbrückten und unverbrückten Ferrocenylverbindungen erfolgen. Zudem sollten Brom-Austauschreaktion planarchiraler Ferrocenylderivate untersucht werden. Im Einzelnen sollten im Rahmen der Untersuchungen und Optimierungen folgende Punkte bearbeitet werden:

A Erstmaliger regioselektiver Zugang zu einem an der Methylenbrücke lithiierten (Aminomethyl)ferrocenen und eine damit erschlossene hochselektive Syntheseroute zur Einführung von Silylsubstituenten in *alpha*-Position zum tertiären Amin, die bisher so nicht möglich ist.

B Erstmaliger hochselektiver und effizienter Zugang zu 1,1'-*meta*-dilithiierten (Aminomethyl)ferrocenen, gefolgt von einer Abfangreaktion zu neuartigen *meta*-disubstituierten und *meta*-verbrückten Ferrocenylderivaten, als gut zugängliche Ausgangsverbindungen für anschließende Funktionalisierungen.

C *Ortho*-Funktionalisierung 1,1'-*meta*-disilylierter (Aminomethyl)ferrocenylderivate mittels *ortho*-Lithiierung und anschließender Substitution mit sterisch und elektrostatisch variierenden Silylgruppen zu einer Vielzahl neuartiger trisilylierter Ferrocenylderivate.

D Erste Erkenntnisse auf dem Gebiet der *ortho*-Phosphan- und *ortho*-Phosphanoxidsubstitution von *meta*-disilylierten und *meta*-disilaverbrückten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten.

E Untersuchungen zur Dilithiierung bereits 1,1'-*meta*-disilylsubstituierter Ausgangsverbindungen zu tetrasilylierten Ferrocenylderivaten.

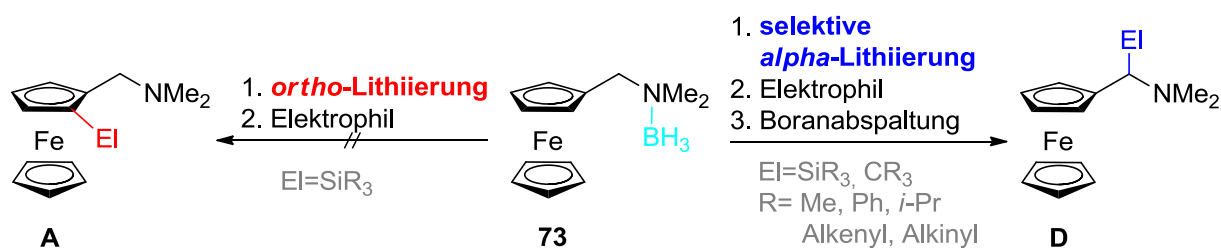
F Racemische und enantioselektive *ortho*-Bromierung von (Aminomethyl)ferrocen und bereits 1,1'-*meta*-disilylierter Derivate, gefolgt von der Aktivierung und Austauschreaktion zu achiralen und planarchiralen Ferrocenylverbindungen.

G Erste Untersuchungen zur enantioselektiven Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocen.

A Erstmaler und effizienter Zugang zu α -silylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten D

Die ersten Erkenntnisse dieser Arbeit sollten sich mit Untersuchungen zur gezielten und kontrollierbaren α -Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) befassen. Bisher sind keine literaturbekannten direkten Synthesen zu α -substituierten (Aminomethyl)ferrocenen bekannt. Quantenchemische Berechnungen sollten erste Aussagen zur Tendenz der Thermodynamik borierter (Aminomethyl)ferrocene liefern und einen Einblick in die Kinetik erlauben.

Ein erstmaliger und selektiver Zugang zum thermodynamisch begünstigten α -lithiierten Zwischenprodukt würde ein Umgehen der kinetisch bevorzugten *ortho*-Lithiierung möglich machen. Ausgehend vom Aminoboranaddukt des Ferrocens **73** sollte unter Einsatz variierender Lithiierungsreagenzien, sowie gezielter Kontrolle der Reaktionsparameter die *ortho*-Lithiierung unterdrückt und ein direkter Zugang zur α -Lithiierung ermöglicht werden.

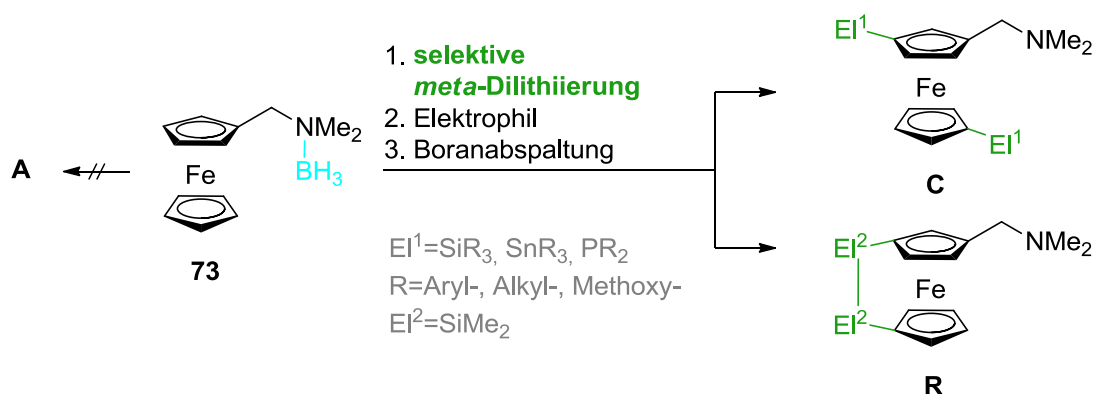


Schema 3.1: Die Lithiierung von borierten (Aminomethyl)ferrocenen soll einen Zugang zu α -substituierten Ferrocenylderivaten ermöglichen.

Durch Optimierungsreihen sollte das Gleichgewicht zugunsten des α -substituierten Produkts **D** verschoben werden. Nachfolgend sollten variierende Alkyl- und Arylsilane, sowie halogenierte Kohlenstoffelektrophile zu ersten Derivaten α -substituierter (Aminomethyl)ferrocenylverbindungen führen. Der Versuch einer schonenden Deborierung sollte einen effizienten Zugang zu den boranfreien Produkten ermöglichen.

B Direkter und selektiver Zugang zu 1,1'-*meta*-disilylierten und disilaverbrückten Derivaten des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**2**)

Der bisherige Zugang zu *meta*-monosubstituierten (Aminomethyl)ferrocenen erfolgt über die von Weissensteiner beschriebene aufwändige und indirekte Syntheseroute.⁴⁰ Oftmals fungieren *meta*-substituierte Ferrocenylderivate als Pincerliganden oder als ferrocenylbasierte Ligandensysteme in der Katalyse. Durch die Wahl der optimalen Reaktionsparameter sollte eine direkte Syntheseroute über eine *meta*-Dilithiierung des unteren Cp-Ringes und des oberen Cp-Ringes in *meta*-Position erstmals zugänglich gemacht werden. Basierend auf den Erkenntnissen zur α -Lithiierung sollte durch Variation der Reaktionsparameter dieses Ziel erreicht werden. Dabei sollte das boriierte (Aminomethyl)ferrocen **73** mit einem Alkylsilan zum 1,1'-*meta*-disilylierten Derivat **C** und erstmalig zum 1,1'-verbrückten Ferrocenophan **R** umgesetzt werden.

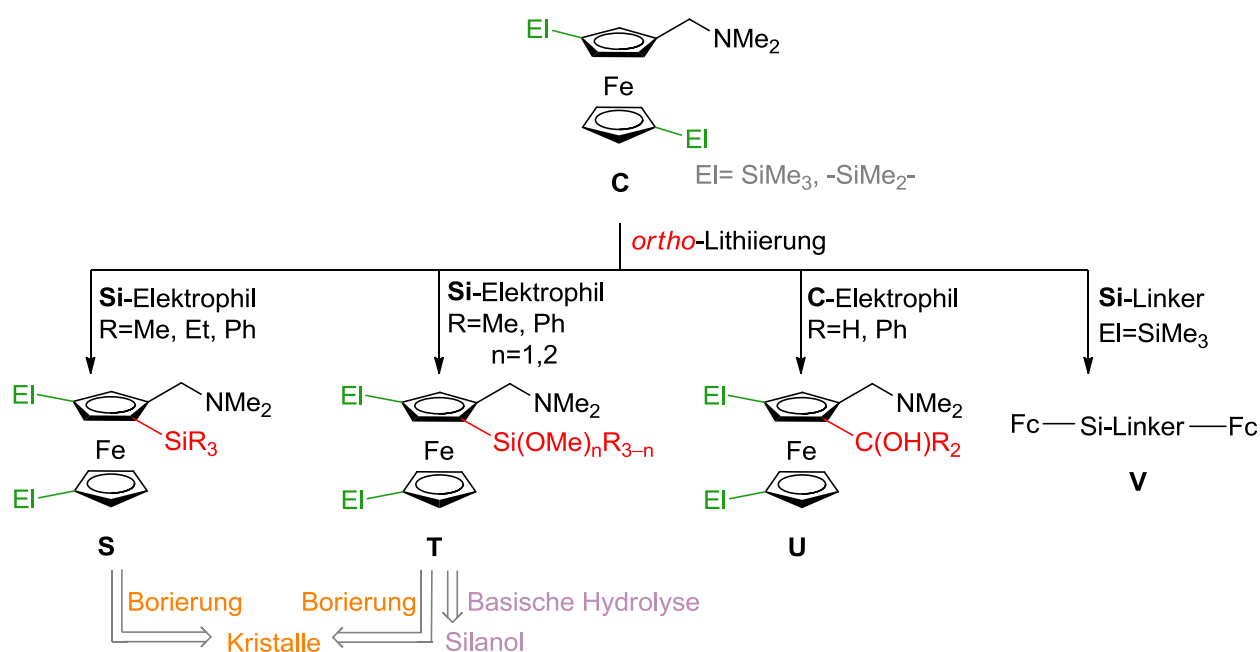


Schema 3.2: Ziel einer direkten *meta*-Disubstitution zu **C** und **R** ausgehend vom borierten (Aminomethyl)ferrocen **73**.

Zudem sollten erste Überlegungen zum Mechanismus der *alpha*-Monolithiierung und 1,1'-*meta*-Dilithiierung unter Berücksichtigung der Reaktionsparameter erfolgen. Um eine hohe Diversität an neuartigen 1,1'-*meta*-disubstituierten Ferrocenylverbindungen zu erzeugen, sollte die Substitution durch Silylsubstituenten mit Alkyl- und Arylgruppen, Methoxysilanen, Stannanen und Phosphanen untersucht werden.

C *Ortho*-Funktionalisierung von 1,1'-*meta*-disilylierten Ferrocenylderivaten **C**

Erhaltene 1,1'-*meta*-disilylierte (Aminomethyl)ferrocenylderivate **C** sollten im weiteren Verlauf einer DoM-induzierten *ortho*-Lithiierung unterzogen werden.



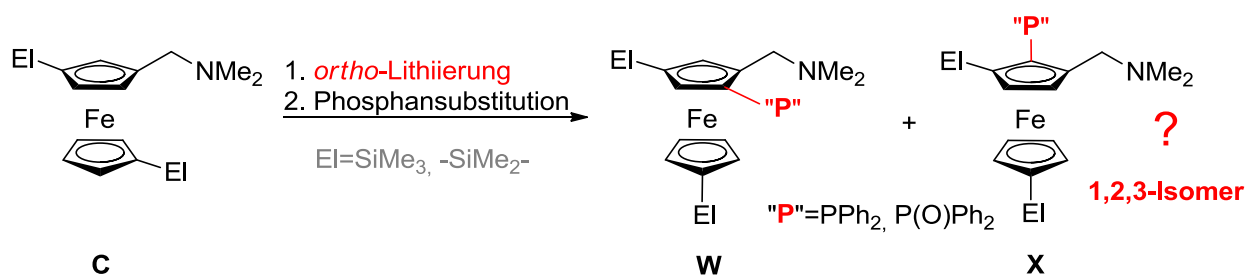
Schema 3.3: Derivatisierungsmöglichkeiten *meta*-disilylierter Ferrocenylverbindungen durch eine *ortho*-Lithiierung.

Der Einsatz von sterisch anspruchsvollen Alkyl- und Arylsilanen, sowie elektrostatisch variierenden Methoxysilanen sollte zu trisilylierten Ferrocenylderivaten führen, die zur

Erzielung weiterer Strukturdaten durch eine Boranaddition kristallin erhalten werden sollten. Erste Untersuchungen zur basischen Hydrolyse *ortho*-methoxysilylierter Derivate sollten einen Zugang zu Silanolen liefern. Neben Silanolen sollten durch Addition von Carbonylelektrophilen auch Derivate mit einer Hydroxyfunktion erhalten werden, welche als Kandidaten für Koordinationschemie interessant wären. Desweiteren ist die Verbrückung zweier bereits an 1,1'-Positionen silylierter Ferrocenylderivate über einen Linker höchst interessant. Es soll zudem überprüft werden, ob die *ortho*-Lithiierung zum 1,3,4- und 1,2,3-Regioisomeren führt.

D Zugang zu phosphan- und phosphanoxidsubstituierten 1,1'-*meta*-disilylierten Ferrocenylderivaten

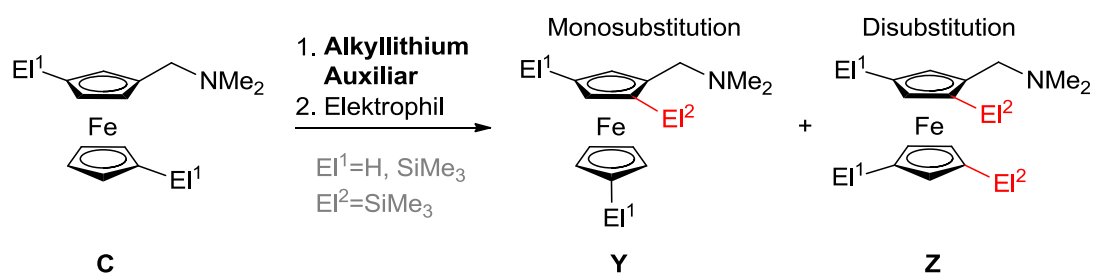
Über die *ortho*-Lithiierung sollten phosphan- und phosphanoxidsubstituierte Derivate **W** zugänglich gemacht werden. Aufgrund der koordinierenden Eigenschaften sind phosphansubstituierte Ferrocene als Ligandensysteme in der Katalyse gebräuchlich.⁹⁻¹¹ Durch den Einsatz der bereits in *meta*-Position und am unteren Cp-Ring silylierten Ausgangsverbindungen **C** würden neue Struktur motive für achirale Ligandensysteme entstehen. Die Synthese sollte durch Variation der Abfangreaktion optimiert werden. Auch hier sollte ein Augenmerk auf die mögliche Bildung sterisch anspruchsvoller 1,2,3-trisubstituierte Derivate **X** gerichtet werden.



Schema 3.4: Derivatisierung *meta*-disilylierter Ferrocenylverbindungen durch Phosphansubstitution.

Experimentelle Untersuchungen sollten die quantenchemischen Berechnungen zur Bevorzugung einer Borierung *ortho*-phosphansubstituierter (Aminomethyl)ferrocene entweder am *N*-Zentrum oder am *P*-Zentrum verifizieren.

E Dilithiierung zu tri- und tetrasilylierten Ferrocenylderivaten

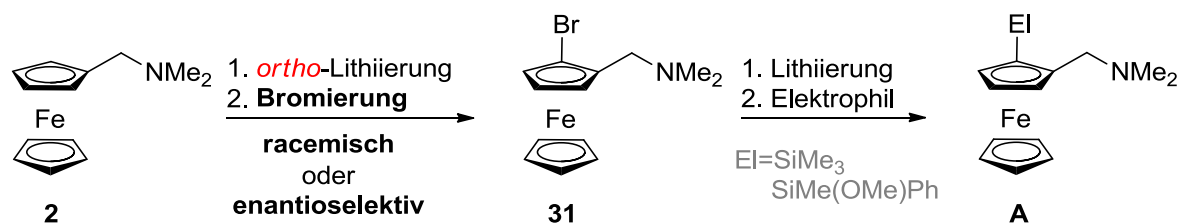


Schema 3.5: Zugang zu tri- bzw. tetrasubstituierten Derivaten über eine Mono- bzw. Dilithiierung.

Eine Disubstitution beider Cp-Ringe sollte durch eine Dilithiierung oder zwei aufeinanderfolgende Monolithierungen in einer Eintopf-Reaktion ermöglicht werden. Erste Untersuchungen unter Zugabe von Lithierungsreagenzien ggf. unter Zugabe eines Auxiliars, sollten am vereinfachten monosubstituierten Modellsystem untersucht und anschließend auf das 1,1'-*meta*-disilylierte Ferrocenylderivat **C** übertragen werden und so zu tetrasilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten **Z** führen.

F Racemische und enantioselektive *ortho*-Bromierung

Die Ermittlung eines geeigneten Bromierungsreagenzes und den damit optimierten Reaktionsparametern sollten erste Einblicke in die racemische *ortho*-Bromierung von Aminomethylferrocenen ermöglichen.

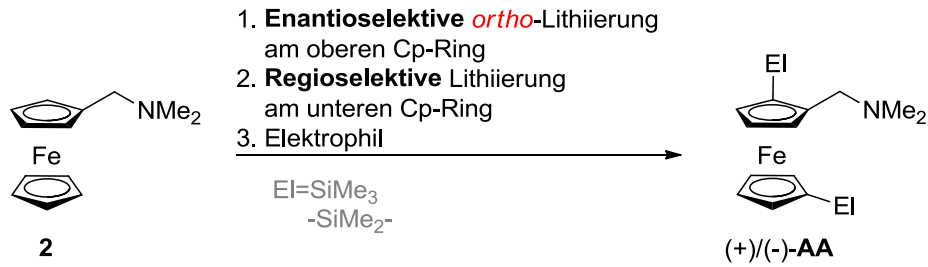


Schema 3.6: Synthese racemischer oder enantioselektiver bromierter Zwischenprodukte **31**.

Nach ersten Erfolgen sollte eine enantioselektive *ortho*-Bromierung erprobt werden. Das enantiomerenreine bromierte Produkt **31** sollte durch eine Aktivierung einen Brom-Lithium Austausch eingehen und mit dem zugesetzten Elektrophil enantiomerenreine Produkte **A** in hohen Ausbeuten ermöglichen.

G Erste Untersuchungen zur enantioselektiven Dilithierung von (Aminomethyl)ferrocen 2

Der enantioselektive Zugang zu dilithiierten Zwischenprodukten, gefolgt von einer Disilylierung oder Verbrückung beider Cp-Ringe über einen Linker, sollte erste Erkenntnisse zur Synthese enantioselektiver Derivate (+)/(-)-**AA** für weitere Untersuchungen erzielen.

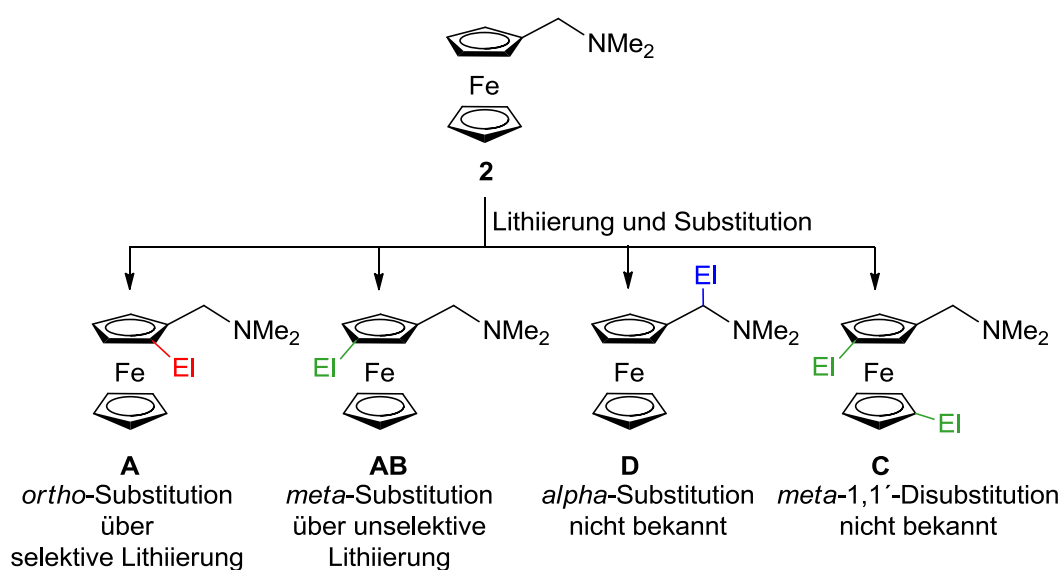


Schema 3.7: Enantioselektive Dilithierung beider Cp-Ringe zur gezielten Silylierung und Verbrückung.

4. Synthese *alpha*- und *meta*-silylierter Ferrocenylderivate

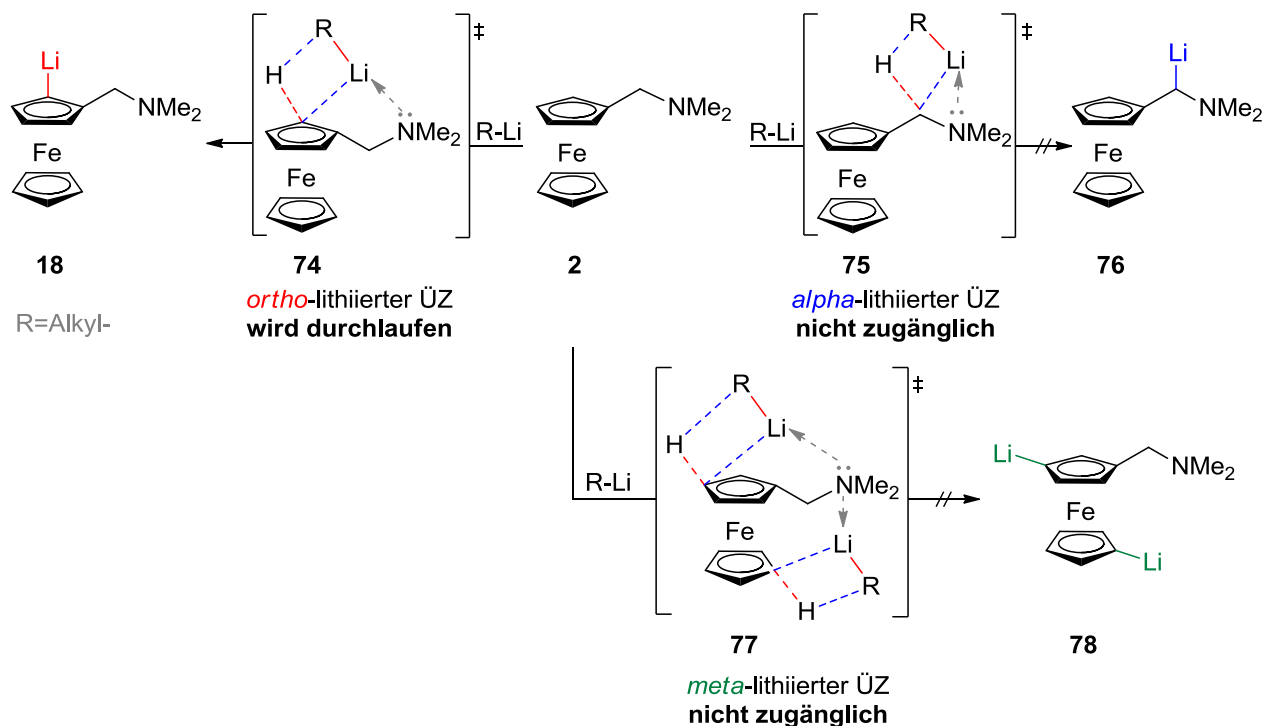
4.1 Vorstellung regiospezifischer Produkte von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**)

Bei der Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) sind prinzipiell mehrere Produkte möglich. Durch die dirigierende Wirkung (DoM-Effekt) der Dimethylamingruppe wird selektiv das kinetisch bevorzugte *ortho*-substituierte Produkt **A** gebildet. Folglich kann nur die Hinderung des DoM-Effekts eine Lithiierung an anderen Positionen im Molekül ermöglichen. Dabei sollte theoretisch eine Lithiierung an der Methylenbrücke, *alpha*-ständig zum Aminosubstituenten, zugänglich sein. Zudem besitzt der obere substituierte Cp-Ring neben den bereits erwähnten *ortho*-Kohlenstoffen auch die in *meta*-Position ständigen Kohlenstoffe. Desweiteren bietet der untere unsubstituierte Cp-Ring potentielle Positionen für eine Deprotonierung. Ausgiebige Literaturrecherchen erbrachten bis dato keine Informationen über bekannte Synthesewege zur *alpha*-Substitution an der Methylenbrücke oder einer leicht zugänglichen direkten *meta*-Substitution des substituierten Cp-Ringes noch eine Disubstitution am unteren Cp-Ringe und am oberen Cp-Ring in *meta*-Position. Dabei wäre der regioselektive Zugang zum *alpha*-lithiierten oder *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt, welches durch eine anschließende Abfangreaktion im *alpha*- oder *meta*-substituierten Aminomethylferrocenylderivat resultieren würde, die Voraussetzung für den Aufbau neuartiger Verbindungsklassen. Durch Variation des Abfangreagenzes könnte so der Zugang zu einer Vielzahl neuer regioselektiver Ferrocenylverbindungen erschlossen werden.



Schema 4.1: Darstellung der möglichen Substitutionsprodukte aus **2**.

Die quantenchemischen Untersuchungen zur Thermodynamik von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) zeigen die Bevorzugung der negativen Ladung an der Methylenbrücke mit 60 kJ/mol im Vergleich zur energetisch nächst höheren Struktur, der in *ortho*-Position deprotonierten Struktur.⁸² Trotzdem ergab die Literaturrecherche kein Experiment, das eine Substitution der thermodynamisch begünstigten Methylenbrücke beschreibt. Diese Position ist aufgrund der sterischen Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffzentrum mit einer entstehenden negativen Ladung an der Methylenbrücke unzugänglich, wodurch eine geringe Acidität resultiert.⁸³ Seebach und Enders formulierten basierend auf diesen Erkenntnissen über die Thermodynamik die Schlussfolgerung „No general procedure for reversible α -anionization of tertiary amines has yet been developed“.⁸⁴ Zudem muss ein weiterer, für den Ablauf der Lithiierung entscheidender Faktor, berücksichtigt werden. Dabei handelt es sich um die Kinetik. Demnach ist der Übergangszustand die treibende Kraft zur Ausbildung des lithiierten Zwischenprodukts, welches durch eine Abfangreaktion im Produkt resultiert. Literaturbekannt ist nur der experimentelle Zugang zu einer Vielzahl von *ortho*-substituierten Ferrocenylderivaten, welche über ein *ortho*-lithiiertes Zwischenprodukt erfolgen (Schema 4.2). Durch quantenchemische Berechnungen zur Thermodynamik und Kinetik soll ein Einblick in die Deprotonierung und Lithiierung des Aminomethylferrocens gewährt und im Rahmen dieser Arbeit durch Experimente geprüft werden.



Schema 4.2: Vereinfachte Darstellung der möglichen Übergangszustände (ÜZ), die zu den an verschiedenen Positionen lithiierten Zwischenprodukten führen.

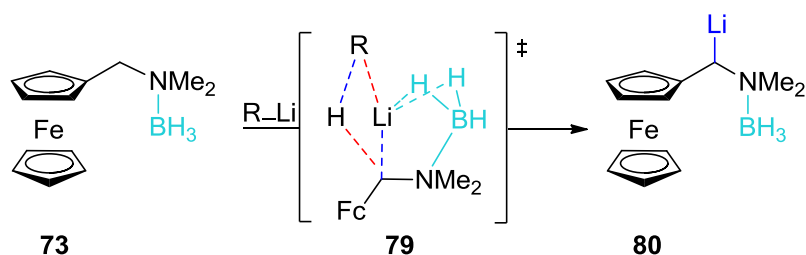
Die in Schema 4.2 aufgeführten lithiierten Zwischenprodukte resultieren aus den möglichen Übergangszuständen. Da experimentell kein *alpha*- und *meta*-substituiertes

Produkt zugänglich ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Übergangszustand energetisch ungünstig ist und folglich nicht gebildet wird. Ein Vergleich des *ortho*-Übergangszustandes **74** mit dem *alpha*-Übergangszustand **75** zeigt die mangelnde Raumbfreiheit im sterisch überfrachteten *alpha*-Übergangszustand. Dieser erfolgte in einem gespannten und überlagerten Dreiring, bei dem das Lithiumkation vom freien Elektronenpaar des Amins vorkoordiniert wird. Im Vergleich dazu spielt sich der Übergangszustand der *ortho*-Lithiierung in einem weniger gespannten, energetisch bevorzugte fünfgliedrigen Ring ab.

Umgekehrter Fall spielt sich bei der Ausbildung des *meta*-dilithiierten Übergangszustandes **77** ab. Die räumliche Distanz des *meta*-Kohlenstoffes und des unteren Cp-Rings zum Aminzentrum führt zu einer weitläufigen Entfernung und somit fehlender koordinierender Wechselwirkungen der beteiligten Komponenten. So bleibt ein selektiver Zugang zum *alpha*-lithiierten und *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt aus und folglich fehlen Syntheserouten zu einer Vielzahl neuartiger Ferrocenylverbindungen.

4.2 Quantenchemische Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**)

Die nachstehenden Untersuchungen basieren auf der Inhibierung des DoM-Effekts der Amingruppe durch eine Boranaddition zum *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**). Die Boranaddition unterbindet den DoM-Effekt und ermöglicht so neue Übergangszustände. Gleiches Prinzip sollte für die Lithiierung des oberen Cp-Rings in *meta*-Position und den unteren Cp-Ring gelten. Die zusätzliche Steigerung der Acidität der CH₂-Gruppe durch den elektronenziehenden Lewis-sauren Charakter der Borangruppe sollte die *alpha*-Deprotonierung begünstigen.^{80, 85}



Schema 4.3: Darstellung des angenommenen ÜZ für die *alpha*-Lithiierung des Boranaddukts **73** zu **80**.

Der Einfluss des Borans auf die Thermodynamik wurde durch quantenchemische Berechnungen auf dem B3LYP/6-31+G(d) Level untersucht. Basierend auf den Berechnungen ist die an der Methylenbrücke deprotonierte Struktur thermodynamisch bevorzugt. Eine an der *ortho*-Position deprotonierte Struktur ist mit einer Differenz von

27 kJ/mol nachfolgend bevorzugt. Abschließend, mit einer weiteren Energiedifferenz von 45 kJ/mol, folgt die an der *meta*-Position deprotonierte Struktur.

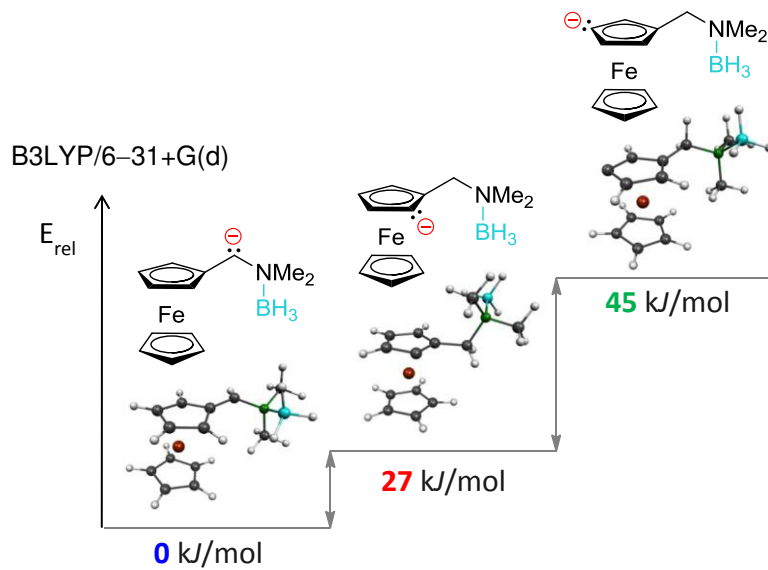


Diagramm 4.1: Übersicht über die Energien der verschiedenen Positionen des deprotonierten Edukts **73**, berechnet mit B3LYP/6-31+G(d). Die Nullpunktenergien und Gesamtenergien werden im Anhang aufgeführt.

Da neben der Thermodynamik der produktbestimmende Faktor die Kinetik ist, wurden zusätzlich die Energien der Übergangszustände zur Ausbildung der *alpha*- und *ortho*-lithiierten Übergangszustände berechnet.

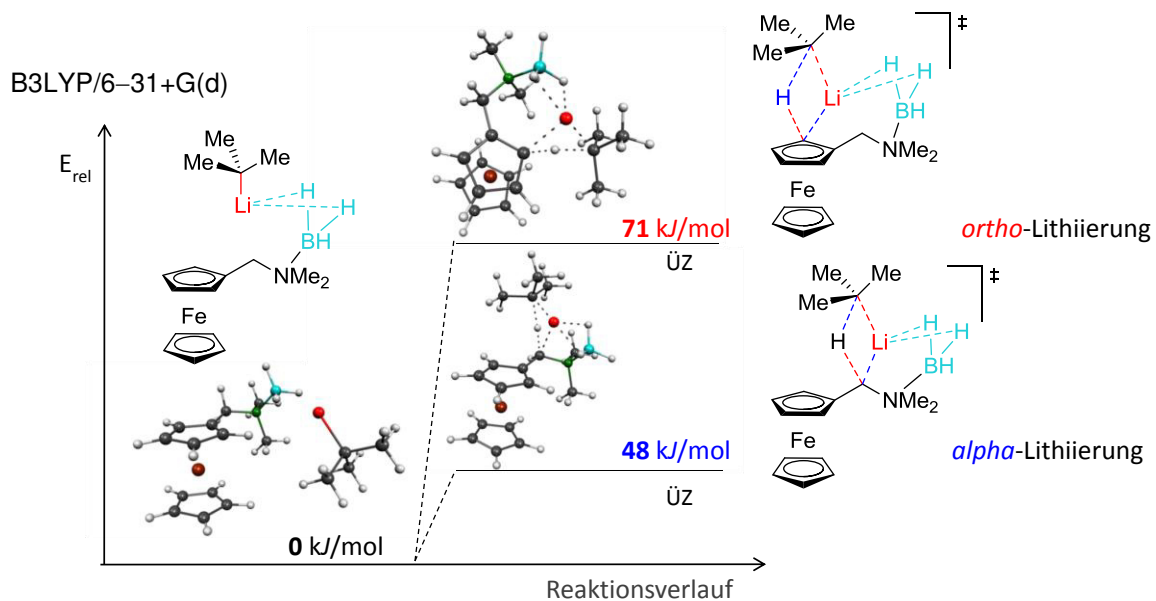


Diagramm 4.2: Übersicht über die berechneten Energien der beiden möglichen ÜZ der *alpha*- und *ortho*-Lithiierung des Aminomethylferrocenborans unter vereinfachten Bedingungen (keine

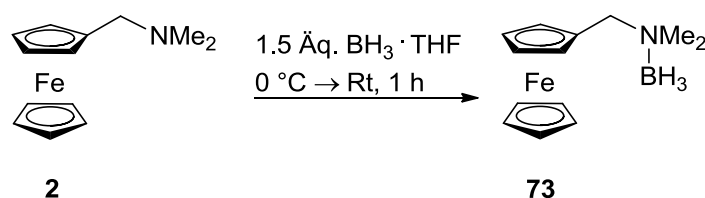
Berücksichtigung von Lösungsmittel, Temperatur, keine Anwesenheit von *t*-BuOK). Die Nullpunktsenergien und Gesamtenergien werden im Anhang aufgeführt.

Hierbei kann angenommen werden, dass wie beim CIPE-basierten (Complex Induced-Proximity Effect)⁸⁶ Übergangszustand zunächst eine räumliche Vorkoordination des Alkylolithiummonomers durch die Wasserstoffe der Borangruppe erfolgt. Der Übergangszustand, in welchem simultaner Bindungsbruch und Bindungsbildung zum *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt führen, liegt beim *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt mit 48 kJ/mol energetisch begünstigt vor. Die Energiebarriere für den Ablauf der Lithiierung am *ortho*-Kohlenstoff ist mit 71 kJ/mol thermodynamisch und kinetisch ungünstig.

Die vorgestellten Berechnungen erfolgten unter der Annahme, dass monomeres *t*-BuLi durch die Boraneinheit vorkoordiniert wird. Entsprechende Reaktionsbarrieren müssen aber noch die Energien des Aufbrechens von relevanten *t*-BuLi Aggregaten berücksichtigen, sodass deutlich höhere Barrieren zu erwarten sind. Dies zeigt sich auch im Experiment bei dem keine Reaktionen von Aminomethylferrocenboran **73** mit *t*-BuLi beobachtet werden.

4.3 Synthese des Addukts *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**73**)

Die Borierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen **2** lehnt an die von Simpkins vorgestellte Durchführung an.^{80 b}



Schema 4.4: Borierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) zum Boranaddukt **73**.

Bei der Durchführung wurde das in THF gelöste Edukt **2** mit 1.5 Äquivalenten Boranlösung versetzt und nach vollständigem Umsatz durch Hydrolyse und mehrmalige Extraktion mit Et₂O aus der Mutterlauge in kristalliner Form erhalten. Anschließende Anreicherung ergab eine quantitative Ausbeute. Die stabilen Kristalle wurden einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Interessante Bindungslängen und -winkel sollen nachstehend aufgelistet werden um einen späteren Vergleich mit Folgeprodukten zu ermöglichen.

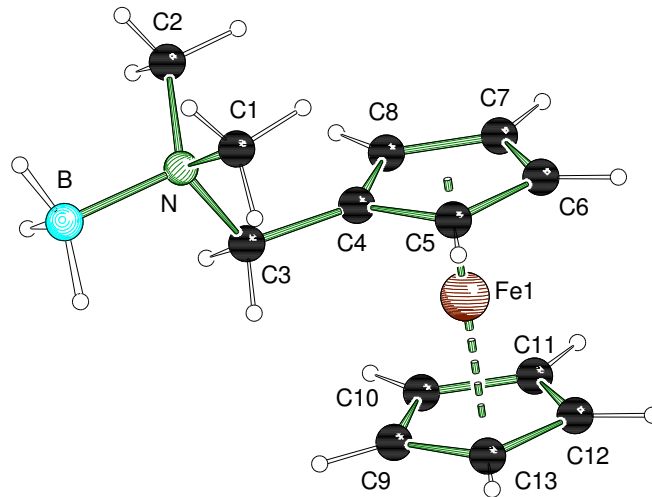


Abbildung 4.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-ferrocenborans (**73**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N 1.615(6), C(1)-N 1.482(5), C(2)-N 1.478(5), C(3)-N 1.504(4), C(3)-C(4) 1.488(5), C(4)-C(5) 1.429(5), C(4)-C(8) 1.420(5), C(5)-C(6) 1.418(5), C(6)-C(7) 1.417(6), C(7)-C(8) 1.415(5); C(4)-C(3)-N 115.9(3), C(1)-N-B 109.7(4), C(2)-N-B 109.8(3), C(2)-N-C(1) 107.8(4), C(8)-C(4)-C(5) 106.9(3), C(8)-C(7)-C(6) 108.1(3), C(4)-C(5)-C(6) 108.5(4), C(7)-C(8)-C(4) 108.7(4).

Die Verbindung **73** kristallisiert aus THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Dabei enthält die asymmetrische Einheit ein komplettes Molekül. Auffällig ist, dass die Borangruppe aufgrund des höherern Raumbedarfs vom Ferrocenylgrundgerüst weggeneigt ist. Die Bindungslänge der B-N-Bindung beträgt 1.615(6) Å. Näher an das Stickstoffzentrum sind die beiden Methylkohlenstoffe gebunden, mit C(1)-N 1.482(5) Å und C(2)-N 1.478(5) Å. Eine Verlängerung zeigt die Bindung zum Methylenkohlenstoff C(3)-N mit 1.504(4) Å. Die Bindungslängen der Kohlenstoffe C5 und C8 zum *ipso*-Kohlenstoff C4 sind mit Bindungslängen von C(4)-C(5) 1.429(5) Å und C(4)-C(8) 1.420(5) Å geringfügig länger, im Vergleich zu den Abständen zwischen den Cp-Kohlenstoffen, wie C(7)-C(8) 1.415(5) Å. Die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffen der Methylgruppen und dem Boran sind mit C(1)-N-B 109.7(4) ° und C(2)-N-B 109.8(3) ° größer, als der Winkel zwischen den beiden Methylgruppen mit C(2)-N-C(1) 107.8(4) °. Bedingt durch den (Aminomethyl)boransubstituenten ist der Winkel um den *ipso*-Cp-Kohlenstoff mit 106.9(3) ° kleiner, als der Bindungswinkel der gegenüberliegenden C(8)-C(7)-C(6)-Kohlenstoffe mit 108.1(3) °.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**)

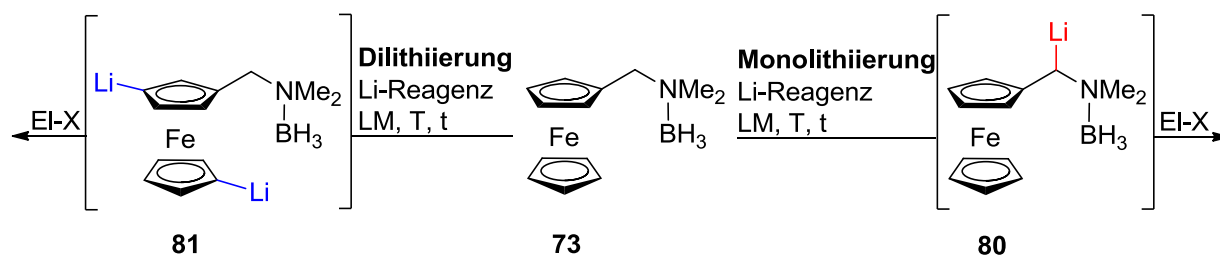
Verbindung	73
Empirische Formel	C ₁₃ H ₂₀ BFeN
Formelmass [g·mol ⁻¹]	256.96
Temperatur [K]	173.15
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	5.8652(5)
<i>b</i> [Å]	9.8730(7)
<i>c</i> [Å]	21.6553(15)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1254.00(16)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.361
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.173
<i>F</i> (000)	544.0
Kristallgröße [mm ³]	0.7 × 0.2 × 0.1
Messbereich 2 θ [°]	4.534 bis 51.974
Index-Breite	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Gemessene Reflexe	13355
Unabhängige Reflexe	2465 (<i>R</i> _{int} = 0.0724)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2465 / 0 / 159
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.912
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0353, <i>wR</i> ₂ = 0.0575
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0549, <i>wR</i> ₂ = 0.0604
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.38 und -0.32
Flack-Parameter	0.046(18)

Das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) wurde als Startmolekül für die im weiteren Verlauf durchgeführten Untersuchungen eingesetzt.

4.4 Optimierungsreaktionen zur *alpha*-Lithiierung und *meta*-Dilithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**)

Im weiteren Verlauf sollen die Ergebnisse der Lithierungsreaktionen von Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylboran (**73**) zur Erzielung einer *alpha*-Monolithiierung oder einer *meta*-Dilithiierung präsentiert werden, welche durch eine Abfangreaktion zu neuen Verbindungen führen soll.

Das allgemeine Schema 4.5 zeigt die zu untersuchenden Faktoren. So sollte durch Variation und Optimierung der Reaktionsparameter, wie Zusammensetzung des Lithierungsreagenzes, Lithierungstemperatur und -dauer, sowie Wahl des Lösungsmittels, ein erstmaliger experimenteller Zugang zu den *alpha*-substituierten und *meta*-disubstituierten Produkten ermöglicht werden. Für die Untersuchungen wurde die Stöchiometrie des Lithierungsreagenzes als fester Wert gewählt. Für eine *alpha*-Monolithiierung wurden 1.4 Äquivalente an Alkylolithiumreagenz festgelegt, für eine *meta*-Dilithiierung wurden 2.4 Äquivalente als konstante Menge gewählt. Die Variation der Äquivalente an Alkylolithium war somit nicht Gegenstand der Untersuchungen und wurde nicht weiter erforscht.



Schema 4.5: Allgemeines Schema zur Erzielung des *alpha*-lithiierten und *meta*-dilithiierten Zwischenprodukts **80** bzw. **81**.

4.4.1 Untersuchungen zur Lithierungen mit Alkylolithiumreagenzien

Die ersten Untersuchungen zur regioselektiven Lithiierung von Aminomethylferrocenylboran **73** erfolgten unter Zugabe von *n*-BuLi (**4-A**) oder *t*-BuLi (**4-B**) im stark koordinierenden THF. Nach Erreichen einer Reaktionstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer langen Lithierungsdauer von sechs Stunden, zeigte sich in beiden Ansätzen eine vernachlässigbar geringe Produktbildung. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum deutet das AB-System bei 3.28 ppm auf die Bildung des boranfreien disilylierten Produkts **82** oder des boransubstituierten disilylierten Produkts **83** hin. Gleichzeitig weist das $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum auf geringe Mengen des in *meta*-disilylierten Produkts **82** oder **83**, sowie des in *ortho*-Position disilylierten boranfreien Produkts **84** oder boransubstituierten Produkts **85** hin. Der geringe Umsatz und die mangelnde Regioselektivität sind unter

diesen Bedingungen jedoch zu vernachlässigen. Dabei sollte die lange Reaktionsdauer die Bildung des thermodynamisch begünstigten Produkts, also des *alpha*-silylierten Produkts, fördern. Der Einsatz von Alkyllithiumreagenzien, wie dem reaktiven *t*-BuLi, unter den gewählten Reaktionsparametern zeigt keine selektive Reaktionsbildung.

Der analoge Ansatz (**4-C**) mit *t*-BuLi im weniger koordinierenden Et₂O zeigt keine selektive Produktbildung. Im ²⁹Si-NMR Spektrum sind im Bereich von 0.0 ppm bis 18.1 ppm zahlreiche Signale lokalisiert, die auf ein- und mehrfach silylierte undefinierbare Nebenprodukte hindeuten.

Um in Erfahrung zu bringen, ob eine Lithiierung durch Alkyllithiumreagenzien und unter verkürzter Lithiierungsdauer zu einer Dilithiierung führt, wurden Ansätze mit 2.4 Äquivalenten *n*-BuLi und *t*-BuLi durchgeführt (**4-D**, **4-E**). Beide Ansätze wurden nach Erreichen von 0 °C weiteren 10 Minuten gerührt und mit dem Chlorsilan abgefangen. Der Einsatz von *n*-BuLi führt zur vollständigen Reisolierung des Edukts **73**. Beim Einsatz von *t*-BuLi sind im ²⁹Si-NMR Spektrum schwache Signale im Bereich von -3.1 ppm bis -4.1 ppm erkennbar, welche auf vernachlässigbar geringe Mengen des disilylierten Produkts **82** hindeuten.

Tabelle 4.2: Bedingungen zur Untersuchung der *alpha*- sowie *meta*-Lithiierung von **E**. Die NMR-spektroskopische Auswertung aller Ansätze zeigt neben einen großen Anteil des Edukts (E) das *meta*-disilylierte Produkt **82** (m), das *ortho*-disilylierte Produkt **84** (o) sowie Zersetzungs- und nicht definierbare Nebenprodukte (NP).

Ansatz	Reaktionsbedingungen	Resultat
4-A	1. 1.4 Äq. <i>n</i> -BuLi, THF, -78 °C → -10 °C, 6 h 2. 2.0 Äq. Me ₃ SiCl, -78 °C → Rt, 16 h	E>>>m, o
4-B	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, THF, -78 °C → -10 °C, 6 h 2. 2.0 Äq. Me ₃ SiCl, -78 °C → Rt, 16 h	E>>>m, o
4-C	1. 1.5 Äq. <i>t</i> -BuLi, Et ₂ O, -78 °C → 25 °C, 20 Min 2. 1.8 Äq. Me ₃ SiCl, -78 °C → Rt, 16 h	E>>>NP
4-D	1. 2.4 Äq. <i>n</i> -BuLi, THF, -78 °C → 0 °C, 10 Min 2. 3.0 Äq. Me ₃ SiCl, -78 °C → Rt, 16 h	E
4-E	1. 2.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, THF, -78 °C → 0 °C, 10 Min 2. 3.0 Äq. Me ₃ SiCl, -78 °C → Rt, 16 h	E>>>m, NP

4.4.2 Untersuchungen zur Lithierungen unter Zugabe von Hilfsauxiliaren

Da der Einsatz von *n*-BuLi und *t*-BuLi keinen selektiven Umsatz erbrachte, sollte die Reaktivität der lithierenden Spezies durch Zugabe von TMEDA erhöht werden. Dabei handelt es sich um ein koordinierendes Auxiliar, welches reaktionsträge Aggregate aufbricht indem es das Alkyllithium koordiniert.

Eingesetzt wurden äquimolare Mengen von 1.4 Äquivalenten an *t*-BuLi und TMEDA zum Startmolekül **73**. Um mögliche Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel und TMEDA auszuschließen, wurde neben THF (**4-F**) ebenfalls Pentan (**4-G**) als Lösungsmittel gewählt. Eine lange Rührdauer von sechs Stunden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ sollte das thermodynamisch günstigere Produkt liefern. Es zeigen sich in beiden Ansätzen nicht definierbare Produkte, erkennbar an den zahlreichen Signalen in den Bereichen von -1.1 ppm bis 0.4 ppm und von -3.2 ppm bis -3.5 ppm im ^{29}Si -NMR Spektrum. Die GC-MS Analyse für **4-G** zeigt nur die Isolierung von Edukt, wohingegen F-Regio in THF durch mehrere Signale auf die Anwesenheit des Edukts, der *meta*-disilylierten und *ortho*-disilylierten Produkte, sowie weiterer nicht definierbarer Verbindungen hinweisen. Trotz einer langen Reaktionsdauer von sechs Stunden, zeigt die GC-MS Analyse trotz Zugabe von TMEDA zum Lithierungsreagenz kein *alpha*-monosubstituiertes Produkt **86** oder das Boranaddukt **87**.

Tabelle 4.3: Bedingungen zur Mono- und Dilithierung von **73** durch Zugabe von TMEDA. Die NMR-spektroskopische Auswertung aller Ansätze zeigt neben einem großen Anteil des Edukts **73** (E) das *meta*-disilylierte Produkt **82** (m), das *ortho*-disilylierte Produkt **84** (o) sowie Zersetzungs- und nicht definierbare Nebenprodukte (NP). Die am substituierten Cp-Ring in *meta*-Position und am unsubstituierten Cp-Ring monosilylierte Vorstufe **88** und **89** werden mit ms abgekürzt.

Ansatz	Reaktionsbedingungen	Resultat
4-F	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. TMEDA, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h 2. 2.0 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E>>>NP, m, o
4-G	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. TMEDA, Pentan, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 h 2. 2.0 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E>>>NP
4-H	1. 2.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.4 Äq. TMEDA, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 Min 2. 2.8 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E>NP
4-I	1. 2.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.4 Äq. TMEDA, Pentan, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 Min 2. 2.8 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E>>>ms> >m, o

Wie in der vorherigen Versuchsreihe der Tabelle 4.2 sollte untersucht werden, ob eine Erhöhung des Lithierungsreagenzes (*t*-BuLi und TMEDA) auf 2.5 Äquivalente in THF (**4-H**) oder Pentan (**4-I**) und einer kurzen Lithierungsdauer von zehn Minuten zu einer selektiven Produktbildung führt. In beiden Ansätzen zeigt sich im ^1H -NMR Spektrum ein hoher Umsatz. Dabei handelt es sich jedoch beim Ansatz in Pentan (**4-I**) um mehrfach silylierte undefinierbare Nebenprodukte und Zersetzungsprodukte im Bereich von

0.1 ppm bis 1.5 ppm, sowie im Bereich um 7.5 ppm, was ebenfalls durch GC-MS Analyse bestätigt werden konnte. Beim analogen Ansatz in THF (**4-H**) treten im ^{29}Si -NMR Spektrum mehrere Signale im charakteristischen Bereich *meta*-disilylierter und *ortho*-disilylierter Ferrocenylverbindungen (–3.2 ppm bis –4.1 ppm) auf. Zusätzlich sind definierte AB-Systeme im ^1H -NMR Spektrum erkennbar. Aufschluss gibt das GC-MS Spektrum, welches zwei Signale im Chromatogramm bei 5.36 Minuten und 5.44 Minuten mit der gleichen molaren Masse von 315 g/mol aufweist, was einem monosilylierten Ferrocenylderivat entspricht. Der Bereich der chemischen Verschiebung im ^{29}Si -NMR Spektrum und die Tatsache, dass das entstehende Produkt monosilyliert ist, führt zur Schlussfolgerung eines entweder am oberen oder am unteren Cp-Ring monosilylierten Produkts **88** und **89**. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Vorstufen des *meta*-disilylierten Zielprodukts **82**. Dabei ist das *meta*-disilylierte Produkt nur zu einem minimalen Anteil vorhanden. Eine säulenchromatographische Aufreinigung dieser neuartigen nur am oberen oder nur unteren Cp-Ring monosilylierten Produkte war aufgrund gleicher Polaritäten nicht möglich.

Diese Versuchsreihe zeigt, dass trotz Einhaltung einer langen oder kurzen Lithierungsdauer und der Zugabe von TMEDA zum Alkyllithium, keine selektive Produktbildung zugunsten einer *alpha*-Monolithierung oder *meta*-Dilithierung unter diesen Bedingungen erzielt werden konnte. Zudem deutet die hohe Nebenproduktbildung auf eine Konkurrenzreaktion zwischen einer Deprotonierung des Aminomethylferrocenborans mit der Deprotonierung von TMEDA, wodurch im GC-MS Spektrum zahlreiche Nebenprodukte ohne Strukturzuordnung entstehen.

4.4.3 Untersuchungen zur Lithierung unter Zugabe der Schlosser Base

In den Forschungen der eigenen Masterarbeit⁸⁷ war der Einsatz der Schlosser Base, einer Kombination aus Alkyllithium und *t*-BuOK, zur Lithierung von Arylsilanen untersucht und aufgrund der Reaktivitätssteigerung der Lithierungsreagenzien erfolgreich etabliert. Wie in Kapitel 2.2 bereits erwähnt ist nicht geklärt, ob durch die Metallierung eine reaktive Spezies mit einem Lithiumatom oder Kaliumatom gebildet wird. Üblicherweise wird in der Literatur und auch im Rahmen dieser Arbeit die Lithierung als Schritt der Metallierung bezeichnet.

Beim Kontrollansatz (**4-J**) wurde auf die Zugabe von *t*-BuOK verzichtet und es zeigt sich wie erwartet kein Umsatz. Die Lithierung (**4-K**) durch Zugabe von 1.4 Äquivalenten *t*-BuOK und äquimolaren Mengen *n*-BuLi zeigt die Reisolierung des Edukts und nicht bestimmbare Zersetzungsprodukte. Erst der analoge Ansatz (**4-L**) unter Verwendung von *t*-BuLi anstelle von *n*-BuLi zeigt erstmals einen selektiven Umsatz zum *alpha*-silylierten Produkt **86**.

Tabelle 4.4: Bedingungen zur Untersuchung der Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) ohne und mit variierender Menge an *t*-BuOK.

Ansatz	Reaktionsbedingungen	Resultat
4-J	1. 1.4 Äq. <i>n</i> -BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h 2. 1.8 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E
4-K	1. 1.4 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h 2. 1.8 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E, NP
4-L	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h 2. 2.0 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	$E \gg \alpha > \text{NP}$
4-M	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 0.5 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h 2. 2.0 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	E, NP
4-N	1. 2.0 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.0 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h 2. 2.2 Äq. Me_3SiCl , $-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 16 h	$\alpha, \text{di} \gg \gg \text{o}$

Weitere Untersuchungen sollten in Erfahrung bringen, ob ebenfalls eine substöchiometrische Menge (**4-M**) an *t*-BuOK im Verhältnis zum Alkylolithium produktführend ist, jedoch wurden Edukt und Zersetzungsprodukte erhalten. Folglich ist der Einsatz äquimolarer Mengen an *t*-BuLi und *t*-BuOK für die selektive *alpha*-Lithiierung erforderlich. Eine auffällige Produktbildung wurde beim folgenden Ansatz (**4-N**) beobachtet. Die Reaktion wurde mit einem Überschuss an zwei Äquivalenten Schlosser-Base in THF bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer langen Lithiierungsdauer durchgeführt. Nach der Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan und der wässrigen Aufarbeitung zeigten sich die in Abbildung 4.2 dargestellten Signalsätze im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Diese deuten auf eine Bildung von definierten Produkten hin und nicht, wie in vorherigen Untersuchungen beschrieben, der Ausbildung polysilylhaltiger Nebenprodukte, Zersetzungsprodukte und dem Startmaterial.

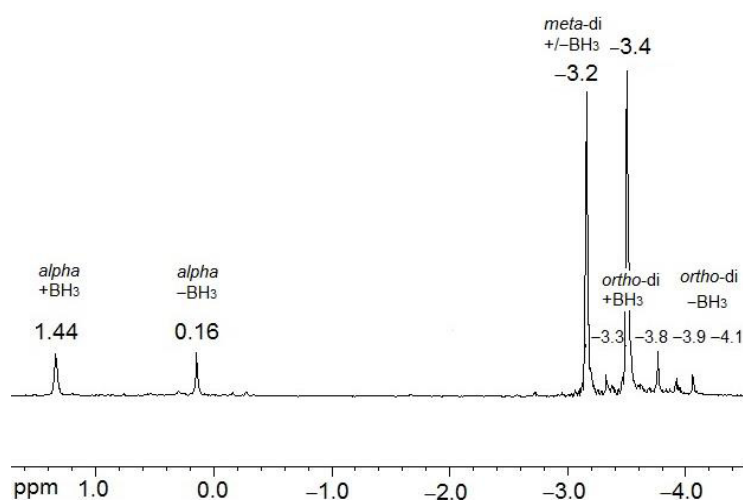


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR Spektrum.

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wurden drei boranfreie und deren boranaddierte Ferrocenylderivate isoliert und vollständig charakterisiert. Dabei wurde erstmalig das *alpha*-trimethylsilylierte Aminomethylferrocenylderivat **86** synthetisiert. Im obigen $^1\text{H-NMR}$ Ausschnitt ist das Signal bei 0.16 ppm dem boranfreien Produkt **86** zuzuordnen, das Signal bei 1.44 ppm den Boranaddukt **87**. Ebenfalls erstmalig synthetisiert wurde das am unteren und am oberen Cp-Ring in *meta*-Position disilylierte Aminomethylferrocenylderivat **82**, wobei die chemische Verschiebung der Signale des boranfreien Addukts **82**, sowie des Boranaddukts **83** bei -3.2 ppm und -3.5 ppm auftreten. Als weiteres Produkt wurde das am unteren und am oberen Cp-Ring in *ortho*-Position disilylierte Produkt **84** erhalten. Die Signale im Ausschnitt des $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum zeigen diese boranfreie Verbindung **84** bei -3.3 ppm und -3.4 ppm, sowie das Boranaddukt **85** bei -3.3 ppm und -3.9 ppm.

Im weiteren Schritt sollte untersucht werden, ob das Verhältnis zwischen den drei Produkten selektiv zugunsten eines Produkts verschoben werden kann, um, wenn überhaupt möglich einen selektiveren Zugang zum *alpha*-mono und/oder *meta*-disubstituierten Ferrocenylderivat **86** und **82** zu ermöglichen.

Hierfür wurden zwei Ansätze bei einer Lithiierungstemperatur von -10 °C und einer Lithiierungsdauer von entweder 1.5 (**4-O**) oder 4.5 Stunden (**4-P**) durchgeführt. In beiden Ansätzen werden die drei zuvor vorgestellten Produkte in unterschiedlichem Verhältnis erhalten. Bei einer kürzeren Lithiierungsdauer zeigt sich ein höherer Anteil vom disilylierten Produkt **82**. Bei einer Verlängerung der Lithiierungsdauer auf 4.5 h wird mehr *alpha*-silyliertes Produkt **86** gebildet. In beiden Ansätzen sind vernachlässigbar kleine Spuren vom *ortho*-disilylierten Produkt **84** vorhanden. Diese beiden ausgewählten Ansätze reihen sich an weitere Untersuchungen an, die die Verlagerung der Verhältnisse der Produkte zueinander deutlich machen. Demnach ist unter optimalen Bedingungen eine vollständige Verlagerung zugunsten des *alpha*- oder des *meta*-disubstituierten Produkts aussichtsreich.

Tabelle 4.5: Lithiierung von **73** unter variierender Lithiierungsdauer.

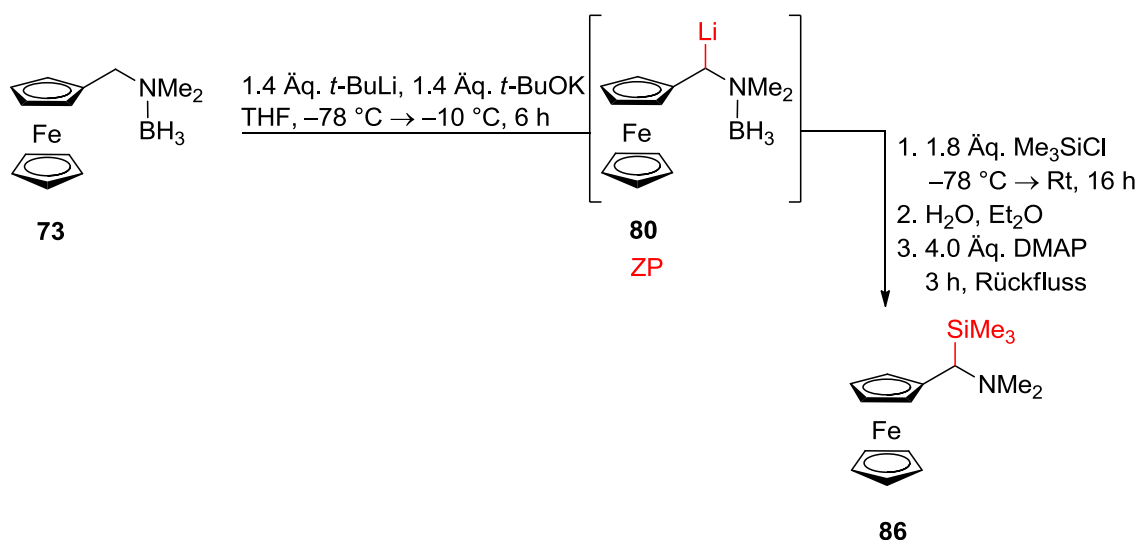
Ansatz	Reaktionsbedingungen
4-O	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C \rightarrow -10 °C, 1.5 h
	2. 1.8 Äq. Me_3SiCl , -78 °C \rightarrow Rt, 16 h
4-P	1. 1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C \rightarrow -10 °C, 4.5 h
	2. 1.8 Äq. Me_3SiCl , -78 °C \rightarrow Rt, 16 h

4.5 Erstmalige Synthese des *alpha*-monosilylierten 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**86**), des *meta*-disilylierten 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1`-bis(trimethylsilyl)ferrocens (**82**) und *meta*-verbrückten 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophans (**90**)

Nach zahlreichen Ansätzen und Optimierungsreaktionen sollen erstmalig die erfolgreichen regioselektiven Synthesewege und Charakterisierungen vom *alpha*-monosilylierten Ferrocenylderivat **86**, dem *meta*-disilylierten Ferrocenylderivat **82** und dem *meta*-disilaverbrückten Ferrocenophan **90**, bzw dessen Boranaddukt **91**, beschrieben werden. Im Rahmen weiterer Untersuchungen wurden die teilweise öligen Produkte zu kristallinen Boranaddukten umgesetzt, um so kristallographische Daten zu erhalten.

4.5.1 Synthese des *alpha*-monosilylierten 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**86**) über das Boranaddukt **87**

Unter den folgenden ermittelten Bedingungen wurde das *alpha*-silylierte 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**86**) erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert. Das boriierte Edukt **73**, versetzt mit 1.4 Äquivalenten *t*-BuOK in THF wurde durch die Zugabe von 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi lithiiert. Nach langsamer Temperaturerhöhung auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das rote Reaktionsgemisch weitere sechs Stunden bei konstanter Temperatur gerührt. Auf die Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan erfolgte die eigens erprobte Boranabspaltung mit DMAP. Die säulenchromatographische Aufreinigung führte zur Isolierung des analytisch reinen *alpha*-silylierten 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**86**) in einer Ausbeute von 56%.



Schema 4.6: Gezielte Synthese des *alpha*-silylierten Produkts **86** über das Zwischenprodukt **80**.

Der soeben beschriebenen erstmaligen Synthese von **86** liegt die Einhaltung bestimmter Bedingungen zugrunde, welche vom Startmolekül **73**, dem Lithierungsreagenz und weiterer Reaktionsparameter erfüllt werden müssen, um die Regioselektivität zugunsten der *alpha*-Lithierung zu lenken (siehe Schema 4.6). Um einer durch den dirigierenden *ortho*-Metallierungseffekt (DoM-Effekt) bevorzugten Regioselektivität entgegenzuwirken, wird eine „Maskierung“ des Aminomethylferrocens **2** zum Boranaddukt **73** durchgeführt. Die Boranaddition unterbindet den DoM-Effekt und aktiviert die *alpha*-Protonen der Methylenbrücke.

Aufgrund des schwerlöslichen Aminomethylferrocenborans **73** und *t*-BuOK ist die Reaktion in THF durchzuführen. Eine homogene Lösung der an der Reaktion beteiligten Komponenten führt zur Ausbildung der reaktiven *t*-BuLi/*t*-BuOK-Aggregate. Eine Suspension führt zur Verringerung der Ausbeute, da kein ideales Verhältnis der einzelnen Komponenten vorliegt. Eine zu hohe Verdünnung der Reaktanden führt ebenfalls zur Produktverringering.

Eine Lithierungstemperatur von konstanten -10 °C ist einzustellen, da bei dieser Reaktionstemperatur das Gleichgewicht zwischen Lithierung und unerwünschten Nebenreaktionen, wie die des Lösungsmittels mit *t*-BuLi/*t*-BuOK-Aggregaten, zugunsten der Lithierung vorliegt. Die Wahl einer höheren Temperatur vermehrt zudem die Nebenproduktbildung. Durch Einstellung einer niedrigeren Temperatur als -10 °C verringert sich die Ausbeute an **86** oder wird vollständig zurückgedrängt.

Das stark basische System aus *t*-BuLi und *t*-BuOK, welches als Superbase oder Schlosser-Base bekannt ist, ist als einziges Lithierungsreagenz effektiv.^[23] Dabei wurde zur selektiven *alpha*-mono Lithierung der Einsatz von 1.4 Äquivalenten an *t*-BuLi und *t*-BuOK gewählt. Der Überschuss wurde für einen ausreichenden Umsatz als optimal angenommen, da Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel und dem *t*-BuLi/*t*-BuOK-Aggregaten oder der Hydrolyse durch geringe Mengen Feuchtigkeit das Ergebnis nicht beeinflussen sollten.

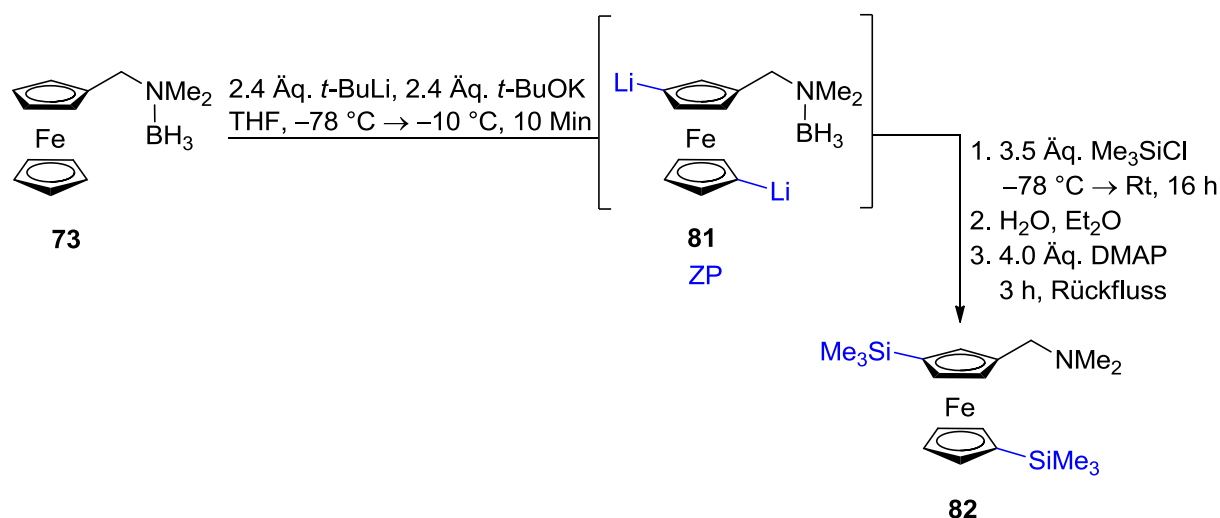
Die Abfangreaktion ist mit einem Überschuss von mindestens 1.8 Äquivalenten Chlorsilan durchzuführen, um eine vollständige Substitution des lithiierten Zwischenprodukts zu garantieren. Nach der Hydrolyse und Phasentrennung erfolgt die in dieser Arbeit erstmals vorgestellte Boranabspaltung mit DMAP. Diese soll die Problematik einer teilweisen Boranabspaltung durch die wässrige Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung umgehen. Die vollständige Deborierung führt zu einer Erleichterung der säulenchromatographischen Aufreinigung und Ausbeutenbestimmung. Die eigens entwickelte Methode unter Einsatz von DMAP und der Erwärmung unter Rückfluss ist durch die Schnelligkeit von lediglich ca. drei bis vier Stunden sowie einer vollständigen Deborierung weitaus effektiver, als die literaturbekannten Methoden mit HCl-Lösung, Dimethylamin oder der gängigen Boranabspaltung in EtOH von Simpkins und Fox.⁸⁰

Die Verbindung 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**86**) wurde anhand von NMR-Spektroskopie, ESI-MS Analyse und Elementaranalyse erstmalig und vollständig charakterisiert. Bereits die ESI-MS Analyse bestätigt mit einer molaren Masse von 315 g/mol das protonierte, kationische Zielprodukt **86**. Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche *alpha*-Silylierung ist durch ein Signal im ²⁹Si-NMR Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von 0.13 ppm gegeben. Durch die Addition einer Trimethylsilylgruppe besitzt das ¹H-NMR Spektrum ein Singulett bei 0.19 ppm mit neun Protonen. Ein weiteres Singulett, das Proton der Methylenbrücke, weist im Vergleich zum Edukt **2** eine Hochfeldverschiebung von 3.30 ppm hin zu 2.95 ppm auf. Gleiches Verhalten wird im ¹³C-NMR Spektrum für den Kohlenstoff der Methylenbrücke beobachtet, der eine Hochfeldverschiebung von 59.1 ppm hin zu 57.0 ppm erfährt und im ¹³C-DEPT NMR-Spektrum als CH-Gruppe charakterisiert wurde. Ein Einfluss des addierten Silylsubstituenten auf die Dimethylamingruppe ist ebenfalls erkennbar. Beim silylierten Produkt **86** sind diese sechs Protonen im ¹H-NMR Spektrum bei 2.27 ppm lokalisiert, beim Edukt hingegen bei 2.18 ppm. Im ¹³C-NMR Spektrum zeigen die beiden Kohlenstoffe der Dimethylamingruppe eine minimale Verschiebung von 44.7 ppm auf 44.9 ppm. Die neun Protonen der Cp-Ringe befinden sich im ¹H-NMR Spektrum im Bereich von 3.82 ppm bis 4.06 ppm. Dabei erscheinen, wie erwartet, die fünf Protonen des unteren unsubstituierten Cp-Ringes als ein Singulett bei 4.06 ppm.

4.5.2 Synthese des *meta*-disilylierten 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocens (**82**) über das Boranaddukt **83**

Durch geringfügige Änderungen der vorgestellten Bedingungen kann die Produktbildung vom *alpha*-silylierten Produkt **86** zum *meta*-disilylierten Produkt **82** verschoben werden (Vergleich Schema 4.6 und Schema 4.7). Durch eine Verkürzung der Lithiierungsdauer auf 10 Minuten bei -10 °C erfolgt die selektive *meta*-Disilylierung des Aminomethylferrocenborans **73**. Der Einsatz von 2.4 Äquivalenten an Lithiierungsreagenz, *t*-BuLi und *t*-BuOK, erzielt nach erfolgreicher Boranabspaltung von

83 mit DMAP das *meta*-disilylierte Produkt 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in einer Ausbeute von 68%.



Schema 4.7: Reaktionsschema zur direkten *meta*-Dilithierung zu **81**, gefolgt von der Disilylierung zu **83** und der anschließenden Deborierung zum *meta*-disilylierten Produkt **82**.

Die Verbindung **82** wurde durch NMR-Spektroskopie, GC-MS Analyse und Elementaranalyse erstmalig und vollständig charakterisiert. Die ESI-MS Analyse bestätigt durch ein Signal mit einer molaren Masse von 387 g/mol, welches dem protonierten, kationischen Produkt entspricht, die erfolgreiche Disilylierung zum 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**).

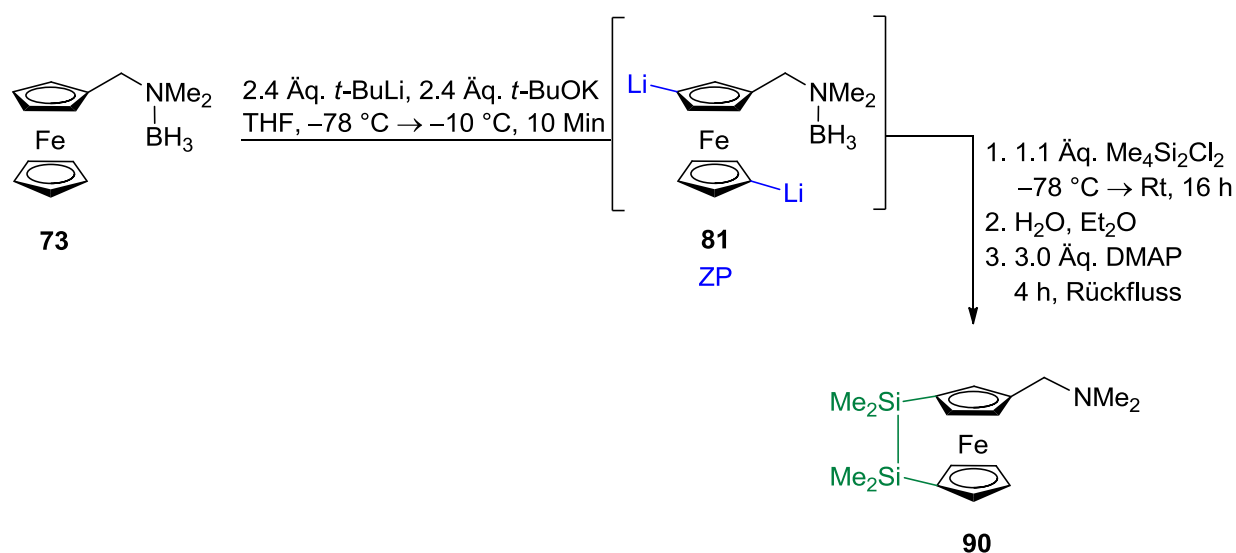
Aufgrund der Nichtäquivalenz beider Cp-Ringe zeigen sich für die jeweils neun Protonen der Trimethylsilylgruppen zwei Singulets bei 0.23 ppm und 0.25 ppm. Die Substitution in *meta*-Position führt zum diastereotopen Verhalten beider Protonen der Methylenbrücke, wodurch ein AB-System mit einem charakteristischen Dacheffekt entsteht. Das AB-System befindet sich bei 3.28 ppm und 3.29 ppm und besitzt eine Kopplungskonstante von 16.8 Hz. Die Protonen beider Methylgruppen der Dimethylamingruppe sind geringfügig beeinflusst und überlagern bei 2.12 ppm. Die Protonen der Cp-Ringe im Bereich von 3.84 ppm bis 4.33 ppm beweisen durch charakteristische Aufspaltungsmuster die erfolgreiche Disilylierung. Eine genaue Zuordnung der Cp-Protonen ist jedoch aufgrund der Kopplung zwischen den Protonen über mehrere Bindungen nicht einwandfrei möglich. Der geringe Einfluss der Trimethylsilylgruppen ist im ¹³C-NMR Spektrum ersichtlich. Der Kohlenstoff der Methylenbrücke befindet sich bei 59.6 ppm, um 0.5 ppm stärker ins Tieffeld verschoben als beim Edukt **2**. Eine geringe Tieffeldverschiebung besitzen ebenfalls die Kohlenstoffe beider Dimethylamingruppen (bei 45.1 ppm). Durch das ¹³C-DEPT-NMR Spektrum sind beide quartäre Cp-Kohlenstoffe an welchen sich die Silylgruppen befinden bei 72.1 ppm und 72.6 ppm lokalisiert. Im ²⁹Si-NMR Spektrum bestätigen zwei Signale bei -3.2 ppm und -3.5 ppm die erfolgreiche Disilylierung.

Bei nicht exakter Einhaltung der Reaktionsbedingungen kommt es zu Nebenreaktionen, was die Empfindlichkeit der eingestellten Bedingungen verdeutlicht. So wurde bei

zeigen beim *ortho*-disilylierten Produkt **84** eine stärkere Aufspaltung der diastereotopen Protonen bei 2.68 ppm und 3.57 ppm mit einer kleineren Kopplungskonstante von 12.2 Hz. Der dazugehörige Kohlenstoff befindet sich bei 60.2 ppm. Beim *meta*-disilylierten Produkt **82** befinden sich die Protonen bei 3.28 ppm und 3.29 ppm mit einer Kopplungskonstante von 16.8 Hz.

4.5.3 Synthese des *meta*-disilaverbrückten 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) über das Boranaddukt **91**

Basierend auf der *meta*-Dilithierung wurde erstmalig das *meta*-disilaverbrückte Ferrocenophan **90** dargestellt und diente im Rahmen eigener Forschungen als Edukt für Derivatisierungen. Für die Synthese von **90** wurde wie zuvor beschrieben eine *meta*-Dilithierung mit einer kurzen Lithierungsdauer bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt und das lithiierte Zwischenprodukt **81** mit 1.1 Äquivalenten Dichlordisilan umgesetzt.



Schema 4.9: Reaktionsschema zur direkten *meta*-Dilithierung (**81**) gefolgt von der Verbrückung zu **91** und anschließender Deborierung zum *meta*-disilaverbrückten Ferrocenophan **90**.

Die Verbindung **90** wurde analytisch rein in Form von dunkelroten Kristallen in einer Ausbeute von 57% erhalten und durch NMR Spektroskopie, ESI-MS Analyse und Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Einkristallröntgenstrukturanalytisch konnte die Verbindung nicht charakterisiert werden.

Die ESI-MS Analyse bestätigt durch ein Signal mit einer molaren Masse von 357 g/mol das kationische, protonierte verbrückte Produkt **90**. Analog zur *meta*-disilylierten Verbindung **82**, zeigen die sechs Protonen der Dimethylamingruppe bei 2.10 ppm nur eine geringe Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Edukt **2** (bei 2.18 ppm). Das AB-System bei 3.13 ppm und 3.29 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.7 Hz besitzt eine geringe Verschiebung der diastereotopen Protonen. Die Protonen der Cp-Ringe sind im Bereich von 3.85 ppm bis 4.54 ppm lokalisiert. Der Vergleich zwischen ^{13}C -NMR und ^{13}C -DEPT-NMR Spektrum zeigt zwei quartäre Kohlenstoffe bei 72.0 ppm

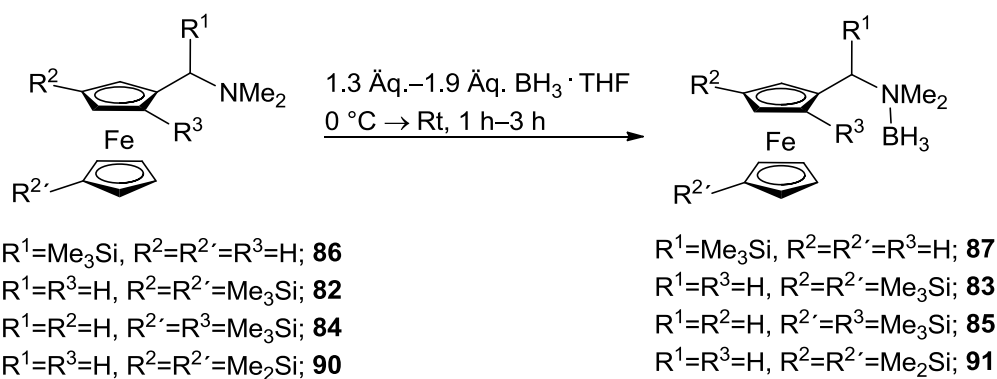
und 72.3 ppm, welche eine beinahe identische Verschiebung zum *meta*-disilylierten Produkt **82** besitzen. Auffällig ist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der beiden Silylgruppen im ^{29}Si -NMR Spektrum bei -9.7 ppm und -10.3 ppm.

Tabelle 4.6: Gegenüberstellung relevanter Signale der *alpha*-monosilylierten Spezies **86**, der *meta*-disilylierten **82** und *ortho*-disilylierten Derivate **84**, sowie des *meta*-verbrückten Ferrocenophans **90** (in ppm).

NMR	Gruppe	Edukt 2	86 (<i>alpha</i>)	82 (<i>meta</i> -di)	84 (<i>ortho</i> -di)	90 (<i>meta</i> -verbrückt)
^1H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.18	2.27	2.12	2.02	2.10
	CpCH_2N	3.30	2.95	3.28, 3.29 $^2J_{\text{HH}}=16.8$ Hz	2.68, 3.58 $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz	3.13, 3.29 $^2J_{\text{HH}}=12.7$ Hz
^{13}C	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	44.7	44.9	45.1	44.9	45.0
	CpCH_2N	59.1	57.0	59.6	60.2	59.2
	Cp-CSi		57.0	72.1, 72.6	71.9, 72.6	72.0, 72.3
^{29}Si	Me_3Si		0.16	$-3.2, -3.5$	$-3.3, -3.4$	$-9.7, -10.3$

4.5.4 Synthetischer Zugang zu Boranaddukten neuer Ferrocenylderivate

Einen Einblick in die relevanten Bindungswinkel und -längen der *meta*- und *alpha*-silylierten Derivate, sollten die kristallinen Boranaddukte ermöglichen. Die Borierung wurde analog zur Borierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) in THF zu **73** durchgeführt und durch Dünnschichtchromatographie kontrolliert.



Schema 4.10: Allgemeine Darstellung zur Borierung der neuen Ferrocenylderivate.

Alle Boranaddukte wurden als Feststoffe oder in kristalliner Form erhalten und durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten zeigt eine generelle Tieffeldverschiebung der Signale der benachbarten Gruppen durch die Entschirmung welche von der Borangruppe ausgeht. Im *alpha*-silylierten Boranaddukt **87** wird eine Tieffeldverschiebung im ^{29}Si -NMR Spektrum von 0.13 ppm hin zu 1.44 ppm beobachtet. Analoge Verschiebung wird beim Boranaddukt des

ortho-disilylierten Produkt **85** beobachtet. Hier verschieben sich beide Signale von -3.3 ppm und -3.4 ppm auf -3.5 ppm und -3.9 ppm.

Auf die Boranaddukte der *meta*-disilylierten Derivate **83** und **91** zeigt sich ein geringerer Einfluss, was durch die größere Entfernung zur elektronenziehenden Borangruppe zurückzuführen ist, wie in der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. Den stärksten Einfluss übt die Borangruppe auf die direkt benachbarten Protonen der Dimethylamingruppe aus, was sich durch eine Tieffeldverschiebung der Singulets bei allen Derivaten äußert. Dabei zeigt sich der größte Einfluss der Borangruppe beim *alpha*-silylierten Produkt **87** mit einer Verschiebung von 2.27 ppm hin zu 2.70 ppm und 2.88 ppm. Gleichzeitig wird durch die Borierung der Derivate die Äquivalenz beider Methylgruppen am Aminzentrum aufgehoben. Dies äußert sich durch das Auftreten von zwei Singulets im ^1H -NMR für die jeweils drei Protonen beider Methylgruppen. Analoges Verhalten wird im ^{13}C -NMR Spektrum für die zwei Kohlenstoffatome beobachtet. Im Letzteren zeigt sich bei allem Derivaten eine Tieffeldverschiebung von ca. 44 ppm hin zu 49 ppm.

Tabelle 4.7: Gegenüberstellung relevanter Signale der borierten *alpha*-monosilylierten Spezies **87**, *meta*-disilylierten **83** und *ortho*-disilylierten Derivate **85**, sowie des *meta*-verbrückten Ferrocenophans **91** (in ppm).

NMR	Gruppe	73	87	83	85	91
		(E+BH ₃)	<i>alpha</i> -BH ₃	<i>meta</i> -BH ₃	<i>ortho</i> -BH ₃	<i>meta</i> -ver BH ₃
^1H	N(CH ₃) ₂	2.05	2.70, 2.88	2.16, 2.17	2.13, 2.17	2.03, 2.07
	CpCH ₂ N	3.68	2.73	3.86, 3.94 ² J _{HH} =16.6 Hz	3.87, 3.93 ² J _{HH} =12.3 Hz	3.65, 3.82 ² J _{HH} =14.0 Hz
^{13}C	N(CH ₃) ₂	49.1	49.0, 53.8	49.1, 49.2	49.2, 49.8	49.1, 49.2
	CpCH ₂ N	63.7	63.1	63.7	63.4	63.4
	Cp-CSi			73.4, 73.8	72.1, 72.9	73.0, 74.2
^{29}Si	Me ₃ Si		1.44	-3.2, -3.5	-3.3, -3.9	-9.3, -9.9

Das borierte *alpha*-silylierte Ferrocenylderivat **87** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung **87** kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

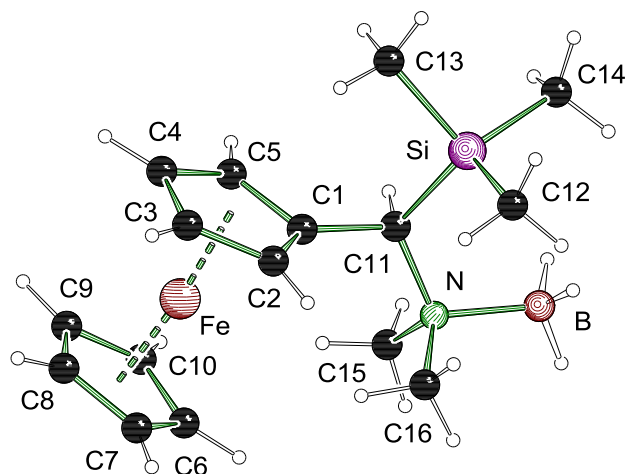


Abbildung 4.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans (**87**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N 1.619(4), C(15)-N 1.474(3), C(16)-N 1.485(3), C(11)-N 1.518(3), C(7)-C(8) 1.412(4), C(8)-C(9) 1.416(5), C(9)-C(10) 1.399(5), C(11)-Si 1.930(3), C(12)-Si 1.859(3), C(13)-Si 1.873(3), C(14)-Si 1.863(3); N-C(11)-Si 118.22(18), C(15)-N-B 107.8(2), C(16)-N-B 108.2(2), C(11)-N-B 111.3(2), C(12)-Si-C(14) 111.61(14), C(12)-Si-C(13) 106.99(12), C(14)-Si-C(13) 105.50(13), C(12)-Si-C(11) 115.47(15), C(14)-Si-C(11) 111.87(14), C(13)-Si-C(11) 104.52(13).

Die B-N-Bindungslänge von 1.619(4) zeigt im Vergleich zum boriierten Edukt **73** keine großen Änderungen. Die Abstände der Kohlenstoffe der Methylgruppen zum Stickstoff sind mit Bindungslängen von C(15)-N 1.474(3) Å und C(16)-N 1.485(3) Å nur gering verlängert. Ebenfalls zeigt sich eine Verlängerung der Bindung zwischen dem Methylenkohlenstoff und dem Stickstoff mit C(11)-N 1.518(3) Å. Die Bindungen zwischen den Cp-Kohlenstoffen des oberen Cp-Rings sind im Vergleich zum boriierten Edukt verkürzt. Dabei können Bindungslängen von C(8)-C(9) 1.416(5) Å bis C(9)-C(10) 1.399(5) Å ermittelt werden. Die Bindungslänge zwischen C(11)-Si beträgt 1.903(3) Å und ist im Vergleich zu den Bindungslängen zu den am Siliciumatom befindlichen Methylgruppen verlängert. Diese betragen C(12)-Si 1.859(3) Å, C(13)-Si 1.873(3) Å und C(14)-Si 1.863(3) Å. Der Bindungswinkel N-C(11)-Si beträgt 118.22(18)°. Im Vergleich zum boriierten Edukt sind die Bindungswinkel C(15)-N-B 107.8(2)° und C(16)-N-B 108.2(2)° kleiner. Die Winkel zwischen dem Kohlenstoff der Methylenbrücke und den Kohlenstoffen des Silylsubstituenten deuten auf eine Neigung der Trimethylsilylgruppe. Die dazugehörigen Bindungswinkel zwischen C(12)-Si-C(11) mit 115.47(15)°, C(14)-Si-C(11) mit 111.87(14)° und C(13)-Si-C(11) mit 104.52(13)° weisen auffällige Abweichungen auf.

Tabelle 4.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans (**87**).

Verbindung	87
Empirische Formel	C ₁₆ H ₂₈ BF _e NSi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	329.14
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	6.7300(6)
<i>b</i> [Å]	10.5616(7)
<i>c</i> [Å]	12.1856(9)
α [°]	90
β [°]	99.614(8)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	853.98(11)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.280
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.943
<i>F</i> (000)	352
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.57 bis 26.00
Index-Breite	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	6566
Unabhängige Reflexe	3353 (<i>R</i> _{int} 0.0370)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	3353 / 1 / 187
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.849
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0351, <i>wR</i> ₂ = 0.0472
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0488, <i>wR</i> ₂ = 0.0487
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.472 und -0.254
Flack-Parameter	0.006(15)

Das *meta*-disilylierte 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung kristallisierte aus THF im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁.

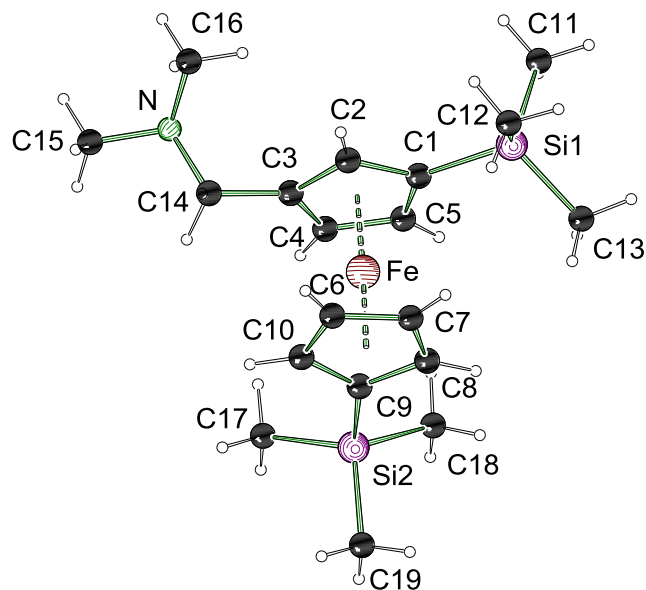


Abbildung 4.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **82** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N(1)-C(14) 1.464(3), N(1)-C(15) 1.452(4), N(1)-C(16) 1.446(4), Si(1)-C(1) 1.857(3), Si(2)-C(9) 1.852(3), Si(1)-C(11) 1.867(3), Si(1)-C(12) 1.868(3), Si(1)-C(13) 1.856(3), Si(2)-C(17) 1.864(3), Si(2)-C(18) 1.866(3), Si(2)-C(19) 1.854(3), C(1)-C(2) 1.436(3), C(1)-C(5) 1.429(4), C(2)-C(3) 1.421(3); C(15)-N(1)-C(14) 109.4(2), C(16)-N(1)-C(14) 110.8(2), C(16)-N(1)-C(15) 110.3(2), N(1)-C(14)-C(3) 113.5(2), C(2)-C(3)-C(4) 107.1(2), C(5)-C(1)-C(2) 105.9(2), C(8)-C(9)-C(10) 105.2(2)

Die in Abbildung 4.4 dargestellte Kristallstruktur von **82** zeigt durch die Anordnung der Substituenten eine Minimierung der sterischen Wechselwirkung. Die Abstände der Kohlenstoffe der Methylgruppen zum Stickstoff sind im Vergleich zum *alpha*-silylierten Ferrocenylderivat **87** mit Bindungslängen von C(15)-N 1.452(4) Å und C(16)-N 1.446(4) Å deutlich verkürzt. Ebenfalls ist die Bindungslänge zum Methylenkohlenstoff N-C(14) mit 1.464(3) im Vergleich zur *alpha*-silylierten Verbindung **87** aufgrund der freien Methylenposition verkürzt. Die Bindungsabstände zwischen den Cp-Kohlenstoffen und den Siliciumzentren sind mit Si(1)-C(1) 1.857(3) Å und Si(2)-C(9) 1.852(3) Å nicht weiter auffällig und im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Werten. Die Bindungslängen zwischen beiden Siliciumzentren und den Kohlenstoffen der Methylgruppen sind sehr ähnlich und liegen im Bereich von 1.868(3) Å bei Si(1)-C(12) und 1.854(3) Å bei Si(2)-C(19). Die Bindungswinkel C(15)-N(1)-C(14) mit 109.4(2)° und C(16)-N(1)-C(14) mit 110.8(2)° deuten auf eine Neigung der Dimethylamino-Gruppe. Die Winkel zwischen dem Kohlenstoff der Methylenbrücke und den Kohlenstoffen des Silylsubstituenten deuten auf eine Neigung der Trimethylsilylgruppe. Die dazugehörigen Bindungswinkel zwischen C(12)-Si-C(11) mit 115.47(15)°, C(14)-Si-C(11) mit 111.87(14)° und C(13)-Si-C(11) mit 104.52(13)° weisen auffällige Abweichungen auf. Die Bindungswinkel zwischen den Cp-Kohlenstoffen an welchen sich die Silylsubstituenten befinden sind bei C(5)-C(1)-C(2) mit 105.9(2)° und C(8)-C(9)-C(10) mit 105.2(2)° annähernd gleich, zeigen aber eine Abweichung zum Bindungswinkel C(2)-C(3)-C(4) mit 107.1(2)°.

Tabelle 4.9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **82**.

Verbindung	82
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₃ FeNSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	388.50
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	10.7986(5)
<i>b</i> [Å]	10.7986(5)
<i>c</i> [Å]	18.0812(13)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2108.5(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.224
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.829
<i>F</i> (000)	836.0
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	5.334 bis 53.994
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	15350
Unabhängige Reflexe	4559 (<i>R</i> _{int} 0.0334)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4559 / 0 / 217
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.977
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0259, <i>wR</i> ₂ = 0.0558
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0315, <i>wR</i> ₂ = 0.0566
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.47 und -0.23

Das *ortho*-disilylierte 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (**85**) wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung kristallisierte aus THF im monoklinen Kristallsystem in der

Raumgruppe $P2_1/c$. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

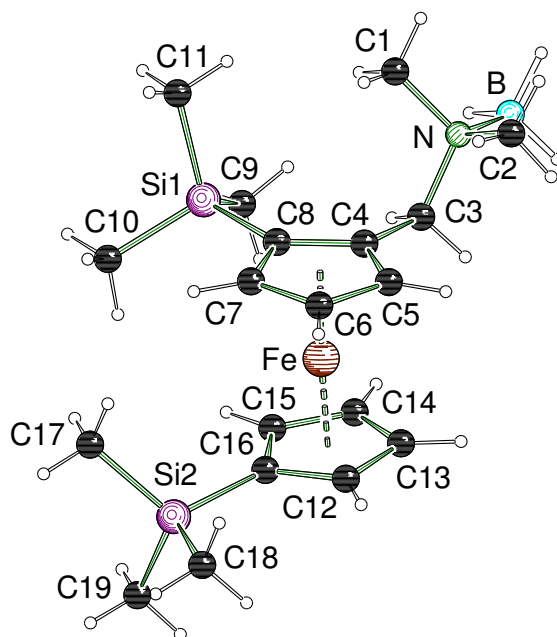


Abbildung 4.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenborans (**85**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N 1.626(4), C(1)-N 1.486(3), C(2)-N 1.487(3), C(3)-N 1.508(3), C(4)-C(5) 1.432(3), C(4)-C(8) 1.452(4), C(6)-C(7) 1.416(4), C(7)-C(8) 1.444(4), C(8)-Si(1) 1.874(3), C(16)-Si(2) 1.874(3), C(9)-Si(1) 1.873(3), C(10)-Si(1) 1.875(3), C(11)-Si(1) 1.867(3), C(17)-Si(2) 1.862(3), C(18)-Si(2) 1.859(3), C(19)-Si(2) 1.868(3); C(5)-C(4)-C(8) 108.0(2), C(5)-C(6)-C(7) 107.8(2), C(15)-C(16)-C(12) 105.3(3), C(8)-Si(1)-C(10) 112.85(13), C(9)-Si(1)-C(8) 110.07(13), C(9)-Si(1)-C(10) 109.58(15), C(11)-Si(1)-C(8) 109.09(13), C(11)-Si(1)-C(9) 106.67(15), C(11)-Si(1)-C(10) 108.38(14), C(17)-Si(2)-C(19) 109.91(16), C(18)-Si(2)-C(16) 114.31(14), C(18)-Si(2)-C(17) 108.38(16), C(18)-Si(2)-C(19) 108.28(16), C(19)-Si(2)-C(16) 106.57(14).

Die B-N-Bindungslänge bei **85** liegt im Rahmen bereits erhaltener Längen von 1.626(4) Å. Die Abstände C(1)-N 1.486(3) Å und C(2)-N 1.487(3) Å zeigen keine Differenzen zu bereits beschriebenen C-N-Abständen des Dimethylaminsubstituenten. Aufgrund zweier Substituenten am oberen Cp-Ring, variieren die Bindungsabstände zwischen den Cp-Kohlenstoffen auffällig im Vergleich zum boriierten Edukt, sind jedoch untereinander ähnlich mit Werten zwischen C(6)-C(7) 1.416(4) und C(4)-C(8) 1.452(4). Die C(8)-Si(1) und C(16)-Si(2) Bindungen zwischen den Cp-Kohlenstoffen und den Siliciumatomen sind mit Werten von 1.874(3) identisch und liegen im Rahmen bereits erhaltener C-Si-Abstände. Beinahe identische Bindungsabstände zeigen sich zwischen den Kohlenstoffen der Methylgruppen zum Si(1)-Atom. Die Abstände der Kohlenstoffe zum Si(2)-Atom sind mit Werten von C(17)-Si(2) 1.862(3) Å, C(18)-Si(2) 1.859(3) Å und C(19)-Si(2) 1.868(3) Å geringfügig kürzer. Der Bindungswinkel C(4)-C(3)-N beträgt 116.7(2)°. Die Bindungswinkel innerhalb des oberen Ringes sind mit Werten um

108.0(2)° ähnlich. Hingegen zeigt sich am *ipso*-Kohlenstoff des unteren Cp-Ringes ein kleiner Winkel bei C(15)-C(16)-C(12) von 105.3(3)°.

Tabelle 4.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 2-*N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenborans (**85**).

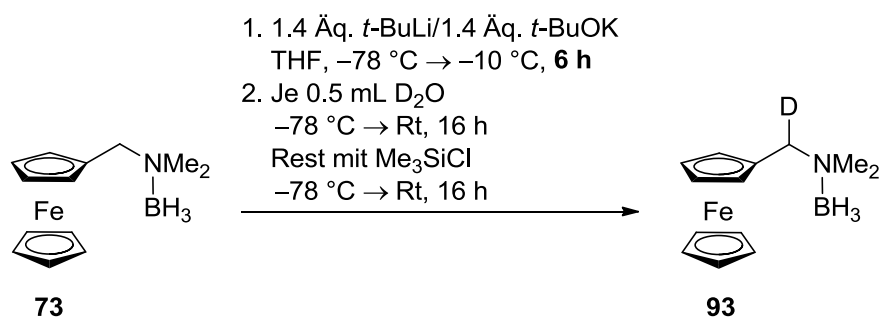
Verbindung	85
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₆ BF _e NSi ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	401.33
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	15.4089(14)
<i>b</i> [Å]	16.0441(10)
<i>c</i> [Å]	9.4533(9)
α [°]	90
β [°]	104.677(10)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2260.8(3)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.179
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.774
<i>F</i> (000)	864
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	5.078 bis 52
Index-Breite	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene Reflexe	29557
Unabhängige Reflexe	4432 (<i>R</i> _{int} 0.0786)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4432 / 0 / 237
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.013
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0400, <i>wR</i> ₂ = 0.0823
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0701, <i>wR</i> ₂ = 0.0957
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.36 und -0.31

4.6 Versuchsreihen zur Bildung der *alpha*- und *meta*-silylierten Derivate **86** und **82**

Die folgenden Versuchsreihen dienen der Reaktionskontrolle bezüglich der Ausbildung *alpha*-silylierter sowie *meta*-disilylierter Produkte **86** und **82**. Für die zuvor optimierten Bedingungen sollte ein zeitlicher Verlauf erstellt werden. Die Versuchsreihen wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ begonnen und mit der jeweiligen Menge an *t*-BuOK und *t*-BuLi lithiiert. In bestimmten Zeitintervallen wurde eine festgesetzte Menge der Reaktionslösung entnommen und mit D_2O versetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wurde ein ^2D -NMR Spektrum durchgeführt.

4.6.1 Versuchsreihe I: Umwandlung der *meta*-Disubstitution zur *alpha*-Substitution durch lange Reaktionsdauer

Die Versuchsreihe I dient der Erstellung eines zeitlich abhängigen Reaktionsverlaufs bis zu sechs Stunden bei einer Reaktionstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Aus vorherigen Versuchen und Optimierungen kristallisierte sich, wie bereits besprochen, durch Einhaltung einer langen Reaktionsdauer, eine Selektivität zugunsten des *alpha*-silylierten Produkts **86** heraus. Die Versuchsreihe I soll einen Einblick in den Reaktionsverlauf zur Ausbildung des *alpha*-lithiierten Zwischenprodukts ermöglichen. Dabei wurde das Startmolekül **73** unter Zugabe von 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi und *t*-BuOK bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lithiiert. Eine Probeentnahme nach bestimmten Zeitintervallen folgte bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hier schloss sich eine stündliche Probeentnahme bis zum Erreichen einer Reaktionsdauer von sechs Stunden an. Die Abfangreaktion erfolgte mit D_2O .



Schema 4.11: Reaktionsbedingungen zur Untersuchung der *alpha*-Lithiierung in Versuchsreihe I.

Zusätzlich zu den insgesamt zehn mit D_2O abgefangenen Proben wurde die restliche Reaktionslösung nach abgeschlossener Versuchsreihe mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Die NMR-spektroskopischen Analysen zeigen folgende Verbindungen: Neben geringen Mengen des Edukts **73** (17%), zeigen sich das borierte *alpha*-silylierte Produkt **87** (24%) und das unborierte *alpha*-silylierte Produkt **86** (59%). Das disilylierte Produkt **82** wird nicht erhalten.

Die Abfangreaktion mit dem Silan, zeigt wie erwartet, unter einer langen Reaktionsführung von sechs Stunden die selektive Bildung des *alpha*-silylierten Produkts **86**.

Interessanter ist die Auswertung der mit D₂O abgefangenen Proben 1-10 in Abbildung 4.6.

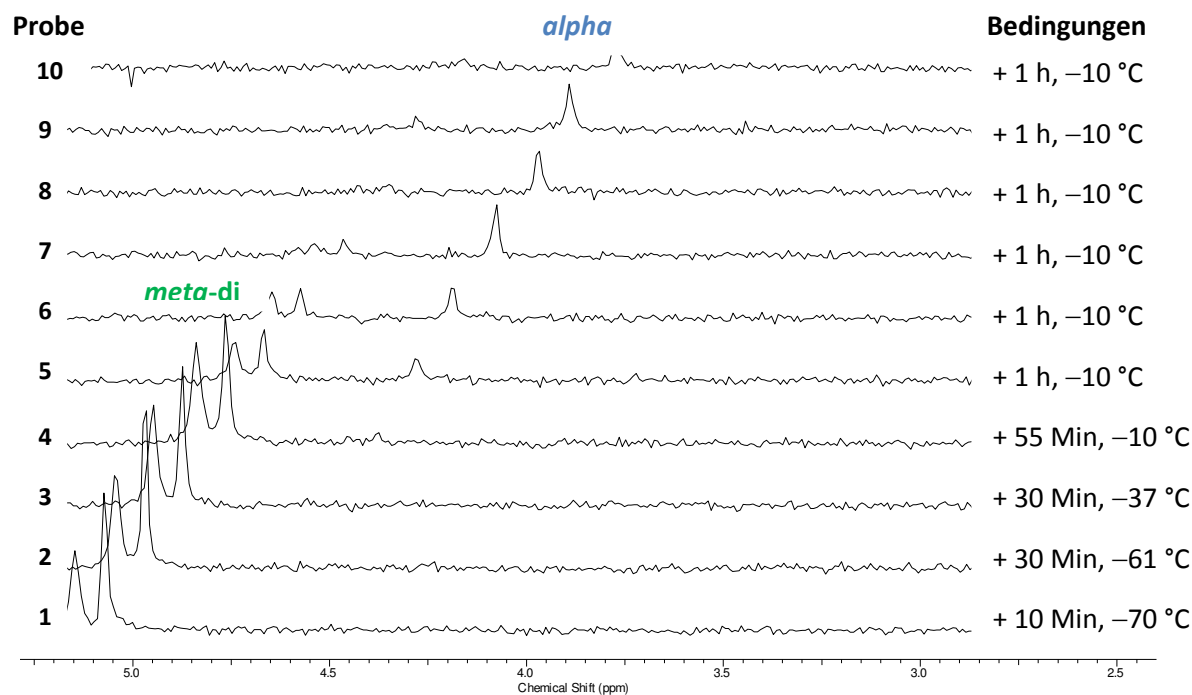
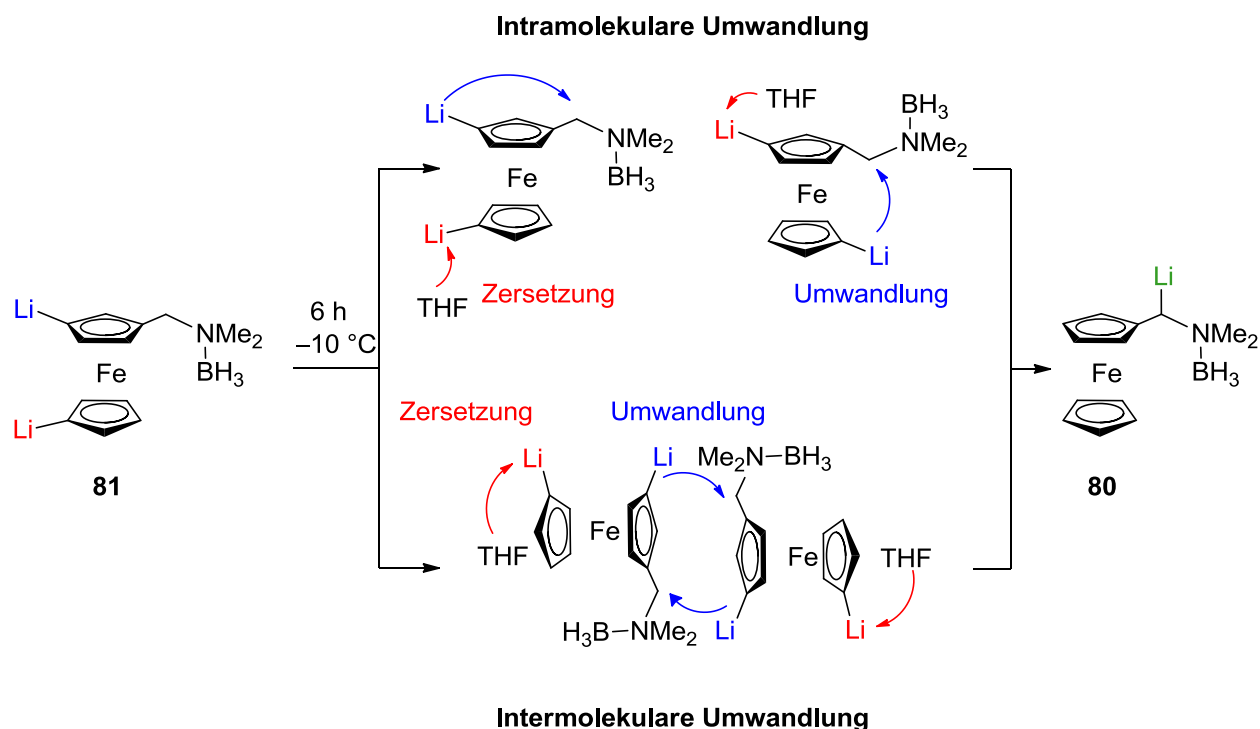


Abbildung 4.6: Ausschnitte aus den ²D-NMR Spektren nach der Abfangreaktion mit D₂O. Zu sehen ist jeweils das Signal des Deuteriums, welches je nach Position im Ferrocenylderivat eine variierende chemische Verschiebung aufweist und deshalb entweder an den Cp-Ringen oder an der Methylenbrücke lokalisiert werden kann.

Die Auswertung der ²D-NMR spektroskopischen Analysen zeigt zunächst eine zweifache Deuterierung des unteren Cp-Ringes und des oberen Cp-Ringes in *meta*-Position zu **94**. Das *meta*-dideuterierte Produkt **94** ist nach 10-minütiger Reaktionsführung bei einer tiefen Temperatur von -70 °C selektiv vorhanden (**Probe 1**). Erst nach zweistündiger Reaktionsführung und Erreichen einer Reaktionstemperatur von -10 °C zeigt sich ab der Probe 4 neben den *meta*-dideutertem Produkt **94** die Bildung des *alpha*-deutertierten Produkts **93**. Bei längerer Reaktionsdauer wird selektiv das *alpha*-deutertierte Produkt **93** erhalten und das zuvor gebildete *meta*-dideuterierte Produkt **94** wird zurückgedrängt (**Probe 7-10**). Das Ergebnis des selektiv *alpha*-deutertierten Produkts **93** bestätigt, wie erwartet, die Selektivität der *alpha*-Lithierung nach langer Reaktionsführung (**Probe 10**). Unerwartet ist jedoch die zu Beginn gebildete *meta*-dideuterierte Verbindung. Somit zeigt der Reaktionsverlauf nicht die sofortige, selektive *alpha*-Lithierung zum thermodynamisch bevorzugten Produkt **80**, sondern eine *meta*-Dilithierung zum kinetisch bevorzugten Produkt **81**. Das *meta*-dilithierte Produkt **81** unterläuft einer Umlagerung zum *alpha*-lithierten Zwischenprodukt **80**. Diese Annahme wird durch den

beginnenden Abfalls des *meta*-deuterierten Produkts **94** und des gleichzeitigen Anstiegs des *alpha*-deuterierten Produkts **93** bestätigt.



Schema 4.12: Annahme über die Bildung des *alpha*-lithiierten Zwischenprodukts **80** aus den *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt **81**.

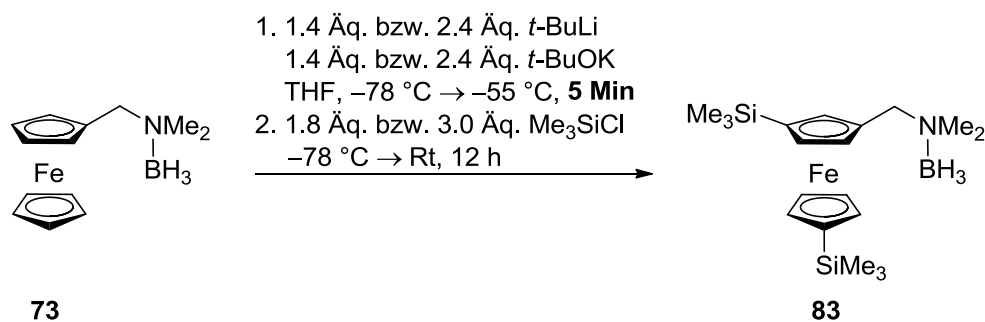
Der ablaufende Mechanismus zur Umwandlung des *meta*-dilithiierten Zwischenprodukts **81** zum *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt **80** ist in Schema 4.12 dargestellt. Da die Ausbeute an *alpha*-silylierten Produkt **82** maximal 56% betrug, kann hier von einer unvollständigen Umlagerung beider Lithiumionen ausgegangen werden. Eine Zersetzungsreaktion zwischen Lithiumion und dem THF, bedingt durch die lange Reaktionsdauer, ist naheliegend. Die Ausgangsverbindung mit zwei Lithiumionen **81** durchläuft zur Ausbildung der *alpha*-monolithiierten Verbindung **80** eine intra- oder intermolekulare Umwandlung des Lithiumions vom oberen oder unteren Cp-Ring an die Methylenebrücke. Bei der intramolekularen Umwandlung wandert ein Lithiumion an die Methylenebrücke, während das zweite eine Zersetzungsreaktion mit dem THF eingeht. Bei der intermolekularen Umwandlung nähern sich zwei dilithiierte Ferrocenylverbindungen einander an. Anzunehmender Weise nähern sich die oberen Cp-Ringe einander versetzt an. Durch die räumliche Nähe wandern beide *meta*-Lithiumionen an die Methylenebrücke des anderen Ferrocenylderivats. Die Lithiumionen an den unteren Cp-Ringen sind dem Lösungsmittel ausgesetzt und gehen eine Zersetzungsreaktion ein.

Interessanterweise wird nicht das *alpha*-lithiierte Zwischenprodukt **80** direkt gebildet, sondern entsteht durch Umwandlung aus dem *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt **81** durch eine lange Reaktionsdauer. Wohlmöglich ist die Lithiierung der *meta*-Position am oberen Cp-Ring im gleichen Masse bevorzugt wie die Lithiierung des unteren

Cp-Ringes. Die direkte Lithiierung der *alpha*-Position ist kinetisch nicht bevorzugt. In Kapitel 2, Schema 2.9, wurde die direkte *meta*-Lithiierung von Brown vorgestellt.⁷ Aufgrund des großen Raumbedarfs und der sterischen Wechselwirkung der Thiotosylgruppe ist die *meta*-Lithiierung direkt zugänglich. Demnach führt ebenfalls der Raumbedarf der Dimethylaminoborangruppe zur Lithiierung an entfernten Positionen, der *meta*-Position und des unteren Cp-Ringes.

4.6.2 Untersuchungen zur Produktbildung bei kurzer Reaktionszeit

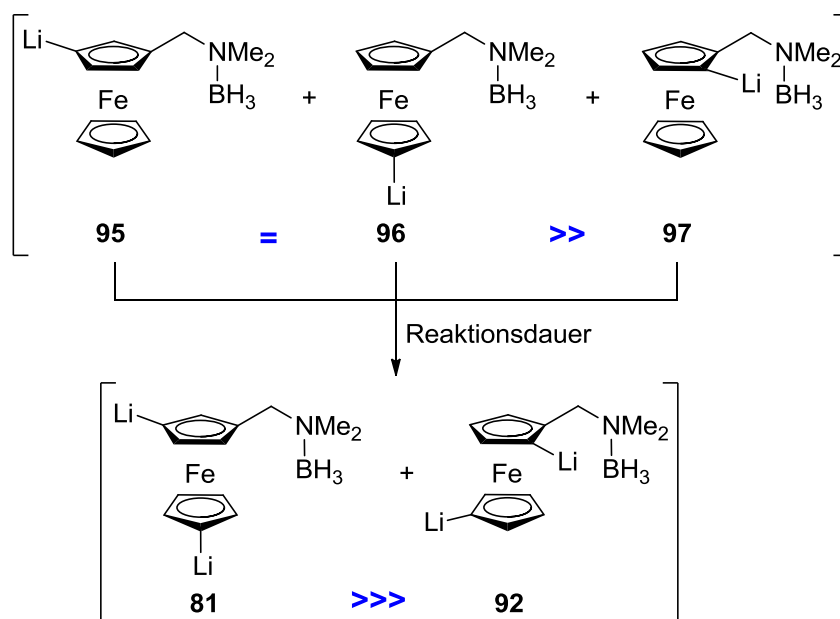
Aus der Versuchsreihe I konnte durch ²D-NMR spektroskopische Untersuchungen ermittelt werden, dass bereits nach kurzer Lithiierungsdauer das dilithiierte Zwischenprodukt gebildet wurde. Zwei Ansätze mit Zugabe von 1.4 Äquivalenten bzw. 2.4 Äquivalenten an *t*-BuLi und lediglich einer fünf minütigen-Reaktionsdauer sollten demnach nach einer Silylierung zur Isolierung des *meta*-disilylierten Produkts **83** führen.



Schema 4.13: Untersuchungen bei kurzer Lithiierungsdauer von fünf Minuten.

Unabhängig von den Äquivalenten an Lithiierungsreagenz zeigt sich in beiden Ansätzen das erwartete borierte *meta*-disilylierte Produkt **83**. Nur minimale Spuren des borierten *ortho*-disilylierten Produkts **85** sind erkennbar. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch die GC-MS Analyse bestätigt. Im Chromatogramm beweist das größte Signal bei 5.80 Min, mit einer molaren Masse von 387 g/mol, die Bildung des *meta*-disilylierten Produkts **82**. Zusätzlich befinden sich im Chromatogramm zwei gleiche Signale bei 5.35 Min und bei 5.43 Min mit identischem Aufspaltungsmuster. Diese entsprechen einer molaren Masse von 315 g/mol, was einem monosilylierten Produkt entspricht. Es kann sich hierbei jedoch nicht um das *alpha*-monosilylierte Produkt **86** handeln, da im ²⁹Si-NMR und ¹H-NMR Spektrum keine entsprechenden Signale zu finden sind. Hierbei handelt es sich um die zwei monosilylierten Derivate, das am unteren Cp-Ring monosilylierte Produkt **89** und das am oberen Cp-Ring in *meta*-Position monosilylierte Produkt **88**. Beide Produkte **88** und **89** können aufgrund nahezu identischer chemischer Eigenschaften wie gleicher Polaritäten nicht durch säulenchromatographische Aufreinigung aufgetrennt werden, folglich ist die Auswertung des ¹H-NMR Spektrums aufgrund von Überlagerungen beider monosilylierter Spezies mit dem *meta*-disilylierten Ferrocenylderivat nicht möglich.

Eine kurze Reaktionsdauer von fünf Minuten macht folgende Punkte deutlich. Unabhängig von den Äquivalenten an Lithierungsreagenz wird zunächst das kinetisch begünstigte *meta*-dilithiierte Zwischenprodukt **81** gebildet. Vernachlässigbar geringe Mengen des *ortho*-dilithiierten Zwischenprodukts **92** werden gebildet. Das am oberen und am unteren Cp-Ring *meta*-dilithiierte Zwischenprodukt **88** und **89** kann durch eine gleichzeitige Lithierung beider Cp-Ringe erfolgen, was den hohen Anteil der *meta*-disubstituierten Verbindung erklärt. Die Lithierung des oberen und unteren Cp-Rings könnte aber auch aus den möglichen monolithiierten Vorstufen **95**, **96** und/oder **97** entstehen, wie im nachstehenden Schema 4.14 verdeutlicht.

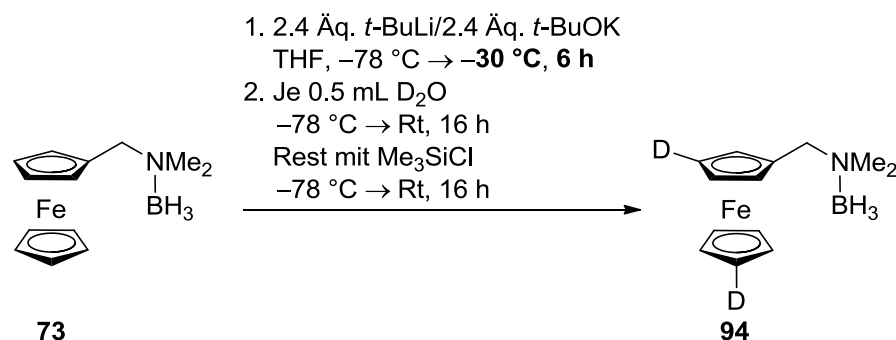


Schema 4.14: Annahme über die Bildung des *meta*-dilithiierten Zwischenprodukts **81** durch eine nicht gleichzeitig ablaufende Lithierung beider Cp-Ringe über **95**, **96** oder **97**.

Die monolithiierte Vorstufe **95**, **96** oder **97** wurde nach der Abfangreaktion durch die Anwesenheit zweier monosilylierter Ferrocenylderivate erstmalig per GC-MS Analyse nachgewiesen. Dabei handelt es sich um die am oberen Cp-Ring in *meta*-Position **88** und am unteren Cp-Ring silylierte Spezies **89**. Da unter optimalen Reaktionsparametern einer *meta*-Dilithierung (von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufwärmen, nach 10 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abfangen) die monosilylierten Spezies nicht erhalten wurden, kann hier die Aussage getroffen werden, dass diese monolithiierten Zwischenprodukte **95**, **96** und **97** von kurzer Lebensdauer sind und bereits nach wenigen Minuten einer erneuten Lithierung, zum *meta*-disilylierten Zwischenprodukt **81**, unterzogen werden. Die Isolierung des *meta*-disilylierten Produkts **83** nach fünf minütiger Reaktionszeit beweist, dass beide Positionen, die *meta*-Position am oberen Cp-Ring und am unteren freien Cp-Ring, im gleichen Masse für die Lithierung zugänglich sind. Die minimale Menge an *ortho*-dilithiierten Zwischenprodukt **92** ist mit fortschreitender Reaktion scheinbar labiler und wird hydrolysiert.

4.6.3 Versuchsreihe II: Untersuchung der Produktbildung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die Versuchsreihe I zeigte die Bildung des *alpha*-deuterierten Ferrocenylderivats **93** nach einer langen Reaktionsdauer bei konstanten $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Versuchsreihe II soll untersuchen, ob bei einer tieferen Lithiierungstemperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, trotz langer Lithiierungsdauer von sechs Stunden, eine Umwandlung des *meta*-dilithiierten Zwischenprodukts **81** zum *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt **80** erfolgt.



Schema 4.15: Bedingungen der Versuchsreihe II zur Untersuchung der Produktbildung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Das Startmolekül **73** wurde mit 2.4 Äquivalenten Lithierungsreagenz (*t*-BuLi/*t*-BuOK) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ lithiiert. Eine Probeentnahme nach bestimmten Zeitintervallen folgte bis zum Erreichen der Reaktionstemperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hier schloss sich eine stündliche Probeentnahme bis zum Erreichen einer Reaktionsdauer von sechs Stunden an. Die Abfangreaktion erfolgte, wie in Versuchsreihe I, mit D₂O.

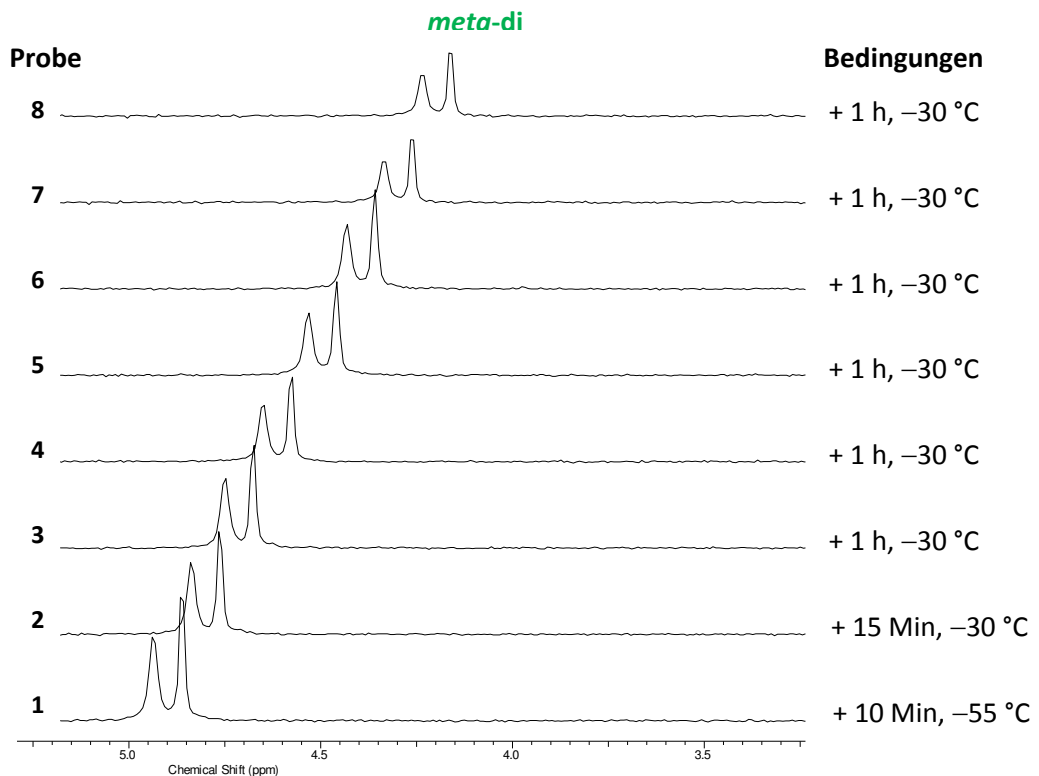


Abbildung 4.7: Ausschnitte aus den ^2D -NMR Spektren nach der Abfangreaktion mit D_2O . Zu sehen ist jeweils das Signal des Deuteriums, welches aufgrund der chemischen Verschiebung im Verlauf der Untersuchungen an den Cp-Ringen lokalisiert werden kann.

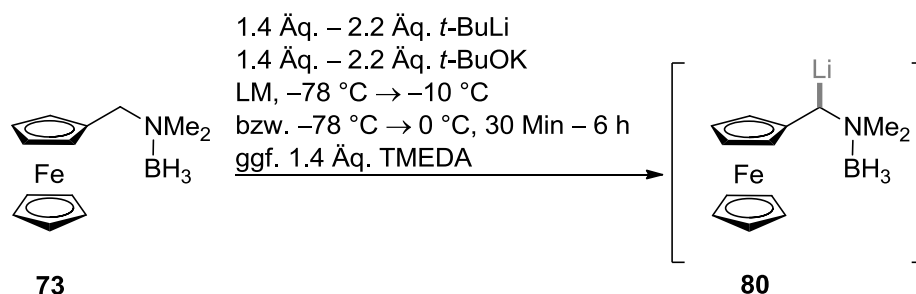
Die Versuchsreihe II zeigt die Abhängigkeit der Regioselektivität von der Reaktionstemperatur. Trotz langer Rührdauer wurde kein *alpha*-monosilyliertes Produkt **87** erhalten. Die Regioselektivität konnte durch das Einhalten der tiefen Temperatur zugunsten des kinetisch bevorzugten Produkts eingestellt werden. Bei der Temperatur von -30 °C findet die Umwandlung vom kinetisch bevorzugten Produkt zum thermodynamisch begünstigten *alpha*-monolithiierten Zwischenprodukt **80** aufgrund der zu hohen Energiebarriere nicht statt. Dies ist auch durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf sechs Stunden nicht zu erreichen. Die Verlängerung der Lithierungsdauer zur *meta*-Dilithierung auf sechs Stunden anstelle von zehn Minuten zeigt sich zwar die zuvor beschriebene hohe Regioselektivität zum *meta*-disilylierten Produkt **83**, jedoch ist das Verhältnis zwischen Produkt zu Edukt mit 1:31, was einen Umsatz von 3.4% entspricht, sehr gering. Gleiche Tendenz wird durch die GC-MS Analyse bestätigt.

4.7 Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten lithierter Zwischenprodukte

Die Synthese und Kristallisation lithierter Zwischenprodukte dient der Gewinnung struktureller Daten, welche einen Einblick in den Reaktionsverlauf ermöglichen sollen. Insbesondere die bis dahin noch unbekanntenen Zwischenprodukte *alpha*-monolithierter und *meta*-dilithierter Ferrocenyllderivate würden grundlegende Informationen über den Reaktionsverlauf zur direkten *alpha* und *meta*-Substitution erbringen. Gleiches Interesse gilt für die Isolierung *ortho*-lithierter Kristalle ausgehend von bereits *meta*-disilylierter Ferrocenylderivaten. Diese könnten einen neuen Beitrag zum besseren Verständnis der Lithierung 1,1'-disilylierter Aminomethylferrocenyllderivate erbringen.

4.7.1 Kristallisationsversuche zur *alpha*-Lithierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**)

Das *alpha*-silylierte Produkt 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**86**) wurde im Rahmen eigener Untersuchungen erstmalig synthetisiert. Die Kristalle des *alpha*-lithierten Zwischenprodukts **80** würden einen Einblick in den Reaktionsverlauf gewährleisten. Für den Erhalt des *alpha*-lithierten Zwischenprodukts **80** wurden Kristallisationsansätze unter variierenden Bedingungen durchgeführt.



Schema 4.16: Kristallisationsversuch von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) unter variierenden Bedingungen.

Das Boranaddukt **73** mit 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi und *t*-BuOK wurde auf -10 °C aufgewärmt und anschließend bei -78 °C gelagert (**4-Li1**). Beim analogen Ansatz **4-Li2** wurde eine Lithierungsdauer von sechs Stunden bei -10 °C eingehalten. Trotz intensiver Rotfärbung beider Ansätze, fiel bei der Lagerung ein Niederschlag aus. Dabei handelt es sich, aufgrund der Farbe anzunehmen, um das Edukt **73** und *t*-BuOK.

Eine Temperaturerhöhung auf 0 °C sollte die Löslichkeit des *t*-BuOK erhöhen und die Erhöhung der Äquivalente an Base auf 2.2 Äquivalente sollte die Produktbildung begünstigen (**4-Li3**). Das Ausfallen eines Niederschlags wurde beobachtet. Die sechsstündige Lithierung in Toluol bei konstanten -10 °C (**4-Li4**) bzw. die 30-minütige Lithierung bei 0 °C (**4-Li5**) erbrachten keine Kristallbildung, sondern einen Niederschlag.

Tabelle 4.11: Auflistung der Kristallisationsansätze zur Gewinnung *alpha*-lithierter Kristalle vom borierten (Aminomethyl)ferrocen (**80**) unter Einsatz von *t*-BuLi und *t*-BuOK sowie durch Zugabe von TMEDA. In allen Ansätzen wurde ein Niederschlag erhalten, der aufgrund der Farbgebung auf den Ausfall des Edukts **73** und *t*-BuOK schließen lässt.

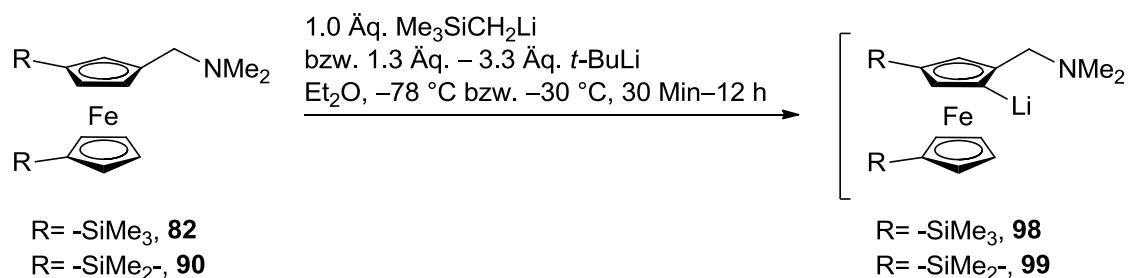
Ansatz	Lithierungsbedingungen
4-Li1	1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C → -10 °C
4-Li2	1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C → -10 °C, 6 h
4-Li3	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.2 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C → 0 °C, 30 Min
4-Li4	1.4 Äq. <i>t</i> -BuLi, 1.4 Äq. <i>t</i> -BuOK, Toluol, -78 °C → -10 °C, 6 h
4-Li5	2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.2 Äq. <i>t</i> -BuOK, Toluol, -78 °C → 0°C, 30 Min
4-Li6	1.1 Äq. TMEDA, 2.2 Äq. <i>t</i> -BuLi, 2.2 Äq. <i>t</i> -BuOK, THF, -78 °C → 0°C, 1 h

Der Farbumschlag von gelb-orange nach rot deutet auf die Reaktion zwischen *t*-BuLi und *t*-BuOK zu einem hochreaktiven Aggregat hin, dessen Struktur von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängig ist. Aufgrund der teilweise unkontrolliert ablaufenden Reaktion zwischen den in der Lösung vorhandenen reaktiven Aggregaten aus *t*-BuLi und *t*-BuOK und dem lithiierten Ferrocenylamin sowie dem Lösungsmittel, ist die Ausbildung *alpha*-lithierter Kristalle **80** nicht möglich. Um der Aggregatbildung zwischen *t*-BuLi und *t*-BuOK entgegen zu wirken, wurde bei Ansatz **4-Li6** TMEDA eingesetzt. Dieses sollte auch ein entstehendes Zwischenprodukt **80** durch Koordination stabilisieren. Trotz einer Reaktionstemperatur von 0 °C zeigte sich keine Kristallbildung.

Trotz zahlreicher Untersuchungen konnte das *alpha*-lithierte Aminomethylferrocenyllderivat nicht in kristalliner Form erhalten werden. Grund hierfür könnten die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten zwischen den auftretenden reaktiven Spezies sein, die unkontrolliert untereinander reagieren.

4.7.2 Kristallisationsversuche zur *ortho*-Lithiierung von *meta*-1,1'-disilylierten Ferrocenylderivaten **82** und den *meta*-1,1'-disilaverbrückten **90**

Als Edukte der folgenden Kristallisationsversuche wurden das unverbrückte *meta*-1,1'-disilylierte Dimethyl(aminomethyl)ferrocenyllderivat **82** und das *meta*-1,1'-disilaverbrückte Derivat **90** eingesetzt. Diese sollten unter variierenden Äquivalenten an Lithierungsreagenzien der *ortho*-Lithiierung unterzogen werden. Diese verlief für das unverbrückte Edukt **82** ebenso wie für das verbrückte Edukt **90** analog.



Schema 4.17: Kristallisationsversuche von **82** oder **90** unter variierenden Bedingungen.

Bei der Durchführung **4-Li7** erfolgte die *ortho*-Lithiierung von **82** bzw. **90** in Pentan unter Zugabe von Me₃SiCH₂Li binnen zwölf Stunden bei Rt. Da kein Farbwechsel erkennbar war, wurde ein weiteres Äquivalent des Lithierungsreagenzes zugefügt. Es zeigte sich in beiden Ansätzen keine Ausbildung lithierter Kristalle **98** oder **99**. Auch die zusätzliche Zugabe von *t*-BuOK (**4-Li8**) zum Me₃SiCH₂Li erbrachte keine kristallinen lithierten Zwischenprodukte.

Aufgrund unzureichender Basizität von Me₃SiCH₂Li wurden weitere Kristallisationsansätze mit *t*-BuLi durchgeführt. Das jeweilige Edukt wurde in Et₂O vorgelegt und bei -30 °C mit 1.3 Äquivalenten (**4-Li9**) oder 2.3 Äquivalenten *t*-BuLi (**4-Li10**) und 3.3 Äquivalenten *t*-BuLi (**4-Li11**) versetzt. Um die ausreichende Energie für den Ablauf der Lithiierung zu gewährleisten, wurde bei konstanten -30 °C lithiert. Eine Rotfärbung der Reaktionslösung in allen drei Ansätzen bei den **82** und **90** war erkennbar. Zudem bildeten sich an der Glaswand sehr kleine rote Kristalle aus. Um das langsame Wachstum der Kristalle zu gewährleisten, wurden die Reaktionslösungen zunächst bei -30 °C, dann bei -78 °C gelagert.

Beim unverbrückten System **82** konnten die durch den Einsatz von 3.3 Äquivalenten *t*-BuLi entstandenen Kristalle als Aggregat **100** durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Beim verbrückten System **90** wurden durch den Einsatz von 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi Kristalle erhalten die als Aggregat **101** einkristallröntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurden. Zwar wurde bei allen Kristallisationsansätzen in Et₂O mit *t*-BuLi ein feiner kristalliner Niederschlag beobachtet, jedoch war die Messung aufgrund zu kleiner, instabiler Kristalle nicht möglich.

Tabelle 4.12: Auflistung der Bedingungen zur Kristallisation von **82** und **90** unter Zugabe von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ oder $t\text{-BuLi}$. Bei denen mit ^a gekennzeichneten Ansätzen wurde eine Kristallbildung beobachtet, jedoch konnten die Kristalle nicht gemessen werden.

Ansatz	Bedingungen	Unverbrücktes	Verbrücktes
		Edukt 82	Edukt 90
4-Li7	1. 1.0 Äq. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ Pentan $-78\text{ °C} \rightarrow 25\text{ °C}$, 12 h 2. 1.0 Äq. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, -78 °C	-	-
4-Li8	1.0 Äq. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Li}$ 1.0 Äq. $t\text{-BuOK Et}_2\text{O}$, 0 °C	-	-
4-Li9	1.3 Äq. $t\text{-BuLi}$, Et_2O , -30 °C , 30 Min	a	101
4-Li10	2.3 Äq. $t\text{-BuLi}$, Et_2O , -30 °C , 30 Min	a	a
4-Li11	3.3 Äq. $t\text{-BuLi}$, Et_2O , -30 °C , 30 Min	100	a

Die lithiierte Verbindung **101** kristallisiert aus Et_2O im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Tetramer. Fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde herausgerechnet.

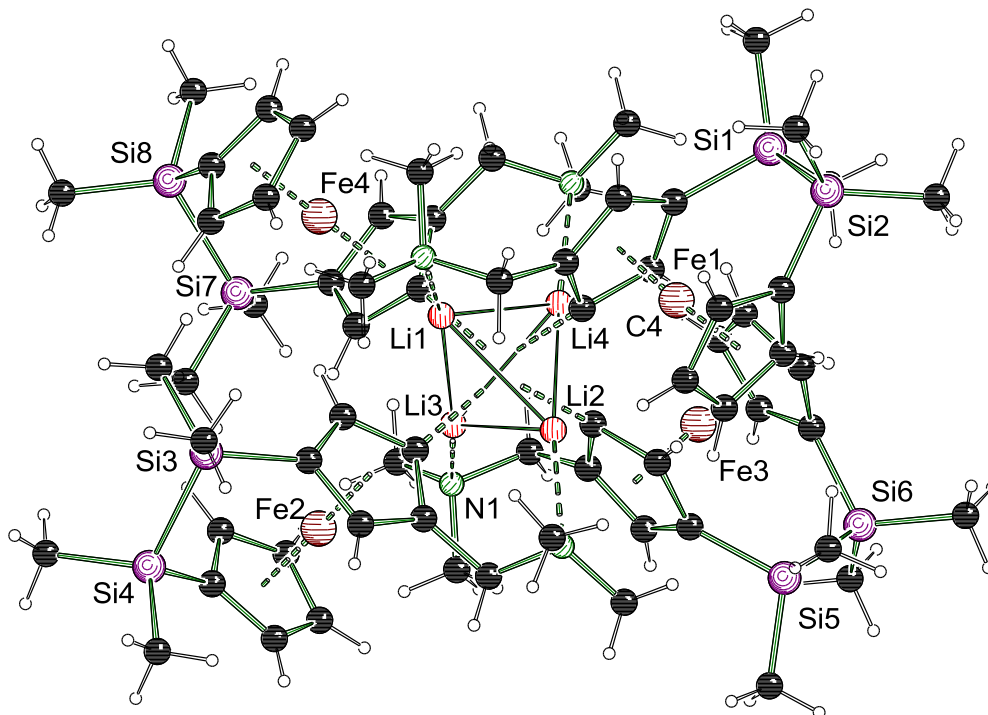


Abbildung 4.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregats **101** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe(1)-C(4) 2.126(2), Si(1)-Si(2) 2.3430(10), Si(3)-Si(4) 2.3400(14), Si(5)-Si(6) 2.3323(12), Si(7)-Si(8) 2.3387(11), Li(1)-Li(2) 2.771(6), Li(1)-Li(3) 2.904(6), Li(1)-Li(4) 2.761(6), Li(2)-Li(3) 2.768(6), Li(2)-Li(4) 2.833(6), Li(3)-Li(4) 2.740(7), Fe(1)-C(1) 2.042(3), Fe(1)-C(2) 2.020(3), Fe(1)-C(3) 2.036(2), Fe(1)-C(4)

2.126(2), Fe(1)-C(5) 2.031(2); Li(1)-Li(4)-Li(2) 59.36(16), Li(3)-Li(4)-Li(1) 63.74(17), Li(3)-Li(4)-Li(2) 59.54(16), Li(2)-Li(3)-Li(1) 58.42(15), Li(4)-Li(3)-Li(1) 58.50(16), Li(4)-Li(3)-Li(2) 61.90(16).

Der zentrale Lithiumtetraeder liegt verzerrt vor. Diese Verzerrung entsteht durch die Zusammensetzung des vorliegenden Aggregats aus zwei Dimeren. Die Bindungslängen zwischen Li(1)-Li(2) mit 2.771(6) Å, Li(1)-Li(4) mit 2.761(6) Å, Li(2)-Li(3) mit 2.768(6) Å und Li(3)-Li(4) mit 2.740(7) Å sind annähernd gleich. Die weiteren Bindungsabstände innerhalb des Lithiumtetraeders zwischen Li(1)-Li(3) mit 2.904(6) Å und Li(2)-Li(4) mit 2.833(6) Å liegen verlängert vor. Auffällig ist zudem, dass die Bindungslänge zwischen den Eisenzentren und den lithiierten *ortho*-Cp-Kohlenstoffen im Vergleich zu den weiteren Cp-Kohlenstoffen verlängert vorliegt. Dabei zeigt sich z.B. zwischen Fe(1)-C(4) ein Wert von 2.126(2) Å. Die Bindungswinkel zwischen den Lithiumionen sind für die kleinen und großen Tetraederflächen unterschiedlich. Diese sind im Rahmen von 59.36(16) ° für den Winkel zwischen Li(1)-Li(4)-Li(2) und im Bereich von 63.74(17) ° für die größere Fläche, welchen durch den Bindungswinkel zwischen Li(3)-Li(4)-Li(1) eingespannt wird.

Tabelle 4.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **101**.

Verbindung	101
Empirische Formel	C ₁₇ H ₂₆ FeLiNSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	363.36
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	16.7779(5)
<i>b</i> [Å]	16.7894(5)
<i>c</i> [Å]	17.9853(6)
α [°]	94.123(3)
β [°]	113.098(3)
γ [°]	101.058(3)
Zellvolumen [Å ³]	4512.5(3)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.070
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.770
<i>F</i> (000)	1536.0
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.588 bis 51.994

Index-Breite	$-21 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	61305
Unabhängige Reflexe	17677 (R_{int} 0.0522)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	17677 / 0 / 817
Goodness-of-fit on F^2	0.819
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0400$, $wR_2 = 0.0763$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0715$, $wR_2 = 0.0797$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.77 und -0.31

Die lithiierte Verbindung **100** kristallisiert aus Et_2O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C_{2/c}$. Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des C_2 -symmetrischen Aggregates.

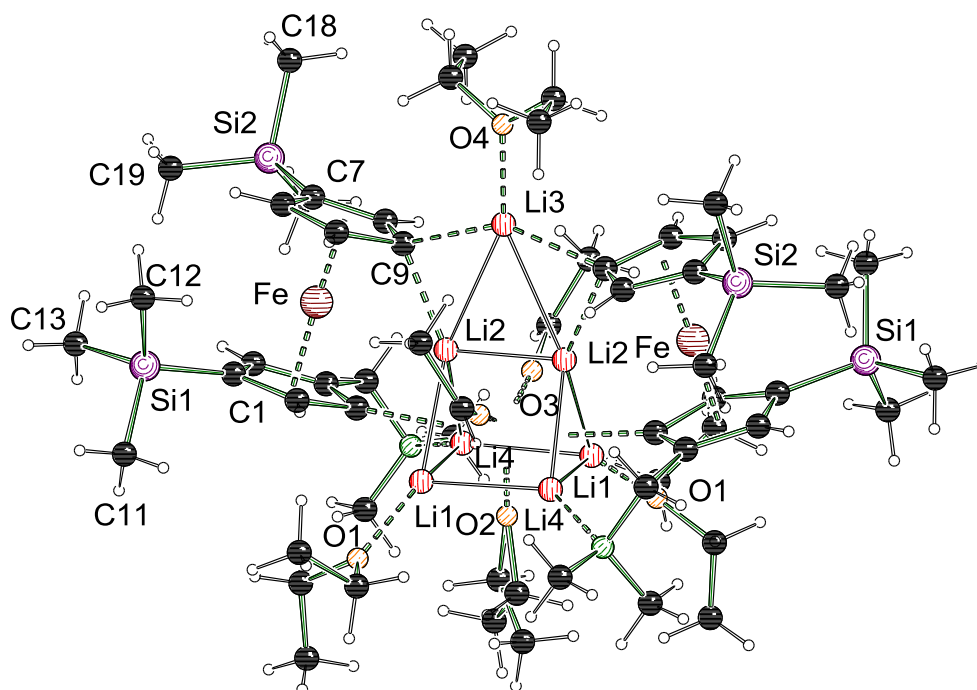


Abbildung 4.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Aggregats aus *meta*-1,1'-dilithiierten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenen **100** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Li(1)-Li(2) 2.540(4), Li(1)-Li(4) 2.533(5), Li(2)-Li(2') 2.331(7), Li(2)-Li(4) 2.481(5), Li(2)-Li(3) 2.803(6), Li(3)-Li(2') 2.803(6), O(4)-Li(3) 1.945(6).

Bei näherer Betrachtung der Struktur ist die C_2 -Achse der C_2 -symmetrischen Verbindung, welche durch die Atome O2, Li3 und O4 läuft, erkennbar. Zudem besitzt diese Struktur Fehlordnungslagen. Dabei ist das O3-Ethanolat auf zwei Positionen im

Verhältnis von 70:30 aufgeteilt. Das O4-Ethanolat liegt in der C2-Achse. Folglich wurde wohl ein fehlgeordnetes Lösungsmittel bei der Erstellung der Kristallstruktur herausgerechnet. Von besonderem Interesse ist das aus sieben Lithiumionen bestehende Li₇-Aggregat. Diese eher ungewöhnliche Aggregatbildung konnte durch die Anwesenheit von Ethanolat entstehen, welches in das zweifach lithiierte (Aminomethyl)ferrocen-Dimer eingebaut wurde.

Bei näherer Betrachtung des Lithiumgrundgerüsts zeigt sich ein Bindungsabstand von 2.533(5) Å zwischen Li(1)-Li(4). Die Bindungen aus dieser Ebene zu den beiden Li(2)-Ionen sind mit Werten von 2.540(4) Å zwischen Li(1)-Li(2) und 2.481(5) Å zwischen Li(2)-Li(4) unsymmetrisch. Dagegen liegen die Bindungslängen zwischen den Li(2) zum obersten Li(3) identisch vor, mit Werten von 2.803(6) Å. Der kürzeste Abstand innerhalb des Lithiumgrundgerüsts befindet sich zwischen Li(2)-Li(2') mit 2.331(7) Å. Die Bindungslänge zwischen dem freien Ether und dem Lithiumgrundgerüst ist mit einem Wert von O(4)-Li(3) 1.945(6) Å lang im Vergleich zu den weiteren koordinierenden Lösungsmitteln.

Die Lithiumzentren sind entweder durch koordinierendes Ether oder Aminohenkel koordiniert. Nur die beiden Li(2) zeigen auf das Eisenzentrum. Von den sieben Lithiumzentren bilden sechs, Li(1), Li(2), Li(4) und deren symmetrieäquivalente Lithiumzentren, ein leicht verzerrtes Dreiecksprisma, dessen eine Dreiecksseite durch das siebte Lithiumzentrum Li(3) überkappt wird. Die drei entstehenden Flächen werden von Ethanolaten besetzt. Die beiden Grundflächen sind durch das 1-carbanionische Zentrum des oberen Cp-Ringes besetzt. Die Dreiecksseiten des überkappten Li(3) sind durch das 1'-carbanionische Zentrum des unteren Cp-Rings besetzt.

Tabelle 4.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **100**.

Verbindung	100
Empirische Formel	C ₂₈ H _{52.8} FeLi _{3.5} NO ₃ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	587.82
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C _{2/c}
a [Å]	18.6678(13)
b [Å]	22.5808(9)
c [Å]	20.1999(13)
α [°]	90
β [°]	114.636(8)
γ [°]	90

Zellvolumen [\AA^3]	7739.8(9)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.009
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.474
$F(000)$	2530.0
Kristallgröße [mm^3]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [$^\circ$]	4.452 bis 60.12
Index-Breite	$-21 \leq h \leq 24$ $-29 \leq k \leq 31$ $-27 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	27944
Unabhängige Reflexe	9847 (R_{int} 0.0417)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	9847 / 6 / 391
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0488$, $wR_2 = 0.1159$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0787$, $wR_2 = 0.1263$
Restelektronendichte [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	0.47 und -0.39

Analog zu den erfolgreich durchgeführten Kristallisationsansätzen wurde untersucht, ob bei Einsatz von THF oder Pentan ebenfalls Kristalle ausgebildet werden. Da vor allem koordinierende Lösungsmittel eine entscheidende Rolle in der Ausbildung von Zwischenprodukten und Übergangszuständen besitzen, sollte hier untersucht werden, ob das lithiierte Zwischenprodukt unter Verwendung unterschiedlich stark koordinierender Lösungsmittel zu strukturellen Veränderungen der lithiierten Zwischenprodukte **98** und **99** neigt. Die nachstehende Tabelle listet die durchgeführten Kristallisationsansätze in THF oder Pentan unter variierenden Äquivalenten des *t*-BuLi auf. Die anschließende mehrwöchige Lagerung bei -78 °C war nicht zielführend.

Tabelle 4.15: Auflistung der Bedingungen zur Kristallisation von **82** und **90** unter Zugabe von *t*-BuLi bei Variation des Lösungsmittels.

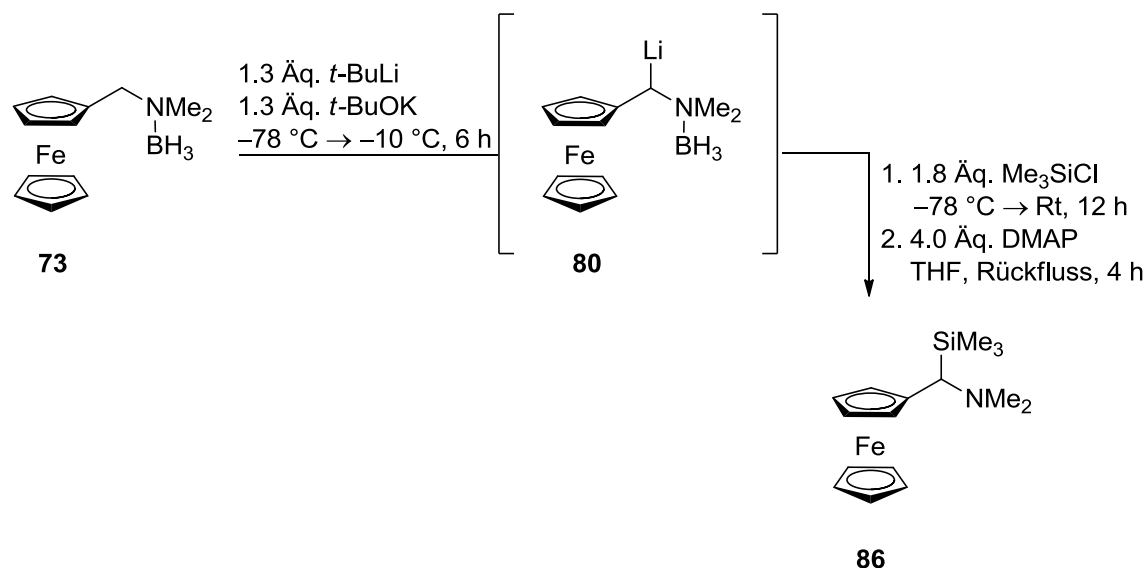
Ansatz	Lithierungsbedingungen
L-Li	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, THF, –30 °C, 30 Min
M-Li	2.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, THF, –30 °C, 30 Min
N-Li	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, Pentan, –30 °C, 30 Min
O-Li	3.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, Pentan, –30 °C, 30 Min

Da unter analogen Bedingungen in Et₂O bei den Ansätzen I-Li und K-Li Kristalle erhalten wurden, zeigt die Variation des Lösungsmittels die Empfindlichkeit der Kristallbildung lithierter Zwischenprodukte. Demnach ist die Polarität von Et₂O für die Kristallbildung besser geeignet als die des THF. Gegen Pentan spricht die schlechte Löslichkeit der einzelnen Komponenten. Folglich ist Et₂O als Lösungsmittel zur Ausbildung kristalliner lithierter Zwischenprodukte durch ein optimales Gleichgewicht zwischen Polarität, Löslichkeit und Koordination des Übergangszustandes geeignet.

5. Derivate α -lithierter Ferrocenylverbindungen

5.1 Optimierungen zur α -Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**73**)

In Kapitel 4 wurde erstmalig die selektive mono-Lithiierung und anschließende Silylierung in α -Position zum tertiären Amin des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**73**) beschrieben (Schema 5.1). Da es sich hierbei um einen gänzlich neuen und zudem sehr erfolgreichen Syntheseweg handelt, soll in diesem Kapitel die Derivatisierung zu verschiedenen α -substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten untersucht werden.



Schema 5.1: Erfolgreicher selektiver Zugang zum α -silylierten (Aminomethyl)ferrocen **86**.

Es konnte ermittelt werden, dass die α -Lithiierung an der Methylenbrücke durch Abstraktion der wenig aciden Protonen (Schema 5.1, Zwischenprodukt **80**) lediglich unter den optimierten stark basischen Bedingungen mit im Überschuss zugesetzten *t*-BuLi und *t*-BuOK zugänglich ist. Aufgrund dieser hoch basischen Bedingungen besteht die Möglichkeit einer Nebenreaktion zwischen dem zugesetzten Elektrophil und dem *t*-BuLi/*t*-BuOK-Aggregat. So soll in Erfahrung gebracht werden, ob unter diesen Bedingungen weitere Abfangreaktionen zu den gewünschten α -substituierten Produkten führen, oder ob durch eine bevorzugte Reaktion zwischen dem Abfangreagenz und den basischen Aggregaten der Reaktionslösung Nebenreaktionen bevorzugt ablaufen. Beim letzteren Fall würde das zuvor α -lithiierte Zwischenprodukt **80** durch die wässrige Aufarbeitung wieder zum Edukt **73** hydrolysiert werden. Es soll untersucht werden, ob neben der sterisch weniger anspruchsvollen Trimethylsilylgruppe auch weitere Aryl- und Alkylsilane, sowie andere heteroatomhaltige Elektrophile an die lithiierte Methylenbrücke addiert werden können.

Als Abfangreagenzien wurden Chlorsilane mit unterschiedlichen induktiven und sterischen Effekten gewählt. Da die Substitution der positiv-induktiv wirkenden Trimethylsilylgruppe erfolgreich verlief, sollten weitere Abfangreagenzien mit einem (+)-I-Effekt, aber steigendem sterischen Anspruch untersucht werden, Alken- und Alkincarbonylhalogenide, sowie Alkyl- und Arylsilane mit steigendem sterischen Anspruch.⁸⁸

Darüber hinaus wurden Methoxysilane als Elektrophile verwendet. Durch den elektronenziehenden (-)-I-Effekt der Methoxysubstituenten am Silan sollte dieses deutlich elektropositiver werden und damit reaktiver gegenüber Substitutionsreaktionen sein. Der Theorie nach sollte bei steigender Anzahl an Methoxygruppen die Substitution besser ablaufen.

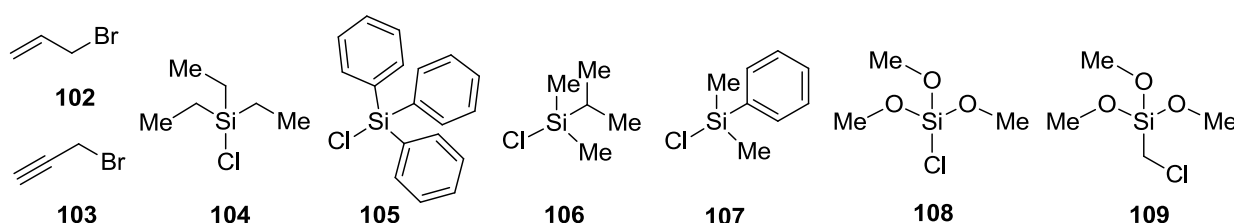


Abbildung 5.1: Die für die *alpha*-Substitution eingesetzten Elektrophile.

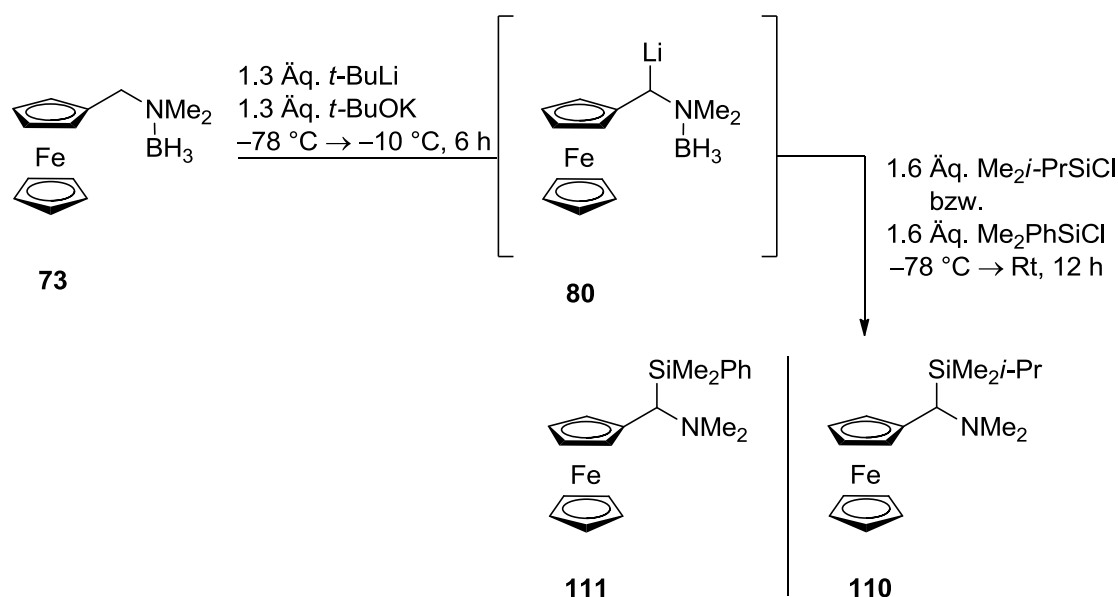
5.2 Untersuchungen zur *alpha*-Derivatisierung mit Kohlenstoff-zentrierten Elektrophilen

Entsprechend den optimierten Reaktionsparametern erfolgte die *alpha*-Lithiierung unter Zugabe von 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi und *t*-BuOK in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nachdem die Lithiierung zum Zwischenprodukt **80** nach sechs Stunden bei einer konstanten Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch die dunkelrote Färbung als erfolgreich betrachtet werden konnte, wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.5 Äquivalenten Allylbromid **102** bzw. Propargylbromid **103** zugesetzt. Nach Aufarbeitung mit NH_4Cl wurden NMR-spektroskopische Analysen durchgeführt. Bei beiden Ansätzen wurde lediglich das Startmaterial **73** erhalten. Zwar erfolgte die *alpha*-Lithiierung zu **80**, was am Farbwechsel zu erkennen war, sowie bereits bei anderen Abfangreaktionen bewiesen werden konnte, jedoch gibt es durch die Allyl- und Propargylelektrophile keine Indizien für eine Substitution. Eine Erklärung hierfür könnte die Stabilität des Allylanions sowie des Propargylanions liefern. Diese sind mesomeriestabilisiert und damit deutlich weniger reaktiv als das *alpha*-lithiierte Zwischenprodukt.

5.3 Untersuchungen zur α -Derivatisierung mit Chlorsilanen

Die Abfangreaktion am α -lithiierten System wurde mit weiteren sterisch anspruchsvollen Alkylchlorsilanen wie Triethylchlorsilan **104** und Triphenylchlorsilan **105** untersucht. Triethylchlorsilan wurde als Abfangreagenz eingesetzt, zeigte jedoch keine erfolgreiche Substitution. Mit der Wahl des triethylsubstituierten Silans wurde womöglich ein sterisch stark abschirmender Alkylrest gewählt, wodurch die Substitution nicht erfolgte. Um diese These zu überprüfen, wurde erneut ein sterisch großer, abschirmender Rest mit Triphenylchlorsilan untersucht. Auch hier zeigte sich wie zuvor lediglich die Rückgewinnung des Edukts **73**. Die beiden Ansätze mit Triethylsilan und Triphenylsilan als Elektrophile zeigen die Grenzen der Abfangreaktion, denn obwohl die Lithiierung in α -Position durch die gewählten Bedingungen und den eindeutigen Farbwechsel als erfolgreich anzunehmen ist, ist die Abfangreaktion unter den gewählten Bedingungen mit diesen sterisch anspruchsvollen Elektrophilen nicht möglich. Grund hierfür ist offenbar der zu große sterische Anspruch der Alkyl- oder Arylreste für den Raum, in welchem sich die Substitution abspielt. Eine weitere räumliche Hinderung könnte durch die Borangruppe in direkter Nähe zum lithiierten Zentrum gegeben sein, die mit den sterisch anspruchsvollen Alkyl- und Arylresten des Silans wechselwirken kann.

Folglich wurden Silane mit weniger großen Resten gewählt. Dabei wurden untersucht: Isopropyldimethylsilan und Dimethylphenylsilan.



Schema 5.2: Darstellung der α -silylierten (Aminomethyl)ferrocene **110** und **111**.

Die Lithiierung erfolgte wie zuvor beschrieben und wie in Schema 5.2 ersichtlich. Nach der Abfangreaktion mit 1.6 Äquivalenten Isopropyldimethylchlorsilan und wässriger Aufarbeitung erfolgte die Bestätigung über die Produktbildung von **110** mittels GC-MS Analyse. Die Borangruppe ist aufgrund ungenügender Stabilität abgespalten. Beim

analog durchgeführten Ansatz und der Abfangreaktion mit Dimethylphenylchlorsilan beinhaltet die GC-MS Analyse mit einem Signal mit einer molaren Masse von 334 g/mol ein Fragment von **111** ohne den Dimethylaminsubstituenten und die Borangruppe. Demnach ist die erfolgreiche *alpha*-Silylierung mit diesen gewählten Elektrophilen zu selektiven *alpha*-substituierten (Aminomethyl)ferrocenen bereits durch GC-MS Analysen bestätigt. Der vollständige Beweis über die erfolgreiche Synthese von **110** und **111** wird nach säulenchromatographischer Aufreinigung durch NMR-spektroskopische Analysen und die Elementaranalysen erbracht. So zeigt sich beim Produkt **110** im ^{29}Si -NMR Spektrum ein Signal bei 4.5 ppm, beim Produkt **111** befindet sich dieses bei -6.0 ppm. Dies bestätigt die Anwesenheit der Silylgruppen mit aufgrund der variierenden Silylsubstituenten unterschiedlichen chemischen Verschiebungen und damit die erfolgreiche Substitution. Im ^1H -NMR Spektrum sind charakteristischen Protonen für die Isopropyl- und Phenylgruppen am Silan sichtbar. So befinden sich die Protonen des Isopropylrests bei 0.96 ppm 1.60 ppm, die des Phenylsubstituenten im aromatischen Bereich von 7.21 ppm bis 7.58 ppm. Im ^{13}C -NMR Spektrum konnten die am Silan gebundenen Substituenten ebenfalls vollständig zugeordnet werden. Interessant ist das Auftreten der Methyleninheit, die nun nur noch ein Proton besitzt und somit die Substitution in *alpha*-Position zum tertiären Amin bestätigt. Beim im Kapitel 4 beschriebenen Trimethylsilylderivat **86** befindet sich das Proton der Methylenbrücke bei 2.95 ppm. Der formale Austausch einer Methylgruppe durch eine Isopropylgruppe oder eine Phenylgruppe zeigt eine tendenzielle Tieffeldverschiebung von 3.12 ppm in Verbindung **110** und 3.31 ppm bei **111**. Im ^{13}C -NMR Spektrum von Verbindung **111** zeigt sich das Methylenkohlenstoffatom bei 58.8 ppm, beim isopropylsubstituierten Produkt **110** befindet sich dieses Kohlenstoffatom mit 54.9 ppm und ist somit stärker in das Hochfeld verschoben als beim trimethylsilylsubstituierten Produkt. Diese Tendenz lässt sich nicht durch elektronische Effekte begründen, ebenso wie der Vergleich der chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR Spektrum.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung relevanter Signale in ppm der *alpha*-silylierten Spezies.

NMR	Gruppe	86	110	111
		Me₃Si-	Me₂<i>i</i>-PrSi-	Me₂PhSi-
^1H -NMR	CpCHN	2.95	3.12	3.31
^{13}C -NMR	CpCHN	57.0	54.9	58.8
^{29}Si -NMR	SiR ₃	0.2	4.5	-6.0

Die Verbindungen **110** und **111** wurden zu Boranaddukten **112** und **113** umgesetzt, um so die Möglichkeit der Kristallisation zu erhöhen und damit Daten über die räumliche Struktur zu erhalten. Die Borierung erfolgte mit 1.5 Äquivalenten BH₃·THF-Lösung bei 0 °C, die anschließend ca. 1h bei Rt gerührt wurde.

Im ^{11}B -NMR Spektrum der Verbindung **113** beweist das Signal bei -7.2 ppm die erfolgreiche Borierung. Auch das ^{29}Si -NMR Spektrum zeigt eine Veränderung durch die Tieffeldverschiebung von -6.0 ppm auf -0.5 ppm, welche durch die entschirmende,

elektronenziehende Wirkung des Boranaddukts erzeugt wird. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist die Addition des Boransubstituenten an zwei räumlich getrennten Singulets der beiden Methylgruppen des Aminomethylzentrums bei 2.64 ppm und 2.83 ppm erkennbar. Ebenfalls das Proton der Methylenbrücke erfährt eine Tieffeldverschiebung durch den entschirmenden Effekt des Boranaddukts hin zu 3.55 ppm. Jedoch konnten weder das boranfreie Addukt **111** noch das Boranaddukt **113** in kristalliner Form erhalten werden. Das Boranaddukt **113** wurde als rot-bräunlicher Feststoff erhalten. Eine Umkristallisation in Pentan zeigte ein langsames Ausflocken eines weißen Niederschlags, bei dem es sich um abgespaltenes Boran handelte. Die borierte Verbindung ist demnach hydrolyseempfindlich. Gleiches Resultat gilt für das Boranaddukt **112** des Derivats **110**. Nichtsdestotrotz konnte hier der Beweis der Derivatisierungsmöglichkeit unter den entwickelten und optimierten Reaktionsparametern durch die Auswertung der NMR-spektroskopischen Analysen erbracht werden. So konnte unproblematisch die Synthese zu zwei neuartigen boranfreien *alpha*-silylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten **110** und **111** sowie deren Boranaddukten **112** und **113** erbracht werden. Weitere aryl- und alkylsubstituierte Silane sollten Gegenstand neuer Forschung sein, um so die Palette an neuartigen Verbindungen zu erweitern.

5.4 Untersuchungen zur *alpha*-Derivatisierung mit Methoxysilanen

Da die Synthese von **86**, **110** und **111** durch die *alpha*-Lithiierung erstmalig erzielt werden konnte, sollten nun komplexere Substitutionen mit Methoxysilanen untersucht werden. Es soll die zu Beginn des Kapitels erbrachte These gestützt werden, sterisch anspruchsvolle Gruppen am Silan seien nicht für die *alpha*-Substitution geeignet, da bei der *alpha*-Lithiierung des borierten tertiären Amins nur begrenzter Raum für die Substitution gewährleistet ist. Hierfür wurde die Substitution durch das große sperrige Elektrophil Trimethoxyphenylsilan untersucht. Die Auswertung mehrerer durchgeführter Ansätze führt zum gleichen Ergebnis, die Substitution ist unter den bestehenden hoch basischen Reaktionsparametern nicht möglich. Dies ist vermutlich auf die überfrachtete sterische Umgebung zurückzuführen und zudem die stark basischen Bedingungen. Weiterhin ist die durch die große Anzahl an Methoxygruppen erhöhte Reaktivität des Silans verantwortlich für mögliche Nebenreaktionen. Da die Methoxygruppen gleichzeitig Abgangsgruppen sind, kann es so zur Di- oder sogar Trimerisierung kommen, auch wenn letztere durch den hohen sterischen Aufwand eher unwahrscheinlich sind.

Ein interessantes Elektrophil stellt das (Chlormethyl)trimethoxysilan dar. Dieses bietet die Möglichkeit der Substitution am Kohlenstoff- sowie am Siliciumzentrum. Durch Verwendung des Abfangreagenzes sollte die Konkurrenz zwischen C- und Si-Elektrophil untersucht werden. Die Verwendung dieses Reagenzes führte unter den gewählten Bedingungen nicht zur Substitutionsreaktion, so dass dieses interessante Thema hier nicht weiter untersucht werden konnte. Dazu müssten eventuell zunächst mildere Reaktionsbedingungen der *alpha*-Lithiierung etabliert werden.

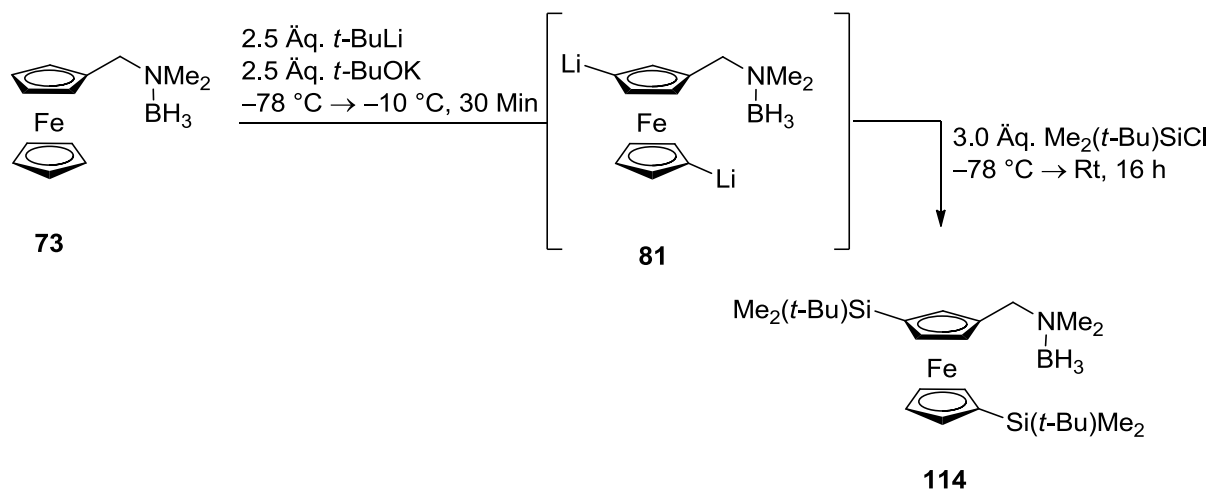
6. *Meta*-disubstituierte Ferrocenyl-derivate und Stannylferrocenyl-derivate

6.1 Synthese *meta*-disilylierter Ferrocenyl-derivate

6.1.1 Darstellung von 1,1'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-boran (**37**)

Basierend auf den optimierten Ergebnissen zur simultanen Dilithiierung, sollten neuartige Derivate des 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-borans (**83**) erschlossen werden. Einerseits sollte so das Spektrum an neuartigen Ferrocenylderivaten erweitert werden, andererseits sollte die Synthese der *meta*-1,1'-disilylierten Ferrocenyl-derivate den eigens erschlossenen und optimierten Syntheseweg aus Kapitel 4 bestätigen. Neben dem sterisch einfachen Trimethylchlorsilan als Abfangreagenz, sollten sterisch anspruchsvollere Alkyl- und Arylchlorsilane als Abfangreagenzien neuartige disilylierte Ferrocenyl-derivaten zugänglich machen.

Ausgehend von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-boran (**73**) wurde das 1,1'-Bis(*t*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-boran (**114**) erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert. Die erfolgreiche Dilithiierung basiert auf den optimierten Bedingungen, welche in Kapitel 4 vorgestellt wurden. Dabei erfolgte bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Zugabe von 2.5 Äquivalenten *t*-BuLi zur äquimolaren Menge *t*-BuOK. Nach 30-minütiger Aufwärmzeit bis auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgte die Abfangreaktion mit *t*-Butyldimethylchlorsilan zum rotbraunen kristallinen 1,1'-disilylierten Zielprodukt **37**.



Schema 6.1: Darstellung von 1,1'-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocen-*N*-boran (**114**).

Das Zielprodukt **114** wurde durch säulenchromatographische Aufreinigung mit unpolaren Eluenten vom Edukt getrennt. Die Isolierung einer Fraktion mit einem R_f -Wert von 0.65 in einer Ausbeute von 59% wurde NMR-spektroskopisch, sowie durch GC-MS Analyse und Elementaranalyse als das *meta*-disilylierte Produkt **114** identifiziert.

In der GC-MS Analyse bestätigt ein Signal bei 6.86 Minuten die zweifache Silylierung, welche einer erfolgreichen Dilithiierung zugrunde liegt. Im ^1H NMR Spektrum sind sieben Protonen der Cp-Ringe im Bereich von 3.6 ppm bis 4.1 ppm sichtbar. Aufgrund der höheren Entschirmung der Methylenprotonen durch den *t*-Butyldimethylsilylsubstituenten sind die Signale im Vergleich zum Edukt **73** sowie zum trimethylsilylsubstituierten Derivat **83** ins Tieffeld verschoben. Diese beiden diastereotopen Protonen treten bei 3.75 ppm und 3.84 ppm auf und besitzen eine Kopplungskonstante von 14.0 Hz, welche für eine Methylengruppe charakteristisch ist. Wie erwartet zeigt sich die Anwesenheit der Borangruppe durch zwei Singulets beider Methylsubstituenten am Amin bei 2.09 ppm und 2.11 ppm. Im ^{13}C -NMR Spektrum bestätigt das Auftreten von zwei quartären Kohlenstoffatomen bei 70.6 ppm und 71.1 ppm die erfolgreiche Substitution an beiden Cp-Ringen. Im ^{29}Si -NMR Spektrum sind zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von 4.9 ppm und 5.0 ppm zu beobachten, die den zwei Silylsubstituenten zugeordnet werden. Die erhaltenen Kristalle wurden einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und die Struktur soll nun im Folgenden erläutert werden. Die Verbindung **114** kristallisiert aus THF im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Dabei enthält die asymmetrische Einheit ein komplettes Molekül.

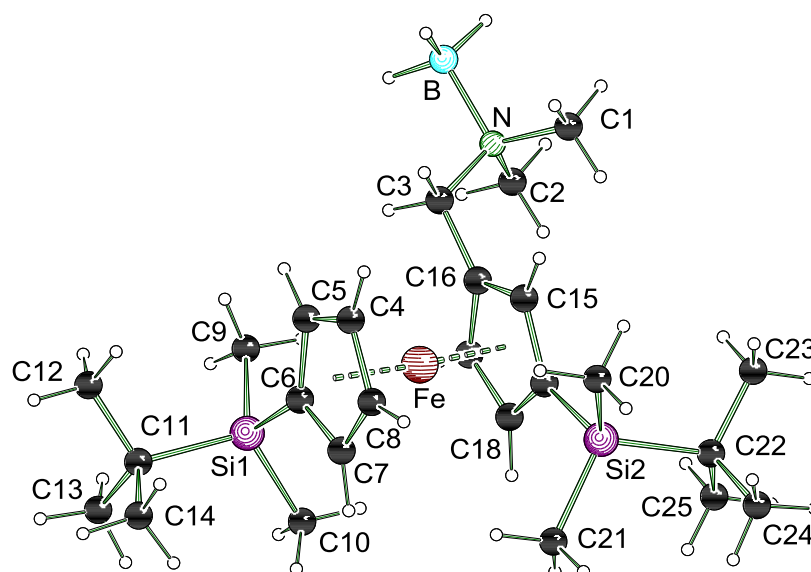


Abbildung 6.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 1,1'-Bis(*t*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-borans (**114**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.502(2), C(6)-Si(1) 1.8657(17), C(19)-Si(2) 1.8580(18), C(11)-Si(1) 1.8980(19), C(9)-Si(1) 1.865(2), C(10)-Si(1) 1.872(2), C(21)-Si(2) 1.864(2), C(20)-Si(2) 1.871(2), C(22)-Si(2) 1.896(2), C(9)-Si(1)-C(6) 108.76(8), C(6)-Si(1)-C(11) 108.55(8), C(6)-Si(1)-C(10) 109.23(9), C(19)-Si(2)-C(21) 109.91(9), C(19)-Si(2)-C(20) 109.93(9), C(19)-Si(2)-C(22) 108.29(8).

Die Bindungslänge der C(3)-N-Bindung beträgt 1.502(2) Å und befindet sich somit im Rahmen bekannter Werte für Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen.⁸⁹ Beim literaturbekannten *ortho*-substituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivat betragen die Si–C(Cp) Abstände 1.871 Å und 1.879 Å.⁹⁰ Verglichen mit den Bindungslängen von **114** liegen hier die Abstände im Bereich von 1.8657(2) Å bei C(6)-Si(1) und 1.8580(2) Å bei C(19)-Si(2). Die Bindungslängen der Kohlenstoffe zu den Heteroatomen in **114** liegen alle im Bereich literaturbekannter Werte.^{89, 90} Die Winkel am Silylsubstituenten C(9)-Si(1)-C(6), C(6)-Si(1)-C(10) und C(6)-Si(1)-C(11) betragen 108.76(8)°, 109.23(9)° und 108.55(8)°. Diese unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, was auf die sterischen *t*-Butylgruppen zurückzuführen ist.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 1,1'-Bis(*t*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-boran (**114**).

Verbindung	114
Empirische Formel	C ₂₅ H ₄₈ BFeNSi ₂
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$

a [Å]	$a = 8.3524(4)$	$\alpha = 74.124(4)^\circ$
b [Å]	$b = 11.6637(5)$	$\beta = 81.047(4)^\circ$
c [Å]	$c = 16.4430(8)$	$\gamma = 71.483(4)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	1456.85(12)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte ρ [Mg/m ³]	1.107	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.611	
$F(000)$	528	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	
Messbereich 2θ [°]	2.54 bis 27.00	
	$-10 \leq h \leq 10$	
Index-Breite	$-14 \leq k \leq 14$	
	$-20 \leq l \leq 20$	
Gemessene Reflexe	20317	
Unabhängige Reflexe	$R_{\text{int}} = 0.0344$	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten / Restraints / Parameter	6281 / 0 / 295	
Goodness-of-fit an F^2	1.036	
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0342$, $wR2 = 0.0805$	
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0432$, $wR2 = 0.0859$	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.375 und -0.220	

6.1.2 Darstellung von 1,1'-Bis(isopropyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**115**) und 1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**116**)

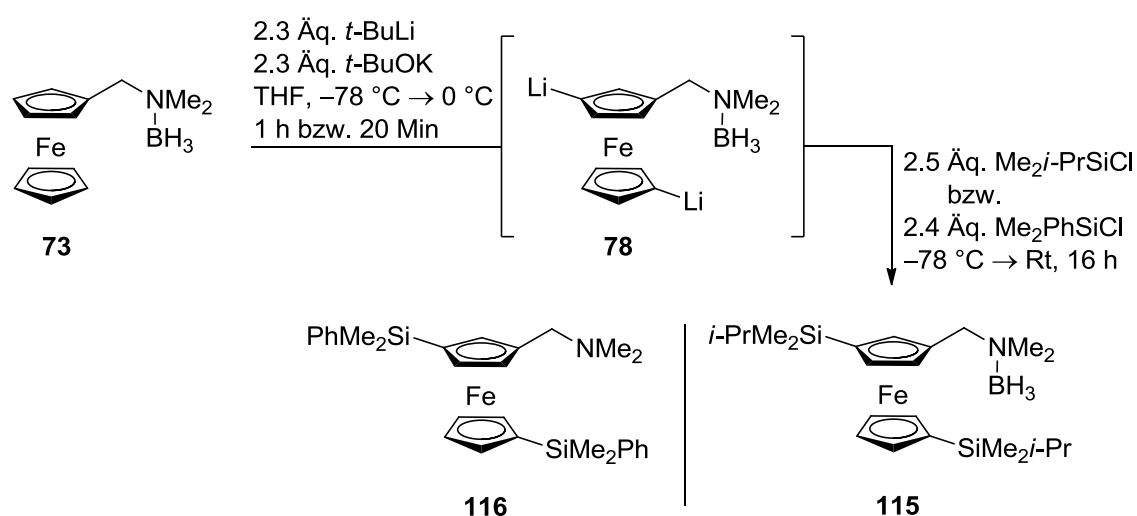
Aufbauend auf den vorherigen Ergebnissen zur *meta*-Dilithiierung sollten weitere neuartige Derivate der am unteren Cp-Ring und am oberen Cp-Ring in *meta*-Position substituierten Ferrocenylverbindungen hergestellt werden. Dabei sollen neben dem schon erfolgreich verwendeten Trimethylchloresilan weitere alkyl- und arylsubstituierte Chloresilane eingesetzt werden. Weiterhin sollten Carbonylelektrophile mit verschiedenen Resten untersucht werden, um das (Aminomethyl)ferrocen weiter zu funktionalisieren. Zusätzlich sollte der Zugang zu neuen Verbindungsklassen durch die Verwendung von Zinnverbindungen als Elektrophile generiert werden.

Bevor jedoch das Augenmerk auf weitere Heteroatom-Elektrophile oder Carbonylverbindungen gelenkt wird, sollte zunächst die Verbindungsklasse der *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivate untersucht und erweitert werden. In Kapitel 4 wurden die ausführlichen Optimierungsreihen zur *meta*-Dilithiierung und die erfolgreichen Reaktionsparameter mit *t*-BuLi und *t*-BuOK beschrieben. Eine Isolierung des kristallinen dilithiierten Zwischenprodukts war nicht möglich. Daher sollte die

Dilithiierung durch die Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan bestätigt werden. Dieses Abfangreagenz wurde wie bei der Optimierungsreihe der *alpha*-Lithiierung gewählt, um so einen Einfluss durch z.B. sterische oder elektronische Effekt zu vermeiden und damit ein sterisch einfaches stabiles Produkt **83** zu erhalten.

Es sollte untersucht werden, ob die getesteten Reaktionsbedingungen unter Zugabe anderer Chlorsilane ebenfalls erfolgreich zu 1,1'-*meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenen führen. Als Abfangreagenz wurde das im Vergleich zum Trimethylchlorsilan sterisch etwas anspruchsvollere Dimethylisopropylchlorsilan gewählt. Es wurden die in Kapitel 4 ermittelten Bedingungen mit 2.3 Äquivalenten *t*-BuLi und *t*-BuOK in THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ verwendet, die Deprotonierungszeit wurde von 10 Minuten auf 60 Minuten erhöht, um einen möglichst vollständigen Umsatz dilithierter Spezies **81** zu erzielen.

Anschließend wurden 2.5 Äquivalente Dimethylisopropylchlorsilan zugegeben und nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (100:1+5 Vol-%, Pentan:Et₂O+Et₃N) das gewünschte Produkt **115** erhalten. Als Nebenprodukt konnte das bereits beschriebene *alpha*-silylierte Produkt **112** (vorheriges Kapitel) isoliert werden. Das Auftreten von **112** kann durch die längere Reaktionszeit erklärt werden. Vorherige Experimente zeigen, dass für eine *alpha*-Lithiierung längere Reaktionszeiten fördernd sind.



Schema 6.2: Erfolgreicher Zugang zu 1,1'-Bis(isopropyl dimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**115**) und 1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**116**).

Die erfolgreiche Synthese von **115** kann NMR-spektroskopisch bestätigt werden. So treten beide Signale der Silylsubstituenten im ²⁹Si-NMR Spektrum bei 1.9 ppm und 2.1 ppm auf. Im ¹H-NMR Spektrum sind die Protonen der Methylgruppen sowie der Isopropylgruppen an den Silanen eindeutig erkennbar. Dabei ist auffällig, dass die Protonen der vier Methylgruppen als vier einzelne Signale detektiert werden und nicht wie in anderen Fällen beobachtet als zwei Signale. Dass keine Überlagerung der

Protonen der Methylgruppen beobachtet wird, deutet auf die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Dimethylisopropylsilylgruppen und somit der chemischen Nichtäquivalenz der vier Methylgruppen hin.

Dies wird auch im ^{13}C -NMR Spektrum mit vier gering verschobenen Signalen bei -4.5 ppm, -4.4 ppm, -4.2 und -4.1 ppm sichtbar. Aufgrund des zusätzlichen Substituenten am oberen Cp-Ring ist die Verbindung prochiral, wodurch die beiden Protonen der Methylengruppe diastereotop sind und deswegen in einem AB-System bei 3.77 ppm und 3.84 ppm mit $J_{\text{HH}}=14.0$ Hz aufspalten. Im Bereich der Cp-Protonen sind nun sieben Protonen vorhanden. Im ^{13}C -NMR Spektrum befinden sich die beiden tertiären Kohlenstoffe, welche an die Silylsubstituenten gebunden sind, bei 71.2 ppm und 71.7 ppm. Eine geringe Tieffeldverschiebung besitzt die analoge trimethylsilylierte borierte Verbindung dieser tertiären Kohlenstoffe mit Werten bei 73.4 ppm und 73.8 ppm (Tabelle 6.2, **83** und **115**).

Tabelle 6.2: Gegenüberstellung relevanter Signale der borierten silylierten Spezies **83**, **115** und der unborierten Verbindung **116**. Angaben sind in ppm.

Gruppe	83	115	116
	Me₃Si-	Me₂<i>t</i>-PrSi-	Me₂PhSi
CpCH ₂ N	3.86/3.94 ² J _{HH} =16.6 Hz	3.77/3.84 ² J _{HH} =14.0 Hz	3.10/3.12 ² J _{HH} =14.0 Hz
CpCSi	73.4, 73.8	71.2, 71.7	70.4, 70.9
SiR ₃	-3.2 , -3.5	1.9, 2.1	-7.2 , -7.4

Die Derivatisierung mit Dimethylphenylchlorsilan zu **116** wurde mit 2.3 Äquivalenten *t*-BuLi und äquimolaren Mengen *t*-BuOK bei -78 °C durchgeführt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 0 °C reagierte die Reaktionslösung mit unterschiedlichen Lithiierungsdauern bei konstanter Temperatur, bevor bei -78 °C die Abfangreaktion mit 2.4 Äquivalenten Dimethylphenylchlorsilan eingeleitet wurde. Das Produkt 1,1'-Bis(isopropyl dimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**116**) wurde in einer Ausbeute von 65% erhalten.

Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden bei 0 °C zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum neben der Anwesenheit von nicht bestimmbar Nebenprodukten einen sehr hohen Anteil des in *alpha*-Position monosilylierten Produkts **113** (Kapitel 5) mit einem Signal bei -6.0 ppm. Lediglich geringe Mengen des gewünschten *meta*-disilylierten Produkts **116** sind durch Signale bei -7.2 ppm und -7.4 ppm zuzuordnen. Diese Reaktionsführung beweist die Wichtigkeit der Einhaltung der genau eingestellten Reaktionsparameter. Durch die längere Reaktionszeit von 1.5 Stunden anstelle der in Kapitel 4 bestimmten Dauer von ca. 10 bis 20 Minuten erfolgte bereits eine inter- und intramolekulare Umlagerung der am unteren und oberen Cp-Ring lithiierten Spezies zum in *alpha*-Position lithiierten

Zwischenprodukt **80** und durch die Abfangreaktion zu **113**. Nur geringe Mengen des *meta*-disilylierten Produkts **116** konnten identifiziert werden.

Folglich wurde die Reaktionszeit auf 20 Minuten bei 0 °C verkürzt. Nach der Abfangreaktion und wässrigen Aufarbeitung wurde eine säulenchromatographische Aufreinigung (100:1+5%, Pentan:Et₂O+Et₃N) durchgeführt. Es zeigt sich die Bildung des gewünschten Produkts **116**, welches bereits durch die GC-MS Analyse mit einem Molekülpeak mit der molaren Masse von 411 g/mol bestätigt wird. Diese entspricht dem protonierten Produkt **116** ohne Borangruppe.

Die beiden Signale im ²⁹Si-NMR Spektrum bei -7.2 ppm und -7.4 ppm bestätigen das Vorhandensein zweier Silylsubstituenten und weisen vergleichsweise zu **82** eine starke Hochfeldverschiebung auf, bedingt durch den (+)-I-Effekt der Phenylsubstituenten. Durch den elektronenschiebenden Effekt und die damit verbundene Abschirmung entsteht diese im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Verbindungen auffällige Hochfeldverschiebung (Tabelle 6.2, **116** Me₂PhSi-).

Im ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektrum treten die vier Methylgruppen beider Dimethylphenylsilylsubstituenten als separate Signale auf. Auffällig ist hier das beinahe vollständig überlappende AB-System beider diastereotopen Protonen der Methylenbrücke. Dieses Auftreten wurde bislang noch bei keiner anderen in dieser Arbeit vorgestellten Verbindung in einem solch extremen Ausmaß beobachtet. Die Signale bei 3.10 ppm und 3.12 ppm zeigen eine Kopplungskonstante von 14.0 Hz.

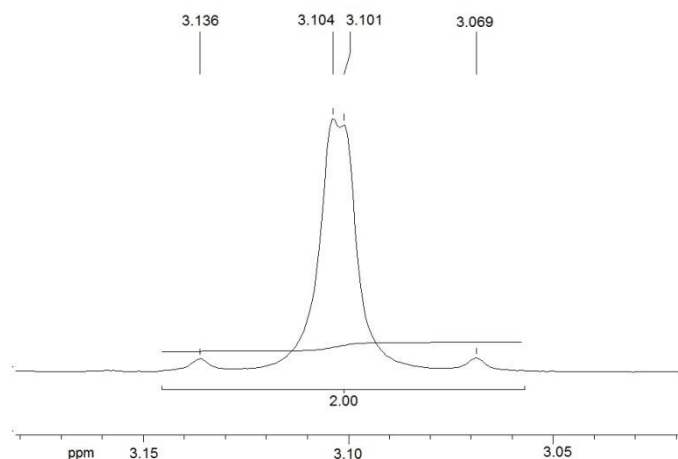


Abbildung 6.2: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR Spektrum der dimethylphenylsubstituierten Verbindung **116**. Dargestellt ist der Bereich der Methylenprotonen des AB-Systems.

Ein weiteres Indiz für die erfolgreiche Disilylierung stellen zwei neue tertiäre Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR Spektrum dar. Diese befinden sich wie bei dem dimethylisopropylsilylsubstituierten Derivat **115** hochfeldverschoben gegenüber den sieben Kohlenstoffatomen beider Cp-Ringe, was im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine erwähnenswerte Besonderheit ist und wieder auf den Phenylsubstituent zurückzuführen

ist. Das Produkt **116** wurde ohne Borangruppe isoliert. Die Abspaltung der Borangruppe auf dem polaren Säulenmaterial wurde oft nach Aufreinigungsschritten beobachtet.

1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**116**) wurde erstmalig in einer Ausbeute von 50% isoliert und vollständig charakterisiert. Aus dem rot-braunen Öl konnten einige Kristalle isoliert werden. Dabei handelt es sich um das Boranaddukt vom boranfreien **116**, **117**.

Die kristalline Verbindung **117** wurde durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert und soll nun im weiteren Verlauf diskutiert werden. Die Verbindung **117** kristallisiert aus Tetrahydrofuran im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe *Cc* aus. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

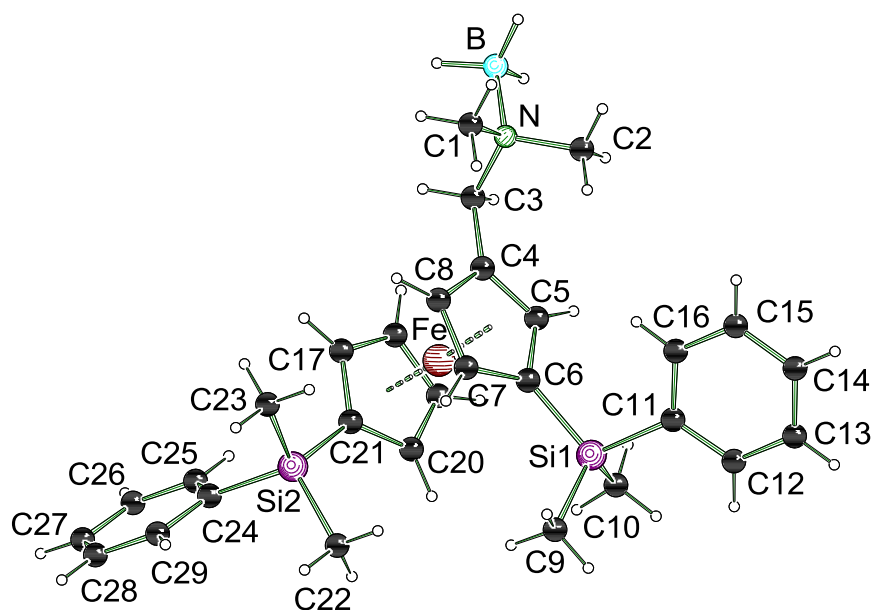


Abbildung 6.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans (**117**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.508(2), C(6)-Si(1) 1.856(2), C(21)-Si(2) 1.864(3), C(9)-Si(1) 1.863(3), C(10)-Si(1) 1.863(3), C(11)-Si(1) 1.880(3), C(22)-Si(2) 1.857(3), C(23)-Si(2) 1.864(3), C(24)-Si(2) 1.886(3), C(6)-Si(1)-C(9) 111.00(13), C(6)-Si(1)-C(10) 111.26(13), C(6)-Si(1)-C(11) 105.75(11), C(22)-Si(2)-C(21) 111.42(12), C(23)-Si(2)-C(21) 110.61(12), C(21)-Si(2)-C(24) 108.07(12).

Die Bindungslänge der C(3)-N-Bindung liegt mit 1.508(2) Å im Rahmen bekannter Werte.⁸⁹ Bei im Rahmen dieser Arbeit in *ortho*-Position vorgestellten analogen verbrückten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten, betragen die Si-C(Cp) Abstände 1.871 Å und 1.879 Å. Verglichen mit den Bindungslängen der Verbindung **117** mit C(6)-Si(1) mit 1.856(2) Å und C(21)-Si(2) mit 1.864(3) Å, stimmen diese mit den in der Literatur bekannten Werten überein.⁹⁰ Die Bindungslängen der Kohlenstoffe zu den Heteroatomen liegen alle im Bereich der literaturbekannten Werte.^{89,90} Beim Vergleich der Winkel eines Silylsubstituenten fällt auf, dass der Winkel C(6)-Si(1)-C(11) zum Phenylring mit 105.75(11)° kleiner ist, als die zu den Methylgruppen C(6)-Si(1)-C(9) mit

111.00(13)° und C(6)-Si(1)-C(10) mit 111.26(13)°. Dies ist auf den sterisch anspruchsvollen Phenylring zurückzuführen.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**117**)

Verbindung	117	
Empirische Formel	C ₂₉ H ₄₀ BF _e NSi ₂	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Temperatur [K]	173(2)	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	Cc	
a [Å]	a = 17.4128(5)	
b [Å]	b = 18.3926(5)	β = 90.298(3)°
c [Å]	c = 8.8775(3)	
Zellvolumen [Å ³]	2843.13(13)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte ρ [Mg/m ³]	1.228	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.632	
F(000)	1120	
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20	
Messbereich 2θ [°]	2.54 bis 27.00	
	-22 ≤ h ≤ 22	
Index-Breite	-23 ≤ h ≤ 23	
	-11 ≤ h ≤ 11	
Gemessene Reflexe	58628	
Unabhängige Reflexe	R _{int} = 0.0611	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6185 / 2 / 325	
Goodness-of-fit an F ²	1.062	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0684	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0701	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.418 und -0.254	

Da weitere Derivate des (Aminomethyl)ferrocenylborans **73** durch eine *meta*-Disilylierung des unteren sowie oberen Cp-Ringes unter Einhaltung der ermittelten Reaktionsparameter erstmalig synthetisiert werden konnten, wurden neben Chlorsilanen auch Carbonylverbindungen- und Halogenkohlenwasserstoffverbindungen auf deren Fähigkeit zur Substitution unter diesen stark basischen Bedingungen untersucht. Dabei wurden als Carbonylverbindungen sowohl Ketone wie Cyclohexanon und Benzophenon

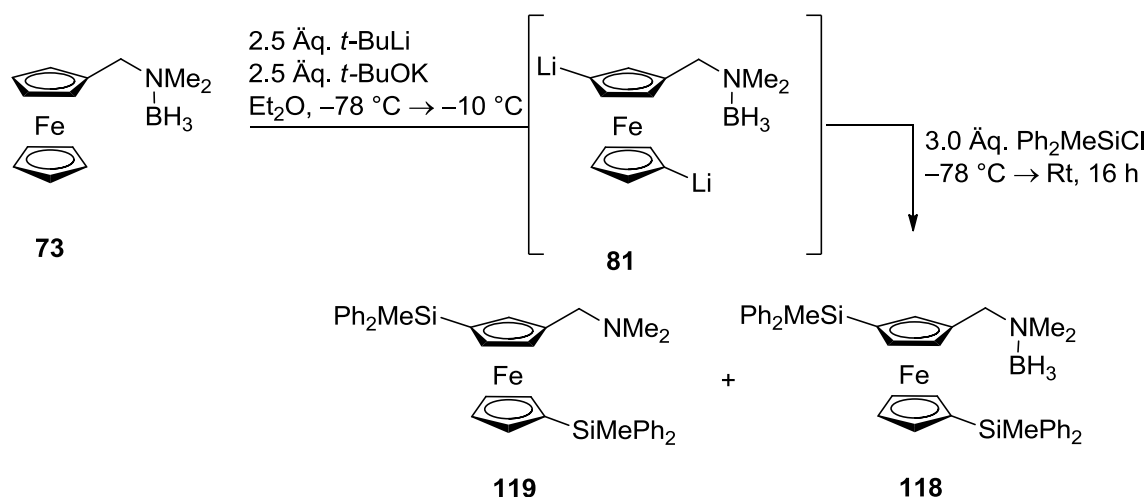
als auch Aldehyde wie Acetaldehyd, Formaldehyd oder Benzaldehyd verwendet. Des Weiteren kamen Propargyl-, Allyl- und Arylbromid sowie Acetylchlorid zum Einsatz.

Wie die NMR-spektroskopischen Analysen zeigen, führte die Umsetzung mit diesen Elektrophilen nicht zum gewünschten disubstituierten Aminomethylferrocenylboranen. Die Reisolierung des Edukts **73** sowie einer Mischfraktion aus Edukt, zugesetzten Elektrophil und nicht genau bestimmbarer Nebenprodukte war jedoch in beinahe allen Ansätzen gegenwärtig. Dieses eindeutige Ergebnis zeigt die Grenzen der Abfangreaktion mit Carbonylverbindungen oder Halogenverbindungen. Demnach erfolgte die gewünschte Dilithierung des unteren und oberen Cp-Ringes, wie bereits vorgestellt, problemlos, doch gleichzeitig wurde die Abfangreaktion durch die eingestellten Reaktionsparameter verhindert.

Dies deutet darauf hin, dass die Bedingungen in der Reaktionslösung einen großen Einfluss auf die Reaktivität der verschiedenen Elektrophile haben. So neigen Carbonylfunktionen mit *alpha*-aciden Protonen stark zur Enolisierung und stehen für eine nucleophile Substitution am Cp-Ring nicht zur Verfügung. Halogenidverbindungen können unter den Bedingungen eliminieren und sind deswegen nicht mehr reaktiv. Aufgrund dessen sollen weitere unter diesen basischen Bedingungen inerte Elektrophile wie Zinn-Verbindungen zur Synthese neuartiger *meta*-distannylierter (Aminomethyl)-ferrocenylderivate genutzt werden.

6.1.3 Darstellung von 1,1'-Bis(methyldiphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**118**) und dem boranfreien Produkt (**119**)

Aufgrund der erstmaligen Isolierung des in *meta*- und am freien Cp-Ring dimethylphenylsilylierten Ferrocenylderivats **116**, sollte untersucht werden, ob eine erfolgreiche Addition des sterisch anspruchsvolleren Methyldiphenylsilyl-Substituenten gegeben ist. Unter den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen erfolgte die Dilithierung mit 2.5 Äquivalenten an *t*-BuOK und *t*-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach einer Aufwärmzeit von 40 Minuten auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer kurzen Rührdauer von 10 Minuten erfolgte bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Abfangreaktion mit einem Überschuss an Methyldiphenylchlorsilan. 1,1'-Bis(methyldiphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**118**) wurde durch zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung, zunächst mit einem polaren Laufmittelgemisch (10:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) dann mit einem vergleichsweise unpolaren Laufmittelgemisch (50:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) aufgereinigt.



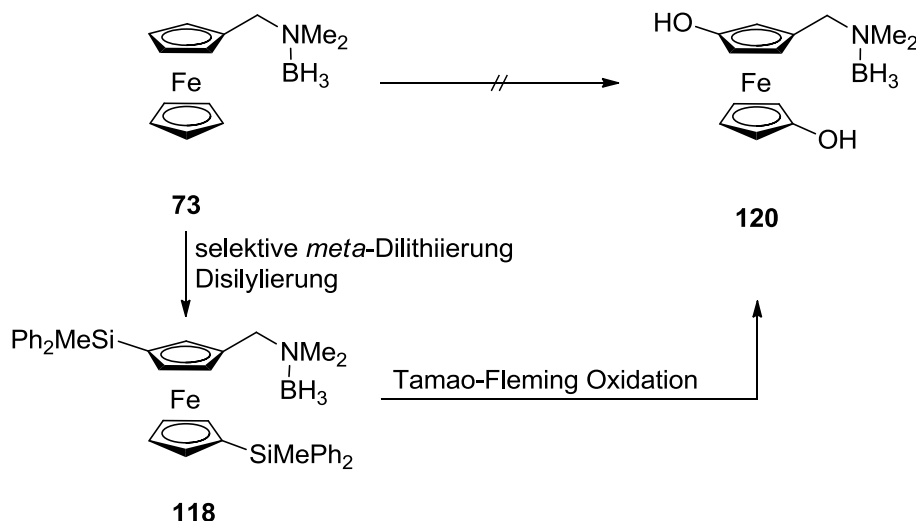
Schema 6.3: Darstellung von 1,1'-Bis(methyldiphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**118**) und dem boranfreien Addukt **119**.

Dabei wurde das gewünschte Boranaddukt **118** in einer Ausbeute von 62% isoliert. Zudem wurde in einer Ausbeute von 11% das boranfreie Addukt **119** erhalten. Die Säulenchromatographie der zuvor beschriebenen Silylderivate führte in allen Fällen zu den entsprechenden Boranaddukten. So zeigt sich hier, dass das boriierte methyldiphenylsilylsubstituierte Derivat **118** empfindlicher ist und bereits während der Säulenchromatographie deboriert wird. Die GC-MS Analyse bestätigt für beide Fraktionen die zweifache Addition der Methyldiphenylsilylsubstituenten.

Durch die Anwesenheit des Borans erfolgte wieder eine Aufspaltung der beiden Methylgruppen am Amin im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum. Die Singulets befinden sich bei 1.99 ppm und 2.02 ppm. Die Protonen der Methylengruppe bei 3.25 ppm und 3.45 ppm besitzen eine Kopplungskonstante von 13.9 Hz. Die sieben Signale der Cp-Protonen sind im Bereich von 3.72 ppm bis 4.10 ppm sichtbar. Zudem sind im aromatischen Bereich von 7.15 ppm bis 7.58 ppm die Protonen der Phenylsubstituenten erkennbar.

Ebenso wie im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum, kann die Anwesenheit des Borans an der chemischen Differenz beider Methylgruppen am Dimethylaminsubstituenten auch im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum, durch zwei Signale bei 49.2 ppm und 49.6 ppm, bestätigt werden. Die zwei quartären Kohlenstoffatome der C–Si-Bindungen sind eindeutig durch eine $^{13}\text{C-DEPT}$ Untersuchung den Signalen bei 69.7 ppm und 70.2 ppm zuzuordnen. Das Kohlenstoffatom der Methylenbrücke befindet sich bei 80.9 ppm. Somit ist die chemische Verschiebung dieser ausgewählten Kohlenstoffatome im Vergleich zum Dimethylphenylsilylderivat **116** identisch. Wie zu erwarten, zeigen sich ab einem Bereich von 128 ppm bis 139 ppm die Signale der Phenylsubstituenten. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum zeigen die zwei Signale der beiden Silylgruppen bei -10.93 ppm und -10.87 ppm aufgrund des elektronenziehenden (–)-I-Effekts und gleichzeitigen (+)-M-Effekts der Phenylgruppen die höchste negative chemische Verschiebung im Vergleich zu den bereits besprochenen disilylierten Ferrocenylderivaten **114** und **115**.

Die erfolgreiche Verwendung von arylsubstituierten Chlorsilanen ermöglicht den Zugang zu hydroxylierten Cp-Ringen durch die Tamao-Fleming Oxidation. Diese Produktklasse ist auf direktem Weg durch Lithiierung und Substitution nicht zugänglich und könnte so über die eigens entwickelte und optimierte Syntheseroute zugänglich gemacht werden.



Schema 6.4: Darstellung von 1,1'-Bis(methyldiphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**118**) und des durch die Tamao-Fleming Reaktion *meta*-dihydroxysubstituierten Ferrocenylderivats **120**.

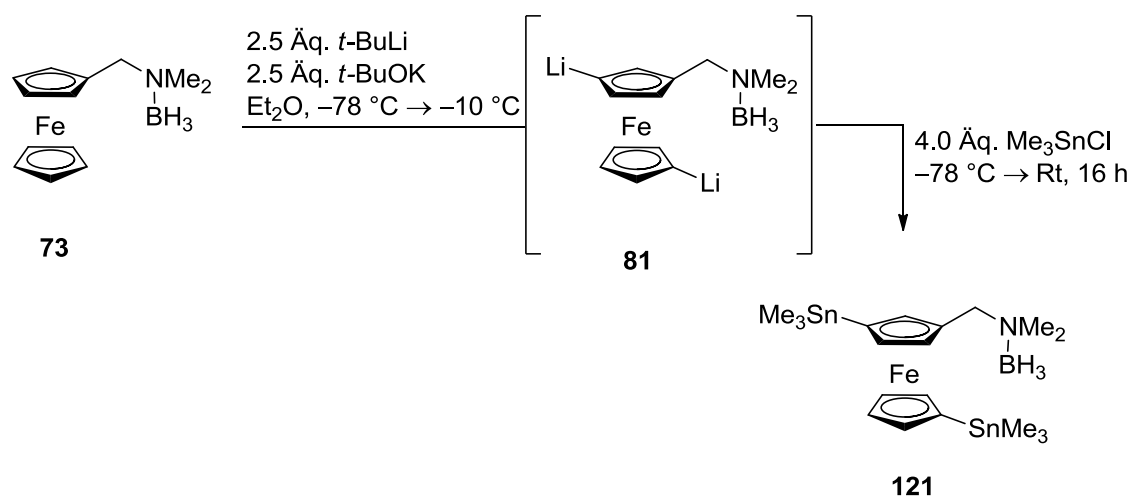
6.2 Synthese *meta*-stannyliertester Ferrocenylderivate

6.2.1 Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**121**)

Um die Produktpalette mit Hilfe der neuen Dilithiierung zu erweitern, wurden Stannylderivate als Elektrophile verwendet. Die durch diese Methode einfach zugänglichen stannylierten Ferrocenylderivate sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit der Synthese von stannylierten Ferrocenylderivaten und den anschließenden Zinn-Lithium Austauschreaktionen.^{32, 91} Der Grund hierfür liegt in der Zugänglichkeit und Stabilität stannylierter Ferrocenylverbindungen, welche als leicht isolierbare Zwischenprodukte für vor allem Austauschreaktionen eingesetzt werden. Bei den Austauschreaktionen werden Elektrophile mit Heteroatome wie z.B. Silylverbindungen eingesetzt. Hierdurch können neuartige Regioisomere dargestellt werden, die auf direktem Syntheseweg nicht zugänglich wären.⁹¹ Die eigenen Forschungen zu stannylierten Ferrocenylderivaten erstrecken sich über die Synthese und Charakterisierung von neuartigen *meta*-distannylierten Ferrocenylderivaten und nachfolgenden Untersuchung zum Reaktionsverhalten beim Einsatz von Alkyllithiumverbindungen.

Zunächst wurde die Synthese von in *meta*-Position und am freien Cp-Ring distannylierten Ferrocenylverbindungen durchgeführt. Als Alkylchlorstannane wurden Trimethyl- und Tributylchlorstannane eingesetzt, um so einen Vergleich zwischen sterisch unterschiedlichen Alkylgruppen zu gewährleisten.

Die Synthese von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**121**) ausgehend vom Boranaddukt **73** erfolgte über die Dilithiierung mit 2.5 Äquivalenten *t*-BuOK und *t*-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach Aufwärmen auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ binnen 40 Minuten und weiteren 10 Minuten bei dieser Temperatur führte die Zugabe von vier Äquivalenten Trimethylchlorstannan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zum distannylierten Produkt **121**.



Schema 6.5: Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**121**).

Die gewählten Reaktionsbedingungen ermöglichen einen direkten Zugang zum *meta*-distannylierten Ferrocenylderivat, welches erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Bildung von Nebenprodukten wird nicht beobachtet. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung (50:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Produkt **121** als braunes Öl mit einer Ausbeute von 48% erhalten.

Durch GC-MS Analyse wurde die Distannylierung bestätigt. Im Chromatogramm ist lediglich ein Signal ($R_t=6.46\text{ min}$) zu beobachten, welcher dem Hauptfragment des Produkts zugeordnet werden kann. Die Anwesenheit von Zinnkernen zeigt sich in der charakteristischen Isotopenverteilung der meisten Signale. Das ¹H-NMR Spektrum ermöglicht eine genaue Zuordnung sämtlicher Signale. Wie zu erwarten befinden sich im Hochfeld bei 0.24 ppm und 0.25 ppm zwei Singulett für die Protonen der Trimethylstannylgruppe. Auffällig ist hier das Auftreten von Protonen-Zinn-Satelliten mit Kopplungskonstanten von ^{117/119}Sn-¹H=27.7 Hz und 26.5 Hz. Die diastereotopen Protonen an der Methylenbrücke sind mit einer Kopplungskonstante von ²J_{HH}=14.1 Hz eindeutig zuordbar. Im ¹H-NMR Spektrum von **121** liegen beide Singulett der Methylgruppen des Amins so nah beieinander, dass nur ein Singulett erkennbar ist.

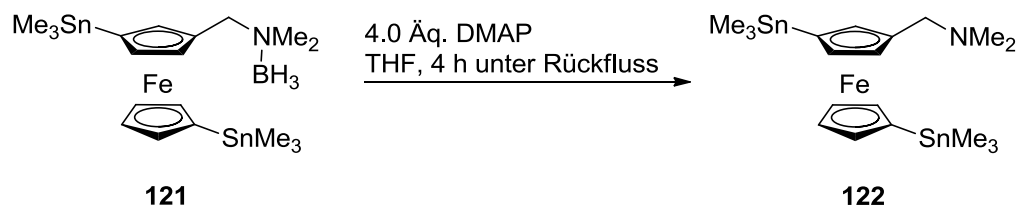
Auffällig ist, dass Aufspaltungsmuster und chemische Verschiebungen im ^1H -NMR Spektrum von bis(trimethylstannyl)substituierten Verbindung **121** und bis(trimethylsilyl)substituierten Verbindungen **83** nahezu identisch sind. In beiden Spektren befinden sich die Signale der diastereotopen Protonen weit im Tieffeld mit Werten von 3.80 ppm bis 3.90 ppm und zeigen somit die gleiche chemische Verschiebung wie die Protonen der Cp-Ringe.

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind die Kohlenstoff–Zinn Satelliten deutlich erkennbar und besitzen Kopplungskonstanten von $^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}=178.9$ Hz und $^{117}\text{Sn}-^{13}\text{C}=170.9$ Hz. Die beiden quartären Kohlenstoffe befinden sich bei 70.4 ppm und 70.5 ppm. Das Signal des Kohlenstoffs an der Methylenbrücke befindet sich bei 69.2 ppm und ist somit im Vergleich zum Bis(trimethylsilyl)-substituierten Ferrocenylderivat, bei dem dieser Kohlenstoff bei 63.7 ppm auftritt, stark ins Tieffeld verschoben.

Im ^{119}Sn -NMR Spektrum bestätigen zwei Signale bei -6.3 ppm und -7.5 ppm die erfolgreiche Distannylierung.

6.2.2 Deborierung zum 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**122**)

Nach erfolgreicher Synthese und vollständiger Charakterisierung des boriierten distannylsubstituierten Ferrocenylderivates **41** erfolgte eine Deborierung unter Zugabe von vier Äquivalenten 4-(Dimethyl)aminopyridin. Bei der Deborierung handelt es sich ebenfalls um eine eigens entwickelte und optimierte Reaktion, die spezielle den Anforderungen für substituierte (Aminomethyl)ferrocene angepasst wurde. Nach Erwärmung unter Rückfluss in THF für vier Stunden und der anschließenden säulenchromatographischen Aufreinigung wurden braune Kristalle der Verbindung **122** in einer Ausbeute von 55% isoliert.



Schema 6.6: Deborierung von **121** zum 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**122**).

Die Auswertung der GC-MS Analyse und der NMR-spektroskopischen Daten bestätigt die Bildung des boranfreien Bis(trimethylstannyl)-substituierten Produktes **32**. Ein Vergleich zwischen dem Boranaddukt **41** und dem boranfreien stannylsubstituierten Addukt **32** zeigt nur minimale Unterschiede. So ist auffällig, dass beim Boranaddukt **41** die zwei diastereotopen Protonen der Methylengruppe durch ein AB-System im Bereich von 3.80 ppm bis 3.90 ppm sichtbar sind.

Beim boranfreien Addukt **32** tritt hingegen ein definiertes Singulett bei 3.32 ppm auf. Die erhaltenen Kristalle wurden durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht, die Struktur soll nachstehend erläutert werden. Die Verbindung **32** kristallisiert aus Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül. Es liegt ein perfekter Inversionszwilling vor, sodass trotz nicht-zentrosymmetrischer Raumgruppe keine enantiomerenreine Verbindung, sondern eine racemische Verbindung vorliegt.

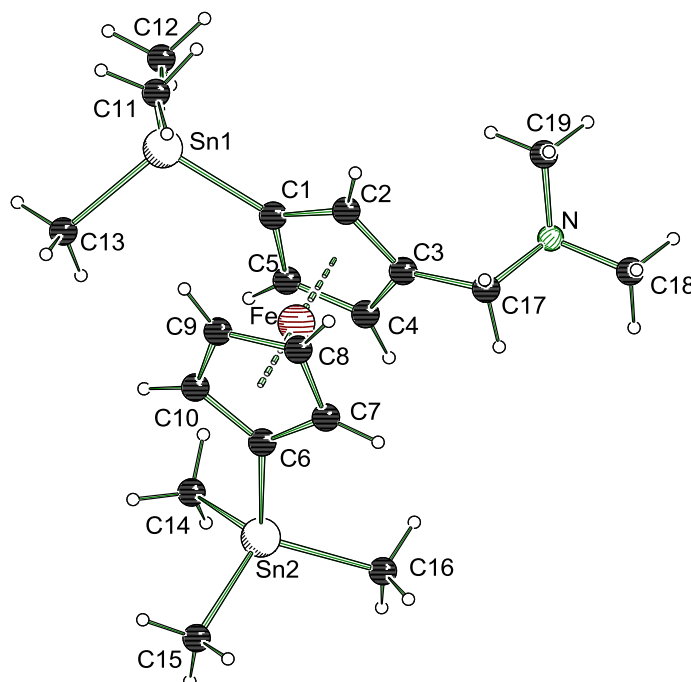


Abbildung 6.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**122**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-C(17) 1.467(5), Sn(1)-C(1) 2.124(4), Sn(2)-C(6) 2.127(4); C(19)-N-C(17) 111.4(3), C(18)-N-C(17) 109.4(4), C(19)-N-C(18) 110.5(4).

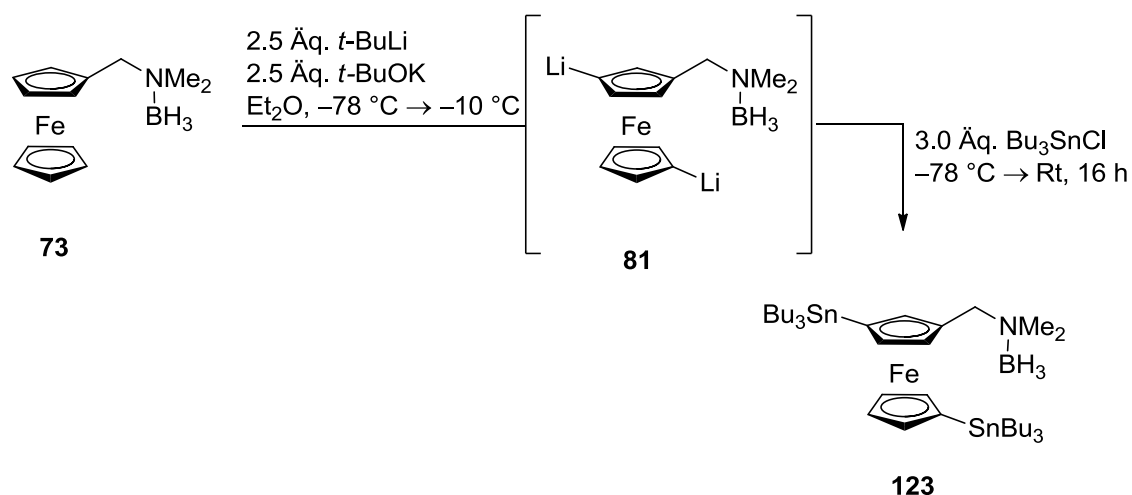
Der Abstand zwischen Aminzentrum und der Methylenbrücke N-C(17) beträgt 1.467(5) Å und zeigt somit keine Abweichung von den literaturbekannten Werten ähnlicher Ferrocenyl-derivate.⁸⁹ Die C(Cp)-Sn-Abstände von Sn(1)-C(1) und Sn(2)-C(6) betragen 2.124(4) Å und 2.127(4) Å und liegen im Rahmen literaturbekannter Werte stannylsubstituierter Ferrocenyl-derivate.⁹²

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**122**).

Verbindung	122
Empirische Formel	C ₁₉ H ₃₃ FeNSn ₂
Wellenlänge [Å]	0.71073
Temperatur [K]	173(2)
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	a = 10.6714(3)
b [Å]	b = 11.1103(3)
c [Å]	c = 18.7994(6)
Zellvolumen [Å ³]	2228.90(11)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [Mg/m ³]	1.695
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	2.866
F(000)	1120
Kristallgröße [mm ³]	0.100 x 0.080 x 0.050
Messbereich 2θ [°]	2.129 bis 26.988
	-13 ≤ h ≤ 13
Index-Breite	-14 ≤ h ≤ 14
	-24 ≤ h ≤ 24
Gemessene Reflexe	60728
Unabhängige Reflexe	<i>R</i> _{int} = 0.0598
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4859 / 0 / 216
Goodness-of-fit an F ²	1.075
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	<i>R</i> 1 = 0.0195, w <i>R</i> 2 = 0.0463
R-Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0209, w <i>R</i> 2 = 0.0470
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.448 und -0.414

6.2.3 Darstellung von 1,1'-Bis(tributylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**123**)

Aufgrund der erfolgreichen Synthese des 1,1'-bis(trimethylstannyl) substituierten Aminomethylferrocen **121**, sollte folgend die Distannylierung mit Tributylchlorstannan zum 1,1'-Bis(tributylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**123**) erfolgen. Das (Aminomethyl)ferrocenboran **73** in THF, versetzt mit 2.5 Äquivalenten *t*-BuOK wurde bei -78 °C mit 2.5 Äquivalenten *t*-BuLi dilithiiert und aufgewärmt. Die Abfangreaktion wurde mit drei Äquivalenten Tributylchlorstannan durchgeführt.



Schema 6.7: Darstellung von 1,1'-Bis(tributylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**123**).

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das distannylierte Produkt **123** als braunes Öl in einer Ausbeute von 46% erhalten. Bereits erste Untersuchungen anhand von ESI-MS bestätigen die erfolgreiche Substitution durch zwei Tributylstannylsubstituenten. Die chemische Verschiebung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist ähnlich dem trimethylstannylsubstituierten Ferrocenylderivat **121**. Auch bei **121** sind die diastereotopen Protonen der Methylengruppe stark ins Tieffeld in dem Bereich von 3.87 ppm bis 4.00 ppm verschoben und überschneiden sich somit mit den Bereich der sieben Cp-Protonen, welche im Bereich von 3.83 ppm bis 4.31 ppm liegen. Ebenfalls sind die Kopplungskonstanten von **123** mit 13.9 Hz ähnlich zu **121** mit 14.1 Hz.

Im ^{13}C -Spektrum ist wiederum das Auftreten von Sn-Satelliten, mit Kopplungskonstanten von $^{117/119}\text{Sn}-^{13}\text{C}=173.4\text{ Hz}$ und 169.5 Hz sichtbar. Die Kopplungskonstanten sind nahezu gleich mit der trimethylstannylierten Verbindung **121**. Die beiden quartären Kohlenstoffatome bei 70.5 ppm und 70.8 ppm zeigen eine ähnliche Verschiebung wie beim trimethylstannylierten Ferrocenylderivat **121**. Das $^{119}\text{Sn-NMR}$ Spektrum bestätigt durch zwei Signale mit einer chemischen Verschiebung von -20.6 ppm und -20.1 ppm die Distannylierung.

Die Boranabspaltung von **123** zu **124** verlief analog zu der Boranabspaltung von **121** zu **122** und wurde durch ESI-MS Analyse bestätigt. Erwähnenswert ist, dass die Protonen der Methylenebrücke im boranfreien Addukt eine Verschiebung ins Hochfeld in den Bereich von 3.35 bis 3.50 aufweisen. Diese Protonen sind als AB-System mit Kopplungskonstanten von 12.6 Hz erkennbar, im Gegensatz zum trimethylstannylsubstituierten Addukt **122**, bei welchem diese Protonen als Singulett auftreten.

Die Dilithierung unter Verwendung zweier sterisch variierender Stannylderivate beweist, dass die Sterik der Alkylgruppe nahezu keinen Einfluss auf die Substitution mit Stannylelektrophilen ausübt, was den Schluss nahe legt, dass auch weitere Stannylderivate erfolgreich synthetisiert werden können.

6.3 Untersuchungen zur *meta*-1,1'-Phosphanaddition von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (73)

Wie im nachfolgenden Kapitel 7 beschrieben, gelang unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei Verwendung von *t*-BuLi als Base eine erfolgreiche *ortho*-Substitution mit Diphenylchlorphosphan an 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**) in guten Ausbeuten

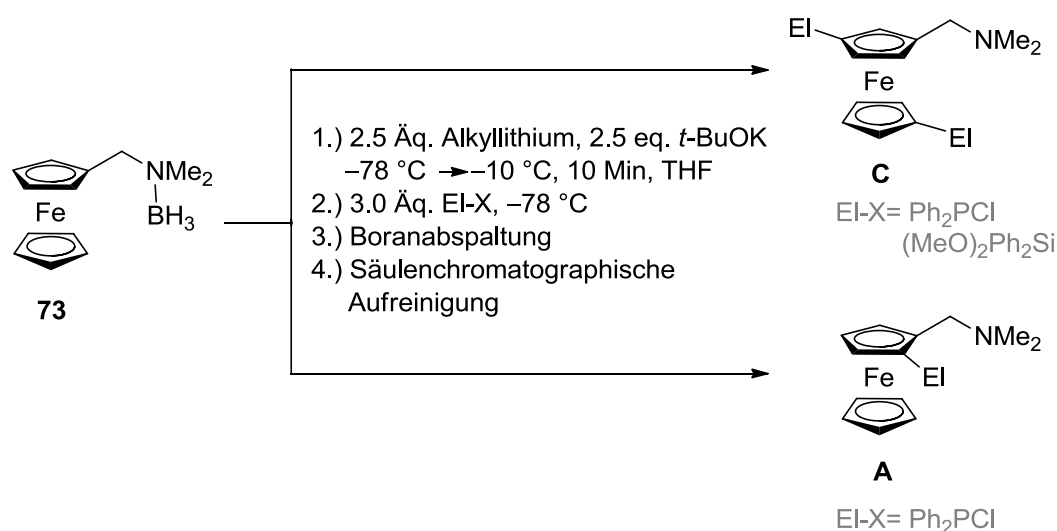
Analog zur Verwendung von Silylsubstituenten sollte die Disubstitution in *meta*-Position und an den unteren Cp-Ring des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans **73** mit Diphenylphosphansubstituenten untersucht werden. Im Verlauf der vorherigen Kapitel 4 bis 6.2 wurden erfolgreich verschiedene Alkyl- und Arylsilane eingesetzt. Die dafür vorgesehenen Reaktionsbedingungen der Dilithiierung sollten durch eine Abfangreaktion mit Chlorphosphanen zum diphosphansubstituierten Produkt führen. Die Dilithiierung erfolgte mit 2.5 Äquivalenten an *t*-BuOK und *t*-BuLi bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF. Nach 30-minütiger Aufwärmzeit auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ drei Äquivalente Diphenylchlorphosphan langsam zugesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (100:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) konnten zwei Fraktionen mit annähernd gleichen Ausbeuten von 0.16 g isoliert werden.

Bereits im ³¹P-NMR Spektrum der ersten Fraktion zeigt sich die Problematik einer fehlenden Selektivität der Reaktion. Neben zahlreichen Signalen im Bereich von -16.7 ppm bis -17.6 ppm treten Signale im Bereich von -22.3 ppm und -26.9 ppm auf. Das ³¹P-NMR Spektrum literaturbekannter monosubstituierter *ortho*-phosphansubstituierter Ferrocenylderivate zeigt ein Signal bei -20.9 ppm . Dies weist eine ähnliche chemische Verschiebung wie das Signal bei -22.3 ppm auf und deutet auf eine *ortho*-Substitution hin.

Die erhaltene zweite Fraktion zeigt im ¹H-NMR Spektrum ebenfalls eine fehlende Selektivität. Durch Vergleich der ¹H-NMR Spektren beider Fraktionen, konnte ausgeschlossen werden, dass es sich um das Edukt handelt. Zu einem geringen Anteil zeigt das ¹H-NMR Spektrum die Anwesenheit einer Verbindung mit einem AB-System bei 2.89 ppm und 3.00 ppm und einer Kopplungskonstante von 12.8 Hz . Bei diesen Protonen handelt es sich um die beiden Protonen der Methyleinheit. Der Vergleich mit disubstituierten Ferrocenylderivaten deutet in diesem Fall auf eine Substitution des Phosphansubstituenten in *meta*-Position am Cp-Ring hin. Aufgrund der Komplexität der NMR-Spektren, hervorgerufen durch die Anwesenheit mehrerer Verbindungen sind weitere Interpretationen nicht möglich.

Das ³¹P-NMR Spektrum zeigt ebenfalls die Bildung mehrerer Nebenprodukte im Bereich von 26.3 ppm bis 36.9 ppm . Zwei intensive Signale treten bei -16.7 ppm und -17.0 ppm auf. Da diese eine andere Verschiebung aufweisen als beim literaturbekannten monosubstituierten Produkt in *ortho*-Position (-20.9 ppm), könnte es sich hier tatsächlich um das *meta*-disubstituierte Produkt handeln.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde die Dilithiierung nicht mit *t*-BuLi sondern mit *n*-BuLi durchgeführt. Im ^{31}P -NMR Spektrum sind wenige Nebenprodukte sichtbar. Es wird ein intensives Signal bei -21.9 ppm beobachtet. Dies deutet auf eine mono *ortho*-Lithiierung hin und nicht auf die erhoffte *meta*-Dilithiierung. In der Bachelorarbeit von H. Wall befindet sich beim *ortho*-substituierten Derivat das Signal bei -21.0 ppm.⁹³ Im ^1H -NMR Spektrum werden hier neben dem Edukt **73** weitere Nebenprodukte beobachtet, die nicht eindeutig bestimmt werden können. Durch die GC-MS Analyse konnte das monosubstituierte Produkt **B** nachgewiesen werden. Ein Fragment mit einer Masse von 285 g/mol entspricht dem Fragment $[\text{PPh}(\text{CpFe})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Beim Einsatz von *s*-BuLi konnte keine Produktbildung beobachtet werden.



Schema 6.8: Wahrscheinliche Produktbildung durch eine *meta*-Disubstitution von **73** mit Diphenylphosphan bzw. Dimethoxydiphenylsilan. Bei Zugabe von Diphenylchlorphosphan ist die Bildung des mono *ortho*-substituierten Produkts nicht auszuschließen.

Ebenfalls problematisch erwies sich die *meta*-Disubstitution des oberen und unteren Cp-Ringes mit Dimethoxydiphenylsilan als Elektrophil. Die Reaktion erfolgte analog zu der bereits vorgestellten *meta*-Disubstitution mit 2.5 Äquivalenten an *t*-BuOK und *t*-BuLi. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (100:1+5 Vol-%; Pen:Et₂O+Et₃N) wurde die erste Fraktion mit einem R_f -Wert von 0.44 und einer Ausbeute von 0.12 g bei 0.3 g Startmaterial isoliert.

Beim Einsatz von Diphenyldimethoxysilan als Elektrophil zeigen sich im ^{29}Si -NMR lediglich zwei Signale bei -18.1 ppm und -18.6 ppm, was auf die erfolgreiche zweifache Substitution zum Produkt **C** hindeutet. Das mono *ortho*-methoxydiphenylsilylierte kristalline Produkt **A** [$(\text{MeO})_2\text{Ph}_2\text{Si}$ als Elektrophil] zeigt für den Silylsubstituenten eine Resonanz bei -6.8 ppm. Aufgrund der nicht deckungsgleichen chemischen Verschiebungen in den ^{29}Si -NMR Spektren zwischen beiden Fraktionen handelt es sich mit Gewissheit nicht um das *ortho*-silylierte Produkt bei der ersten Fraktion. Im ^1H -NMR Spektrum des Produkts **C** besteht ein AB-System bei 3.36 ppm und 3.62 ppm mit Kopplungskonstanten um 13.9 Hz. Für das mono *ortho*-substituierte Produkt **A** beträgt das AB-System Kopplungskonstanten von $J_{\text{HH}}=12.2$ Hz bei 2.88 ppm und 3.53 ppm mit

einer. Hier zeigen sich wiederholt Unterschiede zwischen beiden Fraktionen und bestätigen die Annahme der Produktbildung von **A** und **C**. Bei der ersten Fraktion mit Produkt **C** sind die Protonen der Methoxysubstituenten an beiden Silylgruppen im Vergleich zum *ortho*-silylierten Produkt **A** mit 3.82 ppm und 4.09 ppm weit in das Tieffeld verschoben. Im Bereich von 3.7 ppm bis 4.5 ppm, der charakteristisch für das Auftreten der Cp-Protonen ist, sind viele Signale doppelt vertreten und werden teilweise überlagert.

Dabei handelt es sich womöglich um die Anwesenheit des boranfreien und des Boranaddukts des *meta*-disilylierten Zielprodukts **C**. Auch die Anwesenheit eines Nebenprodukts und des Edukts können aufgrund der unübersichtlichen Überlagerungen nicht vollständig ausgeschlossen werden.

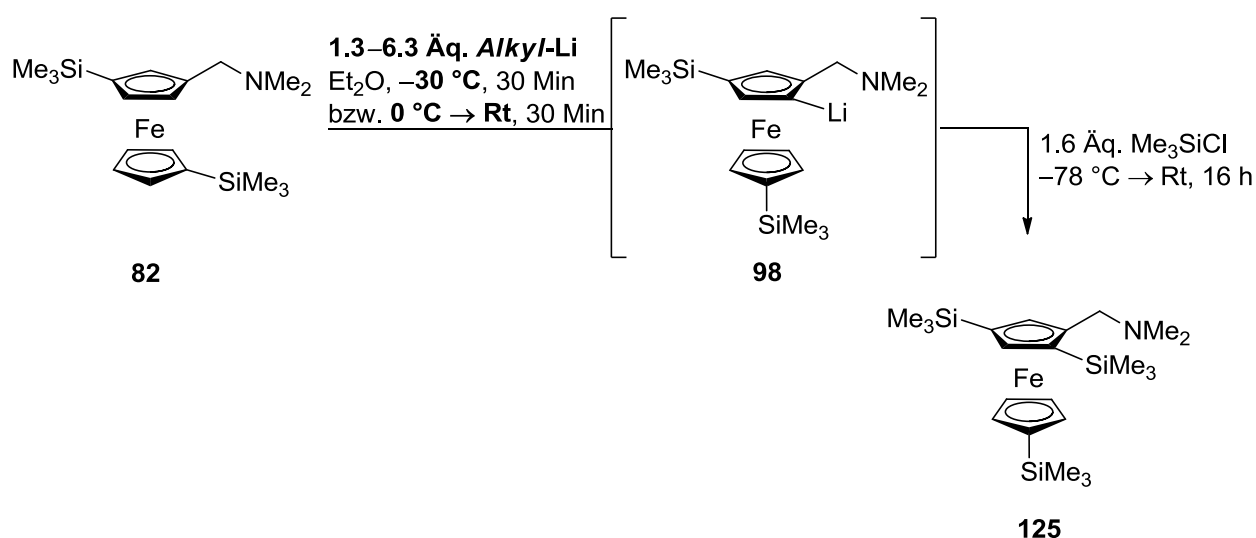
Beide Beispiele der Dilithierung in *meta*-Position sowie des unteren Cp-Rings, gefolgt von Abfangreaktionen mit Diphenylphosphanchlorid und Dimethoxydiphenylsilan zeigen die Grenzen bei der Auswahl der Elektrophile. Aufgrund zahlreicher bisheriger erfolgreicher Beispiele der *meta*-Dilithierungen und Disilylierung, kann davon ausgegangen werden, dass die Dilithierung wie gehabt erfolgte, jedoch die eingesetzten Elektrophile nicht selektiv zum Produkt führten. Grund hierfür könnten neben sterischen Effekten des Elektrophils auch elektronische Effekte sein. Aufgrund der zahlreichen Signale nach der Abfangreaktion mit Diphenylphosphanchlorid im ^{31}P -NMR Spektrum, sowie im ^{29}Si -NMR Spektrum für die Abfangreaktion mit Dimethoxydiphenylsilan kann kein schneller und bevorzugter Li–P-Austausch bzw. Li–Si-Austausch erfolgen.

Die Möglichkeit ist gegeben, dass beide Elektrophile unter den stark basischen Bedingungen mit dem Schlosser-Base/Alkylolithium Aggregat wechselwirken und bevorzugt reagieren und so zu Nebenprodukten führen. Zwar wurde in beiden Fällen durch Säulenchromatographie eine Fraktion isoliert, die mehrere Hinweise auf beide Zielprodukte aufwies, jedoch waren diese Fraktionen in beiden Fällen nicht analyserein, wodurch keine eindeutige Zuordnung durchgeführt werden konnte.

7. *Ortho*-Lithiierung und Substitution von 1,1'-disilyliertem (Aminomethyl)ferrocen 82

7.1 Optimierung der Reaktionsbedingungen für die *ortho*-Lithiierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl-(aminomethyl)ferrocen (**82**)

Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen für eine selektive *ortho*-Lithiierung von **82** wurden mehrere Versuchsreihen gestartet. Die *ortho*-Lithiierung, welche durch den DoM-Effekt des koordinierenden tertiären Amins begünstigt wird, ist bereits literaturbekannt und ein unersetzlicher Syntheseschritt in der Ferrocenylchemie. Die *ortho*-Lithiierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-(dimethylaminomethyl)ferrocen (**82**) ist bisher nicht erforscht und soll deshalb durch Variation mehrerer Parameter untersucht und optimiert werden.



Schema 7.1: Zugang zum trisilylierten Ferrocenylderivate **125** durch die *ortho*-Lithiierung und Silylierung von 1,1'-disilyliertem **82**.

Zunächst sollte das optimale Alkylolithiumreagenz bestimmt werden. Zur Ermittlung des Alkylolithiumreagenzes zur *ortho*-Lithiierung wurden Reagenzien mit sowohl geringer als auch anspruchsvoller sterischer Wechselwirkung, sowie geringer bzw. hoher Basizität gewählt. Dabei wurden Durchführungen mit MeLi, *n*-BuLi, *i*-PrLi und *t*-BuLi unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Ziel dieser Versuchsreihe war es die *ortho*-silylierte Verbindung **125** mit einer möglichst hohen Ausbeute zu synthetisieren und eine zugleich geringe Nebenproduktbildung bzw. Reisolierung des Edukts **82**.

Als Lösungsmittel wurde aufgrund der guten Löslichkeit des Edukts **82** Et₂O gewählt. Ether übt einen koordinierenden und stabilisierenden Effekt bei der Ausbildung des Übergangszustandes der Lithiierung **98** aus. Es wurde ein konstanter Überschuss des Alkyllithiums von 1.3 Äquivalenten gewählt. Dieser garantiert trotz einer möglichen Reaktion mit vorhandener Feuchtigkeit die gewünschte Monolithiierung. Die Reaktionsbedingungen waren in allen Ansätzen analog. Zum in Et₂O gelösten Edukt **82** wurden bei 0 °C 1.3 Äquivalente des jeweiligen Alkylierungsreagenzes zugesetzt, dann 30 Minuten bei Rt gerührt. Bei –78 °C mit 1.6 Äquivalenten Trimethylchlorsilan eingeleitet. Nach wässriger Aufarbeitung wurden ²⁹Si-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

Bei der Lithiierung mit MeLi (Tabelle 7.1, Ansatz **7-A**) wird nur reines Edukt **82** reisoliert. Beim Einsatz von *n*-BuLi deuten nur vernachlässigbar kleine Indizien auf Produktbildung hin (**7-B**). Mit steigender Basizität des Alkylierungsreagenzes, wie *i*-PrLi (**7-C**) und *t*-BuLi (**7-D**) zeigt sich ein annähernd identisches ²⁹Si-NMR Spektrum. Neben geringsten Mengen von Nebenprodukt und Edukt liegt ausschließlich das Produkt **125** vor. Diese Versuchsreihe schließt MeLi und *n*-BuLi für die *ortho*-Lithiierung aus und demonstriert zugleich die hohe *ortho*-Selektivität von sterisch anspruchsvollen, basischen Alkylierungsreagenzien wie *i*-PrLi und *t*-BuLi.

Anschließend wurden mit *i*-PrLi und *t*-BuLi zwei analoge Ansätze durchgeführt, wobei die Reaktionsdauer von 30 Minuten auf eine Stunde erhöht wurde. Da die Reaktionsdauer von 30 Minuten bei Rt bereits erfolgreich war, sollten diese beiden Ansätze einen Einblick in die Nebenproduktbildung erlauben. Die Nebenprodukte waren bei 30 Minuten nur in geringer Menge vorhanden und nicht einwandfrei charakterisierbar. Die nach der wässrigen Aufarbeitung durchgeführte ²⁹Si-NMR spektroskopischen Untersuchungen zeigen auch in diesem Fall die gleichen chemischen Verschiebungen, mit leicht unterschiedlichen Intensitäten. In beiden Ansätzen **7-E** und **7-F** zeigt sich kein Produkt, sondern Edukt in höchsten Mengen mit zwei Signalen bei –3.2 ppm und –3.5 ppm. Zahlreiche Signale deuten auf eine verstärkte Nebenproduktbildung hin. Dies zeigt, dass eine Verlängerung der Reaktionsdauer bei Rt die Reaktion zwischen dem Lösungsmittel und dem Alkyllithium fördert. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 1 ½ Stunden bei Rt zeigt das kaum eine Umsetzung stattgefunden hat, da nur geringfügig kleine Mengen Nebenprodukte und Produkt vorhanden sind. Als Nebenreaktion wird die Deprotonierung des Et₂O beobachtet, die wieder zum Edukt, Ethen und Lithiumenolat führt. Letztes wurde in einer Kristallstruktur als koordinierende Gruppe gefunden (Vgl. Kapitel 8 sowie Kapitel 4).

Diese Ergebnisse werden ebenfalls per GC-MS Analysen bestätigt. So ermöglicht sich nun ein Einblick in die Nebenproduktbildung. Nur bei den Ansätzen die 1 ½ Stunden bei Rt lithiiert wurden, zeigt sich in beiden Fällen ein Signal mit einer molaren Masse von 533 g/mol, das dem tetrasilylierten Produkt **125** entspricht. Dieses liegt jedoch in geringen Mengen, neben weiteren nicht genau ermittelbaren Nebenprodukten, vor.

Tabelle 7.1: Bedingungen der *ortho*-Lithiierung von 1,1-disilylierten Edukt **82** zu **125** in Et₂O unter Variation des Alkylierungsreagenzes (**7-A** bis **7-D**), Reaktionsdauer=30 Minuten bzw. 1 h (**7-E**, **7-F**). Die Bedeutung folgender Abkürzungen lautet wie folgt: E=Edukt, P=Produkt, NP=Nebenprodukt. Die Symbole „>“ oder „<“ sollen das Mengenverhältnis zweier Spezies zueinander verdeutlichen.

Ansatz	Bedingungen	Verhältnis
		²⁹ Si-NMR Spektrum
7-A	1.3 Äq. MeLi, 0 °C → 25 °C, 30 Min	E
7-B	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 0 °C → 25 °C, 30 Min	E minimal P
7-C	1.3 Äq. <i>i</i> -PrLi, 0 °C → 25 °C, 30 Min	P >>> E, NP
7-D	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, 0 °C → 25 °C, 30 Min	P >>> E, NP
7-E	1.3 Äq. <i>i</i> -PrLi, 0 °C → 25 °C, 1 h	E >>> NP
7-F	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi, 0 °C → 25 °C, 1 h	E >>> NP

i-PrLi und *t*-BuLi sind offenbar geeignete Lithierungsreagenzien für die *ortho*-Lithiierung in Anwesenheit zweier Silylsubstituenten am Ferrocenylgrundgerüst. Da *t*-BuLi kostengünstiger ist wurden weitere Untersuchungen unter Variation der Äquivalente dieses Alkyllithiumreagenzes durchgeführt.

Die optimale Stöchiometrie an *t*-BuLi für die *ortho*-Lithiierung bei –30 °C wurde untersucht. Die Lithierungstemperatur wurde von Rt auf –30 °C gesenkt, um in Erfahrung zu bringen, ob durch die tieferen Temperaturen eine bessere Reaktionskontrolle die Nebenproduktbildung reduziert bzw. vollständig minimiert. So wäre eine aufwendige säulenchromatographische Aufreinigung zur Auftrennung des Produkts und der Nebenprodukte, welche eine annähernd gleiche Polarität und Laufschnelligkeit zeigen, überflüssig.

Bei dieser Versuchsreihe wurden die Äquivalente an *t*-BuLi variiert, wobei die Temperatur 30 Minuten lang bei –30 °C konstant gehalten wurde. Dabei wurden 1.3 Äquivalente, 3.3 Äquivalente und 6.3 Äquivalente (Tabelle 7.2, Ansätze **7-G** bis **7-1**) zugesetzt. Der Einsatz solch hoher Äquivalente an *t*-BuLi dient der Untersuchung von Parallelen zwischen der Menge an *t*-BuLi und der Optimierung des Umsatzes. Es hat sich jedoch erwiesen, dass eine Erhöhung der Menge an Alkyllithium das Verhältnis zugunsten der Nebenprodukte verschiebt. Dies spricht für die Ausbildung gemischter Aggregate zwischen *t*-BuLi und dem Enolat, welche eine höhere Reaktivität, also Zersetzung, zeigen. Als einzige zielführende Stöchiometrie an *t*-BuLi kristallisierte sich der Einsatz von 1.3 Äquivalenten heraus. Hier zeigt das ²⁹Si-NMR Spektrum die zu erwartenden drei Signale für das Produkt **125** und keine Nebenproduktbildung wie in den beiden anderen Ansätzen. Auch das ¹H-NMR Spektrum zeigt keine Nebenproduktbildung. Bei einer Steigerung an *t*-BuLi von 1.3 Äquivalente auf

3.3 Äquivalente zeigen sich im ^{29}Si -NMR und ^1H -NMR-Spektrum Nebenprodukte. Zudem war auffällig, dass trotz der höheren Menge an *t*-BuLi der Umsatz sank und vergleichsweise die Menge an Edukt anstieg. Um diese Tendenz zu untersuchen, wurde die Menge an *t*-BuLi auf 6.3 Äq. erhöht. Zusammenfassend spiegelte sich die Tendenz des vorherigen Experiments wider. Im ^{29}Si -NMR Spektrum war die Anwesenheit von Produkt **125** sowie Nebenprodukt sichtbar.

Tabelle 7.2: Bedingungen der *ortho*-Lithiierung vom 1,1-disilylierten Edukt **82** zu **125** in Et_2O unter Variation der zugesetzten Menge an *t*-BuLi.

Ansatz	Bedingungen	Verhältnis ^{29}Si -NMR Spektrum
7-G	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi –30 °C, 30 Min	P
7-H	3.3 Äq. <i>t</i> -BuLi –30 °C, 30 Min	P<<E, NP
7-I	6.3 Äq. <i>t</i> -BuLi –30 °C, 30 Min	P<<< E, NP

Eine Auswertung der Reaktionsbedingungen in Hinblick auf die Produktbildung zeigt, dass 1.3 Äquivalente von *t*-BuLi für die *ortho*-Lithiierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**) bei –30°C und einer Reaktionsdauer von 30 Minuten optimal sind. Eine Erhöhung der Äquivalente zeigt eine Verringerung des Umsatzes von **125** und die gleichzeitige Bildung von Nebenprodukten.

Das trisilylierte Produkt **125** wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung in kristalliner Form erhalten. Die Substitution durch das Chlorsilan wird im ^1H -NMR Spektrum an einem Singulett mit drei zusätzlichen Protonen bei 0.41 ppm bestätigt. Beim Edukt **82** befinden sich die sechs Protonen beider Methylgruppen als Singulett bei 2.07 ppm, beim Produkt ist dieses Singulett geringfügig auf 2.01 ppm verschoben. Bei der gleichzeitigen Anwesenheit von Edukt **82** und Produkt **125** kann durch die geringe Verschiebung beider Singuletts eine eindeutige Verhältnisbestimmung zwischen Produkt und Edukt erfolgen.

Die beiden diastereotopen Protonen befinden sich bei 2.87 ppm und 3.70 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.2 Hz. Beim Edukt **82** existierte das AB-System als zwei sich überlappende Signale bei 3.28 ppm und 3.29 ppm mit einer hohen Kopplungskonstante von 16.8 Hz vor. Die sechs Protonen an den Cp-Ringen befinden sich in einem Bereich zwischen 3.77 ppm bis 4.41 ppm. Dabei können zwei Dubletts ausfindig gemacht werden, die den isolierten Protonen am oberen Cp-Ring zwischen den drei Substituenten zugeordnet werden. Diese befinden sich bei 4.09 ppm und 4.28 ppm mit $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz.

Im ^{13}C -NMR Spektrum zeigt sich der Kohlenstoff der Methylenbrücke beim Produkt **125** bei 60.7 ppm, also um 1.0 ppm ins Tieffeld verschoben. Ebenso bestätigt ein weiterer

quartärer Kohlenstoff bei 75.3 ppm die erfolgreiche Addition des Silylsubstituenten an den oberen Cp-Ring. Der Silylsubstituent in *ortho*-Position hat einen minimalen Einfluss auf den quartären Cp-Kohlenstoff, an welchen sich der (Dimethylamino)methylensubstituent befindet, indem er eine Tieffeldverschiebung von 87.5 ppm auf 93.3 ppm ausübt.

Im ^{29}Si -NMR Spektrum des Edukts **82** befinden sich zwei Signale bei -3.5 ppm und -3.2 ppm. Beim Produkt **125** befinden sich die drei Signale bei -3.6 ppm, -3.4 ppm und bei -2.7 ppm. Die erhaltenen Kristalle wurden durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht, die Struktur soll nachstehend erläutert werden. Die Verbindung **125** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

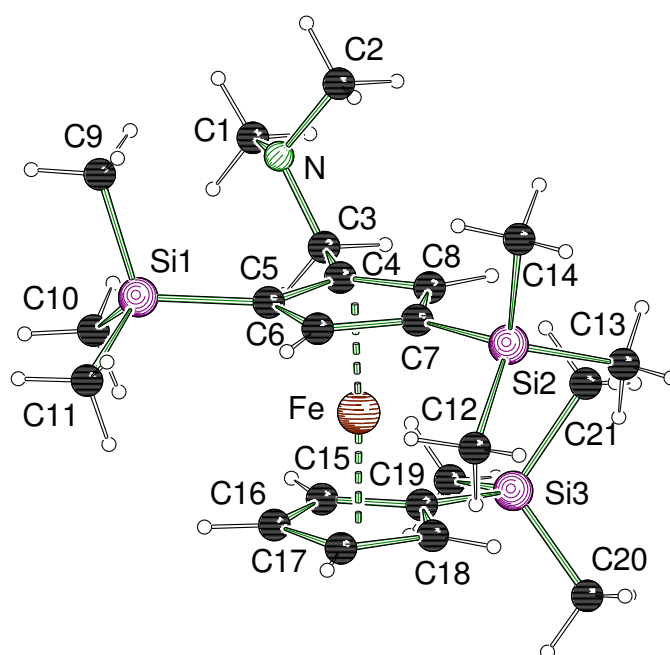


Abbildung 7.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des trisilylierten Ferrocenylderivats **125** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-N 1.473(4), C(2)-N 1.433(6), C(3)-C(4) 1.507(3), C(4)-C(8) 1.423(3), C(5)-Si(1) 1.864(2), C(7)-Si(2) 1.858(2), C(19)-Si(3) 1.859(3); C(3)-C(4)-C(8) 125.5(2), C(6)-C(5)-Si(1) 123.58(17), C(18)-C(19)-C(15) 105.6(3).

Die Bindungslänge C(3)-C(4) 1.507(3) Å zwischen Cp-Ring und der Methylenbrücke ist minimal verlängert, im Vergleich zu den in dieser Arbeit erhaltenen Bindungslängen, liegt aber im Rahmen bekannter Werte. Die Silylsubstituenten des oberen und unteren Cp-Ringes zeigen eine Anordnung, in welcher die geringste Wechselwirkung vorhanden ist. Dabei sind die Bindungslängen C(5)-Si(1) 1.864(2) Å, C(7)-Si(2) 1.858(2) Å und C(19)-Si(3) 1.859(3) Å beinahe gleich. Der Winkel C(3)-C(4)-C(8) beträgt 125.5(2) Å. Die Winkel C(6)-C(7)-C(8) mit 105.6(2) Å und C(18)-C(19)-C(15) mit 105.6(3)° liegen im Vergleich zu anderen Winkeln im Molekül verkleinert vor.

Tabelle 7.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **125**.

Verbindung	125
Empirische Formel	C ₂₂ H ₄₁ NSi ₃ Fe
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	459.68
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>C</i>
<i>a</i> [Å]	12.5053(3)
<i>b</i> [Å]	17.6972(3)
<i>c</i> [Å]	12.3520(3)
α [°]	90
β [°]	97.260(2)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2711.68(11)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.126
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.696
<i>F</i> (000)	992
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.604 bis 54
Index-Breite	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
Gemessene Reflexe	115208
Unabhängige Reflexe	5911 (<i>R</i> _{int} 0.0395)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5911 / 0 / 255
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.089
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0473, <i>wR</i> ₂ = 0.1136
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0533, <i>wR</i> ₂ = 0.1191
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.78 und -0.51

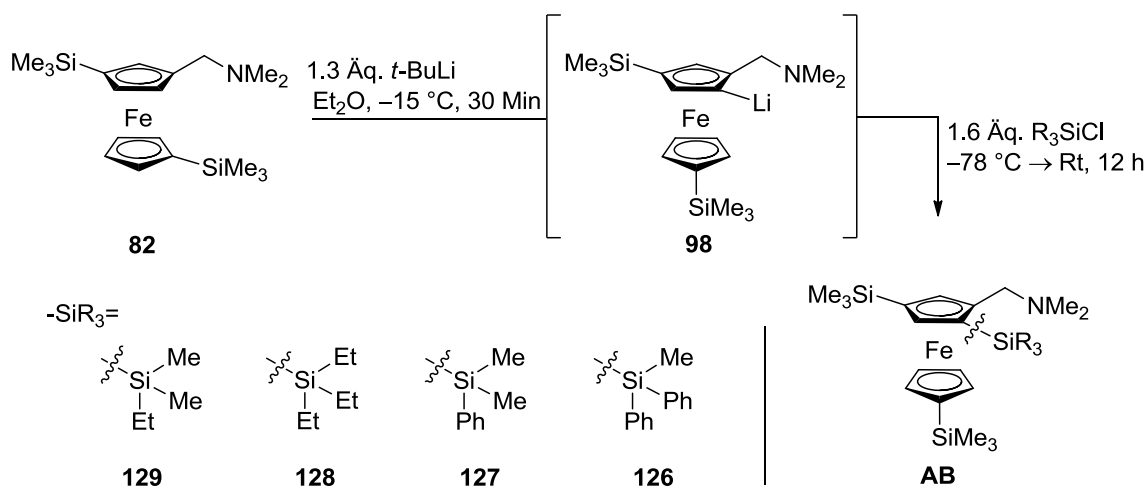
7.2 Untersuchungen zur *ortho*-Derivatisierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**)

7.2.1 *Ortho*-Aryl- und Alkylsilylierung vom *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocen **82**

Nach der erfolgreichen Synthese des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **82** sollte nun der Zugang zu weiteren Derivaten untersucht werden. Neben weiteren aryl- und alkylhaltigen Chlorsilanen, sowie unterschiedlich sterisch anspruchsvollen Methoxysilanen, sollten auch Carbonylverbindungen als Elektrophile eingesetzt werden. Die Substitution am (Aminomethyl)ferrocen in *alpha*-Position zum tertiären Amin, sowie in *meta*-Position des oberen Cp-Ringes und am unteren Cp-Ring war mit dieser Gruppe von Elektrophilen nicht erfolgreich. Die Begründung hierfür beruht auf den speziellen stark basischen Reaktionsbedingungen, die zwar für die *alpha*-Lithiierung und *meta*-Dilithiierung essentiell sind, jedoch die Abfangreaktion mit Carbonylverbindungen gänzlich verhindern. Nun soll untersucht werden, ob unter den für die *ortho*-Lithiierung gewählten Bedingungen die Substitution mit Carbonylverbindungen als Elektrophile zugänglich ist.

Desweiteren sollen neuartige methoxysilylierte Derivate von **82** erstmalig zugänglich gemacht werden. Die *ortho*-Substitution von bereits 1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenen **82** durch Methoxysilane ermöglicht den Einbau einer koordinierenden Gruppe, wie sie z.B. bei Katalysatorliganden vorhanden ist. Dazu kann die Methoxyfunktion am Silan hydrolysiert werden. Dieser Silanolsubstituent wäre eine ideale Ausgangsverbindung für Folgechemie. Unter Berücksichtigung der in *meta*-Position und am unteren Cp-Ring befindlichen Trimethylsilylgruppen würden hier erstmalig neuartige Verbindungsklassen mit noch nicht erforschtem Potential entstehen.

Da sich eine Substitution durch sterisch unterschiedlich anspruchsvolle Chlorsilane, wie in Kapitel 4 beschrieben, in *alpha*-Position sowie am unteren und oberen Cp-Ring in *meta*-Position bewährt hat, sollte nun untersucht werden, ob diese Variation auch für die *ortho*-Position anwendbar ist, wo bisher nur Trimethylsilan addiert wurde. Bei der Auswahl der Elektrophile wurden formal die Methylgruppen der Silyleinheit durch Ethylgruppen oder Phenylgruppen ausgetauscht. So wurden die Substitutionen durch Dimethylethylsilyl-, Triethylsilyl-, Dimethylphenylsilyl- und Methylphenylsilylsubstituenten untersucht.



Schema 7.2: Zugang zu trisilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten.

Die *ortho*-Lithiierung und Abfangreaktion mit dem jeweiligen Chlorsilan erfolgte in allen vier Ansätzen identisch. Dabei wurden zum 1,1'-disilylierten Edukt **82** 1.4 Äquivalente *t*-BuLi bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ langsam zugesetzt. Bereits bei der Zugabe des Alkylolithiums wurde eine intensivere Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Nach weiteren 30 Minuten erfolgte bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ die Abfangreaktion mit den verschiedenen Chlorsilanen. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung konnte in allen vier Ansätzen neben der Reisolierung geringer Mengen des Edukts **82**, die jeweiligen trisilylierten Produkte erhalten werden. Dies wurde in allen Fällen durch die GC-MS Analyse bestätigt. Auffällig war bereits bei der Auswertung der GC-MS Analysen das Auftreten zweier zeitlich verschobener Peaks im Chromatogramm, wobei beide Peaks den jeweiligen trisilylierten Massen zugewiesen werden konnten. Grund hierfür ist das Auftreten zweier Isomere, dabei handelt es sich um Regioisomere.

Kristalle konnten von der methyldiphenylsilylierten Verbindung **126** isoliert und charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um das *ortho*-silylierte Produkt. Die Isomere konnten bei **126** sowie bei den weiteren Verbindungen **127**, **128** und **129** nicht rein isoliert werden. Anhand der NMR-spektroskopischen Daten konnte das in Tabelle 7.4 aufgeführte Isomerenverhältnis bestimmt werden, jedoch konnte keine eindeutige Strukturzuordnung zum jeweiligen Regioisomer zugeordnet werden. Diese orientierenden Untersuchungen sollten als Basis für eine weitere Dissertation zur selektiven *ortho*-Lithiierung dienen und wurden daher nicht weiter verfolgt.

So zeigen sich bei der Abfangreaktion mit Dimethylethylchlorsilan zwei unterschiedlich intensive Signale bei Retentionszeiten von 5.56 Minuten und 6.29 Minuten, welche mit einem Molekülpeak von 473 g/mol dem Produkt **129** entsprechen. Bei der Abfangreaktion mit Triethylchlorsilan wurden zwei Signale im Chromatogramm bei Retentionszeiten von 6.69 Minuten und 7.10 Minuten mit einer molaren Masse von 501 g/mol dem Produkt **128** zugewiesen. Gleiches gilt für das dimethylphenylsilylsubstituierte Produkt **127** mit einer molaren Masse von 521 g/mol, bei $R_t=7.24$ Minuten und 7.71 Minuten.

Beim methyldiphenylsilylsubstituierten Produkt **126** treten ebenfalls zwei unterschiedlich intensive Peaks bei $R_t=8.91$ Minuten und 10.34 Minuten mit einer molaren Masse von 510 g/mol auf. Diese geben das Kationfragment wieder, welches durch Abspaltung des Trimethylsilylsubstituenten entsteht.

Bei allen vier Verbindungen handelt es sich um neuartige Derivate trisilylierter Ferrocenylamine. Die chemische Zusammensetzung dieser Isomere und Derivate konnte durch die Elementaranalysen bestätigt werden. Die NMR-Spektren zeigen ein komplexeres Aufspaltungsmuster. Bei allen vier Verbindungen ist im ^1H -, ^{13}C - sowie ^{29}Si -NMR Spektren ein doppelter Signalsatz unterschiedlicher Intensitäten zu beobachten, die aber keine eindeutige Strukturzuordnung zuließen.

Das Vorliegen von Isomerenverbindungen in unterschiedlichen Verhältnissen kann durch die Bildung von Diastereomeren oder Regioisomeren erklärt werden. Für die Ausbildung von Regioisomeren spricht die Isolierung entsprechender 1,2,3- und 1,3,4-trisubstituierter phosphanhaltiger Ferrocenylderivate in Kapitel 8. Durch das ^1H -NMR Spektrum besteht die Möglichkeit der Bestimmung des Isomerenverhältnisses, welches höchstwahrscheinlich bei wiederholter Versuchsdurchführung nicht im gleichen Isomerenverhältnis erzielbar ist.

Tabelle 7.4: Auflistung der Isomerenverhältnisse der Haupt- und Minderisomere.

	126	127	128	129
	-SiMePh₂	-SiMe₂Ph	-SiEt₃	-SiMe₂Et
Verhältnis	74:26	87:13	77:23	63:37

Beim Produkt **129** mit der geringsten sterischen Hinderung in dieser Versuchsreihe zeigt sich ein Isomerenverhältnis von 63:37. Beim formalen Austausch zweier Methylgruppen durch sterisch anspruchsvollere Ethylreste (**128**) oder durch eine Phenylgruppe (**127**) erhöht sich der Anteil des Hauptisomers auf 77:23 bzw. auf 87:13

Zuletzt soll ein Vergleich charakteristischer chemischer Verschiebungen der Verbindungen **126**, **127**, **128** und **129** erfolgen. Wie zuvor erwähnt, liegen diese Verbindungen als nicht auftrennbare Isomere vor. So zeigen die NMR-spektroskopischen Daten einen doppelten Signalsatz, welcher den Haupt- und Minderisomeren zugeordnet werden konnte, jedoch nicht der Struktur zugeordnet werden konnte. Ein Vergleich zwischen den boranfreien Derivaten und deren Boranaddukten zeigt keine Veränderung der Isomerenverhältnisse durch die Borierung. Die hier genannten chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das Hauptisomer.

In den trisilylierten Verbindungen liegen beide diastereotope Protonen des AB-Systems im Bereich von 2.87 ppm bis 2.96 ppm und 3.44 ppm bis 3.67 ppm vor. Dabei ist die Kopplungskonstante bei allen Verbindungen mit ca. 12.2 Hz identisch. Diese geringfügigen Unterschiede der diastereotopen Protonen sind erste Indizien für minimal auftretende elektronische Unterschiede der Produkte.

Auch in den ^{13}C -NMR Spektren ist der Methylenkohlenstoff bei allen vier Vertretern der trisilylsubstituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivate im kleinen Bereich von 60.0 ppm bis 60.7 ppm lokalisiert. Des Weiteren werden die nur geringfügigen elektronischen Unterschiede zwischen den vier Verbindungen durch die quartären Cp-Kohlenstoffzentren untermauert, die in der nachfolgenden Tabelle 7.5 aufgelistet werden.

In den ^{29}Si -NMR Spektren zeigen die Signale der beiden Trimethylsilylsubstituenten keinerlei Beeinflussung durch die addierten Silylsubstituenten in *ortho*-Position. Die beiden Signale für die Siliciumzentren der Trimethylsilylsubstituenten sind in allen vier Verbindungen identisch und bei -2.7 ppm und -3.4 ppm lokalisiert. Zusätzlich ist beim **129** ein weiteres Signal bei 0.8 ppm, bei **128** bei 0.4 ppm sichtbar, beim Produkt **127** befindet sich das zusätzliche Signal bei -7.9 ppm und bei **126** liegt dieses bei -10.8 ppm vor. Diese Resonanz wird dem Siliciumatom des R_3Si -Substituenten zugeordnet (R=Methyl-, Ethyl-, Phenylrest).

Tabelle 7.5: Gegenüberstellung relevanter Signale der *ortho*-silylierten Derivate (in ppm). Bei **127** konnten durch Überlagerung nicht alle quartären Kohlenstoffe bestimmt werden.

NMR	Gruppe	126	127	128	129
		-SiMePh ₂	-SiMe ₂ Ph	-SiEt ₃	-SiMe ₂ Et
^1H	CpCH ₂ N	2.88, 3.44 $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz	2.87, 3.59 $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz	2.96, 3.61 $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz	2.87, 3.67 $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz
^{13}C	CpCH ₂ N	60.0	60.4	60.5	60.7
	CpC _{quartär} Si	71.7, 73.4, 73.9	73.7	73.3, 76.0, 76.2	70.7, 74.5, 76.2
^{29}Si	2 Me ₃ Si	$-3.3, -2.7$	$-3.4, -2.7$	$-3.4, -2.7$	$-3.4, -2.7$
	R ₃ Si	-10.8	-7.9	0.4	0.8

Das Derivat **126** konnte in Form roter Kristalle erhalten werden und soll nachstehend beschrieben werden. Die weiteren drei Verbindungen wurden als Öle erhalten und sollten durch Borierung zu kristallinen Boranaddukten umgesetzt werden, was nachstehend beschrieben wird.

Die Verbindung **126** kristallisiert aus Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

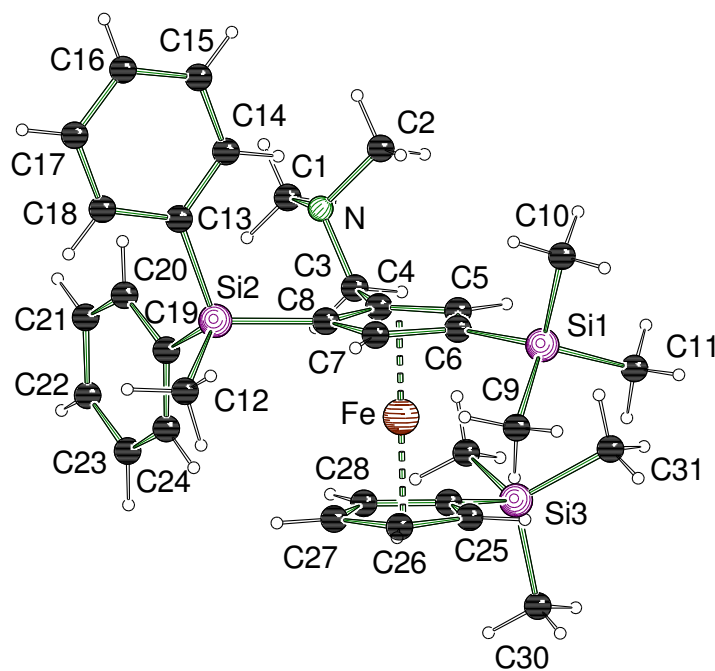


Abbildung 7.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des diphenylmethylsilylsubstituierten Ferrocenylderivats **126** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-N 1.459(3), C(2)-N 1.457(3), C(3)-N 1.460(2), C(3)-C(4) 1.500(2), C(4)-C(5) 1.422(3), C(4)-C(8) 1.435(2), C(6)-Si(1) 1.8644(19), C(29)-Si(3) 1.8610(19), C(8)-Si(2) 1.8648(18), C(13)-Si(2) 1.8794(19), C(19)-Si2 1.8808(19), N-C(3)-C(4) 112.00(15), C(5)-C(4)-C(8) 108.49(16), C(7)-C(6)-C(5) 105.18(16), C(7)-C(6)-Si(1) 125.08(14), C(7)-C(8)-Si(2) 123.08(13), C(25)-C(29)-Si(3) 126.40(14), C(28)-C(29)-Si(3).

Die Bindungslängen zwischen den Cp-Kohlenstoffen und den Siliciumatomen C(6)-Si(1) 1.8644(19) Å, C(29)-Si(3) 1.8610(19) Å, C(8)-Si(2) 1.8648(18) Å sind annähernd identisch und auch zu bereits vorgestellten analogen trisilylierten Derivaten gleich. Die Bindungslängen zu den vergleichsweise sterisch anspruchsvollen Phenylresten sind verlängert, C(13)-Si(2) 1.8794(19) Å, C(19)-Si2 1.8808(19) Å.

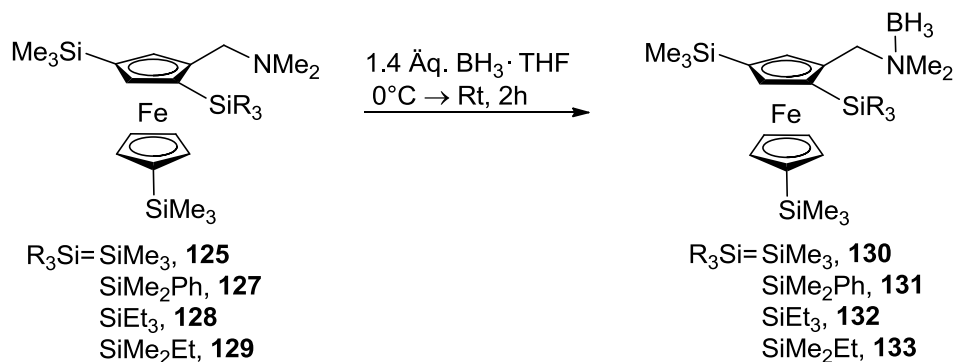
Tabelle 7.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **126**.

Verbindung	126
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₅ Si ₃ FeN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	583.81
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.0866(5)
<i>b</i> [Å]	10.4218(5)

c [Å]	16.5170(7)
α [°]	92.497(4)
β [°]	103.070(4)
γ [°]	108.350(4)
Zellvolumen [Å ³]	1592.86(14)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.217
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.607
$F(000)$	624
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	4.594 bis 51.998
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	14221
Unabhängige Reflexe	6264 (R_{int} 0.0280)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6264 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0788$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0401$, $wR_2 = 0.0835$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.41 und -0.31

7.2.2 Borierung der *ortho*-derivatisierten Ferrocenylverbindungen

Um weitere Kristalle und die damit verbundenen Informationen der Einkristallröntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurden **127**, **128** und **129**, sowie auch die zuvor vorgestellte Verbindung **125** zum jeweiligen Boranaddukt umgesetzt. Die Bedingungen der Boranaddition waren in allen drei Ansätzen analog. Das jeweilige Edukt **125**, **127**, **128** und **129** wurde in THF mit der Boranlösung versetzt.



Schema 7.3: Allgemeines Schema zur Borierung der öligen Produkte **127**, **128** und **129** und des bereits zuvor kristallin erhaltenen **125** zu dessen Boranaddukten.

Neben dem bereits kristallin erhaltenen **125** wurde das borierte dimethylphenylsilylsubstituierte Produkt **127** durch die Boranaddition als Kkristalline Verbindung **131** erhalten. Die Borierung der dimethylethylsilyl- und triethylsilylsubstituierten Verbindungen war zwar erfolgreich, wie anhand spektroskopischer NMR-Daten erkennbar, führte jedoch in beiden Fällen zu einem öligen Produkt. Dies liegt womöglich an der fehlenden Stabilität der borierten Produkte und der dadurch fehlenden analytischen Reinheit. Vorherige Beobachtungen legen den Schluss Nahe, dass nur analytisch hochreine Boranaddukte für die Kristallbildung geeignet sind. Sind die erhaltenen borierten Spezies jedoch nicht luft- und hydrolysestabil, so erfolgt eine kontinuierliche Hydrolyse des Borans, die sich als feiner farbloser Niederschlag im Öl absetzt.

Das Hauptisomer des jeweiligen Boranaddukts zeigt folgende Eigenschaften. Beim Boranaddukt **131** sind beide Methylgruppen am Aminzentrum nicht länger chemisch äquivalent und liegen folglich als zwei Singulets bei 1.79 ppm und 2.08 ppm vor. Die Protonen des AB-Systems sind im Vergleich zum Edukt stark ins Tieffeld (4.04 ppm bis 4.10 ppm) verschoben und werden von den Protonen der Cp-Ringe überdeckt. Im ^{11}B -NMR Spektrum ist ein Singulett bei -6.7 ppm sichtbar, welches charakteristisch für die Borangruppe am Aminzentrum ist. Gleiches wird beim borierten *ortho*-triethylsilylsubstituierten **132** beobachtet. Die Einzelheiten der NMR-spektroskopischen Daten und GC-MS Analysen befinden sich im experimentellen Teil.

Neben dem borierten dimethylphenylsilylsubstituierten Produkt **131** wurde das borierte *ortho*-trimethylsilylsubstituierte Derivat **130** als Kristall erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse soll nachstehen diskutiert werden. Die Verbindung **130** kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

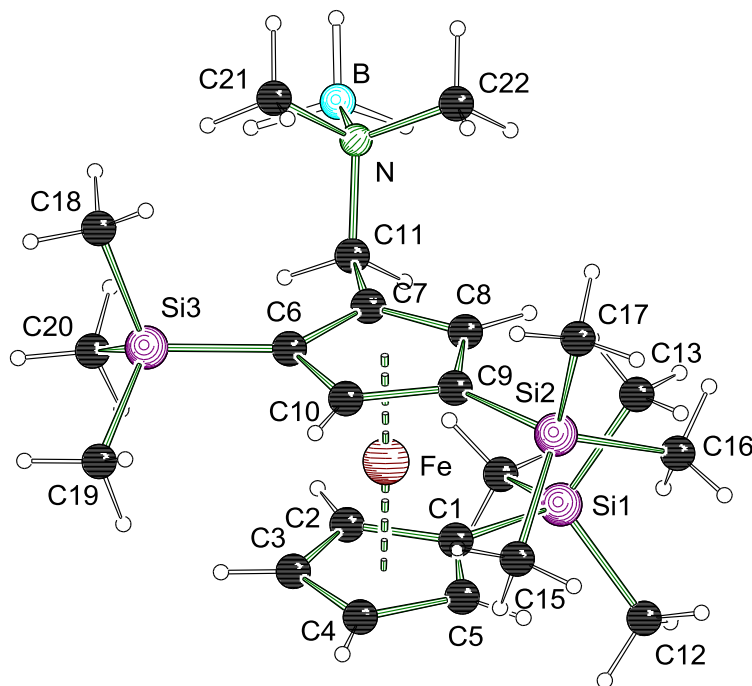


Abbildung 7.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des boriierten *ortho*-trimethylsilylsubstituierten Ferrocenylderivats **130** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-B 1.648(12), N-C(11) 1.509(8), N-C(21) 1.493(9), N-C(22) 1.476(9), C(6)-C(7) 1.459(9), C(6)-C(10) 1.467(8), C(9)-C(10) 1.447(9), Si(1)-C(1) 1.876(7), Si(1)-C(12) 1.851(9), Si(1)-C(13) 1.812(9), Si(1)-C(14) 1.855(9), Si(2)-C(9) 1.862(7), Si(2)-C(15) 1.861(9), Si(2)-C(16) 1.841(8), Si(2)-C(17) 1.861(8), Si(3)-C(6) 1.868(7), Si(3)-C(18) 1.860(8), Si(3)-C(19) 1.876(7), Si(3)-C(20) 1.895(7); C(11)-N-B 107.7(6), C(22)-N-B 109.8(8), C(21)-N-B 110.1(7), C(21)-N-C(11) 109.7(6), C(8)-C(9)-C(10) 105.2(6), C(8)-C(7)-C(6) 107.7(6).

Die Bindungslänge N-B beträgt 1.648(12) Å und liegt somit im Bereich bereits vorgestellter Werte. Die Addition des Boranaddukts führte zu einer geringfügigen Verlängerung der N-C-Bindungslängen in unmittelbarer Nähe, was auf ein Minimieren der Wechselwirkungen zurückzuführen ist. So betragen die Bindungslängen zwischen N-C(21) 1.493(9) Å und N-C(22)-1.476(9) Å. Gleiches Verhalten wird beim Methylenkohlenstoff beobachtet, welcher einen längeren Abstand von N-C(11) 1.509(8) Å beträgt. Die C-Si-Abstände zwischen den Cp-Kohlenstoffen zu den jeweiligen Siliciumatomen und den Kohlenstoffen der Methylengruppen sind im Bereich von Si(2)-C(16) 1.841(8) Å bis Si(3)-C(20) 1.895(7) Å und stimmen mit den in der Literatur bekannten Werten überein.⁹⁰ Die Borangruppe ist vom Ferrocengerüst weggedreht und neigt sich mit einem Bindungswinkel von C(11)-N-B 107.7(6)° leicht zum unteren Cp-Ring um die Wechselwirkung zu minimieren. Die weiteren Winkel zu den Methylgruppen sind mit Werten von C(22)-N-B 109.8(8)° und C(21)-N-B 110.1(7)° größer. Der Bindungswinkel am oberen Cp-Ring C(8)-C(7)-C(6) beträgt 107.7(6)° und ist aufgrund der beiden Substituenten größer als der gegenüberliegende Winkel C(8)-C(9)-C(10) mit 105.2(6)°.

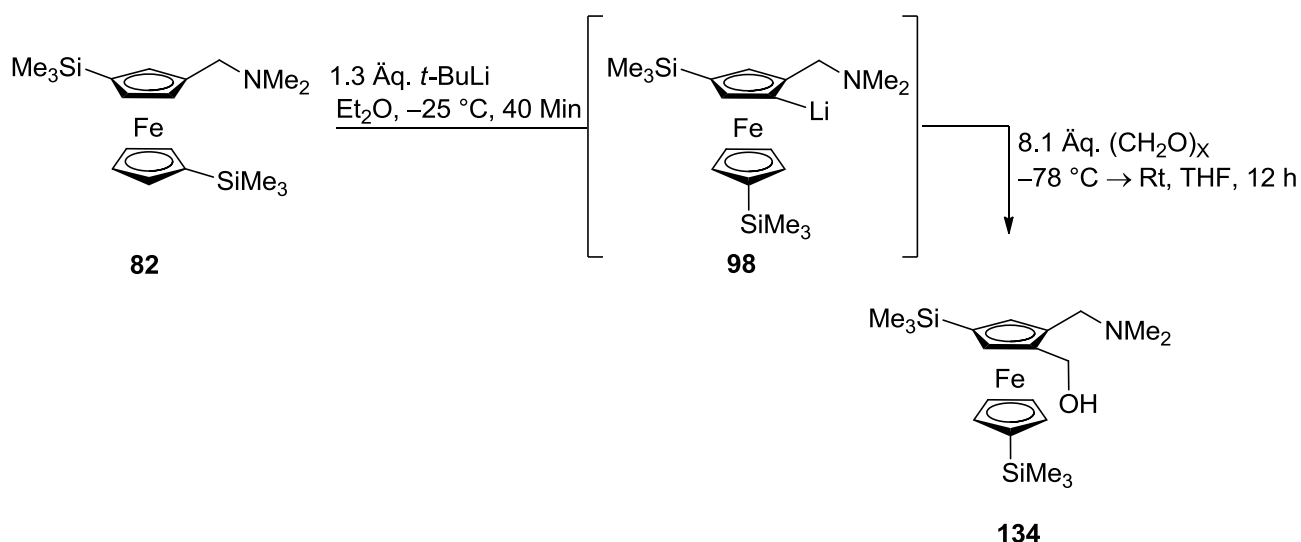
Tabelle 7.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **130**

Verbindung	130
Empirische Formel	C ₂₂ H ₄₄ BF _e NSi ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	473.51
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	12.989(3)
<i>b</i> [Å]	17.971(2)
<i>c</i> [Å]	12.3977(17)
α [°]	90
β [°]	98.998(17)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2858.4(9)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.100
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.661
<i>F</i> (000)	1024
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.534 bis 51.996
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 15$ $-22 \leq k \leq 22$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	21598
Unabhängige Reflexe	5595 (<i>R</i> _{int} 0.1744)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5595 / 0 / 276
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.958
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0870, <i>wR</i> ₂ = 0.1683
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1992, <i>wR</i> ₂ = 0.2254
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.63 und -0.40

7.3 *Ortho*-Hydroxymethylierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**)

7.3.1 Umsatz mit Paraformaldehyd zu **134**

Die *ortho*-Substitution des *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **82** war unter den gewählten Reaktionsbedingungen zugänglich. Die Lithiierung von **82** erfolgte mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Paraformaldehyd wurde im Überschuss von über acht Äquivalenten zugesetzt. Da Paraformaldehyd im Gleichgewicht zur freien Formaldehydform vorliegt, wurde bei Raumtemperatur zunächst THF zugegeben, um die Löslichkeit zu erhöhen und anschließend 20 Minuten bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Dabei veränderte sich die rote Reaktionslösung zu einer trüben rot-orange gefärbten Lösung. Nach weiteren 12 Stunden bei Rt, gefolgt von der wässrigen Aufarbeitung, bestätigte die GC-MS Analyse die Bildung des Zielprodukts **134**.



Schema 7.4: *Ortho*-Substitution des *meta*-1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **82** unter Zugabe von Paraformaldehyd. Das Produkt **134** trägt in *ortho*-Position einen primären Alkohol.

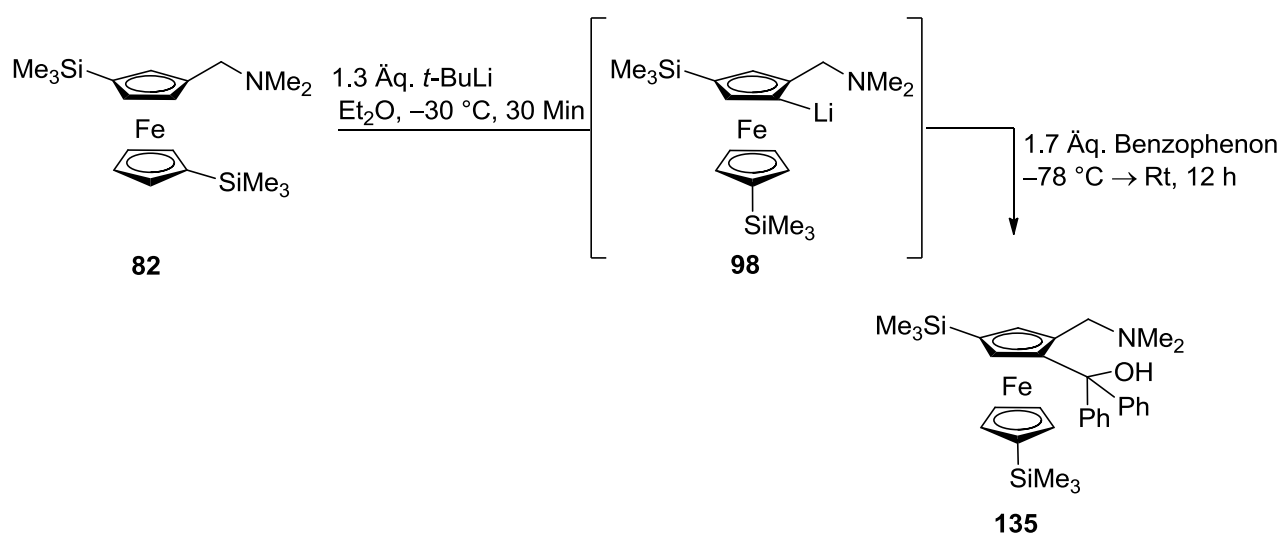
Das Signal mit einer molaren Masse von 418 g/mol ist dem Produkt **134** zuzuordnen. Beim Edukt **82** befinden sich die Signale beider Trimethylsilylsubstituenten im ^{29}Si -NMR Spektrum bei -3.2 ppm und -3.5 ppm , beim Produkt **134** sind diese bei -3.1 ppm und -3.2 ppm lokalisiert, zeigen somit nur geringfügige Unterschiede durch den Substituenten in *ortho*-Position. Durch die *ortho*-Substitution erfahren die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke eine intensivere Aufspaltung. Diese sind nun bei 2.52 ppm und 3.75 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.2 Hz lokalisiert. Ebenso entsteht ein zusätzliches AB-System, gegeben durch die neu gebildete Hydroxymethyleneinheit. Die beiden diastereotopen Protonen in Nähe zum primären Alkohol befinden sich bei 4.38 ppm und 4.87 ppm mit $^2J_{\text{HH}}=12.1\text{ Hz}$. Die Kohlenstoffe beider Methylensubstituenten sind bei 60.0 ppm und 60.5 ppm lokalisiert.

Die Hydroxymethylierung erlaubt den Zugang zu reaktiven tetrasubstituierten Ferrocenylverbindungen, welche an der Hydroxyfunktion für weitere Derivatisierungen

zugänglich sind. So bietet die Hydroxyfunktion die Möglichkeit zur Verknüpfung über eine Ethersynthese oder Veresterung. Damit können substituierte Ferrocenylderivate als Ligandensysteme für elektrochemische Prozesse als Ein-Elektronen-Überträger an einem Trägermaterial immobilisiert werden, beispielweise durch Veresterung mit polymerisierter Vinylbenzoesäure. Dies würde zu einem heterogenen Festphasenkatalysator führen, dessen Aktivität zuvor durch gezielte Funktionalisierung mittels Lithierungsreaktionen eingestellt werden kann.

Weiterhin könnte ein funktionalisiertes enantiomerenreines Ferrocenylderivat als chirales Auxiliär fungieren und damit durch eine Sequenz aus Veresterung und Verseifung wiedergewonnen werden.

7.3.2 Umsatz mit Benzophenon zu **135**



Schema 7.5: *Ortho*-Substitution des *meta*-1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **82** unter Zugabe von Benzophenon. Das Produkt **135** trägt in *ortho*-Position einen tertiären Alkohol.

Als weiteres Elektrophil wurde Benzophenon eingesetzt. Der resultierende tertiäre Alkohol in *ortho*-Position zur (Aminomethylen)brücke ist durch die potentielle Wechselwirkung der Sauerstofffunktion mit Lewis-Säuren als Ausgangsverbindung für die Koordinationschemie von Interesse. Dies spielt vor allem in der Ligandensynthese für Katalysatorsysteme eine wichtige Rolle.

Dabei erfolgte die Synthese von **135** mit kleinen Änderungen zu den bereits beschriebenen *ortho*-Lithierungen. Nach 30-minütiger Rührdauer bei konstanten -30 °C führte die Reaktion zwischen dem 1,1-disilylierten **82** und 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi zum rötlichen lithiierten Zwischenprodukt **98**, welches bei -78 °C mit Benzophenon versetzt wurde. Bereits die bräunlich-grünen Reaktionslösung nach zwölf stündiger Rührdauer bei Raumtemperatur war ein Hinweis auf die erfolgreiche Substitution. Die säulenchromatographische Aufreinigung erbrachte das *ortho*-substituierte rote Produkt in

einer Ausbeute von 96%. Die Bildung von **135** wurde durch die GC-MS Analyse mit einer molaren Masse von 570 g/mol, die dem protonierten Produkt entspricht, bestätigt.

Durch das ^1H -NMR Spektrum wurde das Produkt **135** eindeutig charakterisiert. Neben den Protonen beider Phenylsubstituenten im aromatischen Bereich von 6.94 ppm bis 8.00 ppm, kann auch das Proton der Hydroxygruppe im Tieffeld bei 8.07 ppm durch ein breites Singulett beobachtet werden. Das AB-System der diastereotopen Protonen befindet sich bei 2.62 ppm und 4.22 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.5 Hz, was im Rahmen bekannter Protonen an Methylengruppen liegt. Im Vergleich zum Edukt **82** (AB-System bei 3.28 ppm und 3.29 ppm) zeigt sich hier eine starke Aufspaltung beider Signale zueinander. Dieses Phänomen tritt auch beim zuvor beschriebenen Produkt **134** mit Paraformaldehyd als Abfangreagenz auf. Auch der Methylenkohlenstoff im ^{13}C -NMR Spektrum bei 61.0 ppm ist weit ins Tieffeld verschoben als der analoge Kohlenstoff beim Edukt **82** oder **134**. Im ^1H -NMR Spektrum können die beiden isoliert vorliegenden Protonen bei 4.08 ppm und 4.17 ppm mit $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz am oberen Cp-Ring durch deren Aufspaltung zum Dublett eindeutig zugeordnet werden. Diese bestätigen, dass am oberen Cp-Ring keine räumliche Überfrachtung durch eine 1,2,3-Trisubstitution vorliegt. Die Signale beider Silylsubstituenten im ^{29}Si -NMR Spektrum bei -2.9 ppm und -3.0 ppm werden nur geringfügig durch den Substituenten in *ortho*-Position beeinflusst.

Das Produkt kristallisierte als rote Kristalle aus. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird nachstehend diskutiert. Die Verbindung **135** kristallisiert aus Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

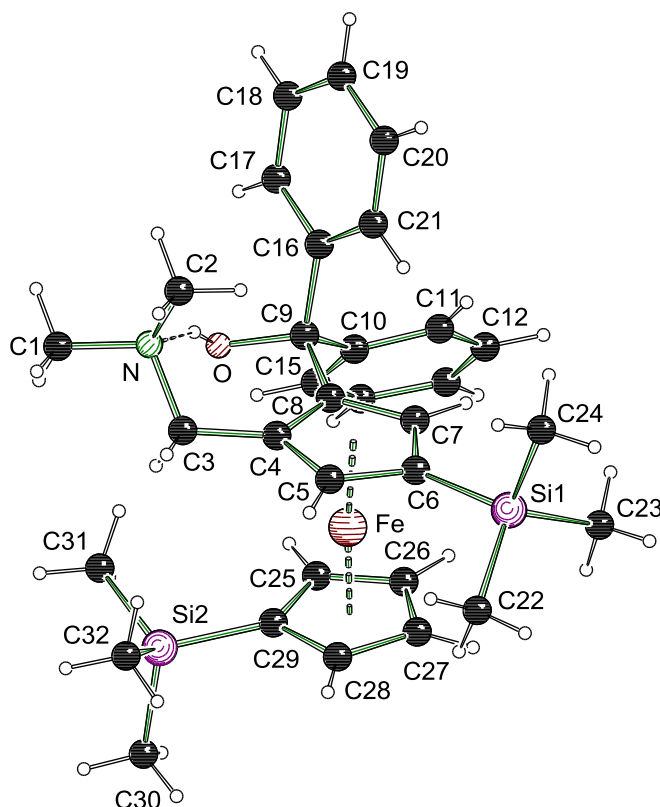


Abbildung 7.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **135** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O(1)-C(9) 1.419(2), C(1)-N(1) 1.457(3), C(2)-N(1) 1.453(3), C(3)-C(4) 1.508(3), C(4)-C(8) 1.443(3), C(6)-C(7) 1.435(3), C(7)-C(8) 1.429(3), C(5)-C(6) 1.425(3), C(9)-C(10) 1.534(3), C(9)-C(16) 1.544(3), C(8)-C(9) 1.531(3), C(22)-Si(1) 1.869(2), C(23)-Si(1) 1.866(2), C(24)-Si(1) 1.866(3), C(29)-Si(2) 1.851(2), C(30)-Si(2) 1.864(2), C(31)-Si(2) 1.869(2), C(32)-Si(2) 1.866(2); C(15)-C(10)-C(9) 121.12(18), O(1)-C(9)-C(16) 109.21(16), C(8)-C(9)-C(10) 111.68(16), C(8)-C(9)-C(16) 109.43(16), C(10)-C(9)-C(16) 109.32(15), C(1)-N(1)-C(3) 109.97(16), C(2)-N(1)-C(1) 110.55(17), C(2)-N(1)-C(3) 112.00(16).

Die Bindungsabstände zwischen dem Stickstoff und den Kohlenstoffen beider Methylgruppen ist mit 1.457(3) Å und 1.453(3) Å den vorgestellten Werten gleich. Die Bindung zwischen C(3)-C(4) mit mit 1.508(3) Å wie erwartet verlängert. Um der sterischen Wechselwirkung zwischen den Aminhenkel und der teritären Alkoholfunktion entgegenzuwirken ist die Bindungslänge zwischen beiden Cp-Kohlenstoffen C(4)-C(8) mit 1.443(3) Å im Vergleich zu den weiteren Abständen im Cp-Ring verlängert. Auch dieses Verhalten wurde bereits bei anderen Kristallstrukturen beobachtet. Die Bindung zwischen O(1)-C(9) beträgt 1.419(2) Å. Dabei ist die Hydroxyfunktion zum Aminzentrum gerichtet, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung entsteht. Die Bindungslängen um das C(9)-Zentrum zeigen mit Werten von 1.531(3) Å bis 1.544(3) Å kaum Abweichungen voneinander. Die Bindungswinkel zwischen O(1)-C(9)-C(16), C(8)-C(9)-C(16) und C(10)-C(9)-C(16) besitzen Werte von 109.21(16) bis 109.43(16).

Tabelle 7.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **135**.

Verbindung	135
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₃ NSi ₂ FeO
Formelmass [g·mol ⁻¹]	569.70
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.6330(5)
<i>b</i> [Å]	9.8999(4)
<i>c</i> [Å]	16.6972(8)
α [°]	79.129(4)
β [°]	85.568(4)
γ [°]	79.749(4)
Zellvolumen [Å ³]	1537.21(12)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.231
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.593
<i>F</i> (000)	608
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.524 bis 51.992
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	20440
Unabhängige Reflexe	6041 (<i>R</i> _{int} 0.0379)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	6041 / 0 / 346
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.062
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0392, <i>wR</i> ₂ = 0.0991
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0464, <i>wR</i> ₂ = 0.1051
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.74 und -0.35

Die *ortho*-Addition eines primären und tertiären Alkohols an ein 1,1'-disilyliertes (Aminomethyl)ferrocenylgrundgerüst wurde erstmalig erfolgreich durchgeführt. Das Produkt **135** mit dem in *ortho*-Position befindlichen tertiären Alkohol ist gegenüber Oxidationschemie inert. Gleichzeitig ist die Verbindung **135** durch den tertiären Alkohol ein idealer Kandidat für die Koordinationschemie. Das Derivat **134** kann an dem primären Alkoholsubstituenten oxidiert werden. Der daraus resultierende Aldehyd könnte

zur Verlängerung der Kohlenstoffkette am Ferrocenylgrundgerüst durch Olefinierungschemie genutzt werden.

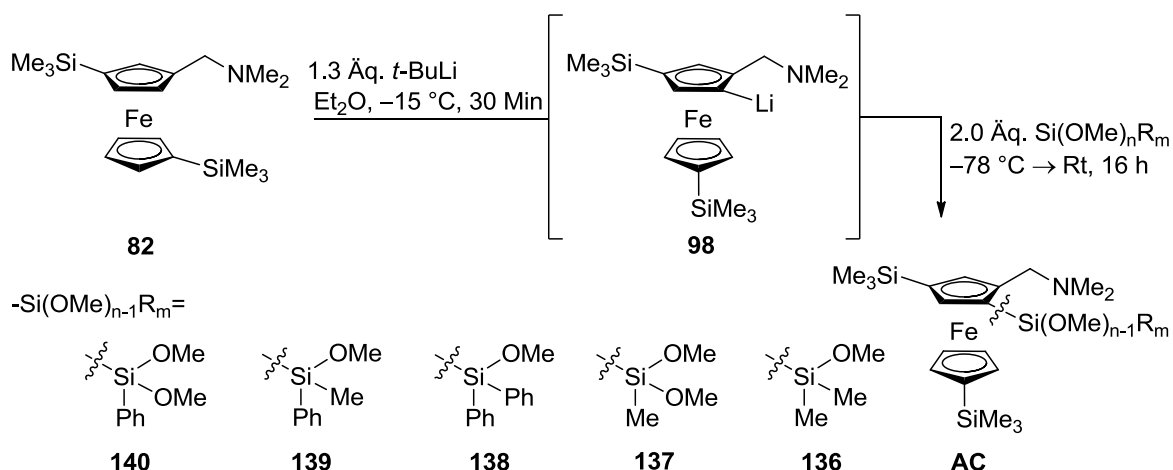
Tabelle 7.9: Gegenüberstellung relevanter NMR-spektroskopischer Signale der *ortho*-substituierten Spezies (ppm).

Gruppe		82	134	135
		Edukt	-CH ₂ (OH)	-C(OH)Ph ₂
¹ H-NMR	CpCH ₂ N	3.28, 3.29 ² J _{HH} =16.8 Hz	2.52, 3.75 ² J _{HH} =12.2 Hz	2.62, 4.22 ² J _{HH} =12.5 Hz
¹³ C-NMR	CpCH ₂ N	59.6	60.0	61.0
	Cp-CSiMe ₃	72.1, 72.6	69.6, 73.7	69.8, 73.8
²⁹ Si-NMR	2 Me ₃ Si	-3.2, -3.5	-3.1, -3.2	-2.9, -3.0

7.4 *Ortho*-Methoxysilylierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**)

Die *ortho*-Substitution durch sterisch mehr oder weniger anspruchsvolle Carbonylsubstituenten und silylsubstituierte Elektrophile konnte erstmalig bei 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-dimethyl(aminomethyl)ferrocen **82** erzielt werden.

Zugleich würde der erstmalige Zugang zu solchen 1,1'-disilylierten Ferrocenylderivaten mit einem oder zwei Methoxyfunktionen in *ortho*-Position eine neue Verbindungsklasse zugänglich machen. Die Methoxyfunktion könnte als koordinierende Gruppe agieren. Auch Folgechemie wie die Hydrolyse der Si-OMe Funktion zum Silanol, also einer Hydroxygruppe am Siliciumzentrum, wäre ein Baustein für folgende Derivatisierungen. Ebenfalls würden sich solche silanolbasierten (Aminomethyl)ferrocene durch eine Kondensationsreaktion für die Synthese von langkettigen, über eine Si-O-Si-Brücke verbundenen Ferrocenyleinheiten eignen.



Schema 7.7: Allgemeine Synthesebedingungen zur Bildung von *ortho*-methoxysilylsubstituierten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)dimethyl(aminomethyl)ferrocenen **136** bis **140**.

Die Synthese der *ortho*-methoxysilylsubstituierten Ferrocenylderivate **136** bis **140** erfolgte für alle in Schema 7.7 aufgeführten Elektrophile analog und soll deswegen nur kurz beschrieben werden. Dabei wurden die zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten.

Das Edukt **82** wurde bei -30 °C mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi versetzt und 30 Minuten gerührt. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf -15 °C und wies eine rote Färbung auf, die auf die erfolgreiche *ortho*-Lithiierung hinwies. Im weiteren Schritt erfolgte die Abfangreaktion mit einem der in Schema 7.7 aufgeführten Methoxysilane. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte in allen Fällen eine säulenchromatographische Aufreinigung. Diese erwies sich auf Grund der gegebenen Polarität der jeweiligen methoxysilylsubstituierten Produkte als problematischer, als bei den in diesem Kapitel vorgestellten aryl- alkyl- und carbonylsubstituierten Ferrocenylderivaten. Trotzdem konnte durch kurze Säulen (3 cm hoch gefüllt) und unter Einsatz eines polaren Laufmittelgemisches von 5:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N eine Aufreinigung erfolgen.

Die GC-MS Analysen zeigen in allen Ansätzen die Bildung der methoxysilylierten Zielprodukte. Für das *ortho*-methylmethoxyphenylsilylierte Derivat **139** wird ein Signal mit einer molaren Masse von 537 g/mol detektiert, welches dem positiv geladenen Produkt entspricht. Gleiches gilt für das *ortho*-methylmethoxydimethoxyphenylsilylierte Derivat **137** und das *ortho*-dimethylmethoxyphenylsilylierte Derivat **136** mit Signalen, welche molare Massen von 491 g/mol und 475 g/mol aufweisen. Beim der Abfangreaktion mit dem Diphenyldimethoxysilan zu **138** zeigt die molare Masse von 526 g/mol das Kationfragment, welches durch Abspaltung der Methylgruppe vom Zielprodukt **138** entsteht.

Aufschlussreicher sind die NMR-spektroskopischen Daten. Auffällig ist, dass die diastereotopen Protonen aller fünf *ortho*-methoxysilylierten Verbindungen eine Kopplungskonstante von 12.2 Hz bzw. 12.3 Hz besitzen und somit identisch zu den

zuvor vorgestellten *ortho*-aryl- und alkylsilylierten Derivaten sind. Der Unterschied in den Verschiebungen der beiden Protonen des AB-Systems beträgt ca. 0.7 ppm. So besitzt das dimethoxyphenylsilylierte Derivat **140** das AB-System bei 2.98 ppm und 3.64, beim methylphenylmethoxysilylierten Derivat **139** ist es ähnlich bei 2.96 ppm und 3.61 ppm lokalisiert, ebenso beim dimethylmethoxysilylierten Derivat **136** mit chemischen Verschiebungen von 2.94 ppm und 3.72 ppm. Bei der *ortho*-diphenylmethoxysilylierten Verbindung **138** ist es geringfügig ins Hochfeld, bei 2.88 ppm und 3.53 ppm verschoben, wohingegen es beim methyldimethoxysilylierten Derivat **137** gering ins Tieffeld bei 3.11 ppm und 3.85 ppm abweicht. Es zeigen sich bei allen Verbindungen die zwischen zwei quartären Kohlenstoffzentren isolierten Protonen als Dubletts im Bereich von 4.22 ppm bis 4.43 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.0 Hz bis 1.3 Hz. Darüber hinaus können bei allen Verbindungen die charakteristischen Gruppen im ^1H -NMR Spektrum zugeordnet werden, wie die Methoxy-, Methyl- oder Phenylgruppen. Auch zu beachten ist, dass die ^{13}C -NMR Spektren aller fünf vorgestellten methoxysilylierten Derivate für den sekundären Kohlenstoff der Methylenbrücke eine chemische Verschiebung bei ca. 60 ppm besitzen. Die quartären Cp-Kohlenstoffe befinden sich bei allen Verbindungen im Bereich von 68.8 ppm bis 74.4 ppm.

In den ^{29}Si -NMR Spektren zeigen sich bei allen Derivaten zwei Signale bei ca. -2.7 ppm und -3.4 ppm. Diese entsprechen den beiden Trimethylsilylsubstituenten am unteren und oberen Cp-Ring in *meta*-Position. Das zusätzliche Signal des addierten Silylsubstituenten ist in der Tabelle 7.10 aufgelistet.

Tabelle 7.10: Gegenüberstellung relevanter Signale in ppm der *ortho*-methoxysilylierten Spezies. Bei **137** konnten die Dubletts aufgrund schlechter Auflösung nicht genau bestimmt werden.

NM R	Gruppe	136	137	138	139	140
		-SiMe ₂ (OMe)	-SiMe(OMe) ₂	-Si(OMe)Ph ₂	-SiMe(OMe)Ph	-Si(OMe) ₂ Ph
^1H	CpCH ₂ N	2.94, 3.72 $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz	3.11, 3.85 $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz	2.88, 3.53 $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz	2.96, 3.61 $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz	2.98, 3.64 $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz
	C-CH-C	4.22, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz	m	4.40, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz	4.24, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz	4.36, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz
		4.32, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz	m	4.43, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz	4.37, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz	4.40, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz
	Gruppen	CH ₃ =0.46	CH ₃ =0.58	OCH ₃ =3.56	OCH ₃ =3.39	OCH ₃ =3.56
		CH ₃ =0.50	OCH ₃ =3.58	Ph-H=7.19-7.25	CH ₃ =0.70	OCH ₃ =3.63
OCH ₃ =3.45		OCH ₃ =3.64	Ph-H=7.73-7.81	Ph-H=7.22-7.30	Ph-H=7.22-7.30	
			7.98-8.01	7.89-7.92	7.99-8.02	
^{13}C	CpCH ₂ N	60.4	60.1	59.7	60.0	59.7
	CpC _q Si	73.4, 73.6, 74.0	73.8, 74.4, 74.5	70.4, 74.1, 74.7	72.2, 73.9, 74.5	68.8, 74.0, 74.8
^{29}Si	R ₃ Si-	-3.4, -2.7, 11.1	-3.3, -2.6, -8.1	-3.4, -2.7, -6.8	-3.4, -2.7, 1.8	-3.4, -2.6, 1.3

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **138** soll im Folgenden besprochen werden. Die Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung sind nachstehend in Tabelle 7.11 aufgelistet. Die *ortho*-methoxydiphenylsilylierte Verbindung **138** kristallisierte aus

Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

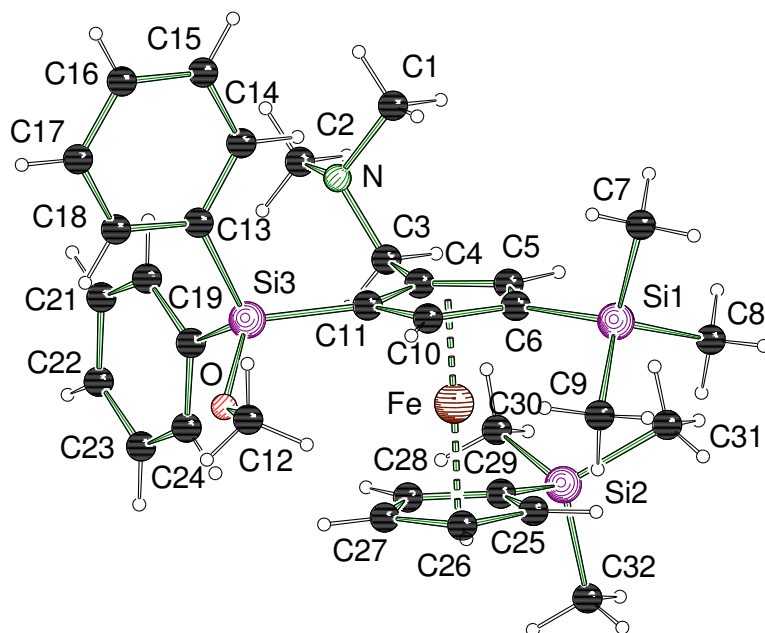


Abbildung 7.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **138** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(12)-O 1.419(2), O-Si(3) 1.6446(13), C(1)-N 1.456(3), C(2)-N 1.458(2), C(3)-N 1.461(2), C(3)-C(4) 1.499(2), C(4)-C(11) 1.440(2), C(4)-C(5) 1.423(2), C(6)-Si(1)-1.8628(18), C(7)-Si(1) 1.864(2), C(8)-Si(1) 1.863(2), C(9)-Si(1) 1.867(2), C(13)-Si(3) 1.8649(17), C(11)-Si(3) 1.8644(17), C(19)-Si(3) 1.8688(18), C(29)-Si(2) 1.8572(18), C(30)-Si(2) 1.859(2), C(31)-Si(2) 1.868(2), C(32)-Si(2) 1.862(2); C(12)-O-Si(3) 124.77(12), O-Si(3)-C(11) 110.44(7), O-Si(3)-C(13) 102.05(7), O-Si(3)-C(19) 108.82(8).

Bei der kürzeren Bindungslänge von C(12)-O 1.419(2) Å handelt es sich um die Methoxyfunktion. Die Bindung O-Si(3) 1.6446(13) Å ist wie bereits bei sauerstoffhaltigen Derivaten verlängert. Die Methoxyfunktion ist aufgrund des sterischen Anspruchs von der Dimethylaminogruppe entfernt. Die Bindungslängen C(1)-N 1.456(3) Å, C(2)-N 1.458(2) Å und C(3)-N 1.461(2) Å sind bereits vorgestellten Kohlenstoff-Stickstoffbindungen gleich. Der Abstand der beiden *ipso*-Kohlenstoffe des Cp-Rings ist mit einem Wert von C(4)-C(11) 1.440(2) Å vergleichsweise kurz zu den auftretenden Cp-C-Abständen. Die Bindungslängen zwischen den Si(1)-, Si(2)- und Si(3)-Zentren zu den jeweiligen Methylkohlenstoffen, sowie zu den Cp-Kohlenstoffen sind im Rahmen bekannter Wert⁹⁰. Der Bindungswinkel C(12)-O-Si(3) beträgt 124.77(12)°. Die weiteren Winkel zwischen O-Si(3)-C variieren sehr stark mit Werten von 110.44(7)°, 102.05(7)° und 108.82(8)°. Dabei zeigt sich der C(12)-O-Si(3)-Winkel mit 124.77(12)° als größter Winkel, was für eine Methoxygruppe spricht.

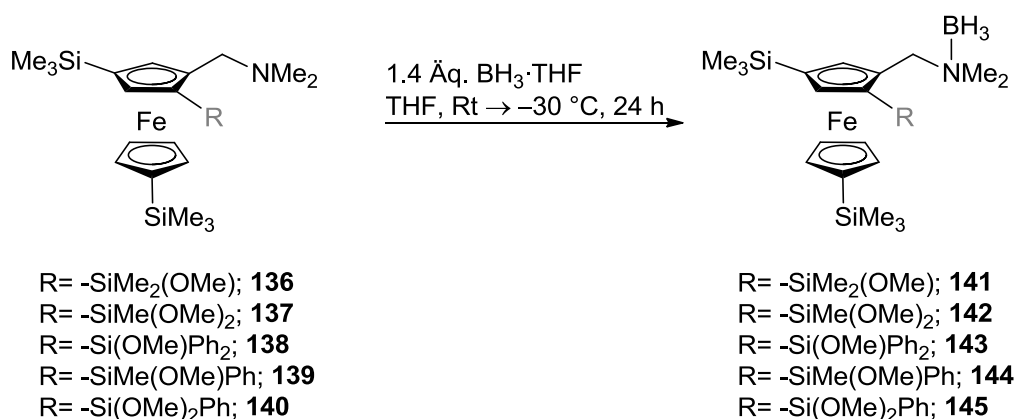
Tabelle 7.11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **138**.

Verbindung	138
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₅ FeNOSi ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	599.81
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.2524(5)
<i>b</i> [Å]	10.5028(4)
<i>c</i> [Å]	16.3644(7)
α [°]	94.050(4)
β [°]	103.043(4)
γ [°]	108.156(4)
Zellvolumen [Å ³]	1612.14(13)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.236
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.604
<i>F</i> (000)	640
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	4.526 bis 53.998
Index-Breite	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Gemessene Reflexe	19731
Unabhängige Reflexe	7001 (<i>R</i> _{int} 0.0312)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7001 / 0 / 352
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.047
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0331, <i>wR</i> ₂ = 0.0771
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0421, <i>wR</i> ₂ = 0.0832
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.41 und -0.23

7.5 Borierung *ortho*-methoxysilylierter 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocene

Da die methoxysilylsubstituierten Ferrocenylderivate eine interessante Verbindungsklasse für die Koordinationschemie darstellen, ist die geometrische Anordnung, vor allem die der koordinierenden Methoxygruppe sowie die Bindungswinkel und -längen dieser Derivate von Interesse. Aufgrund dessen sollten alle fünf methoxysilylierten Derivate **136** bis **140** unter analogen Bedingungen zu kristallinen Boranaddukten umgesetzt werden.

Die Borierung verlief unter Zugabe von 1.4 Äquivalenten der Boranlösung. Anschließend wurden die Ansätze 24 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, um eine langsame Kristallisation zu ermöglichen. Dieser Kristallisationsversuch führte bei den Ansätzen von **138** und **140** zu kristallinen Produkten. Weitere Borierungsansätze zeigten keine kristallinen Produkte. Aufgrund dessen wurden alle Borierungsansätze aufgearbeitet und konzentriert. Keine weiteren kristallinen Produkte wurden erhalten. Lediglich die Zersetzung durch den Luftsauerstoff und Feuchtigkeit wurde durch weiße Ausflockung beobachtet.



Schema 7.8: Übersicht über die Ansätze zur Borierung der methoxysubstituierten Ferrocenylderivate **136** bis **140**.

Die GC-MS und ESI(+)-MS-Analysen bestätigen bei allen Ansätzen die erfolgreiche Isolierung der Boranaddukte. Das ^{11}B -NMR Spektrum zeigt bei allen Verbindungen ein Singulett im Bereich von -6.7 ppm bis -7.0 ppm . Dieser Bereich ist charakteristisch für stickstoffgebundene Borangruppen. Ebenso bestätigt die Auswertung der ^1H -NMR Spektren mit einem breiten Singulett im Bereich von 2.20 ppm bis 3.10 ppm die Anwesenheit der drei Protonen am Boran. Interessant ist ebenso ein Vergleich der Protonen und Kohlenstoffatome in der unmittelbaren Nähe zum Boran. Da die Borangruppe einen elektronenziehenden Effekt auf Protonen und Kohlenstoffatome in näherer Umgebung ausübt, müsste eine durch Abschirmung gegebene Tieffeldverschiebung der Signal in NMR-spektroskopischen Untersuchungen beobachtet werden.

Tabelle 7.12: Gegenüberstellung relevanter Signale in ppm der *ortho*-methoxysilylierten Derivate **136** bis **140** und deren Borananaloga **141** bis **145** (in ppm). Aufgrund von Überlagerungen („Ü“) war die Bestimmung aller Signale nicht gegeben.

Verbindung	¹ H-NMR Spektrum				¹³ C-NMR Spektrum			
	CpCH ₂ N		N(CH ₃) ₂		CpCH ₂ N		N(CH ₃) ₂	
	ohne BH ₃	mit BH ₃	ohne BH ₃	mit BH ₃	ohne BH ₃	mit BH ₃	ohne BH ₃	mit BH ₃
140/145	2.98, 3.64	4.11-4.42	2.02	2.20/2.21	59.7	63.0	45.1	49.5/49.7
-Si(OMe) ₂ Ph	² J _{HH} =12.2 Hz							
139/144	2.96, 3.61	3.25, 3.26	2.01	2.15/2.16	60.0	63.1	45.1	49.5/49.8
-SiMe(OMe)Ph*	² J _{HH} =12.2 Hz	² J _{HH} =13.9 Hz						
138/143	2.88, 3.53	4.13, 4.31	1.94	2.06/2.22	59.7	62.8	45.0	49.7/50.1
-Si(OMe)Ph ₂	² J _{HH} =12.2 Hz	² J _{HH} =14.0 Hz						
137/142	3.11, 3.85	3.28-3.38	2.18	2.26/2.33	60.1	Ü	45.2	63.3
-SiMe(OMe) ₂	² J _{HH} =12.3 Hz							
136/141	2.94, 3.72	4.05-4.25	2.04	2.25/2.27	60.4	Ü	45.0	49.5/49.7
-SiMe ₂ (OMe)	² J _{HH} =12.3 Hz							

Bei der Abfangreaktion mit dem Elektrophil Dimethoxymethylphenylsilan ist beim Produkt **139*** die Bildung von Diastereomeren zu erwarten, eine entsprechende Zuordnung war aber nicht möglich.

Tabelle 7.12 zeigt die Gegenüberstellung der Signale der ¹H- und ¹³C-NMR spektroskopischen Daten der Methylenbrücke und des Dimethylaminzentrums des jeweiligen Boranaddukts und des boranfreien Derivats. Die Addition des Borans an das Stickstoffzentrum führt zur Tieffeldverschiebung der Protonen an der Methylenbrücke. Auch die Kopplungskonstanten der diastereotopen Protonen steigen von 12.2 Hz auf ca. 14.0 Hz an. Für die Kohlenstoffe der Methylenbrücke ergibt sich eine Tieffeldverschiebung der Signale um ca. 3 ppm auf ca. 63 ppm. Der Vergleich der ¹H-NMR spektroskopischen Daten des Dimethylaminzentrums von Edukt und Produkt zeigt beim Produkt das Auftreten von zwei Singulets. Durch die Boranaddition an das Stickstoffatom ist die chemische Äquivalenz beider Methylgruppen nicht länger gegeben, was sich in einer differenzierten chemischen Verschiebung beider Methylgruppen äußert. Auch für die Protonen beider Methylgruppen zeigt sich eine tendenzielle Tieffeldverschiebung um ca. 0.2 ppm bei allen Boranaddukten. Die chemische Verschiebung beider Methylgruppen betragen bei allen boranfreien Edukten ca. 45 ppm. Durch die Boranaddition resultieren zwei Signale, welche durch die Abschirmung des elektronenziehenden Boransubstituenten in einen Bereich von 49.5 ppm und annähernd 50.0 ppm verschoben werden. Somit zeigt sich bei allen Ansätzen eine erfolgreiche Borierung, welche im Fall von Edukt **140** zu Kristallen **145** geführt hat.

Das borierte *ortho*-dimethoxyphenylsilylierte Derivat **145** wurde durch Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht. Die Verbindung **145** kristallisierte aus Et₂O im monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

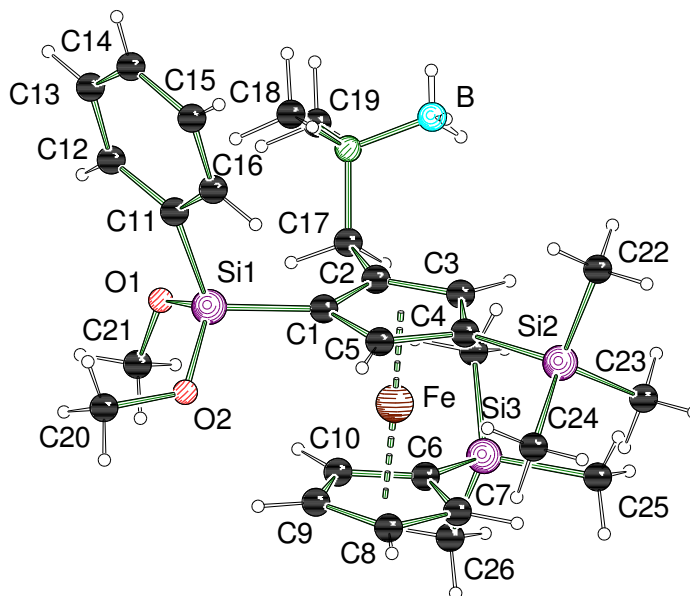


Abbildung 7.6: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Derivats **145** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 1.6356(17), Si(1)-O(2) 1.6307(17), O(1)-C(21) 1.433(3), O(2)-C(20) 1.409(3), Si(1)-C(1) 1.851(2), Si(2)-C(4) 1.865(2), Si(3)-C(6) 1.866(3), Si(1)-C(11) 1.862(3), Si(2)-C(4) 1.865(2); O(2)-Si(1)-O(1) 112.11(9), C(1)-Si(1)-C(11) 110.95(11).

Die beiden Sauerstoffe besitzen zum Si(1)-Zentrum eine Bindungslänge von 1.6356(17) Å und 1.6307(17) Å. Zu den jeweiligen Kohlenstoffen der Methylgruppen weisen diese variierende Bindungslängen von O(1)-C(21) 1.433(3) Å und O(2)-C(20) 1.409(3) Å auf. Zwischen Si(1) und C(11) des Phenylsubstituenten besteht eine geringfügig verlängerte Bindungslänge von 1.862(3) Å, welche durch den sterischen Anspruchs des Substituenten begründet wird. Die Werte für die Bindungslängen zwischen den *ipso*-Kohlenstoffen der Cp-Ringe und den Siliciumzentren mit Si(1)-C(1) 1.851(2) Å, Si(2)-C(4) 1.865(2) Å und Si(3)-C(6) 1.866(3) Å sind im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Werten und den in der Literatur vorgestellten Werten.^{89, 90} Die Anordnung der sich gegenüberliegenden Methoxygruppen besitzt die gering mögliche elektronische Wechselwirkung mit O(2)-Si(1)-O(1) 112.11(9)°. Aufgrund des kleineren Bindungswinkels zwischen C(1)-Si(1)-C(11) mit 110.95(11)° neigt der Phenylsubstituent stärker aus der Ebene hervor, um die Wechselwirkung zu minimieren. Eine Fehlordnung am Si(3)-Zentrum zu den jeweiligen Kohlenstoffen C(25), C(26) und C(27) ist vorhanden.

Tabelle 7.13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **145**.

Verbindung	145
Empirische Formel	C ₂₇ H ₄₆ BFeNO ₂ Si ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	567.58
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> [Å]	10.3061(5)
<i>b</i> [Å]	26.4909(10)
<i>c</i> [Å]	12.0113(5)
α [°]	90
β [°]	100.998(4)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	3219.1(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.171
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.603
<i>F</i> (000)	1216
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.626 bis 54
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 13$ $-33 \leq k \leq 33$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	25025
Unabhängige Reflexe	7016 (R_{int} 0.0312)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	7016 / 3 / 369
Goodness-of-fit on F^2	1.012
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0457$, $wR_2 = 0.1095$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0605$, $wR_2 = 0.1187$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.92 und -0.67

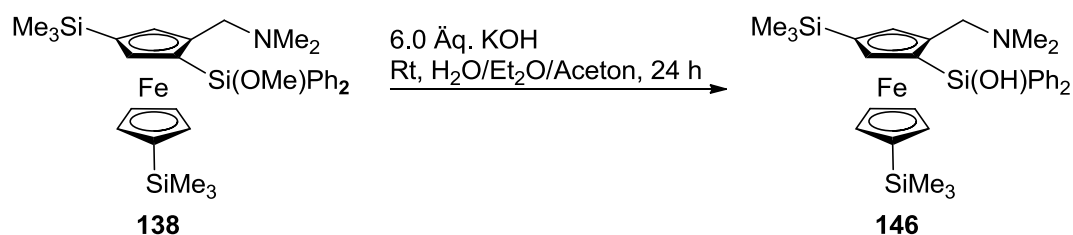
Die Borierung zur Gewinnung der kristallinen Boranaddukte hat sich im Rahmen der Arbeit als erfolgreich etabliert. Es zeigen sich auch Beispiele für sehr hydrolyse- und luftempfindliche Boranaddukte der methoxysilylierten Ferrocenyl-derivate. In einigen Ansätzen wurde nach tagelanger Lagerung ein feiner weißer Niederschlag beobachtet, der sich auf die Hydrolyse des Borans zurückführen lässt. Es konnte beobachtet werden, dass die Bildung kristalliner Boranaddukte nur durch einen hohen Reinheitsgrad

gewährleistet wird, der aufgrund der hier vorliegenden empfindlichen borierten Ferrocenylderivate nicht einwandfrei gegeben ist. Eine Optimierung der Borierungsbedingungen würde möglicherweise die Option kristalliner Boranaddukte gestatten. Hierfür wäre z.B. das Verzichten auf Lösungsmittelzugabe und auf die wässrige Aufarbeitung interessant. Aus der konzentrierten Produktlösung könnten so zeitnah Kristalle erhalten werden, die weder mit Feuchtigkeit noch mit Luftsauerstoff in Kontakt gekommen sind.

7.6 Basische Hydrolyse vom *ortho*-methoxysilyl-substituierten (Aminomethyl)ferrocen

Ausgehend von der erfolgreichen *ortho*-Methoxysilylierung sollen mit der zuvor vorgestellten methoxydiphenylsilylierten Verbindung **138** weitere Versuche durchgeführt werden. Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, sind *ortho*-methoxysilylsubstituierte Ferrocenylderivate interessante Ausgangsverbindungen für eine Hydrolyse der Methoxygruppe zum Silanol. Die dabei durchgeführte basische Hydrolyse stützt sich auf die von P. Steffen vorgestellten Untersuchungen.⁸²

Als Kandidat wurde das *ortho*-methoxydiphenylsubstituierte 1,1'-Bis(trimethylsilyl)dimethyl-(aminomethyl)ferrocen **138** gewählt. Hier sollte der Frage auf den Grund gegangen werden, ob die aufgrund zweier Phenylgruppen sterisch abgeschirmte Methoxygruppe dennoch für die basische Hydrolyse zugänglich ist. Das Edukt wurde in einem Gemisch aus Et₂O, Aceton und H₂O gelöst und mit sechs Äquivalenten KOH versetzt. Durch den großen Anteil an H₂O löste sich der Überschuss an KOH vollständig, welcher die Hydrolyse garantieren sollte. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die Aufarbeitung. Hierzu wurde Et₂O bis zur erkennbaren Phasentrennung zugesetzt. Die vom Lösungsmittel befreite organische Phase wurde durch Säulenchromatographie aufgereinigt.



Schema 7.9: Darstellung vom Silanolferrocenylderivat **146** ausgehend von der methoxysubstituierten Ferrocenylverbindung **138**.

Die erfolgreiche Hydrolyse der Methoxysilanfunktion zum Silanol wird durch die molare Masse des kationischen Produkts **146** von 586 g/mol in der ESI-MS Analyse bestätigt. Im Vergleich zum Edukt **138** zeigen sich im ²⁹Si-NMR Spektrum drei Signale bei -2.9 ppm, -3.3 ppm und -12.0 ppm. Diese beweisen mit der deutlichen Verschiebung des Silans von -6.8 ppm auf -12.0 ppm die erfolgreiche Hydrolyse der Methoxygruppe zum

Silanol. Gleiche Hochfeldverschiebung durch die Umsetzung zum Silanol beschreibt P. Steffen beim *ortho*-diphenylsilanol substituierten (Aminomethyl)ferrocen.⁸² Im ¹H-NMR Spektrum wird das Proton der OH-Funktion durch ein breites Signale bei 1.31 ppm beobachtet. Das AB-System der diastereotopen Protonen befindet sich bei 2.70 ppm und 4.20 ppm mit einer Kopplungskonstante von 12.2 Hz. Beim Edukt lag dieses bei 2.88 ppm und 3.53 ppm. Zugleich sind beim Produkt die Protonen der Methoxyfunktion im ¹H-NMR Spektrum bei 3.56 ppm und der Kohlenstoff im ¹³C-NMR Spektrum bei 51.8 ppm nicht mehr sichtbar, was die Hydrolyse der Methoxyfunktion zu **146** verifiziert. Es zeigt sich nun ein breites Singulett bei 8.70 ppm, welches dem Proton der OH-Funktion zugeordnet wurde.

Das analoge methylphenylmethoxysilylierte Derivat wurde ebenfalls hydrolysiert und es konnte ein Kristall isoliert und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse analysiert werden. Es liegen daher keine weiteren spektroskopischen Daten vor, jedoch soll die Struktur hier vorgestellt werden.

Die Verbindung **146** kristallisiert aus Diethylether im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca*. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül. Dieses Molekül stellt eines der beiden möglichen Diastereomere dar. Die Aufklärung des Diastereomerenverhältnisses dieser Reaktion ist Bestandteil der geplanten Doktorarbeit von C. Golz und wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

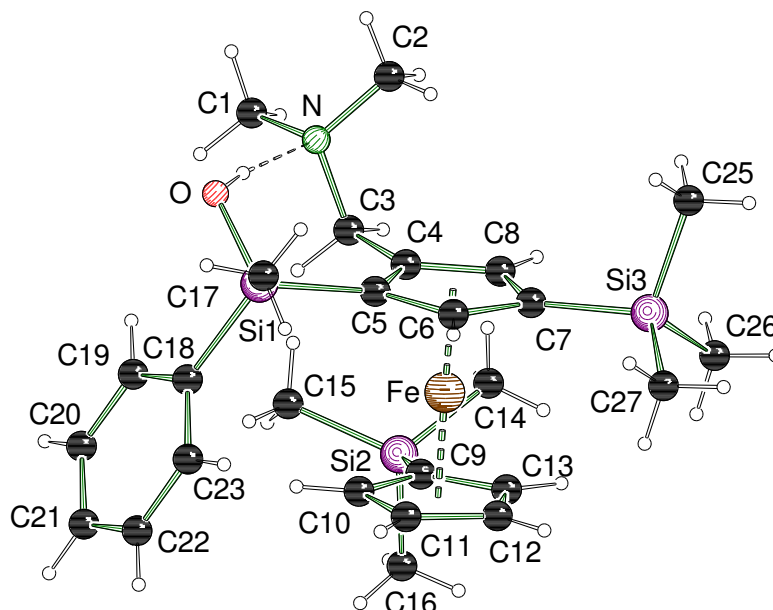


Abbildung 7.7: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **146** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 1.6344(16), Si(1)-C(5) 1.867(2), Si(1)-C(17) 1.843(2), N(1)-C(1) 1.458(3), N(1)-C(2) 1.459(3), N(1)-C(3) 1.475(2), C(3)-C(4) 1.492(3), Si(2)-C(9) 1.856(2), Si(2)-C(14) 1.863(2), Si(2)-C(15) 1.867(2), Si(2)-C(16) 1.868(2), Si(3)-C(7) 1.862(2), Si(3)-C(25) 1.861(3), Si(3)-C(26) 1.856(2), C(5)-C(6) 1.437(3), C(6)-C(7) 1.431(3); O(1)-Si(1)-C(5) 107.21(9), O(1)-Si(1)-C(17) 110.34(10), O(1)-Si(1)-C(18) 107.54(9).

Die Bindungslänge zwischen dem Siliciumzentrum und der Hydroxyfunktion beträgt aufgrund des größeren Atomradius von Sauerstoff Si(1)-O(1) 1.6344(16) Å. Die Bindungslängen zwischen beiden Kohlenstoffen der Methylgruppen zum Stickstoffzentrum sind identisch mit Längen von N(1)-C(1) 1.458(3) Å und N(1)-C(2) 1.459(3) Å und sind im Rahmen bekannter Werte⁸⁹. Die Bindungslänge N(1)-C(3) ist mit 1.475(2) Å verkürzt, im Vergleich zur Bindung C(3)-C(4) mit 1.492(3) Å. Die Bindungslängen der Si(1)- und Si(2)-Atome zu den jeweiligen Kohlenstoffen sind im Bereich von Si(2)-C(9) 1.856(2) Å bis Si(2)-C(16) 1.868(2) Å und stimmen mit den in dieser Arbeit vorgestellten Werten und den in der Literatur bekannten Werten überein⁹⁰. Die Bindungswinkel am Silanol variieren von 107.21(9)° und 107.54(9)° zwischen O(1)-Si(1)-C(5) und dem C(18) und dem weitaus größeren Winkel zwischen O(1)-Si(1)-C(17) mit 110.34(10)°.

Tabelle 7.14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **146**.

Verbindung	146
Empirische Formel	C ₂₆ H ₄₁ NOSi ₃ Fe
Formelmassse [g·mol ⁻¹]	523.72
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	11.2286(4)
<i>b</i> [Å]	16.8229(6)
<i>c</i> [Å]	30.2005(12)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5704.8(4)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.220
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.673
<i>F</i> (000)	2240
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	4.52 bis 53.998
Index-Breite	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Gemessene Reflexe	130825
Unabhängige Reflexe	6239 (<i>R</i> _{int} 0.0861)

Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6239 / 0 / 310
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0415$, $wR_2 = 0.0781$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0575$, $wR_2 = 0.0833$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.39 und -0.27

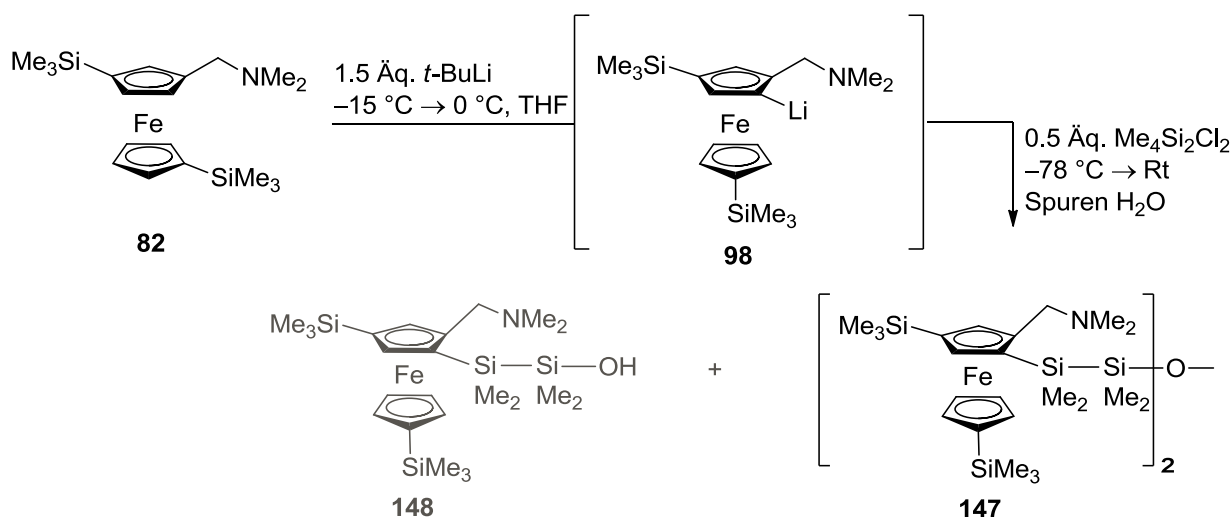
Die Hydrolyse *ortho*-methoxysilylbasierter *meta*-1,1'-disilylsubstituierter Ferrocenylderivaten wurde erstmalig durchgeführt. Die beschriebene Durchführung eröffnet einen leicht zugänglichen Syntheseweg zu *ortho*-silanolsubstituierten *meta*-1,1'-substituierten Ferrocenylderivaten.

7.7 Untersuchungen zur *ortho*-Verbrückung von *meta*-disilylierten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl-(aminomethyl)ferrocen

Im Folgenden soll die Verbrückung zweier Ferrocenylmoleküle über eine Disilaneinheit untersucht werden. Zwei Äquivalente der Ausgangsverbindung, 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenen (**82**) sollten in *ortho*-Position lithiiert und durch das Dichlordisilan $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ an beiden *ortho*-Kohlenstoffen verbrückt werden.

Die Verbrückung eines reaktiven dilithierten Zwischenprodukts durch einen Linker, wie dem Tetramethyldichlordisilan, wurde bereits im Rahmen eigener Forschungen (Kapitel 4) intramolekular durchgeführt. Nun sollte die Verbrückung durch denselbigen Disilan-Linker intermolekular, also zwischen zwei (Aminomethyl)ferrocen-Einheiten erprobt werden. Hierfür muss gewährleistet werden, dass die Verbindung **82** nicht zweifach *ortho*-lithiiert wird, sondern jedes Molekül lediglich einmal in *ortho*-Position lithiiert wird. Die nachstehend gewählten Reaktionsbedingungen wurden bereits erfolgreich für eine *ortho*-selektive Monolithiierung erprobt.

Ein Äquivalent des *meta*-disilylierten Edukts **82** wurde in Et_2O bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ mit 1.5 Äquivalenten *t*-BuLi umgesetzt. Die entstandene rote monolithiierte Spezies wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem halben Äquivalent an $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (50:1+5 Vol-%; Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$) wurden zwei Fraktionen mit unterschiedlichen R_f -Werten von 0.74 und 0.56 isoliert. Die erste Fraktion kristallisierte in Form rot-brauner Kristalle, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse Informationen über die tatsächliche strukturelle Zusammensetzung zeigen. Anders als erwartet liegt der Dimer **147** über ein Sauerstoffzentrum verbrückten vor. Eine zweite Fraktion erbrachte ein weiteres Produkt, welches im weiteren Verlauf als das hydrolysierte Produkt **148** charakterisiert werden konnte und nachstehend diskutiert werden soll.



Schema 7.10: Dimerisierung von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**) mit Tetramethyldichlordisilan zu **147**. Zudem wurden geringe Mengen des hydrolysierten Produkts **148** isoliert.

Die Verbindung **147** entsteht durch die erwartete Monolithierung des oberen Cp-Ringes in *ortho*-Position. Diese Verbindung zeigt eine andere Verbrückung durch den Dichlordisilanlinker an den *ortho*-Positionen zweier monolithierter (Aminomethyl)ferrocenyllderivate. Zu einem Äquivalent des *ortho*-lithiierten Ferrocenyllderivats **98** (Schema 7.10) wurde nur ein halbes Äquivalent an Dichlordisilan zugegeben. Die Kristallstruktur von **147** zeigt aber, dass zwei Ferrocenylsubstituenten nicht wie erwartet über einen Linker, sondern über zwei sauerstoffgekoppelte Disilanbrücken verknüpft wurden. Somit ist die verbrückende Disilaneinheit doppelt vorhanden, worauf die geringe Ausbeute von 28% zurückzuführen ist.

Die ESI-MS Analyse des Kristalls zeigt Fragmente, welche die Bildung des tetrasilyloxyverbrückten Ferrocenylamins **147** mit einer Masse von $m/z=1021$ g/mol bestätigen. Desweiteren zeigen weitere Fragmente die schrittweise Abspaltung der Methylgruppen und des Dimethylaminomethylenhens. Auch große abgespaltene Fragmente von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen **98** mit einem Disilylsubstituenten sind mit $m/z=487$ g/mol vorhanden.

Beim vorgeschlagenen Reaktionsablauf wird unter Abspaltung von LiCl ein Linker, Tetramethylchlordisilan, in *ortho*-Position addiert. Durch bereits vorhandene Spuren von Wasser oder womöglich erst durch die Hydrolyse mit Wasser wird die Chlorsilanfunktionalität zum Silanol hydrolysiert. Dieses führt unter Abspaltung von Wasser zu einer Kondensation mit einem weiteren Silanol und zur Verbrückung beider Moleküle zu **147**.

Das ¹H-NMR Spektrum von **147** zeigt neben der Anwesenheit von **148** ebenfalls geringe Mengen einer Verunreinigung, wodurch die Auswertung der spektroskopischen Daten erschwert wird. Es zeigen sich einige Auffälligkeiten im Bereich der Alkylprotonen. Die neun Protonen der beiden Trimethylsilylgruppen treten als zwei Singulets bei 0.26 ppm und 0.30 ppm auf. Die Protonen der verbrückenden Dimethylsilylgruppen zeigen ein

interessantes Aufspaltungsmuster: Fast alle Methylgruppen treten als einzelne Singulets mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf. Eine chemische Äquivalenz dieser Methylgruppen ist folglich nicht vorhanden. Dieses Aufspaltungsmuster wurde im Rahmen der Forschungen bisher bei keiner anderen tetraalkyldisilylsubstituierten Verbindung beobachtet. Dabei zeigen zwei Singulets bei 1.01 ppm und 1.37 ppm eine auffällige Verschiebung ins Tieffeld. Diese Tieffeldverschiebung spricht für die Anwesenheit des stark elektronenziehenden Sauerstoffzentrums in der Nähe dieser zwei Methylgruppen. Obwohl kein Boran am Stickstoffzentrum vorhanden ist, sind die zwei Methylgruppen der beiden Methylgruppen als zwei separate aber sich beinahe überlagernden Singulets aufgespalten. Die Aufspaltung der diastereotopen Protonen bei 2.87 ppm und 3.66 ppm an der Methylenbrücke ist mit einer Kopplungskonstante von 12.1 Hz erkennbar und besitzt eine Übereinstimmung mit den Kopplungskonstanten bereits beschriebener Verbindungen. Die insgesamt sechs Protonen beider Cp-Ringe befinden sich wie gewohnt im Bereich von 3.81 ppm bis 4.59 ppm.

Im ^{13}C -NMR Spektrum werden bei 73.4 ppm, 73.7 ppm und 74.8 ppm die quartären Kohlenstoffe der C–Si-Bindungen durch ^{13}C -DEPT-NMR Untersuchungen bestätigt. Die Kohlenstoffe beider Trimethylsilylgruppen sind bei 0.4 ppm und 0.6 ppm von Kohlenstoffen der verbrückenden Dimethylsilylgruppen bei –2.2 ppm, –2.1 ppm und 3.1 ppm, 3.4 ppm voneinander trennbar. Mit einer sehr starken Verschiebung ins Tieffeld bestehen Signale bei 27.6 ppm, 30.2 ppm und 30.4 ppm, die jedoch keinem Kohlenstoffatom zugeordnet werden konnten und auf Nebenproduktbildung hindeuten. Die Kohlenstoffe im Bereich von 70.5 ppm bis 93.0 ppm sind den Kohlenstoffen der Cp-Ringe zugeordnet.

Im ^{29}Si -Spektrum sind neben den beiden Signalen für die in *meta*-Position und an den unteren Cp-Ringen vorhandenen Silane bei –3.3 ppm und –2.7 ppm zusätzlich zwei neue Signale bei –24.6 ppm und 5.3 ppm vorhanden, die somit dem verbrückenden Disilan zugeordnet werden. Des Weiteren befindet sich im ^{29}Si -NMR Spektrum bei 3.6 ppm ein Signal, welches eindeutig dem hydrolysierten Nebenprodukt **148** zugeordnet werden konnte. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **147** zeigt zwei über ein Sauerstoffzentrum disilaverlinkte Ferrocenyleinheiten. Wie erwartet befindet sich das verbrückende Disilan in *ortho*-Position. Die Verbindung **147** stellt nur eines der beiden möglichen Diastereomere dar, welche der *meso*-Form entspricht. In der NMR-spektroskopischen Untersuchung ließ sich ein Signalsatz dem Hauptisomer zuordnen, wobei weitere Signale auch auf das Vorliegen eines weiteren Isomers hinweisen. Da die beiden Stereoinformationen im vorliegenden Molekül räumlich weit entfernt sind, ist kein vollständiger doppelter Signalsatz zu erwarten, was eine eindeutige NMR-spektroskopische Zuordnung der Signale verhindert. Ob das abgebildete Isomer das Hauptisomer ist, bleibt offen. Beim NMR-Spektrum des Hauptisomers ist nicht eindeutig klar, ob es die *meso*-Form der gezeigten Kristallstruktur in Abbildung 7.8 aufweist.

Die Verbindung **147** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

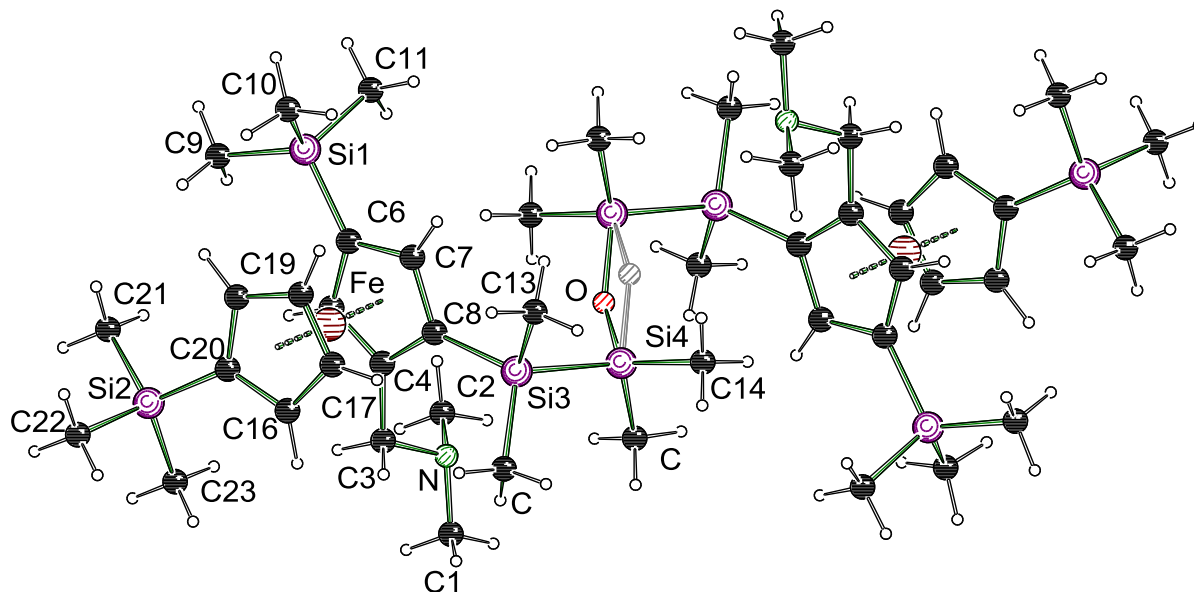


Abbildung 7.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Produkts **147** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.464(6), C(6)-Si(1) 1.861(6), C(8)-Si(3) 1.859(5), C(20)-Si(2) 1.847(7), Si(3)-Si(4) 2.351(2), C(13)-Si(3) 1.895(6), C(12)-Si(3) 1.877(6), C(14)-Si(4) 1.866(7), C(15)-Si(4) 1.836(7), O-Si(4) 1.634(12), C(8)-Si(3)-Si(4) 111.95(17), O-Si(4)-Si(3) 107.2(4).

Die Verbindung **147** liegt im Kristall mit einem fehlgeordneten Sauerstoffatom vor. Der C(3)-N-Abstand beträgt 1.464(6) Å. Dies entspricht der in der Literatur bekannten Werten.⁸⁹ Die Si(3)-Si(4)-Bindung besitzt einen Abstand von 2.351(2) Å. Das analoge *ortho*-verbrückte Ferrocenylderivat weist eine Si-Si-Bindungslänge von 2.342 Å auf und zeigt damit eine hohe Ähnlichkeit mit dem *ortho*-unverbrückten Ferrocenylderivat.^[19]

Tabelle 7.15: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung vom Produkt **147**.

Verbindung	147	
Empirische Formel	C ₄₆ H ₈₈ Fe ₂ N ₂ OSi ₈	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Temperatur [K]	173(2)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
a [Å]	a = 15.002(3)	
b [Å]	b = 10.2091(19)	β = 108.19(2)°
c [Å]	c = 20.437(4)	
Zellvolumen [Å ³]	2973.7(10)	
Formeleinheit pro Zelle	2	
Berechnete Dichte ρ [Mg/m ³]	1.141	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.680	
F(000)	1100	

Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.10 bis 25.00
	-17 \leq h \leq 17
Index-Breite	-12 \leq h \leq 12
	-23 \leq h \leq 24
Gemessene Reflexe	25697
Unabhängige Reflexe	$R_{\text{int}} = 0.1255$
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5232 / 0 / 283
Goodness-of-fit an F^2	1.034
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0656$, $wR2 = 0.1299$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1545$, $wR2 = 0.1691$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.591 und -0.275

Die zu Beginn dieses Abschnittes 7.7 erwähnte Isolierung von zwei Produkten **147** ($R_f=0.74$) und **148** ($R_f=0.56$), welche durch eine säulenchromatographische Aufreinigung erhalten wurden, unterscheiden sich wie folgt in ihren ¹H-NMR Spektren.

Auffällig ist das Aufspaltungsmuster der Methylsilylgruppen, die nicht chemisch äquivalent sind. Wie bei **147** treten auch bei **148** diese Protonen als Singulets auf. Bei **48** sind die Methylprotonen der Me₄Si₂-Gruppe als vier Singulets mit jeweils drei Protonen sichtbar. Die sechs Protonen der Dimethylamingruppe befinden sich bei 1.93 ppm. Im Vergleich zeigt die zuvor beschriebene verbrückte Verbindung **147** zwei nahezu überlappende Singulets bei 2.04 ppm und 2.05 ppm. Es sind keine weiteren auffälligen Unterschiede zur bereits beschriebenen Verbindung **147** sichtbar.

Bei **148** liegen die beiden diastereotopen Protonen ebenfalls bei 2.64 ppm und 3.68 ppm und besitzen analoge Kopplungskonstanten von 12.2 Hz. Die sechs Protonen im Bereich von 3.88 ppm bis 4.45 ppm werden den Cp-Protonen zugeordnet. Im ¹³C-NMR Spektrum sind zwei Signale mit nahezu gleicher chemischer Verschiebung von 0.2 ppm und 0.6 ppm für beide Trimethylsilylgruppen sichtbar. Die Signale der Methylkohlenstoffe der verbrückenden Dimethylsilyl-Einheiten befinden sich bei -3.8 ppm und -2.7 ppm sowie bei 1.1 ppm und 1.8 ppm. Im Vergleich zu **147** sind die Signale der Methylgruppen schwächer ins Tieffeld verschoben. Diese höhere Abschirmung der Kohlenstoffe deutet auf schwächer elektronenziehende Substituenten als bei **148** hin.

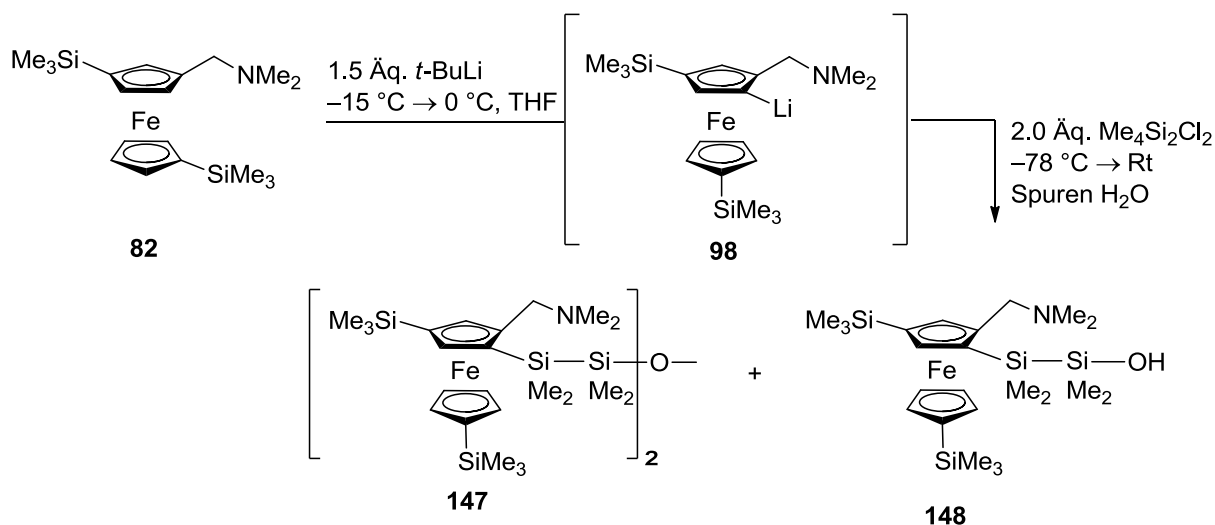
Anhand des ²⁹Si-Spektrums können weitere Aussagen zur Struktur von **148** getroffen werden. Die beiden Signale bei -2.7 ppm und -3.4 ppm zeigen eine charakteristische Verschiebung für die Trimethylsilylsubstituenten am freien Cp-Ring und in *meta*-Position. Hierzu kommen zwei Signale bei 4.1 ppm und bei -25.6 ppm, welche wohl die Disilasubstituenten am Cp-Ring repräsentieren. Aufgrund der starken Verschiebung des letzten Signals ins Tieffeld, handelt es sich um die Dimethylsilyleinheit welche nicht am

Cp-Ring gebunden ist, sondern welche die Sauerstofffunktion trägt. Demnach sind die beiden Dimethylsilyl-Einheiten in einem chemisch stark unterschiedlichen Umfeld.

Dieser Strukturvorschlag wurde mittels GC-MS Untersuchungen verifiziert. Wie zuvor bei der über eine $(\text{SiMe}_2\text{SiMe}_2)_2\text{O}$ -Einheit verbrückten Verbindung **147**, ist auch **148** für das Auftreten des Molekülpeaks nicht stabil genug. Bei einer Retentionszeit von $R_t=6.39$ Minuten zeigt sich ein Fragment mit $m/z=474$ g/mol. Dieser entspricht dem an beiden Cp-Ringen trimethylsilyl-substituierten Dimethyl(aminomethyl)ferrocen mit einem $[\text{SiMe}_2\text{SiH}_2]^+$ -Substituenten. Die Ermittlung der genauen Struktur durch GC-MS Untersuchungen ist nicht möglich, jedoch führt das Fragment auf ein tetramethyldisilylierte Produkt zurück. Aufgrund des fehlenden Molekülpeaks kann auch durch die GC-MS Analyse die genaue Struktur nicht vollständig verifiziert werden.

Erst die Untersuchung anhand des ESI-MS führt zur Klärung der Frage, ob das Tetramethyldisilylchlorid-Fragment zum Silanol hydrolysiert wurde. Mit einer molaren Masse von 520 g/mol bestätigt das ESI-MS das positiv geladene Tetramethyldisilyl-Fragment mit einer Hydroxyfunktion. Ein Fragment mit $m/z=475$ g/mol resultiert ebenfalls aus dem Produkt **148**. Dies entspricht dem Produkt ohne die Dimethylamino-Gruppe.

Die Auswertung der NMR-Spektren und ESI-MS Spektren sowie der Ergebnisse der GC-MS Untersuchungen bestätigen das Vorliegen von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-dimethyl(aminomethyl)ferrocenes **148** mit einer Tetramethyldisilan-1-ol-Gruppe.



Schema 7.11: Möglicher Syntheseweg zum tetramethyldisilyl-1-ol substituierten Produkt **148**.

Da für die Ausbildung des in der ersten Fraktion erhaltenen bis(tetramethyldisilyl)oxo-verbrückenden Produkts **147** zwei Äquivalente an Dichlortetramethyldisilan eingesetzt wurden, wurde unter Betracht dieser Produktbildung ein Ansatz mit erhöhter Menge an Dichlortetramethyldisilan durchgeführt. Es wurden nun äquimolare Mengen an Edukt **82** und Disilan eingesetzt, um die Ausbeute der verbrückten Spezies **147** zu erhöhen. Unter den wie zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen mit 1.5 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die *ortho*-Lithiierung durchgeführt. Das erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (5:1+5 Vol-%; Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$).

Auch hier wurden zwei Produkte durch die säulenchromatographische Aufreinigung erhalten, welche die identischen R_f -Werte wie im Ansatz zuvor besitzen. Die weiteren analytischen Daten beider Verbindungen sind identisch mit den zuvor beschriebenen Produkten **147** und **148**. Das verbrückte Produkt **147** wurde in einer Ausbeute von 0.071 g isoliert.

Das unverbrückte, hydrolysierte Produkt **148** wurde in einer Ausbeute 0.30 g erhalten. Somit zeigt eine Erhöhung der Äquivalente an $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ die schnellere und bevorzugte Ausbildung vom Produkt **148**. Demnach verläuft die Hydrolyse des Disilalinkers schneller als die Verbrückung zweier Disilalinker über ein Sauerstoffzentrum. Es ist nicht gelungen **148** durch Borierung mit dem BH_3 -THF-Komplex in kristalliner Form zu erhalten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte kein analytisch reines Produkt erhalten werden. Jedoch konnte die Borierung durch das Auftreten eines Signals bei -7.6 ppm im ^{11}B -NMR, sowie der charakteristischen Aufspaltung der Protonen der Dimethylamin-Gruppe bei 2.23 ppm und 2.26 ppm bestätigt werden. Es konnten selbst nach mehrwöchiger Lagerung keine Kristalle erhalten werden. Die nachfolgende Tabelle verdeutlicht Parallelen und Differenzen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Dimers **147** und des Silanols **148**.

Tabelle 7.16: Tabellarische Auflistung relevanter NMR-spektroskopischer Daten der Verbindungen **147** und **148**. Zur Ermittlung der R_f -Werte wurde eine Dünnschichtchromatographie in $\text{Et}_2\text{O}:\text{Pentan}+\text{Et}_3\text{N}$ im Verhältnis 5:1+5 Vol-% durchgeführt. Bis auf die R_f -Werte liegen die Werte, sofern nicht anders angegeben, in ppm vor.

	Signale	Dimer 147	Silanol 148
R_f-Wert		0.74	0.60
NMR ^{29}Si	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-24.6, -3.3	-25.6, -3.4
		-2.7, 5.3	-2.7, 4.1
^1H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2.05, 2.06	1.94
	CpCH_2N	2.87, 12.1 Hz 3.66, 12.0 Hz	2.64, 12.3 Hz 3.69, 12.2 Hz
^{13}C	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-2.2, -2.2	-3.7, -2.7
		3.0, 3.3	1.1, 1.8

8. Ortho-Derivatisierung vom *meta*-verbrückten 1,1'-disila[2]-Ferrocenophan 90

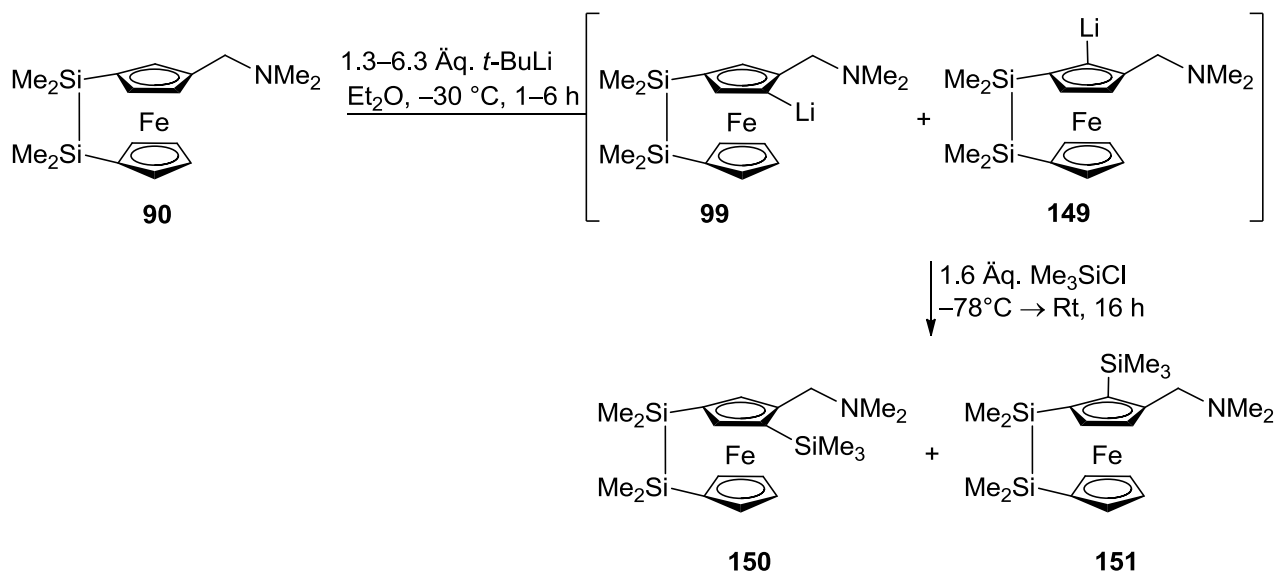
8.1 Voraussetzungen von **90** für die *ortho*-Derivatisierung

Basierend auf den Ergebnissen der Derivatisierung vom *meta*-unverbrücktem 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**) wurden bei der Abfangreaktion zur Derivatisierung des *meta*-disilaverbrückten **90** ebenfalls Elektrophile mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Effekten untersucht. Auch hier wurden Carbonylverbindungen, Silylhalogenide und Methoxysilane eingesetzt. Im vorherigen Kapitel stand die unverbrückte Ferrocenylspezies im Mittelpunkt, nun soll die *ortho*-Lithiierung und *ortho*-Derivatisierung auf das vergleichsweise starre, *meta*-verbrückte System übertragen und untersucht werden.

Durch die Verwendung des *meta*-verbrückten Ferrocenylderivats **90** sollten auch eindeutige Aussagen bezüglich der Strukturen der entstehenden Produkte gemacht werden. Während bei den unverbrückten Ferrocenylderivaten eine freie Drehung entlang der Cp-Fe-Cp-Achse möglich war, ist diese nun durch die Disilabrücke fixiert. Auch in diesem System sind beide *ortho*-Positionen für eine Lithiierung verfügbar und sollten durch die Abfangreaktion zu Konstitutionsisomeren führen. Aufgrund der starren Anordnung beider Cp-Ringe ist wohlmöglich eine schnelle Austauschreaktion mit dem Abfangreagenz am leichter zugänglichen lithiierten *ortho*-Kohlenstoff bevorzugt. So könnte es durchaus vorkommen, dass durch die Wahl des Elektrophils nur das sterisch besser zugängliche *ortho*-substituierte Ferrocenylderivat entsteht. Im Falle eines definierten Produkts sollte ein einfacher Signalsatz im NMR-Spektrum darauf hindeuten. Dies soll in diesem Kapitel untersucht werden.

8.1.1 Untersuchungen zur *ortho*-Lithiierung vom 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophan **90** mit anschließender Silylierung durch Alkyl- und Arylsilane

Um die optimalen Reaktionsbedingungen der *ortho*-Lithiierung von einem starren *meta*-disilaverbrückten (Aminomethyl)ferrocen zu untersuchen, wurden durch Optimierungen die Reaktionsparameter wie Dauer der Lithiierungsreaktion und Stöchiometrie an eingesetztem *t*-BuLi untersucht.



Schema 8.1: Schematische Darstellung zur *ortho*-Lithiierung, gefolgt von einer Silylierung des 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophans **90** zu den Isomeren **150** und **151**.

Die ersten erfolgreichen Untersuchungen zur *ortho*-Lithiierung mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi bei -30 °C und 30 Minuten bzw. einer Stunde und der anschließenden Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan wurde bereits durchgeführt und in Kapitel 5 besprochen.

Ziel war es nun in Erfahrung zu bringen, ob beim starren silaverbrückten Ferrocenylderivat **90** eine Erhöhung der Äquivalente an *t*-BuLi einen deutlichen Einfluss auf die Nebenproduktbildung der Lithiierung hat, wie dies beim unverbrückten Ferrocenylderivat **82** der Fall ist. Die Lithierungen erfolgten bei den oben genannten Bedingungen ($T = -30\text{ °C}$, $t = 30\text{ Minuten}$). Es wurden neben 3.3 Äquivalente auch 6.3 Äquivalente an *t*-BuLi eingesetzt, um zu untersuchen, ob bei superstöchiometrischen Mengen an *t*-BuLi neben einer *ortho*-Lithiierung auch eine Silicium-Lithium-Austauschreaktion an der disila-Brücke stattfindet.

Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren zeigen bei 3.3 Äquivalenten *t*-BuLi die Bildung des gewünschten Produkts **150** an. Das Singulett für die insgesamt sechs Protonen beider chemisch äquivalenter Methylgruppen des Amins befindet sich beim Edukt bei 2.10 ppm, beim *ortho*-silylierten Produkt **150** ist das Singulett auf 2.02 ppm verschoben. Es konnte ermittelt werden, dass bei der Zugabe von 3.3 Äquivalenten *t*-BuLi das Verhältnis von Produkt zu Edukt 92 zu 8 beträgt. Bei der Zugabe von 6.3 Äquivalenten *t*-BuLi sank das Verhältnis von Produkt zu Edukt auf 34 zu 66 und auch die Bildung von Nebenprodukten (welche nachfolgend besprochen werden) war deutlich.

Es konnte gezeigt werden, dass die *ortho*-Lithiierung unter den gewählten Reaktionsparametern mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi erfolgreich war. Eine Erhöhung auf 6.3 Äquivalente erbrachte keine Steigerung der Ausbeute. Es sank die Selektivität und ein Nebenproduktgemisch wurde isoliert. Anschließend sollte der Einfluss der Reaktionsdauer unter den gewählten Reaktionsbedingungen untersucht werden. Diese Lithierungsreihe erfolgte mit jeweils drei Äquivalenten *t*-BuLi, welche bei -30 °C

langsam zugegeben wurden. Die anschließende Dauer der Lithiierung erstreckte sich über eine, drei oder sechs Stunden.

Der Vergleich der spektroskopischen Daten von ^1H - und ^{29}Si -NMR zeigt die selektive Bildung des Produkts **150** mit geringen Restmengen an Edukt. Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass nach einer Lithiierungsdauer von einer Stunde noch 10% Edukt vorhanden waren. Nach einer Lithiierungsdauer von drei Stunden waren es 9% und nach sechs Stunden noch restliche 8% Edukt. Zur Ermittlung der optimalen Reaktionsdauer stellt sich hier die Frage nach der Effizienz. Eine Verlängerung der Lithiierungsdauer von einer Stunde auf sechs Stunden führt nur zu einer minimalen Umsatzsteigerung von 2%. Dies legt den Schluss nahe, dass bereits nach einer Stunde nahezu der maximale Umsatz erreicht wurde. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte eine Gesamtausbeute von 92% erreicht werden.

Da mehrere Ansätze zur Optimierung der *ortho*-Lithiierung und Abfangreaktion mit Trimethylchorsilan vom *meta*-verbrückten Ferrocenophan durchgeführt wurden, konnte neben dem 1,3,4-trisubstituierten Hauptprodukt **150** auch das sterisch ungünstigere 1,2,3-trisubstituierte Isomer **151** isoliert werden. Zum Beispiel zeigt sich beim Einsatz von 0.15 g des Startmaterials **90** nur eine geringe Menge von 0.017 g des 1,2,3-Regioisomers **151** nach säulenchromatographischer Aufreinigung. Dabei wurden Reaktionsparameter von 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi gewählt. Die Lithiierung erfolgte 30 Minuten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Die *ortho*-Lithiierung ist durch die *ortho*-dirigierende Dimethylamingruppe selektiv. Dabei kann es durchaus vorkommen, dass die *ortho*-Lithiierung nicht selektiv nur an einem *ortho*-Kohlenstoff erfolgt, sondern ebenfalls am weiteren freien *ortho*-Kohlenstoff, wie in Schema 8.1 dargestellt.

So entsteht nicht nur das 1,3,4-trisubstituierte *ortho*-silylierte Isomer **150**, sondern, wie hier ermittelt, auch das sterisch anspruchsvollere *ortho*-silylierte 1,2,3-trisubstituierte Isomer **151**. Das Isomer unterscheidet sich bereits im ^{29}Si -NMR Spektrum deutlich vom Hauptisomer **150**. Die Signale verschieben sich von -3.7 ppm (*ortho*-Trimethylsilylsubstituent) sowie -9.6 ppm und -10.6 ppm (disila-Brücke) auf 8.0 ppm , -9.9 ppm und -10.6 ppm . Dabei erfährt der Siliciumkern des Trimethylsilylsubstituenten die größte Tieffeldverschiebung von -3.7 ppm auf 8.0 ppm .

Da die Isomerisierung in β -Position zu den diastereotopen Protonen erfolgt, wird demzufolge auch das AB-System beeinflusst. Das AB-System des Isomers **151** erfährt eine stärkere Aufspaltung von 2.79 ppm und 3.53 ppm (**150**) auf 2.54 ppm und 3.72 ppm . Die Kopplungskonstante bleibt mit 12.4 Hz annähernd unverändert. Ebenfalls wirkt sich die Isomerisierung auf das Aufspaltungsmuster der Cp-Protonen aus. So sind die beiden Dubletts, welche den isolierten Protonen am oberen Cp-Ring beim 1,3,4-substituierten Produkt **150** entsprechen nicht mehr vorhanden, es sind nun stattdessen Multipletts beim 1,2,3-substituierten Isomer **151** erkennbar.

Durch eine unselektivere Reaktionsführung wurden Nebenprodukten detektiert. Diese konnten zwar nicht vollständig isoliert werden, jedoch konnte per GC-MS Analyse der

Nachweis über zwei in geringen Mengen vorhandene Nebenprodukte erbracht werden. So zeigt sich im Chromatogramm bei einem Peak bei 6.31 Minuten ein Signal mit einer molaren Masse von 501 g/mol. Diese Masse entspricht dem deprotonierten, kationischen tetrasilylierten Ferrocenophan **152**.

Dieses kann nur durch eine Dilithiierung entstanden sein, was auf eine zu lange Lithiierungsdauer hindeutet. Da dieses Nebenprodukt in geringsten Mengen vorhanden war, war die Isolierung und die damit verbundene NMR-spektroskopische Analyse, welche Auskunft über die Position der weiteren Trimethylsilylgruppe erbringen könnte, nicht möglich. Durch den *ortho*-dirigierenden Effekt der Aminogruppe ist aber die Annahme möglich, dass beide *ortho*-Kohlenstoffe des oberen Cp-Rings lithiiert und folgend silyliert wurden.

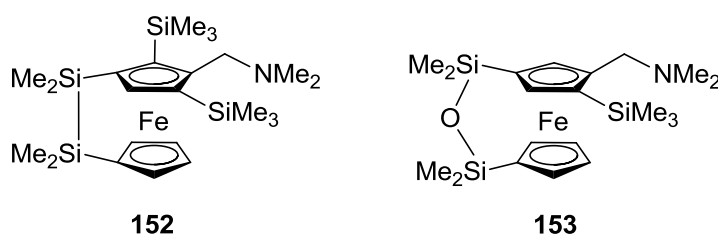


Abbildung 8.1: Struktur der beiden durch GC-MS Analyse vermuteten Nebenprodukte **152** und **153** der Optimierungsreihe zur *ortho*-Lithiierung von **90**.

Ein weiteres Nebenprodukt, welches ausschließlich durch GC-MS Analyse detektiert wurde, entstand durch die *ortho*-Lithiierung und *ortho*-Silylierung des in geringen Mengen vorhandenen verunreinigten Edukts. Dabei erfolgte eine Sauerstoffinsertion in die Disilabrücke des Edukts **90**. Somit wurde nicht das disilaverbrückte Edukt **90** *ortho*-lithiiert, sondern das Si–O–Si-verbrückte Edukt zu **153**. Die Sauerstoffinsertion entsteht durch lange Lagerung bei nicht gewährleisteter Schutzgasatmosphäre. Dieses Nebenprodukt wurde ebenfalls nur durch GC-MS Analyse bei einer Retentionszeit von 5.86 Minuten mit einer molaren Masse von 445 g/mol detektiert.

Die Bildung des Zielprodukts **150** wird per GC-MS Analyse durch ein Signal mit einer molaren Masse von 429 g/mol, welches dem kationischen Produkt entspricht, bestätigt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt sich ein neues Singulett bei 0.41 ppm, das die neun Protonen des Trimethylsilylsubstituenten repräsentiert. Im Vergleich zum Edukt zeigen die beiden diastereotopen Protonen der Methylengruppe eine stärker ausgeprägte Verschiebung voneinander bei 2.79 ppm und 3.53 ppm. Die Kopplungskonstante von 12.3 Hz liegt im Rahmen bekannter Werte von Protonen an Methylengruppen. Die Protonen der Cp-Ringe führen zu unterschiedlichen Aufspaltungsmustern und sind im Bereich von 3.80 ppm bis 4.62 ppm lokalisiert. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum erscheinen drei tertiäre Kohlenstoffe bei 72.1 ppm, 74.2 ppm und 75.0 ppm. Ein Vergleich des $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrums des Edukts **90** mit dem des Produkts **150** demonstriert den geringen elektronischen Einfluss des Trimethylsilylsubstituenten. So ist z.B. der Kohlenstoff der Methylenebrücke beim Edukt bei 59.2 ppm und beim Produkt **150** bei 60.0 ppm lokalisiert.

Im ^{29}Si -NMR Spektrum zeigt sich für den Silylsubstituenten in *ortho*-Position ein Signal bei -3.7 ppm, was ein literaturbekannter Bereich für Silylsubstituenten in *ortho*-Position ist. Diese Versuchsreihe bestätigt den erfolgreichen Zugang zu *ortho*-silylierten *meta*-verbrückten Ferrocenophanen und erlaubt somit eine Derivatisierung des unter normalen Bedingungen nicht zugänglichen *meta*-disilaverbrückten Ferrocenophans.

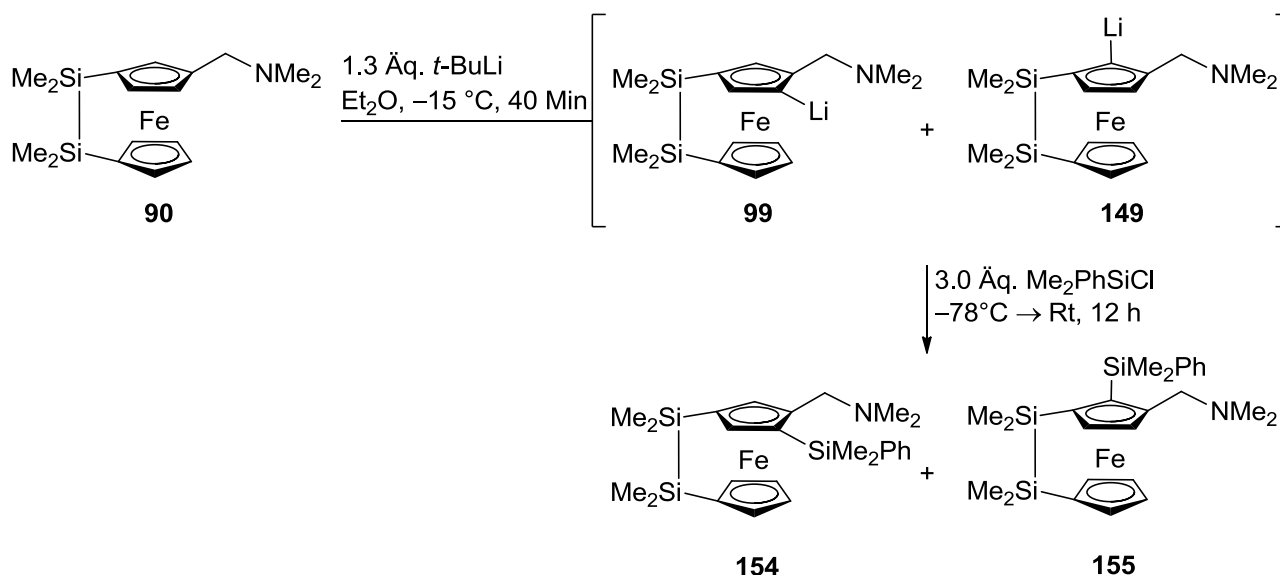
Im vorherigen Kapitel 7 zur *ortho*-Lithiierung des unverbrückten 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens **82** wurde die Abfangreaktion durch zahlreiche sterisch unterschiedliche Alkyl- und Arylsilylverbindungen untersucht. Der formale Ersatz einer oder zwei Methylgruppen des Trimethylsilylchlorids durch Ethyl- oder Phenylreste war gleichermaßen möglich und führte zu neuartigen trisilylsubstituierten Ferrocenylderivaten. Da die Abfangreaktion mit dem Trimethylchlorosilan beim unverbrückten sowie beim unverbrückten Ferrocenylderivat problemlos erfolgte, kann davon ausgegangen werden, dass die Abfangreaktion des *ortho*-lithiierten verbrückten Ferrocenophans ebenfalls problemlos abläuft. Da in vielen Beispielen beim unverbrückten Startmaterial **82** gezeigt wurde, dass es keine großen Unterschiede bei den Abfangreaktionen mit verschiedenen Alkyl- und Arylsilanverbindungen gab, wurde nun exemplarisch nur das Dimethylphenylchlorosilan bei der *ortho*-Lithiierung und Abfangreaktion vom verbrückten Startmaterial **90** eingesetzt, was ein exemplarisches Elektrophil mit mittlerem sterischen Anspruch demonstriert.

8.1.2 *Ortho*-Substitution von **90** mit Dimethylphenylchlorosilan zu **154**

Nach der erfolgreich durchgeführten *ortho*-Lithiierung des *meta*-verbrückten Ferrocenophans **90**, visuell erkennbar an einer intensiveren Rotfärbung, erfolgte die Abfangreaktion bei -78 °C durch Zugabe des Dimethylphenylchlorosilans im Überschuss. Die wässrige Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung lieferten das reine Produkt **154** als rotes Öl. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung zeigt auf der DC-Platte einen definierten Spot mit einem R_f -Wert von 0.85. Daher kann von einer erfolgreichen Synthese und Isolierung eines reinen Produkts ausgegangen werden. Die Charakterisierung des roten Öls mittels NMR-spektroskopischer Analyse zeigte jedoch durch einen doppelten Signalsatz das Auftreten zweier Isomere, wie auch beim Produkt **150** und **151**.

Generell erfolgt durch den DoM-Effekt der dirigierenden tertiären Dimethylamingruppe die Lithiierung an beiden *ortho*-Kohlenstoffatomen. So entstehen die in Schema 8.2 veranschaulichten Zwischenprodukte **99** und **149**. Aufgrund von sterischer Wechselwirkung im Übergangszustand sollten beide Zwischenprodukte nicht im gleichen Verhältnis zugänglich sein, sondern Zwischenprodukt **99**, welches eine geringere sterische Wechselwirkung im Übergangszustand besitzt, sollte bevorzugt gebildet werden. Aus dem ^1H -NMR Spektrum konnte ein Regioisomerenverhältnis zwischen den beiden Isomeren im Verhältnis 75 zu 25 ermittelt werden.

Dieses Verhältnis zeigt die schnellere und bevorzugte Bildung eines Isomers, vermutlich das in 1,3,4-Position substituierte Produkt **150**, welches aus dem Übergangszustand **99** resultiert, der während des Übergangszustands die geringere sterische Abstoßung durchläuft. Der Übergangszustand **149** und das Produkt des 1,2,3-substituierte **151** sollten demnach weniger bevorzugt sein.



Schema 8.2: Umsetzung des lithiierten disila-Ferrocenophans **90** mit Dimethylphenylchlorosilan zu zwei möglichen Konstitutionsisomeren **154** und **155**.

Die Bildung beider Konstitutionsisomere kann vor allem im ¹H-NMR Spektrum durch das doppelte, leicht verschobene Auftreten aller Signale beobachtet werden. Es gibt Indizien für die Bildung der am oberen Cp-Ring in den 1,3,4- und 1,2,3-Positionen substituierten Produkte. Im ¹H-NMR Spektrum zeigen sich für das Hauptisomer **154** zwei Dubletts bei 4.49 ppm und 4.65 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.1 Hz. Das Auftreten von beiden Dubletts ist nur möglich, wenn zwei isolierte Cp-Protonen auftreten. Dies ist gegeben, wenn der obere Ring in den 1,3,4-Positionen substituiert vorliegt. Wie bereits erwähnt, handelt es sich daher um das leichter zugängliche Hauptisomer **154**, welches aufgrund geringerer sterischer Wechselwirkung bevorzugt und schneller gebildet wird. Mit leichter Verschiebung zeigen sich ebenfalls die Signale des Isomers **155**. Hierfür werden keine Dubletts sondern Multipletts beobachtet, die die These bestätigen, dass es sich um das sterisch anspruchsvollere 1,2,3-trisubstituierte Produkt **155** handelt.

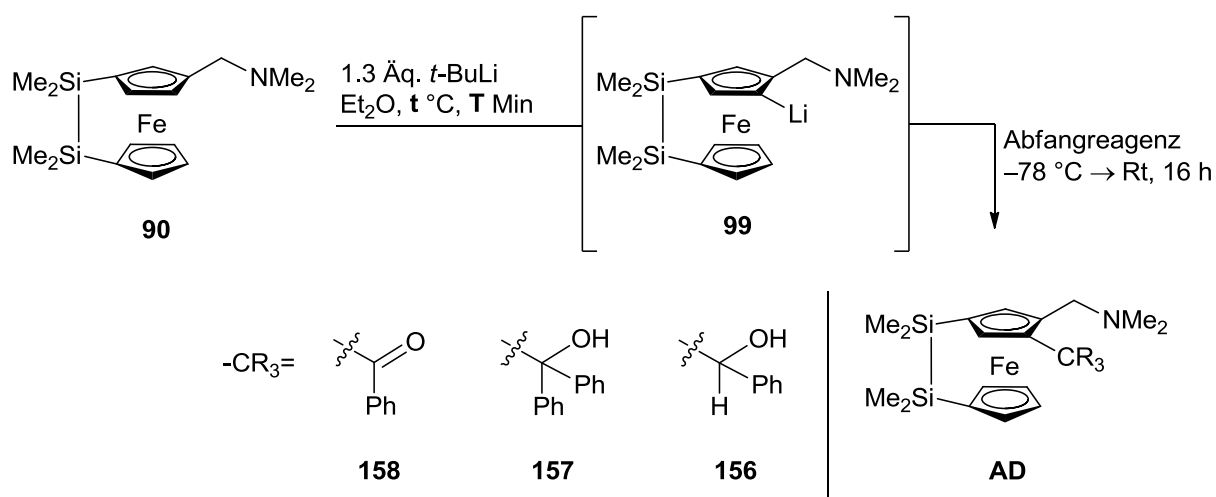
Aufgrund der chemischen Nichtäquivalenz zeigen die Singulets der insgesamt sechs Protonen der Methylgruppen keine Überlagerung, sondern treten als separate Singulets im Bereich von 0.27 ppm bis 0.39 ppm auf. Im Vergleich zum disila-verbrückten Edukt **90** zeigt sich für die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke eine starke Aufspaltung von anfänglich 3.13 ppm und 3.29 ppm zu 2.70 ppm und 3.45 ppm. Die Kopplungskonstante von 12.4 ppm ist charakteristisch für Methylenprotonen. Weitere Auffälligkeiten werden nicht beobachtet.

Im ^{29}Si -NMR Spektrum zeigt sich ein zusätzliches Signal welches im Vergleich zu den beiden Signalen der disila-Brücke bei -10.5 ppm und -9.8 ppm leicht tieffeldverschoben bei -7.9 ppm vorliegt. Die Abfangreaktion mit einem sterisch anspruchsvolleren Chlorsilan als dem Trimethylchlorsilan bekräftigt den Zugang zu trisilylierten Ferrocenophanen mit Alkyl- und Arylsubstituierten Silanen in *ortho*-Position.

8.2 Derivatisierung des 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophans **90** durch Carbonylelektrophile

Neben der Derivatisierung von Chlorsilanen sollte auch die Umsetzung mit Carbonylelektrophilen untersucht werden. Als Carbonylelektrophile wurden Benzaldehyd und Benzophenon gewählt, welche zu einem sekundären und einem tertiären Alkohol führen sollten. Im Falle einer erfolgreichen *ortho*-Substitution durch Benzoessäureanhydrid oder Acetylchlorid würde eine Ketogruppe entstehen.

Nach der *ortho*-Lithiierung von **90** mit *t*-BuLi bei -30 °C und anschließender Abfangreaktion mit Acetylchlorid wurde das rötlich klare Reaktionsgemisch trüb. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen keine selektive Produktbildung zum *ortho*-substituierten Ferrocenophan, sondern die Bildung von nicht bestimmbar Nebenprodukten. Gleiches Ergebnis wurde bereits beim Versuch der Derivatisierung mit Acetylchlorid beim unverbrückten Ferrocenylderivat beobachtet. Demnach eignet sich Acetylchlorid generell nicht als Abfangreagenz, da hierbei anscheinend bevorzugt Nebenreaktionen zwischen dem Abfangreagenz und den in der Reaktionslösung vorhandenen Alkylolithiumaggregaten, z.B. Eliminierungsreaktionen.



Schema 8.3: Syntheschema der *ortho*-carbonylsubstituierten *meta*-verbrückten Ferrocenophane **156** bis **158**.

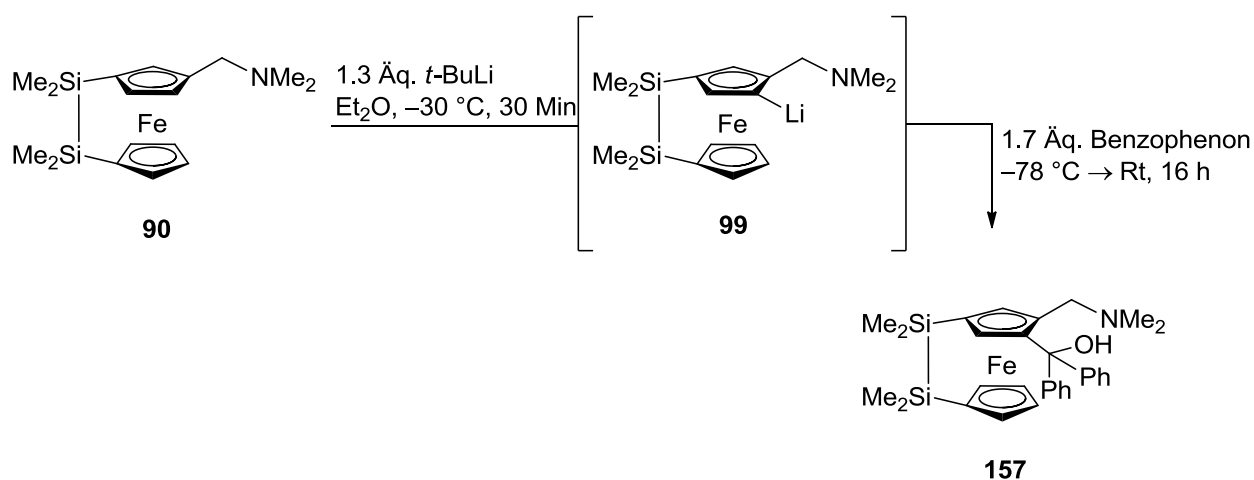
–9.8 ppm. Dabei handelt es sich vermutlich um den am oberen Cp-Ring befindlichen Silylsubstituenten aufgrund der räumlichen Nähe der Hydroxyfunktion.

Anders als bei den zuvor vorgestellten trimethylsilyl- und dimethylphenylsilyl substituierten Verbindungen **150** und **154** wird in den NMR-Spektren kein doppelter Signalsatz, also die Entstehung von 1,2,3- und 1,3,4-trisubstituierten Isomeren beobachtet. Grund hierfür könnte der größere Raumanpruch der sekundären Alkohlfunktion sein, wodurch die Abfangreaktion am leichter zugänglichen Zwischenprodukt **99** erfolgt. Dieses sterisch bedingte Regioselektivität soll nun durch den Einsatz von Benzophenon und Benzoesäureanhydrid untersucht und bekräftigt werden.

Durch den Aufbau eines Stereozentrums am Kohlenstoff erhält man bei der Abfangreaktion mit Benzaldehyd Diastereomere. Wie oben erläutert sind jedoch jeweils nur ein Signalsatz im NMR-Spektrum und nur ein Peak im Chromatogramm der GC-MS Analyse zu beobachten. Dies würde bedeuten, dass die vorgestellte Reaktion mit hoher Diastereoselektivität abläuft ($\geq 99:1$). Das Kohlenstoffelektrophil Benzaldehyd wäre der ideale Kandidat für eine so hohe Selektivität, was die beobachtete hohe Diastereoselektivität erklären könnte. Man muss sich aber bewusst sein, dass Aussagen zur Diastereoselektivität mit Vorsicht beurteilt werden müssen wenn man, wie in diesem Fall das zweite Diastereomer nicht nachweisen kann.

8.2.2 Substitution mit Benzophenon zu **157**

Ebenfalls unproblematisch verlief die Synthese des *ortho*-ständigen tertiären Alkohols durch die Abfangreaktion des lithiierten Zwischenprodukts mit 1.7 Äquivalenten Benzophenon. Eine Reaktion war bereits am Farbwechsel von orange-rot, welches die *ortho*-lithiierte Spezies anzeigte, zu einem braun-grünen Produktgemisch erkennbar.



Schema 8.5: Substitution des tertiären Alkohols an die *ortho*-Position des *meta*-verbrückten Ferrocenophanes **90**.

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung wurde das rote Produkt **157** kristallin erhalten, mit Pentan gewaschen und in Et₂O umkristallisiert. Die erhaltenen intensiv roten, kubischen Kristalle wurden einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Verbindung **157** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe C_{2/c}. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

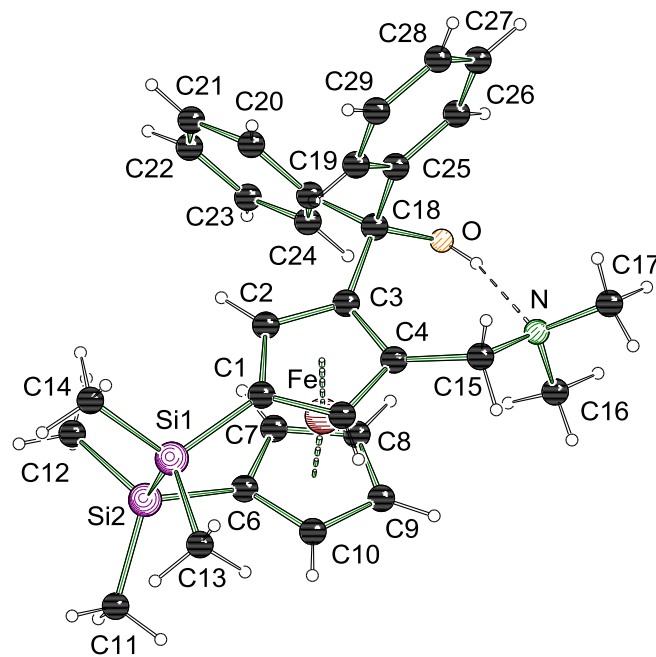


Abbildung 8.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **157** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O(1)-C(18) 1.424(3), N(1)-C(15) 1.454(4), N(1)-C(16) 1.438(5), N(1)-C(17) 1.458(4), C(3)-C(18) 1.532(4), C(3)-C(4) 1.439(4), C(4)-C(5) 1.418(4), C(2)-C(3) 1.426(4), Si(1)-C(1) 1.879(3), Si(2)-C(6) 1.873(4), Si(1)-Si(2) 2.3359(15); C(14)-Si(1)-C(1) 110.77(17), C(14)-Si(1)-C(13) 110.9(2), C(6)-Si(2)-C(12) 109.61(19), C(11)-Si(2)-C(6) 108.54(18), C(3)-C(18)-C(25) 109.5(2), N(1)-C(15)-C(4) 118.6(3).

Der Bindungsabstand zwischen O(1)-C(18) beträgt 1.424(3) Å. Der Abstand zwischen N-C(16) mit 1.438(5) Å besitzt eine Verkürzung im Vergleich zu den weiteren Stickstoff-Kohlenstoffabständen zwischen N-C(15) mit 1.454(4) Å und N-C(17) mit 1.458(4) Å. Zudem sind die Methylgruppen am Stickstoffzentrum zur freien Seite geneigt, wodurch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffzentrum und der Hydroxyfunktion des tertiären Alkohols ermöglicht wird. Eine auffällige Verlängerung der Bindungslänge C(3)-C(18) mit 1.532(4) Å wirkt ebenfalls der Minimierung der sterischen Wechselwirkung entgegen. Wie erwartet zeigt der Abstand zwischen den substituierten Cp-Kohlenstoffen eine Bindungsverlängerung im Vergleich zu den Bindungslängen unsubstituierter Cp-Kohlenstoffe. Dies wird durch die verlängerte Bindungslänge C(3)-C(4) mit 1.439(4) Å im Vergleich zu C(4)-C(5) mit 1.418(4) Å und C(2)-C(3) mit 1.426(4) Å. Die Bindung zwischen beiden Siliciumzentren beträgt 2.3359(15) Å. Die Bindungslängen zwischen den Cp-Kohlenstoffen und den Siliciumzentren weisen mit Werten von 1.879(3) Å und 1.873(4) Å keine Abweichung voneinander auf und deuten bereits darauf hin, dass die verbrückende Disilaeinheit nicht

verdreht vorliegt. Der Bindungswinkel C(3)-C(18)-C(25) mit 109.5(2)° zeigt eine tetraedrische Anordnung der Substituenten.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung **157**.

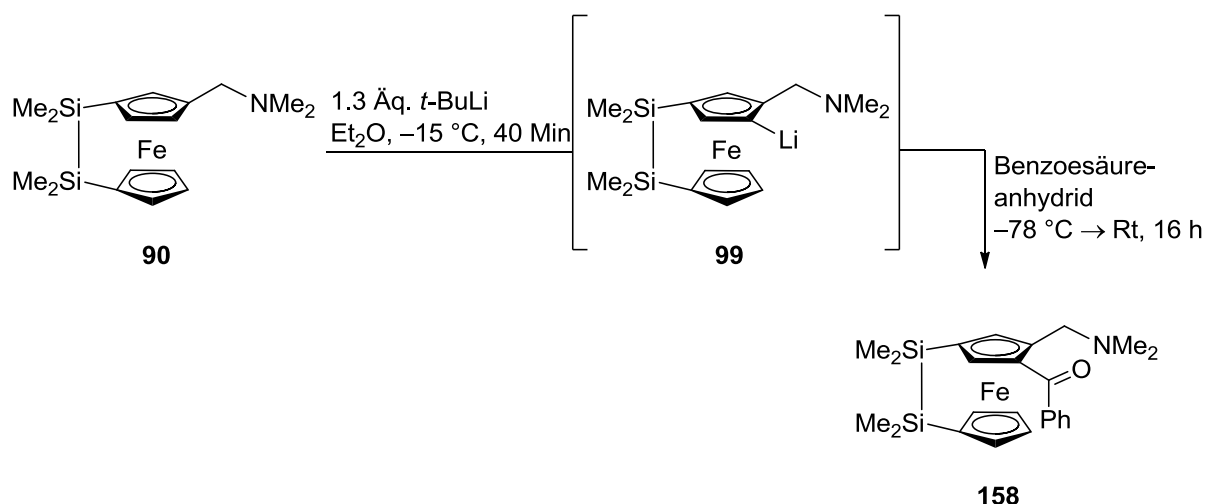
Verbindung	157
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₇ FeNOSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	539.63
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C _{2/c}
<i>a</i> [Å]	14.3337(9)
<i>b</i> [Å]	17.0818(11)
<i>c</i> [Å]	23.6609(16)
α [°]	90
β [°]	100.536(6)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	5695.6(6)
Formeleinheit pro Zelle	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.259
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.636
<i>F</i> (000)	2288
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	4.354 bis 51.998
Index-Breite	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	34292
Unabhängige Reflexe	5608 (<i>R</i> _{int} 0.0848)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5608 / 0 / 326
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0481, <i>wR</i> ₂ = 0.1008
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0914, <i>wR</i> ₂ = 0.1210
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.47 und -0.29

Auch bei der benzophenonsubstituierten Verbindung **157** zeigt sich eine chemische Nichtäquivalenz der Protonen und Kohlenstoffe der vier Methylgruppen an den verbrückenden Silylzentren in den $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren. Auffällig ist die ausgeprägte Hochfeldverschiebung der sechs Protonen am Dimethylaminsubstituenten von 2.10 ppm beim Edukt auf 1.75 ppm beim Produkt **157**. Eine ebenso starke Hochfeldverschiebung wurde auch bei der Substitution des unverbrückten *meta*-disilylierten Edukts beobachtet. Dabei sind die Protonen bei 1.70 ppm lokalisiert. Die gleiche Tendenz kann bei den diastereotopen Protonen der Methylenbrücke beobachtet werden. Diese sind mit einer chemischen Verschiebung von 2.52 ppm und 3.48 ppm und einer Kopplungskonstante von 13.2 Hz räumlich weit voneinander verschoben, was ebenfalls beim unverbrückten Analogon beobachtet wurde. Das Proton der OH-Funktion wird durch ein breites Singulett bei 8.14 ppm bestätigt. Zudem wird die Substitution in *ortho*-Position durch zwei räumlich isolierte Protonen bestätigt, die durch Dubletts bei 4.29 ppm und 4.35 ppm auftauchen.

Bedingt durch den elektronenschiebenden Effekt des diphenylsubstituierten tertiären Alkohols und die damit verbundene abschirmende Wirkung sind die beiden Signale der Silylsubstituenten im $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum ins Hochfeld hin zu -11.7 ppm und -12.5 ppm verschoben. Die Bildung von Regioisomeren wird wie beim Einsatz von Benzaldehyd nicht beobachtet und ist auf den großen Raumbedarf des tertiären Alkohols zurückzuführen.

8.2.3 Substitution mit Benzoessäureanhydrid zu **158**

Als weiteres Carbonylelektrophil wurde Benzoessäureanhydrid eingesetzt. Die Lithiierung erfolgte wiederum mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi. Nach 40-minütiger Reaktionsdauer wurde das Gemisch bei -78 °C mit einem Überschuss von drei Äquivalenten Benzoessäureanhydrid abgefangen, wobei der Anhydrid zur Ketofunktion abreagiert. Eine säulenchromatographische Aufreinigung war nicht möglich. Dies liegt vermutlich am hohen Anteil von Nebenprodukten und Edukt, sowie an der Polarität des entstanden Produkts **158**, die eine Auftrennung der einzelnen Bestandteile nicht erlaubt. Nichtsdestotrotz konnte das Zielprodukt in geringen Mengen isoliert werden.



Schema 8.6: *Ortho*-Substitution eines Ketons an das *meta*-verbrückte Ferrocenophan **90**.

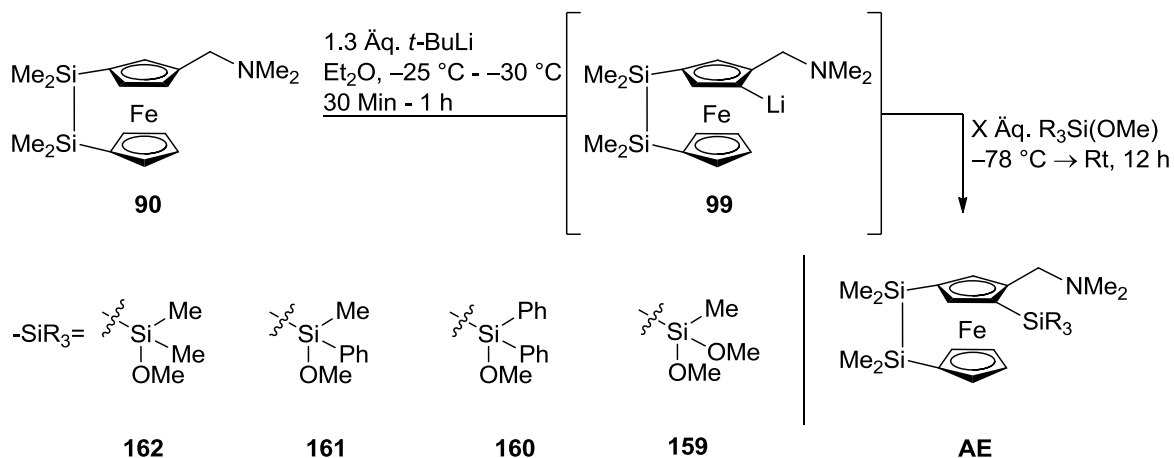
Aufgrund des mit Triethylamin versetzten Produkts und einer zu kurzen Messdauer konnte aus den ¹³C-NMR und ²⁹Si-NMR Spektren keine vollständige Analyse erfolgen. Lediglich die Analyse über GC-MS und ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt die Synthese des Zielprodukts **158**.

Die GC-MS Analyse weist ein Signal mit einer molaren Masse von 461 g/mol auf, welches dem kationischen Produkt entspricht. Im ¹H-NMR Spektrum zeigt sich wie erwartet die Aufspaltung der vier Methylgruppen der Tetramethyldisilabrücke in einem Bereich von 0.10 ppm bis 0.26 ppm. Nur ein Proton des AB-Systems der diastereotopen Protonen wird bei 3.63 ppm mit einer charakteristischen Kopplungskonstante von 13.4 Hz beobachtet. Das zweite diastereotope Proton ist weit ins Tieffeld verlagert und wird von einem Multiplett des Cp-Protons überlagert. Die Anzahl der Cp-Protonen von sechs spricht für eine erfolgreiche Substitution durch Benzoessäureanhydrid. Ebenfalls zeigen sich im aromatischen Bereich von 7.29 ppm bis 8.00 ppm die Protonen des Phenylsubstituenten. Wie beim Einsatz von Benzaldehyd und Benzophenon zeigt sich auch beim Einsatz von Benzoessäureanhydrid kein doppelter Signalsatz in den NMR-spektroskopischen Untersuchungen und der GC-MS Analyse. Somit kann durch die Größe des Elektrophils die Selektivität während der Abfangreaktion beeinflusst werden.

8.3 Derivatisierung des 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophans **90** durch Methoxysilane

Die Synthese des *ortho*-dimethylmethoxysilylsubstituierten *meta*-verbrückten Ferrocenophans **162** wurde mehrfach durchgeführt und optimiert. Dabei war dieses Mal

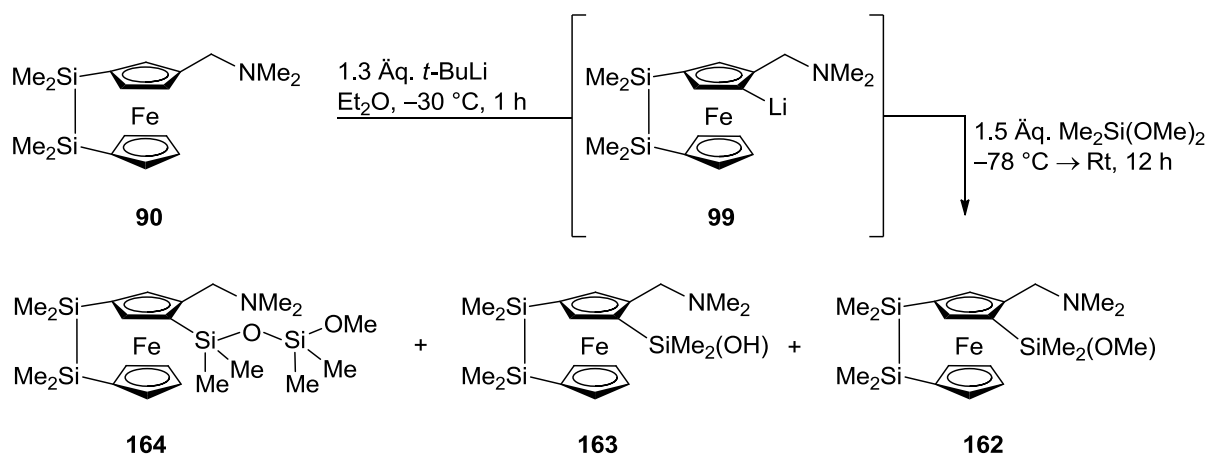
nicht wie bisher die Lithiierung der sensitive Schritt, sondern die Aufreinigung des Produkts.



Schema 8.7: Syntheseübersicht *ortho*-methoxysilylierter Ferrocenophane **159** bis **162** durch die *ortho*-Lithiierung von **90** mit anschließender Substitution durch die aufgeführten Methoxysilane.

Im Vergleich zu anderen *ortho*-silylsubstituierten Ferrocenophanen lieferte hier die Säulenchromatographie geringe oder gar keine Mengen an Produkt, dafür aber einen hohen Anteil an Edukt und Nebenprodukten, obwohl eine erfolgreiche Reaktionsführung durch die GC-MS Analyse bestätigt wurde. Es hat sich gezeigt, dass eine sehr kurze (ca. 3 cm) Säule und der Einsatz von einem polar eingestellten Laufmittelverhältnis zwischen Pentan und Et_2O zielfördernd sind, um die Reaktionszeit der Methoxysilyleinheit mit der stationären Phase der Säule möglichst kurz zu halten. Dies garantiert jedoch nicht immer eine gute Auftrennung der einzelnen Produktfraktionen.

Das Produktgemisch wurde per GC-MS Analyse untersucht. Die Auswertung zeigt die Anwesenheit des disilaverbrückten Edukts **90** und bei einer Retentionszeit von 6.39 Minuten das Zielprodukt **162**, welches mit einer molaren Masse von 445 g/mol dem Produkt entspricht. Interessant sind zwei weitere vergleichsweise kleine Signale im späteren Verlauf des Chromatogramms, die auf die Anwesenheit zweier Nebenprodukte hindeuten. Dabei entspricht das eine Signal einer molaren Masse von 519 g/mol und das zweite einer molaren Masse von 430 g/mol.



Schema 8.8: Synthese des *ortho*-dimethylmethoxysilylierten Ferrocenophans **162**. Eine Detektion der beiden Nebenprodukte **163** und **164** war durch GC-MS Analyse möglich.

Es handelt sich hierbei anzunehmender Weise um die in Schema 8.8 dargestellten Verbindungen **163** und **164**. Das Nebenprodukt **163** mit einer Hydroxyfunktion anstelle der Methoxyfunktion, dessen Synthese im vorherigen Kapitel gezielt beschrieben wurde, entsteht durch basische Hydrolyse. Hier erfolgte die basische Hydrolyse durch die Bedingungen während der säulenchromatographischen Reinigung. Es wurde nicht unter Schutzgasatmosphäre gesäult und zudem wurde zur Steigerung der Laufgeschwindigkeit ein hoher Anteil des basischen Triethylamins zugesetzt. Durch diese Bedingungen und die Hydrolyseempfindlichkeit der Methoxygruppe wurde die Dimethylmethoxysilylgruppe zu einem geringen Anteil zum Silanol hydrolysiert. Das zweite detektierte Nebenprodukt **164** stellt mit seiner Si–O–Si-Einheit ein Siloxan dar. Dieses könnte aus dem silanolsubstituierten **163** durch eine Folgereaktion mit dem zugesetzten Dimethyldimethoxysilan entstanden sein. Beide Nebenprodukte zeigen, dass die analytisch reine Gewinnung des Zielprodukts **162** trotz schneller Säulenchromatographie nicht einwandfrei möglich ist. Nichtsdestotrotz konnte das Produkt synthetisiert und charakterisiert werden.

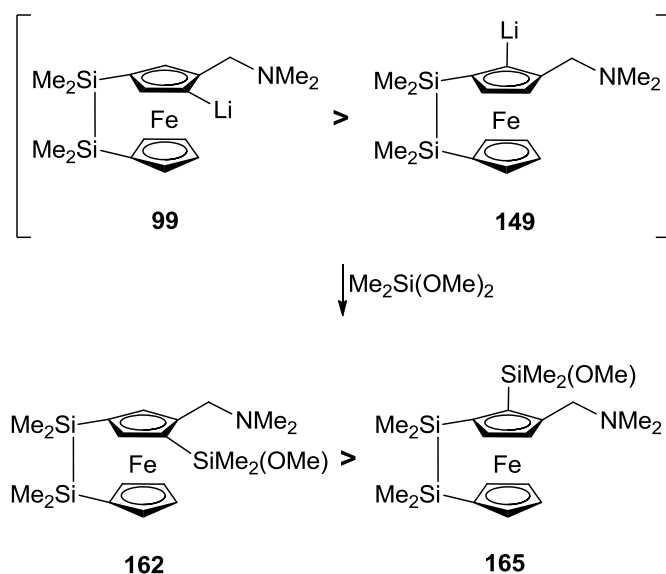
Die erfolgreiche *ortho*-Substitution durch den Methoxysilylsubstituenten wird bereits im ^{29}Si -NMR Spektrum durch das neu auftretende Signal des Dimethylmethoxysilylsubstituenten bei 10.7 ppm bestätigt. Zudem sind die Signale bei -10.2 ppm und -9.4 ppm den Silylsubstituenten der Disilabrücke zuzuordnen. Diese starke Tieffeldverschiebung des Methoxysilans ist charakteristisch und wurde bereits von P. Steffen beim *ortho*-dimethylmethoxysilyl substituierten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen durch ein Signal bei 11.8 ppm beobachtet.⁸²

Im ^1H -NMR Spektrum zeigen sich zwei Singulets mit jeweils drei Protonen bei 0.40 ppm und 0.51 ppm, die den beiden Methylgruppen am substituierten Silylrest entsprechen. Erfahrungsgemäß ist das Singulett der Methoxygruppe weit ins Tieffeld verschoben und zeigt sich bei 3.46 ppm. Das AB-System bei 2.95 ppm und 3.52 ppm der diastereotopen Protonen der Methylenbrücke besitzt im Vergleich zum Edukt eine ersichtliche Differenz beider Protonen zueinander. Die Aufspaltungsmuster und Kopplungskonstanten der

Cp-Protonen können genau bestimmt werden. Dabei treten zwei Dubletts bei 4.61 ppm und 4.70 ppm auf, die den beiden isolierten Protonen am oberen Cp-Ring zuzuordnen sind. Beide Dubletts erbringen den Beweis der Synthese des in 1,3,4-Positionen substituierten Produkts **162**.

Ebenfalls können im ^{13}C -NMR Spektrum alle Signale dem Produkt zugeordnet werden. Dabei zeigt sich ein Signal bei 50.5 ppm, das dem quartären Kohlenstoff entspricht, an welchem sich der Dimethylmethoxysilylsubstituent befindet. Durch den elektronenziehenden Effekt der benachbarten Methoxygruppe lassen sich die beiden Kohlenstoffe der Methylgruppen am Dimethylmethoxysilylsubstituenten bei -0.6 ppm und -0.5 ppm eindeutig zuordnen. Diese zeigen aufgrund des ($-$)-Effekts im Vergleich zu den Kohlenstoffen der verbrückenden Disiloleinheit eine charakteristische Tieffeldverschiebung.

Da die Synthese und Aufreinigung von **162** mehrfach durchgeführt wurde, wurde beim erstmaligen Aufreinigungsversuch auch das hydrolysierte Produkt **163** erhalten. Erkennbar ist dies bereits an Veränderungen der chemischen Verschiebungen im ^{29}Si -NMR Spektrum. Die NMR-spektroskopischen Daten dieses Nebenprodukts sind ausführlich im Experimentellen Teil aufgelistet. Viel interessanter ist die Isolierung des sterisch überfrachteten an den 1,2,3-Positionen *ortho*-dimethylmethoxysilylierten Ferrocenophans **165**. Die Bildung dieses Isomers wurde nicht in allen durchgeführten Ansätzen beobachtet. Es kann aber angenommen werden, dass die *ortho*-Lithiierung immer zu beiden *ortho*-lithiierten Zwischenprodukten **99** und **149** führt. Dass aber nicht bei allen Ansätzen auch das Isomer **165** isoliert wurde, liegt wahrscheinlich an der geringen Menge in der dieses entsteht, und an der problematischen und empfindlichen säulenchromatographischen Aufreinigung. So verbleiben manche Nebenprodukte auf dem Säulenmaterial durch Kondensation mit diesem und folglich ist die Gewinnung aller Fraktionen nicht gegeben.



Schema 8.9: Konkurrenz der Lithiierung an beiden *ortho*-Positionen führt zu den beiden isomeren Produkten **162** und den am oberen Cp-Ring in 1,2,3-Positionen substituierten **165**. Dabei ist das an den 1,3,4-Positionen substituierte **162** bevorzugt.

Das Produkt **162** wurde bei einer Reaktionsführung mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi unter 30-minütiger Rührdauer bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung (2 cm hohe Kieselgelaufschüttung, Pentan: Et_2O + Et_3N ; 10:1+5 Vol-%) in einer Ausbeute von 5% erhalten.

Diese geringe Ausbeute des sterisch überfrachteten Produkts lässt sich auf zwei Begebenheiten zurückführen. Einerseits ist die *ortho*-Lithiierung durch den DoM-Effekt tendenziell an beiden Kohlenstoffen zugänglich, jedoch nicht im gleichen Maße erzielbar. Der Übergangszustand der Lithiierung am sterisch weniger gehinderten *ortho*-Kohlenstoff erfolgt bevorzugt und läuft somit schneller ab als am sterisch überfrachteten *ortho*-Kohlenstoff. Neben der Lithiierung spielt auch die Abfangreaktionen eine entscheidende Rolle. Der räumliche Anspruch der Dimethylmethoxysilangruppe verlangsamt die Abfangreaktion des an der *ortho*-Position lithiierten Zwischenprodukts **149** zum 1,2,3-substituierten Isomer **165**. Das an 1,3,4-Positionen substituierte Produkt **162** ist somit beim Lithiierungsschritt und bei der Abfangreaktion leichter und schneller zugänglich.

Das 1,2,3-substituierte Isomer **165** wurde NMR-spektroskopisch untersucht und zeigt bereits im ^{29}Si -NMR Spektrum Unterschiede zum an den 1,3,4-Positionen substituierten Produkt **162**. Es zeigen sich drei Signale bei -7.7 ppm , -6.0 ppm und 14.2 ppm . Das Singulett der Methoxygruppe ist im ^1H -NMR Spektrum von 3.46 ppm in **162** zu 3.38 ppm geringfügig verschoben. Auch andere Signale, wie die der Methylgruppen an der Disilabrücke oder am Methoxysilylsubstituenten zeigen nur geringfügige Verschiebungen zwischen beiden Isomeren. Dagegen erfährt ein diastereotopes Proton des **165** eine Hochfeldverschiebung von 2.95 ppm nach 2.42 ppm und beim weiteren diastereotopen Proton ist eine Tieffeldverschiebung von 3.52 ppm nach 3.68 ppm erkennbar. Dieses Verhalten hat eine größere Aufspaltung beider Protonen der Methylenbrücke zur Folge.

Die Verbindung wurde in kristalliner Form erhalten und die roten Kristalle einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht.

Die Verbindung **165** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

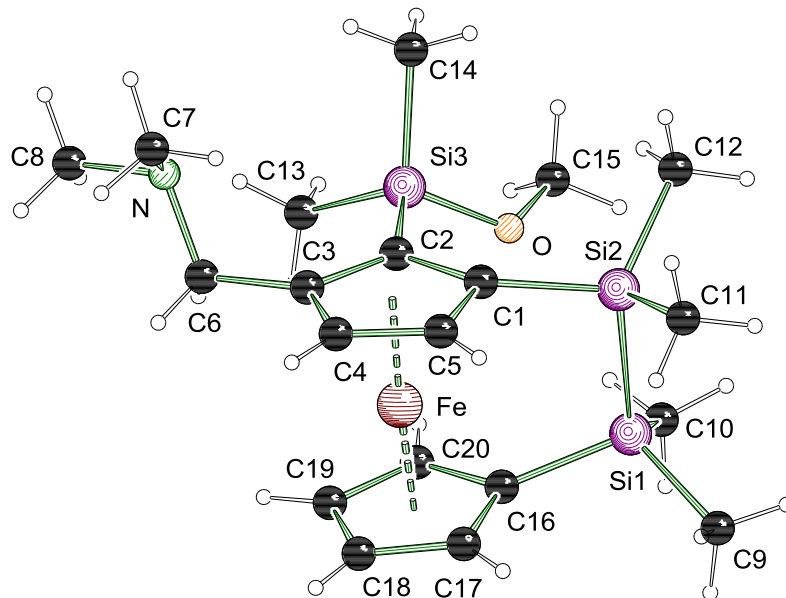


Abbildung 8.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung **165** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-C(6) 1.498(2), N-C(6) 1.466(2), N-C(7) 1.453(3), N-C(8) 1.458(3), C(2)-C(3) 1.449(2), C(1)-C(2) 1.456(2), Si(1)-C(16) 1.8706(19), Si(2)-C(1) 1.8888(17), Si(1)-Si(2) 2.3605(7); C(8)-N-C(6) 109.92(16), C(7)-N-C(8) 110.01(17), C(7)-N-C(6) 110.37(16), O-Si(3)-C(2) 104.23(7), O-Si(3)-C(13) 108.07(9), O-Si(3)-C(14) 110.38(9), C(17)-C(16)-Si(1) 125.97(14), C(20)-C(16)-Si(1) 127.16(13), C(11)-Si(2)-C(1) 114.44(8), C(12)-Si(2)-C(1) 106.19(9).

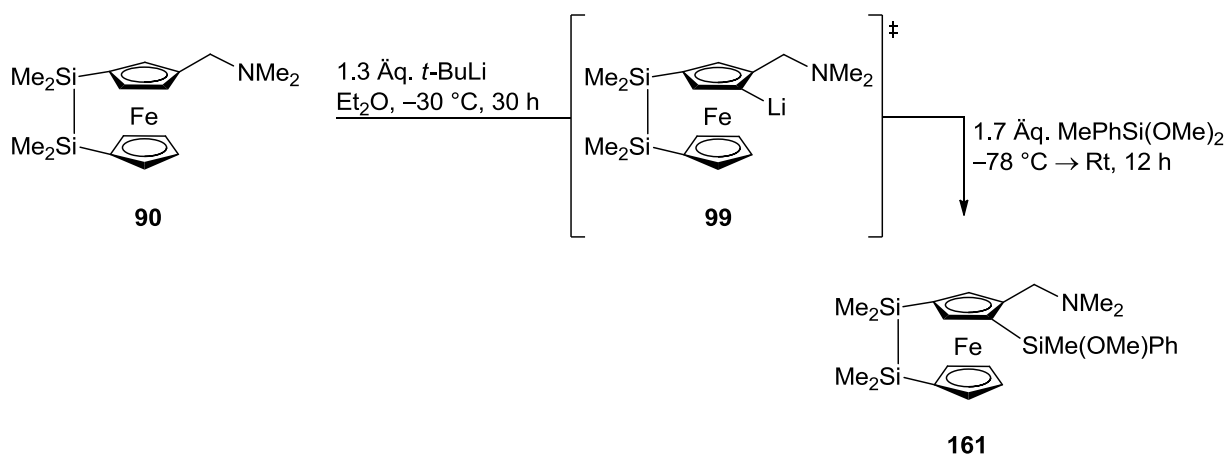
Bei dem in 1,2,3-Positionen substituierten Isomer **165** zeigt sich, wie die einzelnen Substituenten der sterischen Wechselwirkung entgegenwirken. Dabei sind die beiden Methylgruppen des Dimethylaminsubstituenten zur freien Seite geneigt. Die Bindungslängen N-C(7) mit 1.453(3) Å und N-C(8) mit 1.458(3) Å sind nicht auffällig verlängert. Die dazugehörigen Winkel der N-C-Bindungen sind im Bereich von 109.92(16)° bis 110.37(16)°. Zwischen beiden Cp-Kohlenstoffen C(2)-C(3) zeigt sich eine, ebenfalls nicht auffällig verlängerte Bindungslänge von 1.449(2) Å und liegen im Rahmen bekannter Werte.⁸⁹ Bedingt durch die Anordnung der Substituenten ist keine Verzerrung der Geometrie oder Verlängerung der Bindungslängen notwendig, um dem sterischen Anspruch entgegenzuwirken. Der Winkel zwischen Si(3) und dem Sauerstoffatom ist mit 104.23(7)° der kleinste am Silylsubstituenten, wodurch der Methoxysubstituent eine Ausrichtung zum Ferrocengerüst aufweist. Im Vergleich dazu zeigen die weiteren Winkel am Si(3)-Atom O-Si(3)-C(13) 108.07(9)° und O-Si(3)-C(14) 110.38(9)°. Die *ipso*-Cp-Kohlenstoffe C(1) und C(16) sind mit einer Bindungslänge von 1.8888(17) Å und 1.8706(19) Å einem in *ortho*-Position verbrückten (Aminomethyl)ferrocenylderivat vergleichbar.⁹⁰ Dabei beträgt der Si(1)-Si(2)-Abstand 2.3605(7) Å, was im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Werten entspricht.

Tabelle 8.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von **165**.

Verbindung	165
Empirische Formel	C ₂₀ H ₃₅ OSi ₃ FeN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	445.61
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	19.4111(9)
<i>b</i> [Å]	8.4579(3)
<i>c</i> [Å]	14.6148(7)
α [°]	90
β [°]	104.271(5)
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2325.37(18)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.273
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.813
<i>F</i> (000)	952
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	5.28 bis 53.998
Index-Breite	-24 $\leq h \leq$ 24 -10 $\leq k \leq$ 10 -18 $\leq l \leq$ 18
Gemessene Reflexe	31854
Unabhängige Reflexe	5062 (<i>R</i> _{int} 0.0399)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5062 / 0 / 244
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.061
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0299, <i>wR</i> ₂ = 0.0715
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.0387, <i>wR</i> ₂ = 0.0771
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.39 und -0.23

Die Synthese und Aufreinigung des methylmethoxyphenylsilylsubstituierten Ferrocenophans **161** verlief problemlos. Die Lithierung erfolgte wie bereits erprobt bei -30 °C mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi während eines Zeitraums von 30 Minuten. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde lediglich ein Produkt isoliert. Dabei handelt es sich um das am oberen Cp-Ring 1,3,4-trisubstituierte Ferrocenophan **161**. Das sterisch anspruchsvollere am oberen Cp-Ring 1,2,3-trisubstituierte Isomer wurde

nicht isoliert. Es wird jedoch nicht ausgeschlossen, dass an den beiden *ortho*-Positionen lithiiert wurde, da der *ortho*-dirigierende Effekt (DoM-Effekt) den Zugang zu beiden *ortho*-Kohlenstoffen ermöglicht. Die Abfangreaktion durch das sterisch anspruchsvolle Methylmethoxyphenylsilan findet aufgrund von räumlicher Überfrachtung gar nicht oder nur in geringsten Mengen am abgeschirmten lithiierten *ortho*-Kohlenstoff statt. Durch die Säulenchromatographie könnte, sofern gebildet, dass sterisch anspruchsvolle 1,2,3-trisubstituierte Ferrocenophan verloren gegangen sein, da es nur in schlecht detektierbaren Mengen gebildet wurde.



Schema 8.10: Synthese des *ortho*-methylmethoxyphenylsilylierten Ferrocenophans **161**.

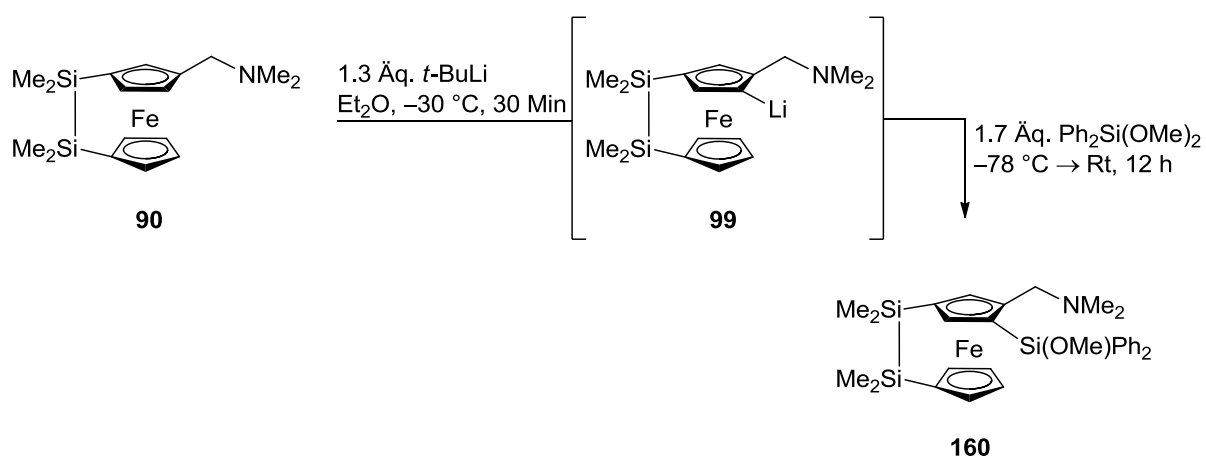
Der Einsatz von sterisch anspruchsvollem Methylmethoxyphenylsilan zeigt im Vergleich zur Abfangreaktion mit Dimethyldimethoxysilan eine höhere Regioselektivität und somit selektive Bildung des leichter und schneller zugänglichen 1,3,4-trisubstituierten Ferrocenophans **161**. Somit kann durch den sterischen Anspruch am Silylsubstituenten die Regioselektivität beeinflusst und gesteuert werden. Diese These soll im weiteren Verlauf durch sterisch anspruchsvollere Silylsubstituenten, wie dem Methoxydiphenylsilylsubstituenten untersucht werden.

Die GC-MS Analyse von **161** zeigt im Chromatogramm nur die Anwesenheit des Zielprodukts mit einem Signal, welches eine molare Masse von 507 g/mol besitzt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum werden die Protonen der Methylsilylgruppe bei 0.74 ppm beobachtet, was auf den elektronenziehenden ($-I$ -Effekt) der Methoxygruppe basiert. Die Protonen der Methoxygruppe zeigen sich hingegen weit ins Tieffeld nach 3.50 ppm verschoben, was im Rahmen bereits untersuchter methoxysilylierter Derivate beobachtet wurde. Die Protonen des Phenylsubstituenten werden im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum im Bereich von 7.27 ppm bis 7.92 ppm beobachtet, im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum im Bereich von 127.8 ppm bis 145.8 ppm. Das AB-System bei 2.91 ppm und 3.51 ppm, mit einer Kopplungskonstante von 12.3 Hz, weist im Vergleich zum Edukt mit Signalen bei 3.13 ppm und 3.29 ppm eine stärker ausgeprägte Verschiebung der beiden Protonen zueinander auf. Durch den Aufbau eines Stereozentrums am Silicium, werden bei der Abfangreaktion mit Methylmethoxyphenylsilan Diastereomere erhalten. Wie oben erläutert sind jeweils nur ein Signalsatz im NMR-Spektrum und nur ein Peak im Chromatogramm der GC-MS

Analyse zu beobachten. Somit würde die vorgestellte Reaktion mit hoher Diastereoselektivität ($\geq 99:1$) ablaufen. Vergleichbare asymmetrische Synthesen mit Dimethoxysilanen und enantiomerenreinen Metallamiden lieferten ebenfalls hohe Diastereomeren- und Enantiomerenverhältnisse. Solche hohen Selektivitäten wären daher beim Einsatz des planarchiralen lithiierten Ferrocens **99** nicht verwunderlich. Man muss sich aber bewusst sein, dass Aussagen zur Diastereoselektivität mit Vorsicht zu beurteilt werden müssen wenn man, wie in diesem Fall das zweite Diastereomer nicht nachweisen kann.

Gleiche Verschiebungsmuster wurden zuvor beim dimethylmethoxysilylierten Ferrocenophan **162** beobachtet. Das Auftreten zweier Dubletts bei 4.55 ppm und 4.72 ppm bestätigt die Synthese des am oberen Cp-Rings 1,2,4-trisubstituierten Produkts. Im ^{13}C -NMR Spektrum zeigt sich zusätzlich zu den beiden quartären Kohlenstoffen bei 71.8 ppm und 72.7 ppm ein weiterer Cp-Kohlenstoff bei 75.4 ppm, an welchem sich der Methoxysilylsubstituent befindet. Im ^{29}Si -NMR Spektrum erscheint im positiven ppm-Bereich bei 1.4 ppm das Signal des Methylmethoxyphenylsilans. Um die Produktbildung 1,2,3- oder 1,3,4-trisubstituierten Regioisomers in Abhängigkeit von sterischen Anspruch des Substituenten zu untersuchen, wurde das Ferrocenophan **90** wie bereits beschrieben in *ortho*-Position mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi bei 30 minütiger Rührdauer lithiiert und anschließend mit dem sterisch anspruchsvolleren Dimethoxydiphenylsilan abgefangen.

Wie zu erwarten, zeigte eine Verlängerung der Lithiierungsdauer von 30 Minuten auf 1:15 h die erhöhte Bildung von Nebenprodukten und eine gleichzeitige Verringerung des Produktanteils. Die Hydrolyse und säulenchromatographische Aufreinigung führte zum Zielprodukt **160**.



Schema 8.11: Synthese des *ortho*-methoxydiphenylsilylierten Ferrocenophans **160**.

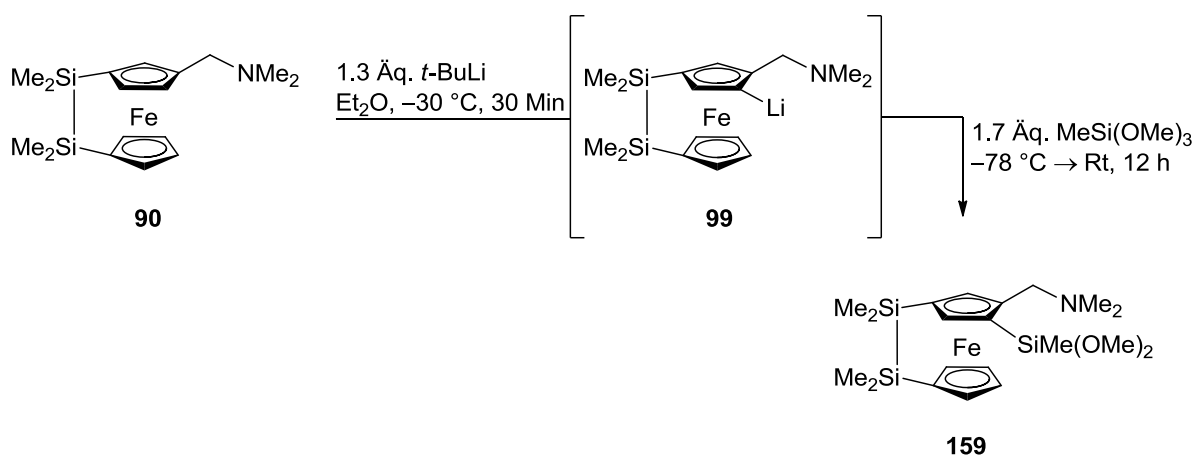
Auffällig ist, dass weder im ^{29}Si -NMR noch im ^1H -NMR Spektrum ein doppelter Signalsatz vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass nur ein bevorzugtes Regioisomer **160** vorliegt, obwohl davon ausgegangen werden kann, dass unter den Bedingungen die Lithiierung beider *ortho*-Kohlenstoffe erfolgt. Dies erbringt den Beweis, dass durch höher

sterische Substituenten, wie Phenylsubstituenten am Abfangreagenz, die Regioselektivität zu einem Isomer gesteigert werden kann. Dies könnte auf eine zu langwierige Austauschreaktion mit dem sterisch anspruchsvollen Elektrophil zurückzuführen sein. Während dieses langsamen Prozesses zersetzt sich die lithiierte Spezies, wodurch eine Erniedrigung des sterische ungünstigeren Isomers erfolgt.

Die Säulenchromatographie führte in diesem Fall nicht zum hydrolysierten Nebenprodukt, sondern zum reinen Zielprodukt **160** in einer Ausbeute von 85%. Die Protonen der Methoxygruppe sind im Tieffeld bei 3.59 ppm lokalisiert. Die aromatischen Protonen beider Phenylsubstituenten sind im Bereich von 7.25 ppm bis 7.97 ppm eindeutig erkennbar. Die zugehörigen Kohlenstoffatome werden im ^{13}C -NMR Spektrum bei 46.8 ppm (Kohlenstoffzentrum der Methoxygruppe) und im Bereich von 127.8 ppm bis 136.5 ppm beobachtet. Zudem wird durch den Vergleich der ^{13}C -DEPT und ^{13}C -NMR Spektren bei 70.2 ppm ein weiteres wasserstofffreies quartäres Kohlenstoffzentrum charakterisiert, bei welchem es sich um den am methoxysilyltragenden *ortho*-Kohlenstoff handelt.

Bestätigt wird die erfolgreiche Einführung der sterisch anspruchsvollen Methoxydiphenylsilylgruppe durch drei Signale im ^{29}Si -NMR Spektrum bei -7.3 ppm, -9.9 ppm und -10.3 ppm. Auch das ^{29}Si -NMR Spektrum bestätigt durch einen Signalsatz die selektive Bildung des sterisch weniger anspruchsvollen, am oberen Cp-Ring 1,3,4-trisubstituierten Produkts **160**. Hier wird wiederholt die Theorie untermauert, dass sterisch anspruchsvolle Reste am Abfangreagenz die Bildung des leichter und schneller zugänglichen Isomers begünstigen.

Um die Reihe der methoxysilylsubstituierten Abfangreagenzien abzuschließen, wurde die Abfangreaktion mit dem vergleichsweise stark elektronenziehenden, aber sterisch weniger anspruchsvollen Trimethoxymethylsilan durchgeführt, um zum *ortho*-dimethoxymethylsilylsubstituierten Ferrocenophan **159** zu gelangen.



Schema 8.12: Synthese des *ortho*-methyl dimethoxydsilylierten Ferrocenophans **159**.

Die Synthese des *ortho*-methyldimethoxysilylierten Ferrocenophans **159** erfolgte analog zu den vorgestellten Synthesen mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi. Es fiel auf, dass die Lithiierung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Rührdauer von 30 Minuten zwar hauptsächlich zum Produkt führte, gleichzeitig aber noch Edukt und in geringen Mengen weitere Nebenprodukte vorhanden waren. Erkennbar ist die erfolgreiche Synthese am ^{29}Si -NMR Spektrum. Es zeigen sich neben den drei Signalen des Produkts **159** bei -10.0 ppm , -9.44 ppm und -9.40 ppm noch Signale des Edukts bei -9.7 ppm und -10.3 ppm und weitere Signale im Bereich von -6.3 ppm bis -9.8 ppm , welche Nebenprodukten zugewiesen wurden.

Säulenchromatographische Aufreinigungsversuche von **159** führten aufgrund der hohen Polarität und der Hydrolyseempfindlichkeit beider Methoxygruppen zu einer Zersetzung zum Edukt **90**. Zur Verbesserung der Produktausbeute wurde die Lithiierung bei einer erhöhten Temperatur von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Lithiierungsdauer von 30 Minuten wiederholt, die zur selektiven Produktbildung führte. Eine säulenchromatographische Auftrennung war nicht möglich, sondern führte zur Hydrolyse des Produkts **159**, erkennbar an der Tieffeldverschiebung der drei Signale im ^{29}Si -NMR Spektrum auf -7.9 ppm , -7.2 ppm und -6.3 ppm . Trotzdem konnte die Auswertung der NMR-spektroskopische Daten von **159** durch Vergleich mit den Spektren des Edukts durchgeführt werden.

Im ^1H -NMR Spektrum des Produkts zeigt sich wie erwartet ein Singulett mit drei Protonen bei 0.51 ppm , welches der Methylgruppe am Methyldimethoxysilylsubstituenten zugewiesen wird. Ebenfalls weist das AB-System der diastereotopen Protonen bei 3.02 ppm und 3.64 ppm eine stärker ausgeprägte Verschiebung beider Signale zueinander auf als beim Edukt **90**. Beide Singuletts der Methoxygruppen werden im Tieffeld bei 3.52 ppm und 3.58 ppm beobachtet. Da es sich um das sterisch leichter zugängliche 1,2,4-trisubstituierte Isomer handelt sind auch die zu erwartenden zwei Dubletts der am oberen Cp-Ring isolierten Protonen bei 4.73 ppm und 4.75 ppm mit Kopplungskonstanten von 1.2 Hz und 1.3 Hz sichtbar. Die Kohlenstoffe der Methyldimethoxysilylgruppe sind bei -1.8 ppm (Kohlenstoff der Methylgruppe), sowie 50.3 ppm und 50.4 ppm vorhanden.

Bei der Substitution durch aryl- und alkylhaltige Methoxysilane konnte festgestellt werden, dass anders als bei der Substitution durch Aryl- und Alkylsilane, die Bildung des sterisch leicht zugänglichen 1,3,4-Isomers schneller erfolgt. Einzige Ausnahme zeigt die Abfangreaktion mit dem vergleichsweise kleinen Elektrophil Dimethyldimethoxysilan **159**.

Das Auftreten der 1,2,3-trisubstituierten Regioisomere wird bei sterisch anspruchsvolleren Elektrophilen als dem Dimethylmethoxysilansubstituenten generell nicht beobachtet, obwohl die *ortho*-Lithiierung an beiden *ortho*-Kohlenstoffen erfolgt. Aufgrund des sterischen Anspruchs einer oder zwei Methoxygruppen in Kombination mit einem oder zwei Phenylsubstituenten ist die Substitution sterisch gehindert und erfolgt somit langsamer als beim Einsatz sterisch weniger anspruchsvoller Aryl- und Alkylsilane. Desweiteren erfolgt durch den sterischen Anspruch die Abfangreaktion bevorzugt am

leichter zugänglichen lithiierten *ortho*-Kohlenstoff **99** in 1,3,4-Position. Durch die Zersetzung der lithiierten Spezies **149** und die wässrige Aufarbeitung wird das 1,2,3-trisubstituierte Isomer nicht gebildet und somit beim Einsatz sterisch großer Methoxysilane wie Methylmethoxysilan (zu **161**) und Dimethoxydiphenylsilan (zu **160**) nicht beobachtet.

Diese Regioselektivität lässt sich durch die GC-MS Analyse bestätigen. Würden beide Regioisomere, das 1,2,3- und 1,3,4-trisubstituierte Isomer entstehen, so würden im Chromatogramm zwei zeitlich versetzte Signale erkennbar sein. Dabei müssten beide Signale der molaren Masse des Produkts entsprechen. Dieses Aufspaltungsmuster in der GC-MS Analyse wurde bei den zuvor besprochenen aryl- und alkylsilylierten Regioisomeren beobachtet. Bei den methoxysilylierten Produkten zeigt sich im Chromatogramm nur ein Produktsignal. Gleiches Verhalten gilt für die NMR-spektroskopische Analyse mit Ausnahme von **159**.

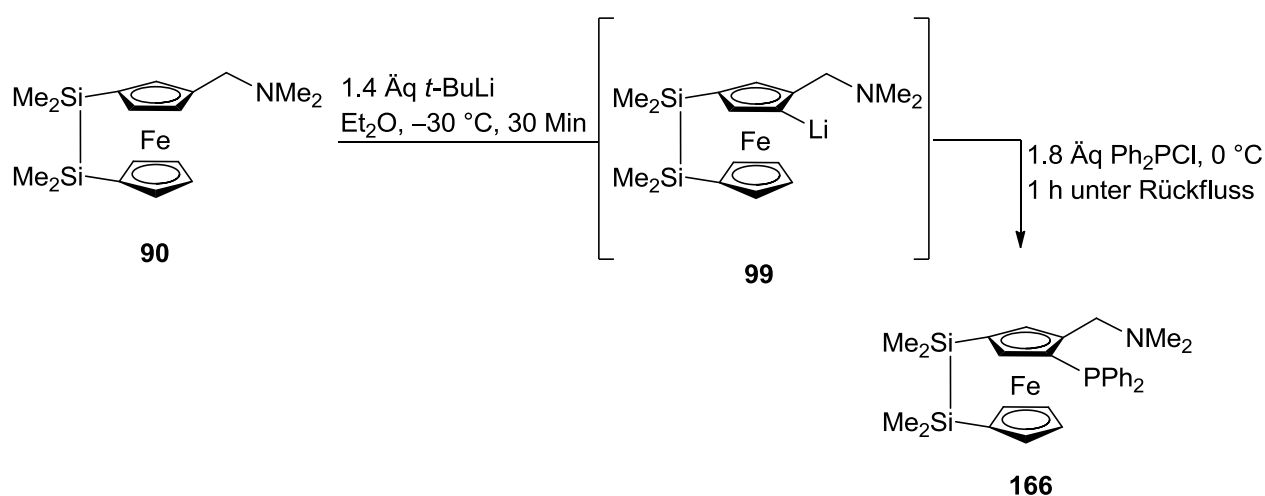
Gerade methoxysubstituierte Ferrocenophane sind für anschließende Hydrolysereaktionen gute Ausgangsverbindungen. So könnten die entstehenden hydroxysilanolsubstituierten Ferrocenophane durch die Hydroxyfunktionen in der pincerartigen Koordinationschemie Einsatz finden. Für diesen Einsatz müsste aber die analytische Reinheit gewährleistet werden, die nicht immer gegeben war. Weitere Versuche zur erfolgreichen säulenchromatographischen Aufreinigung methoxysubstituierter Ferrocenophane unter inerten Bedingungen und durch Einsatz über Natrium getrockneten Laufmittel sollten untersucht werden.

9. Synthese neuartiger phosphan- und phosphanoxid-substituierter Ferrocenylderivate

9.1 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophan (**166**)

Ausgehend vom *meta*-verbrückten (Aminomethyl)ferrocenophan **90** wurden anschließende Untersuchungen zur *ortho*-Lithiierung und Substitution durchgeführt. So gibt es bereits literaturbekannte *ortho*-Lithierungen und Substitutionen mit Phosphan-Gruppen, wobei das *Ugi*-Amin [(*R*)-**24**] oder das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) als Edukte verwendet wurden.^{94, 95}

Im Rahmen eigener Forschungen wurde das am unteren Cp-Ring und am oberen Cp-Ring in *meta*-Position disilylierte Edukt, wie in diesem Fall das 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethylsilaferrocenophan (**90**) mit 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ versetzt und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Überschuss von 1.8 Äquivalenten Diphenylchlorphosphan zugesetzt, eine Stunde unter Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.



Schema 9.1: Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophan (**166**).

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung ($Et_2O+5\text{ Vol.-% } Et_3N$) wurde das Zielprodukt **166** erstmalig in Form von dunkelroten Kristallen mit der besten Ausbeute von 64% erhalten.

Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum wurden vier Singulets im Bereich von 0.14 ppm bis 0.40 ppm für die vier chemisch unterschiedlichen Methylgruppen an den Silanen beobachtet. Die beiden diastereotopen Protonen der CH_2 -Brücke zeigen die zu erwartende Aufspaltung als ein AB-System. Die beiden Protonen waren mit einer Kopplungskonstante von 12.7

Hz und einer chemischen Verschiebung von 3.25 ppm und 3.83 ppm deutlich ins Hochfeld verschoben. Auffällig ist das Aufspaltungsmuster bei 3.83 ppm. Statt des bei analogen Ferrocenylderivaten mit Silylsubstituenten und Phosphansubstituenten mit Phosphor(III)zentrum beobachteten AB-Systems, zeigt sich hier für das Proton bei 3.25 ppm ein Dublett vom Dublett mit einer zusätzlichen Kopplungskonstante von 2.3 Hz.



Abbildung 9.1: Auszug aus den ^1H -NMR Spektrum der phosphansubstituierten Verbindung **166**. Die Abbildung beinhalten den Bereich mit den chemischen Verschiebungen, in welchen die diastereotopen Protonen sichtbar sind. Das AB-System zeigt eine Kopplung eines diastereotopen Protons zum Phosphor(III)zentrum.

Dieses Aufspaltungsmuster wurde im Rahmen der Doktorarbeit lediglich bei der Verbindungsklasse mit Phosphor(III)zentren beobachtet und entspricht der Kopplung zwischen einem der diastereotopen Protonen und dem Phosphor(III)zentrum.

Kumada und Hayashi beschrieben 1980 ein analog aufgebautes Ferrocenylderivat mit einem Trimethylsilyl- und Diphenylphosphansubstituenten in beiden *ortho*-Positionen und das Erscheinen des gleichen Aufspaltungsmusters für beiden diastereotopen Protonen.⁹⁶ Sie ermittelten eine Kopplungskonstante zwischen beiden diastereotopen Protonen von 13.0 Hz, welche der Kopplungskonstante von Verbindung **166** mit 12.7 Hz sehr nahe liegt. Zudem beobachteten Kumada und Hayashi eine Kopplung zwischen einem der beiden diastereotopen Protonen mit dem Phosphorzentrum mit $J_{\text{H-P}}=3.0$ Hz. Im Vergleich dazu zeigt sich bei der eigenen Verbindung **166** eine Kopplungskonstante von $J_{\text{H-P}}=2.3$ Hz. Die weiteren Signale der Protonen der Verbindung **166** der Cp-Ringe befinden sich im Bereich von 3.75 ppm bis 4.90 ppm und zeigen die bekannten Aufspaltungsmuster Dublett von Triplet und Triplet von Dublett. Die Protonen der am Phosphor-Substituenten sitzenden Phenyl-Gruppen sind im ^1H -NMR eindeutig erkennbar und konnten diesen zugeordnet werden.

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind Kopplungen zwischen dem Phosphorzentrum und benachbarten Kohlenstoffatomen vorhanden. Erkennbar an den *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffatomen mit Kopplungskonstanten von 9.7 Hz bei 139.5 ppm und 10.7 Hz bei 141.1 ppm für die *ipso*-Kohlenstoffe. Eine von Marinetti vorgestellte analoge Verbindung zeigt für die *ipso*-Kohlenstoffatome Signale bei 138.4 ppm und 140.6 ppm mit $J_{\text{CP}}=9.5$ Hz und $J_{\text{CP}}=10.6$ Hz. Die *ortho*-Kohlenstoffatome besitzen $J_{\text{CP}}=17.7$ Hz und $J_{\text{CP}}=21.7$ Hz. Ebenso weisen die Kohlenstoffatome der Cp-Ringe, welche in räumlicher Nähe zum Phosphorzentrum sind, Kopplungskonstanten auf, wie z.B. das Kohlenstoffzentrum der Methylenbrücke bei 58.3 ppm mit einer C–P-Kopplung von 8.7 Hz. Die Signale der Cp–CH-Kohlenstoffe, welche in räumlicher Nähe zum Phosphanliganden liegen, besitzen bei 73.6 ppm, 77.5 ppm und 79.9 ppm Kopplungskonstanten von 2.7 Hz, 4.9 Hz und 4.3 Hz und sind im Rahmen

literaturbekannter Werte.^{97, 98} Der quartäre Kohlenstoff des Cp-Ringes an welchen die Methylenbrücke gebunden ist, besitzt bei 80.8 ppm eine Kopplungskonstante von 12.4 Hz. Eine starke Verschiebung ins Tieffeld von 94.3 ppm besitzt der quartäre Kohlenstoff in direkter Nachbarschaft zum Phosphorzentrum. Die Kopplungskonstante von 26.2 Hz ist mit analogen diphenylphosphan-substituierten Verbindungen von Marinetti, welcher eine chemische Verschiebung von 95.0 ppm mit $J_{CP}=25.8$ Hz aufweisen, gleich.⁹⁷ Im ^{31}P -NMR Spektrum konnte ein Signal bei -22.1 ppm dem Produkt **166** zugeordnet werden. Dieser Bereich der chemischen Verschiebungen ist für Verbindungen mit Phosphor(III)-zentren charakteristisch und ist nahezu identisch mit dem literaturbekannten Wert von -22.9 ppm.^{97, 98} Im ^{29}Si -NMR Spektrum befindet sich neben dem Signal bei -11.0 ppm ein überlagerndes Signal bei -11.18 ppm.

Die Verbindung **166** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

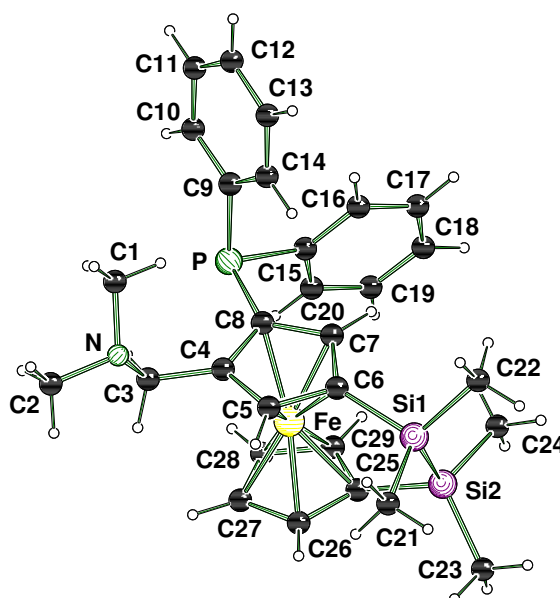


Abbildung 9.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophans (**166**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.461(3), C(6)-Si(1) 1.871(17), C(8)-P 1.821(17), C(9)-P 1.836(19), C(15)-P 1.844(2), C(25)-Si(2) 1.879(2), Si(1)-Si(2) 2.342(8); C(6)-Si(1)-C(21) 107.4(9), C(6)-Si(1)-C(22) 107.4(9), C(8)-P-C(9) 101.6(8), C(8)-P-C(15) 98.6(8), C(23)-Si(2)-C(25) 110.8(11), C(24)-Si(2)-C(25) 108.8(12).

Die Bindungslänge zwischen beiden Siliciumzentren Si(1)-Si(2) beträgt 2.342(8) Å und ist im Rahmen bereits vorgestellter Werte. Die Bindungslängen zwischen den Cp-Kohlenstoffen C(6)-Si(1) betragen 1.871(17) Å und für C(25)-Si(2) 1.879(2) Å. Da diese nicht auffällig verlängert sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Cp-Ringe zueinander nicht verdreht sind. Die Bindungen zum Phosphorzentrum zeigen mit Werten bei C(8)-P von 1.821(17) Å, C(9)-P von 1.836(19) Å und bei C(15)-P mit einem Wert von 1.844(2) Å keine Auffälligkeiten.

Tabelle 9.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophans (**166**).

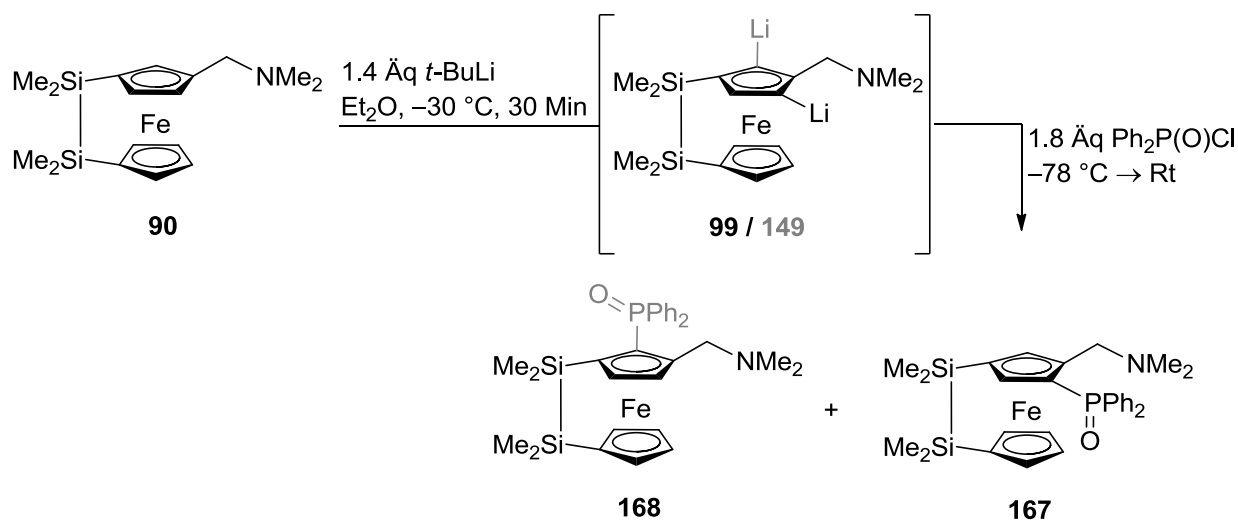
Verbindung	166
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₆ FeNPSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	541.59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	10.9212(4)
<i>b</i> [Å]	31.3288(10)
<i>c</i> [Å]	8.3304(3)
β [°]	97.92(2)
Zellvolumen [Å ³]	2845.20(17)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.264
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.688
<i>F</i> (000)	1144
Kristallgröße [mm ³]	0.50 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.28 bis 27.00
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 13$ $-40 \leq k \leq 40$ $-10 \leq l \leq 10$
Gemessene Reflexe	35674
Unabhängige Reflexe	6205 ($R_{\text{int}} = 0.0353$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6205 / 0 / 313
Goodness-of-fit an F^2	1.023
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0326$, $wR2 = 0.0816$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0412$, $wR2 = 0.0872$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.462 d -0.281

9.2 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) und **168**

In Abschnitt 9.1 wurde als Elektrophil das Diphenylphosphan gewählt, nun soll im Rahmen weiterer Untersuchungen das Diphenylphosphanoxid näher untersucht werden.

Eine literaturbekannte Methode zur Synthese von phosphanoxidsubstituierten Ferrocenylderivaten stellt die Oxidation ausgehend vom phosphansubstituierten Ferrocenylderivat dar. Hier wird die stark polarisierte Phosphor–Sauerstoff-Bindung bevorzugt aus trivalenten Phosphanverbindungen gebildet.⁹⁹ Literaturbekannt ist die Oxidation des 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)diphenylphosphanferrocenophans durch Wasserstoffperoxid.^{97, 98}

Im Rahmen dieser Dissertation sollte eine direkte Substitution mit einem Diphenylphosphanoxidsubstituenten ermöglicht werden, um so den notwendigen Oxidationsschritt einzusparen. Die in Abschnitt 8.1 beschriebenen Reaktionsbedingungen haben sich bisher bei Substitutionen mit Diphenylphosphan etabliert. 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) wurde mit 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ lithiiert und nach einer 30-minütigen Reaktionszeit bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.8 Äquivalenten Diphenylchlorphosphanoxid versetzt.



Schema 9.2: Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) und dem Isomer **168**.

Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung ($\text{Et}_2\text{O}+5\text{ Vol-\% Et}_3\text{N}$) wurde das Produkt **167** in Form von braunen Kristallen mit einer Ausbeute von 76% erhalten. Die Substanz wurde mittels NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und ESI-MS vollständig charakterisiert.

Wie zu erwarten sind die Protonen der Methylgruppen an der Disilabrücke als vier Singulets sichtbar. Auch die Protonen der beiden Methylgruppen am Aminosubstituenten zeigen mit einer chemischen Verschiebung von 2.01 ppm keine besondere Auffälligkeit.

Die diastereotopen Protonen am Methylenkohlenstoff mit $J_{\text{HH}}=13.0$ Hz ähneln bereits ermittelten Kopplungskonstanten. Hier sind die chemischen Verschiebungen zwischen beiden Protonen des AB-Systems, im Vergleich zu silylsubstituierten Ferrocenylderivaten, bei 3.19 ppm und 4.03 ppm weit voneinander entfernt. Beim Vergleich mit dem unverbrückten Ferrocenylderivat zeigen sich für das AB-System Analogien. So tritt bei der unverbrückten Verbindung das AB-System bei 3.29 ppm und 4.00 ppm mit $J_{\text{HH}}=12.9$ Hz und 13.0 Hz auf. Die Protonen der Cp-Ringe sind im Bereich von 4.11 ppm bis 5.26 ppm, die Protonen der Phenyl-Substituenten im Bereich von 6.99 ppm bis 8.08 ppm deutlich zu erkennen.

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Aminzentrum durch ein Singulett bei 45.2 ppm vorhanden. Der Kohlenstoff des Methylensubstituenten zeigt mit einem Singulett bei 57.5 ppm eine annähernd gleiche Verschiebung wie die analoge unverbrückte Verbindung (58.2 ppm). Die Aufspaltungen einiger Signale, die auf die Kopplungen zwischen dem Phosphorzentrum und Kohlenstoffatom zurückzuführen sind, stellen ein Indiz für die Addition des Phosphanoxidsubstituenten dar. Der quartäre Kohlenstoff des Cp-Rings, an welchem sich der Dimethyl(aminomethyl)substituent befindet, besitzt bei 93.1 ppm eine C–P-Kopplungskonstante von 11.4 Hz. Bei den Kohlenstoffatomen der Phenylsubstituenten im Bereich von 127.9 ppm bis 136.4 ppm sind ebenfalls C–P-Kopplungen von 2.2 Hz, 2.6 Hz und 2.8 Hz vorhanden. Für die beiden *ipso*-Kohlenstoffzentren bei 135.7 ppm und 136.4 ppm konnten Kopplungskonstanten von 104.6 Hz und 106.2 Hz ermittelt werden. Diese Kopplungskonstanten liegen im Rahmen der literaturbekannten Werte für Diphenylphosphanoxidferrocenylderivate, die sich im Bereich von 1.5 Hz bis 25.8 Hz, sowie für Kohlenstoffe im Bereich von 105.5 Hz und 106.3 Hz befinden.

Im ^{31}P -NMR Spektrum wurde das Signal bei 27.0 ppm dem Phosphor(V)-Substituenten zugeordnet.^{97, 98} Die Verbindung **167** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

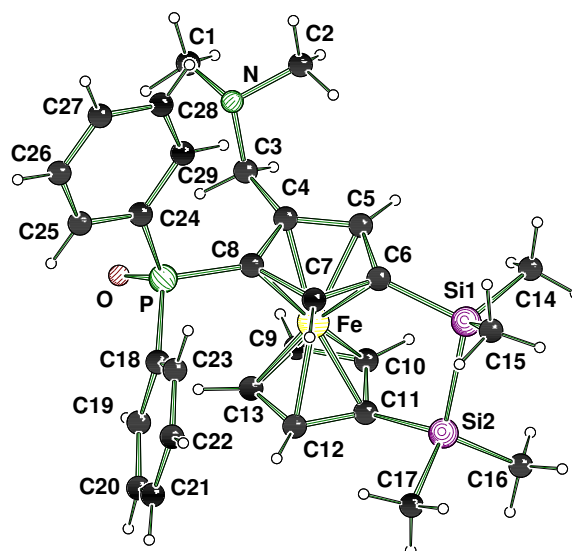


Abbildung 9.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophans (**167**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.441(19), C(6)-Si(1) 1.851(15), C(8)-P 1.730(2), C(11)-Si(2) 1.889(14), C(18)-P 1.789(14), C(24)-P 1.827(14), P-O 1.449(9), Si(1)-Si(2) 2.364(6); C(6)-Si(1)-C(14) 107.8(11), C(6)-Si(1)-C(15) 109.2(11), C(8)-P-C(18) 105.5(7), C(8)-P-C(24) 104.9(6), C(8)-P-O 114.3(6), C(11)-Si(2)-C(16) 111.5(7), C(11)-Si(2)-C(17) 105.1(7).

Die Diskussion und der Vergleich dieser und folgender *ortho*-phosphan- und *ortho*-phosphanoxidsubstituierter Kristallstrukturen war Thema der Bachelorarbeit von H. Wall und soll deshalb nicht näher erläutert werden.⁹³

Tabelle 9.2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophans (**167**). Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnten keine besseren Daten erhalten werden (siehe *R*-Wert).

Verbindung	167
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₆ FeNOPSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	557.59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	11.2114(12)
<i>b</i> [Å]	8.0256(7)
<i>c</i> [Å]	17.0199(17)
β [°]	107.450(11)
Zellvolumen [Å ³]	1460.9(2)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.268

Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.675
$F(000)$	588
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.51 bis 26.00
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 13$ $-9 \leq k \leq 9$ $-20 \leq l \leq 20$
Gemessene Reflexe	16436
Unabhängige Reflexe	5716 ($R_{\text{int}} = 0.1158$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5716 / 1 / 322
Goodness-of-fit an F^2	1.091
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.00809$, $wR2 = 0.1964$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1089$, $wR2 = 0.2085$
Flack-Parameter	0.01(4)

9.3 Isolierung vom Regioisomer

5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**168**)

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung vom 1,3,5-trisubstituierten Ferrocenylderivat **167** wurde neben dem Edukt lediglich eine Fraktion mit dem Produkt erhalten. Diese wies einen R_f -Wert von 0.34 ($\text{Et}_2\text{O}+5$ Vol-% Et_3N) auf. Nach Lagerung dieser homogenen hochviskosen Fraktion wurden Kristalle erhalten, die einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht wurden und das 1,3,5-trisubstituierte Ferrocenylderivat **167** bestätigten. Auffällig war, dass in den homogenen braunen Kristallen der Verbindung **167** auch wenige äußerlich inhomogene hellbraune Kristalle auskristallisierten. Diese Verbindung konnte nicht unabhängig von dem Hauptprodukt isoliert werden.

Die einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung zeigte die Struktur, die dem sterisch überladenen 1,2,5-trisubstituierte 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**168**) entspricht. Weitere analytische Untersuchungen dieses Regioisomers **168** konnten aufgrund mangelnder Substanzmenge nicht durchgeführt werden. Trotzdem konnte die geometrische Anordnung dieses sterisch ungünstigen Derivats erstmalig anhand der Kristallstruktur ermittelt werden.

Die Verbindung **168** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

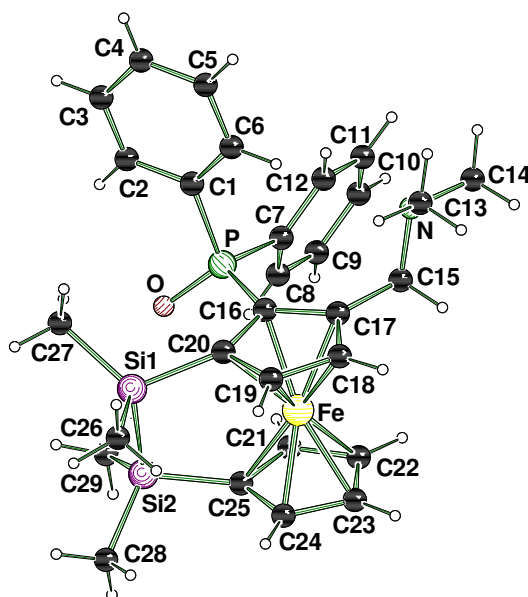


Abbildung 9.4: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophans (**168**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)-P 1.820(3), C(7)-P 1.813(3), C(15)-N 1.462(3), C(16)-P 1.781(3), C(20)-Si(1) 1.900(3), C(25)-Si(2) 1.884(3), P-O 1.487(19), Si(1)-Si(2) 2.371(12); C(16)-P-C(1) 104.9(12), C(16)-P-C(7) 112.9(12), C(16)-P-O 111.2(12), C(20)-Si(1)-C(26) 107.2(15), C(20)-Si(1)-C(27) 115.7(14), C(25)-Si(2)-C(28) 107.9(14), C(25)-Si(2)-C(29) 111.2(15).

Tabelle 9.3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophans (**168**).

Verbindung	168
Empirische Formel	C ₂₉ H ₃₆ FeNPSi ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	541.59
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.0296(5)
<i>b</i> [Å]	14.8426(8)
<i>c</i> [Å]	11.8823(7)
β [°]	97.353(6)
Zellvolumen [Å ³]	1404.49(14)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.318
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.702
<i>F</i> (000)	588
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10

Messbereich 2θ [°]	2.21 bis 27.00
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$ $-18 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	14137
Unabhängige Reflexe	6142 ($R_{\text{int}} = 0.0401$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6142 / 1 / 322
Goodness-of-fit an F^2	1.041
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0380$, $wR2 = 0.0774$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0468$, $wR2 = 0.0810$
Flack-Parameter	-0.008(12)

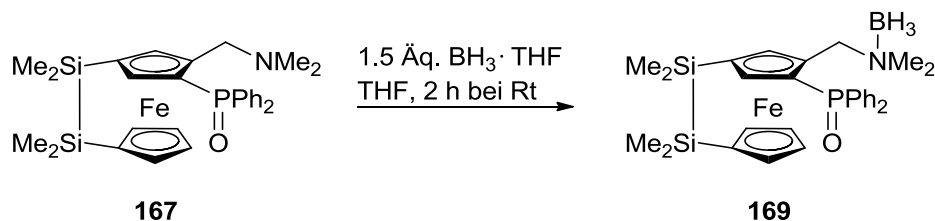
9.4 Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) zum Boranaddukt **169**

Die Borierung von tertiären Aminen und deren Lithiierung ist bereits seit Jahrzehnten literaturbekannt. Simpkins und Kessar präsentieren in ihren Veröffentlichungen Borierungen und anschließende Lithierungen von boransubstituierten sowie boranfreien Ferrocenylderivaten und beschäftigen sich im weiteren Verlauf mit erfolgreichen Boranabspaltungen.⁸⁰ Vor allem die Erhöhung der Ausbeute nach einer Lithiierung von Boranaddukten wird beschrieben.

Im Rahmen der eigenen Forschungen soll mittels der Borierung ein Vergleich durch spektroskopische Untersuchungen und Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse erfolgen. Die Verbindung **167** liegt bereits in kristalliner Form vor. Nach der Borierung von **167** wurde das Boranaddukt **169** ebenfalls in kristalliner Form gewonnen. Da beide Verbindungen wurden einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht, wodurch ein Vergleich beider kristallinen Produkte **167** und **169** einen interessanten Einblick in die Unterschiede zwischen boranfreien Addukt und dem Boranaddukt im Hinblick auf Bindungslängen, Geometrie etc. ermöglicht.

In den eigens durchgeführten Borierungsansätzen wurden 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) mit 1.5 Äquivalenten des $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Komplexes bei 0 °C versetzt. Anschließend wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Umsatz mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Nach vollständiger Borierung und wässriger Aufarbeitung konnten die orangefarbenen Kristalle des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-

[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophanborans (**169**) mit einer Ausbeute von 87% erhalten werden.



Schema 9.3: Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophanboran (**169**).

Ein Indiz für die erfolgreiche Borierung des tertiären Amines ist nicht nur am ^{11}B -NMR mit einem Signal bei -8.4 ppm deutlich, sondern wird auch im ^1H -NMR Spektrum sichtbar. Hier zeigt sich ein breites Singulett im Bereich von ca. 2.00 ppm bis 3.00 ppm, welches den drei Protonen des Borans entspricht. Die Protonen beider Methylgruppen am Aminzentrum erscheinen als zwei chemisch nicht äquivalente Singuletts bei 2.10 ppm und 2.30 ppm. Beim boranfreien Edukt **167** ist dieses Singulett mit sechs Protonen bei einer chemischen Verschiebung von 2.01 ppm lokalisiert. Die Aufspaltung der diastereotopen Protonen am Methylenkohlenstoff als AB-System zeigt sich mit Kopplungskonstanten von 12.9 Hz bei 4.11 ppm und 5.01 ppm, und ist somit im Vergleich zum boranfreien Edukt **167**, welches eine Kopplungskonstante von 13.3 Hz besitzt bei 3.21 ppm und 4.06 ppm, sehr stark ins Tieffeld verschoben. Im ^{13}C -NMR Spektrum besteht eine Kopplung einiger Signale zwischen dem Phosphorzentrum und benachbarten Kohlenstoffomen. Dieses Aufspaltungsmuster wurde bereits im ^{13}C -NMR des Edukts **167** beobachtet. Es wurde lediglich ein geringfügiger Unterschied bei den Kopplungskonstanten festgestellt. So hatte das Signal bei 75.6 ppm die gleiche Kopplungskonstante von 7.8 Hz, bei 79.8 ppm ist diese im Vergleich zu **167** um 1 Hz auf 14.6 Hz erhöht. Ebenso weist das Signal bei 81.3 ppm mit 10.7 Hz nur eine geringfügige Erniedrigung von 1.0 Hz auf. Die aufgespaltenen Signale wurden den Kohlenstoffatomen am oberen Cp-Ring zugewiesen, welche sich in direkter räumlicher Nähe zum Phosphorzentrum befinden. Im ^{31}P -NMR führt, im Vergleich zum boranfreien Edukt **167** mit einem Signal bei 26.2 ppm, die Borierung eine geringfügige Verschiebung des Signals auf 27.1 ppm.

Die erhaltenen orangefarbenen Kristalle konnten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erstmalig untersucht werden. Die Verbindung **169** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ aus Tetrahydrofuran. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle der Verbindung **169** und ein halbes Molekül von cokrystallisiertem Tetrahydrofuran.

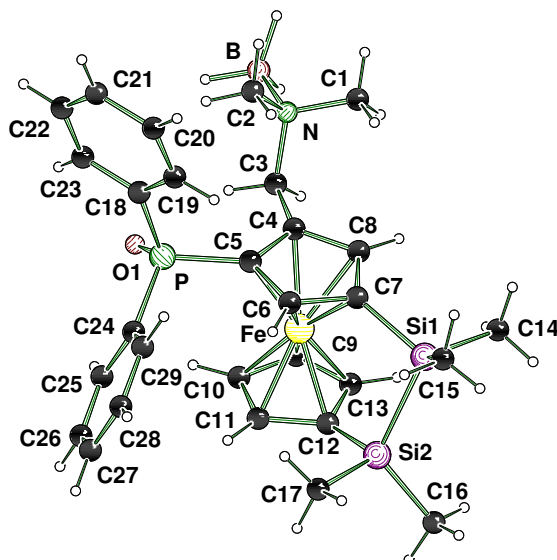


Abbildung 9.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophanborans (**169**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N 1.616(6), C(3)-N 1.509(5), C(5)-P 1.798(4), C(7)-Si(1) 1.889(4), C(12)-Si(2) 1.880(5), C(18)-P 1.817(4), C(24)-P 1.808(4), P-O 1.478(3), Si(1)-Si(2) 2.366(2); B-N-C(3) 108.8(4), C(5)-P-O 113.9, C(5)-P-C(18) 106.9(17), C(5)-P-C(24) 105.7(17), C(7)-Si(1)-C(14) 106.3(2), C(7)-Si(1)-C(15) 112.4(2), C(12)-Si(2)-C(16) 114.3(2), C(12)-Si(2)-C(17) 107.3(2).

Tabelle 9.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophanborans (**169**).

Verbindung	169
Empirische Formel	$C_{62}H_{86}B_2Fe_2N_2O_3P_2Si_4$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	1214.95
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a [Å]	18.213(2)
b [Å]	15.397(2)
c [Å]	22.985(3)
β [°]	99.069(13)
Zellvolumen [Å ³]	6365.2(14)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.268
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.626
$F(000)$	2576
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.20

Messbereich 2θ [°]	2.25 bis 26.00
Index-Breite	$-22 \leq h \leq 22$ $-18 \leq k \leq 17$ $-28 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	14600
Unabhängige Reflexe	6265 ($R_{\text{int}} = 0.0491$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6265 / 0 / 366
Goodness-of-fit an F^2	1.019
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0582$, $wR2 = 0.1288$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1020$, $wR2 = 0.1516$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.750 und -0.500

Die nachfolgende Tabelle stellt relevante Signale der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Derivate **167** und **169** gegenüber.

Tabelle 9.5: Tabellarische Aufstellung relevanter NMR-spektroskopischer Daten der Verbindungen **167** und **169**. Zur Ermittlung der R_f -Werte wurde eine Dünnschichtchromatographie in $\text{Et}_2\text{O}+5$ Vol-% Et_3N durchgeführt. Bis auf die R_f -Werte liegen die Werte, sofern nicht anders angegeben, in ppm vor.

NMR	Signale	167	169
		boranfrei	boranaddiert
R_f -Wert		0.34	0.33
^{29}Si	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	-10.4, -10.2	-10.6, -9.6
^{31}P	$\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	27.0	27.7
^1H	CpCH_2N	3.19, 13.0 Hz	4.11, 12.9 Hz
		4.03, 13.0 Hz	5.01, 12.8 Hz
	Cp-H	4.11–5.26	3.41–5.34

9.5 Zwei Darstellungsmethoden von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1- diphenylphosphanferrocen (**170**)

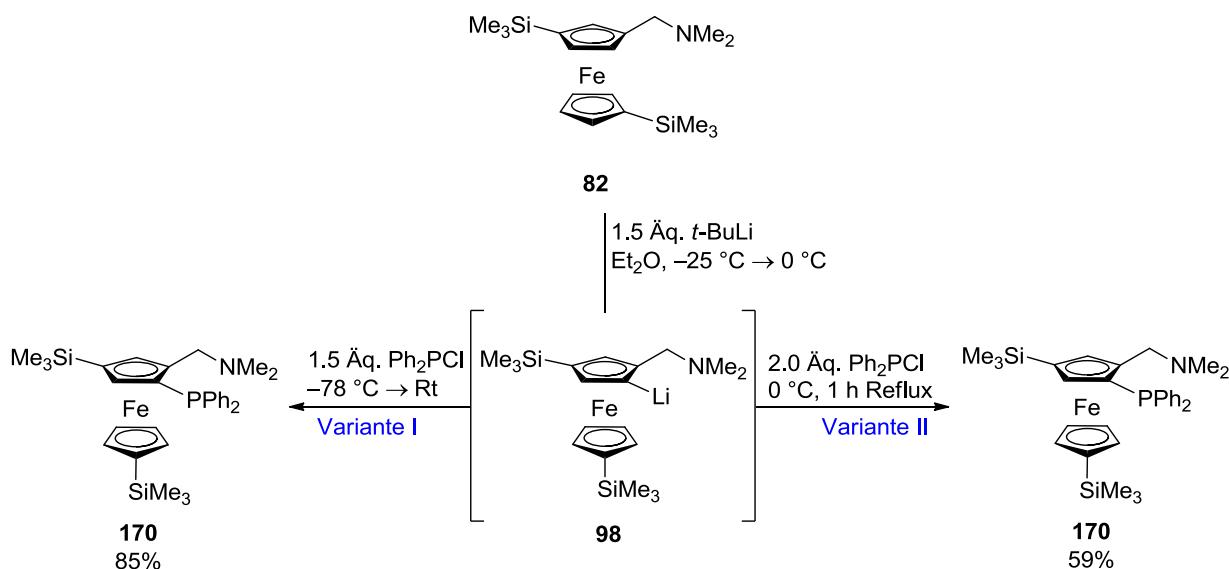
Die gewonnenen Erkenntnisse über Reaktionsbedingungen einer erfolgreichen *ortho*-Substitution mit Diphenylphosphanen an disilaverbrückten Ferrocenophanliganden waren von Interesse für die nachstehenden Untersuchungen. Nachdem die *ortho*-Substitution an einem 1,1'-disilaverbrückten Ferrocenophanderivat erfolgreich mit Phosphansubstituenten durchgeführt werden konnte, sollten weitere Untersuchungen hinsichtlich beider möglicher *ortho*-Regioisomere am unverbrückten

3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) untersucht werden. Dabei sollten die Bedingungen der Abfangreaktionen variieren, um eine bestmögliche Ausbeute zu erzielen.

Die Zugabe von 1.5 Äquivalente *t*-BuLi bei $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, gefolgt von einer 40-minütigen Aufwärmzeit auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zum *ortho*-lithiierten Zwischenprodukt **98**. Die Bildung des lithiierten Zwischenprodukts **98** zeigte sich, wie zuvor, an der Farbänderung von orange zu rot. Die Ausbeute an 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) sollte durch Variation der Abfangreaktion erhöht werden.

Bei Variante I (Schema 9.4) wurden zum lithiierten Zwischenprodukt **98** 1.5 Äquivalente Diphenylchlorphosphan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise zugesetzt und langsam, binnen 1.5 Stunden auf Rt aufgewärmt. Dabei veränderte sich die rötliche Farbe bereits vor Erreichen der Rt zu orange-bräunlich. Nach weiteren zwölf Stunden Rührens erfolgte die Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung (1:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N). Bei Variante I (Schema 9.4) wurde eine bestmögliche Ausbeute an **170** von 85% isoliert.

Bei der Variante II (Schema 9.4) wurde im Anschluss an die Lithiierung das Elektrophil bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugesetzt. Hierbei änderte sich noch vor vollständiger Zugabe von zwei Äquivalenten des Elektrophils die Farbe zum orange-bräunlichen Produktgemisch, welches anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt wurde. Dieses rote, hochviskose Produkt wurde nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (Et₂O+ 5 Vol-% Et₃N) in einer maximalen Ausbeute von 59% erhalten.



Schema 9.4: Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) über **98** durch variierende Reaktionsführung während der Abfangreaktion.

Parallel hierzu wurde die Variante **II** in THF durchgeführt und anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die in THF erzielte Ausbeute beträgt 52% und liegt somit geringfügig unter der Durchführung in Et₂O. Die Erniedrigung der Ausbeute ist womöglich auf den hohen Siedepunkt von THF (66 °C) zurückzuführen. Aufgrund dieser erhöhten thermischen Belastungen ist das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen wahrscheinlicher. Unter anderem wird die Abspaltung der zuvor addierten Phosphan-Gruppe begünstigt. Folglich wurde Variante **I** in THF nicht untersucht.

Die Abfangreaktionen bei -78 °C (Variante **I**) und bei 0 °C mit anschließendem Erhitzung unter Rückfluss (Variante **II**) führten beide zum gewünschten Zielprodukt **170**. Die Variation der Temperaturen während der Abfangreaktion erbrachte bei tiefen Temperaturen und langsamen Aufwärmen auf Rt durch die gewählten milderen Bedingungen der Variante **I** eine deutlich höhere Ausbeute. Die Auswertung der NMR-Spektren bestätigt eine erfolgreiche *ortho*-Substitution und somit die erstmalige Synthese und vollständige Charakterisierung des Zielprodukts **170**.

Im ¹H-NMR Spektrum deutet die Differenz zwischen beiden diastereotopen Protonen die Bildung des 1,2,4-trisubstituierten Produktes **170** und nicht die des 1,2,3-trisubstituierten Produktes. Wie beim 1,2,4-trisubstituierten disilaverbrückten Ferrocenophanderivat **166** zeigen die beiden Protonen an der Methylenbrücke eine unterschiedliche Aufspaltung mit einem deutlich erkennbaren Dacheffekt. Im Vergleich zum diastereotopen Proton mit einem Signal bei 3.40 ppm und einer Kopplungskonstante von 12.7 Hz zeigt das zweite Proton, welches dem Phosphansubstituenten zugewandt ist, aufgrund der ¹H-P Kopplung zwischen ein ABX-System. Dieses befindet sich bei 3.92 ppm mit $J_{HP}=12.7$ Hz und 2.1 Hz. Die gleiche Besonderheit tritt beim bereits beschriebenen disilaverbrückten Ferrocenophanderivat **166** mit $J_{HP}=12.7$ Hz und 2.5 Hz auf. Marinetti und Hey-Hawkins beobachteten bereits diese Besonderheiten mit Diphenylphosphansubstituenten.^{97, 98} Die sechs Protonen der Cp-Ringe befinden sich im Bereich von 4.02 ppm bis 4.62 ppm. Dabei besitzt das Proton am oberen Cp-Ring, welches sich zwischen zwei quartären Kohlenstoffen befindet, eine Triplett-Aufspaltung mit der hier höchsten chemischen Verschiebung von 4.62 ppm.

Im ¹³C-NMR zeigt der Kohlenstoff der Methylenbrücke bei 58.9 ppm eine Kopplung zum Phosphor mit 8.8 Hz, welche dem Wert des disilaverbrückten Ferrocenylderivates **166** ähnlich ist. Auch Kopplungen der Cp-Kohlenstoffe zum Phosphorkern sind mit Kopplungskonstanten von 2.9 Hz bis 4.0 Hz vorhanden. Die von Marinetti⁹⁷ und Hey-Hawkins⁹⁸ ermittelten Kopplungskonstanten für ähnliche Diphenylphosphanferrocene liegen im Bereich von 1.5 Hz bis 3.9 Hz und stimmen mit den Kopplungskonstanten des erhaltenen Produkts **170** überein. Mit einer starken Verschiebung ins Tieffeld, bei 94.1 ppm befindet sich der quartäre Kohlenstoff, an welchem der Phosphansubstituent gebunden ist mit $J_{CP}=27.7$ Hz zum Phosphorzentrum. Marinetti beobachtete diesen quartären Kohlenstoff bei 95.0 ppm mit $J_{CP}=25.8$ Hz und bestätigt somit die erfolgte *ortho*-Substitution. Wie zu erwarten weisen die Kohlenstoffe der Phenylsubstituenten ebenfalls Kopplungen zum Phosphorzentrum auf. Die beiden

ipso-Kohlenstoffe bei 138.9 ppm und 141.5 ppm besitzen Kopplungskonstanten von 10.6 Hz und 10.4 Hz und stimmen mit literaturbekannten Kopplungskonstanten für analoge Phosphor(III)-Verbindungen überein.⁹⁷ Im ³¹P-NMR Spektrum ist für den Phosphorsubstituenten ein Signal bei –20.9 ppm sichtbar, welches Nahe dem analogen disila-verbrückten Ferrocenophanderivats **166** mit –22.1 ppm liegt und die Anwesenheit eines Phosphor(III)-Substituenten bestätigt.

Zusammenfassend kann bei der *ortho*-Substitution mit Diphenylphosphorsubstituenten die selektive Bildung des 1,2,4-trisubstituierten Produkts **170** beobachtet werden. Die Bildung des sterisch überfrachteten 1,2,3-trisubstituierten Produkts wurde nicht nach der Abfangreaktion mit Diphenylphosphanchlorid beobachtet, sondern nur nach der Abfangreaktion mit Diphenylphosphanoxydchlorid (**168**). Dieser Befund soll jedoch nicht vollkommen ausschließen, dass die Lithiierung an beiden möglichen *ortho*-Positionen zugänglich ist. Womöglich erfolgte die Abfangreaktion mit dem Diphenylphosphorsubstituenten an der sterisch unbeanspruchten Seite schneller und führte somit selektiv zum Produkt **170**.

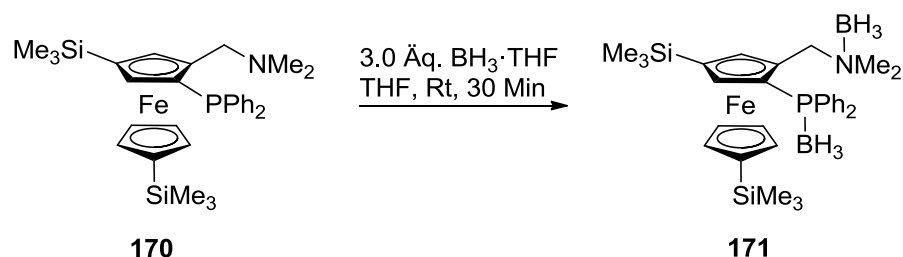
9.6 Diborierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) zum Diboranaddukt **171**

Die Borierung des tertiären Amins substituenten von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylderivaten, unter anderem auch von phosphorsubstituierten (Aminomethyl)ferrocenen ist bereits literaturbekannt und wurde erfolgreich an eigenen Ferrocenylderivaten durchgeführt. Es sollte durch weitere Untersuchungen in Erfahrungen gebracht werden, ob bei Anwesenheit von zwei Lewis-Base Zentren, wie dem Aminzentrum und dem Phosphanzentrum, eine Borierung unter Präferenz eines der Zentren abläuft. Die Literatursuche zu solch einer Selektivität konnte keine Informationen erbringen. Sollte bei der Untersuchung der Fall auftreten, dass keine hochselektive Bevorzugung eines Lewis-Base Zentrums auftritt, so sollte ermittelt werden, ob die Borierung beider Lewis-Base Zentren simultan verläuft. Letzter Fall spricht für einen annähernd gleichen Lewis-basischen Charakter beider Gruppen.

Bereits A. F. Hollemann beschreibt die „beachtliche Lewis-Basizität“ und die starke Komplexbildungstendenz von Boranaddukten.¹⁰⁰ Es wurden zwei Ansätze mit variierenden Äquivalenten an Boran durchgeführt, um diese theoretischen Überlegungen experimentell zu bestätigen. Ein Ansatz mit einem deutlichen Überschuss von drei Äquivalenten des Borans soll in Erfahrung bringen, ob eine Diborierung generell möglich ist. Ein weiterer Ansatz wurde mit lediglich 1.2 Äquivalenten des Borans durchgeführt, um so eine mögliche Bevorzugung eines der beiden Lewis-basischen Zentren zu untersuchen.

Das in THF gelöste Edukt **170** wurden bei Raumtemperatur mit den ausgewählten Äquivalenten an $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ -Lösung 30 Minuten lang gerührt. Nach Ablauf dieser Reaktionszeit und durchgeführter Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie wurden beide Ansätze mit H_2O versetzt und mit Et_2O extrahiert. Die Verbindungen wurden in einem Gemisch aus Et_2O und Pentan aufgenommen. Die Verbindung **171** kristallisierte bereits nach kurzer Zeit aus. Anhand der DC-Kontrolle ist ein Unterschied zwischen beiden Ansätzen ersichtlich. Bei Zugabe von drei Äquivalenten der Boranlösung zeigt sich der vollständige Umsatz zu einem neuen Produkt mit einem R_f -Wert von 0.50. Beim Ansatz mit 1.2 Äquivalenten der Boranlösung zeigt sich neben der Anwesenheit des Edukts mit einem R_f -Wert von 0.65 ebenfalls ein neuer Spot auf gleicher Höhe mit dem R_f -Wert von 0.50.

Die NMR-Spektroskopie sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigen die Diborierung zu **171** beim Ansatz mit drei Äquivalenten an Boran.



Schema 9.5: Diborierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) zum diborierten Derivat **171**.

Im ^1H -NMR Spektrum wurden die Protonen der beiden Borangruppen im Bereich von 2.00 ppm bis 3.00 ppm detektiert. Eine Besonderheit der beiden Singulets des Dimethylaminosubstituenten ist erkennbar. Die Singulets liegen bei 1.93 ppm und 2.32 ppm vor. Im Vergleich mit anderen boriierten Verbindungen welche im Rahmen dieser Dissertation synthetisiert wurden, zeigt sich bei Verbindung **171** die größte Distanz zwischen beiden Singulets. Das AB-System der diastereotopen Protonen ist mit chemischen Verschiebungen von 4.25 ppm und 4.92 ppm und Kopplungskonstanten von 13.2 Hz weit in das Tieffeld verschoben. Im ^{13}C -NMR Spektrum ist lediglich ein Singulett für die beiden Kohlenstoffe der Methylgruppen am Stickstoffsubstituenten vorhanden. Das Signal im ^{31}P -NMR Spektrum bei -25.8 ppm weist eine höhere negative Verschiebung, als das boranfreie Ferrocenyllderivat **170** mit -20.8 ppm, auf. Zudem kann die erfolgreiche Boranaddition im ^{11}B -NMR durch die zwei Signale bei -36.2 ppm (Phosphor-Bor-Bindung) und bei -7.8 ppm (Stickstoff-Boran-Bindung) bekräftigt werden.

Der Ansatz mit 1.2 Äquivalenten Boran lieferte ein komplexes Gemisch aus nicht zu charakterisierenden Produkten. Eine säulenchromatographische Aufreinigung war irrelevant, da die Säulenchromatographie von (Aminomethyl)ferrocenboranen zur

Abspaltung des Boranaddukts führt. Aufgrund dessen ist die Auswertung des ^1H -NMR Spektrums nicht vollständig möglich. Anhand der beiden Singulets der Methylgruppen am tertiären Amin ist die Ausbildung mehrerer Produkte gut erkennbar. Das zuvor charakterisierte diborierte Produkt **171** ist zu ca. 25% vorhanden. Ebenfalls sind im ^{29}Si -NMR Spektrum neben den kleinen Signalen des zweifach borierten Produkts bei -2.9 ppm und -2.7 ppm zwei weitere Signale bei -2.8 ppm und -3.0 ppm sichtbar. Das ^{31}P -NMR Spektrum ist identisch zur zweifach borierten Verbindung **171**. Im ^{11}B -NMR Spektrum sind neben dem Signal für die Borangruppe am Aminzentrum bei -7.8 ppm weitere Signale im Bereich von -35 ppm bis -40 ppm sichtbar.

Die Durchführung beider Ansätze mit variierender Menge an BH_3 -Lösung zeigt keine Bevorzugung eines der beiden Lewis-Säure Zentren, sondern bestätigt die simultane Borierung beider Zentren. Die Untersuchungen führten zum zweifach borierten 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen-*N,P*-boran (**171**).

Die Verbindung **171** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und kristallisiert aus Diethylether/Pentan im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

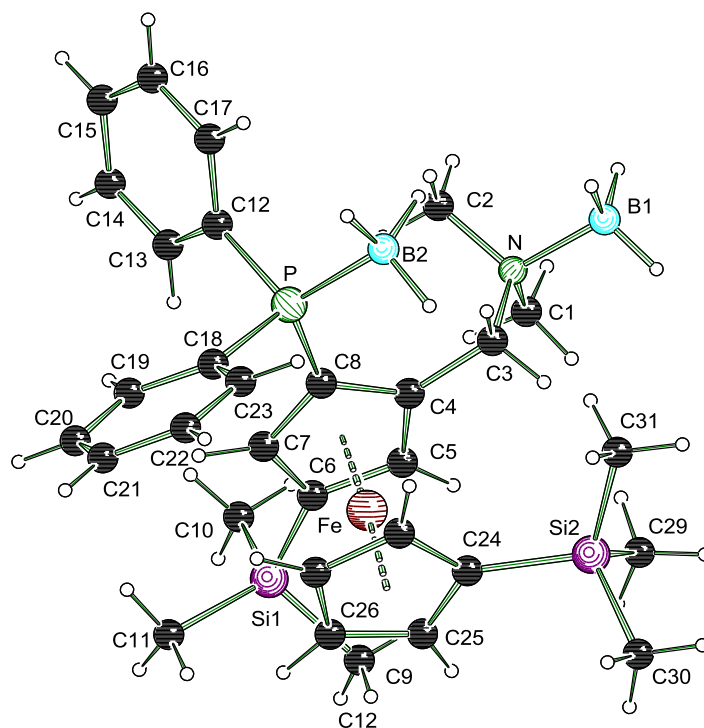


Abbildung 9.6: Molekülstruktur und Nummerierungsschema vom Diboranaddukt **171** im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B(1)-N 1.629(3), C(1)-N 1.483(3), C(2)-N 1.483(3), C(3)-N 1.508(3), B(2)-P 1.936(3), C(8)-P 1.808(2), C(12)-P 1.828(3), C(18)-P 1.826(2), C(6)-Si(1) 1.869(2), C(24)-Si(2) 1.866(2), C(1)-N-C(3) 110.56(18), C(2)-N-C(3) 110.86(19), C(3)N-B(1) 108.32(19), C(8)-P-C(12) 104.85(11), C(8)-P-C(18) 106.34(10), C(8)-P-B(2) 117.94(14).

Die Abstände der Bindungslängen der C(3)-N und C(8)-P-Atome betragen 1.508(3) Å und 1.808(2) Å. Diese liegen im Rahmen bekannter Werte.⁹⁴ Die Abstände der C(6)-Si(1) und C(24)-Si(2) betragen 1.869(2) Å und 1.866(2) Å, welche wiederum mit den Bindungslängen einer in *ortho*-Position verbrückten Verbindung vergleichbar sind und den Literaturwerten entsprechen.¹⁰¹ Die Borangruppen sind von dem Ferrocengerüst weggerichtet und besitzen eine Bindungslänge zum jeweiligen Phosphan- und Stickstoffzentrum von B(2)-P 1.936(3) Å und B(1)-N 1.629(3) Å welche ebenfalls in der Literatur gängig sind.

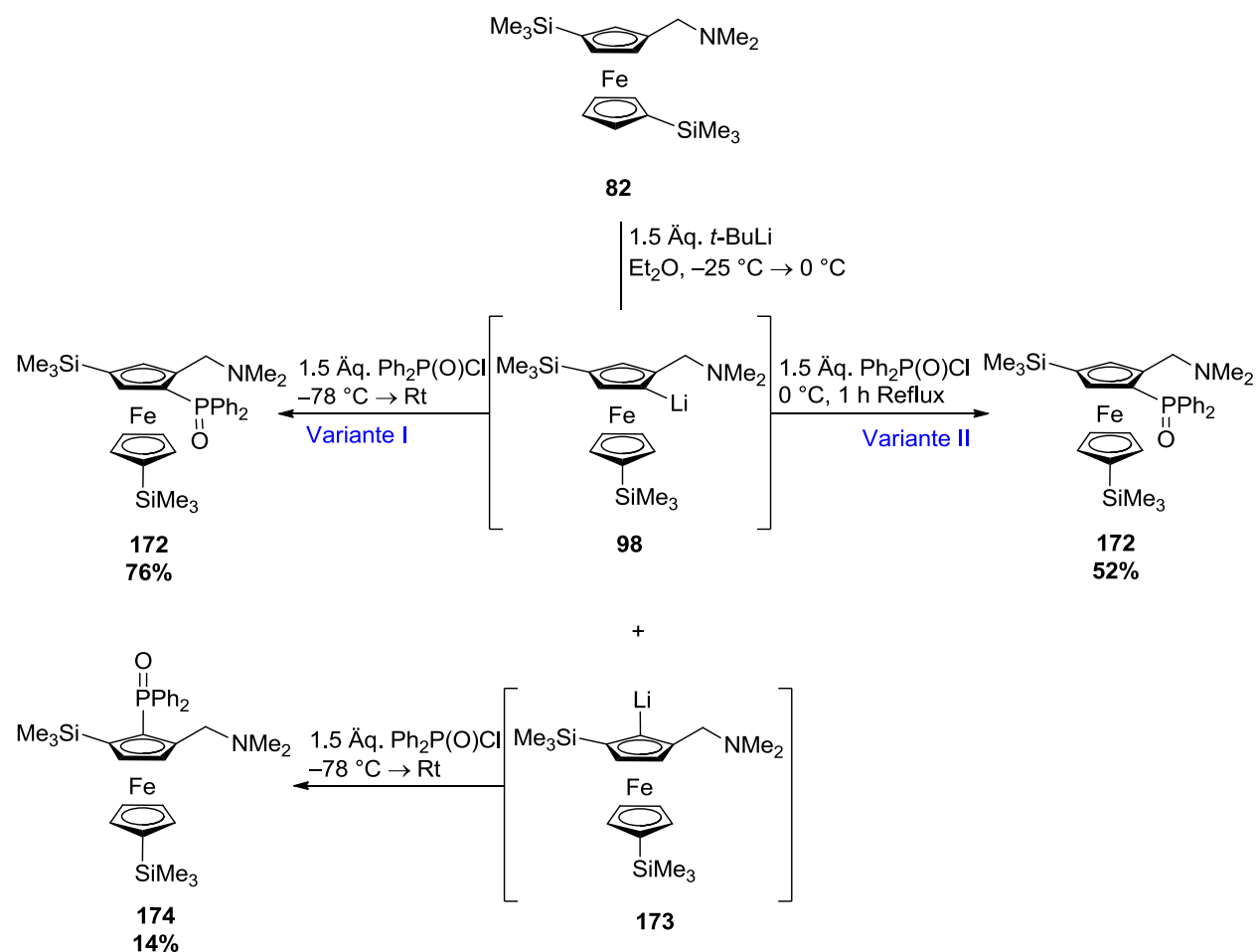
Tabelle 9.6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen-*N,P*-boran (**171**).

Verbindung	171	
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₆ B ₂ FeNPSi ₂	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Temperatur [K]	173(2)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
a [Å]	a = 10.3491(5)	
b [Å]	b = 18.3523(8)	β = 102.386(5)°
c [Å]	c = 18.3109(9)	
Zellvolumen [Å ³]	3396.8(3)	
Formeleinheit pro Zelle	4	
Berechnete Dichte ρ [Mg/m ³]	1.172	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.582	
F(000)	1280	
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.10	
Messbereich 2θ [°]	2.22 bis 26.00	
	-12 ≤ h ≤ 12	
Index-Breite	-22 ≤ h ≤ 22	
	-22 ≤ h ≤ 22	
Gemessene Reflexe	46056	
Unabhängige Reflexe	R _{int} = 0.0601	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	6672 / 0 / 375	
Goodness-of-fit an F ²	1.025	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0927	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1024	
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.433 d -0.399	

9.7 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**172**)

Für die Synthese der BIFEP-Liganden, 2,2'-Bis(dialkylphosphan)-1,1'-biferrocen, welche von Swamura und Ito synthetisiert wurden,¹⁰² wird die Addition von Dialkyl- und Diarylphosphanen und anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid ermöglicht. Ein direkter Zugang durch die Substitution vom verbrückten Ferrocenylderivaten **90** mit Chlorphosphanoxiden wurde bereits erprobt (Isomere **167** und **168**).

Um auch bei der Substitution des unverbrückten Ferrocenylderivats **82** mit Phosphanoxiden die bestmögliche Ausbeute zu erhalten, wurden die Bedingungen der Abfangreaktionen variiert. Dabei erfolgte die Abfangreaktion bei -78 °C oder bei 0 °C . Die mildere Abfangreaktion bei -78 °C (Variante **I**, Schema 9.6) mit langsamem Aufwärmen auf Rt führte nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung ($\text{Et}_2\text{O}+5\text{ Vol-\% Et}_3\text{N}$) zu einer Ausbeute von 76% an Verbindung **172**. Wurde die Abfangreaktion bei 0 °C mit anschließender Erwärmung unter Rückfluss durchgeführt (Variante **II**, Schema 9.6), so wurde **172** in einer Ausbeute von 52% erhalten. Zudem wurden nach säulenchromatographischer Aufreinigung orangene Kristalle erhalten, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als das sterisch überfrachtete Isomer **174** identifiziert wurden.



Schema 9.6: Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**172**) und dessen Isomer **174**.

Die Verbindung **172**, welche in Form von braunen Kristallen erhalten wurde, konnten erstmalig erfolgreich synthetisiert, aufgereinigt und vollständig charakterisiert werden. Durch das Auftreten eines definierten Signals bei 26.2 ppm im ³¹P-NMR Spektrum wurde ein erstes Indiz für die erfolgreiche Synthese des diphenylphosphanoxidsubstituierten Produkts **172** erbracht.

Im ¹H-NMR Spektrum zeigen die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke die charakteristische Aufspaltung eines AB-Systems mit Kopplungskonstanten von 12.9 Hz bei 3.29 ppm und 13.0 Hz bei 4.00 ppm. Sowohl der Bereich der chemischen Verschiebung, als auch die Kopplungskonstanten sind beim bereits beschriebenen *meta*-verbrückten diphenylphosphanoxidsubstituierten Ferrocenylderivat **167** beinahe identisch und stimmen mit literaturbekannten Werten vom *ortho*-diphenylphosphanoxidsubstituierten Derivaten überein und sollen aufgrund dessen für **172** nicht ausführlicher erläutert werden.⁹⁷ Auffällig bei den erwähnten unverbrückten und verbrückten Phosphanverbindungen **170** und **166** mit einem Phosphor(III)zentrum im Vergleich mit der Phosphanoxidverbindung **172**, welcher ein Phosphor(V)zentrum

zugrunde liegt, ist eine Kopplung zwischen einem der beiden diastereotopen Protonen und dem Phosphor(III)zentrum.

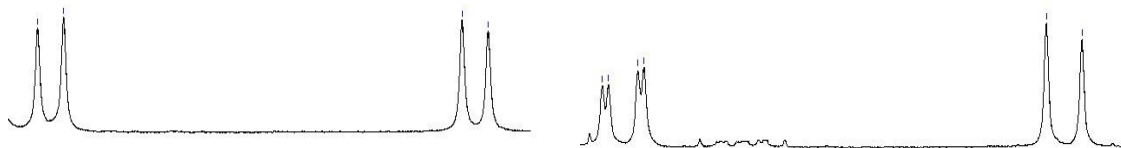


Abbildung 9.7: Auszug aus den ^1H -NMR Spektren der phosphanoxidsubstituierten Verbindung **45** (links) und der phosphansubstituierten Verbindung **170** (rechts). Die Bilder beinhalten den Bereich mit den chemischen Verschiebungen, in welchen die diastereotopen Protonen sichtbar sind. Beim AB-System von **170** zeigt sich eine Kopplung eines diastereotopen Protons zum Phosphor(III)zentrum.

Sofern das Phosphor(III)zentrum nicht vollständig von Substituenten abgeschirmt ist entsteht eine Kopplung zwischen einem der beiden diastereotopen Protonen und dem Phosphor(III)zentrum. Folglich weist die Verbindung **172** keine Kopplung zwischen dem diastereotopen Proton und dem Phosphor(V)zentrum auf.

Gleiches wird im ^{13}C -NMR für den Kohlenstoff der Methylenbrücke bei 58.2 ppm beobachtet. Die analogen unverbrückten und disilaverbrückten Diphenylphosphan(III)substituierten Ferrocenylderivate zeigen für den gleichen Kohlenstoff bei 58.3 ppm eine Kopplungskonstanten von 8.8 Hz für die unverbrückte Spezies **170**, bei 58.9 ppm eine Kopplungskonstante von 8.7 Hz für die disilaverbrückte Spezies **166**. Weitere Auffälligkeiten treten nicht auf. Der quartäre Kohlenstoff des Cp-Rings, an welchem sich die (Dimethylamino)methyleneinheit befindet, ist mit einer C–P-Kopplungskonstante von 10.9 Hz bei 79.5 ppm sichtbar.

Im Vergleich zum 1,2,3-Regioisomer **174** besitzt die beschriebene 1,3,5-trisubstituierte Verbindung **172** für das quartäre Cp-Kohlenstoffatom am (Dimethylamino)methyleneinheit, mit 79.5 Hz eine vergleichsweise geringere Tieffeldverschiebung. Neben den beiden quartären Kohlenstoffatome bei 75.6 ppm und 77.0 ppm, an welchen sich die Silylsubstituenten befinden, ist bei 92.6 ppm ein weiterer quartärer Kohlenstoff sichtbar, an welchem der Phosphansubstituent gebunden ist ($^1J_{\text{HP}}=11.0$ Hz). Hierbei ist die höhere Tieffeldverschiebung im Vergleich zu der Verbindung **174** sichtbar. Die Kohlenstoffatome der beiden Phenylsubstituenten befinden sich zwischen 127.9 ppm bis 137.7 ppm. Lediglich die Kopplungskonstante zwischen dem Phosphorkern und dem *ipso*-Kohlenstoff eines Phenylrings ist bei 136.2 ppm mit 10.7 Hz sichtbar.

Die erhaltenen braunen Kristalle wurden durch Einkristallröntgenstrukturanalyse erstmalig untersucht. Die Verbindung **172** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ im monoklinen Kristallsystem aus Diethylether.

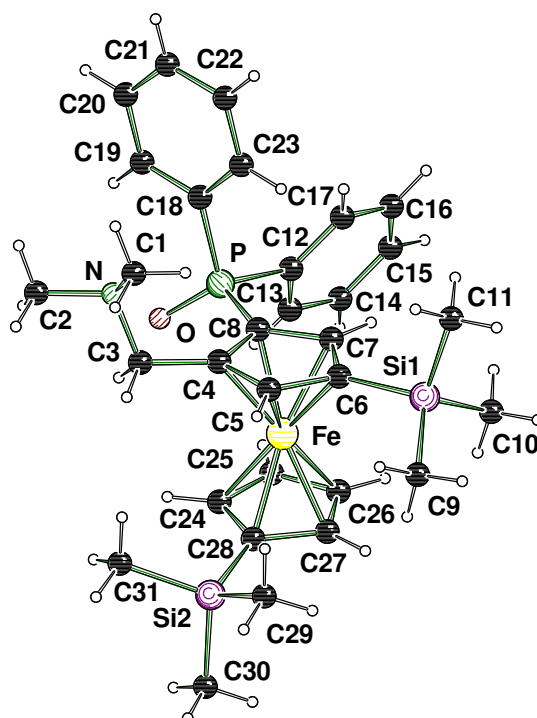


Abbildung 9.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocens (**172**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.450(2), C(6)-Si(1) 1.862(18), C(8)-P 1.786(17), C(12)-P 1.816(18), C(18)-P 1.811(15), C(28)-Si(2) 1.862(18), P-O 1.480(13); C(6)-Si(1)-C(9) 111.5(8), C(6)-Si(1)-C(10) 108.1(8), C(6)-Si(1)-C(11) 107.6(9), C(8)-P-C(12) 107.1(8), C(8)-P-C(18) 104.2(8), C(8)-P-O 115.6(8), C(28)-Si(2)-C(29) 110.5(9), C(28)-Si(2)-C(30) 107.7(9), C(28)-Si(2)-C(31) 110.4(9).

Tabelle 9.7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocens (**172**).

Verbindung	172
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₂ FeNOPSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	587.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	11.7454(5)
<i>b</i> [Å]	16.8806(6)
<i>c</i> [Å]	16.2946(6)
β [°]	91.703(4)
Zellvolumen [Å ³]	3229.3(2)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.209
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.614

$F(000)$	1248
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.41 bis 26.00
Index-Breite	$-14 \leq h \leq 14$ $-20 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	31409
Unabhängige Reflexe	6345 ($R_{\text{int}} = 0.0320$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6345 / 0 / 342
Goodness-of-fit an F^2	1.026
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0307$, $wR2 = 0.0751$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0376$, $wR2 = 0.0793$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0.408 d -0.275

9.8 Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**174**)

Bei der Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**172**) (Abschnitt 9.7) wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung ein weiteres Produkt **174** erhalten, welches bereits nach Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile im Hochvakuum in Form orangefarbener Kristalle erhalten wurde.

Durch eine ESI-MS Analyse konnte festgestellt werden, dass die Verbindung mit einer molaren Masse von 588 g/mol der zuvor beschriebenen protonierten, phosphanoxidsubstituierten Ferrocenylverbindung **172** entsprach. Aufgrund unterschiedlicher R_f -Werte von 0.59 bei Verbindung **172** und 0.87 bei Verbindung **174** handelt es sich jedoch nicht um gleiche Verbindung. Die Annahme über die Entstehung des Regioisomers **174** wurde mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. Die geometrische Anordnung des 1,2,5-trisubstituierten (S_p)-5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenyl-phosphanoxidferrocens (**174**) konnte bestätigt werden. Dass bei der *ortho*-Lithierung ebenfalls ein sterisch überladenes 1,2,5-trisubstituiertes Regioisomer in geringen Mengen gebildet wird, wurde bereits bei der *ortho*-Phosphansubstitution des disilaverbrückten Ferrocenophanderivats **168** beobachtet. Interessant ist, dass nur wenige Kristalle dieses sterisch anspruchsvolle Regioisomer beim disilaverbrückten Ferrocenophanderivat **168** isoliert wurden, hingegen beim unverbrückten Derivat das sterisch anspruchsvolle Isomer in einer Ausbeute von 14% isoliert wurde. Dies zeigt, dass der Zugang zur *ortho*-Lithierung über die sterisch abgeschirmte Seite bei dem starren disilaverbrückten System **90** im Vergleich zum unverbrückten System **82**, erschwert ist.

Aufgrund der Wechselwirkung der drei räumlich nah beieinander liegenden Substituenten treten bereits im ^{29}Si -NMR Spektrum erste Auffälligkeiten auf. Da die beiden Trimethylsilylsubstituenten im ^{29}Si -NMR Spektrum normalerweise durch zwei Signale mit chemischen Verschiebungen von ca. -3.2 ppm und -2.7 ppm auftauchen, liegt bei **174** eine Hochfeldverschiebung vor. Auffällig ist, dass nur ein Signal von der Hochfeldverschiebung auf -1.2 ppm betroffen ist, dabei handelt es sich wohl um den Silylsubstituenten am oberen Cp-Ring, der sich in direkter Nachbarschaft zum elektronenziehenden Phosphanoxidsubstituenten befindet. Der zweite Silylsubstituent bei -3.5 ppm liegt im Bereich bisher synthetisierter Bis(trimethylsilyl)substituierter Verbindungen dieser Dissertation.

Im ^1H -NMR Spektrum zeigt sich wie erwartet für die beiden Methylgruppen am Dimethylaminosubstituenten ein Singulett bei 1.87 ppm. Die Protonen der Cp-Ringe treten im Bereich von 3.80 ppm bis 5.37 ppm auf. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylengruppe sind im Vergleich zur 1,3,5-trisubstituierten Verbindung **172** weit ins Hochfeld verschoben. Diese treten bei einer chemischen Verschiebung von 2.32 ppm und 2.75 ppm bei Kopplungskonstanten von 12.4 Hz und 12.3 Hz auf. Auch diese Kopplungskonstanten sind vergleichsweise klein.

Im ^{13}C -NMR Spektrum ist das Signal bei 58.1 ppm der Methylengruppe zuzuordnen. Im Vergleich zur beschriebenen 1,3,5-trisubstituierten Verbindung **172**, welche für den Kohlenstoff der Methylengruppe eine chemische Verschiebung von 58.2 ppm aufweist, besitzen beide Regioisomere für diesen Kohlenstoff identische Verschiebungen. Gleiches wird für die beiden Kohlenstoffe der beiden Methylgruppen am Dimethylaminozentrum beobachtet. Mit einem Signal bei 44.9 ppm zeigt sich für diese beiden Kohlenstoffe eine gleiche Verschiebung wie für die Verbindung **170**. Im Bereich von 74.5 ppm bis 78.6 ppm sind die Signale der Kohlenstoffe an den Cp-Ringen genau zuzuordnen. Durch den elektronenziehenden Diphenylphosphanoxidsubstituenten und den damit verbundenen (-)I-Effekt ist der quartäre Kohlenstoff des Cp-Rings, an welchem die (Aminomethyl)methylengruppe gebunden ist, mit einem kleinen Signal bei 80.2 ppm vergleichsweise nur schwach ins Tieffeld verschoben. Der quartäre Kohlenstoff an welchem sich der Phosphansubstituent befindet, zeigt bei 89.9 ppm ein Signal mit einer Kopplungskonstante von 15.6 Hz. Bei 132.5 ppm und 133.6 ppm sind Signale mit Kopplungskonstanten von 9.6 Hz und 11.3 Hz sichtbar, welche den Kohlenstoffen an den Phenylsubstituenten zugeordnet wurden. Ebenso konnten die beiden kleinen Signale bei 136.5 ppm und 137.5 ppm den *ipso*-Kohlenstoffen der Phenylsubstituenten zugeordnet werden. Im ^{31}P -NMR Spektrum wurde das definierte Signal bei 30.4 ppm eindeutig dem Phosphor(V)zentrum zugeordnet, es zeigt im Vergleich zu den Ferrocenylderivaten **172** die größere Tieffeldverschiebung.

Die Verbindung **174** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

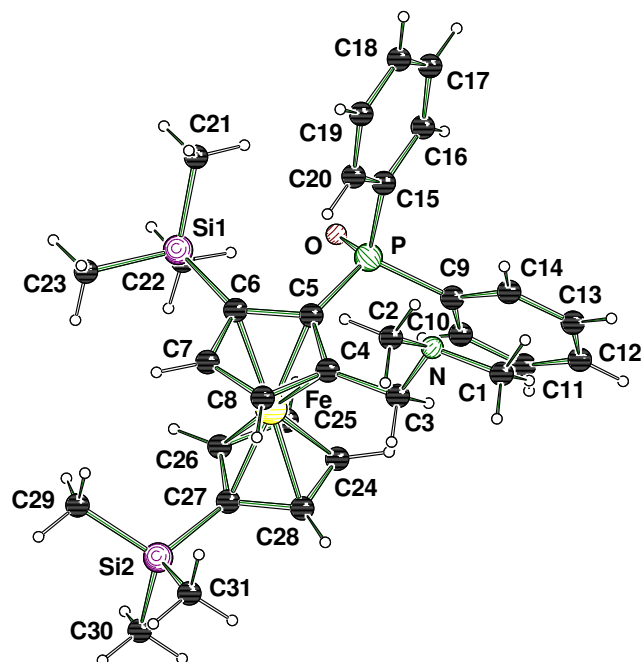


Abbildung 9.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocens (**174**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(3)-N 1.469(3), C(5)-P 1.801(2), C(6)-Si(1) 1.887(2), C(9)-P 1.804(2), C(15)-P 1.815(2), C(27)-Si(2) 1.866(3), P-O 1.488(16); C(5)-P-C(9) 111.0(10), C(5)-P-C(15) 106.2(10), C(5)-P-O 111.3(10), C(6)-Si(1)-C(21) 110.0(11), C(6)-Si(1)-C(22) 116.0(11), C(6)-Si(1)-C(23) 105.2(12), C(27)-Si(2)-C(29) 110.4(15), C(27)-Si(2)-C(30) 108.0(13), C(27)-Si(2)-C(31) 109.3(13).

Tabelle 9.8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocens (**174**).

Verbindung	174
Empirische Formel	$C_{31}H_{42}FeNOPSi_2$
Formelmasse [$g \cdot mol^{-1}$]	587.66
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [Å]	9.9069(6)
b [Å]	10.7384(11)
c [Å]	30.269(3)
β [°]	91.875(9)
Zellvolumen [Å ³]	3218.4(5)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [$g \cdot cm^{-3}$]	1.213
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.616
$F(000)$	1248

Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.69 bis 26.00
Index-Breite	-8 $\leq h \leq$ 12 -13 $\leq k \leq$ 12 -36 $\leq l \leq$ 37
Gemessene Reflexe	16225
Unabhängige Reflexe	6307 ($R_{\text{int}} = 0.0363$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6307 / 0 / 342
Goodness-of-fit an F^2	1.029
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0408$, $wR2 = 0.0842$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0612$, $wR2 = 0.0922$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.357 und -0.297

Da die beiden Regioisomere **172** und **174** in kristalliner Form erhalten werden konnten, ist ein Vergleich relevanter Bindungslängen und -winkel von Interesse. So könnten Indizien aus den kristallographischen Daten die Begünstigung der Lithiierung am sterisch nicht überfrachteten Cp-Kohlenstoff begründen.

Beide Kristallstrukturen, des sterisch überfrachteten Regioisomers **174** und des leichter zugänglichen Isomers **172**, besitzen bei beiden Methylgruppen am Aminzentrum die gleiche Ausrichtung. Diese sind aufgrund des Diphenylphosphansubstituenten in direkter *ortho*-Nachbarschaft zur freien Seite gedreht. Der Winkel zwischen dem quartären Cp-Kohlenstoff und dem Phosphorzentrum mit gebundenem Sauerstoffatom beträgt bei **172** 115.6° (8), wohingegen dieser bei der sterisch überfrachteten Kristallstruktur **174** mit 111.3° (10) kleiner ist. In beiden Kristallstrukturen ist die P-(O)-Bindungslänge mit 1.480 Å (13) bei **172** identisch mit dem Abstand bei **174** mit 1.488 Å (16). Die Bindungslängen zwischen dem Phosphorzentrum und dem jeweiligen *ipso*-Kohlenstoffen der Phenylringe sind im Bereich von 1.801 Å (2) und 1.816 Å (18) gelegen und sind selbst bei höheren sterischen Ansprüchen unbeeinflusst. Grund hierfür könnte die propellerartige Ausrichtung beider Phenylringe sein, um der Sterik entgegenzuwirken. Da die Kristallstrukturen von **172** und **174** keine auffälligen Differenzen aufweisen, sollten beide Anordnungen, an den 1,2,4- und 1,2,5-Positionen der Substituenten annähernd gleich stabil sind. Die Minimierung der Sterik durch Ausrichtung der Substituenten zueinander ermöglicht dies.

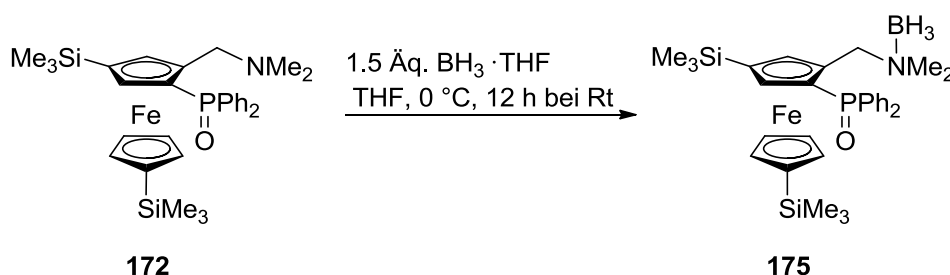
Da die Ausbeute am sterisch unbeanspruchten Isomer **172** mit 76% viel größer ist als die Ausbeute von **174**, lässt sich dies womöglich auf den leichteren und somit schnelleren Zugang zur Lithiierung und der Abfangreaktion begründen. Gleiches erfolgt bei der Abfangreaktion mit dem Diphenylchlorphosphan. Zwar zeigen beide Kristallstrukturen eine Minimierung der Überfrachtung durch die Ausrichtung der Substituenten, jedoch ist die Abfangreaktion welche zum Isomer **174** führt durch die

räumliche Nähe des Dimethylamin- und Trimethylsilylsubstituenten schwieriger zugänglich.

9.9 Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**172**) zum Boranaddukt **175**

Das *ortho*-phosphanoxidsubstituierte Ferrocenylderivat **172** wurde erstmalig erfolgreich synthetisiert und analytisch rein als viskoses Öl vollständig charakterisiert. Zusätzliche Daten wie Bindungswinkel und -längen, welche von einer kristallinen Verbindung gewonnen werden können, wären von Interesse.

Wie im Rahmen dieser Dissertation bereits vorgestellt, soll die Borierung von **172** zum kristallinen Produkt führen. Die Borierung von **172** erfolgte in THF mit 1.5 Äquivalenten $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung bei 0 °C. Nach vollständiger Zugabe des Borans wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Rt gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Et_2O wurden nach dem Trocknen im Hochvakuum orangefarbene Kristalle des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocenborans (**175**) in einer Ausbeute von 82% erhalten.



Schema 9.7: Borierung zum 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocenboran (**175**).

Das borierte Produkt **175** konnte vollständig über NMR-Spektroskopie, ESI-MS, Elementaranalyse und den Schmelzpunkt charakterisiert werden. Zudem konnte durch Kristallisation des Boranaddukts aus THF eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden. Ein Vergleich der ^{29}Si -NMR Spektren des boranfreien Addukts **172** mit dem Boranaddukt **175** zeigen Analogien. Beim Boranaddukt **175** treten beide Signale bei -2.7 ppm und -3.0 ppm auf, beim boranfreien Addukt **172** sind diese Signale bei -2.7 ppm und -3.2 ppm. Es zeigt sich wiederum, dass die Boranaddition nur einen minimalen Einfluss auf entfernte Substituenten ausübt.

Gleiches tritt im ^{31}P -NMR Spektrum auf. Das Signal bei 27.1 ppm ist dem Phosphanoxidsubstituenten zuzuordnen. Beim boranfreien Addukt **172** ist dieses definierte Signal bei 26.2 ppm lokalisiert. Wie bereits von vorherigen Verbindungen bekannt, übt die elektronenziehende Borangruppe in direkter Nachbarschaft starke

Effekte aus, die vor allem im ^1H -NMR Spektrum erkennbar sind. So zeigen sich die Protonen der beiden Methylgruppen am Dimethylaminozentrum nun nicht mehr als ein Singulett, sondern aufgrund der nicht vorhandenen chemischen Äquivalenz als zwei Singulett. Diese sind zudem ins Tieffeld bei 2.02 ppm und 2.26 ppm verschoben. Auch beide diastereotope Protonen der Methylenbrücke sind mit chemischen Verschiebungen von 4.27 ppm und 5.13 ppm und den dazugehörigen Kopplungskonstanten von 13.2 Hz und 13.0 Hz sehr weit ins Tieffeld verschoben. Diese überschneiden sich mit dem Bereich der Cp-Protonen, welcher sich über einen Bereich von 3.81 ppm bis 5.13 ppm erstreckt.

Im ^{13}C -NMR Spektrum sind für beide Methylgruppen am Dimethylaminzentrum zwei Signale bei 49.3 und 53.1 ppm sichtbar. Wie im ^1H -NMR Spektrum beobachtet, ist auch der Kohlenstoff der Methylenbrücke mit 62.3 ppm im Vergleich zum Edukt **172** ins Tieffeld verschoben. Der Bereich der Cp-Kohlenstoffe befindet sich zwischen 67.8 ppm bis 83.4 ppm. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen 1,2,3-Regioisomer **174** und dem beschriebenen 1,3,5-trisubstituierten Regioisomer **172** zeigt die borierte Verbindung **175** für den quartären Kohlenstoff am Cp-Ring (CpCCH_2N) bei 83.4 ppm mit 10.4 Hz die kleinste Kopplungskonstante. Der quartäre Kohlenstoff an welchem der Phosphansubstituent gebunden ist, befindet sich bei 85.9 ppm und weist eine C–P-Kopplungskonstante von 11.6 Hz auf, welche der Kopplungskonstante des Edukts **172** ($J=11.0$ Hz) ähnlich ist. Im Bereich von 128.6 ppm bis 139.2 ppm sind die Kohlenstoffe beider Phenylsubstituenten vorhanden. Dabei können unter anderem Kopplungskonstanten zwischen C–P-Zentren von 9.3 Hz, 9.4 Hz und 10.8 Hz ermittelt werden, die sich im Rahmen literaturbekannter Werte befinden.^{97, 98}

Die nachfolgende Tabelle stellt interessante Signale der NMR-spektroskopischen Untersuchungen von den zuvor besprochenen Verbindungen **172**, **174** und **175** gegenüber.

Tabelle 9.9: Tabellarische Auflistung relevanter NMR-spektroskopischer Daten der Verbindungen **172**, **174** und **175**. Die Werte sind, sofern nicht anders angegeben, in ppm aufgelistet.

NMR	Signale	172	175	174
^{29}Si	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	–3.2, –2.7	–3.0, –2.7	–3.5, –1.2
^{31}P	$\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$	26.2	27.1	30.4
^1H	CpCH_2N	3.29, 12.9 Hz	4.27, 13.2 Hz	2.32, 12.4 Hz
		4.00, 13.0 Hz	5.13, 13.0 Hz	2.75, 12.3 Hz
	Cp-H	4.09–5.16	3.81–5.13	3.80–5.37
^{13}C	CpCH_2N	58.2	62.3	58.1

Die Verbindung **175** kristallisiert aus Tetrahydrofuran im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein komplettes Molekül.

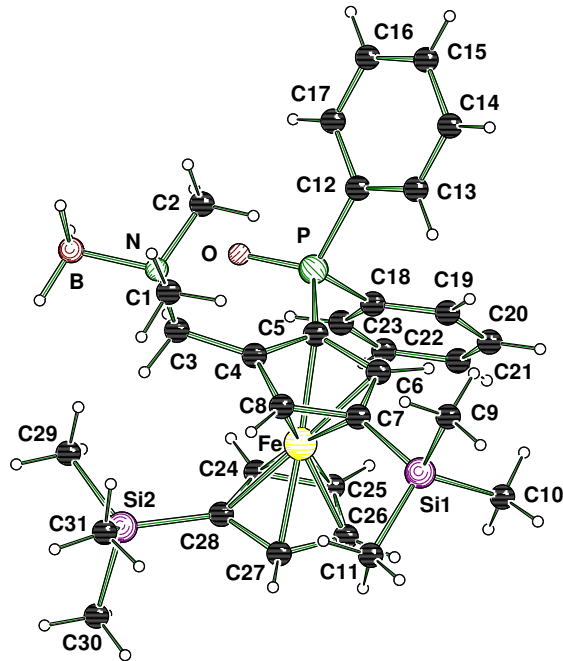


Abbildung 9.10: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocenborans (**175**) im Kristall (Schakal-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N 1.626(4), C(3)-N 1.511(3), C(5)-P 1.799(2), C(7)-Si(1) 1.874(2), C(12)-P 1.812(3), C(18)-P 1.811(2), C(28)-Si(2) 1.866(3), P-O 1.488(17); C(5)-P-O 113.7(11), C(5)-P-C(12) 106.1(10), C(5)-P-C(18) 107.3(10), C(7)-Si(1)-C(9) 107.8(12), C(7)-Si(1)-C(10) 108.6(12), C(7)-Si(1)-C(11) 109.1(12), C(28)-Si(2)-C(29) 110.9(13), C(28)-Si(2)-C(30) 106.6(13), C(28)-Si(2)-C(31) 109.7(14).

Tabelle 9.10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocenborans (**175**).

Verbindung	175
Empirische Formel	C ₃₁ H ₄₅ BF _e NO _P Si ₂
Formelmass [g·mol ⁻¹]	601.49
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	10.2014(7)
<i>b</i> [Å]	18.4763(9)
<i>c</i> [Å]	18.6989(11)
β [°]	103.119(6)
Zellvolumen [Å ³]	3432.4(3)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.164
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.578
<i>F</i> (000)	1280

Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.20
Messbereich 2 θ [°]	2.20 bis 26.00
Index-Breite	-12 $\leq h \leq$ 12 -22 $\leq k \leq$ 22 -23 $\leq l \leq$ 23
Gemessene Reflexe	38858
Unabhängige Reflexe	6741 ($R_{\text{int}} = 0.0605$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6341 / 0 / 363
Goodness-of-fit an F^2	1.049
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0426$, $wR2 = 0.0882$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0650$, $wR2 = 0.0958$
Restelektronendichte [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]	0.306 und -0.252

9.10 Untersuchungen zur Thermodynamik des am N - oder P -Zentrum borierten phosphansubstituierten Ferrocenylderivats

Das folgende Kapitel befasst sich mit DFT-Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität deprotonierter, anionischer Regioisomere auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau. Alle stationären Punkte wurden mit Frequenzrechnungen charakterisiert. Diese entscheidenden Strukturen stellen energetische Minima dar und besitzen keine imaginäre Frequenz.

9.10.1 Untersuchungen zur Thermodynamik des am Stickstoff borierten 2- N,N -Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocenborans **176** und am Phosphor borierten 2- N,N -Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocenborans **177**

Die Ergebnisse der quantenchemischen Untersuchung sollten zum besseren Verständnis der anionischen Struktur von *ortho*-phosphorsubstituierten Ferrocenylderivaten führen. Es soll eine Tendenz der Thermodynamik aufgestellt werden, die in Erfahrung bringt, welche anionische Position beim Stickstoffzentrum-borierten oder Phosphorzentrum-borierten 2- N,N -Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocen bevorzugt ist. Die zugrunde liegenden Berechnungen basieren auf einem vereinfachten Molekül mit einer PH_2 -Gruppe anstelle einer PPh_2 -Gruppe. Aus den erhaltenen Energien der unterschiedlichen anionischen Deprotonierungsprodukte kann eine Aussage über die thermodynamisch bevorzugte Position getroffen werden.

Zunächst soll das am Stickstoff borierte Molekül **176** untersucht werden. An den folgenden Positionen A bis E in 9.11 ist eine anionische Struktur möglich.

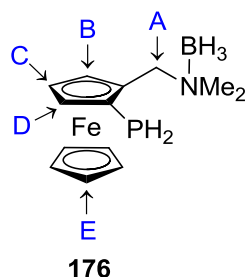


Abbildung 9.11: Mögliche anionische Positionen für das am Stickstoffzentrum borierte 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocen **176**.

Wie zu erwarten erweist sich die an der Methylenbrücke anionische Spezies A als die thermodynamisch günstigste Position. Wie bei den Auswertungen von vorangegangenen quantenchemischen Berechnungen zur Thermodynamik (Kapitel 4) zeigt sich auch hier die eindeutige Präferenz der Position A. Als Grund hierfür liegt die Stabilisierung der anionischen Spezies durch Mesomerie vor. Das Elektronenpaar wird durch den aromatischen Cp-Ring stabilisiert. Elektronisch betrachtet übt das Stickstoffzentrum einen aktivierenden Effekt auf den benachbarten Kohlenstoff der Methylengruppe aus, wodurch die Acidität der Protonen und damit deren Bereitschaft zur Deprotonierung gesteigert werden. Nach Position A folgt ein anionisches Kohlenstoffzentrum in *ortho*-Position (Position B) mit 54.5 kJ/mol. Diese große Energiedifferenz bestätigt die Bevorzugung der Position A durch die gegebenen mesomeren und elektronischen Effekte. Die vergleichsweise hohe Energiedifferenz für eine durch den DoM-Effekt initiierte *ortho*-Lithiierung wird bei kinetischen Berechnungen durch die Borangruppe gehemmt. Unter Berücksichtigung der Thermodynamik ist die hohe energetische Differenz zwischen der an der Methylengruppe deprotonierten Verbindung A und in *ortho*-Position deprotonierten Verbindung B ähnlich wie beim *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) und dessen Boranaddukt (**73**). Somit zeigt die große Energiedifferenz zwischen den anionischen Strukturen A und B mit einem weiteren Phosphansubstituenten in *ortho*-Position die gleiche Tendenz. Die Energien für die anionischen Verbindungen steigen in der Reihenfolge C, D und E mit Werten von 61.7 kJ/mol, 71.3 kJ/mol und 76.0 kJ/mol an.

Wird die deprotonierte Position A außer Acht gelassen, so zeigt sich zwischen der energieniedrigsten *ortho*-Position (B) und der energiehöchsten Position am Cp-Ring (E) eine gesamte Energiedifferenz von 21.5 kJ/mol. Interessanterweise ist die Energiedifferenz der deprotonierten Spezies zwischen der *meta*-Position (D) und der am freien Cp-Ring (E) mit 4.5 kJ/mol sehr gering.

Diese Tendenz ist übereinstimmend mit den experimentellen Ergebnis, die eine simultane Dilithiierung in *meta*-Position und am freien Cp-Ring beweisen. Der PH₂-Substituent scheint in diesem Fall keinerlei stabilisierenden Effekt auf einen deprotonierten Kohlenstoff in direkter Nachbarschaft zu haben.

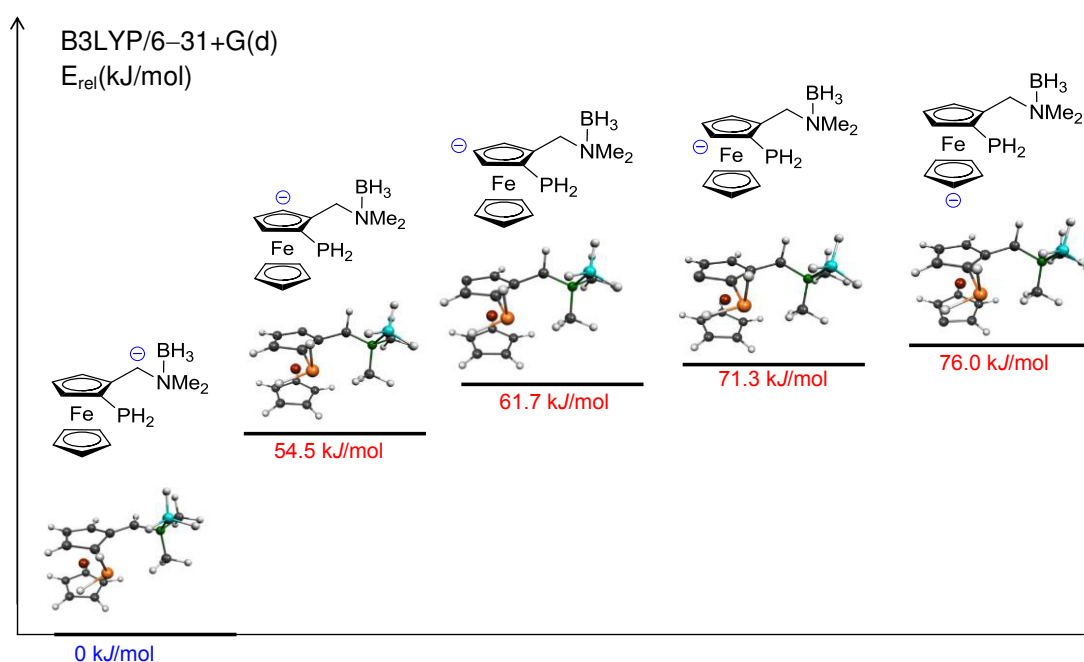


Diagramm 9.1: Energien des am Stickstoffzentrum borierten anionischen (Aminomethyl)-ferrocenylderivates **176**. Die Nullpunktenergien und Gesamtenergien werden im Anhang aufgeführt.

Weitere Untersuchungen zu quantenchemischen Berechnungen der Thermodynamik beschäftigen sich mit den anionischen Deprotonierungsprodukten eines vereinfachten, am Phosphorzentrum borierten 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocenborans **177**.

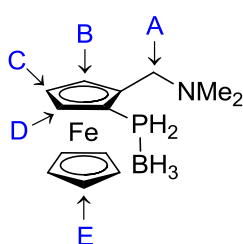


Abbildung 9.12: Mögliche anionische Positionen für das am Phosphorzentrum borierte 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-phosphanferrocen **177**.

Wie zu erwarten ist die deprotonierte Spezies A die thermodynamisch günstigste Spezies. Erst mit einer Energiedifferenz von 60.9 kJ/mol folgt die deprotonierte Spezies D in direkter Nachbarschaft zum borierten Phosphansubstituenten. Im Vergleich zum zuvor besprochenen Stickstoff-borierten Derivat, zeigt die Phosphor-borierte Verbindung den stark elektronenziehenden und somit aktivierenden Effekt auf den benachbarten Kohlenstoff (D). Mit einer Energiedifferenz von lediglich 2.7 kJ/mol folgt als drittgünstigste Position für eine deprotonierte Spezies mit 63.6 kJ/mol die Position (B).

Erst dann folgt die freie *meta*-Position (C) mit 68 kJ/mol, gefolgt von Position (E) mit 75.5 kJ/mol. Die Differenz zwischen der deprotonierten Spezies in *meta*-Position (C) und am freien Cp-Ring (E) ist mit 7.6 kJ/mol etwas höher als bei der analogen Stickstoff boriierten Spezies mit 4.5 kJ/mol. Diese Energiedifferenz zwischen einer stabilen deprotonierten Spezies in *meta*-Position und am unteren Cp-Ring ist trotzdem vergleichsweise gering und bestätigt die Annahme der nahezu energetischen Gleichwertigkeit beider Positionen.

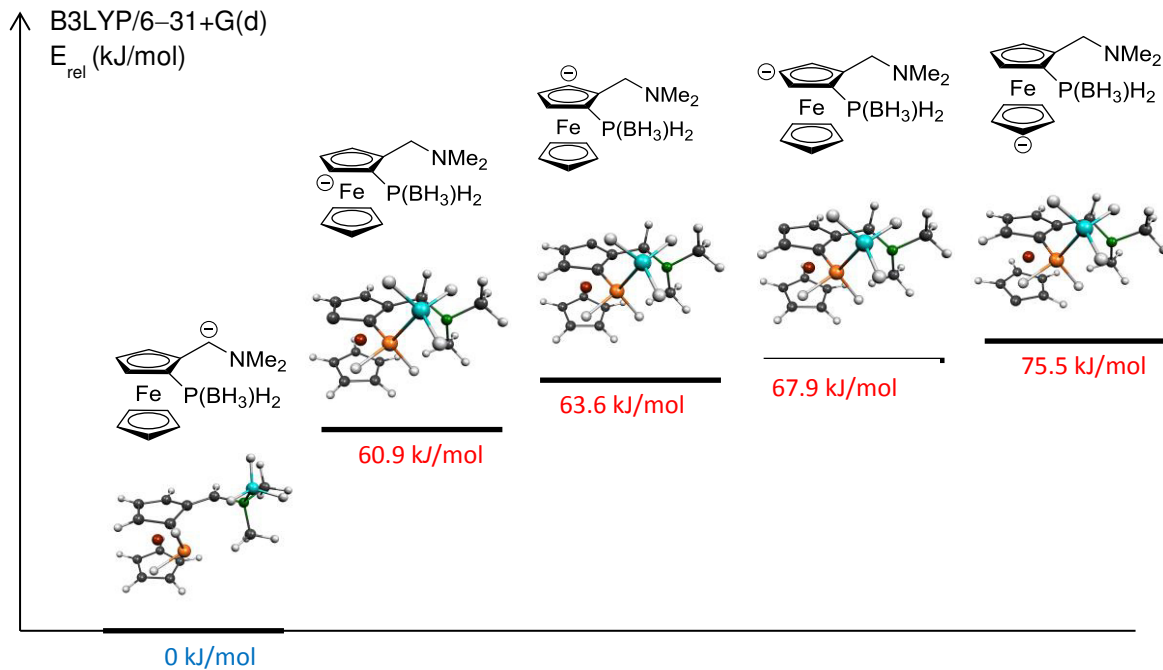


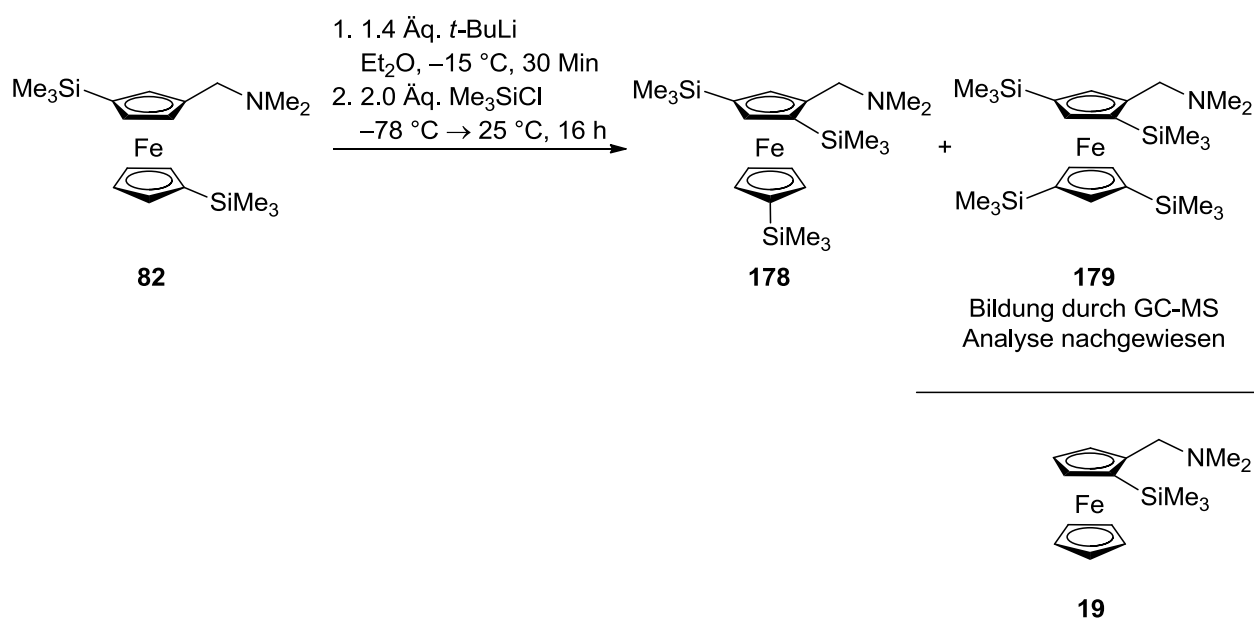
Diagramm 9.2: Energien der deprotonierten anionischen Strukturen des (Aminomethyl)ferrocenderivates **177**, mit am Phosphorzentrum borierter Struktur. Die Nullpunktenergien und Gesamtenergien werden im Anhang aufgeführt.

10. Tri- und tetrasilylierte (Aminomethyl)ferrocene

10.1 Racemische Synthese tri- und tetrasilylierter Ferrocenylderivate

Die Synthese des dreifach trimethylsilylsubstituierten Ferrocenylderivats **178** sollte nicht nur die Zugänglichkeit und Stabilität von mehrfach silylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten beweisen, sondern vielmehr durch gezielte Synthese zu einem analytisch reinen Produkt führen, dessen analytische Daten als Vergleichswerte für anschließende Reaktionen der Dilithierungen dienen sollten. Die *ortho*-Silylierung des 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocens (**82**) basierte auf den bereits optimierten Reaktionsparametern.

Dabei wurde das Edukt **82** bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1.4 Äquivalenten *t*-BuLi versetzt. Nach 30-minütiger Reaktionsdauer wurde die rote Lösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Überschuss an Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 50:1+5 Vol-%) wurden längliche rote Kristalle erhalten.



Schema 10.1: Darstellung der *ortho*-Silylierung ausgehend von **82** zum Hauptprodukt **178** und zu dem durch GC-MS Analyse detektieren Produkt **179**. Unten: Das durch Monolithierung zugängliche, literaturbekannte *ortho*-silylierte (Aminomethyl)ferrocen **19**.

Im Chromatogram der GC-MS Analyse befindet sich bei einer Retentionszeit von 6.28 Minuten eine selektiv gebildeten Spezies. Das dazugehörige Massenspektrum besitzt den Molekülpeak des Zielprodukts **178** mit einer molaren Masse von 459 g/mol. Weitere Peaks bestätigen die Fragmentierung des Zielmoleküls. So zeigt ein Peak mit einer

molaren Masse von 415 g/mol die Abspaltung des Dimethylaminofragments. Von Interesse ist ein kleines Signal mit $R_t=6.53$ Minuten, welches einem Peak mit einer molaren Masse von 533 g/mol beinhaltet. Diese molare Masse entspricht dem einfach protonierten Produkt **179**. Dabei handelt es sich um das vierfach trimethylsilylsubstituierte (Aminomethyl)ferrocen **179**, welches eine molare Masse von 532 g/mol besitzt (Siehe späteren Nachweis durch GC-MS Analyse und NMR-Spektroskopie). Zwar ist die Höhe des Signals vergleichsweise klein, jedoch liegt hier ein erstes Indiz für eine erfolgreiche Tetrasylierung vor. Basierend auf diesem Ergebnis der GC-MS Analyse wurde im weiteren Verlauf die Möglichkeit einer Dilithiierung von **82** untersucht und optimiert. Die erhaltenen Ergebnisse zur Mono- und Dilithiierung von **82** werden in diesem Kapitel beschrieben.

Über den simultanen Ablauf einer Mono- und Dilithiierung des Ferrocengrundgerüsts **1** berichtet bereits Benkeser.⁶ Die Lithiierung mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi und einer Reaktionsdauer von 37 Stunden bei Raumtemperatur zeigt nach der Abfangreaktion mit einem Chlorsilan zwei Produkte. Dabei handelt es sich um das monosilylierte und das disilylierte Ferrocenylderivat in Ausbeuten von 49% und 12%.

Zunächst sollen die NMR-spektroskopischen Daten der dreifach silylierten Verbindung **178** erläutert werden. Wie zu erwarten, befinden sich im ²⁹Si-NMR Spektrum drei Signale. Zwei davon zeigen ähnliche chemische Verschiebungen wie das Edukt **82** bei -3.6 ppm, -3.4 ppm und zudem ist ein durch die erfolgreiche Substitution eines Protons durch den Silylliganden weiteres Signal bei -2.7 ppm sichtbar.

Dies wird im ¹H-NMR Spektrum unter anderem an den drei Singulets bei 0.26 ppm, 0.29 ppm und 0.41 ppm sichtbar, welche jeweils den neun Protonen eines Trimethylsilylsubstituenten entsprechen. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke sind wie erwartet in Form eines AB-Systems bei 2.87 ppm und 3.70 ppm mit Kopplungskonstanten von 12.2 Hz und 12.3 Hz aufgespalten. Im Vergleich zum Edukt **82** ist beim Produkt **178** eine eindeutige Entfernung beider Signale voneinander erkennbar. So befinden sich diese beim Edukt bei 3.28 ppm und 3.29 ppm mit Kopplungskonstanten von 16.8 Hz. Ein Vergleich zwischen dem trisilylierten Produkt **178** mit einem in *ortho*-Position monosilylierten Aminomethylferrocen **19** zeigt Parallelen. Die Kopplungskonstanten der diastereotopen Protonen von **19** betragen 12.6 Hz und 12.5 Hz und befinden sich bei 2.90 ppm und 3.30 ppm. Diese Werte der Verbindung **19** bestätigen die erfolgreiche *ortho*-Substitution des Edukts **82** zum Produkt **178**. Da die *ortho*-Lithiierung an dem sterisch weniger überfrachteten *ortho*-Kohlenstoff erfolgte, zeigen sich nach der Abfangreaktion im ¹H-NMR Spektrum zwei Protonen, welche nicht mit direkt benachbarten Protonen koppeln. Diese treten als Dubletts bei 4.09 ppm und 4.28 ppm auf und weisen untereinander Kopplungskonstanten (⁴J_{HH}) von 1.0 Hz und 1.1 Hz auf.

Im ¹³C-NMR Spektrum wird eine leichte Tieffeldverschiebung des Methylenkohlenstoffs von 59.6 ppm (Edukt **82**) auf 60.7 ppm (Produkt **178**) beobachtet, bedingt durch die erfolgreiche Substitution der Silylsubstituenten. Die Verschiebungen der Kohlenstoffe

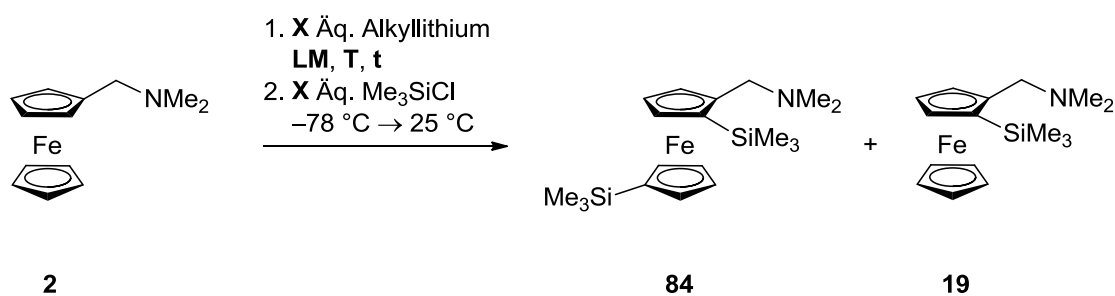
beider Cp-Ringe zeigen sich im Bereich von 70.5 ppm bis 79.3 ppm. In diesem Bereich befinden sich zudem drei quartäre Resonanzen bei 73.3 ppm, 73.5 ppm und 75.3 ppm, welche auch durch das ^{13}C -DEPT NMR Spektrum bestätigt wurden. Weit ins Tieffeld verschoben wird die Kohlenstoff-Resonanz des quartären Kohlenstoffs, an welchem der Aminomethylensubstituent gebunden ist. Beim Edukt **82** zeigt sich das Signal bei 87.5 ppm, wohingegen es durch den addierten Silylsubstituenten in direkter Nachbarschaft bei Verbindung **178** eine Tieffeldverschiebung nach 93.3 ppm erfährt.

10.2 Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen: Erste Variationsreihe

Eine simultane Dilithiierung des oberen Cp-Rings in *ortho*-Position und des unteren Cp-Rings ermöglicht den Zugang zu chirale Ligandensysteme für die Katalyse.^{103, 104}

Basierend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen der GC-MS Analyse aus 10.1 sollte nun im weiteren Verlauf untersucht werden, ob gezielt ein tetrasilyliertes (Aminomethyl)ferrocen ausgehend vom disilylierten Edukt **82** zugänglich ist. Die in Schema 10.1 dargestellten Reaktionsbedingungen erzielten einen minimalen Umsatz an tetrasilylierten Produkt **179**, welches zwar aufgrund der geringen Menge nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte, jedoch durch GC-MS Analyse bestätigt wurde. Durch Variation der Parameter sollte der Umsatz des tetrasilylierten (Aminomethyl)ferrocen **179** erhöht werden.

Aufgrund der aufwendigen Synthese von **82**, sowie zur Minimierung sterischer Wechselwirkungen wurden erste Untersuchungen und Optimierungen zur Mono- und Dilithiierung am vereinfachten Modellsystem *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) durchgeführt (siehe Schema 10.2).



Schema 10.2 : Reaktion von **2** zu den beiden möglichen Produkten **84** und **19**.

Dazu wurden zunächst unterschiedliche Alkylolithiumreagenzien wie *t*-BuLi und *s*-BuLi unter Einfluss des Lösungsmittels untersucht. Es wurde sowohl ein gut koordinierendes Lösungsmittel wie Et₂O, als auch Pentan als nicht koordinierendes Lösungsmittel eingesetzt. Weiterhin sollte der Einfluss der Reaktionszeit auf die Deprotonierung näher betrachtet werden und zudem der Frage nachgegangen werden, ob eine schrittweise Lithiierung zielführender ist.

Tabelle 10.1: Durchgeführte Variationen der Versuchsreihe zur Ermittlung der Lithiierungsbedingungen mit *s*- oder *t*-BuLi.

Ansatz	Lithiierungsreagenz	T	t	Lösungsmittel
A	2.1 Äq. <i>t</i> -BuLi	25 °C	4 d	Pentan
B	2.1 Äq. <i>s</i> -BuLi	25 °C	4 d	Pentan
C	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	-10 °C	1.5 h	Et ₂ O
	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	-10 °C → 25 °C	2 h	

Die erste Untersuchung am vereinfachten Modellsystem, dem *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) wurde unter den in Tabelle 10.1, Ansatz A beschriebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die Wahl dieser Reaktionsbedingungen lehnte sich an die von Benkeser vorgestellten Reaktionsbedingungen an. Dieser führte Lithierungen bei Raumtemperatur mit einem Überschuss von zwei Äquivalenten Alkylolithiumreagenz bei einer Reaktionsdauer von 37 Stunden durch.⁶ In der eigenen Versuchsreihe wurde anstelle von Et₂O Pentan ausgewählt, um so der Reaktivitätsminderung durch die Koordination und Reaktion zwischen dem Alkylolithiumreagenz und dem Lösungsmittel entgegen zu wirken. Die Suspension wurde bei 0 °C tropfenweise mit 2.1 Äquivalenten *t*-BuLi versetzt und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Abfangreaktion mit dem Chlorsilan und wässriger Aufarbeitung wurde das erhaltene Produkt NMR-analytisch untersucht. In den ²⁹Si-NMR und ¹H-NMR Spektren zeigt sich keine Produktbildung. Lediglich Signale welche dem zersetztem Edukt und dem Me₃SiCl zugeordnet wurden, waren erkennbar.

Da der Einsatz von *t*-BuLi unter diesen Bedingungen zur Zersetzung geführt hat, wurde unter analogen Bedingungen *s*-BuLi als weniger reaktives Alkylolithiumreagenz eingesetzt (Ansatz B). Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt im ²⁹Si-NMR Spektrum neben zwei kleinen Signalen bei 7.0 ppm und 0.7 ppm, welche nicht genau bestimmbar Nebenprodukten zugeordnet werden können, ein intensives Signal bei -3.4 ppm. Dies kann aufgrund der Resonanz im ²⁹Si-NMR Spektrum dem mono *ortho*-silylierten (Aminomethyl)ferrocen **19** zugeordnet werden. Weitere Indizien für die Bildung von **19** werden im ¹H-NMR Spektrum deutlich. Auffällig ist das Singulett mit fünf Protonen bei 3.97 ppm, sowie die Aufspaltung der diastereotopen Protonen als AB-System bei 2.64 ppm und 3.54 ppm, mit ¹J_{HH}=12.3 Hz. Die sechs Protonen beider Methylgruppen am Aminzentrum befinden sich als Singulett bei 2.02 ppm.

Im ¹³C-NMR Spektrum gibt es keine erwähnenswerten Auffälligkeiten. Das Singulett bei 0.4 ppm, welches die drei Kohlenstoffatome des Silylsubstituenten zeigt, sowie ein weiterer quartärer Kohlenstoff bei 72.2 ppm bestätigen die erfolgreiche Substitution. Neben der eindeutigen Bestimmung des mono *ortho*-silylierten Produkts **19**, zeigt sich zu ca. 35% der Umsatz zu einem Nebenprodukt, dessen Struktur durch das ¹H-NMR und ²⁹Si-NMR Spektrum nicht bestimmbar ist. Erkennbar ist dies an dem doppelten Auftreten mancher Signale mit geringer abweichender chemischer Verschiebung. Die Struktur

dieser Verbindung konnte nicht abschließend aufgeklärt werden, Vermutungen legen jedoch Nahe, dass es sich um ein Gemisch aus mehreren möglichen Regioisomeren handelt.

Eine Dilithiierung des unteren und oberen Cp-Ringes durch zwei aufeinanderfolgende Lithierungen sollte untersucht werden. Hier wurde ein koordinierendes Auxiliar eingesetzt um die zweifach lithiierte Spezies zu stabilisieren. Zunächst sollte untersucht werden, ob zwei aufeinanderfolgende, zeitlich abgegrenzte Lithierungen ohne den Einsatz eines Auxiliars zielführend sind. Die Isolierung und Lagerung des mit einem Auxiliar stabilisierten dilithiierten Intermediats war im Rahmen der eigenen Forschungen nicht von Interesse.

Die erste Lithiierung erfolgte mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi in Et₂O bei –10 °C (Ansatz C). Eine tiefere Temperatur als –10 °C wurde nicht untersucht, denn im eigenen Arbeitskreis wurden *ortho*-Lithierungen mit *t*-BuLi und *n*-BuLi bereits bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt.^{82, 105} Nach vollständiger Zugabe des Alkyllithiumreagenzes verlief die Lithiierung 1.5 Stunden bei konstanten –10 °C, um so eine vollständige *ortho*-Lithiierung zu garantieren. Dabei fiel feiner oranger Feststoff aus, der auf eine erfolgreiche *ortho*-Lithiierung schließen lässt. Da die erste Lithiierung erfolgreich ablief, wurden bei –10 °C weitere 1.3 Äquivalente *t*-BuLi zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C aufgewärmt und weitere zwei Stunden bei konstanter Temperatur gerührt. Bei –78 °C erfolgte die Zugabe von vier Äquivalenten Me₃SiCl und nach 16 Stunden bei Raumtemperatur war ein weißes feines Pulver erkennbar, wobei es sich um Lithiumchlorid handelt, welches durch einen Lithium-Silyl-Austausch entstanden ist.

Das ²⁹Si-NMR Spektrum zeigt neben den Signalen in einer positiven Verschiebung (> 0 ppm), welche auf langkettige silylhaltige Nebenprodukte hindeuten, auch Signale bei –3.2 ppm, –3.9 ppm und –4.1 ppm Signale. Welcher Verbindung diese Signale zugeordnet werden können, ist nicht eindeutig. Denn eine mono *ortho*-silylierte Verbindung (**19**) weist ein Signal bei –3.4 ppm auf, wohingegen eine Silylierung des unteren Cp-Ringes und des oberen Cp-Ringes in *ortho*-Position (**84**) bei –3.3 ppm und –3.6 ppm erkennbar sein sollte. Auch das ¹H-NMR gibt aufgrund mehrerer Spezies keine eindeutigen Informationen. Es handelt sich vermutlich um ein komplexes Produktgemisch.

10.3 Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen: Zweite Variationsreihe

Um in Erfahrung zu bringen, ob und zu welchem Zeitpunkt eine dilithiierte Spezies entstanden ist, wurden zwei Versuchsreihen gestartet, welche sich in der Wahl des Lösungsmittels, Et₂O und Pentan, voneinander unterschieden und bei unterschiedlichen Reaktionsfortschritt abgefangen wurden.

Tabelle 10.2: Bedingungen der zweiten Versuchsreihen mit Et₂O oder Pentan zur Lithierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) mit 2.5 Äquivalenten *t*-BuLi bei Raumtemperatur. Die Spalten „Lösungsmittel Et₂O“ und „Lösungsmittel Pentan“ beziehen sich auf die Auswertungen der GC-MS Analysen im genannten Lösungsmittel. Die Bedeutung folgender Abkürzungen lautet wie folgt: **E**=Edukt, **M**=Monosilyliertes Produkt, **D**=Disilyliertes Produkt. Die Symbole „>“ oder „<“ sollen das Mengenverhältnis zweier Spezies zueinander verdeutlichen.

Ansatz	Bedingungen	t	Et ₂ O	Pentan
			Verhältnis in GC-MS Analyse	Verhältnis in GC-MS Analyse
D	2.5 Äq. <i>t</i> -BuLi 0 °C → 25 °C	30 Min	M >>> D	E >>> M
E	2.5 Äq. <i>t</i> -BuLi 0 °C → 25 °C	1 h	M >>> D	E >>> M
F	2.5 Äq. <i>t</i> -BuLi 0 °C → 25 °C	2 h	M >>> D	E >>> M
G	2.5 Äq. <i>t</i> -BuLi 0 °C → 25 °C	4 h	M	E >>> M
H	2.5 Äq. <i>t</i> -BuLi 0 °C → 25 °C	8 h	M	E >>> M

Es wurden zum *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) bei 0 °C 2.5 Äquivalente *t*-BuLi zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur blieb das Reaktionsgemisch im ganzen Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur. Nach 30 Minuten, einer, zwei, vier und knapp acht Stunden wurden aliquote Mengen von fünf Millilitern aus der Reaktionslösung entnommen und anschließend bei –78 °C mit Trimethylchlorsilan versetzt.

Nach wässriger Aufarbeitung wurden GC-MS Analysen aller Proben der Tabelle 10.2 durchgeführt. Es zeigen sich in allen fünf GC-MS Proben nur minimale Unterschiede. Die erste Probe nach 30 Minuten bei Raumtemperatur (Ansatz **D**), einer Stunde (Ansatz **E**) und zwei Stunden (Ansatz **F**) sind identisch. Die Proben nach vier Stunden (Ansatz **G**) und nach acht Stunden (Ansatz **H**) sind ebenfalls exakt identisch. In den Proben **D** bis **F** sind im Chromatogramm zwei Peaks vorhanden, wobei der Peak bei der Retentionszeit von 7.44 Min wesentlich höher ist als der Peak bei einer Retentionszeit von 8.43 Min. Der letztere kleinere Peak ist bei den Proben **G** und **H** nicht im Chromatogramm vorhanden. Das Massenspektrum des großen Peaks bei einer Retentionszeit von 7.44 Min zeigt mit einer molaren Masse von 315 g/mol die Bildung des monosilylierten (Aminomethyl)ferrocens **19**. Zusätzlich zeigt sich in den ersten Proben bei einer Retentionszeit von 8.43 Min die erfolgreiche Bildung des disilylierten (Aminomethyl)ferrocens **84**. Bei den letzten beiden Proben hat sich aufgrund der langen Rührdauer das dilithierte Produkt wieder zersetzt. Die Auswertung der GC-MS Analysen hat gezeigt, dass bereits nach 30 Minuten ist die Reaktion abgeschlossen und ein

Gleichgewicht zwischen mono- und dilithiierten Zwischenprodukt vorliegt. Die anschließende Abfangreaktion mit dem Chlorsilan bestätigt diese Annahme.

Die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopischen Daten zeigen bei den Ansätzen **D** bis **H** wie erwartet ein Singulett bei 0.35 ppm. Diese sechs Protonen der Trimethylgruppe sind der erfolgreichen Addition des Trimethylsilylsubstituenten zuzuschreiben. Das Auftreten des AB-Systems spricht dafür, dass in *ortho*-Position des Cp-Ringes eine Substitution stattgefunden hat. Das AB-System befindet sich bei 2.64 ppm und 3.54 ppm mit Kopplungskonstanten von 12.3 Hz. Für die Protonen der Cp-Ringe sind drei Multipletts und ein intensives Singulett bei 3.97 ppm sichtbar. Dieses große Singulett mit fünf Protonen liefert den Beweis, dass eine Lithiierung und Substitution des unteren Ringes nicht stattgefunden hat.

Das GC-MS der ersten drei Proben zeigt die Präsenz einer disilylierten Spezies in geringen Mengen angedeutet. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ist eine Duplizität der Signale erkennbar. Am AB-System ist eine geringfügige Überlagerung eines weiteren AB-Systems zu ungefähr 22% sichtbar. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erkenntnissen der GC-MS Analyse überein und bestätigt die geringe Menge einer disilylierten Spezies. Die Position des zweiten Silylsubstituenten konnte aufgrund der Überlagerung der Signale nicht ermittelt werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten der disilylierten Verbindung **84** sollen nun nachfolgend erläutert werden. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum bestätigt mit zwei Signalen bei -3.4 ppm und -3.3 ppm die erfolgreiche Substitution. Durch die Aufspaltung beider Protonen des Methylenkohlenstoffs entsteht das AB-System im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum bei 2.68 ppm und 3.57 ppm mit $^1J_{\text{HH}}=12.3$ Hz und bestätigt die Substitution am oberen Cp-Ring in *ortho*-Position. Da auch der untere Cp-Ring substituiert wurde, zeigt sich nicht wie bei **19** ein Singulett für die Protonen, sondern die Aufspaltung der insgesamt sieben Cp-Protonen im Bereich von 3.88 ppm bis 4.21 ppm. In $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zeigen sich neben den beiden Signalen für die sechs Kohlenstoff beider Trimethylsilylgruppen bei 0.04 ppm und 0.36 ppm auch zwei quartäre Kohlenstoffe bei 71.9 ppm und 72.1 ppm. Diese stellen die Kohlenstoffzentren dar, an welchen die Silylgruppen gebunden sind. Weitere Signale zeigen ebenfalls identische Verschiebungen zu der mono *ortho*-silylierten Verbindung **19**.

Weitere Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung erfolgten unter den gleichen Reaktionsparametern, jedoch in Pentan (Ansatz D bis H mit Pentan als Lösungsmittel). Der erste Einblick in die GC-MS Analysen der Versuchsreihe in Pentan zeigt sich weniger erfolgreich. Alle Proben **D** bis **H** in Pentan zeigen, dass praktisch kein Umsatz erfolgt ist. Ein vernachlässigbar kleines Signal bei $R_t=7.44$ Minuten gibt das monosilylierten Produkt **19** wieder.

Demnach war eine Dilithiierung, welche im weiteren Verlauf zum disilylierten Produkt **84** umgesetzt werden sollte nicht erfolgreich. Auch die Menge an monosilylierten Produkt **19** ist im Vergleich zum Edukt **2** nur minimal und vernachlässigbar. Zusammenfassend kann hier die Aussage bestätigt werden, dass koordinierende Lösungsmittel wie Et_2O die

Mono- und Dilithiierung fördern. Es muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass bei der Versuchsreihe in Et₂O bereits nach 30 Minuten der maximale Umsatz erreicht wurde, was dafür spricht, dass es sich um eine sehr schnelle Reaktion handelt. Deswegen muss für weitere Untersuchungen entweder die Reaktionszeit weiter reduziert werden oder die Reaktionstemperatur gesenkt werden.

10.4 Untersuchung der Dilithiierung von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**)

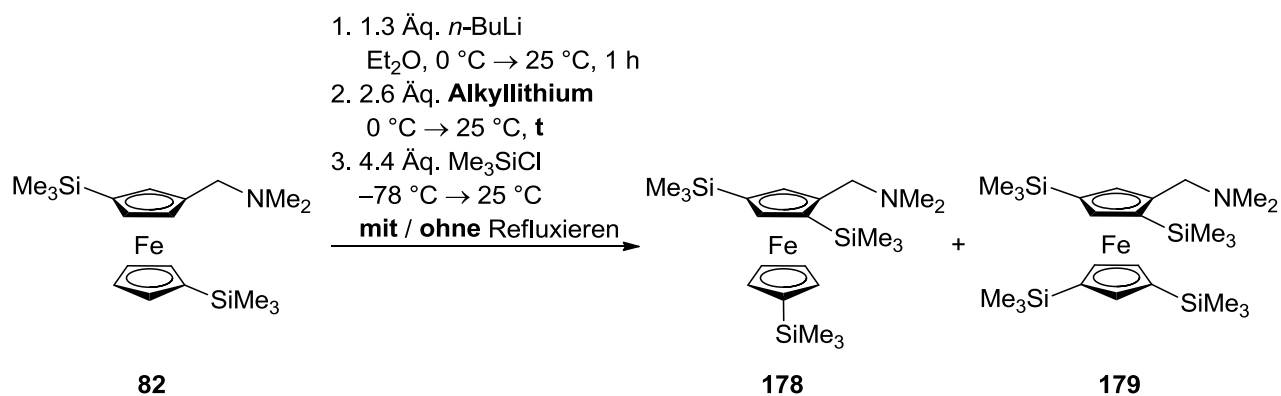
10.4.1 Dilithiierungen durch zwei aufeinanderfolgende Monolithiierungen

Basierend auf den Ergebnissen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocen **2** sollten nachfolgend gezielte Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung des sterisch anspruchsvolleren 1,1'-*meta*-disilylierten Ferrocens **82** durchgeführt werden, um so erstmalig einen direkten Zugang zu solch hoch substituierten Ferrocenylderivaten zu ermöglichen. Das in Abschnitt 10.1 in geringen Spuren erhaltene und durch GCMS nachgewiesene tetrasilylierte Ferrocenylamin **179** soll gezielt synthetisiert werden.

Da sich aus den bisherigen Tabellen keine optimale Reaktionsbedingung herauskristallisierte, sollten variierende Reaktionsbedingungen getestet werden. Eine gezielte Dilithiierung von bereits sterisch abgeschirmtem 1,1'-*meta* disilylierten (Aminomethyl)ferrocen **82** sollte zeigen, ob der Zugang zu solch hochsubstituierten Verbindungsklassen, wie der Verbindung **179**, auch durch eine gezielte Synthese möglich ist und erste Erkenntnisse auf dem Gebiet tetrasilylierter Ferrocenylderivate liefern. Desweiteren würden erste Erfolge dieser Synthese einen direkten Syntheseweg für Bausteine hochsubstituierter Derivate liefern. Es gibt bisher keinen literaturbekannten Zugang zu einem pentasubstituierten Ferrocenylderivat mit der Regiochemie der Zielverbindung **179**. Deswegen kann schon die Synthese dieser Bausteine, wenn auch mit geringen Ausbeuten, als Erfolg gewertet werden.

Symmetrische 1,1',2,2'-tetrasubstituierte Ferrocenyliganden mit zwei Phosphanliganden, wie die diaminsubstituierten FERRIPHOS Liganden, wurden von Hayashi entwickelt.¹⁰⁶ Bei diesen Ligandensystemen sind beide Cp-Ringe jeweils in 1,2-Position substituiert. Variationen der Regiochemie wie die Substitution in den 1,3-Positionen sind bisher aufgrund eines fehlenden direkten Synthesewegs nicht literaturbekannt.

Das trisubstituierte *meta*-1,1',3- (Aminomethyl)ferrocenylderivat **178**, wäre somit ein interessantes Substrat für den Zugang zu Ligandensystemen mit neuartiger Regiochemie.



Schema 10.3: Synthese von tri- (**178**) und tetrasilylierten (**179**) (Aminomethyl)ferrocenen durch zwei aufeinanderfolgende Lithierungen.

Die *ortho*-Lithiierung erreichte in Et₂O den höchsten Umsatz. Daraus folgend wurde für die Versuchsreihe in Tabelle 10.3 die erste Lithiierung von **82** in Et₂O bei 0 °C mit 1.3 Äquivalenten *n*-BuLi binnen einer Stunde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Einsatz von *n*-BuLi für die *ortho*-Lithiierung ist literaturbekannt. Die zweite Lithiierung wurde durch jeweils 2.6 Äquivalente *n*- oder *t*-BuLi bei 0 °C eingeleitet (Tabelle 10.3, Ansatz I bis L).

Tabelle 10.3: Reaktionsbedingungen zur Dilithiierung von **82**. Die Reaktionsbedingungen der ersten Lithiierung blieben innerhalb der Tabelle konstant. Die Bedingungen der zweiten Lithiierung wurden variiert. Zudem wurde der Versuch unternommen, die Abfangreaktion durch Erwärmen unter Rückfluss zu begünstigen. Ein Umsatz nach wässriger Aufarbeitung konnte nicht ermittelt werden, sodass eine säulenchromatographische Aufreinigung folgte.

Ansatz	1. Lithiierung	2. Lithiierung	Elektrophil	Ausbeute
				Tri-(178) / Tetra-(179)
I	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>n</i> -BuLi	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	31% / 3%
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 1:30 h	-78 °C → 25 °C Rückfluss, 35 Min	
J	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>t</i> -BuLi	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	54% / 9%
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 1 h	-78 °C → 25 °C, 12 h	
K	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>t</i> -BuLi	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	70% / 7%
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 3 h	-78 °C → 25 °C, 12 h	
L	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>t</i> -BuLi	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	34% / 11%
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 1:30 h	-78 °C → 25 °C Rückfluss, 35 Min	

Bei Ansatz I aus Tabelle 10.3 erfolgte die zweite Lithiierung mit *n*-BuLi bei einer Reaktionsdauer von 1:30 Stunden. Nach erfolgter Abfangreaktion bei -78 °C wurde das rot-orange gefärbte Reaktionsgemisch für 35 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach

wässriger Aufarbeitung zeigt sich im ^{29}Si -NMR Spektrum die Bildung des tri- (**178**) und des tetrasilylierten (**179**) Produktes.

Das ^1H -NMR Spektrum ist aufgrund von mehreren sich überlagernden Signalen nicht eindeutig auswertbar. Der in Abbildung 10.1 gezeigte Ausschnitt zeigt ein Beispiel für eine gleichzeitige Anwesenheit von tri- und tetrasilylierten Produkten. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit und der damit verbundenen nahezu identischen chemischen Verschiebungen ist eine Auswertung der NMR-Spektren ohne säulenchromatographische Produktaufreinigung nicht möglich.

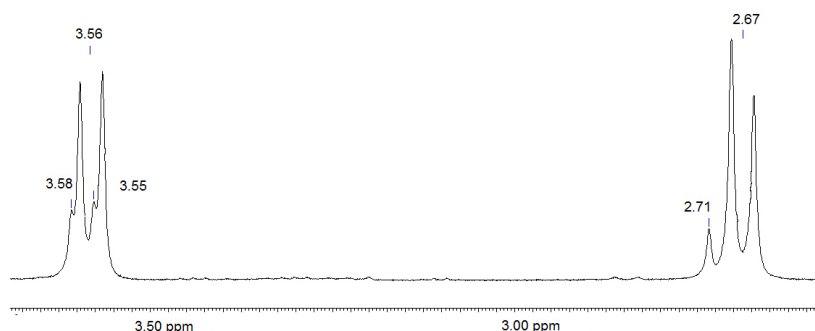


Abbildung 10.1: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR Spektrum bei gleichzeitiger Anwesenheit des dreifach silylierten Produkts **178** und des vierfach silylierten Produkt **179**. Dargestellt ist jeweils der Bereich, in welchem die diastereotopen Protonen der Methylenbrücke sichtbar sind.

Die säulenchromatographische Aufreinigung des Ansatzes I erzielte zwei Fraktionen. Das trisilylierte Produkt **178** wurde zu 31% erhalten, das tetrasilylierte Produkt **179** wurde erstmalig in einer geringen Ausbeute von 3% erhalten und wurde erstmalig durch NMR-spektroskopische Analysen charakterisiert. Dieser Ansatz zeigt, dass das tetrasilylierte Produkt **179** nicht nur in geringen Spuren zugänglich ist, welche lediglich durch GC-MS Analyse nachgewiesen werden können, sondern dass **179** generell zugänglich ist. Weitere Variation der Bedingungen soll zeigen, ob die Ausbeute gesteigert werden kann.

Hierfür muss die Reaktivität bezüglich der zweiten Lithiierung gesteigert werden, was durch den Einsatz von *t*-BuLi gelingen sollte (Ansatz J). Nach erfolgter Abfangreaktion und wässriger Aufarbeitung zeigt das ^{29}Si -NMR Spektrum dieses Ansatzes die Produkte **178** und **179**. Durch säulenchromatographische Aufreinigung konnte das trisilylierte Produkt **178** in einer Ausbeute von 54% und das tetrasilylierte Produkt **179** mit 9% erzielt werden.

Aus der zuvor durchgeführten Versuchsreihe in Tabelle 10.3 konnte wurde deutlich, dass eine Lithiierungsdauer über zwei Stunden für die Dilithierung nicht fördernd ist, denn die dilithierte Spezies zersetzte sich durch Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder Spuren von Feuchtigkeit. Diese Empfindlichkeit soll auch für Edukt **82** überprüft werden. Deswegen wurde die Reaktionsdauer der zweiten Lithiierung auf drei Stunden erhöht (Ansatz K). Die Ausbeute an tetrasilyliertem Produkt **179** sank auf 7%, wobei die mono

ortho-Lithierung begünstigt wurde und zu trisilylierten Produkt **178** mit 70%-iger Ausbeute führt, analog zu den vorherigen Beobachtungen.

Aufgrund dessen wurde die Lithierungszeit reduziert und nach der Abfangreaktion mit dem Chlorsilan wurde zusätzlich unter Rückfluss erhitzt (Ansatz L), was zu der höchsten Ausbeute an tetrasilylierten Produkt **179** von 11% führte. Das tetrasilylierte Zielprodukt **179** wurde durch GC-MS Analyse bestätigt. Im Chromatogramm zeigen sich zwei Signale, wobei das Signal bei $R_t=8.86$ Minuten dem trisilylierten Produkt **178** zugeordnet werden kann. Bei einer Retentionszeit von 10.04 Minuten entspricht der Molekülpeak dem tetrasilylierten Zielprodukt **179**. Trotz säulenchromatographischer Aufreinigung konnten beide Produkte aufgrund geringer Polaritätsunterschiede nicht analytisch rein aufgetrennt werden. Die Auswertung der Dünnschichtchromatographie zeigt nur einen Spot mit einem R_f -Wert von 0.88 (Pentan+5 Vol-% Et_3N). Eine grobe Auftrennung beider Produkte war durch eine lange Säule mit unpolarem Eluenten möglich.

Die zwei erhaltenen Fraktionen beinhalteten das analytische reine trisilylierte Produkt **178** und das tetrasilylierte Produkt **179** im Gemisch mit dem Produkt **178**. Folglich ist die Auswertung des ^{29}Si -NMR Spektrums zwar möglich, jedoch die der ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren nicht ohne Weiteres möglich. Im ^{29}Si -NMR Spektrum ist eine Auffälligkeit sichtbar. Es zeigen sich vier Signale bei -2.9 ppm, -3.0 ppm, -3.3 ppm und -3.4 ppm. Dabei ist bei allen durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen das Signal bei -2.9 ppm nicht als definiertes Singulett, sondern als undefiniertes „Multipllett“ erkennbar. Dies ist eine Besonderheit, die bis jetzt bei keiner anderen Verbindung in dieser Dissertation beobachtet wurde. Ein Grund hierfür könnte sein, dass das Signal bei -2.9 ppm dem addierten Silylsubstituenten am unteren Cp-Ring zugeordnet werden kann. Da sich am unteren Cp-Ring bereits ein Silylsubstituent befindet, sind vier weitere Positionen bei der Lithierung zugänglich, aber nicht alle gleich bevorzugt. Die Silylgruppe übt neben dem β -Effekt einen sterischen Effekt aus. Es kann sich beim „Multipllett“ nicht um eine Überlagerung mit der trisilylierten Verbindung **178** handeln, da die chemischen Verschiebungen der drei Siliciumkerne bei -2.7 ppm, -3.4 ppm und -3.6 ppm auftreten, jedoch im besprochenen ^{29}Si -NMR Spektrum nicht sichtbar sind. Die nachfolgende Abbildung 10.2 zeigt den Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR Spektrum der Verbindung **179**.

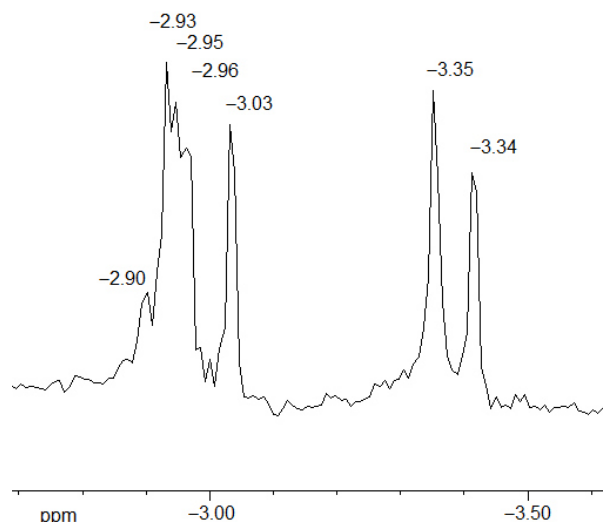


Abbildung 10.2: Ausschnitt aus dem ^{29}Si -NMR Spektrum der tetrasilylierten Verbindung **179**. Die Resonanz bei -2.9 ppm ist nicht als definiertes Singulett erkennbar, sondern als Überlagerung mehrerer Resonanzen, welche auch zuvor als „Multipllett“ bezeichnet wurden.

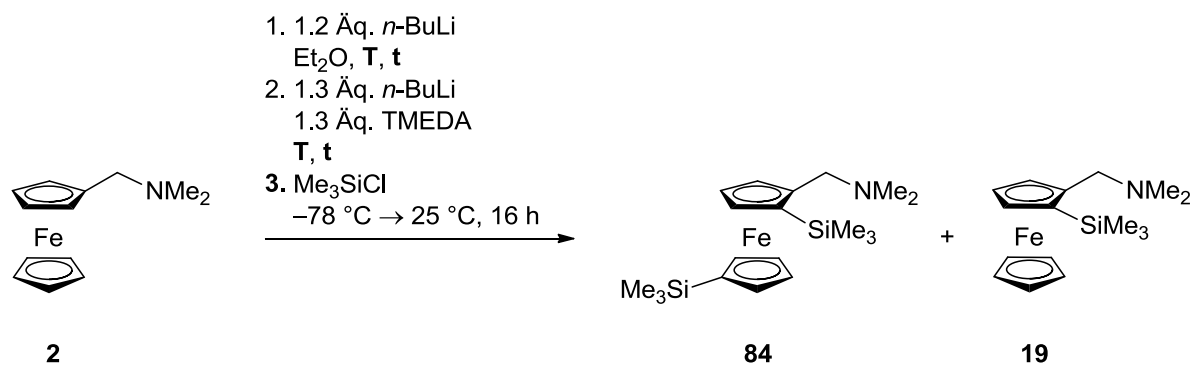
Die vielversprechenden Ergebnisse über den Zugang zur tetrasilylierten Spezies, über einen positiven Einfluss eines koordinierenden und stabilisierenden Lösungsmittels oder Auxiliars führten zu einer weiteren Versuchsreihe. Dazu wurden Untersuchungen zur Dilithiierung mit TMEDA durchgeführt und soll in Kapitel 10.5 beschrieben werden.

10.5 Untersuchungen zur Mono- und Dilithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen **2** unter Einsatz von TMEDA

Wie bei den zuvor durchgeführten Untersuchungsreihen zur Dilithiierung wurden zunächst erste Untersuchungen mit TMEDA an dem vereinfachten Modellsystem *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) durchgeführt.

Der Einsatz von TMEDA zur Begünstigung von Dilithierungen ist bereits seit langem literaturbekannt.^{22, 35, 107} Eine Auffälligkeit, welche diese und weitere Veröffentlichungen gemeinsam haben, ist die schrittweise Lithiierung. Darauf beziehend hat sich als erfolgreichster Zugang zur Dilithierung nicht die sofortige Zugabe von zwei Äquivalenten Alkylolithiumreagenz mit TMEDA erwiesen, sondern zwei zeitlich getrennte, aufeinander folgende Lithierungen. Die erste Lithierung wurde in der Literatur durch Zugabe eines Alkylolithiumreagenzes erzielt. Dieser Lithierung liegt der bereits im Theoretischen Teil beschriebene DoM-Effekt zugrunde und führt zur selektiven mono *ortho*-Lithiierung am oberen Cp-Ring. Nach einer definierten Reaktionsdauer erfolgte die Zugabe eines weiteren Äquivalents an Alkylolithiumreagenz in Kombination mit TMEDA. Wie zuvor beschrieben erleichtert TMEDA die Lithierung in Et_2O , da die reaktionsträgen Alkylolithiumaggregate aufgebrochen werden und zudem die dilithierte Spezies durch Koordination des TMEDAs stabilisiert wird.

In Anlehnung an die literaturbekannten Durchführungen³⁵ wurden Untersuchungen zur Dilithiierung von **2** angeknüpft. Die Lithiierung von (Aminomethyl)ferrocenen erfolgt selektiv in *ortho*-Position. Eine selektive Lithiierung, unter diesen Reaktionsbedingungen, des unteren unsubstituierten Cp-Rings ist nicht literaturbekannt und somit die Herausforderung der durchgeführten Versuchsreihe (Schema 10.4).



Schema 10.4: Untersuchungen zur Dilithiierung vom (Aminomethyl)ferrocen **2** unter Zugabe von TMEDA.

Auf die erste mono *ortho*-Lithiierung mit 1.2 Äquivalenten *n*-BuLi erfolgte die zweite Lithiierung des roten Reaktionsgemisches durch eine Mischung aus 1.3 Äquivalenten TMEDA und einer äquimolaren Menge *n*-BuLi. Nach fünf Stunden wurde zum bräunlichen Reaktionsgemisch bei -78 °C ein Überschuss von vier Äquivalenten Me₃SiCl zugegeben. Der Überschuss basiert auf der literaturbekannten Abfangreaktion (Tabelle 10.4, Ansatz M).

Weiterhin wurde die Reaktionszeit der zweiten Lithiierung auf 12 Stunden erweitert (Ansatz N). Die Dünnschichtchromatographie und die ²⁹Si-NMR Spektren beider Ansätze zeigen die Entstehung von **84** und **19**, belegt durch ¹H-NMR spektroskopische Untersuchungen. Es zeigen sich drei Signale bei -3.3 ppm, -3.4 ppm und -3.5 ppm. Durch Untersuchung der ¹H-NMR Spektren beider Ansätze zeigt sich die Anwesenheit von zwei Verbindungen. So sind Signale der monosilylierten Verbindung **19** und der disilylierten Verbindung **84** zu sehen. Bei einer Lithiierungsdauer von fünf Stunden ist ein Verhältnis von mono- zur disilylierten Spezies von 2.7:1 sichtbar, nach 12 Stunden beträgt dieses 2.5:1. Aufgrund der gleichen Produkte wurden beide Ansätze zusammengefügt und in 100:1+5 Vol-% (Pentan:Et₂O+Et₃N) säulenchromatographisch aufgereinigt. Es wurden, wie erwartet, zwei Fraktionen erhalten. Die erste beinhaltet Fraktion das 1,1'-disilylierte (Aminomethyl)ferrocen **84** und die zweite Fraktion das *ortho*-silylierte Produkt **19**.

Im ²⁹Si-NMR Spektrum zeigt sich bei der literaturbekannten monosilylierten Verbindung **19** ein Signal bei -3.4 ppm, bei einer Disilylierung kommt ein weiteres Signal bei -3.3 ppm hinzu. Beide ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektren zeigen Parallelen. So sind die AB-Systeme der diastereotopen Protonen an der Methylenbrücke bei beiden Verbindungen bei ca. 2.64 ppm und 3.56 ppm mit Kopplungskonstanten von 12.3 Hz. Im ¹³C-NMR Spektrum zeigt sich bei der monosilylierten Verbindung **19** ein quartärer

Kohlenstoff bei 72.2 ppm, bei der disilylierten Verbindung **84** befinden sich diese bei 71.9 ppm und 72.1 ppm.

Tabelle 10.4: Bedingungen der Versuchsreihe unter Einsatz von TMEDA. Die Reaktionen verlaufen in Et₂O und bestehen aus zwei aufeinanderfolgenden Lithierungen. Die Bedingungen der ersten und zweiten Lithierung können aus der Tabelle entnommen werden. Die Abfangreaktion erfolgte mit einem Überschuss an Me₃SiCl. Der Umsatz wurde aus dem ¹H-NMR ermittelt.

Ansatz	1. Lithierung	2. Lithierung	Mono-(19) : Di-(84)
M	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 Äq. TMEDA	2.7 : 1
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 5 h	
N	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 Äq. TMEDA	2.5 : 1
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 12 h	
O	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 Äq. TMEDA	1 : 0
	-30 °C, 1 h	-30 °C, 3 h	
P	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 Äq. TMEDA	1 : 0
	-30 °C, 1 h	-30 °C, 6 h	
Q	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 Äq. TMEDA	1 : 5
	-78 °C → 25 °C 1:30 h	0 °C, 2 h	

Im weiteren Verlauf wurde der Einfluss der Temperaturerniedrigung für die erste Lithierung untersucht. Zwei Ansätze (Ansatz O und P) wurden bei beiden Lithierungsschritten bei einer konstanten Temperatur von -30 °C gehalten. Lediglich die Lithierungsdauer der zweiten Lithierung bei der Zugabe von TMEDA wurde von drei Stunden und sechs Stunden angehoben. Die Wahl einer Lithierungstemperatur von -30 °C hat sich bereits bei in dieser Arbeit durchgeführten *ortho*-Lithierungen bewährt und wurde aufgrund dessen auch bei dieser Versuchsreihe gewählt.

Nach wässriger Aufarbeitung der Ansätze O und P zeigten die ¹H- sowie ²⁹Si-NMR Spektren die selektive Bildung des mono *ortho*-silylierten Produkts **19**. Es gab weder nach drei noch sechs Stunden nach Zugabe des *n*-BuLi/TMEDA Gemisches Indizien für eine Dilithierung. Trotz dieses bezüglich der Dilithierung eindeutigen Resultats muss hier der vollständige Umsatz des Edukts zum *ortho*-silylierten Produkt erwähnt werden. Aufgrund des annähernd quantitativen Umsatzes scheinen die gewählten Reaktionsparameter einen erfolgreichen Zugang zur vollständigen *ortho*-Lithierung zu ermöglichen.

Es zeigt sich, dass die *ortho*-Lithierung bei den gewählten Temperaturen von -30 °C problemlos vollständig erfolgt. Problematischer ist bei diesen Temperaturen offenbar eine weitere Lithierung des unsubstituierten Cp-Ringes.

Aufgrund dieser Erkenntnis wurde ein weiterer Versuch unternommen. (Ansatz Q). Die erste Lithiierung erfolgte unter milden Reaktionsbedingungen durch Aufwärmen von $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf Raumtemperatur. An der rötlichen Färbung des Reaktionsgemisches war die erfolgreiche *ortho*-Lithiierung nach 1:30 Stunden erkennbar. Die zweite Lithiierung des unsubstituierten Cp-Rings erfolgte bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur resultiert aus der Annahme, eine Erhöhung der Reaktionstemperatur biete die benötigte Energie für eine Lithiierung des unsubstituierten Cp-Rings. Des Weiteren sollten bei dieser Reaktionstemperatur die reaktionsträgen Aggregate aus *t*-BuLi und TMEDA aufgespalten werden, sodass eine Lithiierung des Cp-Rings begünstigt ist.

Das ^{29}Si -NMR Spektrum beweist die erfolgreiche Synthese des disilylierten Produkts **82**, neben monosilyliertem Produkt **19**. Anhand des AB-Systems beider diastereotoper Protonen bei ca. 2.64 ppm und 3.56 ppm im ^1H -NMR Spektrum lässt sich das Verhältnis zwischen mono- und disilylierten Produkt zu 1:5 ermitteln, jedoch ist Edukt **2** vorhanden.

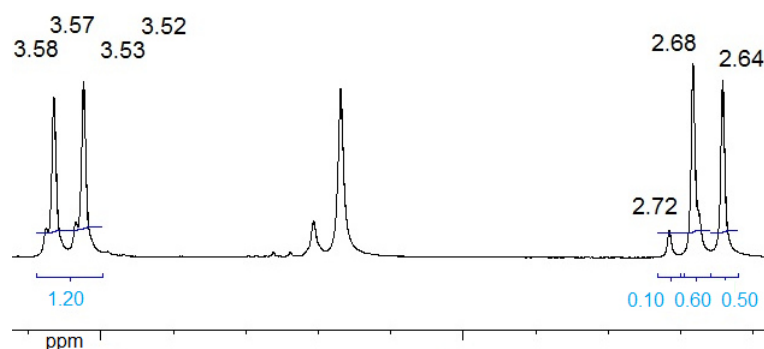
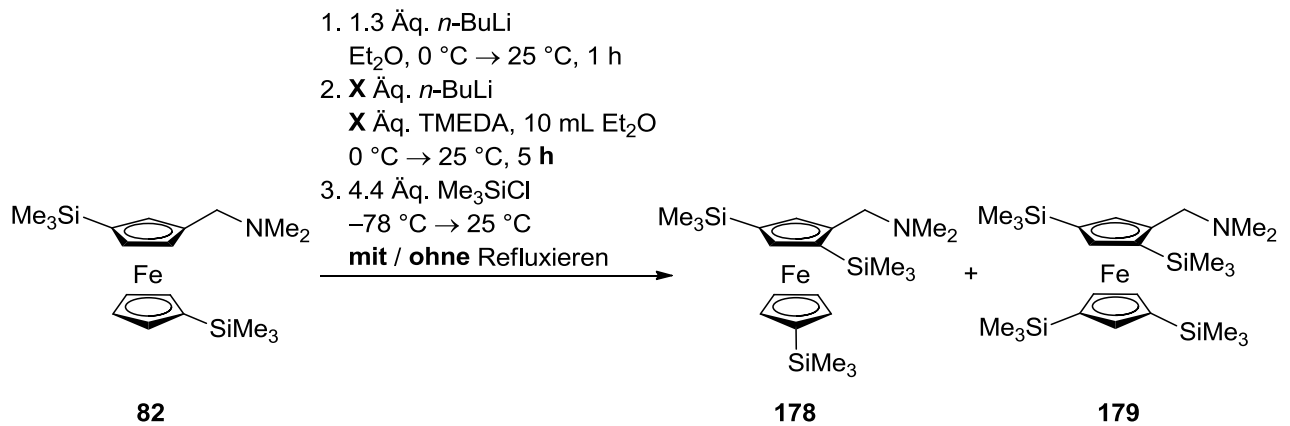


Abbildung 10.3: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR Spektrum des Ansatzes Q. Die Anwesenheit des monosilylierten Produkts **84** und des disilylierten Produkts **19**, zu einem Anteil von 20%, ist bestimmbar. Dargestellt ist der Bereich, in welchem die diastereotopen Protonen der Methylenbrücke sichtbar sind. Eine ähnliche Aufspaltung kann auch in den ^1H -NMR Spektren der Ansätze M und N der Tabelle 10.4 beobachtet werden.

Nach den Ergebnissen zur Reaktionsoptimierung des einfachen Modellsystems **2** sollte das Interesse dem *meta*-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivat **82** gelten, um die tetrasilylierte Verbindung **179** zu synthetisieren. Erste erfolgreiche Dilithierungen, welche nach der Abfangreaktion zum tetrasilylierten Zielprodukt **179** in der besten Ausbeute von 11% geführt haben, wurden beobachtet.

Untersuchungen zur Dilithiierung von 1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten **29** sollen wie zuvor durch zwei aufeinander folgende Lithierungen mit *n*-BuLi erreicht werden, wobei die zweite Lithierung aus einem Gemisch aus *n*-BuLi und TMEDA bestehen soll. (Tabelle 10.5, Ansatz R-T)



Schema 10.5: Die Mono- und Dilithierung zu tri- (**178**) und tetrasilylierten (**179**) (Aminomethyl)ferrocenen unter Zugabe von TMEDA.

Die erste Lithierung von **82** erfolgte in allen drei Ansätzen R, S und T mit 1.3 Äquivalenten *n*-BuLi. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Tabelle 10.5: Reaktionsbedingungen zur Dilithierung von **82** durch Zugabe von TMEDA bei der zweiten Lithierung. Die Reaktionsbedingungen der ersten Lithierung blieben innerhalb der Versuchsreihe konstant. Die Bedingungen der zweiten Lithierung wurden variiert. Zudem wurde der Versuch unternommen, die Abfangreaktion durch Erwärmen unter Rückfluss zu begünstigen. Ein Umsatz nach wässriger Aufarbeitung konnte nicht ermittelt werden. Es folgte eine säulenchromatographische Aufreinigung.

Ansatz	1. Lithierung	2. Lithierung	Elektrophil	Ausbeute
R	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi, 1.3 TMEDA	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	51% 179
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 5 h	-78 °C → 25 °C, 16 h	0% 179
S	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>n</i> -BuLi, 2.6 Äq. TMEDA	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	178 (Roh-
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 5 h	-78 °C → 25 °C, 16 h	NMR)
T	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.6 Äq. <i>n</i> -BuLi, 2.6 Äq. TMEDA	4.4 Äq. Me ₃ SiCl	42% 178
	0 °C → 25 °C, 1 h	0 °C → 25 °C, 5 h	0 °C → 25 °C Rückfluss , 35 Min	12% 179

Die zweite Lithierung erfolgte unter Variation der Bedingungen. Bei Ansatz R in Tabelle 10.5 wurde bei 0 °C ein Gemisch aus 1.3 Äquivalenten *n*-BuLi und äquimolare Mengen TMEDA zugesetzt und anschließend fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Abfangreaktion mit 4.4 Äquivalenten Me₃SiCl erfolgte die wässrige Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung, welche eine Fraktion in einer Ausbeute von 51% lieferte. Dabei handelt es sich unter Auswertung von ²⁹Si-NMR und ¹H-NMR

Spektren um die trisilylierte Verbindung **178**, welche durch eine Monolithierung entstanden ist. Die tetrasilylierte Verbindung **179** konnte nicht beobachtet werden.

Aufgrund dieses Resultats wurde die Menge an *n*-BuLi und TMEDA auf 2.6 Äquivalente erhöht (Tabelle 10.5, Ansatz S). Nach wässriger Aufarbeitung zeigt das ²⁹Si-NMR Spektrum die Entstehung mehrerer nicht definierter Signale im Bereich von -2.7 bis -3.6 ppm. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde wieder ausschließlich das trisilylierte Produkt **178** erhalten.

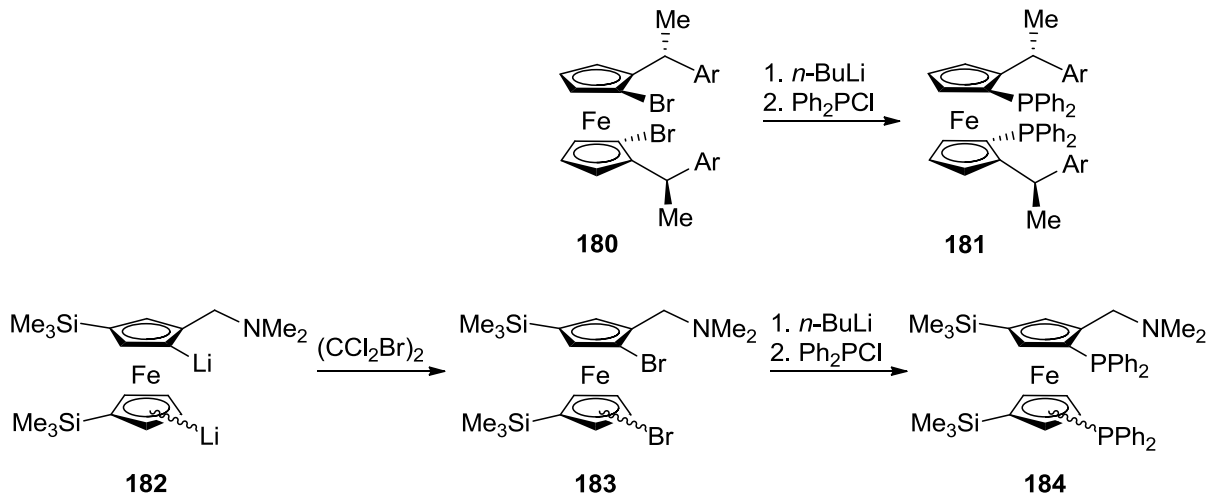
Da jedoch diese gewählten Reaktionsbedingungen erfolgreich waren, wurden diese noch einmal wiederholt, wobei das Reaktionsgemisch nach der Abfangreaktion unter Rückfluss erhitzt wurde (Tabelle 10.5, Ansatz T). Dieser zusätzliche Schritt der Erwärmung hat sich als zielführend herausgestellt. Aufgrund der anspruchsvollen Sterik von **82** wird für den Ablauf der Abfangreaktion Energie benötigt. Somit führt erst das Erhitzen unter Rückfluss zum Li-Si-Austausch und somit zum Produkt **179**. Nach der wässrigen Aufarbeitung und säulenchromatographischen Aufreinigung konnten zwei Fraktionen erhalten werden. Bereits die GC-MS Analyse bestätigte das trisilylierte Produkt **178** mit einer molaren Masse von 459 g/mol und das bei der zweiten Fraktion erhaltene tetrasilylierte Zielprodukt **179** mit einer molaren Masse von 531 g/mol.

Aufbauend auf den Ergebnissen der einzelnen Tabellen wurde Schritt für Schritt ein erfolgreicher Zugang zur Dilithierung des sterisch einfachen Systems **2** und dann am bereits *meta*-disilylierten Ferrocenylderivat **82** erschlossen. Aus den Optimierungsansätzen zeigte sich, dass das tetrasilylierte (Aminomethyl)ferrocenylderivat **179** erstmalig erfolgreich synthetisiert und isoliert werden konnte. Demnach ist eine Dilithierung des bereits *meta*-disilylierten Edukts **82** durch zwei aufeinanderfolgende Lithierungen möglich. Beide erprobte Methoden, die Zugabe von 2.6 Äquivalenten *t*-BuLi (Tabelle 10.5), sowie die Zugabe eines Gemisches aus 2.6 Äquivalenten *n*-BuLi und TMEDA, waren erfolgreich.

Zwar konnten die Bedingungen nicht soweit optimiert werden, dass selektiv das tetrasilylierte Produkt erhalten wurde, doch muss erwähnt werden, dass es sich um erstmalig durchgeführte Syntheseschritte zu einem neuen Baustein handelt und weiterhin Optimierungsbedarf besteht. Weitere Optimierungsreaktionen, wie z.B. der Einsatz von *t*-BuLi mit TMEDA wären ebenfalls interessant. Da es sich aber gezeigt hat, dass Mono- und Dilithierung bei Temperaturen über -30 °C simultan ablaufen, wäre der Einsatz von solch stark basischen Alkylolithiumreagenzien mit Vorsicht zu betrachten.

Von Interesse wäre auch die Variation des Elektrophils. Anstelle des eingesetzten Chlorsilans könnte auch Dibromtetrachlorethan (CCl₂Br)₂ zum Li-Br-Austausch eingesetzt werden um so ein gut handhabbares stabiles Produkt zu erhalten, welches durch anschließenden Br-Li-Austausch in die reaktive Spezies umgewandelt werden könnte. Die dibromierte Spezies wäre eine Ausgangsverbindung für sonst auf direktem Wege nur schwer zugängliche Verbindungen. Dabei wäre vor allem der Einsatz von Arylphosphanen, die für die Entwicklung von Katalysator Ligandensystemen von

Interesse sind, rentabel. Wie bereits im theoretischen Teil beschrieben, ist der Li–Sn- oder Li–Br-Austausch bekannt und könnte auf der von Knochel oder Butler vorgestellten Synthese basieren (Schema 10.6).¹⁰⁸



Schema 10.6: Oben: Teil der von Knochel vorgestellten Synthese zum Diphosphanliganden der FERRIPHOS Familie. Das diphosphansubstituierte Derivat wird durch einen Br–Li-Austausch mit anschließender Chlorphosphanzugabe erhalten. Unten: Darstellung einer möglichen Diphosphansubstitution von **182**.

Abschließend zu dem Kapitel der Mono- und Dilithiierung vom (Aminomethyl)ferrocen **2** und disilylierten (Aminomethyl)ferrocen **82** listet die nachstehende Tabelle für den Vergleich der in diesem Kapitel erzielten Verbindungen charakteristische Signale der einzelnen Verbindungen auf.

Tabelle 10.6: Vergleich relevanter Signale im ²⁹Si-NMR und ¹H-NMR Spektrum. Die chemischen Verbindungen sind in der Einheit ppm. Verbindung **179** wurde aufgrund mangelnder Substanzmenge oder auch aufgrund nicht analytisch reinen Produkts über GC-MS Analyse nachgewiesen.

NMR	Signale	Mono-19	Di-84	Tri-178	Tetra-179
²⁹ Si	Si(CH ₃) ₃	–3.4	–3.4, –3.3	–2.7, –3.4–3.6	–2.9, –3.0, –3.3, –3.4
¹ H	Si(CH ₃) ₃	0.35	0.25, 0.38	0.26, 0.29, 0.41	0.25, 0.27, 0.28,
	CpCH ₂ N	2.64, 12.3 Hz	2.68, 12.2 Hz	2.87, 12.2 Hz	
¹³ C	Cp–H	3.56, 12.3 Hz	3.57, 12.3 Hz	3.70, 12.3 Hz	
	Cp–H	3.97, 3.98–4.13	3.88–4.21	3.77–4.41	
	CpCH ₂ N	60.1	60.2	60.7	
	Cp–C–Si	72.2	71.9, 72.1	73.3, 73.5, 75.3	
	Cp–C–CH ₂	90.5	90.3	93.3	

Untersuchungen zu Dibromierung sowie anschließendem Br–Li-Austauschreaktionen sollen im nächsten Kapitel 11 besprochen werden.

11. *Ortho*-Bromierung von Ferrocenylderivaten

11.1 Racemische und enantioselektive *ortho*-Bromierungen von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**)

Bei der Synthese von 1,2-disubstituierten Ferrocenylverbindungen wird der Einfluss einer *ortho*-dirigierenden Gruppe für eine zweite Substitution genutzt. Jedoch ist diese Synthesemethode für Startmoleküle ohne Seitenkette problematisch.

Eine bekannte und zugängliche Syntheseroute zu 1,2-symmetrisch substituierten Ferrocenen, ist der Einsatz von 1,2-Dihalogenferrocenylen.¹⁰⁹ In der Syntheseroute ermöglicht eine leicht zugängliche Bromeliminierung die Synthese sonst nur schwer zugänglichen ungesättigten Ferrocenophane.¹¹⁰

Ebenso ist der Bromsubstituent nicht nur für Eliminierungsreaktionen interessant sondern auch für Brom-Austauschreaktionen.¹¹¹ Bei einer weiteren wichtigen Aufgabenstellung dient der Bromsubstituent als sperrige Platzhaltergruppe, z.B. bei der in Kapitel 4 beschriebenen Synthese von 1,3-disubstituierten Ferrocenylverbindungen.

11.2 Ermittlungen des Bromierungsreagenzes und der Bromierungsparameter

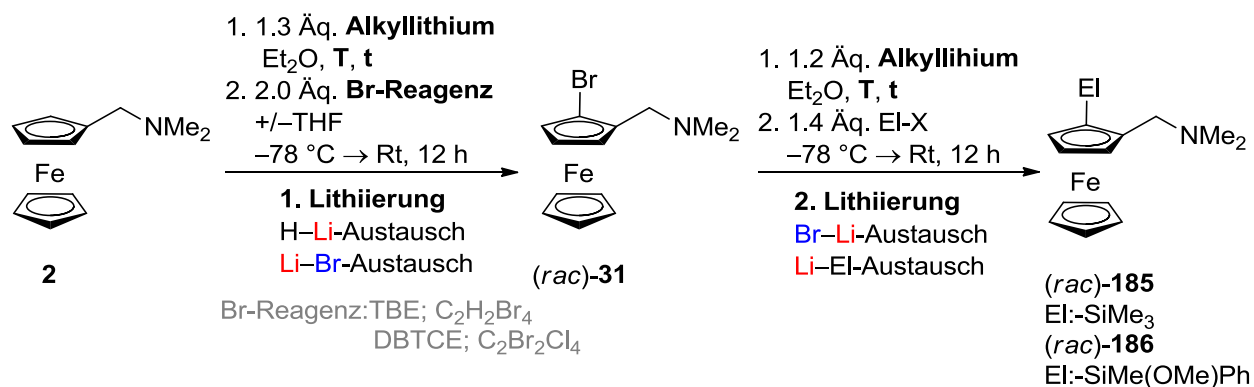
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Ermittlung eines geeigneten Bromierungsreagenzes und den damit verbundenen Bedingungen für die quantitative *ortho*-Bromierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**).

Basierend auf der literaturbekannten Methode zur Bromierung von Alkylamin-substituierten Ferrocenen sollen eigene Ergebnisse zum Einfluss der Reaktionsbedingungen und Bromierungsreagenzien untersucht werden.^{111,112,113} In der Literatur sind unterschiedliche Bromierungsreagenzien und vor allem variierende Bedingungen bekannt. Diese sind für das jeweilige Substrat optimiert, was ebenfalls für das eigene System, dem (Aminomethyl)ferrocen **2**, erreicht werden soll. Gängige Bromierungsreagenzien sind 1,1,2,2-Tetrabromethan (TBE) welches jedoch eine hohe Nieren- und Lebertoxizität mit sich bringt. Zu weiteren Heterohalogenverbindungen gehören 1,2-Dibromtetrachlorethan (DBTCE) oder auch das wesentlich teurere 1,2-Dibromtetrafluorethan (DBTFE). Letztere werden in der Literatur oft als reaktive Bromierungsreagenzien beschrieben, da aufgrund von Elektronegativitätsunterschieden der weiteren Chlor- bzw. Fluorsubstituenten die Reaktivität gesteigert wird. Das 1,2-Dibromtetrachlorethan ist durch die stabilen Kristalle im Vergleich zum TBE viel leichter dosierbar und weniger toxisch. Aufgrund dieser Tatsachen sollten

Tetrabrommethan und Dibromtetrachlorethan hinsichtlich der racemischen *ortho*-Lithiierung und anschließender Bromierung von (Aminomethyl)ferrocen **2** verglichen und durch Variation der Reaktionsbedingungen die Ausbeute an racemisch bromiertem Produkt **31** optimiert werden.

Der erfolgreichen *ortho*-Bromierung geht eine racemische *ortho*-Lithiierung und anknüpfende Abfangreaktion mit dem jeweiligen Bromierungsreagenz voraus, wie in Schema 11.1 dargestellt. Dabei kann die Lithiierung racemisch ablaufen, was zum racemischen Produkt führen würde oder durch die Verwendung eines chiralen Reagenzes kann die Lithiierung enantioselektiv ablaufen und so zum enantiomerenreinen bromierten Zwischenprodukt führen. Um, neben der Variationsmöglichkeit des Bromierungsreagenzes, die Variationsvielfalt einzuschränken, sollen in den eigenen Untersuchungen einige Parameter konstant bleiben. Zum Beispiel soll Et₂O als koordinierendes Lösungsmittel verwendet werden. Ebenso soll der leichte Überschuss an Alkylierungsreagenz mit 1.3 Äquivalenten für eine Monolithiierung gewährt bleiben, da dies im vorherigen Kapiteln etabliert wurde. Der Überschuss an Bromierungsreagenz soll garantieren, dass eine mögliche Nebenreaktion des Bromierungsreagenzes mit überschüssigem Alkyllithium die quantitative Umsetzung der lithiierten Ferrocenylspezies nicht verringert. Des Weiteren soll die Zugabe von THF vor Zugabe des Bromierungsreagenzes untersucht werden, um die Löslichkeit von DCTBE zu erhöhen.

Vorteil dieses Umweges über die bromierte Spezies **31** ist die Stabilität dieser. Sie kann isoliert und problemlos aufgereinigt werden, was mögliche Regioisomere bei einer direkten Lithiierung ausschließt. Zudem kann bei der Synthese der chiralen Bromverbindung (*R_p*)-**15** ein Enantiomer angereichert werden wodurch durch anschließenden Brom-Lithium-Austausch und Abfangen mit einem Elektrophil Verbindungen mit hoher Enantiomerenreinheit erhalten werden können, die auf direktem Wege nicht enantiomerenrein erzielt werden können. Bei den racemischen und enantiomerenreinen Zielverbindungen (*rac*)-**15** und (*R_p*)-**15** handelt es sich um bereits literaturbekannte Bromverbindungen, deren NMR-spektroskopischen Daten im Experimentalteil aufgelistet werden. Zur Überprüfung und Optimierung der erfolgreichen *ortho*-Bromierung werden die NMR-spektroskopischen Daten aufgegriffen.



Schema 11.1: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung vom racemischen 1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**31**), gefolgt von einer Aktivierung durch einen Br-Li-Austausch und anschließenden Abfangreaktionen zu **185** und **186**.

In Schema 11.1 wird verdeutlicht, dass nach Isolierung und Aufreinigung des stabilen, bromierten Zwischenprodukts **31** eine weitere Zugabe des Alkylolithiumreagenzes durch einen verbundenen Br-Li-Austausch zur reaktiven lithiierten Spezies führen soll, die mit einem Elektrophil zu **185** bzw. **186** abgefangen werden kann. Dabei müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass selektiv der Br-Li-Austausch stattfindet und keine durchaus möglichen Nebenreaktion, wie eine weitere Lithiierung am Cp-Ring, erfolgen.

Zunächst sollten durch Variation des Alkylierungsmittels, der Temperatur und der Zeit optimale Bedingungen für die erste Lithiierung ermittelt werden. Dabei wurden drei Ansätze mit 1.3 Äquivalenten *n*-, *s*- bzw. *t*-BuLi (Tabelle 11.1, Ansätze **A-Br** bis **C-Br**) in Et₂O durchgeführt. Für die *ortho*-Lithiierung wurde eine Reaktionstemperatur von -30 °C gewählt, da bei dieser Temperatur die *ortho*-Lithiierung erfolgt, jedoch gleichzeitig Nebenreaktionen zwischen dem reaktiven Alkylolithiumreagenz und dem koordinierenden Lösungsmittel, sowie dem im späteren Verlauf zugesetzten Elektrophil nicht beobachtet werden. Nach einer Lithiierungsdauer von 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch bei -78 °C mit THF versetzt und mit zwei Äquivalenten TBE abgefangen. Nach weiteren zwölf Stunden bei Raumtemperatur erfolgte die wässrige Aufarbeitung. Die für die Ansätze in Tabelle 11.1 durchgeführten NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigten unter diesen gewählten Standardbedingungen für die Ansätze mit 1.3 Äquivalenten *n*-BuLi (**A-Br**) und *s*-BuLi (**B-Br**) keinen Umsatz. Es wurde nur mit dem Bromreagenz verunreinigtes Edukt **2** erhalten.

Tabelle 11.1: Auflistung der Ansätze zur Optimierung der ersten racemischen Lithiierung gefolgt von der Abfangreaktion mit TBE. Das Verhältnis zwischen Produkt **31** und Edukt **2** wurde aus den $^1\text{H-NMR}$ Spektren nach der Hydrolyse ermittelt.

Ansatz	1. Lithiierung	1. Abfangreaktion	Verhältnis 31:2
A-Br	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.0 Äq. TBE, 10 mL THF	0:1
	Et ₂ O, -30 °C, 30 Min	-78 °C → Rt, 12 h	
B-Br	1.3 Äq. <i>s</i> -BuLi	2.0 Äq. TBE, 10 mL THF	0:1
	Et ₂ O, -30 °C, 30 Min	-78 °C → Rt, 12 h	
C-Br	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.0 Äq. TBE, 10 mL THF	1:7
	Et ₂ O, -10 °C, 90 Min	-78 °C → Rt, 12 h	
D-Br	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.0 Äq. TBE, 10 mL THF	Neben- produkte+31
	Et ₂ O, 0 °C → Rt, 60 Min	-78 °C → Rt, 12 h	

Im eigenen Arbeitskreis hat sich die *ortho*-Lithiierung vom (Aminomethyl)ferrocen **2** bei weit wärmeren Temperaturen von 0 °C oder sogar bei Raumtemperatur etabliert.¹⁰⁵ Basierend auf diesen Resultaten wurde beim Ansatz **C-Br** das reaktivere *t*-BuLi bei einer 90-minütigen Lithiierungsdauer und bei konstanten -10 °C untersucht. Die Abfangreaktion mit TBE erfolgte wie gehabt in THF bei -78 °C. Bereits die Farbveränderungen beim Lithiierungsschritt, sowie bei der Abfangreaktion deuten auf eine erfolgreiche Li-Br-Austauschreaktion hin. Höchstwahrscheinlich wären auch *n*-BuLi und *s*-BuLi bei diesen gewählten Bedingungen von Ansatz **C-Br** erfolgreich, jedoch sicherlich mit einer geringeren Ausbeute als mit *t*-BuLi. Da der Ansatz **C-Br** erfolgreich verlief, wurden keine weiteren Untersuchungen mit *n*-BuLi oder *s*-BuLi durchgeführt.

Die GC-MS Analyse des nicht säulenchromatographisch aufgereinigten Ansatzes **C-Br** bestätigt die Bildung des bromierten Zielprodukts **31**. Im Chromatogramm zeigen sich zwei unterschiedlich intensive Peaks. Der schwächere Peak bei $R_t=5.82$ Min entspricht einer molaren Masse von 243 g/mol und stimmt mit dem Edukt **10** überein. Der intensive Peak bei $R_t=6.41$ Min mit einer molaren Masse von 321 g/mol bestätigt das kationische bromierte Zielprodukt **31**. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse bestätigt anhand eines neu auftretenden AB-Systems bei 3.40 ppm und 3.46 ppm erfolgreiche *ortho*-Substitution. Das Verhältnis von Edukt und Produkt ist vor allem anhand des Singulets der sechs Protonen beider Methylgruppen des Dimethylaminzentrums ermittelbar. Das Singulett des Edukts bei 2.19 ppm liegt in unmittelbarer Nähe zum Singulett des Produkts bei 2.21 ppm. Ein Verhältnis zwischen Produkt zu Edukt von 1:7 ist ermittelbar.

Da lediglich Produkt und Edukt vorhanden waren, wurde anstelle einer säulenchromatographischen Aufreinigung eine schnelle „Mikrosäule“ in einer Pipette

durchgeführt. Dabei verblieb gelbes Edukt **2** auf der Watte und dem Säulenmaterial und wurde anhand der DC-Kontrolle bestätigt. Nach dieser effektiven „schnellen“ säulenchromatographischen Aufreinigung konnte ein nahezu reines Produkt **31** erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Da sich die Verwendung von *t*-BuLi als zielführend erwiesen hat, wurde beim analogen Ansatz **D-Br** eine Erhöhung der Reaktionstemperatur mit gleichzeitiger Erniedrigung der Reaktionsdauer auf eine Ausbeutenerhöhung hin untersucht. Dabei wurde *t*-BuLi bei 0 °C zugetropft und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die weitere Durchführung und Aufarbeitung war analog zum vorherigen Ansatz **C-Br**. Die anschließende GC-MS Analyse zeigt zwar die Bildung des Produkts **31** aber die Anwesenheit zahlreicher weiterer Signale im Chromatogramm deutet auf eine bevorzugte Nebenproduktbildung hin. Folglich ist die Verhältnisbestimmung zwischen Edukt und Produkt aus dem ¹H-NMR Spektrum nicht problemlos möglich, obwohl erkennbar ist, dass mehr Edukt als Produkt vorliegt. Einige Nebenprodukte konnten durch GC-MS Analyse charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um Fragmente mit molaren Massen von 265 g/mol, 186 g/mol und 105 g/mol, welche den analogen tri-, di- und monobromierten Tetrabromethananaloga entsprechen.

Dies zeigt, dass bei der gewählten Reaktionstemperatur von 23 °C das im Überschuss zugesetzte *t*-BuLi bevorzugt mit dem Bromreagenz reagiert. Zwar konnte bei Ansatz **D-Br** durch Kombination aus gewählter Reaktionstemperatur und einstündiger Rührdauer das *ortho*-bromierte Produkt erhalten werden, jedoch wurde die Reaktionsreihe mit TBE aufgrund auftretender Nebenproduktbildung nicht weiter verfolgt. So kristallisieren sich die Reaktionsbedingungen im Ansatz **C-Br** zur Bromierung mit TBE als optimal heraus.

Um überprüfen zu können, ob eine Steigerung des Umsatzes durch den Einsatz von 1,2-Dibromtetrachlorethan (DBTCE) möglich ist, wurde die Ansätze **E-Br** und **F-Br** analog zum beschriebenen Ansatz **C-Br** durchgeführt.

Tabelle 11.2: Auflistung der Ansätze zur Optimierung der ersten Lithiierung gefolgt von der Bromierung mit DCTBE. Das Verhältnis zwischen Produkt (P) **31** und Edukt (E) **2** wurde aus dem ¹H-NMR Spektrum ermittelt.

Ansatz	1. Lithiierung	1. Abfangreaktion	P:E
E-Br	1.3 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.0 Äq. DCTBE, 10 mL THF	1:8
	Et ₂ O, -10 °C, 90 Min	-78 °C → Rt, 12 h	
F-Br	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.0 Äq. DCTBE, 10 mL THF	20:1
	Et ₂ O, -10 °C, 90 Min	-78 °C → Rt, 12 h	

Die nach der wässrigen Aufarbeitung durchgeführten GC-MS Analysen zeigen bereits die Bildung des Produkts **31**. Die Bildung weiterer Nebenprodukte wird nicht beobachtet. Aus dem ¹H-NMR Spektrum ist bei der Lithiierung mit *n*-BuLi und der Abfangreaktion mit

DBTCE ein Verhältnis des bromierten Produkts **31** zum Edukt **2** von 1:8 erkennbar (**E-Br**). Bei der Lithiierung mit *t*-BuLi ist ein weitaus besseres Verhältnis von Produkt zu Edukt mit 20:1 bestimmbar (**F-Br**).

Als Fazit zur Ermittlung des Bromierungsreagenzes lässt sich DBTCE als optimale Bromquelle einsetzen. Zudem wurden die ermittelten Reaktionsbedingungen aus Ansatz **C-Br** mit der Zugabe von 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, gefolgt von einer 90 minütigen Reaktionsdauer optimal eingestellt.

Ebenso wurde untersucht welchen Einfluss die Zugabe von THF auf die Abfangreaktion hat. Die zuvor besprochenen Ansätze (**A-Br** bis **F-Br**) wurden alle bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ca. 10 mL THF versetzt, bevor ein Überschuss des Bromierungsreagenzes TBE oder DBTCE zugefügt wurde.

Nach den optimierten Reaktionsbedingungen aus Ansatz **C-Br** und der Ermittlung der erfolgreicherer Bromquelle in Ansatz **F-Br**, wurde die Abfangreaktion ohne Zugabe von THF mit zwei Äquivalenten TBE (**G-Br**) bzw. DBTCE (**H-Br**) eingeleitet. Nach wässriger Aufarbeitung zeigen GC-MS Analysen erste Indizien für die Bildung des Zielprodukts **31**. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum deutet der Ansatz mit TBE (**G-Br**) auf die Bildung nicht genau bestimmbarer, überlagernder Produktgemische hin. Ob hier überwiegend das Zielprodukt **31** entstanden ist, ist fraglich. Wie beim Ansatz **D-Br** konnten Nebenprodukte aus der Reaktion zwischen TBE und *t*-BuLi beobachtet werden. Ohne Zugabe von THF erweist sich die Reaktionsführung mit TBE als Bromierungsreagenz in Bezug auf die Nebenproduktbildung als unvorteilhaft. Gänzlich unterschiedlich zeigt sich das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum beim Ansatz **H-Br** unter Zugabe von DCTBE ohne THF. Das Verhältnis von Produkt zu Edukt kann zu 10:1 ermittelt werden. Es erfolgt keine Nebenproduktbildung.

Tabelle 11.3: Auflistung der Ansätze zur Optimierung der ersten Abfangreaktion mit TBE und DBTCE, durchgeführt ohne Zugabe von THF. Das Verhältnis zwischen Produkt (P) und Edukt (E) wurde aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum ermittelt.

Ansatz	1. Lithiierung	1. Abfangreaktion	P:E
G-Br	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.0 Äq. TBE, ohne THF	Neben- produkte+ 31
	Et_2O , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 Min	$-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 12 h	
H-Br	1.3 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.0 Äq. DCTBE, ohne THF	10:1
	Et_2O , $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 90 Min	$-78\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Rt}$, 12 h	

Somit kann die Zugabe von THF als essentiell bei der Bromierung mit TBE angesehen werden, da sonst die Nebenproduktbildung stark bevorzugt ist (**G-Br**). Im Fall von DCTBE mindert der Verzicht auf THF den Umsatz von 20:1 (**F-Br**) auf 10:1 (**H-Br**) (Produkt zu Edukt). Zusammenfassend erweist sich die Zugabe von THF als begünstigend, da womöglich durch eine Erhöhung der Löslichkeit des

Bromierungsreagenzes die Abfangreaktion besser und schneller abläuft als beim Verzicht des stark koordinierenden Lösungsmittels.

Der vielversprechendste Ansatz **F-Br** wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und führte zu einer Ausbeute an **31** von 91%. Diese hohe Ausbeute konnte erzielt werden, indem die zwei Äquivalente des DBTCE nicht auf einmal zugegeben wurden, sondern, gelöst in 10 mL THF, über einen Tropftrichter langsam zugesetzt wurden. Aufgrund der optimierten Reaktionsbedingungen war ein guter Zugang zum *ortho*-bromierten (Aminomethyl)ferrocen **31** gegeben.

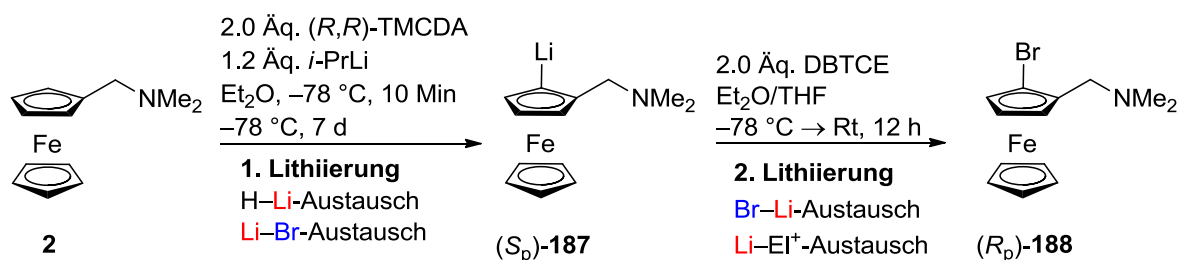
Der Nachweis für die erfolgreiche *ortho*-Bromierung ist, wie bereits zuvor erwähnt, im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in der Aufspaltung beider Protonen an der Methylenbrücke erbracht. Bei 3.40 ppm und 3.46 ppm tritt das AB-System mit Kopplungskonstanten von 13.0 Hz auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum ist der dazu gehörige Kohlenstoff bei 56.7 ppm eindeutig zuzuordnen. Desweiteren führt eine *ortho*-Bromierung eine Verminderung der Protonenzahl mit sich. So sind im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum drei Multipletts für den oberen Cp-Ring im Bereich von 4.08 ppm bis 4.39 ppm erkennbar. Für den unsubstituierten unteren Ring tritt ein Singulett bei 4.10 ppm mit fünf Protonen auf. Im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum sind zwei quartäre Kohlenstoffe bei 80.6 ppm, welcher dem Brom tragenden Kohlenstoffatom zugeordnet wurde und bei 89.2 ppm, welcher dem quartären Cp-Kohlenstoff an der Methylenbrücke entspricht.

11.3 Zugang zum enantiomerenreinen monobromierten Ferrocenylderivat (R_p -188)

Da die vorhergehende Synthese aus Kapitel 10.2 racemisch *ortho*-bromierte (Aminomethyl)ferrocene als stabile und gut handhabbare, analytisch reine Zwischenprodukte lieferte, sollte durch eine zeitlich verschobene, zweite Lithiierung ein nachfolgender Brom–Lithium-Austausch mit anschließender Abfangreaktion zu substituierten Produkten in sehr guten Ausbeuten führen. Doch bevor das stabile bromierte Zwischenprodukt **31** einem Brom–Lithium-Austausch zur Herstellung der reaktiven Spezies unterzogen werden sollte, wurden weitere Untersuchungen zur **enantioselektiven *ortho*-Bromierung** durchgeführt.

Unter Einbezug der Vorschrift zur enantioselektiven *ortho*-Lithiierung von P. Steffen sollte ein enantioselektiver Syntheseweg untersucht werden.¹⁰⁵ Ziel dieser Untersuchungen war der Zugang zum enantiomerenreinen *ortho*-bromierten Zwischenprodukt (R_p)-**188**, analog zum vorgestellten racemischen Zwischenprodukt (*rac*)-**31**. Der Vorteil des enantiomerenreinen bromierten Zwischenprodukts liegt in im anschließendem Zugang enantiomerenreiner Produkte in bestmöglichen Ausbeuten und der bestmöglichen Enantiomerenreinheit. Aufgrund der hohen Enantioselektivität der vorgehenden *ortho*-Lithiierung wird bevorzugt das (S_p)-Enantiomer (S_p)-**187** gebildet,

welches dann mit dem Bromierungsreagenz zum (R_p)-Zwischenprodukt (R_p)-**188** mit einem Enantiomerenüberschuss von über 99% zugänglich sein sollte.



Schema 11.2: Enantioselektive Lithiierung, gefolgt von der Bromierung zum enantioselektiven bromierten Produkt (R_p)-**188**.

Dabei soll nach der Synthesevorschrift von P. Steffen eine enantioselektive Lithiierung zum reaktiven *ortho*-lithiierten System führen, welches unter den eigens optimierten Bedingungen bromiert und isoliert werden soll. Zunächst sollte in Erfahrung gebracht werden, ob eine Bromierung des enantiomerenreinen lithiierten Systems unter den eigens optimierten Bedingungen aus Kapitel 11.2 in guten Ausbeuten zugänglich ist.

Die enantioselektive *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) wurde unter Zugabe von *i*-PrLi und TMEDA in Et₂O bei –78 °C durchgeführt.¹⁰⁵ Nach mehrtägiger Lagerung der klaren roten Reaktionslösung bei –78 °C, wurden die roten enantiomerenreinen *ortho*-lithiierten Kristalle (S_p)-**187** in einem Enantiomerenverhältnis von 95:5 erhalten, in Pentan bei –78 °C gereinigt, dann in Et₂O/THF gelöst und der Bromierung unterzogen. Zwei Äquivalente DBTCE wurden zugesetzt, so dass ein Farbwechsel der orange gefärbten Lösung zu hellgelb beobachtet werden konnte. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt, nach zwölf Stunden wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt. Eine Ausbeute des analytisch reinen, sowie enantiomerenreinen *ortho*-bromierten kristallinen Produkts (R_p)-**188** von 63% wurde erzielt. Die erhaltene Ausbeute ist als sehr gut einzustufen. P. Steffen erzielte bei der Abfangreaktion mit Benzophenon das enantiomerenreine Produkt in einer annähernd gleichen Ausbeute von 68%.

Aus der enantiomerenreinen lithiierten Spezies (S_p)-**187** wird durch die Bromierung das stabile Produkt (R_p)-**188** gebildet, welches anschließend weiter umgesetzt werden kann und durch Variation der Elektrophile eine Vielzahl enantiomerenreiner Bausteine zugänglich machen.

Wie erhofft konnte ausgehend vom angereicherten lithiierten (S_p)-Konformer das bromierte enantiomerenreine (R_p)-**188** als stabiles Zwischenprodukt hergestellt und isoliert werden. Die Enantiomerenreinheit und die (R_p)-Konfiguration wurden über chirale HPLC und durch die Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt. Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den literaturbekannten Daten der enantiomerenreinen (R_p)-**188** überein. Die literaturbekannte Verbindung wurde über eine

mehrstufige Synthese erhalten. Folglich werden diese hier nicht diskutiert, sondern im Experimentellen Teil aufgelistet.^{40, 111} Es zeigt sich, dass hier erstmals (*R_p*)-**188**, womöglich durch die gegebene hohe Reinheit, als Kristall erhalten werden konnte.

Die Kombination der enantiomerenreinen Lithiierung von P. Steffen mit der Umwandlung dieses empfindlichen und reaktiven lithiierten Bausteins in ein lagerbares und vor allem stabiles bromiertes Zwischenprodukt (*R_p*)-**188**, sollte einen neuartigen Zugang zu enantiomerenreinen Ferrocenylderivaten in hohen Ausbeuten ermöglichen und eine alternative Syntheseroute zu den bekannten Synthesewegen bieten. Aufgrund dessen wären weitere Forschungen auf diesem Gebiet enantiomerenreiner Verbindungen vom hohen Nutzen.

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von (*R_p*)-**188** soll im Folgenden besprochen werden. Die Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung sind nachstehend in Tabelle 11.4 aufgelistet. Die Verbindung (*R_p*)-**188** kristallisierte aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁. Die absolute (*R_p*)-Konfiguration konnte anhand des Flack-Parameters der Strukturdaten bestätigt werden. Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar.

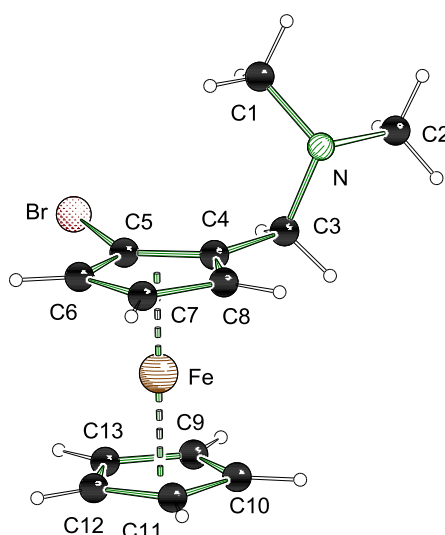
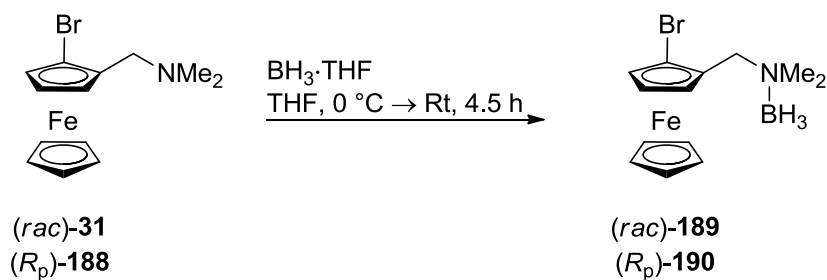


Abbildung 11.2: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl-(aminomethyl)ferrocens [(*R_p*)-**188**] im Kristall (Schakal-Darstellung^[1]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br–C(5) 1.904(5), C(1)–N 1.456(6), C(2)–N 1.455(7), C(3)–N 1.458(7), C(3)–C(4) 1.493(7), C(4)–C(8) 1.422(7), C(4)–C(5) 1.426(7), C(5)–C(6) 1.410(8), C(7)–Fe 2.045(5), C(5)–Fe 2.002(5), C(9)–C(13) 1.406(10), N–C(3)–C(4) 112.1(4), C(5)–C(4)–C(8) 104.7(5), C(8)–C(4)–C(3) 126.7(5), C(5)–C(4)–C(3) 128.6(5), C(6)–C(8)–C(4) 109.6(5), C(5)–C(7)–C(6) 105.9(5), C(5)–C(7)–Fe 67.9(3), C(7)–C(8)–Br 125.6(4), C(4)–C(8)–Br 123.2(4), C(2)–N–C(1) 109.1(4), C(2)–N–C(3) 110.4(5), C(1)–N–C(3) 112.4(4).

Beide Cp-Ringe sind leicht verdreht zueinander ausgerichtet. Die Kohlenstoffbindungen der Methylgruppen zum Stickstoffatom des Aminsubstituenten zeigen mit Abständen von C(1)–N 1.456(6) Å und C(2)–N 1.455(7) Å keinerlei Auswirkung durch den Bromsubstituenten. Die Abstände zwischen dem bromtragenden Kohlenstoff C(5) zu den

benachbarten Kohlenstoffen C(4) und C(6) sind mit 1.426(7) Å und 1.410(8) Å im Rahmen der normalen C–C-Abstände der Cp-Ringe und weichen nur geringfügig von denen des unsubstituierten Ferrocens ab.¹¹⁴ Der Abstand zwischen dem Bromsubstituenten und dem C(5)-Kohlenstoff liegt mit 1.904(5) Å im Rahmen bekannter C–Br-Bindungen für Arylkohlenstoffe. Auch die Bindungswinkel weisen keine nennenswerten Unterschiede auf.

Die racemischen bzw. enantiomerenreinen Produkte (*rac*)-**31** und (*R_p*)-**188** wurden in unterschiedlichen Zuständen erhalten. (*Rac*)-**31** ist ein gelbes viskoses Öl. Es ist wie sein kristallines Boranaddukt (*rac*)-**189** literaturbekannt. Ein Vergleich der Einkristallröntgenstrukturanalysen wurde jedoch nicht durchgeführt. Das enantiomerenreine (*R_p*)-**188** wurde in Form brauner, rhombischer Kristalle erhalten. Das ölige (*rac*)-**31** sowie sein kristallines Boranaddukt (*rac*)-**189** sind literaturbekannt und wurden von Weissensteiner vorgestellt und diskutiert. Eine Diskussion der Einkristallröntgenstrukturanalyse fehlte jedoch. Daher sollen die kristallographischen Daten der enantiomerenreinen Verbindungen (*R_p*)-**188** und deren boriertes Analogon (*R_p*)-**190** einander gegenüber gestellt werden.



Schema 11.3: Borierung der racemischen und enantiomerenreinen Produkte (*rac*)-**31** und (*R_p*)-**188** zu den kristallinen Boranaddukten (*rac*)-**189** und (*R_p*)-**190**.

Um diesen Vergleich zu gewährleisten, wurde (*R_p*)-**188** durch Zugabe der Boranlösung im Überschuss zum Boranaddukt (*R_p*)-**190** umgesetzt. Nach ca. vier Stunden bei Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse und nach erfolgter Phasentrennung wurde das Produkt unter Hochvakuum getrocknet. Das Boranaddukt der enantiomerenreinen Verbindung (*R_p*)-**190** wurde in einer Ausbeute von 96% in Form von orangenen Kristallen erhalten. Es gelang damit erstmalig die einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung.

Die nachfolgenden Daten der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Boranaddukts von (*R_p*)-**190** sollen mit dem boranfreien Produkt (*R_p*)-**188** verglichen werden. (*R_p*)-**190** kristallisiert aus Tetrahydrofuran im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2₁*. Die asymmetrische Einheit enthält vier Moleküle, welche sich in den Bindungsparametern nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die absolute (*R_p*)-Konfiguration konnte, wie beim boranfreien Addukt (*R_p*)-**188**, anhand des Flack-Parameters bestätigt werden.

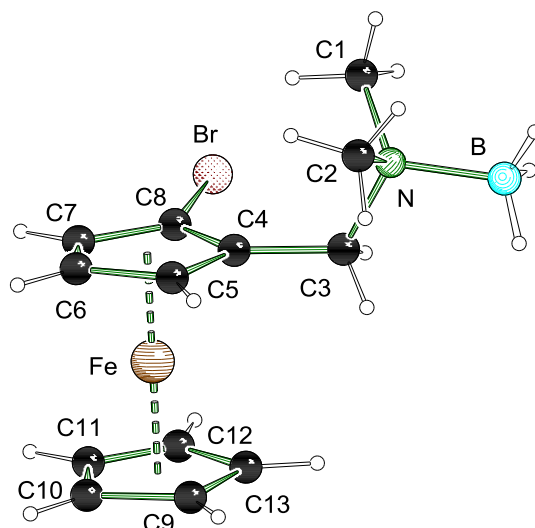


Abbildung 11.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (R_p)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl-(aminomethyl)ferrocenborans [(R_p)-**190**] im Kristall (Schakal-Darstellung^[38]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eines der vier Moleküle der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br–C(8) 1.865(12), B–N 1.642(15), C(1)–N 1.484(16), C(2)–N 1.470(14), C(3)–C(4) 1.499(16), C(3)–N 1.503(14), C(4)–C(8) 1.368(17), C(4)–C(5), 1.459(17), C(4)–Fe 2.025(12), C(5)–C(6) 1.385(18), C(5)–Fe 2.004(11), C(6)–C(7) 1.36(2), C(7)–C(8) 1.490(18), C(7)–Fe 1.993(13), C(8)–Fe 2.047(13), C(9)–C(13) 1.35(3), C(9)–C(10) 1.50(2), C(4)–C(3)–N 116.3(10), C(8)–C(4)–C(5) 106.2(10), C(8)–C(4)–C(3) 128.8(11), C(5)–C(4)–C(3) 125.0(11), C(8)–C(4)–Fe, 71.2(7), C(4)–C(8)–Br 128.0(9).

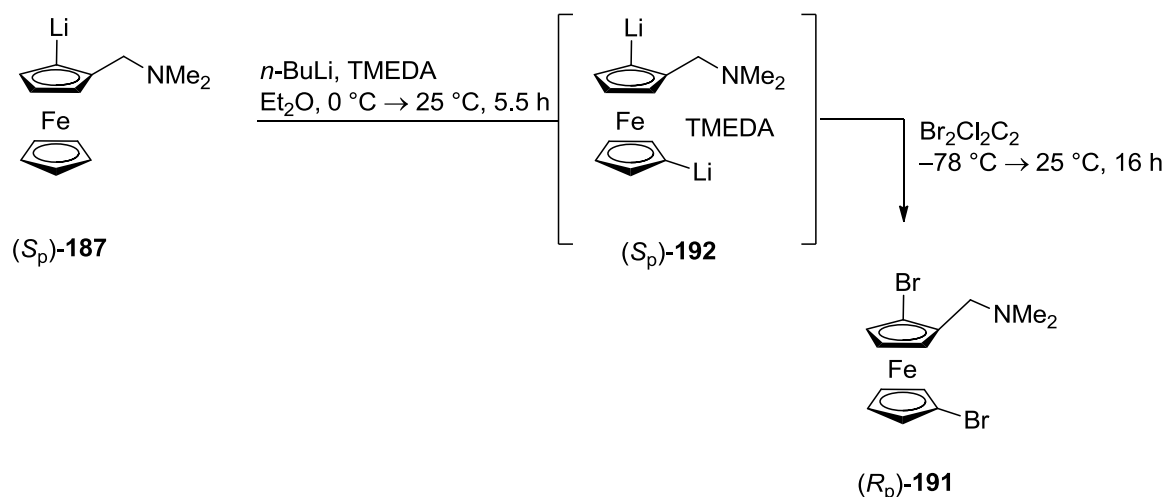
Beim ersten Blick fällt die andere Ausrichtung beider Cp-Ringe zueinander auf. Diese sind ekliptisch zueinander ausgerichtet, wohingegen beim boranfreien Edukt (R_p)-**188** eine leicht gestaffelte Ausrichtung vorliegt. Durch den sterischen Boransubstituenten sind die C(1)-N- und C(2)-N-Abstände mit 1.484(16) Å und 1.470(14) Å im Vergleich zum boranfreien Addukt nur leicht verlängert, was zugleich auch im Rahmen des Fehlers liegen könnte. Die Abstände zwischen dem bromtragenden Kohlenstoff C(8) und den benachbarten Kohlenstoffen C(4) und C(7) betragen 1.368(17) Å und 1.490 (19) Å. Im Vergleich zum boranfreien Edukt (R_p)-**188** ist der Abstand zwischen dem bromtragenden Kohlenstoffzentrum zum benachbarten freien Cp-CH-Kohlenstoff von 1.410(18) Å auf 1.490(18) Å angestiegen, wohingegen die Bindungslänge zwischen dem bromtragenden Kohlenstoffzentrum zum quartären Cp-CCH₂-Kohlenstoff von 1.426(7) Å auf 1.368(17) Å verkürzt vorliegt. Die Br–C(8) Bindung liegt mit 1.865(12) Å ebenfalls leicht verkürzt vor, ist aber im Rahmen bekannter Br–C-Abstände. Zudem ist die C(4)–C(8)-Bindung im Boran-Addukt-(R_p)-**190** mit einer Bindungslänge von 1.368(17) Å, im Vergleich zu 1.422(7) Å im boranfreien Edukt (R_p)-**188**, im Rahmen der Fehlerbetrachtung.

Tabelle 11.4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocens [(*R_p*)-**188**] und des Boranaddukts (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenborans [(*R_p*)-**190**].

Verbindung	(<i>R_p</i>)- 188	(<i>R_p</i>)- 190
Empirische Formel	C ₁₃ H ₁₆ BrFeN	C ₁₃ H ₁₉ BBrFeN
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	322.03	335.86
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe (Nr.)	<i>P2</i> ₁ (4)	<i>P2</i> ₁ (4)
<i>a</i> [Å]	7.731(2)	13.6159(11)
<i>b</i> [Å]	7.7265(2)	10.8750(6)
<i>c</i> [Å]	10.859(3)	19.4668(15)
β [°]	97.92(2)	90.047(7)
Zellvolumen [Å ³]	642.4(2)	2882.5(4)
Formeleinheit pro Zelle	2	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.665	1.548
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.255	3.796
<i>F</i> (000)	324	1360
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.66 bis 26.99	2.40 bis 25.00
Index-Breite	$-7 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-13 \leq l \leq 13$	$-16 \leq h \leq 16$ $-12 \leq k \leq 12$ $-22 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	4659	24635
Unabhängige Reflexe	2640 (<i>R</i> _{int} = 0.0340)	10143 (<i>R</i> _{int} = 0.0378)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	2640 / 1 / 147	10143 / 1 / 626
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.030	1.058
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0421, <i>wR</i> 2 = 0.0967	<i>R</i> 1 = 0.0552, <i>wR</i> 2 = 0.1295
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0507, <i>wR</i> 2 = 0.1038	<i>R</i> 1 = 0.0640, <i>wR</i> 2 = 0.1369
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.623 und -0.350	1.818 und -0.753
Flack-Parameter	-0.030(17)	0.008(14)

Die Produktpalette an *ortho*-bromierten Zwischenprodukten mit einem Stereozentrum sollte erweitert werden. Demnach sollte zur vorgestellten enantioselektiven *ortho*-Bromierung am oberen Cp-Ring nun eine weitere Bromierung am unteren Cp-Ring erfolgen. Dieses dibromierte, enantiomerenreine Zwischenprodukt (*R_p*)-**191** wäre ein stabiler Baustein für folgende Disubstitutionen. (Schema 11.4)

Basierend auf der enantioselektiven *ortho*-Lithiierung sollte (*S_p*)-2-Lithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*S_p*)-**187**] hergestellt werden und mit TMEDA am unteren Cp-Ring lithiiert werden. Eine Abfangreaktion mit DBTCE sollte zum enantiomerenreinen dibromierten Produkt (*R_p*)-**191** führen.



Schema 11.4: Durchführung einer zweiten Lithiierung des bereits mono-lithiierten (*S_p*)-**187** unter Zugabe eines *n*-BuLi/TMEDA-Gemisches über (*S_p*)-**192**.

Die enantiomerenreinen Kristalle (*S_p*)-**187** wurden wie bereits beschrieben gewaschen, in Et₂O gelöst und bei 0 °C mit einem Gemisch aus 1.3 Äquivalenten *n*-BuLi und äquimolaren Mengen TMEDA versetzt. Nach 5.5 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch bei –78 °C mit THF und vier Äquivalenten DBTCE abgefangen. Nach weiteren zwölf Stunden bei Raumtemperatur erfolgten Hydrolyse, Phasentrennung und zwei aufeinander folgende säulenchromatographische Aufreinigungen, wobei der Eluent von polar zu unpolar verändert wurde. Das dibromierte Produkt (*R_p*)-**191** wurde in 14%-iger Ausbeute erhalten. Die Anwesenheit des dibromierten Zielprodukts wurde durch GC-MS Analyse durch den Molekülpeak mit einer molaren Masse von 401 g/mol bestätigt.

Im ¹H-NMR Spektrum sind im Gegensatz zum Edukt nur sieben Protonen im Bereich von 4.14 ppm bis 4.44 ppm vorhanden, welche den Cp-Protonen zuzuordnen sind. Im ¹³C-NMR Spektrum sind insgesamt drei quartäre Kohlenstoffe bei 78.6 ppm, 81.1 ppm und 83.7 ppm erkennbar. Zwar ist die Ausbeute mit 14% gering, jedoch erlaubt die Anreicherung und weitere Umsetzung dieses stabilen Zwischenprodukts (*R_p*)-**191** einen enantioselektiven Zugang zu disubstituierten Verbindungen in hoher Enantiomerenreinheit. (*R_p*)-**191** wäre vor allem z.B. für die Synthese chiraler Katalysatorliganden ein interessantes Startmolekül, da neben dem chiralen Zentrum simultan am oberen und unteren Cp-Ring substituiert werden könnte. Dies ist insbesondere für pincerartige Ligandensysteme von grundlegendem Interesse. Diese Untersuchung zeigt, dass ein Zugang zum enantiomerenreinen dibromierten Ferrocenylderivate problemlos zugänglich ist. Somit wären weitere Optimierungen der Reaktionsbedingungen zur Steigerung der Ausbeute empfehlenswert.

Bisher wurde in den Kapiteln 11.2 und 11.3 gezeigt, dass enantioselektiv (S_p)-konfigurierte Ferrocenylamine synthetisiert werden konnten. Diese eignen sich ebenfalls für eine weitere Lithiierung des unteren Cp-Ringes durch den Einsatz von *n*-BuLi und TMEDA. Das monolithiierte (S_p)-**187** und das zweifach lithiierte (S_p)-**192** konnten durch Bromierungen mit DBTCE zum stabilen enantiomerenreinen mono- und dibromierten Zwischenprodukten (R_p)-**188** und (R_p)-**191** umgesetzt werden.

Ein weiterer Schritt nach der racemischen und enantiomerenreinen Lithiierung und dem angeschlossenen Bromierung wäre nun der formale Austausch des Bromsubstituenten durch einen Silylsubstituenten. Dieser sollte durch Generierung der stabilen bromierten Spezies in die reaktiven lithiumsubstituierte Spezies erfolgen (Br–Li-Austausch) und durch eine Abfangreaktion mit einem Chlorsilan (Li–Si-Substitution) zum silylierten Produkt führen.

11.4 Untersuchungen zum Br–Li-Austausch mit anschließender Silylierung

Die Überführung einer stabilen Bromspezies in eine reaktive Lithiumspezies, gefolgt von einer Abfangreaktion, ist bereits literaturbekannt.^[X] Basierend auf diesen Veröffentlichungen sollen nun eigene Untersuchungen am eigenen System vorgenommen werden. Dabei soll zunächst am racemischen System (*rac*)-**31** die Aktivierung und Abfangreaktion getestet werden, gefolgt von der Übertragung auf das enantiomerenreine System (R_p)-**188**.

Der Br–Li-Austausch sollte mit einem milderem und einem reaktiverem Reagenz, *n*-BuLi und *t*-BuLi, untersucht werden. Dabei sollte die Austauschreaktion durchgängig in Et₂O bei –40 °C erfolgen. Die Temperatur von –40 °C wurde absichtlich gewählt um zu garantieren, dass die Konkurrenzreaktion zwischen dem Br–Li-Austausch und einer weiteren *ortho*-Lithiierung eindeutig zugunsten des Br–Li-Austausches verschoben wird.

Bei der ersten Optimierungsreaktion wurde das bromierte Edukt (*rac*)-**31** bei –40 °C mit 1.2 Äquivalenten *n*-BuLi versetzt (Tabelle 11.5, Ansatz, **11-A**). Nach 30 Minuten bei dieser Temperatur wurde das Gemisch bei –78 °C mit 1.4 Äquivalenten Trimethylchlorsilan abgefangen. Ein Indiz für den erfolgten Br–Li-Austausch zeigt sich nach der Trimethylchlorsilanzugabe. Bereits nach wenigen Minuten wird die einst klare Lösung trübe, was auf Ausfällung von Lithiumchlorid hindeutet. Nach der wässrigen Aufarbeitung zeigt sich nur im ²⁹Si-NMR Spektrum die gewünschte Silylierung, der Umsatz ist jedoch sehr gering, da die Signale im ¹H-NMR Spektrum keinen eindeutigen silylierten Produkt (*rac*)-**185** zugeordnet werden können. Wegen des geringen Umsatzes wurde versucht, durch eine Verlängerung der Lithiierungsdauer auf 2.5 Stunden mehr reaktive lithiierte Spezies zu generieren. Hier konnte anhand des ¹H-NMR Spektrums ein Verhältnis zwischen Produkt und Edukt zu 1:6.5 ermittelt werden (**11-B**). Somit ist eine Verlängerung der Reaktionsdauer von Vorteil, unter Anbetracht der tiefen

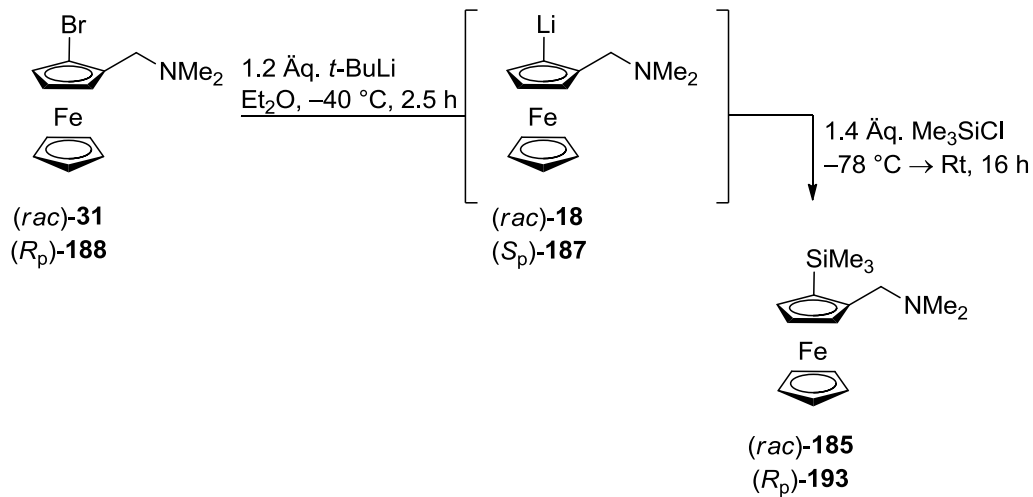
Reaktionstemperatur von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erscheint dies naheliegend. Trotzdem muss darauf geachtet werden, dass die Reaktionsdauer nicht beliebig lang gewählt werden kann, denn eine konkurrierende *ortho*-Lithiierung des freien *ortho*-Kohlenstoffs könnte bei einer zu lang gewählten Reaktionsdauer auftreten.

Aufgrund dessen sollte die Reaktionsdauer von 2.5 Stunden nicht weiter erhöht werden, sondern das reaktivere Alkylierungsreagenz *t*-BuLi zum Einsatz kommen (**11-C**). Wie zuvor beschrieben, erfolgte der Br–Li-Austausch bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Zugabe von 1.2 Äquivalenten *t*-BuLi. Nach 2.5-stündiger Reaktionsdauer führten die Abfangreaktion mit dem Chlorsilan und die wässrige Aufreinigung zu einem Verhältnis von Produkt zu Edukt zu 1:4.2. Auch dieser Umsatz wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums ermittelt. Eine Verlängerung der Reaktionsdauer wurde nicht erprobt, da damit das Einhergehen der konkurrierenden *ortho*-Lithiierung befürchtet wurde. Bei allen drei Ansätzen beweist das $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum die Bildung einer silylierten Spezies mit einem Signal bei -3.47 ppm . In den $^1\text{H-NMR}$ Spektren zeigt sich die Anwesenheit des eingesetzten bromierten Edukts (*rac*)-**31**, das silylierte Zielprodukt (*rac*)-**185**, sowie Dimethyl(aminomethyl)ferrocen **2**, was auf eine Hydrolyse hindeutet.

Tabelle 11.5: Vergleich der durchgeführten Br–Li-Austauschreaktionen mit unterschiedlichen Lithiierungsreagenzien bei unterschiedlichen Zeiten. Das Verhältnis von Produkt **185** (P) zu Edukt (E) wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ermittelt.

Ansatz	Lithiierungsreagenz	Lithiierung	P:E
11-A	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	0.5 h	>0:1
11-B	1.2 Äq. <i>n</i> -BuLi	2.5 h	1:6.5
11-C	1.2 Äq. <i>t</i> -BuLi	2.5 h	1:4.2

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (50:1+5 Vol-% Et_3N) der Ansätze **11-B** und **11-C** aus Tabelle 11.5 zeigten sich identische DCs. Die durchgeführten GC-MS Analysen weisen im Chromatogramm lediglich einen Peak bei $R_t=6.30\text{ Minuten}$. Dieser entspricht einer molaren Masse von 315 g/mol und kann dem kationischen Produkt zugeordnet werden. Neben der Bestätigung der Bildung des Zielprodukts **185** zeigt das GC-MS Spektrum keine Nebenproduktbildung. Die Annahme eine 2.5 stündige Reaktionsdauer würde nicht nur einen Br–Li-Austausch sondern eine *ortho*-Lithiierung des freien Cp-Kohlenstoffs begünstigen, hat sich nicht bestätigt.



Schema 11.5: Ermittelte Reaktionsbedingungen zum Br–Li-Austausch der racemischen sowie enantiomerenreinen Startverbindungen $(rac)\text{-31}$ und $(R_p)\text{-188}$.

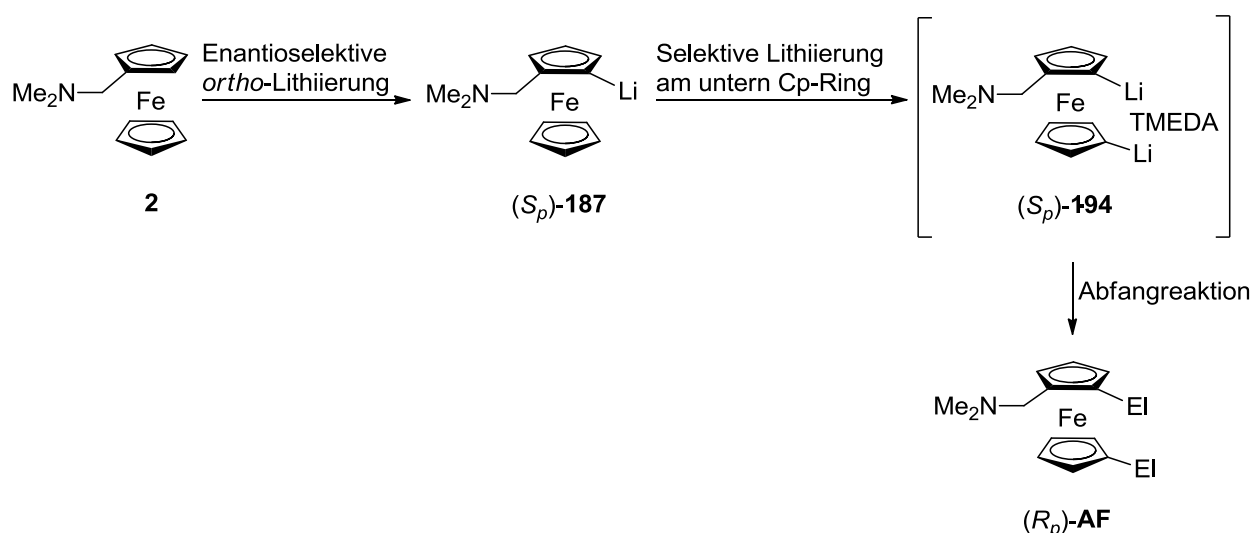
Die ermittelten Bedingungen wurden nachfolgend auf $(R_p)\text{-188}$ übertragen und mit zwei Silylverbindungen, dem Trimethylchlorsilan und Dimethoxymethylphenylsilan abgefangen. Letzteres Elektrophil wurde gewählt, um in Erfahrung zu bringen, ob neben den in der Reaktionslösung vorhandenen reaktiven Spezies nicht nur ein Li–Cl-Austausch des Trimethylchlorsilans zum silylierten Produkt $(R_p)\text{-193}$ führt, sondern generell auch eine Methoxygruppe als Abgangsgruppe möglich ist. Durch analoge Reaktionsführung und eine anschließende säulenchromatographische Aufreinigung konnte das enantiomerenreine trimethylsilylierte Produkt $(R_p)\text{-193}$ in einer analytisch reinen Ausbeute von 29% erhalten werden. Auch die GC-MS Analyse bestätigt die analytische Reinheit des Produkts

12. Erste Untersuchungen zur enantioselektiven Dilithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-ferrocen (**2**)

12.1 Enantioselektive Dilithiierung von **2** gefolgt von einer Disilylierung

Die erhaltenen Ergebnisse zur racemischen Dilithiierung gefolgt von einer Disilylierung von **2** und zur Abfangreaktion des enantiomerenreinen monolithierten Ferrocenylamins **2** sind Grundlage für die Synthese einer einstufigen enantiomerenreinen, disilylierten Verbindung. Diese soll folgend beschrieben werden.

Es soll eine enantiomerenreine 2,1'-Dilithiierung des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**2**) untersucht werden. Das hierbei entstehende enantiomerenreine Intermediat 2,1'-Dilithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (S_p)-**194** soll durch die Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bzw. Dichlordisilan enantioselektiv am oberen Cp-Ring und gleichzeitig am unteren Cp-Ring substituiert werden (Schema 12.1). Die nach der Abfangreaktion entstehende enantiomerenreine disubstituierte Verbindung würde neue Erkenntnisse auf dem Gebiet enantiomerenreiner disilylierter Ferrocenylderivate liefern, ein Bereich der Ferrocenylchemie welcher bisher weitestgehend unerforscht ist.

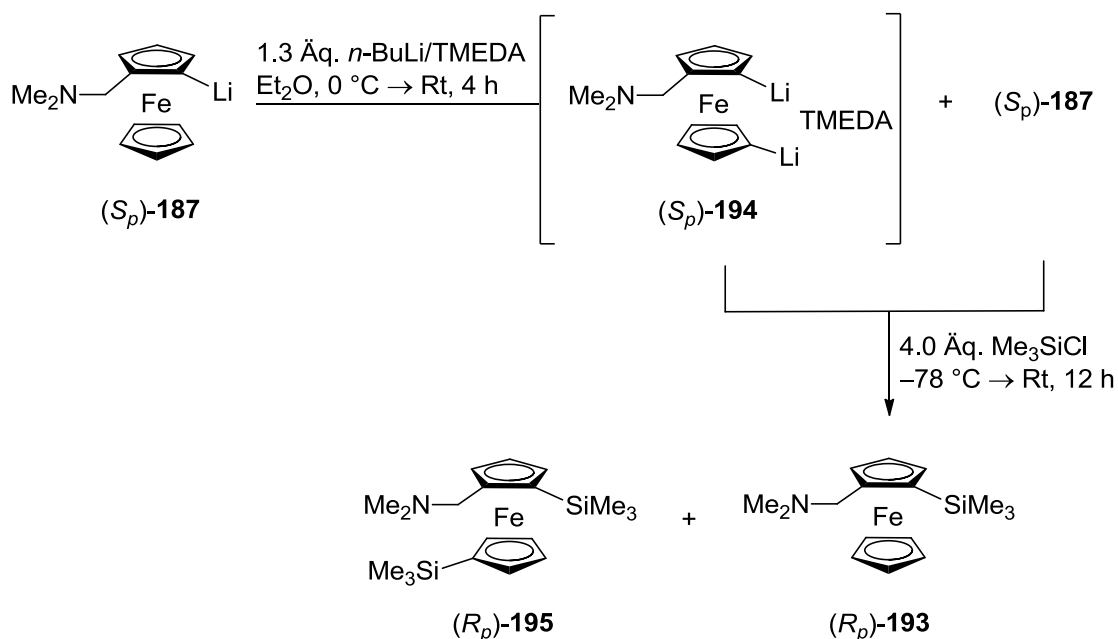


Schema 12.1: Allgemeines Schema zur Darstellung dilithierter Zwischenprodukte (S_p)-**194**, gefolgt von der Abfangreaktion zum am oberen und unteren Cp-Ring disubstituierten enantiomerenreinen (R_p)-(Aminomethyl)ferrocen.

Es wurde zunächst die enantiomerenreine Ausgangsverbindung (S_p)-2-Lithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (S_p)-**187** synthetisiert und durch Umkristallisation angereichert. Das monolithierte Produkt wurde einer zweiten Lithiierung unterzogen, mit einem Gemisch aus *n*-BuLi und TMEDA. Nur durch diese gezielten Bedingungen konnte sichergestellt werden, dass nicht wiederholt der obere Cp-Ring, sondern der untere Cp-Ring lithiiert wurde. Anschließend sollte durch eine Substitution mit Trimethylchlorsilan bestätigt werden, dass die Lithiierung am unteren Cp-Ring und am oberen Cp-Ring in *ortho*-Position erfolgreich verlief. Bei einer erfolgreichen enantioselektiven Dilithiierung sollte im weiteren Verlauf das Elektrophil Dichlortetramethyldisilan auf eine enantioselektive Verbrückung beider Cp-Ringe untersucht werden.

12.2 Enantioselektive Dilithiierung und Disilylierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**)

Bei der Silylierung des enantiomerenreinen lithiierten Edukts (S_p)-**187** wurde die Reaktion wie folgt durchgeführt. Das enantiomerenreine Edukt (S_p)-**187** wurden tropfenweise mit einem Gemisch aus 1.3 Äquivalenten TMEDA und äquimolaren Mengen *n*-BuLi in Et₂O versetzt. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wurde das rot-orange Gemisch bei -78 °C mit vier Äquivalenten Trimethylchlorsilan versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde eine Fraktion erhalten. Das GC-MS Spektrum zeigt überwiegend mono *ortho*-silyliertes Produkt (R_p)-**193** mit einer molaren Masse von 315 g/mol. Zu einem geringeren Anteil wird das disilylierte Produkt (R_p)-**195** mit einer molaren Masse von 389 g/mol beobachtet.



Schema 12.2: Syntheschema zur Mono- und Disilylierung des enantiomerenreinen Edukts (S_p)-**187**.

Die Daten der GC-MS Analyse werden durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigt. Anhand des ^1H -NMR und ^{29}Si -NMR Spektrums wird das gleichzeitige Auftreten des mono *ortho*-silylierten Produkts (R_p)-**193** und des an beiden Cp-Ringen disilylierten Produkts (R_p)-**195** bestätigt. Diese beiden Produkte können aufgrund ähnlicher Polaritäten durch die säulenchromatographische Aufreinigung nicht voneinander aufgetrennt werden. Da aber beide Produkte bereits in racemischer Form erhalten wurden, kann so ein bestätigender Vergleich zwischen den Spektren der racemischen und enantiomerenreinen mono- und disilylierten Verbindungen erfolgen. Das ^{29}Si -NMR Spektrum bestätigt mit einem Signal bei -3.4 ppm die Bildung des mono *ortho*-substituierten Produkts (R_p)-**193**. Das disilylierte Produkt (R_p)-**195** wird durch die Signale bei -3.3 ppm und -3.9 ppm bestätigt.

Aufgrund identischer chemischer Verschiebungen der enantiomerenreinen und racemischen Verbindungen sollen die NMR-spektroskopischen Daten der enantiomerenreinen Verbindungen nicht näher erläutert werden und sind im Experimentellen Teil aufgelistet. Da das eingesetzte Edukt (S_p)-**187** enantiomerenrein vorlag, kann ebenfalls davon ausgegangen werden, dass die beiden erhaltenen Produkte (R_p)-**193** und (R_p)-**195** enantiomerenrein vorliegen. Um die erfolgreiche Dilithiierung des oberen und unteren Cp-Ringes zu überprüfen, wurde der Entschluss gefasst, das verbrückende Dichlortetramethyldisilan als Abfangreagenz einzusetzen. Dies soll in nachstehenden Kapitel 12.3 erläutert werden.

12.3 Enantioselektive Dilithiierung und Verbrückung von N,N-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) durch Dichlortetramethyldisilan

Wie zu Beginn angedeutet, sollte im weiteren Verlauf unter analogen Bedingungen mit einem Gemisch aus *n*-BuLi/TMEDA die enantioselektive Synthese eines disilylverbrückten (Aminomethyl)ferrocens untersucht werden. Dabei sollte die am oberen und unteren Cp-Ring dilithiierte Spezies (S_p)-**194** durch die Abfangreaktion mit Dichlortetramethyldisilan zum *ortho*-verbrückten Produkt führen.

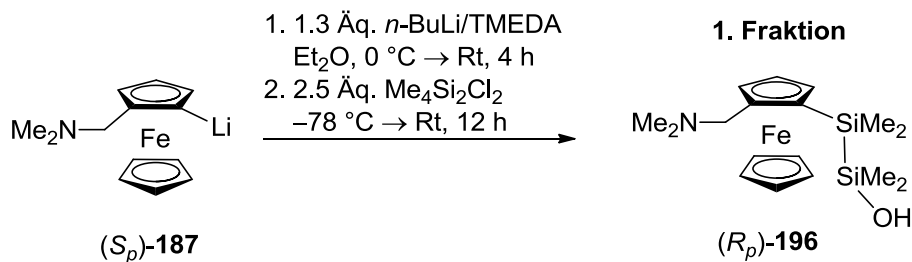
Das Edukt (S_p)-**187** wurden tropfenweise mit einem Gemisch aus 1.3 Äquivalenten TMEDA und äquimolaren Mengen *n*-BuLi in Et_2O versetzt. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wurde das rot-orange Gemisch bei -78 °C mit 2.5 Äquivalenten Dichlortetramethyldisilan versetzt. Dabei erfolgte nach der wässrigen Aufarbeitung unter Zugabe von NaHCO_3 , gefolgt von einer säulenchromatographischen Auftrennung, die Isolierung von zwei Fraktionen mit unterschiedlichen R_f -Werten. Die Analyse mittels GC-MS ergibt bei beiden Fraktionen erste Indizien einer erfolgreichen Addition des Disilans.

12.3.1 Auswertung der Daten der ersten Fraktion

Die GC-MS Analyse der ersten Fraktion beinhaltet einen Peak mit einer molaren Masse von 491 g/mol. Dieser entspricht dem disilylsubstituierten Zielprodukt (R_p)-**195**, welcher durch TMEDA stabilisiert vorliegt.

Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums der ersten Fraktion deutet durch das auftretende AB-System bei 2.46 ppm und 3.56 ppm mit $J_{\text{HH}}=12.2$ Hz auf die erfolgreiche *ortho*-Substitution hin. Die Tatsache, dass die Protonen für den unteren Cp-Ring nicht aufgespalten vorliegen, sondern als Singulett bei 4.14 ppm mit fünf Protonen auftreten, widerlegt die Annahme der erfolgreichen Bildung des verbrückten Zielprodukts. Dies bedeutet, dass eine Substitution durch das Chlorsilan am oberen Cp-Ring stattgefunden hat, jedoch am unteren Cp-Ring nicht erfolgt ist.

Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum bestätigt dieses Ergebnis. Im Spektrum befindet sich neben dem tragenden Cp-Kohlenstoff der Aminomethyleneinheit nur ein weiterer quartärer Cp-Kohlenstoff bei 72.3 ppm, an welchem die Disilyleinheit gebunden ist. Der untere Cp-Ring liegt weiterhin unsubstituiert vor. Das Signal für diese fünf Kohlenstoffe befindet sich bei 69.2 ppm. Somit bestätigen die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ Spektren die mono *ortho*-Substitution am oberen Cp-Ring. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektrum bestätigen zwei Signale bei 3.6 ppm und 4.0 ppm die Anwesenheit des Disilans.



Schema 12.3: Schema zur Darstellung des hydroxysilylierten Produkts (R_p)-**196** der ersten Fraktion.

Nach mehrtägiger Lagerung kristallisierte die Verbindung (R_p)-**196** aus und konnte einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Dabei zeigte sich am endständigen Silan wie erwartet eine Hydroxyfunktion, welche durch die wässrige Aufarbeitung entstanden ist. Der untere Cp-Ring liegt, wie vermutet, nicht substituiert vor.

Dieses bis dato unbekannte Silanol (R_p)-**196** kristallisierte in Form rötlicher Nadeln aus Diethylether in der Raumgruppe $P4_12_12$. Die absolute R_p -Konfiguration konnte anhand des Flack-Parameters der Strukturdaten bestätigt werden. Die asymmetrische Einheit enthält die im Folgenden abgebildete Molekülstruktur.

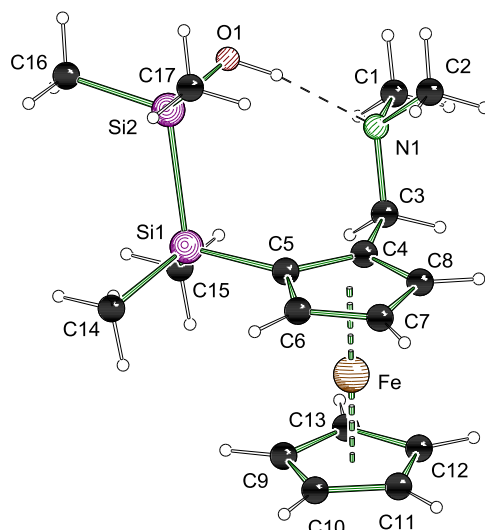


Abbildung 12.1: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (*R_p*)-1-(2-Hydroxy-1,1,2,2-tetramethyldisilyl)-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (*R_p*)-**196** im Kristall (Schakal-Darstellung^[38]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N 1.469(8) C(5)–Si(1) 1.860(7), C(15)–Si(1) 1.871(8), O–Si(2) 1.648(5), Si(1)–Si(2) 2.343(3), O–N 2.780(3), O–H 0.871, N–H 1.919, N–C(3)–C(4) 113.3(5), C(4)–C(5)–Si(1) 130.5(5), C(5)–Si(1)–Si(2) 105.9(2), O–Si(2)–C(16) 106.4(4), O–Si(2)–Si(1) 109.4(2), O–H–N 169.5.

Die Si–O-Bindungslänge beträgt 1.648(5) Å und befindet sich in einem Bereich, der für Silanole in ähnlichen Systemen beobachtet wird.¹¹⁵ Auch die Silicium–Silicium-Bindung weicht mit 2.343(3) Å in ihrer Bindungslänge nicht signifikant von den bekannten Werten ab. Zwischen dem Stickstoffzentrum und dem Proton der Silanol-Gruppe existiert eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit einem Abstand von 1.919 Å. Dabei weist das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe einen Bindungsabstand von 2.780(3) Å zum Stickstoff der Amingruppe auf. Die Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindung ähneln den im Arbeitskreis Strohmann beobachteten Werten.¹¹⁵ Eine durchaus interessante Anwendung solcher chiraler Ferrocenylorganosilanole ist der Einsatz als dirigierende Gruppe in der Katalyse.

Es stellt sich nun die Frage, wieso das am oberen Cp-Ring in *ortho*-Position disilylierte Produkt erzielt wurde und nicht das disilyl-verbrückte Produkt entstanden ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die gewählten Reaktionsbedingungen optimal für die Dilithierungen am oberen und unteren Cp-Ring sind. Folglich kann die Bildung des dilithiierten enantiomerenreinen Zwischenprodukts 2,1'-Dilithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*S_p*)-**194**] angenommen werden. Als Beweis dient das unter analogen Bedingungen erhaltene disilylierte Produkt (*R_p*)-**195**. Der Grund warum das dilithiierte Intermediat [(*S_p*)-**194**] durch Zugabe des Dichlordisilans nicht zum verbrückten Produkt führte, liegt womöglich in einer schnelleren und bevorzugt ablaufenden Nebenreaktion. Da beim Produkt (*R_p*)-**196** der untere Cp-Ring unsubstituiert ist, wäre ein Lithium–Wasserstoff-Austausch plausibel. Dadurch wird der untere lithiierte Cp-Ring wieder zum unsubstituierten Ring protoniert, wie die Kristallstruktur zeigt.

Dabei wurde das *ortho*-monosubstituierte Produkt (R_p)-**196** durch Abspaltung eines Lithiumchlorids des Dichlortetramethyldisilans an den oberen Cp-Ring gebildet. Das noch vorhandene zweite Chlorid am Disilan wurde während der Hydrolyse durch eine Hydroxidgruppe ersetzt. Diese Substitution wurde durch die wässrige Aufarbeitung erzielt.

Es kann davon ausgegangen werden, dass unter den Bedingungen die mono- und dilithiierten Spezies (S_p)-**187** und (S_p)-**194** entstehen, siehe die Synthese der mono- und disilylierten Produkte (R_p)-**193** und (R_p)-**195**). Jedoch zeigt die erste Fraktion nach der Abfangreaktion und der Hydrolyse nur das am oberen Cp-Ring mono tetramethyldisilylierte Produkt (R_p)-**196**. Dieses kann aus zwei unterschiedlichen Zwischenprodukten gebildet werden. Einerseits führt das am oberen Cp-Ring in *ortho*-Position lithiierte Zwischenprodukt zu (R_p)-**196**. Andererseits kann (R_p)-**196** durch das am oberen und unteren Cp-Ring dilithiierte Intermediat (S_p)-**194** entstanden worden sein. Wenn am oberen und unteren Cp-Ring lithiiert wurde, aber wie in diesem Fall am unteren Cp-Ring keine Silylierung folgte, so erfolgte am unteren Cp-Ring ein Li-H-Austausch. Offenbar findet die Hydrolyse des unteren Cp-Ringes aufgrund des sterischen Disilans bevorzugt statt. Durch das Produkt dieser Fraktion kann festgestellt werden, dass der Li-H-Austausch am unteren Cp-Ring die bevorzugte Reaktion ist.

12.3.2 Besonderheiten der Produktbildung der zweiten Fraktion

Die zweite Fraktion wurde ebenfalls durch GC-MS Analyse untersucht. Hier zeigt sich ebenfalls die Addition des Disilans, bestätigt durch den Molekülpeak mit der molaren Masse von 373 g/mol. Dies entspricht der protonierten Struktur von (R_p)-**197**. Das Auftreten der Verbindung (R_p)-**198** wird durch GC-MS Analyse nicht beobachtet.

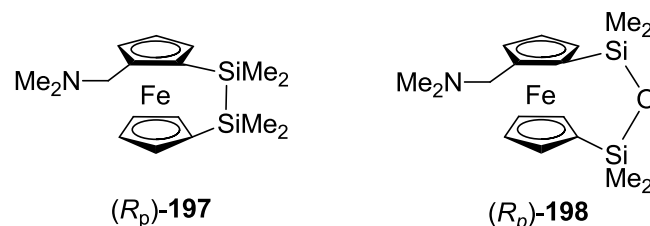
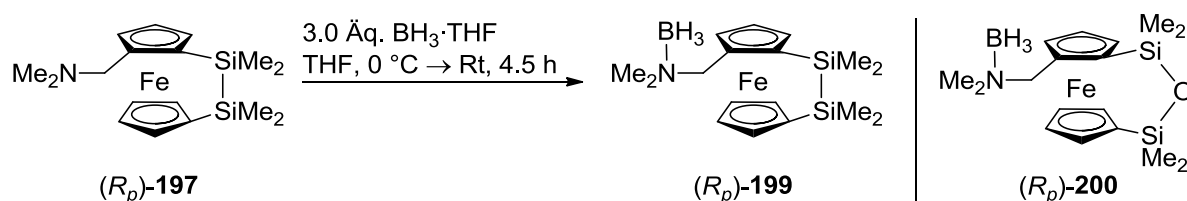


Abbildung 12.2: Das über die GC-MS Analyse ermittelte Produkt der zweiten Fraktion (R_p)-**197**.

Im Vergleich zum $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der ersten Fraktion, zeigt das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum dieser Fraktion im Bereich der Cp-Protonen kein Singulett, sondern eine Aufspaltung der Protonen des unteren Cp-Ringes. Somit kann bereits hier die Annahme getroffen werden, dass der untere Cp-Ring lithiiert und in diesem Fall nicht hydrolysiert, sondern erfolgreich zum Produkt (R_p)-**197** silyliert wurde. Auch die Anzahl von insgesamt sieben Cp-Protonen bestätigt diese Annahme. Die beiden diastereotopen Protonen des AB-Systems befinden sich bei 3.02 ppm und 3.57 ppm mit Kopplungskonstanten von 12.3 Hz und sind im Vergleich zur unverbrückten Silanolverbindung (R_p)-**196** ins Tieffeld

verschoben. Alle Daten weisen darauf hin, dass unter den gewählten Reaktionsparametern neben dem unverbrückten Produkt (R_p)-**196** der ersten Fraktion auch das enantiomerenreine, *ortho*-verbrückte Zielprodukt (R_p)-**197** erstmalig erfolgreich in einer Ausbeute von 12% erhalten werden konnte.

Das verbrückte Produkt bestätigt die erfolgreiche Dilithiierung des oberen und unteren Cp-Ringes. (R_p)-**34** liegt als gelbes Öl vor. Um die Konfiguration eindeutig bestätigen zu können, ist neben der erfolgten Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses über chirale HPLC mit e.r. $\geq 99:1$, auch eine einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung von Interesse. Folglich wurde die Verbindung unter den unten aufgeführten Bedingungen mit drei Äquivalenten Boranlösung zum entsprechenden Boranaddukt (R_p)-**199** (Ausbeute 54%) umgesetzt.



Schema 12.4: Erwartete Borierung von [(R_p)-**197**] zum Produkt (R_p)-**199**. (R_p)-**200** wird durch ESI-MS Analyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt.

Die ESI-MS Analyse des Borierungsprodukts bestätigt nicht das angenommene Produkt (R_p)-**199**, sondern das sauerstoffinsertierte Produkt (R_p)-**200** jedoch ohne Borangruppe, da diese wie bekanntlich durch die Messbedingungen der ESI-MS abgespalten wird. Vorherige Untersuchungen haben gezeigt, dass es sich dabei um eine Sauerstoffinsertion in die Si–Si-Bindung handelt, die zu einer verbrückenden Si–O–Si-Einheit führt. Die Sauerstoffinsertion wird durch basische Bedingungen und die Anwesenheit von O_2 begünstigt. Die Insertion führt eine Minderung der Ringspannung zwischen beiden Cp-Ringen mit sich. Grund für die Insertion im vorliegenden Fall kann sein, dass nach der säulenchromatographischen Aufreinigung noch geringe Mengen Triethylamin vorhanden waren und das Produkt mit etwas Luftsauerstoff kontaminiert wurde.¹¹⁶

Die Kristallstruktur in Abbildung 12.3 bestätigt diese Sauerstoffinsertion in die Si–Si-Bindung und zugleich die erfolgreiche Boranaddition zum Produkt (R_p)-**200**. Das borierte, sauerstoffinsertierte Produkt (R_p)-**200** kristallisiert in Form gelber Nadeln aus Tetrahydrofuran im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Es befinden sich zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit, die in ihren Bindungsparametern nur geringfügig voneinander abweichen. Die absolute R_p -Konfiguration konnte anhand des Flack-Parameters der Strukturdaten bestätigt werden.

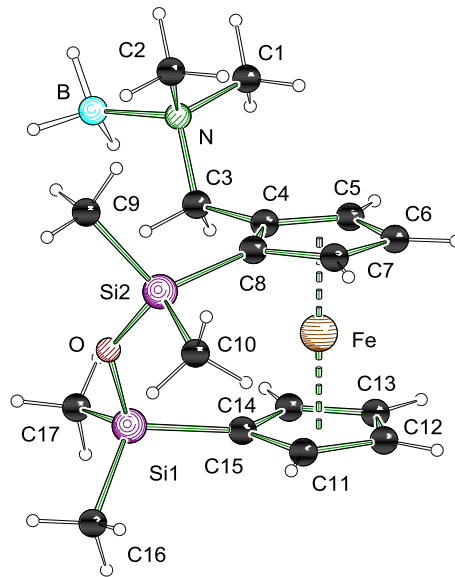


Abbildung 12.3: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von (R_p) -2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-1,1'-[3]-(tetramethyldisiloxanyl)ferrocenophan-*N*-boran [(R_p) -**200**] im Kristall (Schakal-Darstellung^[38]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eine der beiden Molekülstrukturen der asymmetrischen Einheit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O-Si(2) 1.644(4), O-Si(1) 1.649(4), C(17)-Si(1) 1.830(7), C(8)-Si(2) 1.859(6), B-N 1.609(8), C(1)-N 1.501(7), C(3)-C(4) 1.489(7), C(4)-C(5) 1.415(7), C(4)-C(8) 1.482(7), C(7)-C(8)-Si(2) 124.3(4), C(4)-C(8)-Si(2) 129.8(4), Si(2)-O-Si(1) 136.7(3), O-Si(1)-C(17) 109.1(3), O-Si(1)-C(15) 109.9(2), O-Si(2)-C(10) 110.0(3), O-Si(2)-C(9) 106.0(2).

Die Si–O-Bindungslängen der Siloxaneinheit liegen mit 1.644(4) und 1.649(4) in einem Bereich, der auch in der Literatur für Disiloxane angegeben wird.¹¹⁵ Dabei ist das Sauerstoffatom zentral zwischen beiden Silylgruppen eingebettet. Der Bindungswinkel am Sauerstoff liegt mit 136.7 ° weit über dem Tetraederwinkel und ist eine Folge der hohen ionischen Bindungsanteile der Si–O-Bindungen. Der Bindungswinkel im Hexamethyldisiloxan liegt im Vergleich dazu bei 148.8 °.¹¹⁵ Die Abweichung des Bindungswinkels am Sauerstoff in [(R_p) -**200**] im Vergleich zum Hexamethyldisiloxan ergibt sich vermutlich durch die Ringspannung.

Die hohe Neigung der Si–Si-Bindung zur Insertion eines Sauerstoffatoms bietet Zugang zu interessanten Ausgangsverbindungen, in diesem Fall zu enantiomerenreinen Si–O–Si-verbrückten Ferrocenylderivaten, welche zum Beispiel durch Aktivierung und Funktionalisierung der Silylgruppen im Bereich funktionalisierter Oberflächen eingesetzt werden könnten.¹¹⁷

Tabelle 12.1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des (R_p)-1-(2-Hydroxy-1,1,2,2-tetramethyldisilyl)-2-*N,N*-dimethylaminomethyl)ferrocens [(R_p)-**196**] und des (R_p)-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-1,1'-[3]-(tetramethyldisiloxanyl)ferrocenophanborans [(R_p)-**200**].

Verbindung	(R_p)- 200	(R_p)- 196
Empirische Formel	C ₁₇ H ₃₀ BFeNOSi ₂	C ₁₇ H ₂₉ FeNOSi ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	387.26	375.44
Temperatur [K]	173(2)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	tetragonal
Raumgruppe (Nr.)	<i>P</i> 2 ₁ (4)	<i>P</i> 4 ₁ 2 ₁ 2 (92)
<i>a</i> [Å]	8.3088(10)	8.7360(2)
<i>b</i> [Å]	15.7202(17)	8.7360(2)
<i>c</i> [Å]	15.8122(18)	51.159(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	2065.3(4)	3925.5(3)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.245	1.270
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.849	0.891
<i>F</i> (000)	824	1600
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.10	0.20 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.45 bis 27.00	2.36 bis 25.00
Index-Breite	-10 $\leq h \leq$ 10 -20 $\leq k \leq$ 20 -20 $\leq l \leq$ 20	-10 $\leq h \leq$ 10 -10 $\leq k \leq$ 10 -60 $\leq l \leq$ 60
Gemessene Reflexe	18165	62156
Unabhängige Reflexe	8379 ($R_{\text{int}} = 0.0537$)	3473 ($R_{\text{int}} = 0.1590$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8379 / 1 / 452	3473 / 0 / 209
Goodness-of-fit an F^2	1.008	1.015
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0482$, $wR2 = 0.0924$	$R1 = 0.0718$, $wR2 = 0.1546$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0587$, $wR2 = 0.1010$	$R1 = 0.0834$, $wR2 = 0.1619$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.725 und -0.793	0.518 und -0.397
Flack-Parameter	0.01(2)	0.04(5)

13. Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden Studien zur Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) in verschiedensten Positionen, sowie deren anschließende Umsetzung mit Elektrophilen vorgestellt. Der Schwerpunkt der verwendeten Elektrophile lag auf Silicium- und Phosphorverbindungen, die als potentielle Ligandensysteme in der Katalyse eingesetzt werden können.

Das (Aminomethyl)ferrocen **2** wird selektiv in *ortho*-Position mit Lithiumorganylen deprotoniert, was auf den DoM-Effekt zurückzuführen ist. Durchgeführte quantenchemische Berechnungen zeigen, dass alle Ringpositionen (oberer und unterer Cp-Ring) aus thermodynamischer Sicht vergleichbare Stabilitäten aufweisen. Die *alpha*-Position ist energetisch deutlich bevorzugt, beispielsweise beim borierten Addukt **73** um 27 kJ/mol.

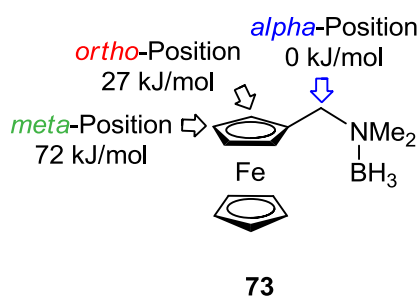


Abbildung 13.1: Ergebnis der DFT-Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität deprotonierter, anionischer Regioisomere von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau.

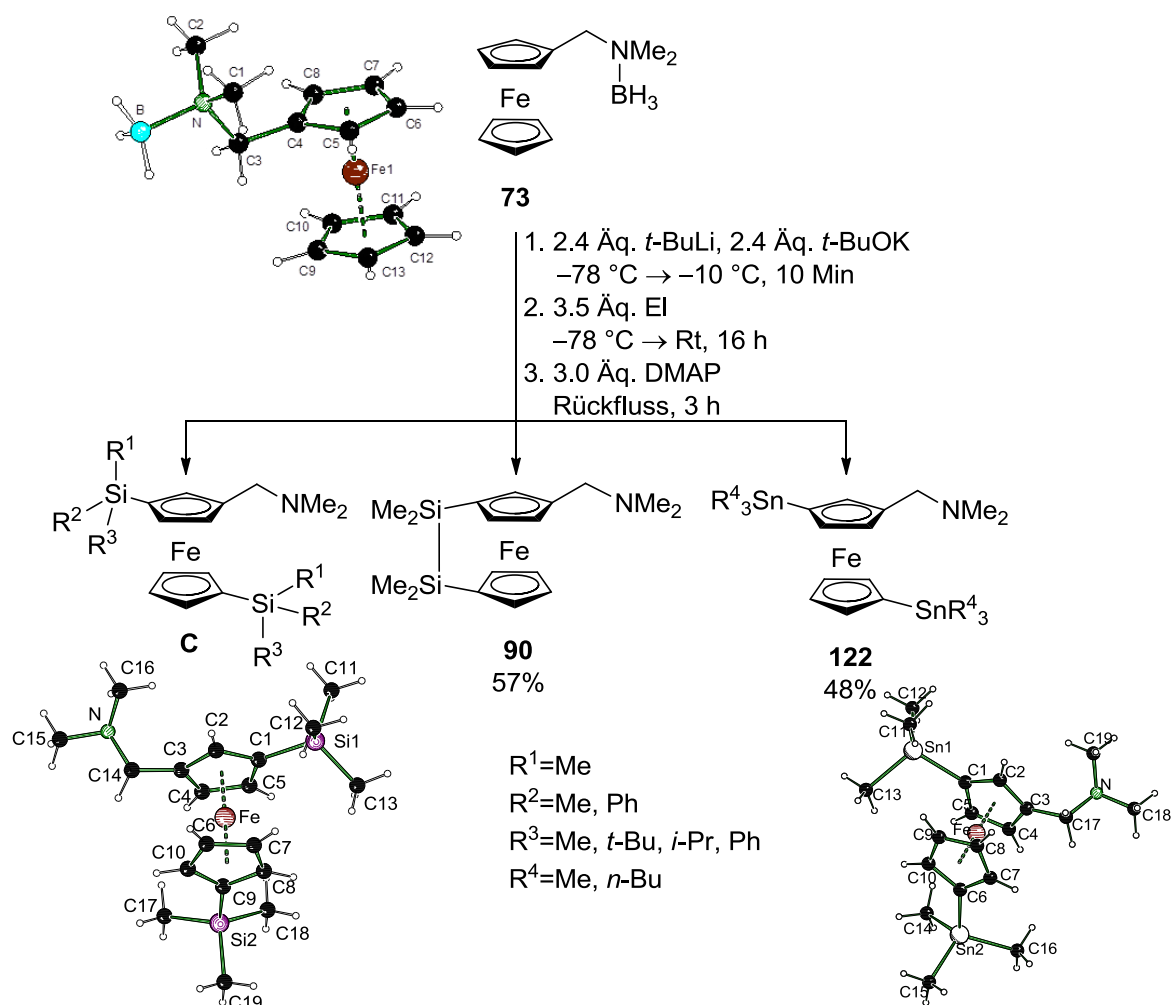
Im Zuge der Untersuchungen wurde zunächst eine direkte Synthesemethode ausgearbeitet, die eine Dilithiierung am unteren Cp-Ring und in *meta*-Stellung am oberen Cp-Ring (**A**) erstmalig ermöglicht. Basierend auf dabei gemachten Beobachtungen konnte eine Vorschrift für eine selektive Metallierung in *alpha*-Position (**B**) (thermodynamisch bevorzugtes Produkt) erstmals erzielt werden. Eine dritte Klasse von (Aminomethyl)ferrocenylderivaten ergab sich durch gezielte *ortho*-Lithiierung der bereits *meta*-disubstituierten Ferrocenylverbindungen (**C**). Ein vierter Teilaspekt der Arbeit umfasst Folgeuntersuchungen (**D**) an den neu zugänglichen Ferrocenylderivaten.

A Direkter und effizienter Zugang zu *meta*-disubstituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten

Zu Beginn der Untersuchungen wurde das Boranaddukt von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) als Startmolekül **73** für die im weiteren Verlauf durchgeführten Untersuchungen gebildet. Der Einsatz von Alkylolithiumreagenzien wie *n*-BuLi oder *t*-BuLi bei erhöhten Lithierungstemperaturen oder langen Lithierungszeiten, sowie auch der Einsatz von Hilfsauxiliaren wie TMEDA in Kombination mit höheren Äquivalenten *t*-BuLi war nicht zielführend. Erst durch Zugabe eines äquimolaren Gemisches aus *t*-BuLi und *t*-BuOK, der Schlosser Base, wurde ein Produktgemisch aus den *alpha*- und *meta*-substituierten Produkten erhalten. Im weiteren Schritt wurden die Reaktionsparameter zugunsten eines selektiven dilithiierten Zwischenprodukts optimiert. Eine Dilithierung des unteren Cp-Rings und des oberen Cp-Rings in *meta*-Position ist nur bei Unterdrückung des DoM-Effekts zugänglich. Dabei erfolgt zunächst eine statistische Verteilung der Metallierung an beiden Cp-Ringen, wobei der substituierte Cp-Ring nur an der sterisch besser zugänglichen *meta*-Position deprotoniert wird. Die zweite Metallierung erfolgt am zuvor nicht deprotonierten Cp-Ring und resultiert im *meta*-dimetallierten Zwischenprodukt.

Ein Einblick in den Reaktionsverlauf – zunächst Mono- dann Dilithierung – ist durch Kombination von Markierungsexperimenten mit Zeitvariationen möglich und führt zum folgenden Ergebnis. Die Ausbildung einer entweder am oberen oder am unteren Cp-Ring monometallierten Spezies wurde nach fünf-minütiger Lithierungsdauer bestätigt. Ebenso war bereits die Existenz geringer Mengen *meta*-dimetallierter Spezies erkennbar.

Eine direkte und regioselektive *meta*-Dimetallierung wurde durch Zugabe von 2.4 Äquivalenten *t*-BuLi und *t*-BuOK bei Einhaltung einer kurzen Lithierungsdauer von zehn Minuten bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ermöglicht. Basierend auf weiteren Untersuchungen konnten folgende silyl- und stannylsubstituierten Ferrocenylderivate synthetisiert und charakterisiert werden.



Schema 13.1: Selektiver Zugang zu *meta*-disilylierten und *meta*-distannylierten Ferrocenylderivaten.

Die Abfangreaktion mit Trimethylchlorsilan führte zur erstmaligen Synthese des *meta*-1,1'-disilylierten Ferrocenylderivats **82** in einer Ausbeute von 68%, wobei der Einsatz von Tetramethyldichlordisilan im *meta*-1,1'-verbrückten Derivat mit einer Ausbeute von 57% resultierte. Beide Derivate wurden vollständig charakterisiert und einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht. Der Einsatz weiterer Elektrophile wie Alkyl- und Arylsilane sowie Alkylstannane führte zu *meta*-1,1'-disubstituierten Ferrocenylderivaten für Folgeuntersuchungen.

B Erstmaliger und effizienter Zugang zu *alpha*-silylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten

In der Regel wandeln sich kinetische Produkte reaktiver Verbindungen nach langer Reaktionsdauer oder bei hoher Temperatur zu thermodynamischen Produkten um. Durch gleichzeitige Zersetzungsreaktionen mit dem Lösungsmittel sind die Reaktionsbedingungen beim vorliegenden Fall eingeschränkt.

Basierend auf den Beobachtungen zur Entwicklung eines selektiven Zugangs zur *meta*-Dilithiierung ergaben sich als produktbestimmende Reaktionsparameter die Einhaltung einer höheren Reaktionstemperatur als $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Umwandlung vom kinetischen *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt **81** zum thermodynamischen *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt **80**), sowie eine verlängerte Reaktionszeit zur vollständigen Umwandlung zum thermodynamischen *alpha*-Produkt. Höhere Temperaturen um Reaktionszeiten zu verkürzen führen zur Zersetzung durch Reaktion mit dem Lösungsmittel. Die Umwandlung vom *meta*-dilithiierten zum *alpha*-lithiierten Zwischenprodukt **80** unter Einhaltung der eben beschriebenen Bedingungen wird durch Markierungsexperiment verdeutlicht.

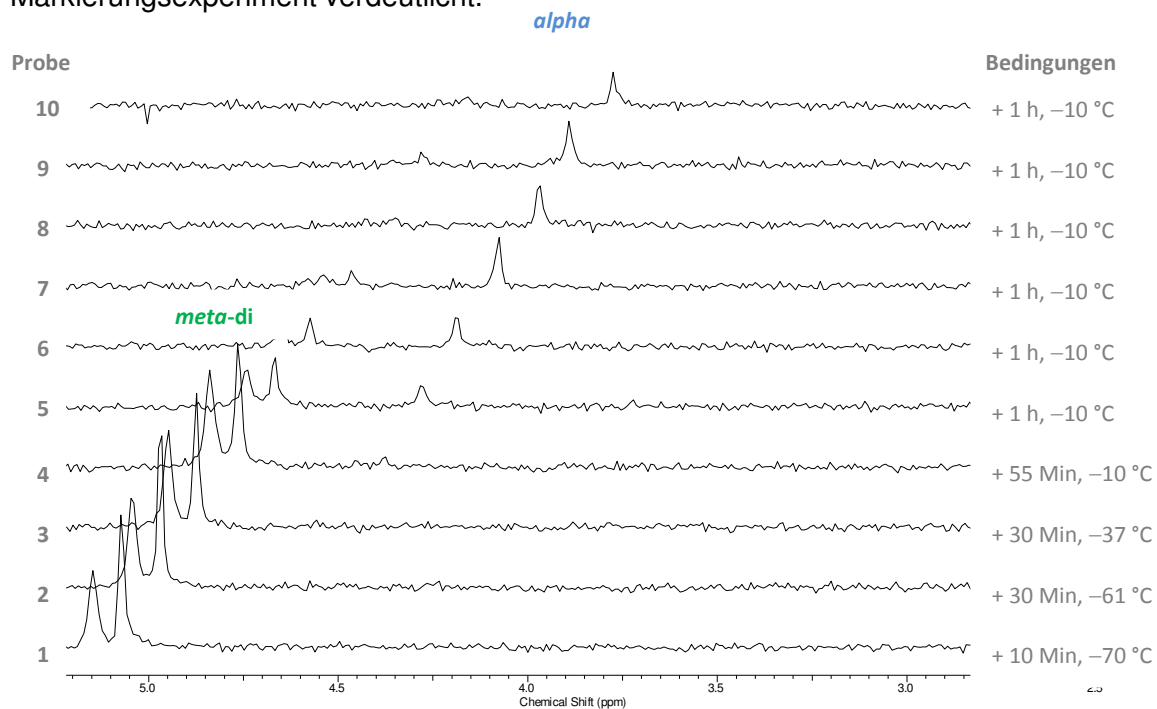
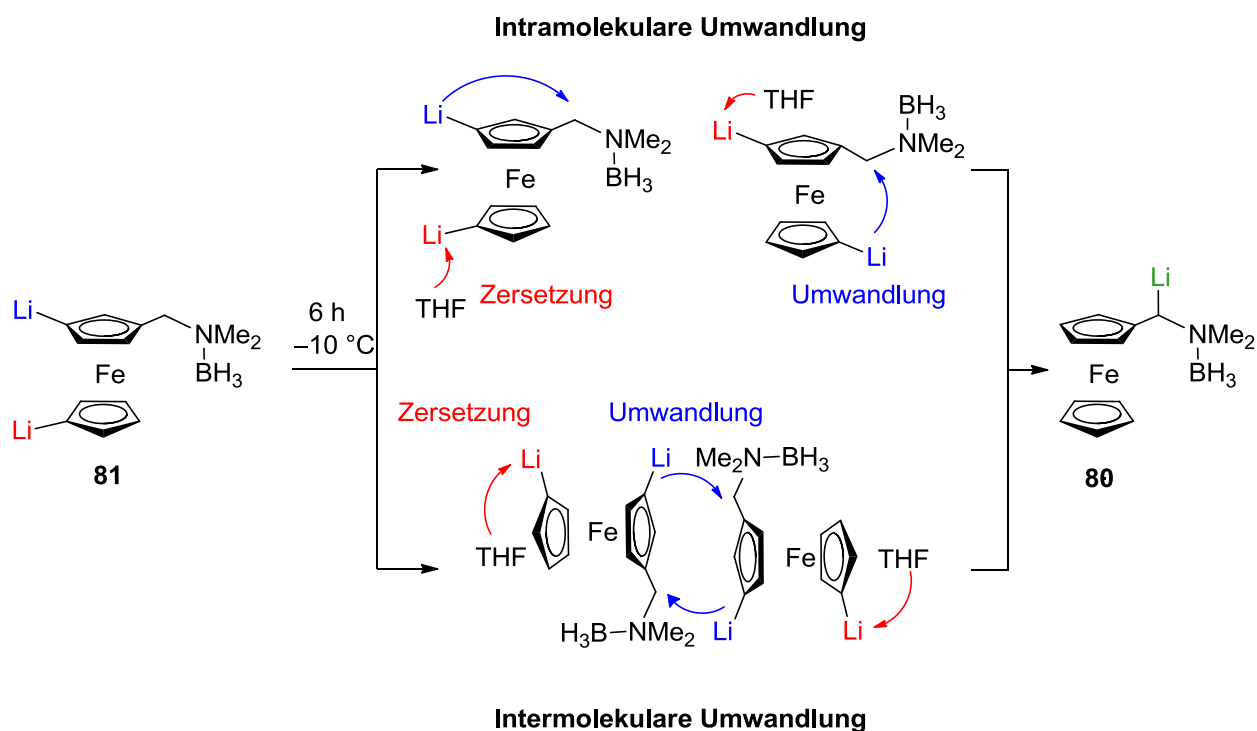


Abbildung 13.2: Nach der Abfangreaktion mit D_2O . Die chemische Verschiebung des Deuteriums in den ^2D -NMR Spektren zeigt eine Verlagerung von den Cp-Ringen zur Methylenbrücke.

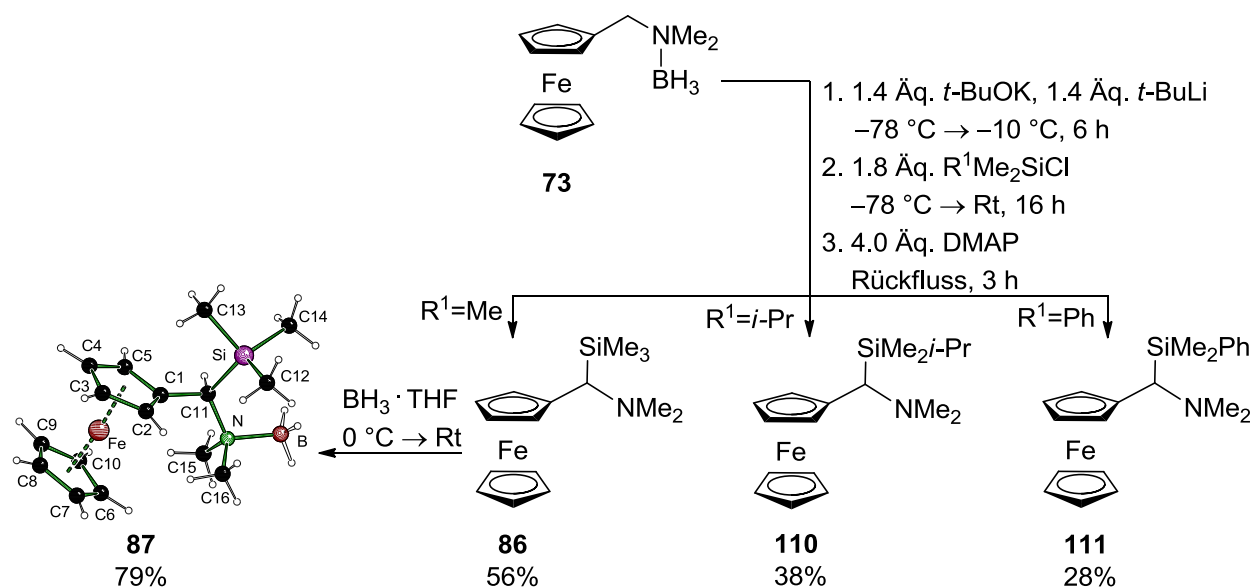
Einen genaueren Einblick zur Ausbildung der *alpha*-lithiierten Spezies aus der *meta*-dilithiierten Spezies zeigt die zeitabhängige Versuchsreihe in Abbildung 13.2. Unabhängig von den eingesetzten Äquivalenten an Lithierungsreagenz zeigt sich nach einer Reaktionsführung bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Verlängerung der Lithierungsdauer auf sechs Stunden, die Umwandlung vom *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt **81** zum *alpha*-monolithiierten Zwischenprodukt **80**.

Der Mechanismus unter Konkurrenz zwischen Zersetzung („Verlust“ des Lithiums) der lithiierten Spezies und Bildung des thermodynamischen *alpha*-lithiierten Produkts wird im folgenden Schema 13.2 wiedergegeben.



Schema 13.2: Annahme über die Bildung des *alpha*-lithiierten Zwischenprodukts **80** aus den *meta*-dilithiierten Zwischenprodukt **81** über eine intra- oder intermolekulare Umwandlung.

Aufbauend auf der regioselektiven *alpha*-Deprotonierung unter Einsatz von *t*-BuOK und *t*-BuLi konnten folgende neuen Derivate synthetisiert und vollständig charakterisiert werden.



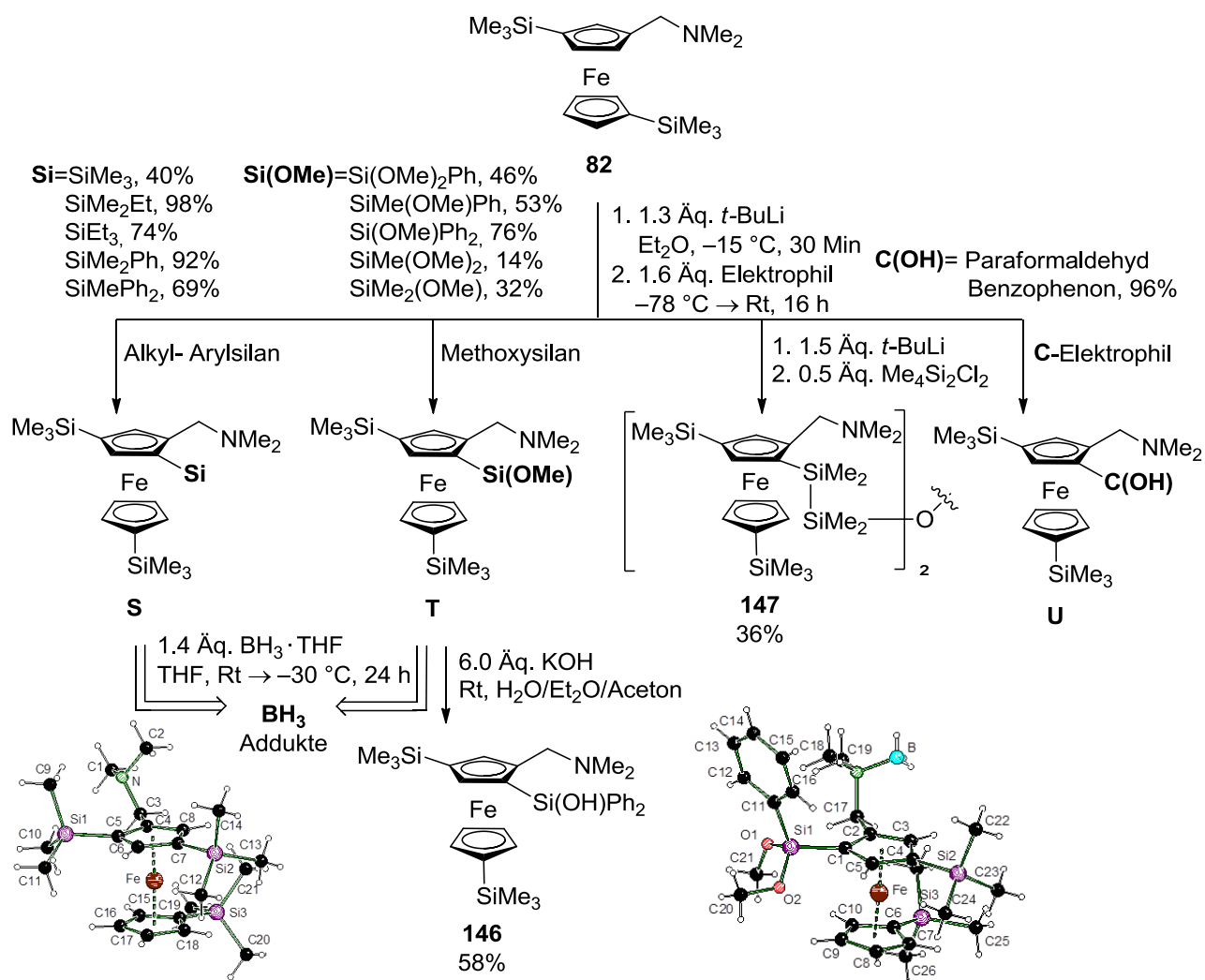
Schema 13.3: Selektive *alpha*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) gefolgt von der Abfangreaktion mit variierenden Silylelektrophilen.

C *Ortho*-Funktionalisierung von *meta*-1,1'-disilylierten Ferrocenylderivaten

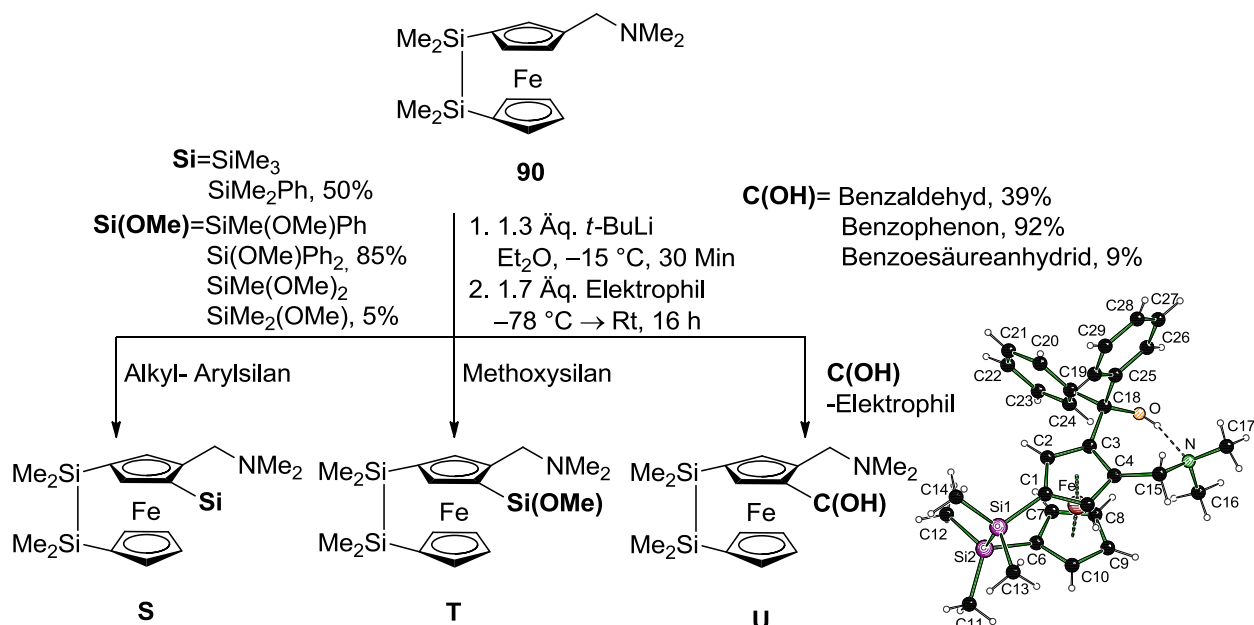
An den neu dargestellten boranentschützten *meta*-funktionalisierten verbrückten und unverbrückten silylsubstituierten Ferrocenylderivaten **90** und **82** wurde eine *ortho*-Lithiierung studiert. Da es zwei unterschiedliche *ortho*-Positionen gibt, wurde die Regioselektivität der Lithiierung in Kombination mit der Regioselektivität einer anschließenden Substitution untersucht. Hierbei wurden sterisch anspruchsvolle und weniger anspruchsvolle Chlorsilane sowie auch Phosphanelektrophile eingesetzt. Besonders die phosphansubstituierten *meta*-1,1'-disilylierten Ferrocenylderivate sind als Ligandensysteme für die Katalyse von Interesse.

Induziert durch den DoM-Effekt ist die Lithiierung an den *ortho*-Positionen zugänglich, wobei die *ortho*-Deprotonierung an der sterisch freien Position bevorzugt erfolgt. Bedingt durch einen hohen sterischen Anspruch großer Elektrophile erfolgt die Abfangreaktion an der frei zugänglichen *ortho*-Position. Dabei übt die starre Disilabrücke eine geringere Sterik als der Trimethylsilylsubstituent aus, wie die Experimente zeigen. Beim Einsatz kleinerer Elektrophile sind beide *ortho*-silylierten Isomere zugänglich.

Neben Alkyl- und Arylchlorsilanen führt die Abfangreaktion mit Methoxysilanen zu einer Vielzahl von *ortho*-silylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivaten, wie im Schema 13.4 dargestellt. Neben der einfachen Substitution am *meta*-1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocen wurde eine Verknüpfung zweier Moleküle über eine sauerstoffhaltige bis(disila)-Brücke realisiert. Exemplarisch sind zwei Kristallstrukturen der 24 neuen *ortho*-silylierten *meta*-1,1'-disilylierten (Aminomethyl)ferrocenylderivate dargestellt.



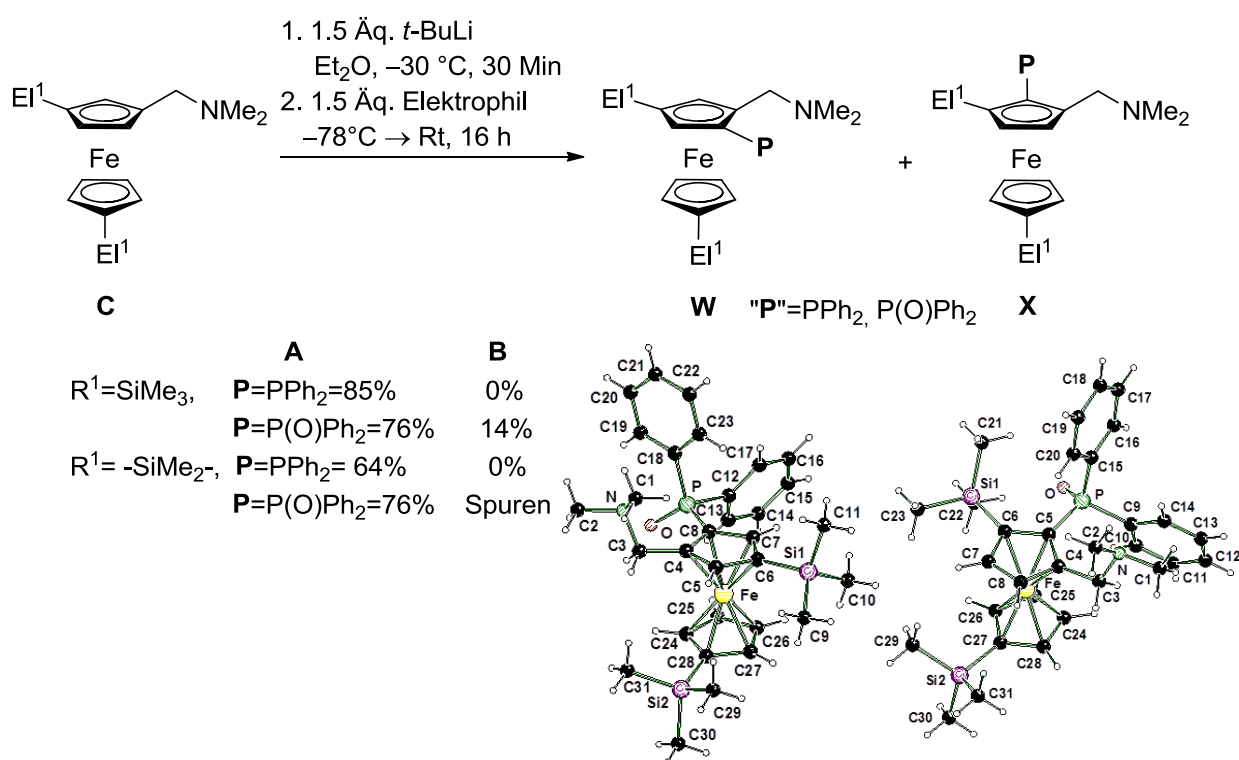
Schema 13.4: Derivatisierungsmöglichkeiten der 1,1'-*meta*-disilylierten Ausgangsverbindung **82** durch eine *ortho*-Lithiierung und eine Abfangreaktion mit variierenden Elektrophilen.



Schema 13.5: Derivatisierungsmöglichkeiten der 1,1'-*meta*-disilaverbrückten Ausgangsverbindung **90** durch die *ortho*-Lithiierung, gefolgt von der Abfangreaktion.

Unter analogen Bedingungen erfolgte eine *ortho*-Derivatisierung des disilaverbrückten 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethylsilaferrocenophans (**90**). Geringe Mengen des sterisch überfrachteten 1,2,3-trisubstituierten Regioisomers wurden isoliert.

Besonders ausgeprägt sind diese Effekte der Bildung beider *ortho*-Isomere beim Einsatz weniger reaktiver Chlorphosphane im Vergleich zu Chlorphosphanoxiden als Elektrophile. Bei den entsprechenden Reaktionen mit Chlorsilanen sind diese Effekte nicht so eindeutig ausgeprägt, da größere Chlorsilane erst bei höheren Temperaturen reagieren und dadurch weitere Parameter (Zersetzung) das Reaktionsverhalten beeinflussen. In Schema 13.6 werden beide möglichen *ortho*-Isomere **W** und **X** der phosphanoxidsubstituierten (Aminomethyl)ferrocenylderivate in der Einkristallröntgenstrukturanalyse veranschaulicht.



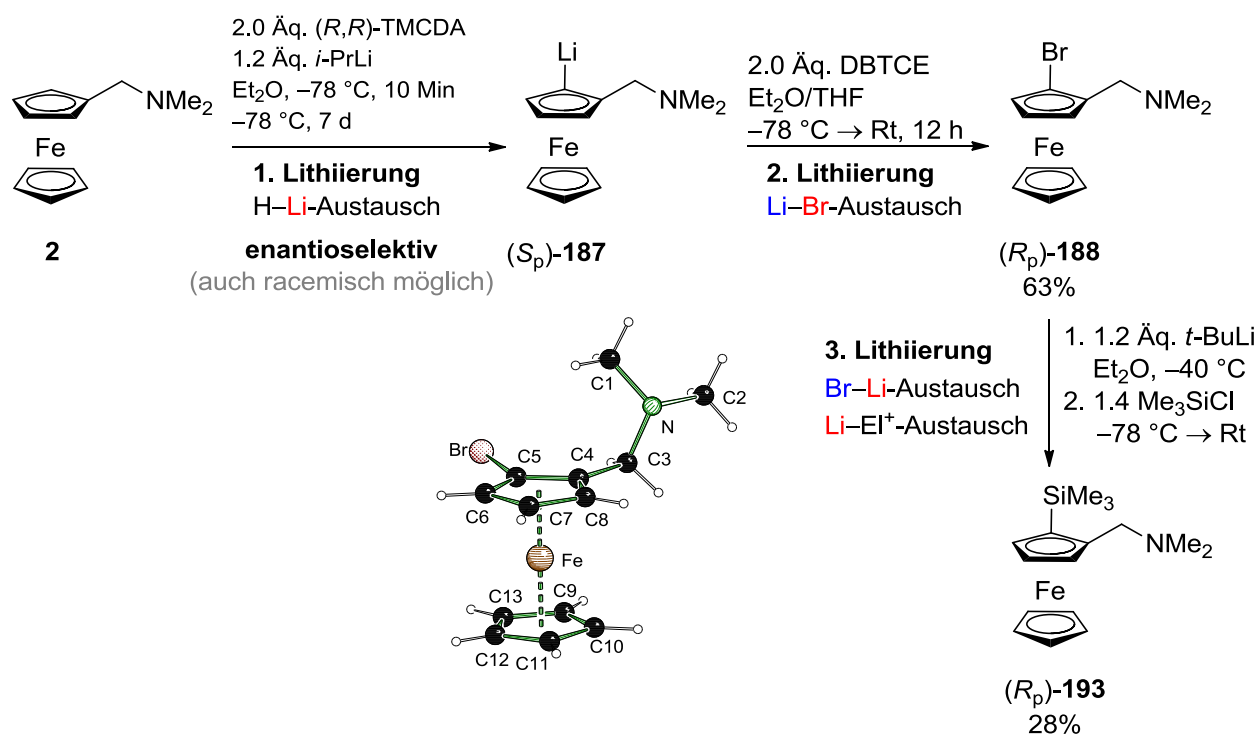
Schema 13.6: Derivatisierung *meta*-disilylierter Ferrocenylverbindungen **C** durch Phosphan- und Phosphanoxidsubstitution zu 1,3,5- und 1,2,5-trisubstituierten Ferrocenylderivaten **W** und **X**.

D Ergebnisse zu weiteren Folgeuntersuchungen der Lithiierung

Aus den gewonnenen Erkenntnissen zur Metallierung von (Aminomethyl)ferrocenen ergaben sich drei kleinere Teilaspekte. 1. Wie kann die metallierte Verbindung ohne Gegenwart von Alkoholaten zugänglich gemacht werden. 2. Wie ist das enantiomerenreine lithiierte Zwischenprodukt leicht zugänglich. 3. Wie kann im weiteren Schritt das dilithiierte enantiomerenreine Zwischenprodukt synthetisiert werden.

Um Metalle in bestimmte Positionen des Aminomethylferrocens leicht zu dirigieren, bietet sich der Br–Li-Austausch an. Als vereinfachtes Modell wurde zunächst die

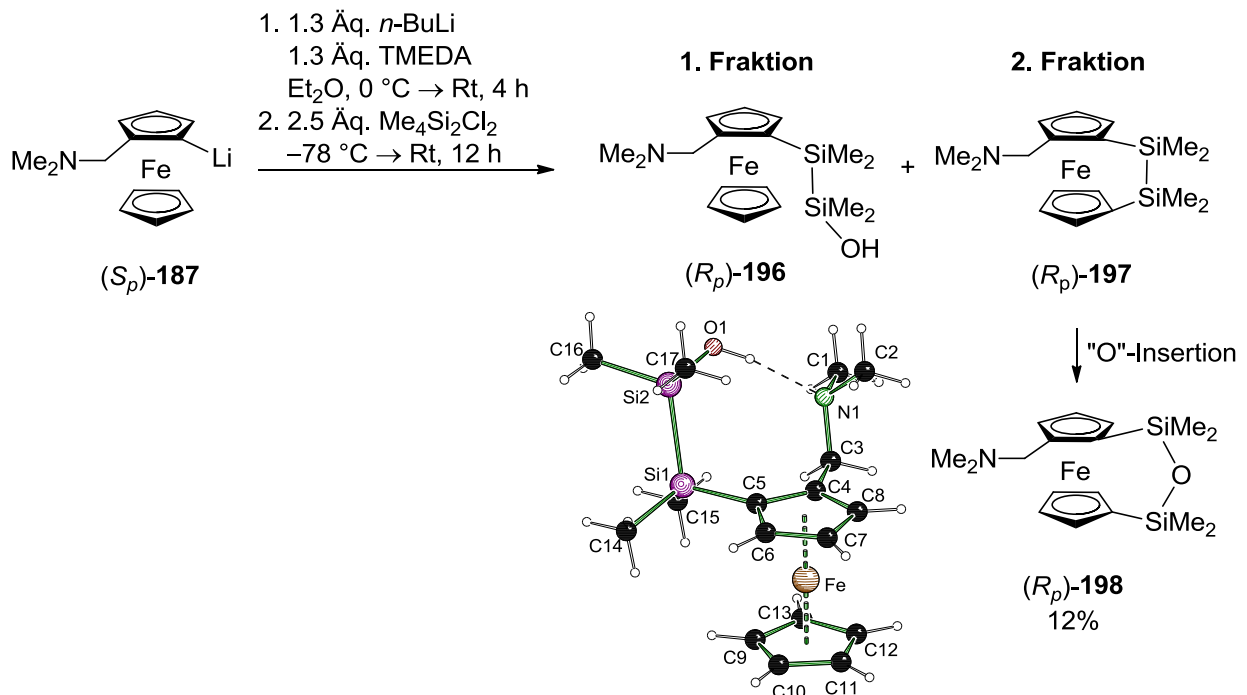
ortho-bromierte Verbindung studiert, die auch gleichzeitig in enantiomerenreiner Form zugänglich gemacht wurde. Zur Generierung der enantioselektiven Spezies wurden Kristalle des (S_p)-konfigurierten lithiierten Zwischenprodukts (S_p)-**187** mit der Bromierungsquelle in das stabile bromierte (R_p)-**188** überführt. Das isolierte Enantiomer wurde im weiteren Verlauf durch Lithiierung aktiviert und derivatisiert, wie im Schema 13.7 dargestellt.



Schema 13.7: Racemische oder enantioselektive *ortho*-Lithiierung und Bromierung zum enantioselektiven bromierten Produkt (R_p)-**188**, gefolgt von einer Aktivierung und Umsetzung zum enantioselektiven Produkt (R_p)-**193**.

Das Potential des Br-Li-Austausches in Kombination mit einem weiteren Lithiierungsschritt wurde an der enantiomerenreinen Bromverbindung gezeigt. Erste enantiomerenreine Verbindungen, die aus solch einer Dilithiierung resultieren, werden in Schema 13.8 präsentiert.

Nach enantioselektiver Dilithiierung erfolgte eine Substitution mit dem disila-Linker zwischen beiden Cp-Ringe. Ebenfalls die Addition des disila-Linkers in *ortho*-Position an den oberen Cp-Ring zu (R_p)-**196** wurde beobachtet. Dies kann durch eine langsamere Substitution am unteren Cp-Rings begründet werden, so dass ein Anteil an einem disila-monosubstituierten Produkt (R_p)-**197** gewonnen wurde. Eine zutreffendere Erklärung könnte die Empfindlichkeit des dilithiierten Zwischenprodukts gegenüber Protonenquellen sein. So erfolgt die Protonierung schneller als die Substitution durch den disila-Linker. Die Isolierung des sauerstoffinsertierten disilaverbrückten Produkts (R_p)-**198** zeigt die Oxidationsempfindlichkeit des *ortho*-verbrückten Ferrocenophans.



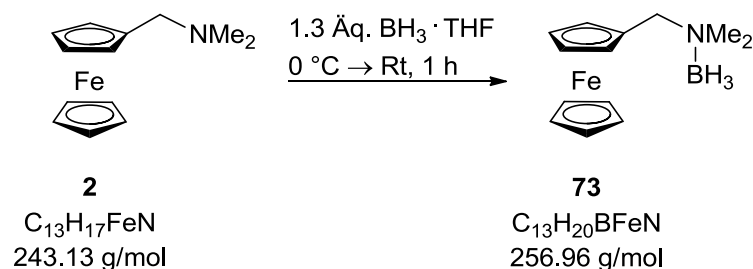
Schema 13.8: Enantioselektive Dilithiierung beider Cp-Ringe zu (*R_p*)-197, dem Si–O–Si-verbückten Produkt (*R_p*)-198 und zum hydrolyseempfindlichen Produkt (*R_p*)-196.

Bei geschickter Wahl der Bedingungen sollte die enantioselektive Dilithiierung ebenfalls auf bereits *meta*-substituierte Verbindungen übertragbar sein.

Die vorliegende Arbeit zeigt verschiedenste Derivatisierungsmöglichkeiten an (Aminomethyl)ferrocenen und besonders die bisher nicht selektiv zugänglichen *meta*- und *alpha*-derivatisierten (Aminomethyl)ferrocene, welche nun leicht funktionalisierbar sind. Die ersten enantiomerenreinen Derivate zeigen den Zugang zu enantiomerenreinen Ligandensystemen für die enantioselektive Synthese. Die in dieser Arbeit gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse dienen bereits als Basis für weitere intensive Forschungsarbeiten zu wertvollen funktionalisierten Ferrocenylderivaten.

14. Experimenteller Teil

Borierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) zum *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**)



Zu einer Lösung von 5.00 g *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) (1.0 Äq, 20.57 mmol) in 300 mL THF werden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 26.8 mL $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (1.3 Äq, 26.73 mmol 1.0 M Lösung in THF) zugetropft. Das Kältebad wird sofort entfernt und das Reaktionsgemisch rührt bei Rt eine weitere Stunde. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktion bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vorsichtig mit H_2O hydrolysiert und bis zur sichtbaren Phasentrennung mit Et_2O versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum bis 300 mbar von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Die nach Lagerung bei Rt erhaltenen länglichen, gelben Kristalle werden filtriert, mit 20 mL kaltem Pentan gewaschen und im HV getrocknet. Eine Ausbeute von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) von 5.25 g (20.43 mmol, 99%) wird durch mehrfache Kristallisation erzielt. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 4 besprochen.

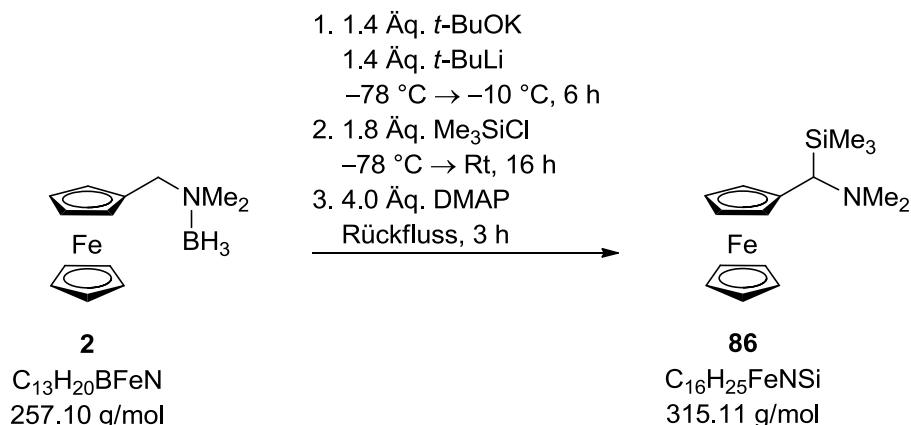
R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.56

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 2.05 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.20-3.20 (bs, 3H; NBH_3), 3.68 (s, 2H; $CpCH_2N$), 3.72 (m, 2H, $Cp-CH$), 3.82 (s, 5H; $Cp-CH$), 3.85 (m, 2H; $Cp-CH$).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 49.1 (2C) [$N(CH_3)_2$], 63.7 (1C) ($CpCH_2N$), 69.1 (5C) ($Cp-CH$), 69.2 (2C) ($Cp-CH$), 71.7 (2C) ($Cp-CH$), 77.1 (1C) ($CpCCH_2$).

$\{^1H\}^{11}B$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -7.1 (1B) (NBH_3)

Synthese und anschließende Deborierung zu 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**86**)



Es wurden 0.89 g (3.46 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) mit 0.59 g *t*-BuOK (4.84 mmol, 1.4 Äq.) im HV getrocknet und in 50 mL THF gelöst. Nach 30 Min bei Rt wurde die Suspension bei -78 °C tropfenweise mit 2.62 mL (4.84 mmol, 1.9 M in Pentan, 1.4 Äq.) *t*-BuLi versetzt. Binnen 1.5 h wurde das Reaktionsgemisch auf -10 °C aufgewärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Zugabe von 0.80 mL (6.23 mmol, 1.8 Äq.) Trimethylchlorsilan bei -78 °C erwärmte das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf Raumtemperatur. Nach 16 h wurde das Gemisch mit 20 mL H_2O hydrolysiert, mit Et_2O versetzt und die wässrige Phase dreimal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene rote Feststoff wurde dreimal mit jeweils 30 mL kaltem Pentan gewaschen. Nach Entfernung des Pentans im Vakuum wurde das Produkt in 100 mL THF aufgenommen und mit 4.0. Äquivalenten 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Nach 3 h Erwärmen unter Rückfluss wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit 30 mL H_2O und 50 mL Et_2O versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und bis 200 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die viskose Lösung wurde insgesamt fünf Mal in 10 mL kaltem Pentan aufgenommen und durch Filtration vom restlichen 4-(Dimethylamino)pyridin befreit. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N , 100:1+5 Vol-%) und Trocknung im HV wurde das *alpha*-silylierte Produkt **86** als dunkelrotes viskoses Öl erhalten (1.13 g, 2.92 mmol, 56%).

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.79.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.19 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 2.27 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.95 (s, 1H; CpCHN), 3.82-3.83 (m, 1H; Cp- CH_α), 3.94-3.96 (m, 1H; Cp- CH_α), 4.00-4.01 [m, 2H; Cp-(CH_β) $_2$], 4.06 [s, 5H; (Cp- CH) $_5$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.1$ (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 57.0 (1C) (CpCHN), 66.9 (1C) (Cp- C_αH), 67.3 (1C) (Cp- C_βH), 68.5 (1C) (Cp- C_γH), 69.0 (1C) (Cp- C_δH), 69.1 (5C) [(Cp-CH) $_5$], 87.4 (1C) (Cp- CCH_2N).

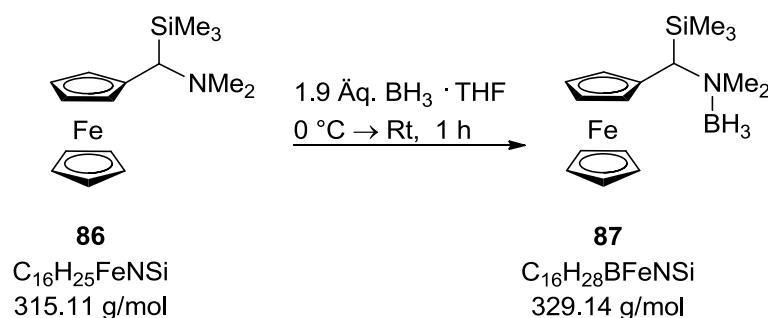
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.16$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Elementaranalyse Berechnet: C 60.95 H 7.99 N 4.44

Gemessen: C 61.3 H 7.9 N 4.1

ESI-MS m/z (%) = 315 (76) [$(M+H)^+$], 271 (63) [$M-(\text{NMe}_2)^+$], 242 (100) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$].

Borierung von **86** zum 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**87**)

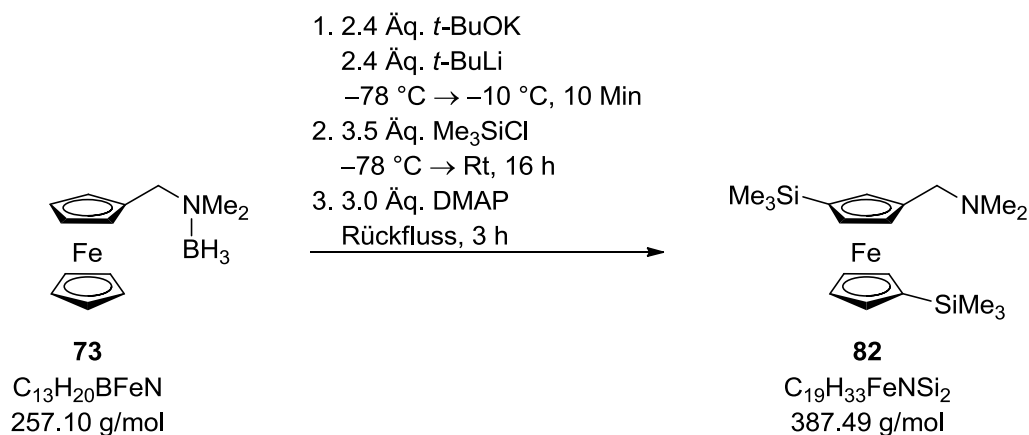


Zu einer Lösung aus 76 mg (0.24 mmol) 2-Trimethylsilyl-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**86**) in 30 mL THF wurden bei 0 °C 0.45 mL $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ (0.45 mmol, 1 M in THF, 1.9 Äq) zugesetzt. Nach Erreichen der Rt wurden eine Stunde gerührt. Nach erfolgreicher Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie (Pentan: $\text{Et}_2\text{O} + \text{Et}_3\text{N}$, 5:1+5 Vol-%) wurde das Reaktionsgemisch langsam mit H_2O hydrolysiert und bis zur Phasentrennung mit Et_2O versetzt. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Alle flüchtigen Bestandteile wurden vollständig im Vakuum entfernt. Das erhaltene hochviskose rote Öl wurde in 10 mL Pentan aufgenommen und durch Filtration vom weißen Niederschlag getrennt. Die erhaltene Lösung wurde unter Vakuum vollständig von Pentan befreit und in 2 mL Pentan aufgenommen. Bei Rt kristallisierten nach wenigen Minuten rote längliche Kristalle aus, welche mit wenigen Tropfen kaltem Pentan gewaschen wurden. Es wurde eine Ausbeute am boriierten Ferrocenylderivat **87** von 63 mg (0.02 mmol, 79%) erzielt. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 4.

R_f (Pentan: $\text{Et}_2\text{O} + \text{Et}_3\text{N}$, 5:1+5 Vol-%) = 0.79.

Schmelzpunkt	111.5 °C			
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.14 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.20-3.30 (bs, 3H; NBH ₃), 2.70 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.73 (s, 1H; CHNBH ₃), 2.88 [s, 3H; N(CH ₃)], 3.49-3.51 (m, 1H; Cp-CH _α), 3.60-3.61 (m, 1H; Cp-CH _α), 3.80 [s, 5H; (Cp-CH) ₅], 3.85-3.87 (m, 1H; Cp-CH _β), 3.93-3.95 (m, 1H; Cp-CH _β).			
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.1 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 49.0 (1C) [N(CH ₃)], 53.8 (1C) [N(CH ₃)], 63.1 (1C) (CpCHN), 66.6 (1C) (Cp-C _β H), 68.5 (1C) (Cp-C _β H), 69.1 (1C) (Cp-C _α H), 70.0 (5C) [(Cp-CH) ₅], 73.8 (1C) (Cp-C _α H), 86.3 (1C) (Cp-CCHN).			
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.4 (1Si) [Si(CH ₃) ₃].			
{¹H}¹¹B-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -6.8 (1B) (NBH ₃).			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 58.39	H 8.57	N 4.26
	Gemessen:	C 58.3	H 8.5	N 4.2
ESI-MS	m/z (%) = 329 (16) [(M+H) ⁺], 315 (77) [(M-BH ₃) ⁺], 271 (61) [(M-NMe ₂ -BH ₃) ⁺], 242 (100) [(M-SiMe ₃ -BH ₃) ⁺].			

Synthese von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**)



Es wurden 5.00 g (19.45 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) mit 5.24 g (46.67 mmol, 2.4 Äq.) *t*-BuOK versetzt, im HV getrocknet und mit 300 mL THF versetzt. Nach 30 Min bei Rt wurde die Suspension bei -78 °C tropfenweise mit 24.57 mL (46.67 mmol, 1.9 M in Pentan, 2.4 Äq.) *t*-BuLi versetzt. Binnen 35 Min wurde das Reaktionsgemisch auf -10 °C aufgewärmt. Nach 10 Min wurden bei -78 °C 8.70 mL (68.10 mmol, 3.5 Äq.) Trimethylchlorsilan hinzugefügt, innerhalb 1 h auf Rt und nach weiteren 16 h mit 50 mL H₂O hydrolysiert und bis zur Phasentrennung mit Et₂O versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 40 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung des roten Feststoffs (8.28 g) (Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$; 100:1+5 Vol-%) erzielte 6.94 g (17.29 mmol) boriertes Zwischenprodukt, welches in 100 mL THF aufgenommen wurde und mit 6.30 g (51.58 mmol, 3.0 Äq.) 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt wurde. Nach 3 h Erwärmen unter Rückfluss wurde das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit 30 mL H_2O und 50 mL Et_2O versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum bis 200 mbar von Lösungsmitteln befreit. Die viskose Lösung wurde dreimal mit 20 mL kaltem Pentan versetzt und vom ausgefallenen 4-(Dimethylamino)pyridin abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$, 10:1+5 Vol-%) erbrachte das *meta*-disilylierte Produkt **82** in Form von dunkelroten Kristallen in einer Ausbeute von 5.08 g (13.12 mmol, 68%). Als Nebenprodukt wurde das *ortho*-disilylierte Produkt (**84**) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 4.

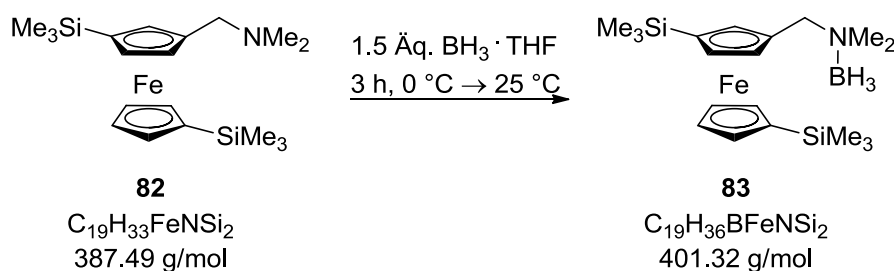
Analytische Daten von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (82)

R_f	(Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$; 5:1+5 Vol-%) = 0.69.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.23 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.25 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.12 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.28 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=16.8$ Hz; CpCH(H)N], 3.29 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=16.8$ Hz; CpCH(H)N], 3.84 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.1$, 1.0 Hz; Cp-CH), 3.96 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 1.0 Hz; Cp-CH), 3.98 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=2.0$, 1.4 Hz; Cp-CH), 4.10 (t, 1H $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CH), 4.11 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.24 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.33 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=2.1$, 1.2 Hz; Cp-CH).		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.07 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.13 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 45.1 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.6 (1C) (CpCH ₂ N), 71.9 (1C) (Cp-CH), 72.0 (1C) (Cp-CH), 72.1 (1C) (Cp-CSi), 72.6 (1C) (Cp-CSi), 73.0 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CH), 74.5 (1C) (Cp-CH), 75.2 (1C) (Cp-CH), 87.5 (1C) (CpCCH ₂ N).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C_6D_6): δ = -3.2 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.5 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].		
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.89	H 8.58	N 3.61
	Gemessen: C 58.9	H 8.5	N 3.7
ESI-MS	m/z (%) = m/z (%): 387 (91) [(<i>M</i> +H) ⁺], 344 (42) [(<i>M</i> -NMe ₂ +H) ⁺], 314 (100) [(<i>M</i> -NMe ₂) ⁺].		

Analytische Daten von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (84)

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 100:1+5 Vol-%) = 0.65.			
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.24 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.37 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.02 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.68 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.57 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.88 (td, 1H, J _{HH} =1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 3.98-4.02 (m, 2H; Cp-CH _β), 4.11-4.14 (m, 2H; Cp-CH _α), 4.16 (dd, 1H, J _{HH} =1.3, 2.1 Hz; Cp-CH), 4.21 (dt, 1H J _{HH} =1.1, 2.3 Hz; Cp-CH).			
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.04 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 0.35 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 44.9 (2C) [N(CH ₃) ₂], 60.2 (1C) (CpCH ₂ N), 69.9 (1C) (Cp-CH), 71.9 (1C) (CpCSi), 72.1 (bs, 1C) (CpCSi), 72.1 (bs, 1C) (Cp-CH), 72.9 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 74.8 (1C) (Cp-CH), 90.3 (1C) (CpCCH ₂ N).			
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.3 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -3.4 (1Si) [Si(CH ₃) ₃].			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 58.89	H 8.58	N 3.61
	Gemessen:	C 59.4	H 8.6	N 3.6
ESI-MS	m/z (%) = 387 (79) [(M+H) ⁺], 343 (26) [(M-NMe ₂) ⁺], 314 (100) [(M-SiMe ₃) ⁺].			

Borierung von 82 zum 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (83)



Zu 0.36 g (0.93 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 30 mL THF wurden 1.4 mL (1.40 mmol, 1 M in THF, 1.5 Äq.) BH₃·THF-Lösung bei 0 °C zugesetzt und bei 25 °C weitere 3 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Pentan:Et₂O+Et₃N; 10:1+5 Vol-%) wurde das Reaktionsgemisch langsam mit H₂O hydrolysiert und bis zur Phasentrennung mit Et₂O versetzt. Die wässrige Phase wurde weitere zwei Mal mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile wurden vollständig im Vakuum entfernt. Nach zwei tägiger Lagerung des hochviskosen roten Öls bei Rt wurde

das Boranaddukt **83** kristallin erhalten. Die dunkelroten Kristalle wurden mit kaltem Pentan gewaschen und in einer Ausbeute von 0.23 g (0.57 mmol, 99%) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 4.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.82.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.28 {s, 18H; [Si(CH₃)₃]₂}, 2.16 [s, 3H; N(CH₃)], 2.17, [s, 3H; N(CH₃)], 2.30-3.20 (bs, 3H; NBH₃), 3.78 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.86 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=16.6 Hz; CpCH(H)N], 3.94 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=16.6 Hz; CpCH(H)N], 3.89 (d, 1H, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 3.97 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.03-4.05 (m, 2H; Cp-CH), 4.16 (dd, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.21 (dt, 1H, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.05 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.03 (3C) [Si(CH₃)₃], 49.1 (1C) [N(CH₃)], 49.2 (1C) [N(CH₃)], 63.7 (1C) (CpCH₂N), 72.3 (2C) (Cp-CH), 73.4 (1C) (CpCSi), 73.7 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (CpCSi), 74.1 (1C) (Cp-CH), 74.4 (1C) (Cp-CH), 74.9 (1C) (Cp-CH), 76.6 (1C) (Cp-CH), 79.9 (1C) (CpCCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.2 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.5 (1Si) [Si(CH₃)₃].

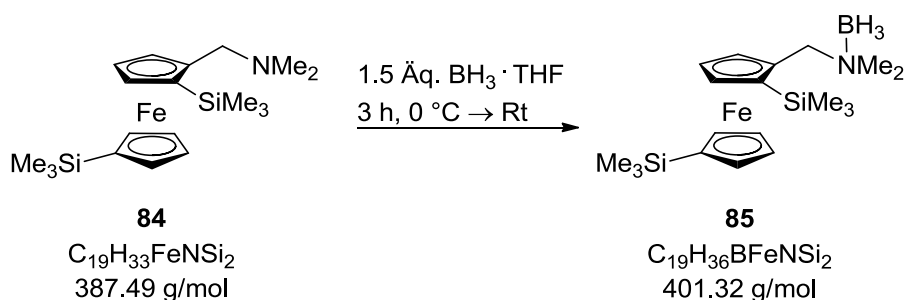
{¹H}¹¹B-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.0 (1B) (NBH₃).

Elementaranalyse Berechnet: C 56.86 H 9.04 N 3.49

Gemessen: C 57.0 H 9.0 N 3.6

ESI-MS m/z (%) = 388 (11) [(M+H-BH₃)⁺], 387 (27) [(M-BH₃)⁺], 343 (100) [(M-BH₃NMe₂)⁺].

Borierung von **84 zum **2-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocenboran (**85**)****



Analog zur beschriebenen Borierung von 3-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) erfolgte die Borierung von 2-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-

1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**84**) zum Boranaddukt **85**. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 4.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.79.

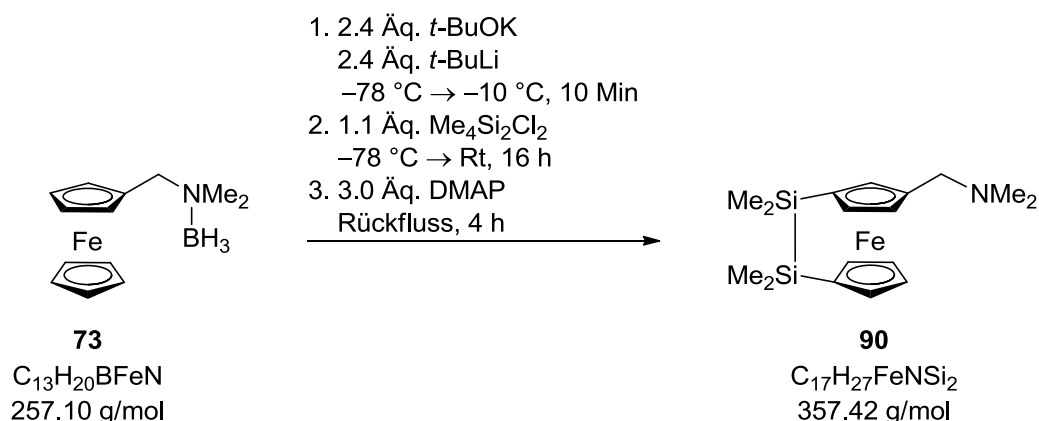
¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.21 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.13 [s, 3H; N(CH₃)], 2.17 [s, 3H; N(CH₃)], 2.30-3.10 [bs, 3H; N(BH₃)], 3.69-3.73 (m, 1H; Cp-CH), 3.80-3.82 (m, 1H; Cp-CH), 3.86-3.88 (m, 2H; Cp-CH), 3.87 (AB-System, 1H, ²J_{HH}=14.2 Hz; CpCH(H)N), 3.99 (AB-System, 1H, ²J_{HH}=14.2 Hz; CpCH(H)N), 4.05-4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.08-4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.15-4.17 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -0.1 (3C) [Si(CH₃)₃], 1.1 (3C) [Si(CH₃)₃], 49.2 (1C) [N(CH₃)], 49.8 (1C) [N(CH₃)], 63.4 (1C) (CpCH₂N), 72.1 (1C) (CpCSi), 72.5 (1C) (Cp-CH), 72.6 (1C) (Cp-CH), 72.9 (1C) (CpCSi), 73.3 (1C) (Cp-CH), 73.7 (1C) (Cp-CH), 74.3 (1C) (Cp-CH), 75.3 (1C) (Cp-CH), 75.6 (1C) (Cp-CH), 82.1 (1C) (CpCCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.3 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.9 (1Si) [Si(CH₃)₃].

{¹H}¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = -6.7 (1B) (NBH₃).

Synthese von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-(tetramethyldisila)ferrocenophan (**90**)

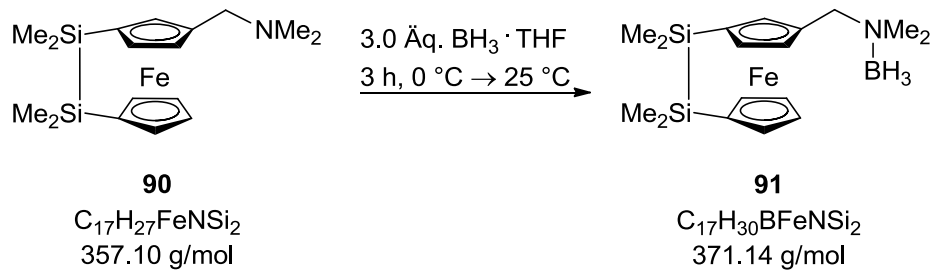


Es wurden 5.00 g (19.45 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 5.24 g (46.67 mmol, 2.4 Äq.) *t*-BuOK im HV getrocknet und in 300 mL THF gelöst. Nach 15 Min bei Raumtemperatur wurden bei -78 °C tropfenweise 24.57 mL *t*-BuLi (46.67 mmol, 1.9 M in Pentan, 2.4 Äq.) zugesetzt und innerhalb von 40 Min auf -10 °C aufgewärmt. Nach 10 Min bei -10 °C wurden bei -78 °C 4.60 mL (24.68 mmol, 90-%ige Lösung, 1.1 Äq.) Dichlortetramethyldisilan tropfenweise zugesetzt und auf Rt

erwärmt. Nach 16 h wurde die Lösung mit 80 mL H₂O hydrolysiert und bis zur Phasentrennung mit 100 mL Et₂O versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 50 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Zwischenprodukt wurde in kaltem Pentan aufgenommen, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 6.67 g Rohprodukt in 150 mL THF vorgelegt und mit 9.47 g (77.52 mmol, 3.0 Äq.) 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt. Nach 4 h Erwärmen unter Rückfluss und 16 h bei Raumtemperatur wurden 50 mL Wasser Et₂O bis zur Phasentrennung zugesetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum bis 200 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit 20 mL kaltem Pentan versetzt. Das ausgefallene 4-(Dimethylamino)pyridin wurde filtriert und mit Pentan gewaschen. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N, 50:1+5 Vol-%) wurde 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) als dunkelrotes, hochviskoses Öl in einer Ausbeute von 3.98 g (11.14 mmol, 57%) erhalten.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 5:1+5 Vol-%) = 0.33.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.29 {s, 6H; [Si(CH ₃) ₂]}, 0.30 {s, 6H; [Si(CH ₃) ₂]}, 2.10 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.13 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.7 Hz; CpCH(H)N], 3.29 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.7 Hz; CpCH(H)N], 3.85 (dt, 1H, J _{HH} =2.3 Hz, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.18 (dt, 1H; J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.20 (td, 1H; J _{HH} =2.0, 1.0 Hz Cp-CH), 4.36 (dd, 1H, J _{HH} =1.1 Hz; Cp-CH), 4.39 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.48 (td, 1H J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.54 (dd, 1H, J _{HH} =1.1 Hz; Cp-CH).		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -1.9 (1C) [Si(CH ₃)], -1.9 (2C) [Si(CH ₃) ₂], -1.8 (1C) [Si(CH ₃)], 45.0 (2C) [N(CH ₃) ₂], 59.2 (1C) (CpCH ₂ N), 71.2 (1C) (Cp-CH), 72.0 (1C) (CpCSi), 72.3 (1C) (CpCSi), 73.1 (1C) (Cp-CH), 73.2 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CH), 74.0 (1C) (Cp-CH), 74.4 (1C) (Cp-CH), 76.4 (1C) (Cp-CH), 87.6 (1C) (CpCCH ₂ N).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -9.7 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -10.3 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].		
Elementaranalyse	Berechnet: C 57.13	H 7.61	N 3.92
	Gemessen: C 57.2	H 7.5	N 3.9
ESI-MS	m/z (%) = 357 (100) [(M+H) ⁺], 342 (39) [(M-Me+H) ⁺], 313 (71) [(M-NMe ₂) ⁺], 299 (51) [(M-CH ₂ NMe ₂) ⁺].		

Borierung von 90 zum 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethylsilaferrocenophanboran (91)

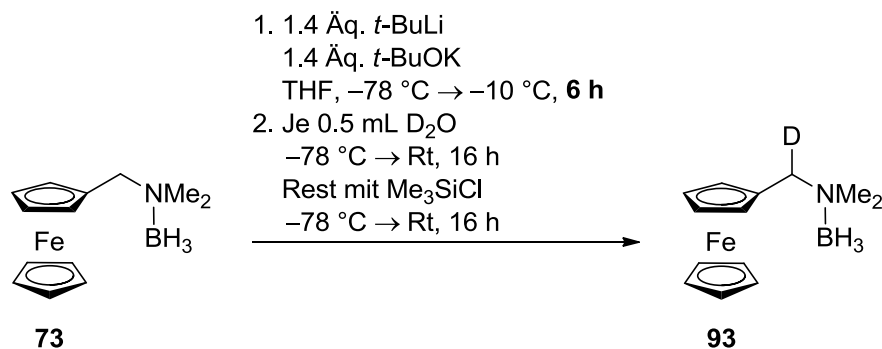


Analog zur bereits beschriebenen Borierung des *meta*-unverbrückten Derivats **82** erfolgte die Borierung des Ferrocenophans **90** durch Zugabe von 3.0 Äquivalenten der Boranlösung zum Edukt **V** bei 0 °C. Nach Erreichen der Rt und weiteren 3 h erfolgte die Hydrolyse mit H₂O und Phasentrennung mit Et₂O. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Lagerung der dunkelroten Verbindung **91** erzielt rote Kristalle, welche mit kaltem Pentan gewaschen wurden. Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse war aufgrund der Beschaffenheit der Kristalle nicht möglich.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 5:1+5 Vol-%) = 0.92.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.22 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.27 [s, 6H; Si(CH ₃) ₂], 0.29 [s, 3H; Si(CH ₃)], 2.03 [s, 3H; BN(CH ₃)], 2.07 [s, 3H; BN(CH ₃)], 2.10-3.20 (bt, 3H; NBH ₃), 3.65 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.0 Hz; CpCH(H)N], 3.82 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.0 Hz; CpCH(H)N], 3.70-3.72 (m, 1H; Cp-CH), 3.86-3.39 (m, 1H; Cp-CH), 4.05-4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.24-4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.32-4.34 (m, 3H; Cp-CH).		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -2.1 (1C) [Si(CH ₃)], -2.05 (1C) [Si(CH ₃)], -2.00 (1C) [Si(CH ₃)], -1.99 (1C) [Si(CH ₃)], 49.1 (1C) [N(CH ₃)], 49.2 (1C) [N(CH ₃)], 63.4 (1C) (CpCH ₂ N), 71.4 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (CpCSi), 73.1 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (CpCSi), 74.3 (2C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 75.0 (1C) (Cp-CH), 77.7 (1C) (Cp-CH), 80.1 (1C) (Cp-CCH ₂ N).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -9.3 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -9.9 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].		
{¹H}¹¹B-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.0 (1B) (NBH ₃).		
Schmelzpunkt	153.4°C		
Elementaranalyse	Berechnet: C 55.00	H 8.14	N 3.77
	Gemessen: C 54.9	H 8.3	N 3.8

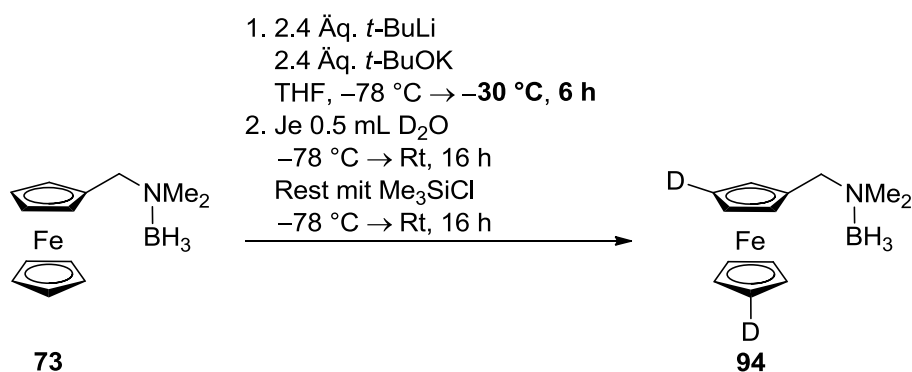
ESI-MS m/z (%) = 371 (21) [(*M*+H)⁺], 357 (100) [(*M*+H-BH₃)⁺], 313 (16) [(*M*-NMe₂)⁺].

Durchführung der Versuchsreihe I: Umwandlung der *meta*-Disubstitution zur *alpha*-Substitution durch lange Reaktionsdauer



Das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran **73** wurde in THF gelöst und mit 1.4 Äq. *t*-BuOK versetzt. Bei -78 °C wurden 1.4 Äq. *t*-BuLi zugetropft. Das Reaktionsgemisch wärmte auf -10 °C auf. Die erste Probe wurden nach zehn Minuten bei -70 °C entnommen, dann zwei Proben nach jeweils weiteren 30 Minuten (-61 °C und -37 °C) und weiteren 55 Minuten (-10 °C). Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von -10 °C wurde stündlich eine Probe entnommen bis eine Reaktionsdauer von sechs Stunden erreicht wurde. Bei der Abfangreaktion wurden zwei Milliliter der Reaktionslösung entnommen und sofort bei -78 °C mit 0.5 mL D₂O zu **93** deuteriert. Nach sechs Stunden bei konstanten -10 °C wurde die restliche Reaktionslösung bei -78 °C mit Me₃SiCl zu **87** umgesetzt und wässrig aufgearbeitet.

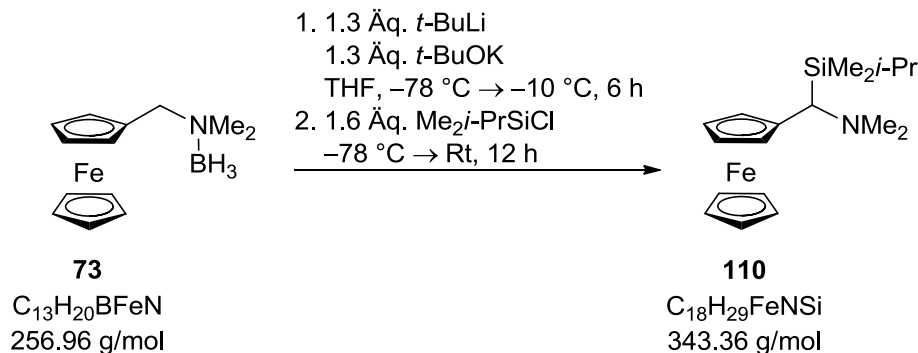
Durchführung der Versuchsreihe II: Untersuchung der Produktbildung bei -30 °C



Das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) wurde in THF gelöst und mit 2.4 Äq. *t*-BuOK versetzt. Bei -78 °C wurden 2.4 Äq. *t*-BuLi zugetropft. Das Reaktionsgemisch wärmte auf -30 °C auf. Dabei wurde nach 10 Minuten (-55 °C) und weiteren 15 Minuten

($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) eine Probe (3.0 mL) entnommen und diese bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.3 mL D_2O zu **94** versetzt. Nach dem Erreichen von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde stündlich eine Probe entnommen und deuteriert. Nach sechs Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionslösung mit Me_3SiCl zu **83** versetzt.

Synthese von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylisopropylsilyl)ferrocen (**110**)



Es wurden 0.60 g (2.33 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) mit 0.34 g (1.3 Äq., 3.03 mmol) *t*-BuOK versetzt, unter Vakuum getrocknet und anschließend in 70 mL THF gelöst. Nach 10 Min bei Raumtemperatur wurde die Suspension bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit 1.60 mL (1.3 Äq., 3.03 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi versetzt. Binnen 1.5 h wurde das Reaktionsgemisch auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgewärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Zugabe von 0.59 mL (1.6 Äq., 3.70 mmol) Dimethylisopropylchlorsilan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf Raumtemperatur. Nach 12 h wurde das Gemisch mit H_2O hydrolysiert, mit Et_2O versetzt und die wässrige Phase wurde dreimal mit je 40 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N , 100:1+5 Vol-%) wurde die Borangruppe abgespalten und nach Trocknung unter Hochvakuum wurde das boranfreie Produkt **110** (0.30 g, 0.89 mmol, 38%) als viskoses Öl erhalten.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.77

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.10 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.15 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.96 [t, 3H, $J_{\text{HH}}=7.1\text{ Hz}$; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$], 1.60 [m, 4H; $\text{SiCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)$], 2.31 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.12 (s, 1H; CpCHN), 3.84 (m, 1H; Cp- CH_α), 3.96 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.9, 3.9\text{ Hz}$; Cp- CH_α), 4.01 (m, 2H; Cp- CH_β), 4.07 [s, 5H; Cp-(CH) $_5$].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -3.9 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -3.8 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 13.4 (1C) [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], 18.2 (1C) [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], 18.3 (1C) [$\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$], 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 54.9 (1C) (CpCHN), 66.8 (1C) (Cp- C_βH), 67.3

(1C) (Cp-C_βH), 68.5 (1C) (Cp-C_αH), 69.0 (1C) (Cp-C_αH), 69.2 (5C) [Cp-(CH)₅], 87.6 (1C) (Cp-CCHN).

¹H/**²⁹Si-NMR** (59.6 MHz, C₆D₆): δ= 4.5 (1Si) [Si(CH₃)₂(*i*-Pr)].

Elementaranalyse Berechnet: C 62.96 H 8.51 N 4.08
 Gemessen: C 63.2 H 9.0 N 3.6

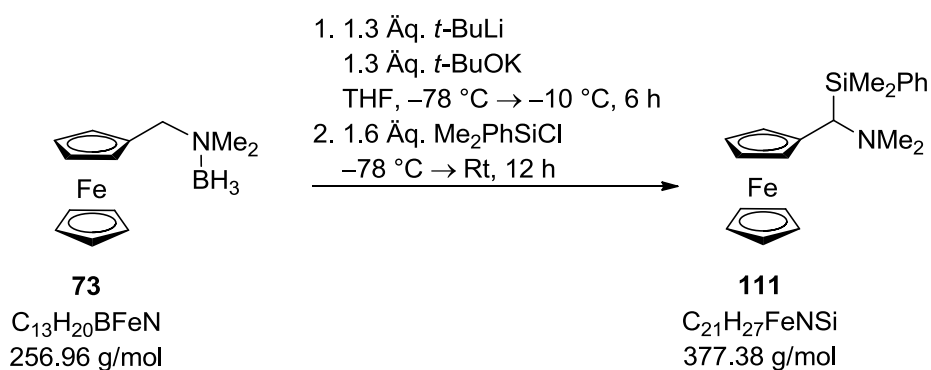
GC-(+)MS RT_50_S (6.78 min) *m/z* (%): 343 (67) [(*M*)⁺], 298 (23) [(*M*-*i*Pr)⁺], 242 (100) [(*M*-SiMe₂*i*-Pr)⁺].

Analytische Daten des Boranaddukts *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylisopropylsilyl)ferrocen-*N*-boran (112)

Elementaranalyse Berechnet: C 60.53 H 9.03 N 3.92
 Gemessen: C 61.6 H 8.8 N 3.7

GC-(+)MS RT_50_S (6.86 min) *m/z* (%): 358 (25) [(*M*)⁺], 315 (100) [(*M*-2Me+H)⁺].

Synthese von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylphenylsilyl)ferrocen (111)



Es wurden 0.60 g (2.33 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) mit 0.34 g (1.3 Äq., 3.03 mmol) *t*-BuOK versetzt, unter Vakuum getrocknet und anschließend in 70 mL THF gelöst. Nach 10 Min bei Raumtemperatur wurde die Suspension bei -78 °C tropfenweise mit 1.60 mL (1.3 Äq., 3.03 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi versetzt. Binnen 1.5 h wurde das Reaktionsgemisch auf -10 °C aufgewärmt und weitere 6 h gerührt. Nach Zugabe von 1.6 Äquivalenten (3.70 mmol) Dimethylphenylchlorsilan bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h wurde das Gemisch mit H₂O hydrolysiert, mit Et₂O versetzt und die wässrige Phase

wurde dreimal mit je 40 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) wurde die Borangruppe abgespalten und nach Trocknung unter Hochvakuum wurde das boranfreie Produkt **111** (0.25 g, 0.65 mmol, 28%) als viskoses Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.58

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.43 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.44 [s, 3H; Si(CH₃)], 2.27 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.31 (s, 1H; CpCHN), 3.79 (td, 1H, *J*_{HH}=1.4, 2.4 Hz; Cp-CH), 3.91 (m, 1H; Cp-CH), 3.92 [s, 5H; Cp-(CH)₅], 3.97 (m, 1H; Cp-CH), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 7.21 (m, 3H; Ph-*H*_{para}, Ph-*H*_{meta}), 7.58 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

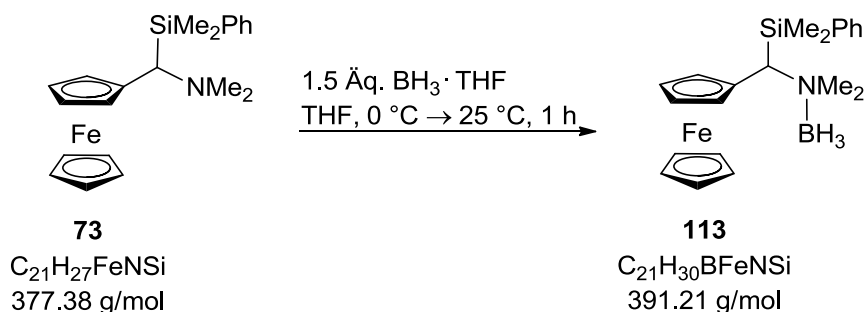
{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = -1.9 (1C) [Si(CH₃)], -1.0 (1C) [Si(CH₃)], 45.0 (2C) [N(CH₃)₂], 58.8 (1C) (CpCHN), 67.0 (1C) (Cp-C_βH), 67.2 (1C) (Cp-C_βH), 68.5 (1C) (Cp-C_αH), 69.1 (1C) (Cp-C_αH), 69.1 (5C) [Cp-(CH)₅], 87.3 (1C) (Cp-CCHN), 128.0 (2C) (Ph-C_{meta}), 129.1 (1C) (Ph-C_{para}), 134.6 (2C) (Ph-C_{ortho}), 140.0 (1C) (Ph-C_{ipso}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -6.0 (1Si) [SiMe₂Ph].

GC-(+)MS RT_50_S (7.37 min) *m/z* (%): 334 (72) [(*M*+H-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse	Berechnet: C 66.84	H 7.21	N 3.71
	Gemessen: C 67.1	H 7.4	N 3.3

Borierung von **111** zum Boranaddukt *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-(dimethylphenylsilyl)ferrocenboran (**113**)



Zu 0.05 g (0.014 mmol) **73** in THF gelöst wurde bei 0 °C 0.20 mL (1.5 Äq., 0.020 mmol) BH₃ THF-Lösung (1 M in THF) zugesetzt und das Kältebad entfernt. Nach 1 h bei Rt erfolgte die Hydrolyse und Zugabe von Et₂O bis zur erkennbaren Phasentrennung. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen

flüchtigen Bestandteilen befreit. Der erhaltene rote Feststoff wurde in Pentan umkristallisiert, führte jedoch nicht zum kristallinen Produkt **113**.

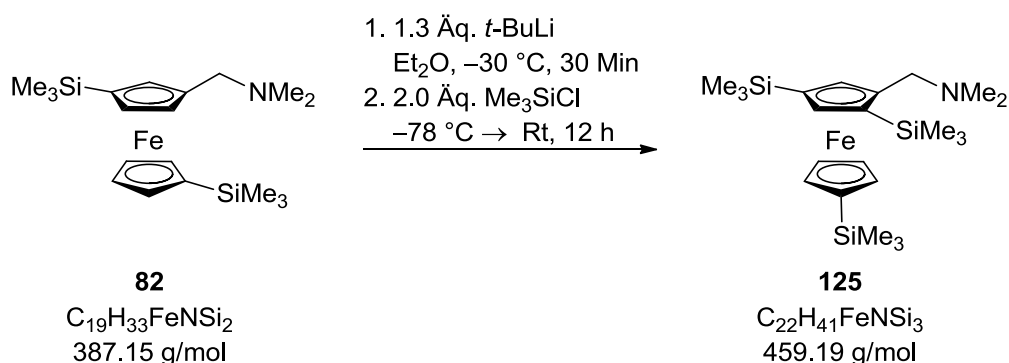
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.42$ [s, 3H; Si(CH₃)], 0.58 [s, 3H; Si(CH₃)], 2.64 [s, 3H; N(CH₃)], 2.83 [s, 3H; N(CH₃)], 3.55 (s, 1H; CpCHN), 3.78-3.97 (m, 4H; Cp-CH), 3.91 [s, 5H; Cp-(CH)₅], 7.23 (m, 3H; Ph-*H*_{para}, Ph-*H*_{meta}), 7.57 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.0$ (1Si) (Me₂Si/Ph).

$^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.2$ (1B) (NBH₃).

Elementaranalyse	Berechnet: C 64.47	H 7.73	N 3.58
	Gemessen: C 64.7	H 7.7	N 3.20

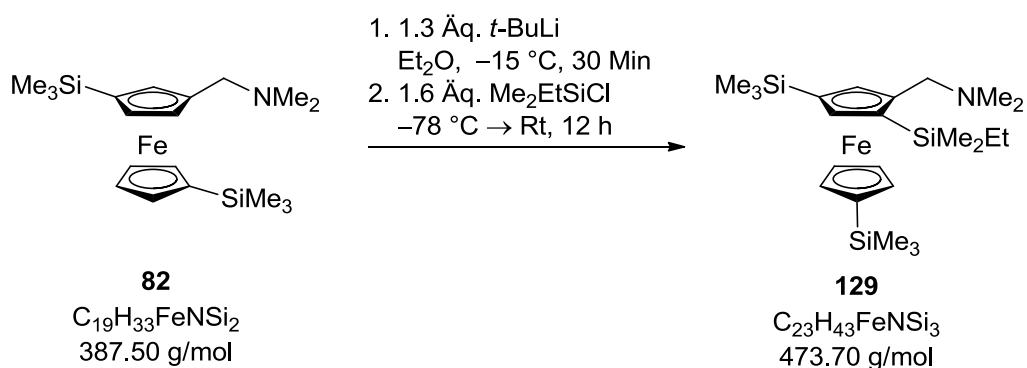
Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,3,1'-tris(trimethylsilyl)ferrocen (**125**)



Zu 0.30 g (0.77 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 30 ml Et₂O wurden bei -30 °C tropfenweise 0.53 mL *t*-BuLi (1.01 mmol, 1.3 Äq., 1.9 M Lösung in Pentan) zugesetzt. Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurde die rötlich Lösung auf -78 °C abgekühlt und mit 0.20 ml (1.55 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Aufwärmen auf Rt binnen zwei Stunden wurde das trübe Reaktionsgemisch über Nacht bei Rt gerührt und anschließend mit H₂O hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die organischen Phasen vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 50:1+5 Vol-%) des roten Öls, welches nach mehreren Tagen vollständig kristallisierte. Es wurden 0.14 g (0.30 mmol, 40%) des trisilylierten Produkts **125** erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 7 besprochen.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N; 5:1+5 Vol-%) = 0.75.
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.26 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.29 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.41 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.01 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.87 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.70 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.77 (td, 1H, J _{HH} =2.1, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.05 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.09 (d, 1H; J _{HH} =1.0 Hz; Cp-CqCHCq), 4.17 (dt, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.28 (d, 1H; J _{HH} =1.0 Hz; Cp-CqCHCq), 4.41 (dt, 1H; J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.36 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 0.37 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 0.6 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 44.9 (2C) [N(CH ₃) ₂], 60.7 (1C) (CpCH ₂ N), 70.5 (1C) (Cp-CH), 72.4 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CSi), 73.4 (1C) (Cp-CH), 73.5 (1C) (Cp-CSi), 75.3 (1C) (Cp-CSi), 76.0 (1C) (Cp-CH), 79.3 (2C) (Cp-CH), 93.3 (1C) (Cp-CCH ₂ N).
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.6 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -3.4 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -2.7 (1Si) [Si(CH ₃) ₃].
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 6.29 min [50 °C (2.5 min)–300 °C (5 min)]; m/z (%): 459 (100) (M ⁺), 415 (18) [(M–NMe ₂) ⁺], 386 (95) [(M–SiMe ₃) ⁺].
Elementaranalyse	Berechnet: C 57.48 H 8.99 N 3.05 Gemessen: C 57.7 H 9.0 N 2.7

Synthese von 5-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylethylsila)ferrocen (129)



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) **82** in 30 mL Et₂O gelöst und bei -15 °C langsam 0.58 mL *t*-BuLi (1.00 mmol, 1.3 Äq., 1.9 M in Pentan) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das rote Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 0.17 mL (1.24 mmol, 1.6 Äq.) Ethyldimethylchlorsilan versetzt, auf Rt aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Die rote Lösung wurde bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum

von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N 50:1+5 Vol-%) lieferte das rötliche trisilylierte Zielprodukt **129** in einer Ausbeute von 0.36 g (0.76 mmol, 98%). Es liegen Isomere vor.

Isomerenverhältnis 63:37

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.70.

¹H-NMR

(300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.31 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.38 [s, 3H^{Haupt}; Si(CH₃)CH₃Et], 0.41 [s, 3H^{Haupt}; Si(CH₃)CH₃Et], 0.48 [s, 3H^{Haupt}; Si(CH₃)CH₃Et], 0.53 [s, 3H^{Haupt}; Si(CH₃)CH₃Et], 0.90 (q, 5H^{Minder}, J_{HH}=7.9 Hz; SiMe₂CH₂CH₃), 1.07 (q, 5H^{Haupt}, J_{HH}=7.9 Hz; SiMe₂CH₂CH₃), 2.01 [s, 6H^{Haupt}; N(CH₃)₂], 2.06 [s, 6H^{Minder}; N(CH₃)₂], 2.87 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 2.97 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.67 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.73 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.77 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.85 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.05 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.07 (d, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CqCHCq), 4.09 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.17 (dt, 1H^{Haupt}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.20 (d, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CqCHCq), 4.26 (dt, 1H^{Minder}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.29 (d, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.3 Hz; Cp-CqCHCq), 4.33 (d, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.3 Hz; Cp-CqCHCq), 4.41 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.59 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH).

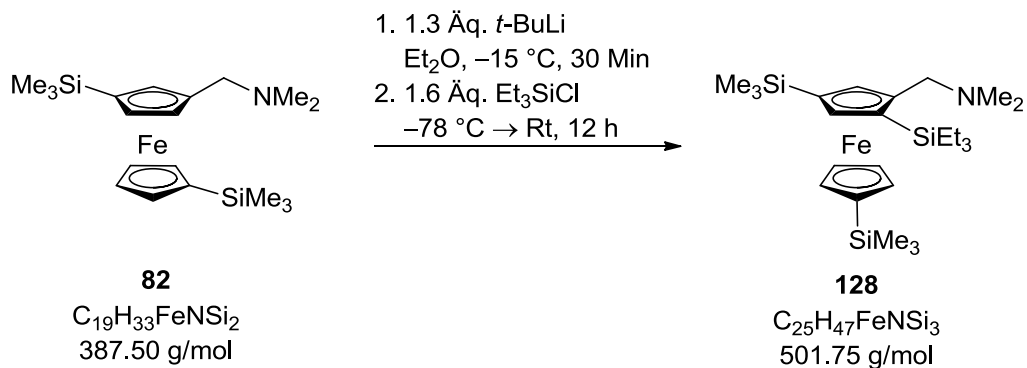
{¹H}¹³C-NMR

(75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.4 (1C^{Haupt}) [EtSi(CH₃)CH₃], -2.0 (1C^{Haupt}) [EtSi(CH₃)CH₃], 0.1 (1C^{Minder}) [EtSi(CH₃)CH₃], 0.3 (1C^{Minder}) [EtSi(CH₃)CH₃], 0.4 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 0.6 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 2.5 (3C^{Minder}) [Si(CH₃)₃], 2.6 (3C^{Minder}) [Si(CH₃)₃], 7.2 (1C^{Haupt}) [Si(CH₃)₂CH₂CH₃], 8.1 (1C^{Haupt}) [Si(CH₃)₂CH₂CH₃], 8.6 (1C^{Minder}) [Si(CH₃)₂CH₂CH₃], 10.6 (1C^{Minder}) [Si(CH₃)₂CH₂CH₃], 45.0 (2C^{Haupt}) [N(CH₃)₂], 45.2 (2C^{Minder}) [N(CH₃)₂], 60.4 (1C^{Minder}) (CpCH₂N), 60.7 (1C^{Haupt}) (CpCH₂N), 70.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 70.7 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 72.4 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 72.7 (1C^{Minder}) (Cp-CH), 73.4 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 73.5 (1C^{Minder}) (Cp-CH), 73.6 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 73.8 (1C^{Minder}) (Cp-CSi), 74.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 75.0 (1C^{Minder}) (Cp-CSi), 76.0 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 76.2 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 79.2 (1C^{Minder}) (Cp-CH), 79.3 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 79.3 (1C^{Minder}) (Cp-CH), 79.4 (1C^{Minder}) (Cp-CH), 92.9 (1C^{Minder}) (Cp-CCH₂N), 93.3 (1C^{Haupt}) (Cp-CCH₂N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.71$ ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -2.70 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.43 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -3.40 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.8 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -0.7 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Et}$].

GC-EI(+)MS $t_{\text{R}} = 6.29$ min (und 6.56 min) [80_1_40_300_5]; m/z (%): 473 (100) [M^+], 429 (14) [$M-3(\text{Me})^+$], 400 (55) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (44) [$M-(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$].

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(triethylsila)ferrocen (128)



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) des Edukts **82** in 30 mL Et₂O gelöst und bei -15 °C langsam 0.58 mL *t*-BuLi (1.00 mmol, 1.3 Äq., 1.9 M in Pentan) zutropft. Nach 30 Minuten wurde das rote Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 0.18 g (1.24 mmol, 1.6 Äq.) Ethyldimethylchlorosilan versetzt, auf Rt aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Die rote Lösung wurde bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N 50:1+5 Vol-%) lieferte das rote, ölige trisilylierte Zielprodukt **128** in einer Ausbeute von 0.29 g (0.58 mmol), 74%. Es liegen Isomere vor.

Isomerenverhältnis 77:33

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.90.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.26$ [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.30 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.57 [q, 6H^{Haupt}, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz; Si(CH₂CH₃)₃], 0.67 [q, 6H^{Minder}, $J_{\text{HH}}=8.1$ Hz; Si(CH₂CH₃)₃], 1.00 [t, 9H^{Haupt}, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz; Si(CH₂CH₃)₃], 1.06 [t, 9H^{Minder}, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz; Si(CH₂CH₃)₃], 2.02 [s, 6H^{Minder}; N(CH₃)₂], 2.05 [s, 6H^{Haupt}; N(CH₃)₂], 2.90 [AB-System, 1H^{Minder}, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 2.96 [AB-System, 1H^{Haupt}, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N],

3.61 [AB-System, $1H^{\text{Minder}}$, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.70 [AB-System, $1H^{\text{Haupt}}$, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.77 (td, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, $J_{\text{HH}}=2.2$ Hz; Cp-CH), 3.82 (td, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz, $J_{\text{HH}}=2.2$ Hz; Cp-CH), 4.04 (d, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz; Cp-CH), 4.06 (td, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, $J_{\text{HH}}=2.3$ Hz; Cp-CH), 4.08 (td, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.17 (dt, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.22 (d, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.27 (dt, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.30 (d, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.32 (d, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.45 (dt, $1H^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.58 (dt, $1H^{\text{Haupt}}$, $J_{\text{HH}}=1.1$, 2.3 Hz; Cp-CH).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.3$ ($3C^{\text{Haupt}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.6 ($3C^{\text{Haupt}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.5 ($3C^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.8 ($3C^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 6.8 ($3C^{\text{Haupt}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 6.9 ($3C^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.2 ($3C^{\text{Haupt}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.3 ($3C^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 45.0 ($2C^{\text{Minder}}$) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 45.1 ($2C^{\text{Haupt}}$) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.5 ($1C^{\text{Haupt}}$) (CpCH₂N), 60.8 ($1C^{\text{Minder}}$) (CpCH₂N), 70.4 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 70.7 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 72.5 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 72.7 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 73.3 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CSi), 73.3 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.4 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.5 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 73.7 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.8 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 75.2 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 76.0 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CSi), 76.1 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 76.2 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CSi), 79.2 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 79.3 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 79.4 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CH), 79.7 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 92.8 ($1C^{\text{Haupt}}$) (Cp-CCH₂N), 92.8 ($1C^{\text{Minder}}$) (Cp-CCH₂N).

 $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.3$ ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) 0.4 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) [Si/Et_3], -2.7 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -2.6 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.37 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -3.38 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

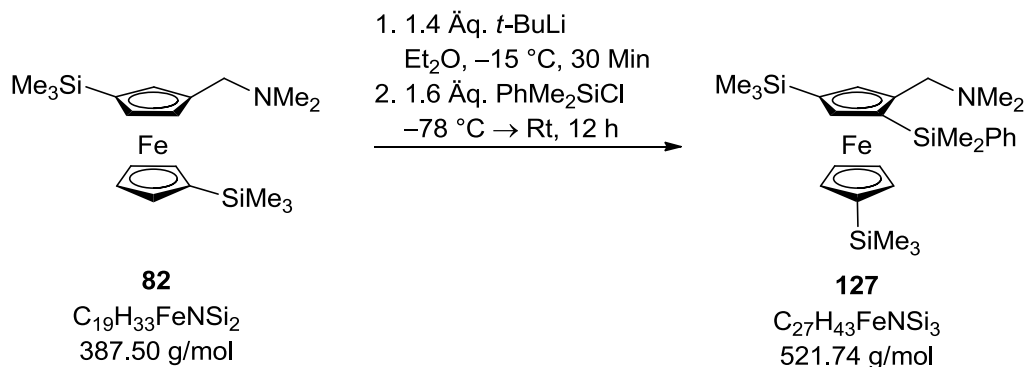
GC-EI(+) MS

$t_{\text{R}} = 6.69$ min (und 7.10 min) [80_1_40_300_5]; m/z (%): 501 (100) [M^+], 456 (9) [$M-3(\text{Me})^+$], 428 (26) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (35) [$M-(\text{SiEt}_3)^+$].

Elementaranalyse

Berechnet: C 59.84	H 9.44	N 2.79
Gemessen: C 55.9	H 9.4	N 2.4

Synthese von **5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsila)ferrocen (127)**



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) des Edukts **82** in 30 mL Et_2O gelöst und bei -15 °C langsam 0.61 mL $t-BuLi$ (1.10 mmol, 1.4 Äq., 1.9 M in Pentan) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das rote Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 0.21 g (1.24 mmol, 1.6 Äq.) Dimethylphenylchlorsilan versetzt, auf Rt aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Die rote Lösung wurde bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N 10:1+5 Vol-%) lieferte das rötliche, trisilylierte Zielprodukt **127** in einer Ausbeute von 0.38 g (0.73 mmol), 92 %. Es liegen Isomere vor.

Isomerenverhältnis 87:13

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.63.

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.23 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.25 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.26 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.46 [s, 3H^{Minder}; PhSi(CH₃)CH₃], 0.52 [s, 3H^{Minder}; PhSi(CH₃)CH₃], 0.63 [s, 3H^{Haupt}; PhSi(CH₃)CH₃], 0.69 [s, 3H^{Haupt}; PhSi(CH₃)CH₃], 1.90 [s, 6H^{Haupt}; N(CH₃)₂], 2.02 [s, 6H^{Minder}; N(CH₃)₂], 2.87 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 2.92 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.59 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.71 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.77 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.0, 2.2 Hz; Cp-CH), 3.99 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.0, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.05 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.12 (m, 2H^{Haupt}; Cp-CH), 4.16 (m, 1H^{Minder}; Cp-CH), 4.17 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.30 (d, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.3 Hz; Cp-CqCHCq), 4.32 (d, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.3 Hz; Cp-CqCHCq), 4.48 (dt, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.53 (dt,

$^1\text{H}^{\text{Minder}}$, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.3$ Hz; Cp-CH), 7.20 (m, 3H^{Haupt} ; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.57 (m, $3\text{H}^{\text{Minder}}$; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.70 (m, 2H^{Haupt} ; Ph-H_{ortho}), 7.72 (m, $2\text{H}^{\text{Minder}}$; Ph-H_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.5$ ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) [PhSi(CH₃)CH₃], -1.2 (1C^{Haupt}) [PhSi(CH₃)CH₃], -0.6 (1C^{Haupt}) [PhSi(CH₃)CH₃], 0.4 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 0.9 ($3\text{C}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], 1.0 ($3\text{C}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], 44.7 ($2\text{C}^{\text{Minder}}$) [N(CH₃)₂], 44.8 (2C^{Haupt}) [N(CH₃)₂], 58.6 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (CpCH₂N), 60.4 (1C^{Haupt}) (CpCH₂N), 70.6 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 70.7 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 72.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 72.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 73.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 73.6 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 73.7 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 73.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.9 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 76.0 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 76.2 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 79.2 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 79.4 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 79.7 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 92.9 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CCH₂N), 93.4 (1C^{Haupt}) (Cp-CCH₂N), 127.9 (2C^{Haupt}) (Ph-C_{meta}), 128.9 ($2\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{meta}), 129.6 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{para}), 129.7 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{para}), 133.4 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{ortho}), 133.6 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ortho}), 133.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ortho}), 134.5 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{ortho}), 139.9 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ipso}), 140.2 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{ipso}).

Es fehlen noch $2\text{C}^{\text{Haupt}}\text{C-Si}$, $1\text{C}^{\text{Minder}}\text{C-H}$, $1\text{C}^{\text{Minder}}\text{CSi}$, durch Überlagerung nicht erkennbar.

 $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

(59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.7$ ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) 6.1 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], -3.4 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) 1.8 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], -7.9 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) (oder -0.8) -2.5 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₂Ph].

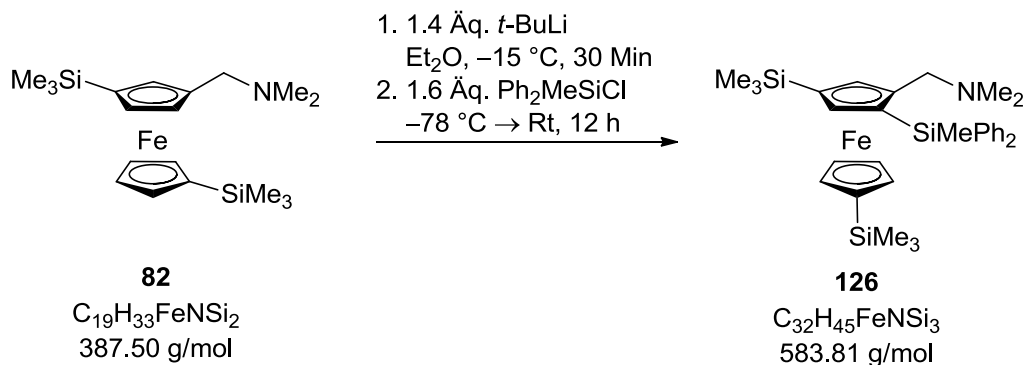
GC-EI(+)^{MS}

$t_{\text{R}} = 7.23$ min (und 7.71 min) [80_1_40_300_5]; m/z (%): 521 (100) [M^+], 448 (27) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (64) [$M-(\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$], 135 (37) [($\text{SiMe}_2\text{Ph})^+$].

Elementaranalyse

Berechnet:	C 62.16	H 8.31	N 2.68
Gemessen:	C 62.2	H 8.6	N 2.7

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methyldiphenylsila)ferrocen (**126**)



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 30 mL Et₂O gelöst und bei -15 °C langsam 0.61 mL *t*-BuLi (1.10 mmol, 1.4 Äq., 1.9 M in Pentan) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das rote Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 0.26 mL (1.24 mmol, 1.6 Äq.) Methyldiphenylchlorsilan versetzt, auf Rt aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Die rote Lösung wurde bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pen:Et₂O+Et₃N; 50:1+5 Vol-%) lieferte das rötliche, trisilylierte Zielprodukt **126** in Form von Kristallen, welche in der Wärme in EtOH umkristallisiert wurden. Es wurden 0.31 g (0.53 mmol, 69%) Produkt erhalten. Es liegen Isomere vor. Die erhaltenen Kristalle wurden einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und wurden in Kapitel 7 besprochen.

Isomerenverhältnis 74:26

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.53.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.24 [s, 9H^{Haupt}; Si(CH₃)₃], 0.25 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H^{Minder}; Si(CH₃)₃], 0.50 (s, 3H^{Haupt}; Ph₂SiCH₃), 0.56 (s, 3H^{Minder}; Ph₂SiCH₃), 1.87 [s, 6H^{Haupt}; N(CH₃)₂], 1.96 [s, 6H^{Minder}; N(CH₃)₂], 2.88 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 2.90 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.44 [AB-System, 1H^{Haupt}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.71 [AB-System, 1H^{Minder}, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.72 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.1, 2.1 Hz; Cp-CH), 3.83 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1, 2.1 Hz; Cp-CH), 4.03 (td, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.07 (td, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.11 (m, 1H^{Haupt}; Cp-CH), 4.12 (d, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CqCHCq), 4.18 (d, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CqCHCq), 4.19 (m, 1H^{Minder}; Cp-CH), 4.30 (d, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.2 Hz; Cp-CqCHCq), 4.43 (d, 1H^{Haupt}, J_{HH}=1.2 Hz; Cp-CqCHCq), 4.57 (dt, 1H^{Minder}, J_{HH}=1.0, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.57 (dt,

1H^{Haupt} , $J_{\text{HH}}=1.0$, $J_{\text{HH}}=2.2$ Hz; Cp-CH), 7.19 (m, 6H^{Haupt} ; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.24 (m, $6\text{H}^{\text{Minder}}$; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.73 (m, 4H^{Haupt} ; Ph-H_{ortho}), 7.75 (m, $4\text{H}^{\text{Minder}}$; Ph-H_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.0$ (1C^{Haupt}) [Ph₂SiCH₃], -0.2 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) [Ph₂SiCH₃], 0.3 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 0.4 ($3\text{C}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C^{Haupt}) [Si(CH₃)₃], 0.6 ($3\text{C}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], 44.8 (2C^{Haupt}) [N(CH₃)₂], 45.0 ($2\text{C}^{\text{Minder}}$) [N(CH₃)₂], 60.0 (1C^{Haupt}) (CpCH₂N), 60.5 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (CpCH₂N), 70.7 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 70.8 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 71.7 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 72.6 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 72.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.4 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 73.5 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.7 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 73.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CSi), 73.9 (1C^{Haupt}) (Cp-CSi), 74.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 74.7 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 75.9 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 76.2 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 79.2 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 74.5 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CH), 79.6 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 80.5 (1C^{Haupt}) (Cp-CH), 92.8 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Cp-CCH₂N), 93.7 (1C^{Haupt}) (Cp-CCH₂N), 127.8 (2C^{Haupt}) (Ph-C_{meta}), 128.1 (2C^{Haupt}) (Ph-C_{meta}), 129.2 ($2\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{meta}), 129.3 ($2\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{meta}), 129.9 ($2\text{C}^{\text{Haupt/Minder}}$) (Ph-C_{para}), 134.5 ($4\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ortho}), 135.6 (4C^{Haupt}) (Ph-C_{ortho}), 138.4 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{ipso}), 138.4 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ipso}), 138.4 (1C^{Haupt}) (Ph-C_{ipso}), 138.4 ($1\text{C}^{\text{Minder}}$) (Ph-C_{ipso}).

 $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

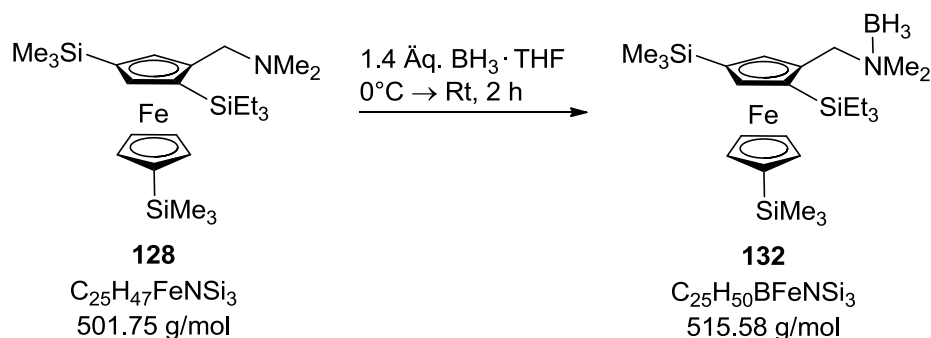
(59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = -2.7$ ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -2.8 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], -3.3 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -3.4 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)₃], -10.8 ($1\text{Si}^{\text{Haupt}}$) -11.7 ($1\text{Si}^{\text{Minder}}$) [Si(CH₃)Ph₂].

Elementaranalyse	Berechnet: C 65.83	H 7.77	N 2.40
	Gemessen: C 65.2	H 7.8	N 2.3

GC-EI(+)-MS

$t_{\text{R}} = 8.91$ min (und 10.34 min) [80_1_40_300_5]; m/z (%): 540 (8), 510 (19) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (100) [$M-(\text{SiPh}_2\text{Me})^+$].

Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(triethylsila)ferrocen (128) zum Boranaddukt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(triethylsila)ferrocenboran (132)



Es wurden 0.25 g (0.50 mmol) der Startverbindung **128** in 30 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.70 mL BH_3 -Lösung (0.70 mmol, 1.4 Äq., 1.0 M in THF) versetzt. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch bei 0 °C mit H_2O , und bis zur deutlichen Phasentrennung, mit Et_2O versetzt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N ; 50:1+5 Vol-%) lieferte das nicht analytisch reine Boranaddukt **132** in einer Ausbeute von 0.06 g. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses ist aufgrund der Zersetzung und der daraus resultierenden Verunreinigung nicht ermittelbar.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.74.

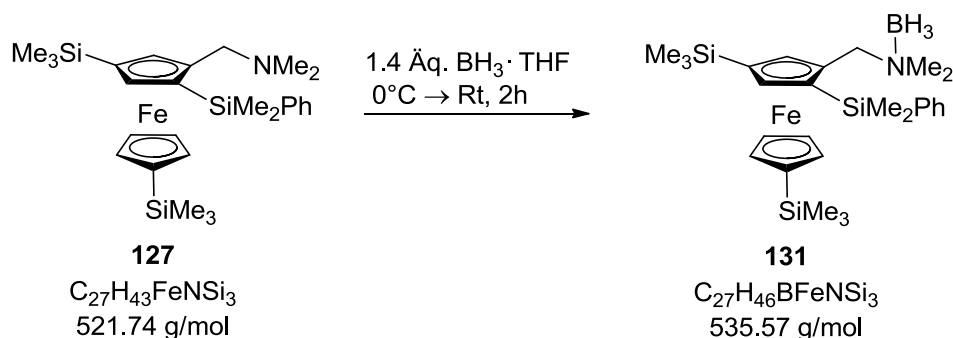
¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.23 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.26 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.57 [q, 6H, $J_{\text{HH}}=8.0$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 0.97 [t, 9H, $J_{\text{HH}}=7.9$ Hz; $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 2.29 [s, 3H; $\text{BN}(\text{CH}_3)$], 2.32 [s, 3H; $\text{BN}(\text{CH}_3)$], 2.40-3.10 (bs, 3H, NBH_3), 3.83 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.04 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.07 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.13 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.13 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.3$ Hz; CpCH(H)N], 4.25 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.3$ Hz; CpCH(H)N], 4.31 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.40 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.2$ Hz; Cp-CqCHCq).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.2 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.6 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 6.7 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 7.1 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$], 49.6 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 49.7 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 63.4 (1C) (CpCH₂N), 70.8 (1C) (Cp-CH), 73.5 (1C) (Cp-CH), 74.4 (1C) (Cp-CSi), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CH), 76.7 (1C) (Cp-CSi), 77.2 (1C) (Cp-CSi), 80.1 (1C) (Cp-CH), 80.3 (1C) (Cp-CSi), 84.5 (1C) (Cp-CCH₂N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -0.4$ (1Si) (SiEt_3), -2.5 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.6$ (1B) (NBH_3).

Borierung von 127 zum Boranaddukt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylphenylsila)ferrocenboran (131)



Es wurden 0.35 g (0.68 mmol) des Edukts **127** in 30 mL THF gel\u00f6st und bei 0 °C mit 0.95 mL BH_3 -L\u00f6sung (0.95 mmol, 1.4 \u00c4q., 1.0 M in THF) versetzt. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch 0 °C mit H_2O und bis zur deutlichen Phasentrennung, mit Et_2O versetzt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die w\u00e4ssrige Phase mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen fl\u00fcchtigen Bestandteilen befreit. Im \u00d6l war die Bildung der Kristalle des Boranaddukts **131** erkennbar, welche einkristallr\u00f6ntgenstrukturanalytisch untersucht wurden und in Kapitel 7 besprochen werden. Die Bestimmung des Isomerenverh\u00e4ltnisses ist aufgrund der Zersetzung und der daraus resultierenden Verunreinigung nicht ermittelbar.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.73.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.25$ {s, 18H; [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] $_2$ }, 0.43 [s, 3H; $\text{PhSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 0.70 [s, 3H; $\text{PhSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 1.79 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.08 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.30-3.00 (bs, 3H, NBH_3), 3.79 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.1$ Hz; Cp-CH), 4.03 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.06 (m, 3H; Cp CH_2N , Cp-CH), 4.16 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.26 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.40 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-CqCHCq), 7.07-7.11 (m, 3H; Ph- CH_{meta} , Ph- CH_{para}), 7.40-7.43 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.6$ (1C) [$\text{PhSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 0.3 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.6 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.7 (1C) [$\text{PhSi}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 49.5 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 49.5 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 63.3 (1C) (Cp CH_2N), 70.9 (1C) (Cp-CH), 73.2 (1C) (Cp-CH), 74.5 (1C) (Cp-C Si), 74.6 (1C) (Cp-CH),

75.0 (1C) (Cp-CSi), 75.2 (1C) (Cp-CH), 77.3 (1C) (Cp-CSi), 80.4 (1C) (Cp-CH), 80.6 (1C) (Cp-CH), 85.1 (1C) (Cp-CCH₂N), 128.1 (2C) (Ph-C_{meta}), 129.3 (1C) (Ph-C_{para}), 133.9 (2C) (Ph-C_{ortho}), 139.6 (1C) (Ph-C_{ipso}).

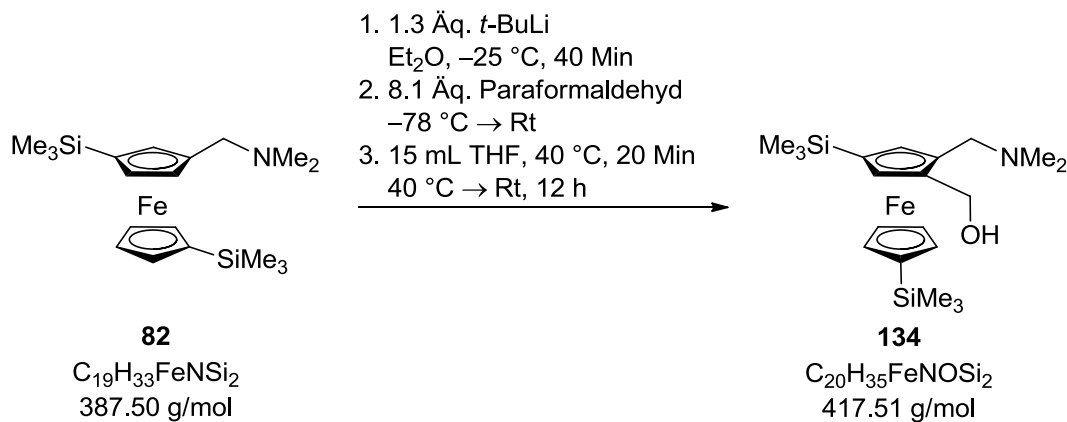
¹H²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ= -2.5 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.4 (1Si) [Si(CH₃)₃], -8.1 (1Si) [Si(CH₃)₂Ph].

¹H¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ= -6.7 (1B) (NBH₃).

GC-EI(+)MS t_R = 7.08 min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 521 (100) [M⁺-BH₃], 448 (27) [M-(BH₃)-(SiMe₃)⁺], 386 (54) [M-(BH₃)-(SiMe₂Ph)⁺], 135 (26) [(SiMe₂Ph)⁺].

Elementaranalyse	Berechnet: C 60.55	H 8.66	N 2.62
	Gemessen: C 60.6	H 8.7	N 2.6

Hydroxymethylierung von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen zu 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-3-(methyl-1-ol)ferrocen (134)



Es wurden 0.16 g (0.41 mmol) des *meta*-disilylierten Edukts **82** in 20 mL Et₂O aufgenommen. Bei -25 °C wurden 0.3 mL *t*-BuLi (0.54 mmol, 1.3 Äq, 1.8 M Lösung in Pentan) zugesetzt. Nach 40 Min wurde die rote Lösung bei -78 °C mit 0.10 g Paraformaldehyd (3.33 mmol, 8.1 Äq) versetzt und wärmte sich während 40 Min auf Rt auf. Nach Zugabe von 15 mL THF wurde das Reaktionsgemisch bis zur vollständigen Lösung des Paraformaldehyds auf 40 °C erwärmt. Nach weiteren 12 h bei Rt wurden bei -78 °C zur trüb orange gefärbten Lösung tropfenweise 30 mL H₂O zugefügt, gefolgt von 30 mL Et₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt **134**

wurde durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 50:1+5 Vol-%) von **82** abgetrennt.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 1:1+5 Vol-%) = 0.42.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.23 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.85 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.52 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.75 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.77 (m, 1H; Cp-CH), 3.81 (m, 1H; Cp-CH), 3.87 (m, 1H; Cp-CH), 3.96 (m, 1H; Cp-CH), 4.00 (m, 1H; Cp-CH), 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.38 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.1 Hz; CpCH(H)OH], 4.87 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.1 Hz; CpCH(H)OH].

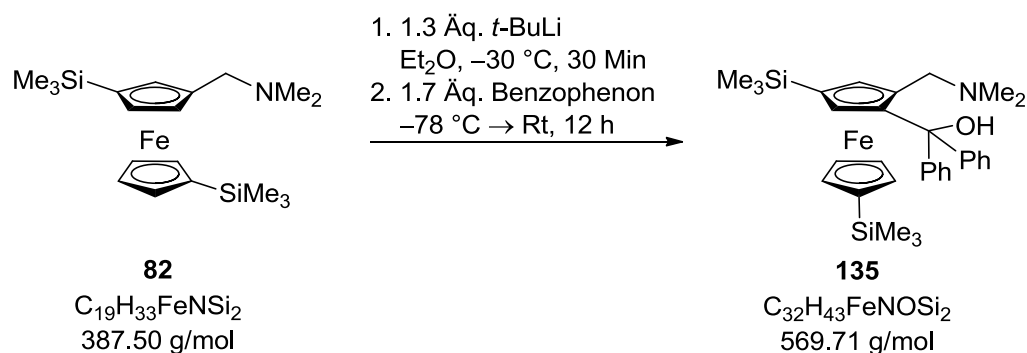
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.2 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.3 (3C) [Si(CH₃)₃], 44.4 (2C) [N(CH₃)₂], 60.0 (1C) (CpCH₂N), 60.5 (1C) [CpCH₂(OH)], 69.6 (1C) (Cp-CSi), 72.0 (1C) (Cp-CH), 72.2 (1C) (Cp-CH), 73.7 (1C) (Cp-CSi), 74.2 (1C) (Cp-CH), 74.5 (1C) (Cp-CH), 75.1 (1C) (Cp-CH), 75.6 (1C) (Cp-CH), 87.4 (1C) (Cp-CCH₂), 91.6 (1C) (Cp-CCH₂OH).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.1 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.2 (1Si) [Si(CH₃)₃].

GC-ESI(+)-MS t_R=4.07 min, m/z (%): 418 (100) [(M+H)⁺], 373 (21) [(M-NMe₂)⁺].

Elementaranalyse Berechnet: C 57.53 H 8.45 N 3.35
Gemessen: C 57.3 H 8.5 N 3.2

Umsetzung zum 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)-3-(diphenylmethyl-1-ol)ferrocen (135)

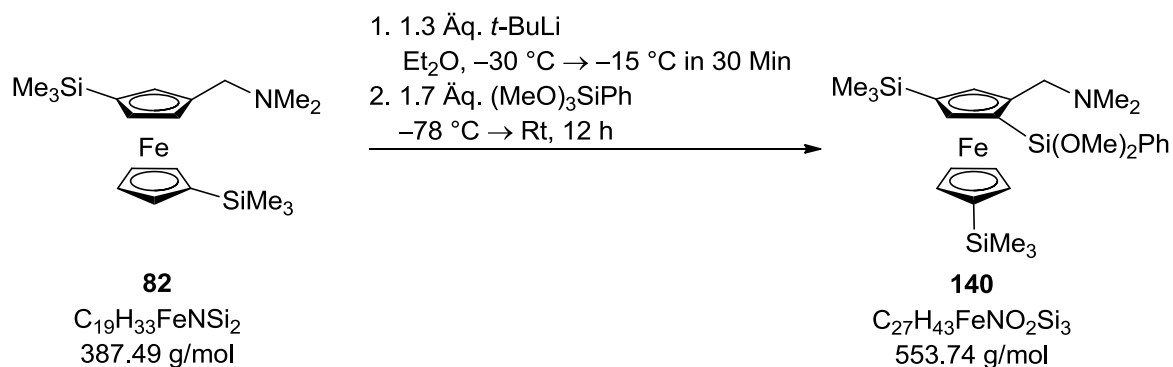


Es wurden 0.30 g (0.78 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 50 mL Et₂O gelöst und bei -30 °C langsam 0.54 mL *t*-BuLi (1.02 mmol, 1.3 Äq., 1.9 M in Pentan) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das

Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.24 g (1.33 mmol, 1.7 Äq.) Benzophenon versetzt, auf Rt aufgewärmt und weitere 12 h gerührt. Die bräunlich grüne Lösung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit ca. 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pen: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$; 50:1+5 Vol-%) lieferte 0.43 g (0.75 mmol, 96%) des rötlichen Zielprodukts **135**. Die nach mehreren Tagen erhaltenen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und in Et_2O bei Rt umkristallisiert. Die Kristalle werden in Kapitel 7 besprochen.

R_f	(Pentan: $\text{Et}_2\text{O}+\text{Et}_3\text{N}$, 10:1+5 Vol-%) = 0.71.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.23 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.25 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.70 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.62 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.5$ Hz; CpCH(H)N], 3.87 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.3$ Hz; Cp-CH), 3.99 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.03 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$ Hz; Cp-CH), 4.08 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.4$ Hz; Cp-C _q CHC _q), 4.10 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.17 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-C _q CHC _q), 4.22 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.5$ Hz; CpCH(H)N], 6.94-6.99 (m, 1H; Ph-C _{para}), 7.04-7.13 (m, 3H; Ph-C _{meta} C _{para}), 7.23-7.29 (m, 2H; Ph-C _{meta}), 7.48-7.51 (m, 2H; Ph-C _{ortho}), 7.97-8.00 (m, 2H; Ph-C _{ortho}), 8.07 [bs, 1H; C(Ph) ₂ OH].		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.2 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.6 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 43.7 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 61.0 (1C) (CpCH ₂ N), 69.8 (1C) (Cp-C _q), 71.5 (1C) (Cp-C), 73.6 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-C _q), 73.9 (1C) (Cp-CH), 74.3 (1C) (Cp-CH), 76.4 (1C) (Cp-CH), 77.0 (1C) (Cp-CH), 78.5 (1C) (Cp-C _q), 84.8 (1C) [Cp-CCPh ₂ (OH)], 99.0 (1C) [Cp-CCPh ₂ (OH)], 126.6 (1C) (Ph-C _{para}), 126.7 (1C) (Ph-C _{para}), 127.5 (2C) (Ph-C _{meta}), 127.6 (2C) (Ph-C _{meta}), 127.7 (1C) (Ph-C _{ortho}), 127.9 (1C) (Ph-C _{ortho}), 128.3 (2C) (Ph-C _{ortho}), 148.7 (1C) (Ph-C _{ipso}), 151.9 (1C) (Ph-C _{ipso}).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C_6D_6): δ = -2.9 (1Si) [$\text{Si}(\text{Me})_2$], -3.0 (1Si) [$\text{Si}(\text{Me})_2$].		
GC-EI(+)^{MS}	3.73 min [80_1_40_300_5]; <i>m/z</i> (%): 570 (100) [(<i>M</i> +H) ⁺], 526 (13) [(<i>M</i> -3Me+H) ⁺].		
Elementaranalyse	Berechnet: C 67.46	H 7.61	N 2.46
	Gemessen: C 67.5	H 7.6	N 2.5
Schmelzpunkt	146.7 °C.		

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethoxyphenylsila)ferrocen (140)



Es wurden 0.17 g (0.44 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 40 mL Et_2O vorgelegt und mit 0.30 mL (0.57 mmol; 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -30 °C versetzt. Nach 30 Minuten wurde eine Reaktionstemperatur von -15 °C erreicht und das Gemisch mit 0.14 mL (0.75 mmol; 1.7 Äq.) Phenylmethyldimethoxysilan bei -78 °C versetzt und über Nacht bei Rt gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit 20 mL H_2O hydrolysiert und jeweils dreimal mit 20 mL Et_2O extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) konnte das trisilylierte Produkt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethoxyphenylsila)ferrocen (**140**) erstmalig als rotes Öl in einer Ausbeute von 0.11 g (0.20 mmol, 46%) erhalten werden.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.90.

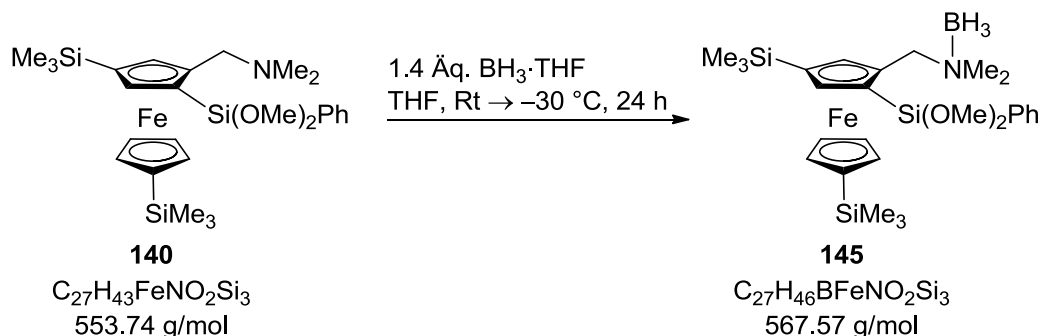
1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.24 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 0.29[s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 2.02 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.98 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.64 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.56 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.63 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.96-3.97 (m, 1H; Cp-CH), 4.13-4.14 (m, 1H; Cp-CH), 4.20-4.22 (m, 1H; Cp-CH), 4.36 (d, 1H; $J_{HH}=1.1$ Hz; Cp-CH; Cp-CqCHCq), 4.40 (d, 1H, $J_{HH}=1.1$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.74-4.75 (m, 1H; Cp-CH), 7.22–7.30 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.99-8.02 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.3 (3C) [$Si(CH_3)_3$], 0.5 (3C) [$Si(CH_3)_3$], 45.1 (2C) [$N(CH_3)_2$], 50.9 (1C) (CpSiOCH₃), 51.0 (1C) (CpSiOCH₃), 59.7 (1C) (CpCH₂N), 68.8 (1C) (Cp-CSi), 71.7 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 74.0 (1C) (Cp-CSi), 74.1 (1C) (Cp-CH), 74.8 (1C) (Cp-CSi), 75.9 (1C) (Cp-CH), 79.1 (1C) (Cp-CH), 80.1 (1C) (Cp-CH),

93.6 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.9 (2C) (Ph-C_{meta}), 130.2 (1C) (Ph-C_{para}), 134.9 (1C) (Ph-C_{ipso}), 135.5 (2C) (Ph-C_{ortho}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.6 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.4 (1Si) [Si(CH₃)₃], -23.1 (1Si) [Si(OMeOMePh)].

Borierung von 140 zum Boranaddukt 5-N,N-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethoxyphenylsila)ferrocenboran (145)



Es wurden 0.11 g (0.20 mmol) des *ortho*-phenyldimethoxysilyl substituierten Edukts **140** in 3 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.28 mL (0.28 mmol, 1.4 Äq., 1 M in THF) BH₃·THF-Lösung versetzt, um dann 24 h bei -30 °C zu lagern. Da kein kristalliner Niederschlag erhalten wurde, wurde das rote Reaktionsgemisch mit H₂O hydrolysiert, bis zur Phasentrennung mit Et₂O versetzt und die organische Phase mit einer Pipette abgetrennt. Nach Trocknung über MgSO₄ und Filtration wurde das Öl unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Boranaddukt **145** wurde als Kristall erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 7.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.22 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.20 [s, 3H; N(CH₃)], 2.21 [s, 3H; N(CH₃)], 2.20-2.90 (bs, 3 H; NBH₃), 3.40 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.50 (s, 3H; CpSiOCH₃), 4.03 (td, 1H, J_{HH}=1.1, 2.1 Hz; Cp-CH), 4.11-4.15 [m, 3H; CpCH(H)N, Cp-CH], 4.33-4.34 (m, 1H; Cp-CH), 4.39-4.42 [m, 2H; CpCH(H)N, Cp-CH], 4.52-4.53 (m, 1H; Cp-CH), 7.18-7.21 (m, 3H; Ph-H_{meta}, Ph-H_{para}), 7.72-7.74 (m, 2H; Ph-H_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 0.2 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C) [Si(CH₃)₃], 49.5 (1C) [N(CH₃)], 49.7 (1C) [N(CH₃)], 51.1 (1C) (CpSiOCH₃), 51.2 (1C) (CpSiOCH₃), 63.0 (1C) (CpCH₂N), 70.7 (1C) (Cp-CSi), 72.0 (1C) (Cp-CH), 73.2 (1C) (Cp-CH), 74.8 (1C) (Cp-CSi), 75.0 (1C) (Cp-CH), 75.6 (1C) (Cp-CH), 77.5 (1C) (Cp-CSi), 80.4 (1C) (Cp-CH), 80.5 (1C) (Cp-CH), 85.4 (1C) (Cp-CCH₂N), 128.4 (2C)

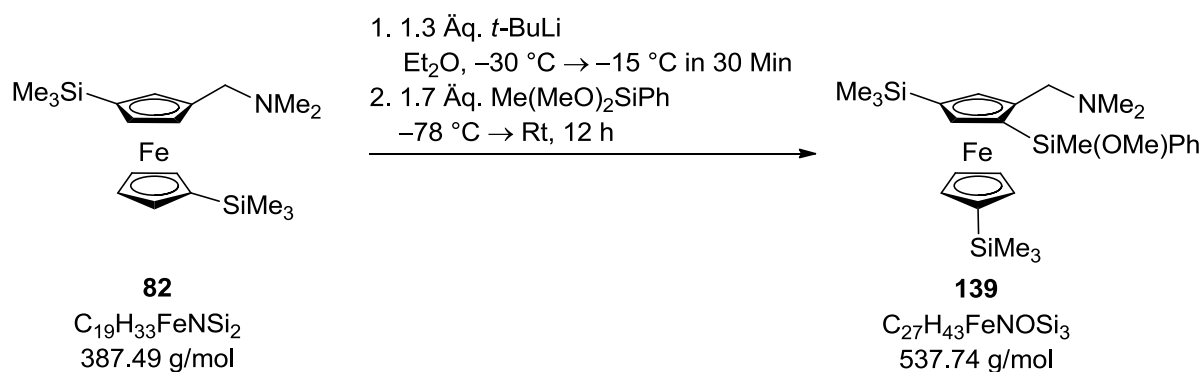
(Ph- C_{meta}), 130.6 (1C) (Ph- C_{para}), 133.7 (1C) (Ph- C_{ipso}), 134.9 (2C) (Ph- C_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -24.3 (1Si) [$\text{Si}(\text{OMeOMePh})$].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.8$ (1B) (NBH_3).

GC-(+)MS $t_R = 8.72$ min [DB50_S]; m/z (%): 510 (25) [$(M-\text{NMe}_2)^+$], 498 (14) [$(M-\text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 480 (100) [$M-(\text{SiMe}_3-\text{BH}_3)^+$].

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methoxymethoxyphenylsila)ferrocen (**139**)



Zu 0.15 g (0.39 mmol) des disilylierten Edukts **82** wurden in 20 mL Et₂O 0.26 mL (0.50 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ hinzugegeben. Nach 30 Min und einer Temperatur von $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Gemisch mit 0.12 mL (0.65 mmol, 1.7 Äq.) (Phenylmethyl)dimethoxysilan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ versetzt und über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wurde hydrolysiert und jeweils dreimal mit 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) konnte das methoxysilylierte Produkt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methoxymethoxyphenylsila)ferrocen (**139**) als rotes Öl in einer Ausbeute von 0.11 g (0.20 mmol, 53%) isoliert werden. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 7.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.71

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.27 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.70 (s, 3H; CpSiCH₃), 2.01 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.96 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.61 [AB-System, 1H,

$^2J_{\text{HH}}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.39 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.87-3.89 (m, 1H; Cp-CH), 4.09-4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.24 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-CH; Cp-CqCHCq), 4.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CH; Cp-CqCHCq), 4.63-4.65 (m, 1H; Cp-CH), 7.22-7.30 (m, 3H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.89-7.92 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(75.5 MHz, C₆D₆): $\delta = -1.8$ (1C) (CpSiCH₃), 0.3 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C) [Si(CH₃)₃], 45.1 (2C) [N(CH₃)₂], 51.0 (1C) (CpSiOCH₃), 60.0 (1C) (CpCH₂N), 71.2 (1C) (Cp-CH), 72.2 (1C) (Cp-CSi), 72.7 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CSi), 74.5 (1C) (Cp-CSi), 75.9 (1C) (Cp-CH), 79.3 (1C) (Cp-CH), 79.7 (1C) (Cp-CH), 93.4 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.9 (2C) (Ph- C_{meta}), 129.7 (1C) (Ph- C_{para}), 134.9 (2C) (Ph- C_{ortho}), 137.9 (1C) (Ph- C_{ipso})

 $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

(59.6 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.8$ (1Si) [Si(OMeMePh)], -2.7 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.4 (1Si) [Si(CH₃)₃].

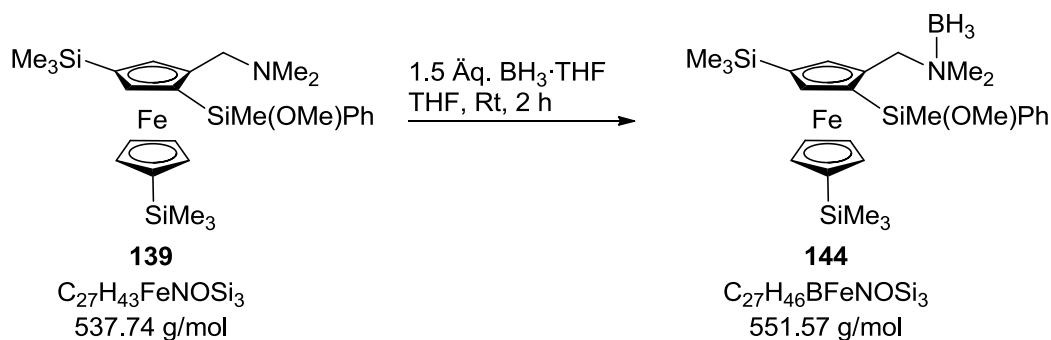
Elementaranalyse

Berechnet:	C 60.31	H 8.06	N 2.60
Gemessen:	C 60.6	H 8.0	N 2.7

GC-EI(+)-MS

$t_{\text{R}} = 7.29$ min [50 °C (2.5 min)–300 °C (5 min)]; m/z (%): 537 (100) (M^+), 464 (48) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (48) [$M-(\text{SiMeMeOPh})^+$], 151 (13) [(SiMeMeOPh)⁺], 121 (31) [(HSiMePh)⁺].

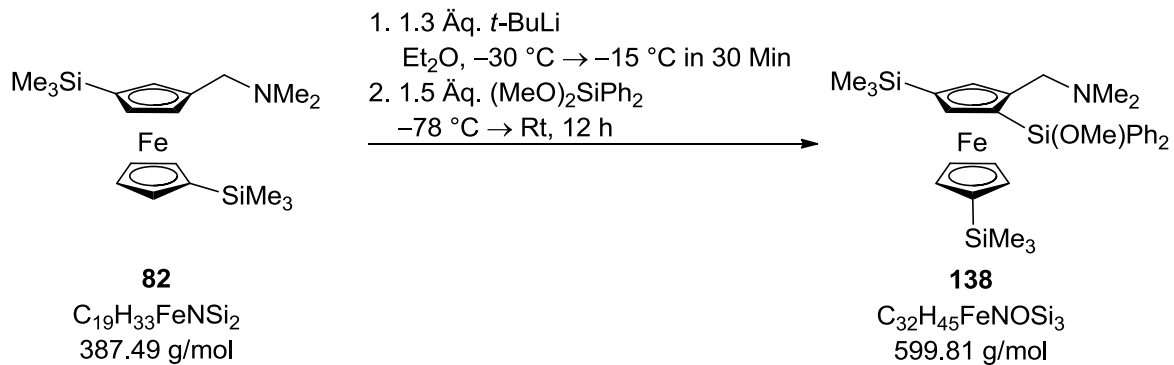
Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methylmethoxyphenylsila)ferrocenboran (144)



Es wurden 0.12 g (0.22 mmol) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methylmethoxyphenylsila)ferrocen (139) in 20 mL THF gelöst und bei Rt mit 0.33 mL BH₃·THF-Lösung (0.33 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach 2 h erfolgte die Zugabe von H₂O und Et₂O bis zur sichtbaren Phasentrennung. Die wässrige Phase wurde erneut mit Et₂O extrahiert, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wurde 0.13 g (0.23 mmol, 94%) des roten hochviskosen Öls 144 gewonnen, welches nach mehreren Tagen unter Argon zum Feststoff wurde.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 5:1+5 Vol-%) = 0.95
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.22 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.26 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.60 (s, 3H; CpSiCH ₃), 2.15 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.16 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.30-3.10 (bs, 3H, NBH ₃), 3.25 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =13.9 Hz; CpCH(H)N], 3.26 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =13.9 Hz; CpCH(H)N], 3.40 (s, 3H; CpSiOCH ₃), 3.93-3.94 (m, 1H; Cp-CH), 4.00-4.08 (m, 2H; Cp-CH), 4.09 (d, 1H, J _{HH} =1.2 Hz; Cp-CqCHCq), 4.38-4.40 (m, 1H; Cp-CH), 4.48 (d, 1H, J _{HH} =1.3 Hz; CqCHCq), 7.15-7.18 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{meta} , Ph- <i>H</i> _{para}), 7.55-7.58 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -1.5 (1C) (CpSiCH ₃), 0.2 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 0.6 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 49.5 (1C) [N(CH ₃)], 49.8 (1C) [N(CH ₃)], 51.2 (1C) (CpSiOCH ₃), 63.1 (1C) (CpCH ₂ N), 71.1 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CSi), 74.7 (1C) (Cp-CH), 74.8 (1C) (Cp-CSi), 75.5 (1C) (Cp-CH), 77.5 (1C) (Cp-CSi), 80.4 (1C) (Cp-CH), 80.5 (1C) (Cp-CH), 85.5 (1C) (Cp-CCH ₂ N), 128.2 (2C) (Ph-C; C _{meta}), 129.9 (1C) (Ph-C _{para}), 134.1 (2C) (Ph-C _{ortho}), 137.8 (1C) (Ph-C _{ipso}).
{¹H}¹¹B-NMR	(96.3 MHz, C ₆ D ₆): δ = -6.8 (1B) (NBH ₃).
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.3 (1Si) [Si(OMeMePh)], -2.5 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -3.4 (1Si) [Si(CH ₃) ₃].
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.79 H 8.41 N 2.54 Gemessen: C 58.4 H 8.3 N 2.5
ESI-(+)MS	t _R = [80_1_40_300_5]; m/z (%): m/z (%): 552 (19) [(M+H) ⁺], 551 (46) [(M) ⁺], 550 (100) [(M-H) ⁺], 549 (28) [(M-2H) ²⁺], 493 (35) {[M+2H-(BH ₃)-(OMeMe)] ⁺ }, 479 (22) {[M+2H-(BH ₃)-(OMeMe ₂)] ⁺ }.

Synthese von **5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methoxydiphenylsila)ferrocen (138)**



Es wurden 0.50 g (1.29 mmol) des disilylierten Edukts **82** in 20 mL Et_2O bei -30 °C mit 0.88 mL (1.68 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt und 30 Minuten gerührt. Das Gemisch wurde von -15 °C auf -78 °C mit 0.44 mL (1.94 mmol, 1.5 Äq.) Diphenyldimethoxysilan versetzt, binnen 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und dreimaliger Extraktion mit Et_2O wurden die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methoxydiphenylsila)ferrocen (**138**) in Form von dunkelroten Kristallen in einer Ausbeute von 0.59 g (0.99 mmol, 76%) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 7.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.75.

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.24 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 0.27 [s, 9H; $Si(CH_3)_3$], 1.94 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.88 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.53 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.56 (s, 3H; CpSiOCH₃), 4.12-4.13 (m, 1H; Cp-CH), 4.19-4.21 (m, 1H; Cp-CH), 4.40 (d, 1H, $J_{HH}=1.2$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.43 (d, 1H, $J_{HH}=1.3$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.81-4.83 (m, 1H; Cp-CH), 7.19-7.25 (m, 5H; Ph-H), 7.73-7.81 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.98-8.01 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 0.3 (3C) [$Si(CH_3)_3$], 0.5 (3C) [$Si(CH_3)_3$], 45.0 (2C) [$N(CH_3)_2$], 51.8 (1C) (CpSiOCH₃), 59.7 (1C) (CpCH₂N), 70.4 (1C) (Cp-CSi), 71.4 (1C) (Cp-CH), 72.9 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CH), 74.1 (1C) (Cp-CSi), 74.7 (1C) (Cp-CSi), 76.0 (1C) (Cp-CH), 79.5 (1C) (Cp-CH), 80.4 (1C) (Cp-CH), 93.8 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.8 (2C) (Ph-*C*_{meta}), 128.2 (2C) (Ph-*C*_{meta}), 129.9 (1C)

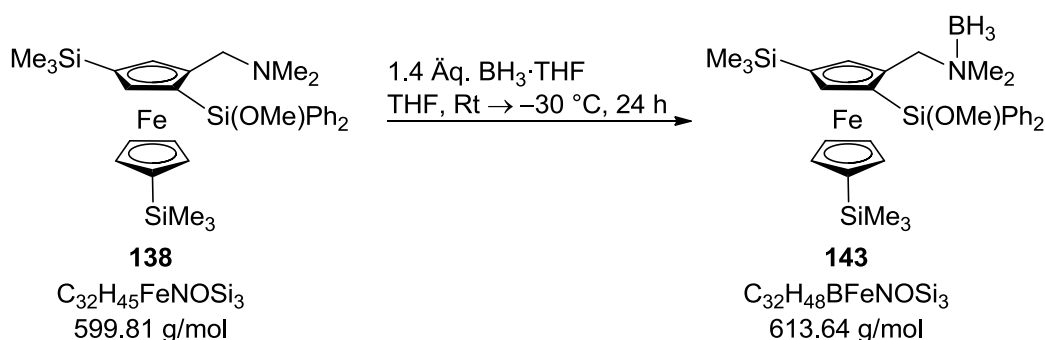
(Ph- C_{para}), 130.0 (1C) (Ph- C_{para}), 130.6 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.4 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.7 (1C) (Ph- C_{ipso}), 136.4 (1C) (Ph- C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -6.8 (1Si) [$\text{Si}(\text{OMe}(\text{Ph})_2$).

Elementaranalyse Berechnet: C 64.08 H 7.56 N 2.34
Gemessen: C 64.2 H 7.6 N 2.4

GC-EI(+)-MS $t_R = 8.86$ min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 526 (67) [$M-(\text{SiMe}_3)^+$], 386 (100) [$M-(\text{SiMeOPh}_2)^+$], 213 (14) (SiMeOPh_2) $^+$, 183 (25) (HSiPh_2) $^+$, 135 (24) (SiMeOPh) $^{2+}$.

Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methoxydiphenylsila)ferrocen (**138**) zum Boranaddukt **143**



Es wurden 0.25 g (0.42 mmol) des *ortho*-diphenylmethoxysilylsubstituierten Edukts **138** in 3 mL THF gel\u00f6st und bei Raumtemperatur mit 0.60 mL (0.60 mmol, 1.4 \u00c4q.) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -L\u00f6sung versetzt, um dann 24 h bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zu lagern. Da kein kristalliner Niederschlag erhalten wurde, wurde das rote Reaktionsgemisch mit H_2O hydrolysiert, bis zur Phasentrennung mit Et_2O versetzt und die organische Phase mit einer Pipette abgetrennt. Nach Trocknung \u00fcber MgSO_4 und Filtration wurde das \u00d6l unter Vakuum von allen fl\u00fcchtigen Bestandteilen befreit. Das Boranaddukt **143** wurde in Form eines rot-braunen Feststoffes erhalten.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.82.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.24$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.27 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.06 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.22 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.30-3.00 (bs, 3 H; NBH_3), 3.50 (s, 3H; CpSiOCH_3), 3.95 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.1$ Hz; Cp-CH), 4.05-4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.09 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=0.9, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.13 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.0$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.31 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.0$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.32 (d, 1H,

$J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-CqCHCq), 4.38 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.46 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz; Cp-CqCHCq), 7.17-7.20 (m, 6H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.67-7.68 (m, 2H; Ph- H_{ortho}), 7.71-7.74 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ (3C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 0.5 (3C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 49.7 (1C) $[\text{N}(\text{CH}_3)]$, 50.1 (1C) $[\text{N}(\text{CH}_3)]$, 51.8 (1C) (CpSiOCH₃), 62.8 (1C) (CpCH₂N), 71.6 (1C) (Cp-CH), 71.8 (1C) (Cp-CSi), 73.6 (1C) (Cp-CH), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.0 (1C) (Cp-CSi), 75.7 (1C) (Cp-CH), 77.7 (1C) (Cp-CSi), 80.4 (1C) (Cp-CH), 80.7 (1C) (Cp-CH), 86.1 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.9 (2C) (Ph- C_{meta}), 128.2 (2C) (Ph- C_{meta}), 130.5 (1C) (Ph- C_{para}), 130.6 (1C) (Ph- C_{para}), 135.4 (1C) (Ph- C_{ipso}), 135.5 (1C) (Ph- C_{ipso}), 135.6 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.8 (2C) (Ph- C_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$

(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.7$ (1Si) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, -3.3 (1Si) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, -7.4 (1Si) $[\text{Si}(\text{OMe})(\text{Ph})_2]$.

 $\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$

(96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.0$ (1B) (NBH₃).

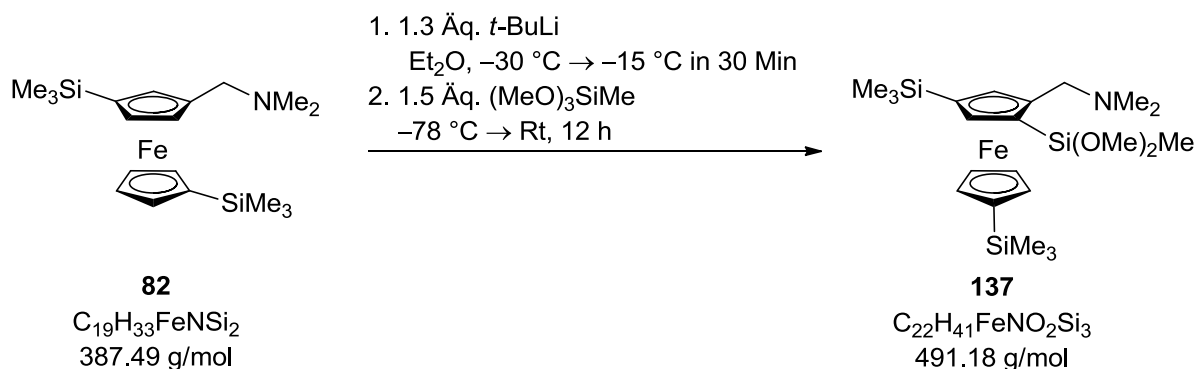
Schmelzpunkt

133.7 °C

ESI-GC(+)-MS

614 (18) $[(M+H)^+]$, 599 (100) $[(M-\text{BH}_3)^+]$, 541 (36) $[(M-\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{BH}_3)^+]$.

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methyldimethoxysila)ferrocen (137)



Es wurden 0.50 g (1.3 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 40 mL Et₂O vorgelegt und 0.88 mL (1.7 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -30 °C zugegeben und anschließend 30 Min gerührt. Anschließend wurden 0.28 mL (1.9 mmol, 1.5 Äq.) Methyltrimethoxysilan bei -78 °C hinzugeben und über Nacht gerührt. Nach Hydrolyse erfolgte die dreimalige Extraktion mit Et₂O. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch

säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) konnte 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methyldimethoxysila)ferrocen (**137**) als rotes Öl (0.09 g, 0.2 mmol, 14%) erhalten werden.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.75.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.34 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.37 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.58 (s, 3H; CpSiCH₃), 2.18 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.11 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.85 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.58 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.64 (s, 3H; CpSiOCH₃), 4.01-4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.21-4.23 (m, 1H; Cp-CH), 4.29-4.30 (m, 1H; Cp-CH), 4.43-4.45 (m, 2H; Cp-CH), 4.71-4.73 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C) [Si(CH₃)₃], 45.2 (2C) [N(CH₃)₂], 50.3 (1C) (CpSiOCH₃), 50.4 (1C) (CpSiOCH₃), 60.1 (1C) (CpCH₂N), 71.5 (1C) (Cp-CH), 72.9 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CSi), 74.0 (1C) (Cp-CH), 74.4 (1C) (Cp-CSi), 74.5 (1C) (Cp-CSi), 75.9 (1C) (Cp-CH), 79.0 (1C) (Cp-CH), 79.8 (1C) (Cp-CH), 93.3 (1C) (Cp-CCH₂N).

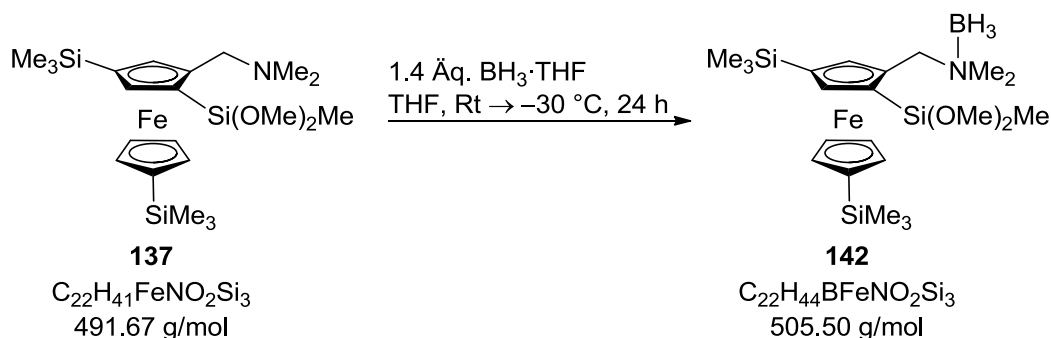
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -2.6 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.3 (1Si) [Si(CH₃)₃], -8.1 (1Si) [Si(OMe)₂Me].

Elementaranalyse Berechnet: C 53.74 H 8.41 N 2.85

Gemessen: C 52.5 H 8.3 N 2.5

GC-EI(+)MS t_R = [80_1_40_300_5]; m/z (%): 491 (100) [(M)⁺], 448 (10) [(M+2H-Me₃)⁺], 418 (64) [(M+4H-OMe₂Me)⁺], 386 (18) [(Me₃Si)₂FcCH₂N(Me)₂]⁺]

Borierung von 137 zum Boranaddukt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(methyldimethoxysila)ferrocenboran (142)



Es wurden 0.04 g (0.08 mmol) des *ortho*-methyldimethoxysilylsubstituierten Edukts **137** in 3 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.12 mL (0.12 mmol, 1.4 Äq., 1 M in THF) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung versetzt, um dann 24 h bei -30°C zu lagern. Da kein kristalliner Niederschlag erhalten wurde, wurde das rote Reaktionsgemisch mit H_2O hydrolysiert, bis zur Phasentrennung mit Et_2O versetzt und die organische Phase mit einer Pipette abgetrennt. Nach Trocknung über MgSO_4 und Filtration wurde das Öl unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Boranaddukt **142** wurde in Form eines rot-braunen Öls erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.23$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.27 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.55 (s, 3H; CpSiCH_3), 2.26 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.33 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.40 - 3.00 (bs, 3H; NBH_3), 3.28 - 3.38 [AB-System, 2H; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$, Überlagerung], 3.30 (s, 3H; CpSiOCH_3), 3.36 (s, 3H; CpSiOCH_3), 3.91 - 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 4.05 - 4.06 (m, 1H; Cp-CH), 4.10 - 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.17 - 4.18 (m, 1H; Cp-CH), 4.37 - 4.38 (m, 1H; Cp-CH), 4.41 - 4.42 (m, 1H; Cp-CH).

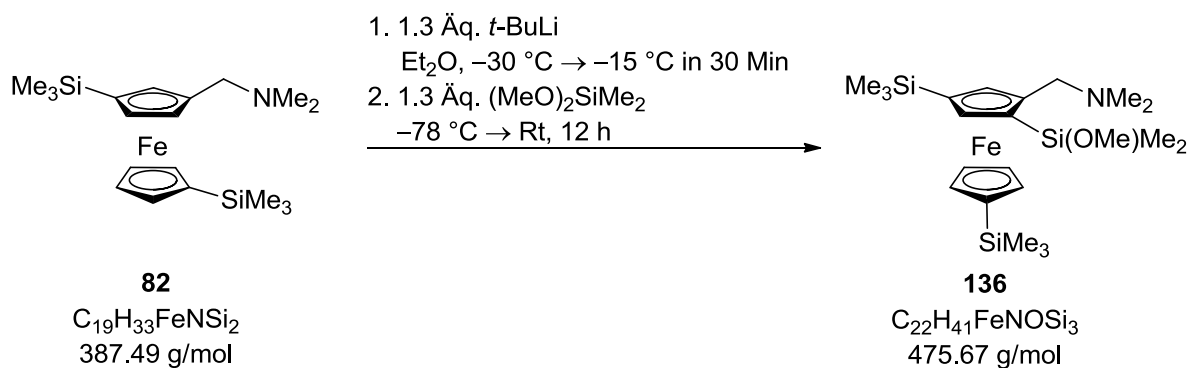
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ Aufgrund der Überlagerung zwischen Produkt und Edukt nicht eindeutig zuzuordnen.

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.5$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.5 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -10.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$].

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.7$ (1B) (NBH_3).

GC(+) MS $t_{\text{R}} = 7.60$ min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 505 (100) [$(\text{M})^+$], 432 (67) [$(\text{M}-2\text{MeO}-\text{BH}_3)^+$].

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylmethoxysila)ferrocen (**136**)



Es wurden 0.50 g (1.3 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 40 mL Et₂O vorgelegt und bei -30 °C mit 0.88 mL (1.7 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt. Nach 30 Min wurde von -15 °C auf -78 °C abgekühlt mit 0.27 mL (1.9 mmol, 1.3 Äq.) Dimethyldimethoxysilan versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde hydrolysiert und dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylmethoxysila)ferrocen (**136**) als dunkelrotes Öl (0.20 g, 0.42 mmol, 32%) erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.72.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.28 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.46 (s, 3H; CpSiCH₃), 0.50 (s, 3H; CpSiCH₃), 2.04 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.94 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.72 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.45 (s, 3H; CpSiOCH₃), 3.84-3.85 (m, 1H; Cp-CH), 4.00-4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.17-4.18 (m, 1H; Cp-CH), 4.22 (d, 1H, J_{HH}=1.0 Hz; Cp-CqCHCq), 4.32 (d, 1H, J_{HH}=1.2 Hz; Cp-CqCHCq), 4.53-4.54 (m, 1H; Cp-CH).

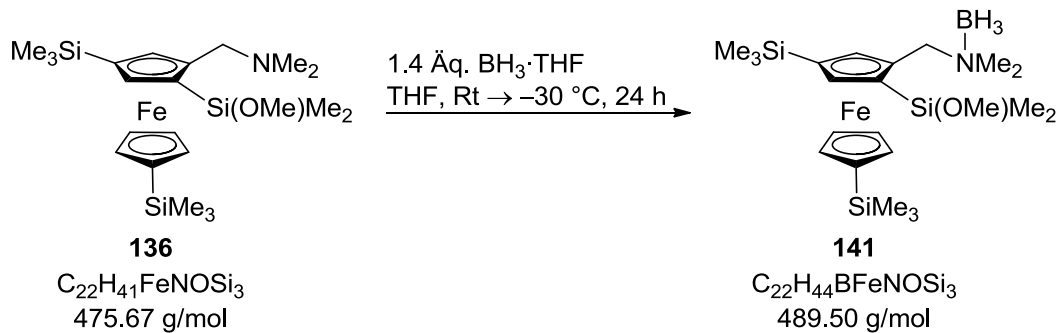
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -0.7 (1C) (CpSiCH₃), -0.5 (1C) (CpSiCH₃), 0.4 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.5 (3C) [Si(CH₃)₃], 45.0 (2C) [N(CH₃)₂], 50.4 (1C) (CpSiOCH₃), 60.4 (1C) (CpCH₂N), 71.0 (1C) (Cp-CH), 72.7 (1C) (Cp-CH), 73.4 (1C) (Cp-CSi), 73.6 (1C) (Cp-CSi), 73.7 (1C) (Cp-CH), 74.0 (1C) (Cp-CSi), 76.0 (1C) (Cp-CH), 79.1 (1C) (Cp-CH), 79.5 (1C) (Cp-CH), 93.1 (1C) (Cp-CCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 11.1 (1Si) [Si(OMe)Me₂], -2.7 (1Si) (SiMe₃), -3.4 (1Si) (SiMe₃).

Elementaranalyse Berechnet: C 55.55 H 8.69 N 2.94
Gemessen: C 54.6 H 8.6 N 2.8

GC-EI(+)-MS 6.12 min [80_1_40_300_5]; *m/z* (%): 475 (100) [(*M*+H)⁺], 430 (15) [*M*-(CH₂SiMe₃)⁺], 401 (85) [*M*-(SiMe₃)⁺], 313 (16) [*M*-(SiMe₃)-[SiMe₂(OMe)]⁺].

Borierung von 136 zum 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(dimethylmethoxysila)ferrocenboran (141)



Es wurden 0.08 g (0.17 mmol) des *ortho*-dimethylmethoxysilylsubstituierten Edukts **136** in 3 mL THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.24 mL (0.24 mmol, 1.4 Äq., 1 M in THF) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung versetzt, um dann 24 h bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ zu lagern. Da kein kristalliner Niederschlag erhalten wurde, wurde das rote Reaktionsgemisch mit H_2O hydrolysiert, bis zur Phasentrennung mit Et_2O versetzt und die organische Phase mit einer Pipette abgetrennt. Nach Trocknung über MgSO_4 und Filtration wurde das Öl unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Boranaddukt **141** wurde als rot-braunens Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.22$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.23 (s, 3H; CpSiCH_3), 0.25 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 0.41 (s, 3H; CpSiCH_3), 2.25 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.27 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)$], 2.40-3.00 (bs, 3H; NBH_3), 3.19 (s, 3H; CpSiOCH_3), 3.76-3.78 (m, 1H; Cp-CH), 4.00-4.12 (m, 2H; Cp-CH), 4.05-4.10 [m, 2H; Cp-CH , $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.21-4.25 [m, 2H; Cp-CH , $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.39 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=0.9 \text{ Hz}$; Cp-CqCHCq).

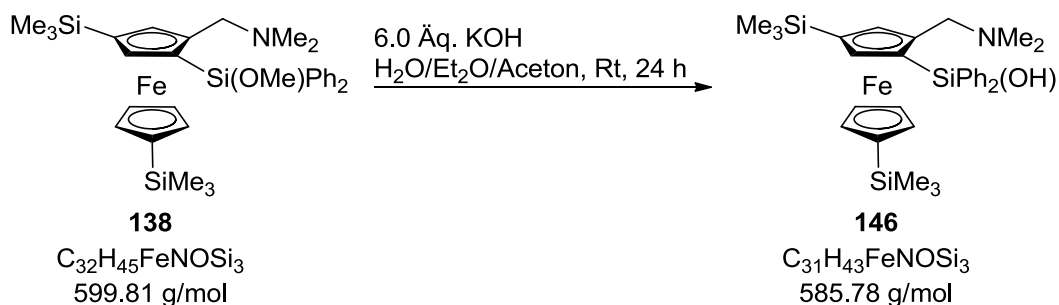
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ (1C) (CpSiCH_3), 0.6 (1C) (CpSiCH_3), 1.4 (6C) [$\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2$], 49.5 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 49.7 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)$], 50.0 (1C) (CpSiOCH_3), 63.3 (1C) (CpCH_2N), 70.9 (1C) (Cp-CH), 73.2 (1C) (Cp-CH), 74.3 (1C) (Cp-CSi), 74.5 (1C) (Cp-CSi), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CH), 77.2 (1C) (Cp-CSi), 80.1 (1C) (Cp-CH), 80.5 (1C) (Cp-CH), 85.9 (1C) ($\text{Cp-CCH}_2\text{N}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OMe})\text{Me}_2$], -2.5 (1Si) (SiMe_3), -3.5 (1Si) (SiMe_3).

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.9$ (1B) (NBH_3).

GC(+) MS $t_{\text{R}}=7.42 \text{ min}$ [DB50_S]; m/z (%): 475 (100) [$(\text{M-BH}_3)^+$], 431 (13) [$(\text{M-NMe}_2\text{-BH}_3)^+$], 402 (75) [$(\text{M-SiMe}_3\text{-BH}_3)^+$].

Basische Hydrolyse zum 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-(diphenylsilanol)ferrocen (**146**)



Es wurden 0.59 g (0.98 mmol) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylmethoxysilyl-3,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**138**) in 20 mL Et₂O, 20 mL Aceton und 10 mL dest. H₂O gelöst und mit 0.34 g (5.93 mmol, 6.0 Äq.) KOH versetzt. Nach 24 h Rühren bei Rt wurden zur Phasentrennung 30 mL Et₂O zugesetzt. Die wässrige Phase wurde zwei Mal mit 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Es wurde eine Rohausbeute von 0.74 g als hochviskoses dunkelrotes Öl gewonnen. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 10:1+5 Vol-%) wurden nach 4 d bei Rt Kristalle vom Öl abgetrennt, mit Pentan gewaschen, in EtOH aufgenommen und in der Wärme gelöst. Nach 2 h wurde das reine Produkt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[bis(trimethylsilyl)]-1-(diphenylsilanol)ferrocen (**146**) in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 0.33 g (0.56 mmol, 58%) erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 7 besprochen.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+ 5 Vol-%) = 0.36.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.21 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.24 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.85 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.70 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.57 (td, 1H, J_{HH}=2.1 Hz, J_{HH}=1.0 Hz; Cp-CH), 3.75 (dt, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 3.91 (td, 1H, J_{HH}=2.2 Hz, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 4.04 (dt, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, J_{HH}=1.0 Hz; Cp-CH), 4.16 (d, 1H, J_{HH}=1.2 Hz; Cp-CH, C_qCHC_q), 4.20 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 4.35 (d, 1H, J_{HH}=0.9 Hz; Cp-CH, C_qCHC_q), 7.18-7.25 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.28-7.37 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.87-7.91 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 8.18-8.21 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 8.70 (bs, 1H; SiOH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.4 (3C) [Si(CH₃)₃], 43.6 (2C) [N(CH₃)₂], 61.0 (1C) (CpCH₂N), 71.3 (1C) (Cp-CH), 73.2 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CSi), 73.5 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CSi), 74.4 (1C) (Cp-CSi), 76.3 (1C) (Cp-CH), 78.7 (1C) (Cp-CH), 80.1 (1C) (Cp-CH), 92.3 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.9 (2C) (Ph-C_{meta}),

128.0 (2C) (Ph- C_{meta}), 129.7 (1C) (Ph- C_{para}), 129.8 (1C) (Ph- C_{para}),
135.1 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.3 (2C) (Ph- C_{ortho}), 139.0 (1C) (Ph- C_{ipso}),
139.8 (1C) (Ph- C_{ipso}).

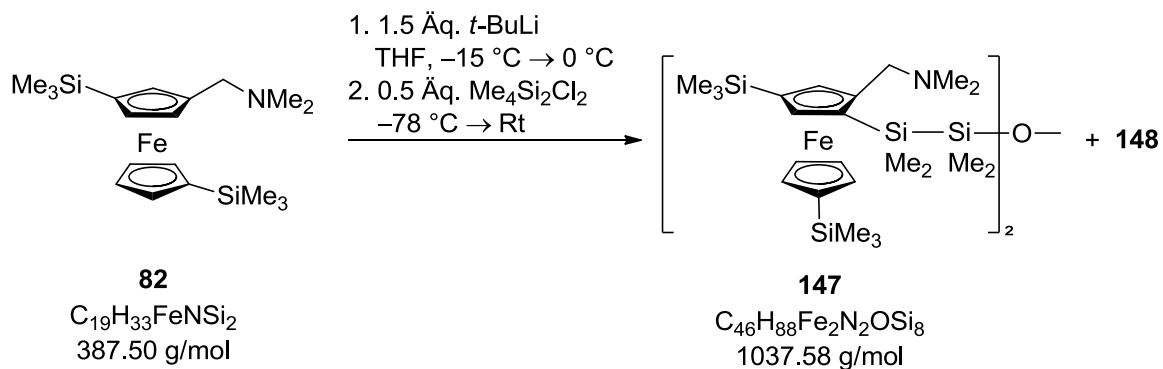
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.9$ (1Si) [$Si(CH_3)_3$], -3.3 (1Si) [$Si(CH_3)_3$],
 -12.0 (1Si) [$Si(OH)Ph_2$].

Elementaranalyse Berechnet: C 63.56 H 7.40 N 2.39
Gemessen: C 64.0 H 7.4 N 2.3

ESI(+)MS $t_R=6.54$ min: 586 (67) [$(M+H)^+$], 541 (100) [$(M-NMe_2)^+$].

Schmelzpunkt 157.4°C

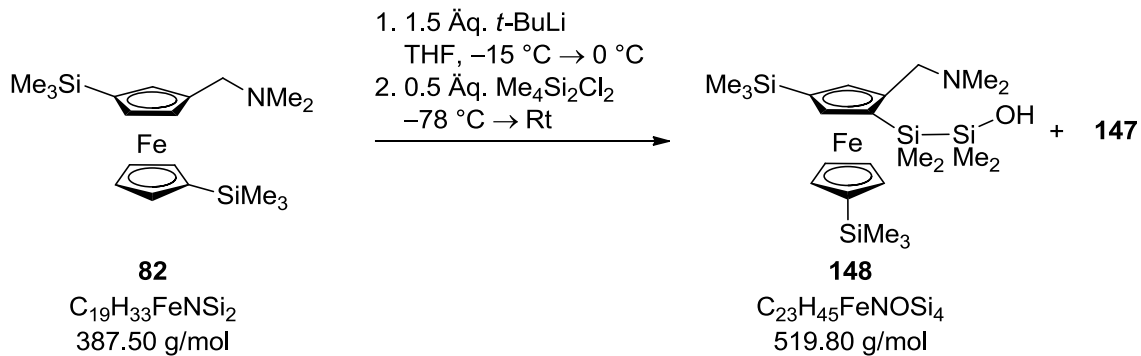
Umsetzung von 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) mit Tetramethyldichlordisilan zum Dimer **147** und Silanol **148**



Zu 0.30 g (0.77 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 50 mL Et_2O wurden bei -15 °C tropfenweise 0.61 mL (1.16 mmol, 1.5 Äq., 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi zugesetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 30 Minuten auf 0 °C wurde das Gemisch bei -78 °C mit 0.08 mL (0.39 mmol) Tetramethyldichlordisilan umgesetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit 20 mL Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5%; Pentan: Et_2O+Et_3N) wurde das Si–O–Si-verbrückte Dimer **147** in Form von rotbraunen Kristallen in einer Ausbeute von 0.11 g (0.11 mmol, 28%) erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 7 besprochen. Zudem wurde in einer weiteren Fraktion 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-bis(dimethylsilyl)-1-ol-3,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**148**) (0.12 g, 888.26 g/mol, 0.14 mmol, 36%) erhalten.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+ Et ₃ N, 5:1+5 Vol-%) = 0.74
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.08 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.26 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.30 [s, 9H; Si(CH ₃) ₂], 0.34 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.38 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.44 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.56 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.60 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 0.61 [s, 1H; SiCH(H) ₂], 1.01 [s, 2H; SiCH ₂ (H)], 1.37 [s, 2H; SiCH ₂ (H)], 2.05 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.06 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.87 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.1 Hz; CpCH(H)N], 3.66 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.0 Hz; CpCH(H)N], 3.81-3.83 (m, 1H; Cp-CH), 4.07-4.09 (m, 1H; Cp-CH), 4.10-4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.25-4.27 (m, 1H; Cp-CH), 4.30-4.32 (m, 1H; Cp-CH), 4.56-4.59 (m, 1H, Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -2.2 (1C) [SiSi(CH ₃)], -2.1 (1C) [SiSi(CH ₃)], 0.4 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 0.6 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 3.0 (1C) [Si(CH ₃)], 3.3 (1C) [Si(CH ₃)], 45.2 (2C) [N(CH ₃) ₂], 60.5 (1C) [CpCH ₂ N], 70.5 (1C) [Cp-CH], 72.0 (1C) [Cp-CH], 73.3 (1C) [Cp-CH], 73.4 (1C) [CpCSi], 73.7 (1C) [CpCSi], 74.8 (1C) [CpCSi], 75.9 (1C) [Cp-CH], 79.1 (1C) [Cp-CH], 79.8 (1C) [Cp-CH], 93.0 (1C) [CpCCH ₂].
²⁹Si-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -24.6 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -3.3 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -2.7 (1Si) [Si(CH ₃) ₃], 5.3 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].
GC-EI(+)^{MS}	m/z: 1037 (4) [M ⁺], 1021 (75) [M ⁺ -CH ₃], 1020 (100) [M ²⁺ -CH ₃], 976 (89) [M ³⁺ -CH ₂ N(CH ₃) ₂], 707 (36) {M ⁺ -2[CH ₂ NCH ₃] ₃ -5(CH ₃)-2[Si(CH ₃) ₃ +4H}, 663 (32) 707 (36) {M ⁺ -2[CH ₂ NCH ₃] ₃ -3(CH ₃)-3[Si(CH ₃) ₃ +2H}, 635 (29) {(SiH ₃)Fc-[Si(CH ₃) ₂] ₂ O[Si(CH ₃) ₂ SiH-Fc] ⁺ , 575 (54) {Fc-[Si(CH ₃) ₂] ₂ O[Si(CH ₃) ₂ SiH-Fc] ³⁺ , 531 (43) {Fc-[SiH] ₂ O[Si(CH ₃) ₃ SiH-Fc] ⁵⁺ , 487 (18) {Fc+2(SiCH ₃) ₃ [CH ₂ N(CH ₃) ₂]+Si(CH ₃) ₂ +SiCH ₃ } ²⁺ , 475 (29) {Fc+2(SiCH ₃) ₃ [CH ₂ N(CH ₃) ₂]+Si(CH ₃) ₂ +SiH ₂ } ⁺ , 444 (75) {Fc+2(SiCH ₃) ₃ [CH ₂ N(CH ₃) ₂]+Si(CH ₃) ₂ } ⁺ .

Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-bis(dimethylsilyl)-1-ol-3,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (148)



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**82**) in 50 mL Et₂O gelöst und bei -15 °C mit 0.61 mL (1.16 mmol, 1.3 Äq, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi umgesetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 30 Minuten auf 0 °C wurde das Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 0.08 mL (0.39 mmol) Tetramethyldichlordisilan tropfenweise umgesetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgte die Hydrolyse mit 20 mL Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (1:1+5 Vol-%, Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das silanolsubstituierte Produkt **148** in Form eines rotbraunen Öls in einer Ausbeute von 0.30 g (0.58 mmol, 75%) erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O+ Et₃N, 5:1+ Vol-5%) = 0.60.

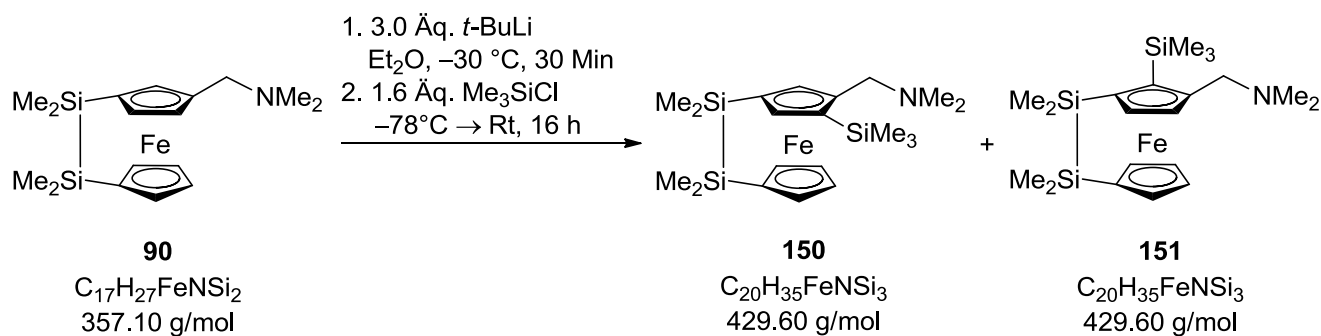
¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.18 [s, 3H, SiCH₃], 0.24 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.26 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.38 [s, 3H, SiCH₃], 0.45 [s, 3H, SiCH₃], 0.58 [s, 3H, SiCH₃], 1.94 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.64 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.69 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.88 (td, 1H, J_{HH}=2.2 Hz, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.04 (d, 1H, J_{HH}=1.0 Hz; Cp-CH), 4.07 (td, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.14 (d, 1H, J_{HH}=1.2 Hz; Cp-CH), 4.17 (dt, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.45 (dt, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, 1.1 Hz; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = -3.7 (1C) [SiCH₃(CH₃)(CH₃)₂OH], -2.7 (1C) [SiCH₃(CH₃)(CH₃)₂OH], 0.2 (3C) [Si(CH₃)₃], -0.6 (3C) [Si(CH₃)₃], 1.1 (1C) [Si(CH₃)₂CH₃(CH₃)OH], 1.8 (1C) [Si(CH₃)₂CH₃(CH₃)OH], 44.6 (2C) [N(CH₃)₂], 60.0 (1C) [CpCH₂N], 70.9 (1C) [Cp-CH], 71.5 (1C) [Cp-CH], 73.3 (1C) [CpCSi], 73.5 (1C) [Cp-CH], 74.5 (1C) [CpCSi], 74.7 (1C) [Cp-CH], 75.5 (1C) [CpCSi], 79.6 (1C) [Cp-CH], 80.0 (1C) [Cp-CH], 90.3 (1C) [CpCCH₂].

$^{29}\text{Si-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -25.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -3.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -2.7 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 4.1 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

GC-EI(+) MS m/z : 521 (29) [M^{2+}], 520 (70) [M^+], 475 (100) [$M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$].

Synthese von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisila-3-trimethylsilylferrocenophan (**150**) und dem Isomer **151**



Zu 0.18 g (0.51 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 30 mL Et₂O wurden 0.82 mL (1.55 mmol, 3.0 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -30 °C hinzugegeben. Nach 30 Minuten wurden bei -78 °C 0.13 mL (1.03 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylchlorsilan zugesetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und der dreimaligen Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 50:1+5 Vol-%) wurde das Produkt **150** als rotes Öl erhalten. Ebenfalls wurde das Isomer **151** bei Ansätzen mit nicht optimal eingestellter Reaktionsführung erhalten.

Analytische Daten vom trisilylierten **150**

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.63.

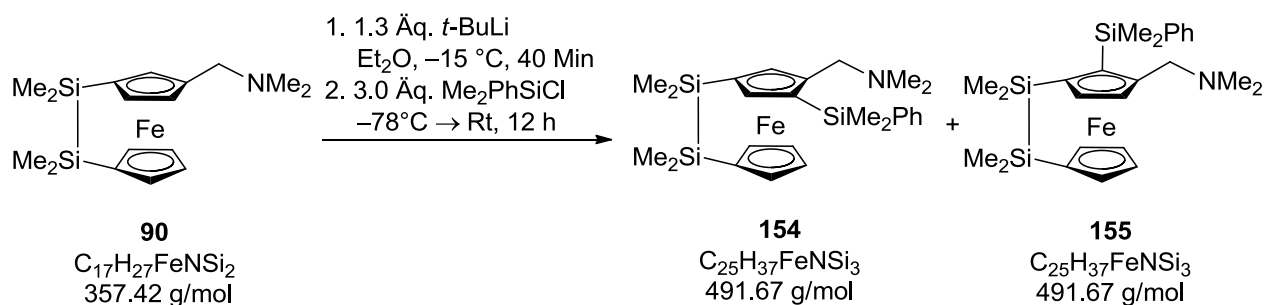
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.28$ [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.31 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.32 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.33 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0.41 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.02 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.79 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.53 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.80 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.24 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.44 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.49 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.51 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=0.9$ Hz; Cp-CH), 4.62 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	(100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.1$ (1C) [Si(CH ₃)], -1.9 (1C) [Si(CH ₃)], -1.8 (1C) [Si(CH ₃)], -1.6 (1C) [Si(CH ₃)], 0.4 (3C) [Si(CH ₃) ₃], 45.0 (2C) [N(CH ₃) ₂], 60.0 (1C) (CpCH ₂ N), 72.1 (1C) (Cp-CSi), 72.3 (1C) (Cp-CH), 73.5 (1C) (Cp-CH), 73.7 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (Cp-CSi), 74.3 (1C) (Cp-CH), 75.0 (1C) (Cp-CSi), 80.2 (1C) (Cp-CH), 80.7 (1C) (Cp-CH), 93.9 (1C) (CpCCH ₂ N).		
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.7$ (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -9.6 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -10.6 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].		
GC-(+)MS	$t_{\text{R}} = 6.10$ min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 429 (100) (M^+), 385 (48) [(M -NMe ₂) ⁺], 356 (98) [(M -SiMe ₃) ⁺], 313 (21) [(M -SiMe ₃ -NMe ₂) ⁺].		
Elementaranalyse	Berechnet: C 55.92	H 8.21	N 3.26
	Gemessen: C 54.0	H 8.5	N 2.6

Analytische Daten des sterisch anspruchsvolleren Isomers 151

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 10:1+5 Vol-%) = 0.25.		
$^1\text{H-NMR}$	(300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.31$ [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.32 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.33 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.34 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.50 [s, 3H; Si(CH ₃)(CH ₃) ₂], 0.65 [s, 3H; Si(CH ₃)(CH ₃) ₂], 1.37 [s, 3H; Si(CH ₃)(CH ₃) ₂], 1.82 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.54 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.4$ Hz; CpCH(H)N], 3.72 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.4$ Hz; CpCH(H)N], 3.85 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.29 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.41 (m, 2H; Cp-CH), 4.45 (m, 1H; Cp-CH), 4.53 (m, 1H; Cp-CH).		
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$	Aufgrund von Überlagerungen nicht einwandfrei charakterisierbar.		
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$	(59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.0$ (1Si) [Si(CH ₃) ₃], -9.9 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -10.6 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].		

Synthese von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisila-3-(dimethylphenylsilyl)ferrocenophan (154) und dem Isomer 155



Zu 0.20 g (0.56 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethylsilaferrocenophan (**90**) in 30 mL Et₂O wurden 0.38 mL (0.73 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -15 °C zugegeben. Nach 40 Minuten wurde das rötliche Gemisch mit 0.28 mL (1.68 mmol, 3.0 Äq.) Dimethylphenylchlorsilan bei -78 °C versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und der dreimaligen Extraktion mit jeweils 30 mL Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O 20:1+ 5 Vol-% Et₃N) konnte das trisilylierte Produkt **154** als rotes Öl erhalten werden (0.136 g, 0.28 mmol, 50%). Ebenfalls wurde das sterisch anspruchsvollere Isomer **155** bei Ansätzen mit variierender Reaktionsführung erhalten.

Analytische Daten des trisilylierten 154

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+5 Vol-%) = 0.85.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.30 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.32 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.39 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.41 [s, 6H; Si(CH₃)₂Ph], 1.94 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.77 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.4 Hz; CpCH(H)N], 3.45 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.4 Hz; CpCH(H)N], 3.82 (m, 1H; Cp-CH), 4.32 (m, 1H; Cp-CH), 4.37 (m, 1H; Cp-CH), 4.48 (m, 1H; Cp-CH), 4.49 (d, 1H, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 4.65 (d, 1H, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 7.20-7.27 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.73-7.76 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR Aufgrund von Überlagerungen nicht einwandfrei charakterisierbar.

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -10.5 (1Si) [Si(CH₃)₂], -9.8 (1Si) [Si(CH₃)₂], -7.9 (1Si) [Si(CH₃)₂Ph].

Elementaranalyse	Berechnet: C 61.07	H 7.59	N 2.85
	Gemessen: C 61.0	H 7.6	N 2.8

GC-(+)MS (7.96 min): 491 (87) $[(M+H)^+]$, 447 (12) $[M-(NMe_2)^+]$, 356 (100) $[M-(Me_2PhSi)^+]$.

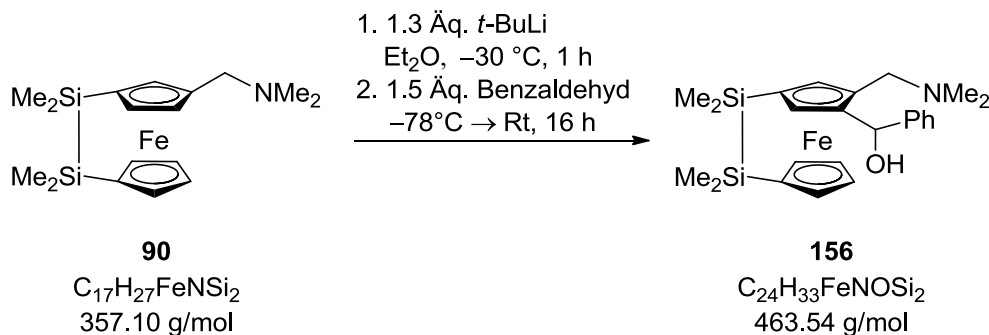
Analytische Daten des sterisch anspruchsvolleren Isomers 155

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.27 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.28 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.31 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.32 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.39 [s, 6H; Si(CH₃)₂Ph], 1.96 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.70 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.4$ Hz; CpCH(H)N], 3.54 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.4$ Hz; CpCH(H)N], 3.87 (m, 1H; Cp-CH), 4.11 (m, 1H; Cp-CH), 4.20 (m, 1H; Cp-CH), 4.25 (m, 1H; Cp-CH), 4.35 (m, 1H; Cp-CH), 4.39 (m, 1H; Cp-CH), 6.88-6.89 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.40-7.42 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR Aufgrund von Überlagerungen nicht einwandfrei charakterisierbar.

^{29}Si -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -10.4 (1Si) [Si(CH₃)₂], -9.7-(-9.9) (1Si) [Si(CH₃)₂], -7.8 (1Si) [Si(CH₃)₂Ph].

Synthese von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisila-3-(phenyl-1-carbinol)ferrocenophan (156)



Es wurden 0.24 g (0.67 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 50 mL Et₂O gelöst und bei -30 °C langsam 0.47 mL (0.88 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) zugegeben. Nach ca. 1 h bei -30 °C wurde das Reaktionsgemisch bei -78 °C mit 1.00 mL (1.03 mmol, 1.5 Äq.) Benzaldehyd versetzt und bei Rt über Nacht gerührt. Die dunkel bräunliche Lösung wurde bei 0 °C mit H₂O hydrolysiert. Nach Extraktion mit Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 1:1+5 Vol-%) liefert 0.12 mg (0.26 mmol, 39%) des rötlichen Produkt **156**.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.33.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.10 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.18 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.23 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.26 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 1.37 [s, 1H; HC(OH)Ph], 2.24 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.62 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.3 Hz; CpCH(H)N], 4.38 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.3 Hz; CpCH(H)N], 4.19 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 0.9 Hz; Cp-CH), 4.24 (dt, 1H, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.36-4.38 (m, 1H; Cp-CH), 4.39-4.41 (m, 1H; Cp-CH), 4.87 (d, 1H, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 5.00 (d, 1H, J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 7.10-7.12 (m, 3H; Ph-C_{meta}C_{para}), 7.97-8.01 (m, 2H; Ph-C_{ortho}). Das Proton der HC(OH)Ph-Funktion ist aufgrund der schnellen Austauschreaktion nicht detektierbar.

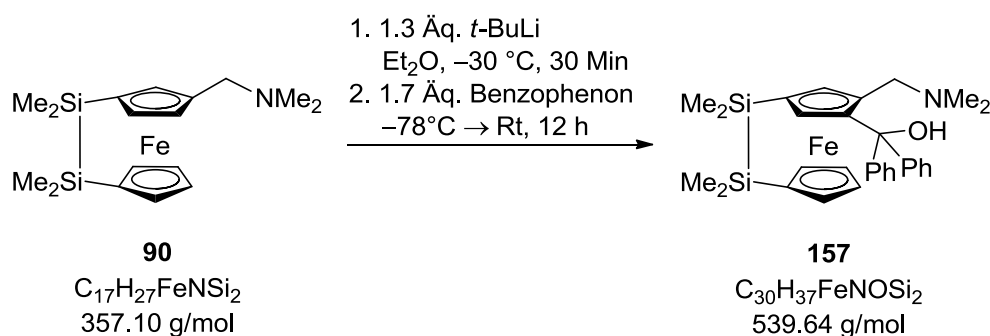
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -2.5 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -2.4 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -2.2 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -1.9 (1C) [Si(CH₃)CH₃], 45.3 (2C) [N(CH₃)₂], 57.3 (1C) (CpCH₂N), 71.2 (1C) [CpCH(OH)Ph], 74.9 (2C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CH), 77.1 (1C) (Cp-CH), 73.5 (1C) (Cp-CSi), 75.1 (1C) (Cp-CSi), 77.2 (1C) (Cp-CH), 80.5 (1C) (Cp-CH), 81.5 (1C) (Cp-CH), 93.0 (1C) (CpCCH₂), 128.3 (2C) (Ph-C_{para}), 128.3 (1C) (Ph-C_{meta}), 128.9 (2C) (Ph-C_{ortho}), 131.6 (1C) (Ph-C_{ipso}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -9.7 (1Si) [Si(Me)₂], -9.8 (1Si) [Si(Me)₂].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 62.19	H 7.18	N 3.02
	Gemessen:	C 61.8	H 7.2	N 2.9

GC-ESI(+)-MS *m/z* (%): 463 (35) [(M+H)⁺], 462 (100) (M)⁺, 417 (87) [(M-NMe₂)⁺].

Synthese von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisila-3-(diphenyl-1-carbinol)ferrocenophan (**157**)



Es wurden 0.26 g (0.75 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 50 mL Et₂O gel\u00f6st und bei -30 °C langsam 0.51 mL

(0.97 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) zugetropft. Nach 30 Minuten wurde das orange-rötliche Reaktionsgemisch bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.23 g (1.26 mmol, 1.7 Äq.) Benzophenon versetzt und 12 h bei Rt gerührt. Die bräunlich-grüne Lösung wurde bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hydrolysiert und die wässrige Phase drei Mal mit 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N ; 50:1+5 Vol-%) lieferte 0.37 g (0.68 mmol, 92%) des rötlichen Produkts **157**. Der nach mehreren Tagen erhaltenen kristalline Niederschlag wurde mit Pentan gewaschen und in Et_2O umkristallisiert. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse der intensiv roten, kubischen Kristalle wird in Kapitel 8 besprochen.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.68.

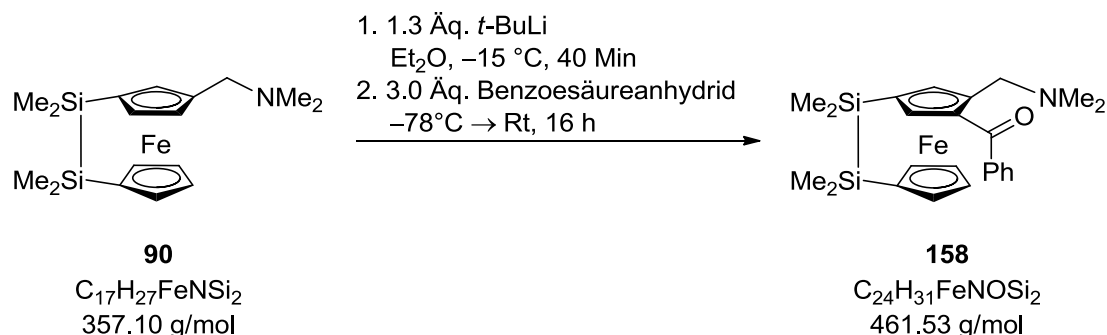
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.18 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 0.23 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 0.25 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 0.43 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 1.75 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.52 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.48 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.2$ Hz; CpCH(H)N], 3.90 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.12 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.29 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.5$ Hz; Cp-CCHC), 4.35 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.5$ Hz; Cp-CCHC), 4.47 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.62 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-CH), 6.94-7.10 (m, 4H; Ph- C_{meta}), 7.25-7.30 (m, 2H; Ph- C_{para}), 7.49-7.53 (m, 2H; Ph- C_{ortho}), 7.96-8.00 (m, 2H; Ph- C_{ortho}), 8.14 [bs, 1H; C(Ph) $_2$ OH].

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -3.4 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], -3.0 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], -0.7 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], -0.6 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$], 44.2 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 58.9 (1C) (CpCH $_2$ N), 69.9 (1C) (Cp-CSi), 72.0 (1C) (Cp-CSi), 74.2 (1C) (Cp-CH), 74.5 (1C) (Cp-CH), 76.1 (1C) (Cp-CH), 76.1 (1C) (Cp-CH), 77.1 (1C) (Cp-CH), 77.5 (1C) (Cp-CH), 77.8 (1C) (Cp-CC), 85.4 (1C) [Cp-CC(OH)Ph $_2$], 100.8 (1C) [Cp-CC(OH)Ph $_2$], 126.6 (1C) (Ph- C_{para}), 126.7 (1C) (Ph- C_{para}), 127.3 (2C) (Ph- C_{meta}), 127.7 (2C) (Ph- C_{meta}), 128.0 (1C) (Ph- C_{ortho}), 128.1 (1C) (Ph- C_{ortho}), 128.3 (2C) (Ph- C_{ortho}), 148.5 (1C) (Ph- C_{ipso}), 150.6 (1C) (Ph- C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -11.7 (1Si) [$\text{Si}(\text{Me})_2$], -12.5 (1Si) [$\text{Si}(\text{Me})_2$].

GC-ESI(+) MS *m/z* (%): 542 (30) [($M+2\text{H}$) $^+$], 541 (40) [($M+\text{H}$) $^+$], 540 (100) (M^+).

Elementaranalyse	Berechnet: C 66.77	H 6.91	N 2.60
	Gemessen: C 66.7	H 6.8	N 2.6

Umsetzung des disila-Ferrocenophans **90** mit Benzoesäureanhydrid zu **158**

Zu 0.20 g (0.56 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 30 mL Et₂O wurden 0.38 mL (0.73 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -15 °C hinzugegeben. Nach 40 Minuten wurden bei -78 °C 0.38 g (1.68 mmol, 3.0 Äq.) Benzoesäureanhydrid zugesetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und der dreimaligen Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N; 10:1+5 Vol-%) wurde das Produkt **158** als rotes Öl erhalten werden (22 mg, 0.05 mmol, 9%).

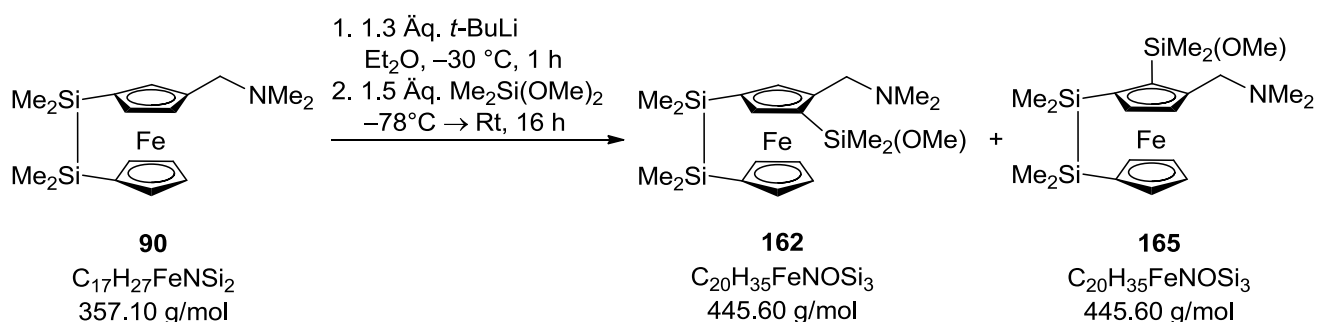
R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.09.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.10 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.17 [s, 3H; Si(CH₃)], 0.23 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.26 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 2.23 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.63 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.4 Hz; CpCH(H)N], 4.19 (m, 1H; Cp-CH), 4.24 (m, 1H; Cp-CH), 4.36-4.41 (m, 3H; CpCH(H)N, Cp-CH), 4.87 (m, 1H; Cp-CH), 4.99 (m, 1H; Cp-CH), 7.29-7.32 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.97-8.00 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR Aufgrund von Überlagerungen nicht einwandfrei charakterisierbar.

GC-MS (8.51 min): 461 (87) [(*M*+H)⁺], 418 (50) [*M*⁺-(NMe₂)+H], 356 (100) [*M*-[C(O)Ph]⁺].

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[2]-tetramethyldisila-1-(dimethylmethoxy)ferrocenophan (**162**) und dem Isomer **165**



Zu 0.24 g (0.68 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 30 mL Et_2O wurden 0.47 mL (0.88 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei $-30\text{ }^\circ C$ hinzugegeben. Nach 1 h wurden bei $-78\text{ }^\circ C$ 0.14 mL (1.03 mmol, 1.5 Äq.) Dimethyldimethoxysilan zugesetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und der dreimaligen Extraktion der wässrigen Phase mit Et_2O wurden die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N ; 10:1+5 Vol-%) konnte das Produkt **162** als rotes Öl erhalten werden. Nach mehreren Tagen wurden Kristalle beobachtet. (Messnummer 2844 oder 2568). Zudem wurde bei einem weiteren Ansatz das 1,2,3-substituierte Produkt **165** erhalten und zur Erhöhung der Reinheit wiederholt gesäult (Pentan+5 Vol-% Et_3N). **165** wurde in Form roter Kristalle in einer Ausbeute von 27 mg (0.006 mmol, 5%) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 8.

Analytische Daten von **162** vor der säulenchromatographischen Aufreinigung

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.67.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.28 [s, 3H; $Si(CH_3)CH_3$], 0.29 [s, 3H; $Si(CH_3)CH_3$], 0.31 [s, 3H; $Si(CH_3)CH_3$], 0.33 [s, 3H; $Si(CH_3)CH_3$], 0.49 [s, 3H; $Si(OCH_3)(CH_3)_2$], 0.51 [s, 3H; $Si(OCH_3)(CH_3)_2$], 2.06 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.95 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.5\text{ Hz}$; CpCH(H)N], 3.52 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.5\text{ Hz}$; CpCH(H)N], 3.46 [s, 3H; $Si(OCH_3)$], 3.83 (dt, 1H, $J_{HH}=2.2, 0.9\text{ Hz}$; Cp-CH), 4.27 (dt, 1H, $J_{HH}=2.2, 1.0\text{ Hz}$; Cp-CH), 4.44 (td, 1H, $J_{HH}=2.1, 1.1\text{ Hz}$; Cp-CH), 4.49 (td, 1H, $J_{HH}=2.1, 1.0\text{ Hz}$; Cp-CH), 4.61 (d, 1H, $J_{HH}=0.8\text{ Hz}$; $C_qCp-CHC_q$), 4.70 (d, 1H, $J_{HH}=1.0\text{ Hz}$; $C_qCp-CHC_q$).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -2.1 (1C) [$CpSi(CH_3)CH_3$], -2.0 (1C) [$CpSi(CH_3)CH_3$], -1.9 (1C) [$CpSi(CH_3)CH_3$], -1.7 (1C) [$CpSi(CH_3)CH_3$], -0.6 (1C) [$Si(CH_3)(OCH_3)$], -0.5 (1C) [$Si(CH_3)(OCH_3)$].

[Si(CH₃)(OCH₃)], 45.0 (2C) [N(CH₃)₂], 50.5 (1C) [CpSi(OCH₃)], 59.7 (1C) (CpCH₂N), 72.6 (1C) (Cp-CSi), 72.7 (1C) (Cp-CSi), 72.8 (1C) (Cp-CH), 73.6 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CH), 74.5 (1C) (Cp-CH), 75.1 (1C) (Cp-CSi), 80.4 (1C) (Cp-CH), 80.7 (1C) (Cp-CH), 93.6 (1C) (Cp-CCH₂N).

¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -10.2 (1Si) [Si(CH₃)₂], -9.4 (1Si) [Si(CH₃)₂], 10.7 (1Si) [Si(CH₃)₂(OCH₃)].

GC-(+)MS t_R = 6.38 min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 445 (88) (M⁺), 401 (38) [M-(NMe₂)⁺], 356 (100) {M-[Si(OMe)Me₂]⁺}, 312 (25) {(M)²⁺-(NMe₂)-[Si(OMe)Me₂]}.

Analytische Daten von 162 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.33 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.37 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.41 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.47 [s, 3H; Si(CH₃)CH₃], 0.51, 0.63 [s, 3H; Si(OCH₃)(CH₃)₂], 1.91 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.41 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.37 [s, 3H; Si(OCH₃)(CH₃)₂], 3.68 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.81 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.12 (d, 1H, J_{HH}=2.2 Hz; C_qCp-CHC_q), 4.19 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.46 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.62 (d, 1H, J_{HH}=2.2 Hz; C_qCp-CHC_q), 4.95 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH).

¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -1.9 (1C) [SiCH₃(CH₃)], -1.3 (1C) [SiCH₃(CH₃)], -0.5 (1C) [SiCH₃(CH₃)], -0.3 (1C) [SiCH₃(CH₃)], 0.4 (1C) [Si(CH₃)(OCH₃)], 1.2 (1C) [Si(CH₃)(OCH₃)], 44.6 (2C) [N(CH₃)₂], 49.5 (1C) [CpSi(OCH₃)], 59.8 (1C) (CpCH₂N), 70.6 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 73.1 (1C) (Cp-CH), 74.0 (1C) (Cp-CSi), 74.7 (1C) (Cp-CSi), 75.3 (1C) (Cp-CH), 75.8 (1C) (Cp-CH), 77.2 (1C) (Cp-CH), 81.0 (1C) (Cp-CSi), 94.3 (1C) (Cp-CCH₂N).

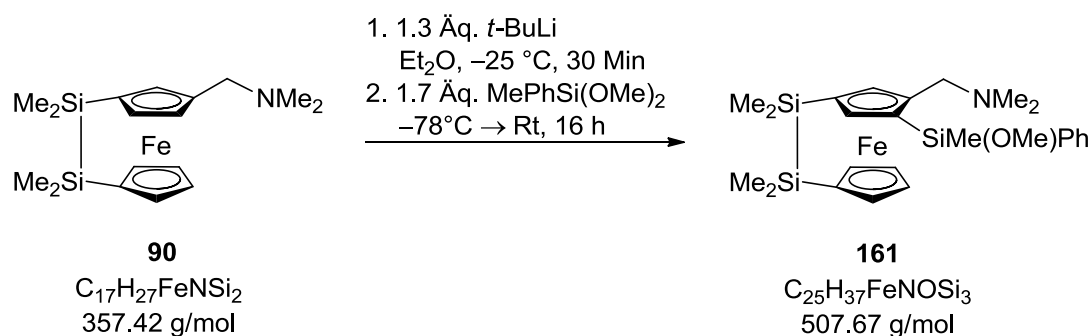
¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.7 (1Si) [Si(CH₃)₂], -6.0 (1Si) [Si(CH₃)₂], 14.2 (1Si) [Si(CH₃)₂(OCH₃)].

GC-(+)MS t_R = 6.69 min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 430 (100) [M⁺].

Analytische Daten des sterisch anspruchsvolleren Isomers 165

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 10:1+5 Vol-%) = 0.38.			
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.34 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.38 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.41 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.47 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.51 [s, 3H; Si(OCH ₃)(CH ₃)], 0.63 [s, 3H; Si(OCH ₃)(CH ₃)], 1.91 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.42 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.38 [s, 3H; Si(OCH ₃)(CH ₃) ₂], 3.68 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.81 (dt, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.19 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.46 (td, 1H, J _{HH} =2.1, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.63 (m, 1H; Cp-CH), 4.93 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH).			
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -1.9 (1C) [CpSi(CH ₃)CH ₃], -1.3 (1C) [CpSi(CH ₃)CH ₃], -0.5 (1C) [CpSi(CH ₃)CH ₃], -0.3 (1C) [CpSi(CH ₃)CH ₃], 0.4 (1C) [Si(CH ₃)(OCH ₃)], 1.2 (1C) [Si(CH ₃)(OCH ₃)], 44.6 (2C) [N(CH ₃) ₂], 49.4 (1C) [CpSi(OCH ₃)], 59.8 (1C) (CpCH ₂ N), 70.6 (1C) (Cp-CH), 72.9 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 75.3 (1C) (Cp-CH), 75.8 (1C) (Cp-CH), 75.9 (1C) (Cp-CSi), 77.2 (1C) (Cp-CH), 78.3 (1C) (Cp-CSi), 78.3 (1C) (Cp-CSi), 94.3 (1C) (Cp-CCH ₂ N).			
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.7 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -6.0 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], 14.2 (1Si) [Si(CH ₃) ₂ (OCH ₃)].			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 53.91	H 7.92	N 3.14
	Gemessen:	C 53.4	H 7.9	N 2.9
GC-EI(+)^{MS}	t _R = 6.55 min [50 °C (2.5 min) - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 533 (24) {M+[Si(OMe)Me ₂]}, 532 (37) {M+[Si(OMe)Me ₂] ⁺ }, 531 (100) {M+[Si(OMe)Me ₂] ⁺ }, 444 (8) (M ⁺), 443 (19) (M ²⁺), 387 (22) [M-(CH ₂ NMe ₂) ⁺].			

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[2]-tetramethyldisila-1-(methoxymethoxyphenyl)ferrocenophan (161)



Es wurden 0.16 g (0.45 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 30 mL Et_2O gelöst und bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit 0.31 mL (0.58 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt. Nach 30 Minuten wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.14 mL (0.76 mmol, 1.7 Äq.) Methyl(dimethoxyphenyl)silan zugeversetzt, binnen 1 h auf Rt aufgewärmt und anschließend weitere 16 h bei Rt gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse wurde die wässrige Phase drei Mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N ; 50:1+5 Vol-%) lieferte das rötlichen methoxysilylsubstituierte Produkt **161**. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 8 besprochen.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.78.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.24 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], 0.25 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], 0.32 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], 0.27 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], 0.74 [s, 3H; $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)$], 2.04 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.91 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.50 [s, 3H; $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)$], 3.51 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.89 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 0.9 Hz; Cp-CH), 4.33 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.1$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.41 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 0.9 Hz; Cp-CH), 4.47 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.1$, 1.2 Hz; Cp-CH), 4.55 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=0.9$ Hz; $\text{C}_q\text{Cp-CHC}_q$), 4.72 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz; $\text{C}_q\text{Cp-CHC}_q$), 7.27-7.32 (m, 3H; Ph-*meta*, Ph-*H*_{para}), 7.90-7.92 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

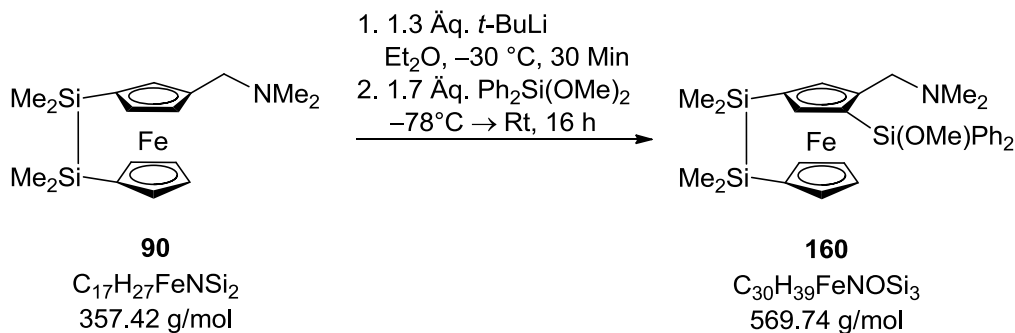
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -2.3 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], -1.97 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], -1.96 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], -1.91 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$], -1.7 (1C) [$\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)$], 45.1 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.1 (1C) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)$], 59.4 (1C) (CpCH₂N), 71.8 (1C) (Cp-CSi), 72.7 (1C) (Cp-CSi), 73.0 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CH), 74.3 (1C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CSi), 80.6 (1C) (Cp-CH),

81.2 (1C) (Cp-CH), 93.8 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.8-128.2 (2C) (Ph-C_{meta}), 129.8 (1C) (Ph-C_{para}), 134.1 (2C) (Ph-C_{ortho}), 145.8 (1C) (Ph-C_{ipso}).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 1.4 (1Si) [Si(OCH₃)CH₃Ph], -9.8 (1Si) [Si(CH₃)₂], -10.3 (1Si) [Si(CH₃)₂].

GC-(+)MS t_R = 9.24 min [50 °C (2.5 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%): 507 (90) (M⁺), 464 (14) [(M-NMe₂)⁺], 356 (100) {[M-Si(OMe)MePh]⁺}.

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[2]-tetramethyldisila-1-(methoxydiphenyl)ferrocenophan (**160**)



Es wurden 0.19 g (0.54 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 25 mL Et₂O gelöst und bei -30 °C langsam mit 0.37 mL (0.70 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt. Nach 30 Minuten wurden bei -78 °C 0.22 mL (0.92 mmol, 1.7 Äq.) Dimethoxydiphenylsilan zugesetzt, binnen 1 h auf Rt aufgewärmt und weitere 16 h bei Rt gerührt. Die dunkel orange gefärbte Lösung wurde bei 0 °C mit dest. H₂O hydrolysiert. Nach dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+Et₃N 50:1+5 Vol-%) erzielte 0.26 mg (0.45 mmol, 85%) des rötlichen diphenylmethoxysilylierten Zielprodukts **160**.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 10:1+5 Vol-%) = 0.61.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.23 [s, 3H; Si(CH₃)₃CH₃], 0.25 [s, 3H; Si(CH₃)₃CH₃], 0.27 [s, 3H; Si(CH₃)₃CH₃], 0.34 [s, 3H; Si(CH₃)₃CH₃], 1.98 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.84 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.4 Hz; CpCH(H)N], 3.51 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.59 [s, 3H, Si(OCH₃)], 3.97 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 0.9 Hz; Cp-CH), 4.28 (td, 1H, J_{HH}=2.1, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.47 (td, 1H, J_{HH}=2.1, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.66 (dt, 1H, J_{HH}=2.3, 0.9 Hz; Cp-CH), 4.68 (d, 1H, J_{HH}=1.3

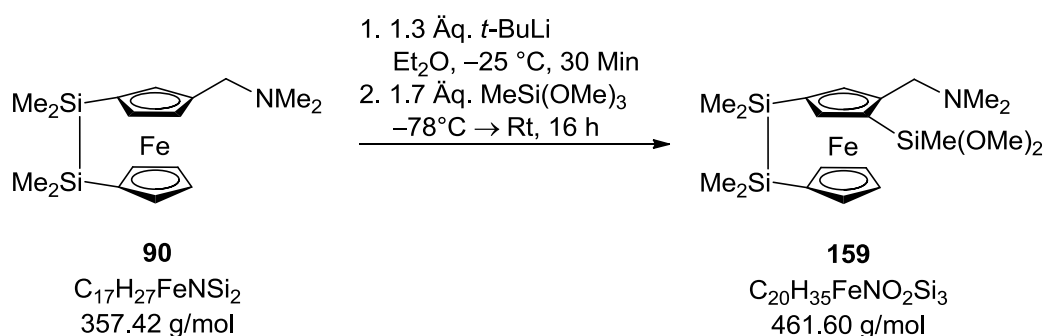
Hz; $C_qCp-CHC_q$), 4.78 (d, 1H, $J_{HH}=1.2$ Hz; $C_qCp-CHC_q$), 7.25 (m, 6H; Ph- $C_{meta}C_{para}$), 7.90 (m, 2H; Ph- C_{ortho}), 7.97 (m, 2H; Ph- C_{ortho}).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -2.3$ (1C) [Si(CH₃)CH₃], -1.9 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -1.7 (2C) [Si(CH₃)₂], 46.8 (1C) [CpSi(OCH₃)], 45.1 (2C) [N(CH₃)₂], 59.1 (1C) (CpCH₂N), 70.2 (1C) [Cp-CSi(OCH₃)], 72.7 (1C) (Cp-CSi), 75.7 (1C) (Cp-CSi), 73.5 (1C) (Cp-CH), 74.1 (1C) (Cp-CH), 74.7 (1C) (Cp-CH), 74.8 (1C) (Cp-CH), 80.7 (1C) (Cp-CH), 81.9 (1C) (Cp-CH), 94.3 (1C) (Cp-CCH₂N), 127.8 (2C) (Ph- C_{meta}), 128.3 (2C) (Ph- C_{meta}), 129.9 (1C) (Ph- C_{para}), 130.0 (1C) (Ph- C_{para}), 135.7 (2C) (Ph- C_{ortho}), 136.1 (1C) (Ph- C_{ipso}), 136.3 (2C) (Ph- C_{ortho}), 136.5 (1C) (Ph- C_{ipso}).

$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.3$ (1Si) [Si(OMe)Ph₂], -9.9 (1Si) (SiMe₂), -10.3 (1Si) (SiMe₂).

GC-(+)MS $t_R = 9.36$ min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 526 (100) [$M-(NMe_2)^+$].

Synthese von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-[2]-tetramethyldisila-1-(methyldimethoxy)ferrocenophan (**159**)



Zu 0.30 g (0.84 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethylsilaferrocenophan (**V**) in 50 mL Et₂O wurden 0.61 mL (1.16 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -25 °C zugegeben. Nach ca. 30 Minuten wurde das rötliche Gemisch mit 0.20 mL (1.43 mmol, 1.7 Äq.) Methyltrimethoxysilan bei -78 °C versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 16 h gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse und der dreimaligen Extraktion mit jeweils 30 mL Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das nicht aufgereinigte methyldimethoxysilylierte Produkt **159** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die säulenchromatographische Aufreinigung führte in den meisten Ansätzen zur Zersetzung. Es gelang jedoch durch eine ca. 3 cm gefüllte Säule (Pentan:Et₂O+Et₃N; 1:1+5 Vol-%) die Aufreinigung des Produkts **159**.

Durch die säulenchromatographischen Aufreinigung wurde eine reine Fraktion isoliert und charakterisiert.

Analytischen Daten von 159

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 10:1+5 Vol-%) = 0.70.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.29 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.30 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.31 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.32 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.51 [s, 3H; Si(OCH ₃) ₂ CH ₃], 2.12 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.02 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.4 Hz; CpCH(H)N], 3.52 [s, 3H; Si(OCH ₃)], 3.58 [s, 3H; Si(OCH ₃)], 3.64 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.92 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.46 (dt, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.49 (td, 1H, J _{HH} =2.1, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.53 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.73 (d, 1H, J _{HH} =1.2 Hz; C _q Cp-CHC _q), 4.75 (d, 1H, J _{HH} =1.3 Hz; C _q Cp-CHC _q).		
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.2 (1C) [Si(CH ₃)CH ₃], -2.1 (1C) [Si(CH ₃)CH ₃], -2.0 (1C) [Si(CH ₃)CH ₃], -1.9 (1C) [Si(CH ₃)CH ₃], -1.8 (1C) [Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂], 45.2 (2C) [N(CH ₃) ₂], 50.3 (1C) [CpSi(OCH ₃)], 50.4 (1C) [CpSi(OCH ₃)], 59.5 (1C) (CpCH ₂ N), 69.4 (1C) (Cp-CSi), 72.6 (1C) (Cp-CSi), 73.3 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CSi), 80.2 (1C) (Cp-CH), 80.6 (1C) (Cp-CH), 93.9 (1C) (Cp-CCH ₂ N).		
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -10.0 (1Si) (CpSi), -9.44 (1Si) (CpSi), -9.40 (1Si) (CpSi).		
GC-(+)MS	t _R = 6.47 min [80_1_40_300_5]; m/z (%): 461 (100) (M ⁺), 417 (42) [M-(NMe ₂) ⁺], 356 (63) {M-[Si(OMe) ₂ Me] ⁺ }.		
Elementaranalyse	Berechnet: C 52.04	H 7.64	N 3.03
	Gemessen: C 50.6	H 7.5	N 2.8

Analytische Daten von 159 nach der säulenchromatographischen Aufreinigung

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 1:1+5 Vol-%) = 0.68.		
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.33 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.44 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.47 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.51 [s, 3H; Si(CH ₃)CH ₃], 0.53 [s, 3H; SiCH ₃ (OCH ₃) ₂], 2.02 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.65 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.42 [s, 3H; Si(OCH ₃)],		

3.59 [s, 3H; Si(OCH₃)], 3.72 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.85 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.18 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.23 (d, 1H, J_{HH}=2.2 Hz; C_qCp-CHC_q), 4.45 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.64 (d, 1H, J_{HH}=2.2 Hz; C_qCp-CHC_q), 4.95 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH).

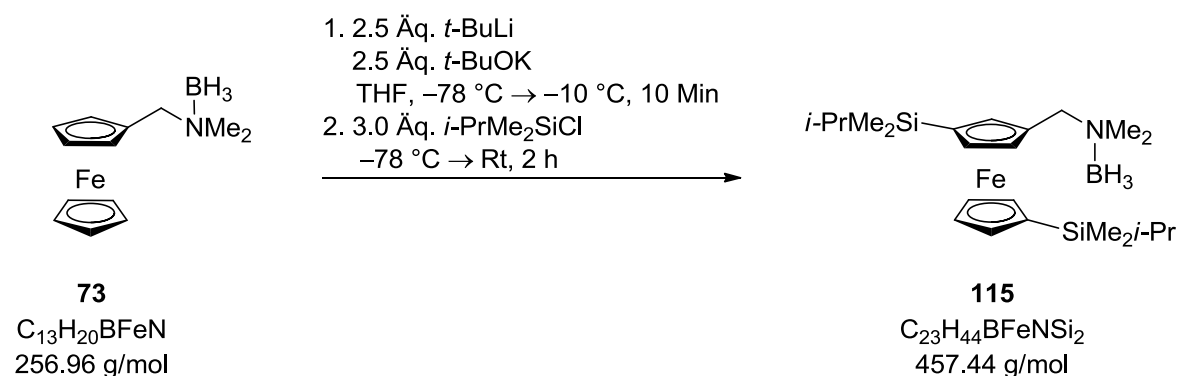
{¹H}¹³C-NMR

(75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.2 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -1.9 (1C) [Si(CH₃)CH₃], -0.5 (1C) [Si(CH₃)CH₃], 0.3 (1C) [Si(CH₃)CH₃], 0.9 (1C) [Si(CH₃)(OCH₃)₂], 45.0 (2C) [N(CH₃)₂], 50.2 (1C) [CpSi(OCH₃)], 50.3 (1C) [CpSi(OCH₃)], 59.4 (1C) (CpCH₂N), 70.9 (1C) (Cp-CH), 73.0 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CSi), 75.5 (1C) (Cp-CH), 76.4 (1C) (Cp-CH), 78.0 (1C) (Cp-CH), 80.8 (1C) (Cp-CSi), 80.9 (1C) (Cp-CSi), 95.0 (1C) (Cp-CCH₂N).

{¹H}²⁹Si-NMR

(59.6 MHz, C₆D₆): δ = -7.9 (1Si) (CpSi), -7.2 (1Si) (CpSi), -6.3 (1Si) (CpSi).

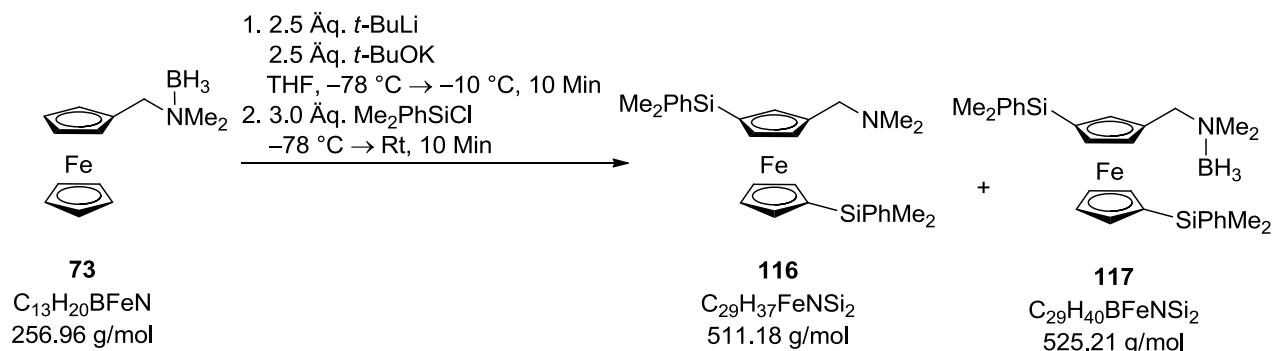
Synthese von 1,1'-Bis(dimethylisopropylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (**115**)



Zu 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 0.33 g (2.5 Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK in 50 mL THF wurden bei -78 °C langsam 1.54 mL (2.5 Äq., 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi zugesetzt. Nach 30 Minuten wurde eine Temperatur von -10 °C erreicht, bei welcher 10 Min gerührt wurde. Danach wurden bei -78 °C 0.64 mL (3.0 Äq., 3.51 mmol) Dimethylisopropylchlorsilan hinzugefügt. Nach langsamem Aufwärmen auf Rt und weiteren zwei Stunden bei Rt erfolgte die Hydrolyse mit 20 mL Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (100:1+5 Vol-%, Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Produkt **115** in Form eines rotbraunen Öls in einer Ausbeute von 0.35 g (0.76 mmol, 65%) erhalten.

R_f	(Pentan:Et ₂ O+NEt ₃ , 5:1+5 Vol-%) = 0.62
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.18 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.19 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.20 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.21 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.92 [s, 6H; SiCH(CH ₃) ₂], 0.94 [s, 6H; SiCH(CH ₃) ₂], 1.80-3.00 (3H, bs; NBH ₃), 2.08 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.11 [s, 3H; N(CH ₃)], 0.77 [t, 1H, J _{HH} =7.3 Hz; SiCH(CH ₃) ₂], 1.11 [t, 1H, J _{HH} =7.0 Hz; SiCH(CH ₃) ₂], 3.67 (td, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.77 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.1 Hz; CpCH(H)N], 3.78 (t, 1H, J _{HH} =1.1 Hz; Cp-CH), 3.85 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.2 Hz; CpCH(H)N], 3.90 (td, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.94 (dd, 1H, J _{HH} =2.2, 1.2 Hz; Cp-CH), 3.96 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.06 (dd, 1H, J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.14 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.1 Hz; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -4.5 (1C) [Si(CH ₃)], -4.4 (1C) [Si(CH ₃)], -4.3 (1C) [Si(CH ₃)], -4.2 (1C) [Si(CH ₃)], 15.1 (2C) [Si(CH ₃) ₂ (CHCH ₃) ₂], 15.2 (2C) [Si(CH ₃) ₂ (CHCH ₃) ₂], 17.8 (1C) [Si(CH ₃) ₂ (CHCH ₃)], 17.9 (1C) [Si(CH ₃) ₂ (CHCH ₃)], 49.1 (1C) [NCH ₃], 49.3 (1C) [NCH ₃], 63.7 (1C) [CpCH ₂ N], 71.1 (1C) [CpCSi], 71.7 (1C) [CpCSi], 72.2 (1C) [Cp-CH], 72.4 (1C) [Cp-CH], 74.1 (1C) [Cp-CH], 74.5 (1C) [Cp-CH], 74.8 (1C) [Cp-CH], 74.9 (1C) [Cp-CH], 77.0 (1C) [Cp-CH], 80.0 (1C) [CpCCH ₂].
²⁹Si-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.9 (1Si) [Si(CH ₃) ₂ <i>i</i> -Pr], 2.1 (1Si) [Si(CH ₃) ₂ <i>i</i> -Pr].
{¹H}¹¹B-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -6.9 (1B) (NBH ₃).
Elementaranalyse	Berechnet: C 60.39 H 9.70 N 3.06 Gemessen: C 60.5 H 9.6 N 3.0
GC-MS	t _R = 6.60 min; m/z (%): 443 (100) [M-(BH ₃)], 358 (28) [M ⁺ -(BH ₃ NMe ₂)-(i-Pr)], 342 (53) [M ⁺ -(BH ₃ NMe ₂)-(i-Pr)-(Me)].

Synthese von 1,1'-Bis(dimethylphenylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (116)



Zu einer Lösung aus 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 0.33 g (2.5. Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK in 50 mL THF wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1.54 mL (2.5 Äq. 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi langsam zugegeben. Nach einer Aufwärmzeit von 30 Minuten auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde weitere 10 Min gerührt. Anschließend wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.64 mL (3.0 Äq., 3.51 mmol) Phenyl dimethylchlorosilan hinzugefügt. Binnen einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf Rt aufgewärmt und weitere zwei Stunden gerührt. Nach anschließender Hydrolyse mit 20 mL Wasser folgte die zweimalige Extraktion der wässrigen Phase mit jeweils 30 mL Et_2O . Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt **116** wurde in einer Ausbeute von 0.31 g (0.59 mmol, 50%) erhalten. Im Öl kristallisierten einige wenige rotbraune Kristalle von **117** aus. Diese wurden dem Öl entnommen und mit kaltem Pentan und wenigen Tropfen Et_2O gewaschen, um dann aus Et_2O umkristallisiert zu werden. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 7 besprochen.

Analytischen Daten von 116

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 10:1+5 Vol-%) = 0.54.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.44 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.45 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.46 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 0.48 [s, 3H; $\text{Si}(\text{CH}_3)$], 2.07 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.10 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.0$ Hz; CpCH(H)N], 3.12 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.0$ Hz; CpCH(H)N], 3.85 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.2$ Hz; Cp-CH), 3.94 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.3$ Hz; Cp-CH), 3.97 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.4, 1.9$ Hz; Cp-CH), 4.06 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.20 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.2, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.28 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 1.9$ Hz; Cp-CH), 7.18 (m, 6H, Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.54 (m, 4H; Ph-*H*_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = -1.5 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -1.4 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -1.4 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], -1.3 (1C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)$], 45.0 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.2

(1C) (CpCHN), 70.4 (1C) (CpCSi), 70.9 (1C) (CpCSi), 72.3 (1C) (Cp-CH), 72.4 (1C) (Cp-CH), 73.7 (1C) (Cp-CH), 74.0 (1C) (Cp-CH), 74.3 (1C) (Cp-CH), 75.0 (1C) (Cp-CH), 75.7 (1C) (Cp-CH), 87.7 (1C) (Cp-CCHN), 127.9 (2C) (Ph-*C_{meta}*), 128.0 (2C) (Ph-*C_{meta}*), 129.1 (1C) (Ph-*C_{para}*), 129.2 (1C) (Ph-*C_{para}*), 134.0 (2C) (Ph-*C_{ortho}*), 134.1 (2C) (Ph-*C_{ortho}*), 139.7 (1C) (Ph-*C_{ipso}*), 139.8 (1C) (Ph-*C_{ipso}*).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.2$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$], -7.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$].

GC-(+)MS m/z (%): (11.09 min) RT_50_S: 511 (97) [$(M+H)^+$], 468 (11) [$(M-\text{Me}+H)^+$], 376 (58) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}+H)^+$], 296 (20) [$M-(Ph)^+$], 255 (100) [$(M-\text{SiMe}_2\text{Ph}-\text{Ph}-\text{NMe}_2)^{2+}$].

Analytische Daten vom Boranaddukt 117

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.46

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.38$ [s, 3H; Si(CH_3)], 0.41 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.42 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.43 [s, 3H; Si(CH_3)], 2.00 (s, 3H; NCH₃), 2.01 (s, 3H; NCH₃), 2.10-3.00 (bs, 3H; NBH₃), 3.54 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.9$ Hz; CpCH(H)N], 3.61 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.9$ Hz; CpCH(H)N], 3.74 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH) 3.84 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-CH), 3.87 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.93-3.96 (m, 3H; Cp-CH), 4.10 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH), 7.17-7.30 (m, 6H; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.46-7.55 (m, 4H; Ph-CH_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -1.9$ (1C) [SiCH₃], -1.6 (1C) [SiCH₃], -1.5 (1C) [SiCH₃], -1.2 (1C) [SiCH₃], 49.1 (1C) [NCH₃], 49.3 (1C) [NCH₃], 63.3 (1C) [CpCH₂N], 71.8 (1C) [CpCSi], 72.0 (1C) [CpCSi], 72.4 (1C) [Cp-CH], 72.7 (1C) [Cp-CH], 74.3 (1C) [Cp-CH], 74.7 (1C) [Cp-CH], 75.0 (1C) [Cp-CH], 75.4 (1C) [Cp-CH], 77.1 (1C) [Cp-CH], 80.4 (1C) [CpCCH₂], 128.2 (1C) [Ph-CH_{meta}], 128.3 (1C) [Ph-*C_{meta}*], 128.3 (2C, bs) [Ph-CH_{meta}], 129.4 (1C) [Ph-CH_{para}], 129.6 (1C) [Ph-CH_{para}], 133.9 (2C) [Ph-CH_{ortho}], 134.0 (2C) [Ph-CH_{ortho}], 139.0 (1C) [Ph-*C_{ipso}*], 139.3 (1C) [Ph-*C_{ipso}*].

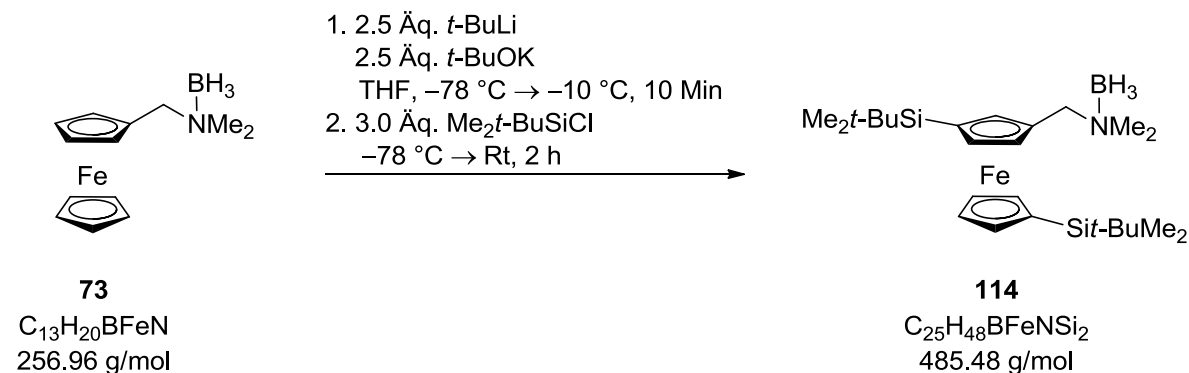
$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.9$ (1B) (NBH₃).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.6$ (1Si) [Me₂PhSi], -7.5 (1Si) [Me₂PhSi].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 66.29	H 7.67	N 2.67
	Gemessen:	C 66.3	H 7.6	N 2.6

GC-EI(+)-MS $t_R = 9.28$ min; m/z (%): 525 (10) [M], 511 (100) [$M^+-(BH_3)$], 468 (8) [$M^+-(BH_3NMe_2)$].

Darstellung von 1,1'-Bis(*t*-butyldimethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (114**)**



Zu einer Lösung aus 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 0.33 g (2.5 Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK in 50 mL THF wurden bei -78 °C langsam 1.54 mL (2.5 Äq., 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi zugesetzt. Nach 30-minütiger Aufwärmzeit und weiteren 10 Min bei -10 °C wurden bei -78 °C tropfenweise 0.64 mL (3.0 Äq., 3.51 mmol) *t*-Butyldimethylchlorosilan zugesetzt. Binnen einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Stunden gerührt. Die Hydrolyse erfolgte mit 20 mL Wasser, wonach die wässrige Phase zweimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (100:1+5 Vol-%, Pentan: Et_2O + Et_3N) wurde 0.33 g (0.69 mmol, 59%) des Produkts **114** in Form rötlicher Kristalle erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 6 besprochen.

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.65

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.19 [s, 6H; $Si(CH_3)_2$], 0.21 [s, 3H; $Si(CH_3)$], 0.22 [s, 3H; $Si(CH_3)$], 0.84 [s, 9H; $SiC(CH_3)_3$], 0.85 [s, 9H; $SiC(CH_3)_3$], 1.50-3.00 (3H, bs; NBH_3), 2.09 [s, 3H; $N(CH_3)$], 2.11 [s, 3H; $N(CH_3)$], 3.64 (td, 1H, $J_{HH}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.75 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=13.9$ Hz; CpCH(H)N], 3.74 (m, 1H; Cp-CH), 3.84 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=14.1$ Hz; CpCH(H)N], 3.89 (td, 1H, $J_{HH}=2.3$, 1.10 Hz; Cp-CH), 3.91 (dd, 1H, $J_{HH}=2.0$, 1.3 Hz; Cp-CH), 3.96 (dt, 1H, $J_{HH}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.06 (dd, 1H, $J_{HH}=2.2$, 1.2 Hz; Cp-CH), 4.12 (dt, 1H, $J_{HH}=2.3$, 1.1 Hz; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -5.6$ (1C) [Si(CH₃)], -5.5 (1C) [Si(CH₃)], -5.4 (1C) [Si(CH₃)], -5.2 (1C) [Si(CH₃)], 17.2 (1C) [SiC(CH₃)₃], 17.3 (1C) [SiC(CH₃)₃], 26.6 (6C) {[SiC(CH₃)₃]₂}, 49.1 (1C) (NCH₃), 49.4 (1C) (NCH₃), 63.6 (1C) [CpCH₂N], 70.6 (1C) [CpCSi], 71.1 (1C) [CpCSi], 72.2 (1C) [Cp-CH], 72.5 (1C) [Cp-CH], 74.3 (1C) [Cp-CH], 74.7 (1C) [Cp-CH], 75.0 (1C) [Cp-CH], 75.1 (1C) [Cp-CH], 77.3 (1C) [Cp-CH], 80.1 (1C) [Cp-CCH₂].

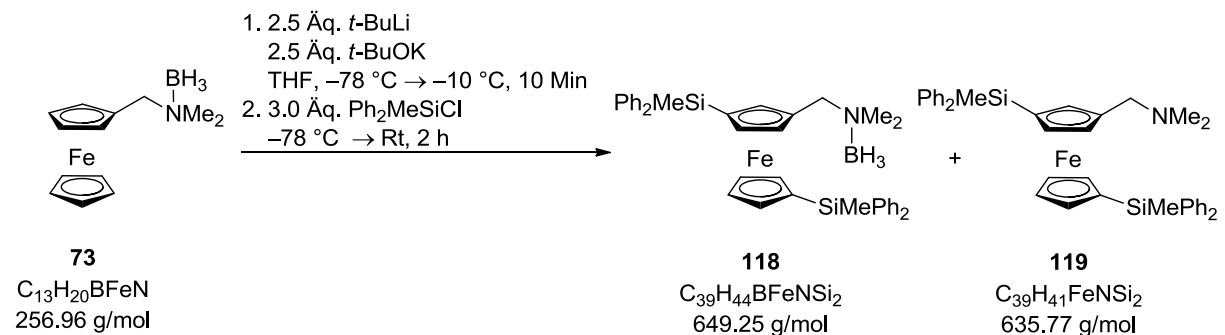
$^{29}\text{Si-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.9$ (1Si) (*Sit*-BuMe₂), 5.0 (1Si) (*Sit*-BuMe₂).

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.0$ (1B) (NBH₃).

Elementaranalyse Berechnet: C 61.85 H 9.97 N 2.89
Gemessen: C 61.8 H 9.9 N 2.7

GC-MS $t_{\text{R}} = 6.86$ min; m/z (%): 472 (100) [M-(BH₃)], 427 (11) [M⁺-(BH₃NMe₂)], 371 (32) [M⁺-(BH₃NMe₂)-(t-Bu)], 313 [M⁺-(BH₃NMe₂)-(t-BuMe₂Si)].

Darstellung von 1,1'-Bis(diphenylmethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen-*N*-boran (118) und 1,1'-Bis(diphenylmethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (119)



Es wurden 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 0.33 g (2.5 Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK in 50 mL THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam mit 1.54 mL (2.5 Äq., 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi versetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 35 Minuten auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Temperatur für 10 Minuten konstant gehalten. Anschließend wurden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam 0.64 mL (3.0 Äq., 3.51 mmol) Diphenylmethylchlorsilan hinzugefügt. Nach Aufwärmen auf Rt wurde nach weiteren zwei Stunden die trübe Suspension mit 20 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase wurde zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch zweimalige säulenchromatographische Aufreinigung (10:1+5 Vol-% und 50:1+5 Vol-%;

Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Produkt **118** in Form eines rotbraunen Öls erhalten. Die Ausbeute betrug 0.47 g (0.73 mmol, 62%). Als zweite Fraktion konnte 1,1'-Bis(diphenylmethylsilyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**119**) mit 79 mg (0.12 mmol, 11%) isoliert werden.

Analytische Daten von 118

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 10:1+5 Vol-%) = 0.18.			
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.61 (s, 3H; SiCH ₃), 0.66 (s, 3H; SiCH ₃), 1.99 (s, 3H; NCH ₃), 2.02 (s, 3H; NCH ₃), 2.30-2.90 (bs, 3H; NBH ₃), 3.25 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =13.8 Hz; CpCH(H)N], 3.45 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =13.9 Hz; CpCH(H)N], 3.77-3.78 (m, 1H; Cp-CH), 3.85-3.87 (m, 2H; Cp-CH), 3.92-3.94 (m, 1H; Cp-CH), 3.96 (s, 1H; Cp-CH), 3.97-3.98 (m, 1H, Cp-CH), 4.09-4.11 (m, 1H; Cp-CH), 7.15-7.23 (m, 12H; Ph-CH _{meta} , Ph-CH _{para}), 7.51-7.58 (m, 8H; Ph-CH _{ortho}).			
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.5 (1C) [Si-CH ₃], -3.2 (1C) [Si-CH ₃], 49.2 (1C) [NCH ₃], 49.6 (1C) [NCH ₃], 63.0 (1C) [CpCH ₂ N], 69.7 (1C) [CpCSi], 70.2 (1C) [CpCSi], 71.7 (1C) [Cp-CH], 73.3 (1C) [Cp-CH], 75.2 (1C) [Cp-CH], 75.5 (1C) [Cp-CH], 75.8 (1C) [Cp-CH], 76.1 (1C) [Cp-CH], 77.8 (1C) [Cp-CH], 80.9 (1C) [CpCCH ₂], 127.9 (6C) [Ph-C _{ortho}], 128.1 (2C) [Ph-C _{ortho}], 129.4, 129.5, 129.5, 129.7 (1C) [Ph-CH _{para}], 135.1, 135.2 (4C) [Ph-CH _{ortho}], 137.2, 137.5, 137.6, 137.8 (1C) [Ph-C _{ipso}].			
²⁹Si-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -10.9 (1Si) [MePh ₂ Si], -10.8 (1Si) [MePh ₂ Si].			
{¹H}¹¹B-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.5 (NBH ₃).			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 72.11	H 6.83	N 2.16
	Gemessen:	C 72.7	H 6.9	N 2.2
GC-EI(+)^{MS}	<i>m/z</i> (%): 635 (26) [M-(BH ₃)], 591 (100) [M ⁺ -(BH ₃ NMe ₂)], 439 (12) [M ⁺ -(BH ₃)-(MePh ₂ Si)], 395 (26) [M ⁺ -(MePh ₂ Si)-(BH ₃ NMe ₂)].			

Analytische Daten von 119

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 10:1+5 Vol-%) = 0.11.		
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.68 [s, 6H; Si(CH ₃) ₂], 2.05 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.02 [s, 3H; NCH ₃], 2.82 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.7 Hz; CpCH(H)N], 2.93 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.7 Hz; CpCH(H)N], 3.89 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 3.94 (td, 1H, J _{HH} =2.2, 1.1 Hz; Cp-		

CH), 3.97 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=2.0, 1.4$ Hz; Cp-*CH*), 4.03 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz; Cp-*CH*), 4.14 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.1$ Hz, Cp-*CH*), 4.17 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz; Cp-*CH*), 4.19 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=2.1, 1.2$ Hz; Cp-*CH*), 7.16-7.18 (m, 12H; Ph-*CH*_{meta}, Ph-*CH*_{para}), 7.50-7.59 (m, 8H; Ph-*CH*_{ortho}).

 $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$

(75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.3$ (1C) [SiCH₃], -3.2 (1C) [SiCH₃], 44.9 (2C) [N(CH₃)₂], 58.7 (1C) [CpCH₂N], 68.4 (1C) [CpCSi], 68.9 (1C) [CpCSi], 72.6 (1C) [Cp-CH], 73.0 (1C) [Cp-CH], 74.7 (1C) [Cp-CH], 74.8 (1C) [Cp-CH], 74.9 (1C) [Cp-CH], 75.8 (1C) [Cp-CH], 76.4 (1C) [Cp-CH], 88.1 (1C) [CpCCH₂], 128.1 (8C) [Ph-*CH*_{meta}], 128.3 (2C) [Ph-*CH*_{para}], 129.4, 129.5 (1C) [Ph-*C*_{para}], 135.1, 135.2, 135.2, 135.3 (2C) [Ph-*CH*_{ortho}], 137.8, 138.0, 138.1, 138.1 (1C) [Ph-*C*_{ipso}].

 $^{29}\text{Si-NMR}$

(112 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.6$ (1Si) [MePh₂Si], -10.5 (1Si) [MePh₂Si].

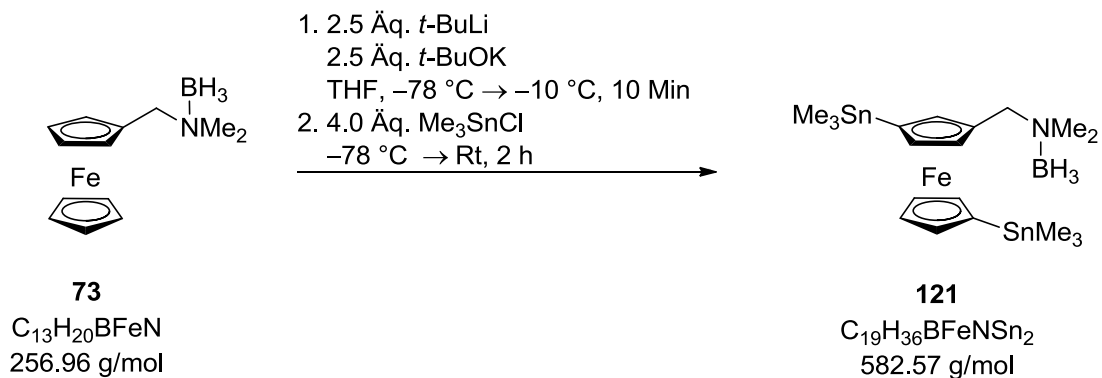
Elementaranalyse

Berechnet:	C 73.68	H 6.50	N 2.20
Gemessen:	C 73.8	H 6.8	N 2.1

GC-EI(+)

m/z (%): 636 (3) [$M+H$], 591 (100) [$M^+-(\text{NMe}_2)$].

Darstellung von 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (121)

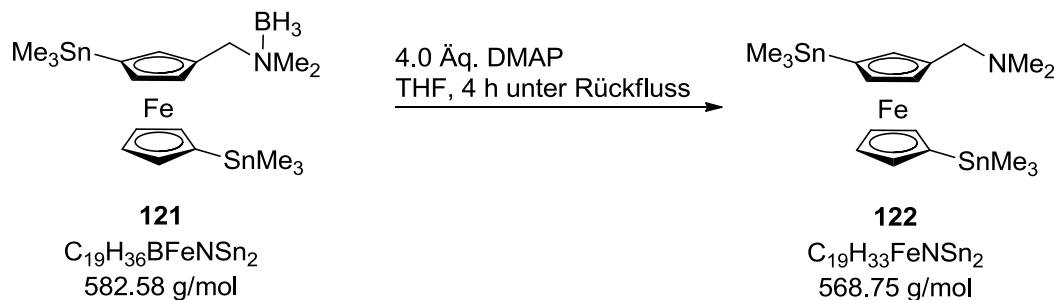


In 50 mL THF wurden 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**73**) und 0.33 g (2.5 Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK gelöst und bei -78°C mit 1.54 mL (2.5 Äq., 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi umgesetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 40 Min wurde weitere 10 Minuten bei konstanten -10°C gerührt. Nach Abkühlen auf -78°C wurde das Reaktionsgemisch mit 0.64 mL (4.0 Äq., 3.51 mmol) Trimethylchlorstannan versetzt. Nach Aufwärmen auf Rt wurde weitere ca. zwei Stunden gerührt. Die anschließende Hydrolyse erfolgte mit 20 mL Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5 Vol-%,

Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Produkt **121** in Form eines rotbraunen Öls erhalten. Die Ausbeute betrug 0.33 g (0.57 mmol, 48%).

R_f	(Pentan:Et ₂ O+Et ₃ N, 5:1+5 Vol-%) = 0.62			
¹H-NMR	(300 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.24 [s, 9H, ^{117/119} Sn- ¹ H=27.7 Hz, 26.5 Hz; Sn(CH ₃) ₃], 0.26 [s, 9H, ^{117/119} Sn- ¹ H=27.7 Hz, 26.4 Hz; Sn(CH ₃) ₃], 2.09 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.20-3.10 [bs, 3H; N(BH ₃)], 3.73 (td, 1H, J _{HH} =2.1, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.81 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.1 Hz; CpCH(H)N], 3.82-3.84 (m, 1H; Cp-CH), 3.87-8.88 (m, 1H; Cp-CH), 3.89 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =14.1 Hz; CpCH(H)N], 3.96 (dd, 1H, J _{HH} =2.1, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.04 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.0 Hz, Cp-CH), 4.09 (dd, 1H, J _{HH} =2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.16 (dt, 1H, J _{HH} =2.3, 1.0 Hz; Cp-CH).			
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = -8.6 (6C) { ¹¹⁹ Sn- ¹³ C=178.9 Hz, ¹¹⁷ Sn- ¹³ C=170.9 Hz; [Sn(CH ₃) ₃] ₂ }, 49.12 (1C) [N(CH ₃)], 49.15 (1C) [N(CH ₃)], 69.2 (1C) [CpCH ₂ N], 70.4 (1C) [CpCSn], 70.5 (1C) [CpCSn], 71.7 (1C) [Cp-CH], 71.9 (1C) [Cp-CH], 74.6 (1C) [Cp-CH], 74.8 (1C) [Cp-CH], 75.3 (1C) [Cp-CH], 75.6 (1C) [Cp-CH], 78.0 (1C) [Cp-CH], 79.7 (1C) [CpCCH ₂].			
{¹H}¹¹B-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -7.1 (1B) (NBH ₃).			
¹¹⁹Sn-NMR	(112 MHz, C ₆ D ₆): δ = -6.3 (1Sn) [Sn(CH ₃) ₃], -7.7 (1Sn) [Sn(CH ₃) ₃].			
Elementaranalyse	Berechnet:	C 39.17	H 6.23	N 2.40
	Gemessen:	C 39.2	H 6.4	N 2.1
GC-MS	t _R = 6.46 min; m/z (%): 512 (49) [M ⁺ -(CH ₂ NMe ₂)], 406 (71) [M ⁺ -(SnMe ₃)], 346 (100) [M ²⁺ -(CH ₂ NMe ₂ BH ₃)-(SnMe ₃)], 317 [M ⁺ -(CH ₂ NMe ₂ BH ₃)-(SnMe ₃)-(2Me)].			

Deborierung von **121** zu **1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**122**)**



Es wurden 2.16 g (3.70 mmol) 1,1'-Bis(trimethylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenboran (**121**) mit 1.81 g (4.0 Äq., 14.82 mmol) DMAP in THF gelöst und vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 20 mL Wasser und 100 mL Et₂O. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und bis auf 200 mbar von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der DMAP-Niederschlag wurde filtriert und mit kaltem Pentan gewaschen. Dieser Vorgang wurde weitere fünf Mal wiederholt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das boranfreie Produkt **122** in Form brauner Kristalle mit einer Ausbeute von 1.17 g (2.05 mmol, 55%) erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 6 besprochen.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.65.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 {s, 9H, ^{117/119}Sn-¹H=26.8 Hz; [Sn(CH₃)₃]}, 0.28 {s, 9H, ^{117/119}Sn-¹H=26.8 Hz; [Sn(CH₃)₃]}, 2.13 {s, 6H; N(CH₃)₂}, 3.33 (s, 2H; CpCH₂N), 3.84-3.87 (m, 1H; Cp-CH), 3.93-3.97 (m, 1H; Cp-CH), 3.98-4.02 (m, 1H; Cp-CH), 4.09-4.12 (m, 1H; Cp-CH), 4.17-4.19 (m, 1H; Cp-CH), 4.25-4.27 (m, 1H; Cp-CH), 4.32-4.36 (m, 1H; Cp-CH).

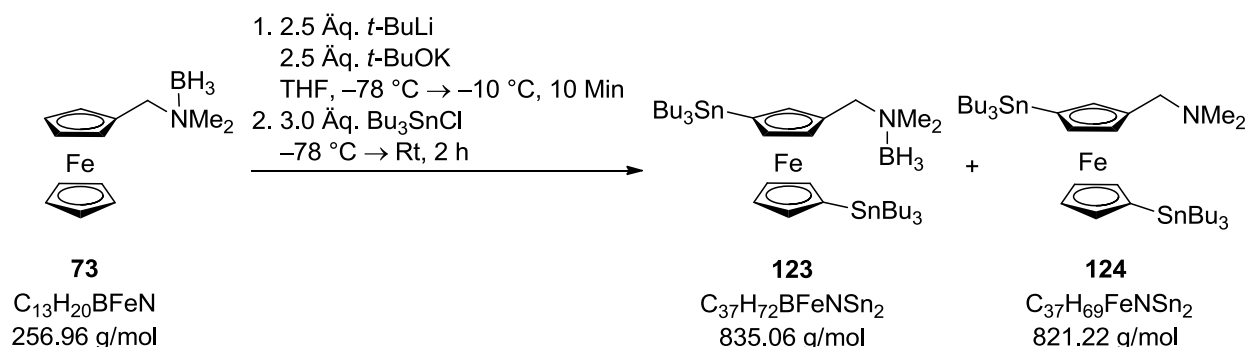
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -8.65 (3C) [Sn(CH₃)₃], -8.62 (3C) [Sn(CH₃)₃], 45.1 (2C) [N(CH₃)₂], 59.7 (1C) [CpCH₂N], 69.0 (1C) [CpCSn], 69.6 (1C) [CpCSn], 71.3 (1C) [Cp-CH], 71.6 (1C) [Cp-CH], 73.5 (1C) [Cp-CH], 74.1 (1C) [Cp-CH], 74.5 (1C) [Cp-CH], 75.7 (1C) [Cp-CH], 76.6 (1C) [Cp-CH], 87.1 (1C) [CpCCH₂].

¹¹⁹Sn-NMR (112 MHz, C₆D₆): δ = -7.2 (1Sn) [Sn(CH₃)₃], -6.4 (1Sn) [Sn(CH₃)₃].

Elementaranalyse	Berechnet:	C 40.13	H 5.85	N 2.46
	Gemessen:	C 40.2	H 5.8	N 2.5

GC-EI(+)-MS m/z (%): 570 (100) [M^+], 566 (52) [M^{A+}], 525 (40) [$M^{E+}-(NMe_2)$], 363 (24) [$M^+(H)-(NMe_2)-(SnMe_3)$].

Darstellung von 1,1'-Bis(tributylstannyl)-3-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)-ferrocenboran (123) und den boranfreien Derivat 124



Es wurden 0.30 g (1.17 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**73**) und 0.33 g (2.5 Äq., 2.92 mmol) *t*-BuOK in 50 mL THF gelöst und bei -78 °C mit 1.54 mL (2.5 Äq., 2.92 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi umgesetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 40 Minuten auf -10 °C wurde die Temperatur für 10 Minuten konstant gehalten. Bei -78 °C wurde tropfenweise 0.64 mL (3.0 Äq., 3.51 mmol) Tributylchlorstannan hinzugefügt. Nach langsamem Aufwärmen auf Rt wurde das Reaktionsgemisch weitere zwei Stunden gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurde die wässrige Phase zweimal mit jeweils 30 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5 Vol-%, Pentan: Et_2O + Et_3N) wurde das Boranaddukt **123** in Form eines rotbraunen Öls in einer Ausbeute von 0.45 g (0.54 mmol, 46%) erhalten. Bei einem weiteren Ansatz wurde durch Boranabspaltung während der säulenchromatographischen Aufreinigung das boranfreie Addukt **124** isoliert.

Analytische Daten von 123

R_f (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-%) = 0.85

1H -NMR (300 MHz, C_6D_6): δ = 0.95-1.01 m, 18H; $\{Sn[(CH_2)_3CH_3]_3\}_2$, 1.10-1.19 m, 12H; $\{Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3\}_2$, 1.36-1.47 m, 12H; $\{Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3\}_2$, 1.60-1.73 m, 12H; $\{Sn[CH_2(CH_2)_2CH_3]_3\}_2$, 2.16 [s, 3H; NCH_3], 2.18 [s, 3H; NCH_3], 2.30-3.10 (bs, 3H, NBH_3), 3.83 (td, 1H, $J_{HH}=1.0, 2.0$ Hz; Cp-CH), 3.91 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=14.0$ Hz; CpCH(H)N], 3.92-3.93 (m, 1H, Cp-CH), 4.00 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=13.9$ Hz; CpCH(H)N], 4.06 (td, 1H, $J_{HH}=1.0, 2.0$ Hz; Cp-CH), 4.13-4.15 (m, 1H; Cp-CH), 4.17 (dt, 1H, $J_{HH}=1.0, 2.3$

Hz; Cp-CH), 4.24-4.26 (m, 1H; Cp-CH), 4.31 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=0.9$, 2.3 Hz; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (3C) $\{^{119}\text{Sn-}^{13}\text{C}=173.4$ Hz; $[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 10.7 (3C) $\{^{117}\text{Sn-}^{13}\text{C}=169.5$ Hz; $[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 14.0 (6C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_2$, 27.8 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 27.9 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 29.7 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 29.8 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3$, 49.1 (1C) $[\text{NCH}_3]$, 49.2 (1C) $[\text{NCH}_3]$, 63.6 (1C) $[\text{CpCH}_2\text{N}]$, 70.5 (1C) $[\text{CpCSn}]$, 70.8 (1C) $[\text{CpCSn}]$, 71.5 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 71.6 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 74.5 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 75.0 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 75.5 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 76.0 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 78.1 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 79.7 (1C) $[\text{CpCCH}_2]$.

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.1$ (1B) (NBH_3) .

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -20.6$ (1Sn) $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$, -20.1 (1Sn) $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$.

Elementaranalyse	Berechnet:	C 53.22	H 8.69	N 1.68
	Gemessen:	C 53.3	H 8.6	N 1.5

ESI-MS m/z (%) = 823 (100) $[\text{M-BH}_3]$, 765 (41) $[\text{M}^+-(\text{BH}_3)-(\text{CH}_2\text{NMe}_2)]$.

Analytische Daten von 124

R_f (Pentan:Et₂O+ Et₃N, 1:1+5 Vol-%) = 0.93

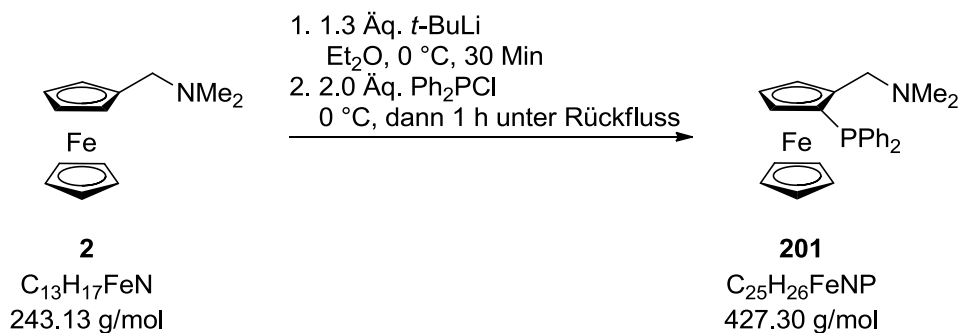
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.94$ -1.00 m, 18H; $\{\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_3\}_2$, 1.16 dd, 12H $J_{\text{HH}}=8.7$ Hz, 16.5 Hz; $\{\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 1.37-1.48 m, 12H; $\{\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 1.65-1.75 m, 12H; $\{\text{Sn}[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 2.18 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.42 (AB-System, 2H, $^2J_{\text{HH}}=12.6$ Hz; CpCH_2N), 3.94-3.95 (m, 1H; Cp-CH), 4.13-4.15 (m, 2H, Cp-CH), 4.19 - 4.21 (m, 1H; Cp-CH), 4.32 - 4.34 (m, 1H; Cp-CH), 4.40-4.42 (m, 1H; Cp-CH), 4.46-4.47 (m, 1H; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 10.6$ (6C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 14.0 (6C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 27.8 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}$, 27.9 (3C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}$, 29.7 (6C) $\{[\text{SnCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_3\}_2$, 45.1 (2C) $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 59.8 (1C) $[\text{CpCH}_2\text{N}]$, 69.2 (1C) $[\text{CpCSn}]$, 71.2 (1C) $[\text{CpCSn}]$, 71.3 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 73.6 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 74.6 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 74.8 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 76.4 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 76.9 (1C) $[\text{Cp-CH}]$, 79.5 (1C) $[\text{CpCCH}_2]$, 87.0 (1C) $[\text{CpCSi}]$.

$^{119}\text{Sn-NMR}$ (112 MHz, C_6D_6): $\delta = -19.8$ (1Sn) $[\text{Sn}(\text{Bu})_3]$, -19.5 (1Sn) $[\text{Sn}(\text{Bu})_3]$.

ESI-MS $m/z = 822$ (100) [$M^+ + H$], 777 (9) [$M^+ - (NMe_2)$], 489 (12) [$M^+ - (NMe_2) - (SnBu_3)$].

Darstellung von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**201**)



Es wurden 0.30 g (1.2 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) in 50 mL Et₂O bei 0 °C mit 0.85 mL (1.6 mmol) *t*-BuLi (1.3 Äq., 1.9 M in Pentan) versetzt und 30 Min bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei 0 °C mit 0.46 mL (2.0 Äq., 2.5 mmol) Diphenylchlorphosphan versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 20 mL NaHCO₃ hydrolysiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von Lösungsmitteln befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) wurde 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**201**) in Form von gelben Nadeln erhalten.

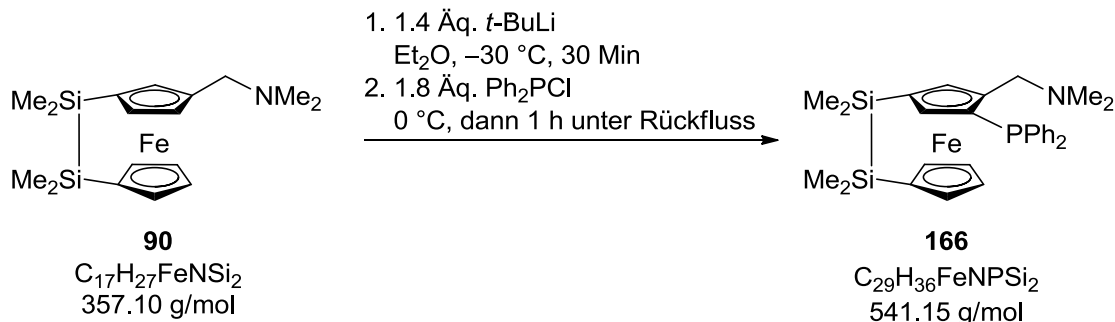
R_f (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) = 0.79.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 2.02 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.12 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.7 Hz; CpCH(H)N], 3.87 (bs, 6H; Cp-CH), 3.88 [ABX-System, 1 H, ²J_{HH}=2.3 Hz; CpCH(H)N], 4.06 (t, 1H, J_{HH}=2.3 Hz; Cp-CH), 4.35 (dd, 1H, J_{HH}=2.1, 3.3 Hz; Cp-CH), 6.98-7.10 (m, 6H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.37-7.40 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 7.66-7.71 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 45.2 (2C) [N(CH₃)₂], 58.5 (1C, J_{CP}=8.9 Hz; CpCH₂N), 69.6 (1C) (Cp-CH), 70.0 (5C) (Cp-CH), 71.9 (1C, J_{CP}=4.8 Hz; Cp-CH), 73.1 (1C, J_{CP}=3.9 Hz; Cp-CH), 77.3 (1C, ¹J_{CP}=10.6 Hz; CpCCH₂N), 91.6 (1C, ¹J_{CP}=26.1 Hz; CpCP), 127.7 (1C) (Ph-*C*_{para}), 129.1 (1C) (Ph-*C*_{para}), 132.7 (2C) (Ph-*C*_{meta}), 132.9 (2C) (Ph-*C*_{meta}), 135.7 (2C) (Ph-*C*_{ortho}), 135.9 (2C) (Ph-*C*_{ortho}), 139.2 (1C) (¹J_{CP}=9.9 Hz; PhC_{ipso}-P), 141.5 (1C) (¹J_{CP}=10.4 Hz; PhC_{ipso}-P).

{¹H}³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = -22.2 (1P) (PPh₂).

Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanferrocenophan (166)



Zu 0.48 g (1.3 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) in 25 mL Et_2O wurden bei $-30\text{ }^\circ C$ 1.10 mL (1.9 mmol) *t*-BuLi (1.4 Äq., 1.9 M in Pentan) zugesetzt und 30 Min bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde bei $0\text{ }^\circ C$ mit 0.45 mL (1.8 Äq., 2.4 mmol) Diphenylchlorphosphan versetzt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 20 mL H_2O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von Lösungsmitteln befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung ($Et_2O+5\text{ Vol-}\% Et_3N$) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethyldisila-1-diphenylphosphanferrocenophan (**166**) in Form von dunkelroten Kristallen erhalten (0.47 g, 0.9 mmol, 64%). Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 9.

R_f ($Et_2O+5\text{ Vol-}\% Et_3N$) = 0.77.

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.14 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.18 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.21 [s, 3H; Si(CH_3)], 0.40 [s, 3H; Si(CH_3)], 2.06 [s, 6H; N(CH_3)₂], 3.25 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.7\text{ Hz}$; CpCH(H)N], 3.83 [ABX-System, 1H, $^2J_{HH}=12.7\text{ Hz}$, 2.5 Hz; CpCH(H)N], 3.75 (td, 1H, $J_{HH}=2.3\text{ Hz}$, 1.2 Hz; Cp-CH), 4.08 (dt, 1H, $J_{HH}=2.3\text{ Hz}$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.37 (dt, 1H, $J_{HH}=2.3\text{ Hz}$, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.38-4.40 (m, 1H; Cp-CH), 4.44 (td, 1H, $J_{HH}=2.3\text{ Hz}$; Cp-CH), 4.90 (m, 1H; Cp-CH), 7.00-7.07 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.15-7.18 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.36-7.44 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 7.76-7.86 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C_6D_6): δ = -3.5 (1C) [Si(CH_3)], -3.0 [Si(CH_3)], -0.8 [Si(CH_3)], -0.7 (1C) [Si(CH_3)], 45.3 (2C) [N(CH_3)₂], 58.3 (d, 1C, $J_{CP}=8.7\text{ Hz}$; CpCH₂N), 72.6 (1C) (CpCSi), 73.6 (1C) ($^2J_{CP}=2.7\text{ Hz}$; Cp-CH), 74.5 (1C) (CpCSi), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.2 (1C) (Cp-CH), 75.4 (1C) (Cp-CH), 77.5 (1C) ($J_{CP}=4.9\text{ Hz}$; Cp-CH), 79.9 (1C) ($J_{CP}=4.3\text{ Hz}$; Cp-CH), 80.8 (1C) ($J_{CP}=12.4\text{ Hz}$; Cp-CCH₂N), 94.3 (1C) ($J_{CP}=26.2\text{ Hz}$; Cp-CPh₂), 127.6 (1C) (Ph-*C*_{meta}), 128.1 (1C)

(Ph- C_{meta}), 128.2 (1C) (Ph- C_{meta}), 128.3 (1C) (Ph- C_{meta}), 129.0 (1C) (Ph- C_{para}), 129.2 (1C) (Ph- C_{para}), 132.8 (2C) ($^1J_{CP}=17.7$ Hz; Ph- C_{ortho}), 135.8 (2C) ($^1J_{CP}=21.7$ Hz; Ph- C_{ortho}), 139.5 (1C) ($^1J_{CP}=9.7$ Hz; Ph- C_{ipso}), 141.4 (1C) ($^1J_{CP}=10.7$ Hz; Ph- C_{ipso}).

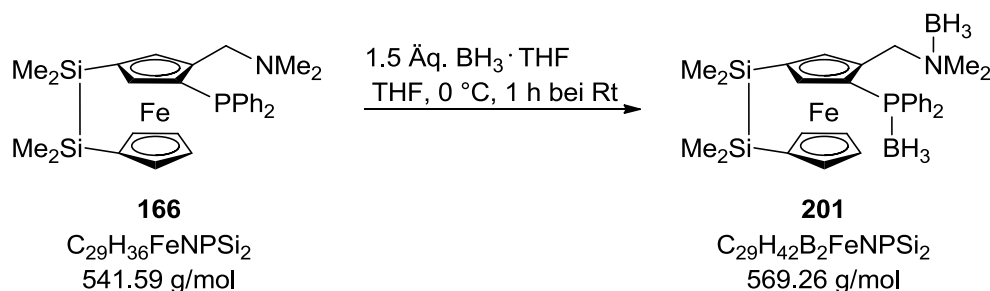
$\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -11.2$ (1Si) [$Si(CH_3)_2$], -11.0 (1Si) [$Si(CH_3)_2$].

$\{^1H\}^{31}P$ -NMR (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -22.1$ (1P) (PPh_2).

Elementaranalyse	Berechnet: C 64.31	H 6.70	N 2.59
	Gemessen: C 64.1	H 6.7	N 2.6

ESI-(+)-MS m/z (%): 559 (13) [$(M+NH_4)^+$], 542 (29) [$(M+H)^+$], 541 (81) (M^+), 498 (33) [$(M-NMe_2)^+$], 497 (100) [$(M-NMe_2)^{2+}$].

Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophan (**166**) zum Diboran **201**



Zu 0.04 g (0.07 mmol) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocen (**166**) in 10 mL THF wurde bei 0 °C 0.11 mL $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (1 M in THF, 1.5 Äq., 0.11 mmol) hinzugegeben und das Kältebad entfernt. Nach ca. 1 h Rühren bei Raumtemperatur und erfolgreicher DC-Kontrolle (Et_2O+5 Vol-% Et_3N) wurde mit 20 mL H_2O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 15 mL Et_2O extrahiert. Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Schwebeteilchen im Produkt wurden über Watte abgetrennt und das rot-braune Produkt in Et_2O aufgenommen. Durch langsames Verdampfen von Et_2O bei Rt wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanferrocenophan-*P,N*-boran (**201**) als bräunliches Öl erhalten.

R_f (Et_2O+5 Vol-% Et_3N) = 0.83.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.07$ [s, 3H; $Si(CH_3)$], 0.11 [s, 3H; $Si(CH_3)$], 0.24 [s, 3H; $Si(CH_3)$], 0.40 [s, 3H; $Si(CH_3)$], 2.09 [s, 3H; $N(CH_3)$], 2.14 [s, 3H; $N(CH_3)$], 2.40-3.30 (bs, 6H; PBH_3 , NBH_3), 3.28 (td, 1H, $J_{HH}=2.2$ Hz, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.83 (dt, 1H, $J_{HH}=2.3$ Hz, 1.1 Hz; Cp-

CH), 4.04 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$ Hz, 1.0 Hz; Cp-*CH*), 4.14 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=14.1$ Hz; Cp*CH*(H)N], 4.25 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2$, 1.1 Hz; Cp-*CH*), 4.48 [ABX-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.9$, 3.8 Hz; Cp*CH*(H)N], 4.57 (d, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0$ Hz; Cp-*CH*), 4.89 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$, 1.3 Hz; Cp-*CH*), 6.93-7.10 (m, 6H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.28-7.40 (m, 2H; Ph- H_{ortho}), 7.65-7.71 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ nicht erkennbar

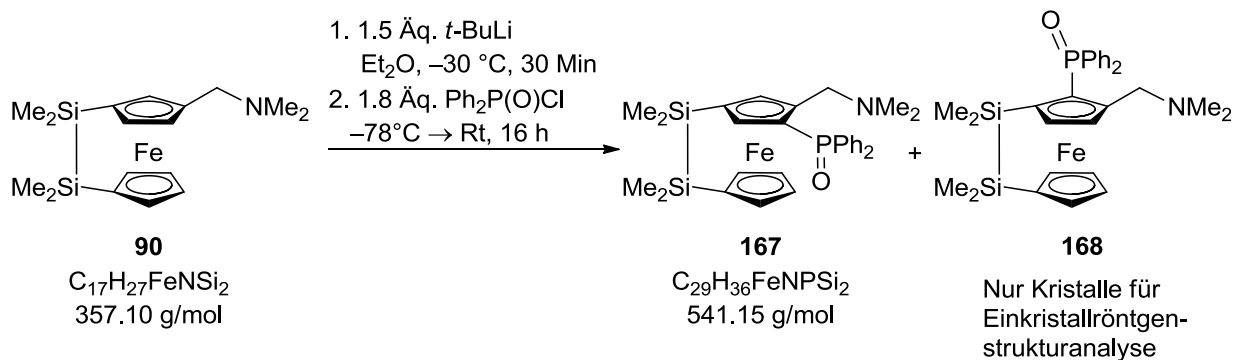
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -10.9$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], -10.5 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$].

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = -26.8$ (1P) (PPh_2).

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, C_6D_6): $\delta = -7.2$ (1B) (NBH_3), -36.4 (1B) (PBH_3)

GC-MS m/z (%): 542 (35) [$(\text{M}-2\text{BH}_3+\text{H})^+$], 541 (29) [$(\text{M})^+$], 498 (32) [$(\text{M}-\text{NMe}_2)^+$], 356 (81) [$(\text{M}-\text{PPh}_2)^+$].

Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**)



0.30 g (0.84 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-[2]-tetramethyldisilaferrocenophan (**90**) wurden in 25 mL Et_2O vorgelegt. Es wurden 0.66 mL (1.26 mmol, 1.5 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) bei -30°C zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 0.29 mL (1.51 mmol, 1.8 Äq.) Diphenylchlorphosphanoxid bei 0°C und anschließend 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h bei Rt wurde das trübe Gemisch mit 20 mL H_2O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et_2O extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung ($\text{Et}_2\text{O}+5$ Vol-% Et_3N) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) in Form von braunen Kristallen erhalten (0.15 g, 0.27 mmol, 33%). Analog zur Lithiierung wurde die Abfangreaktion variierend bei -78°C durchgeführt. Beim Ansatz mit 0.55 g (1.3 mmol) **90** wurde durch Zugabe von 1.00 ml (1.9 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi und nach der

Abfangreaktion mit 0.45 ml (2.4 mmol, 3.0 Äq.) Diphenylchlorphosphanoxid eine Ausbeute von 0.15 g (0.27 mmol, 76%) am sterisch anspruchsvolleren Isomer **168** isoliert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 9.

R_f (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) = 0.34.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.10, 0.17, 0.19, 0.33 {s, 3H; [Si(CH₃)₂]₂}, 2.01 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.19 [AB-System, 2H, ²J_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 4.03 [AB-System, 2H, ²J_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 4.11 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.26 (dt, 1H, J_{HH}=2.4, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.44 (m, 2H; Cp-CH), 4.88 (t, 1H, J_{HH}=1.4 Hz; Cp-CH), 5.26 (dt, 1H, J_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 6.99-7.01 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.10-7.13 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.82-7.89 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 8.01-8.08, (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = -3.3, -2.7, -1.3, -1.2 (1C) [Si(CH₃)], 45.2 (2C) [N(CH₃)₂], 57.5 (1C) (CpCH₂N), 74.6 (1C) (Cp-CH), 75.2 (1C) (Cp-Cq), 75.4 (1C) (Cp-CH), 75.6 (1C) (Cp-CH), 75.9 (1C) (Cp-Cq), 76.2 (1C) (Cp-CH), 77.4 (1C) (Cp-Cq), 79.4 (1C) (J_{CP}=13.8 Hz; Cp-CH), 80.9 (1C) (J_{CP}=10.8 Hz; Cp-CH), 93.1 (1C) (J_{CP}=11.4 Hz; CpCCH₂), 127.9 (2C) (J_{CP}=9.5 Hz; Ph-*C*_{meta}), 128.1 (2C) (J_{CP}=9.1 Hz; Ph-*C*_{meta}), 130.9 (1C) (J_{CP}=2.8 Hz; Ph-*C*_{para}), 131.2 (1C) (J_{CP}=2.6 Hz; Ph-*C*_{para}), 132.0 (2C) (J_{CP}=2.8 Hz; Ph-*C*_{ortho}), 132.2 (1C) (J_{CP}=2.2 Hz; Ph-*C*_{ortho}), 135.7 (1C) (¹J_{CP}=104.6 Hz; Ph-*C*_{ipso}-P), 136.4 (1C) (¹J_{CP}=106.2 Hz; Ph-*C*_{ipso}-P).

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -10.4 (1Si) [Si(CH₃)₂], -10.2 (1Si) [Si(CH₃)₂].

{¹H}³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 27.0 (1P) [P(O)Ph₂].

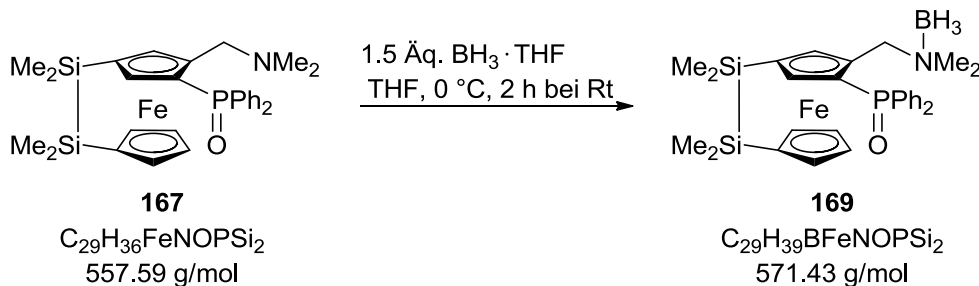
Elementaranalyse Berechnet: C 62.47 H 6.51 N 2.51

Gemessen: C 62.0 H 6.4 N 2.4

ESI-(+)-MS *m/z* (%): 574 (6) [(*M*+NH₄)⁺], 559 (40) [(*M*+2H)⁺], 558 (100) [(*M*+H)⁺], 513 (17) [(*M*-NMe₂)⁺].

Schmelzpunkt Zersetzung ab 144.5 °C.

Borierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (167) zum Boranaddukt 169



Zu 0.05 g (0.09 mmol) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophan (**167**) in 10 mL THF wurde bei 0 °C tropfenweise 0.14 mL $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (1 M in THF, 1.5 Äq., 0.14 mmol) hinzugegeben und nach vollständiger Zugabe das Kältebad entfernt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur, wurde mit 20 mL H_2O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 15 mL Et_2O extrahiert. Die organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3-[2]-tetramethylsila-1-diphenylphosphanoxidferrocenophanboran (**169**) wurde in Form von orangenen Kristallen erhalten (0.047 g, 0.08 mmol, 87%). Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 9.

R_f (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) = 0.33.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.03, 0.09, 0.24, 0.35 [s, 3H; Si(CH₃)], 2.00-3.00 (bs, 3H; NBH₃) 2.10 [s, 3H; N(CH₃)CH₃], 2.30 [s, 3H; N(CH₃)CH₃], 3.41 (td, 1H, $J_{HH}=1.0$ Hz, 2.1 Hz; Cp-CH), 4.05 (dt, 1H, $J_{HH}=0.9$ Hz, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.11 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.9$ Hz; CpCH(H)N], 4.27 (td, 1H, $J_{HH}=1.1$ Hz, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.51 (t, 1H, $J_{HH}=1.2$ Hz; Cp-C_qCHC_q), 4.65 (dt, 1H, $J_{HH}=1.3$ Hz, 2.3 Hz; Cp-CH), 5.01 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.8$ Hz; CpCH(H)N], 5.34 (t, 1H, $J_{HH}=1.1$ Hz; Cp-C_qCHC_q), 6.85-6.93 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.06-7.09 (m, 3H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.72-7.79 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 7.94-8.01 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR nicht erkennbar

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -10.6 (1Si) [Si(CH₃)₂], -9.6 (1Si) [Si(CH₃)₂].

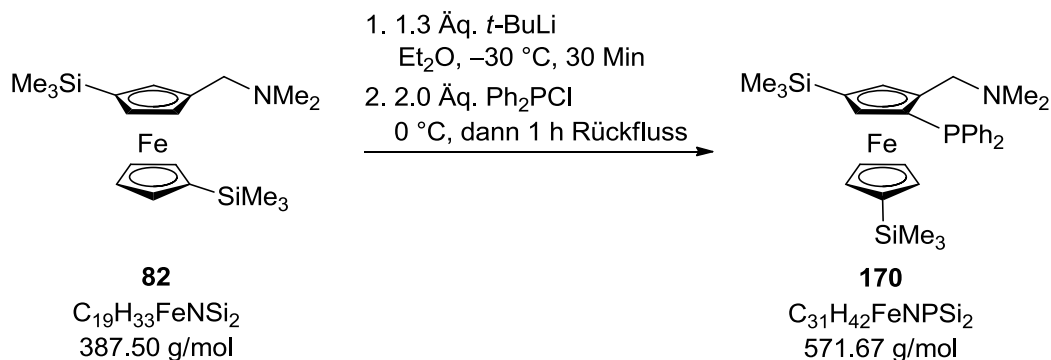
{¹H}³¹P-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = 27.7 (1P) (PPh₂).

{¹H}¹¹B-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -8.4 (1B) (NBH₃).

ESI-(+)-MS *m/z* (%): 570 (51) (*M*)⁺, 558 (100) [(*M*+H-BH₃)⁺], 513 (18) [(*M*-NMe₂)⁺].

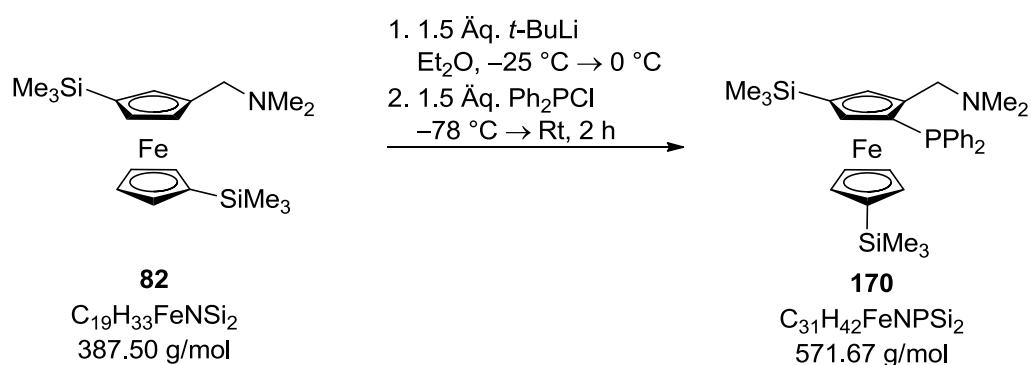
Schmelzpunkt 223.4 °C.

Zwei Synthesewege zur Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (170)



Es wurden 0.30 g (0.77 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 25 mL Et₂O vorgelegt und bei –30 °C tropfenweise mit 0.53 mL (1.01 mmol, 1.3 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) versetzt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionslösung bei 0 °C mit 0.34 mL (1.55 mmol, 2.0 Äq.) Diphenylchlorphosphan versetzt auf Rt aufgewärmt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 12 h bei Rt wurde das Gemisch mit 20 mL H₂O hydrolysiert und dreimal mit jeweils 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) wurde 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**17**) als dunkelrotes Öl erhalten (0.26 g, 0.45 mmol, 59%).

Die Durchführung wurde unter folgender variierender Abfangreaktion durchgeführt.



Es wurden 0.30 g (0.62 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 50 mL Et₂O gelöst und bei –25 °C mit 0.49 mL (0.92 mmol, 1.5 Äq.) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) umgesetzt. Nach einer Aufwärmzeit von 40 Minuten auf 0 °C wurde das Gemisch bei –78 °C mit 0.20 mL (1.11 mmol, 1.5 Äq.) Diphenylchlorphosphan langsam umgesetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgte nach weiteren ca. zwei Stunden der Umsatz mit 20 mL

Wasser. Die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (1:1+5 Vol-%, Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Produkt **170** in Form eines dunklen rotbraunen Öls in einer Ausbeute von 0.30 g (0.52 mmol, 85%) erhalten.

R_f (Et₂O + 5 Vol-% Et₃N) = 0.91.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.27 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.34 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.07 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.40 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.7 Hz; CpCH(H)N], 3.92 [ABX-System, 1H, ²J_{HH}=12.7 Hz, 2.1 Hz; CpCH(H)N], 4.02-4.05 (m, 2H; Cp-CH), 4.09-4.11 (m, 2H; Cp-CH), 4.34 (dt, 1H, J_{HH}=2.3 Hz, 1.2 Hz; Cp-CH), 4.62 (t, 1H, J_{HH}=1.6 Hz; Cp-CH), 7.09-7.20 (m, 6H; Ph-*H*_{meta}, Ph-*H*_{para}), 7.44-7.49 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}), 7.79-7.85 (m, 2H; Ph-*H*_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.3 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.6 (3C) [Si(CH₃)₃], 45.1 (2C) [N(CH₃)₂], 58.9 (d, 1C, J_{CP}=8.8 Hz; CpCH₂N), 71.4 (1C) (Cp-CH), 73.7 (1C) (CpCSi), 73.8 (Cp-CH), 73.9 (d, 1C, ²J_{CP}=2.9 Hz; Cp-CH), 74.6 (1C) (CpCSi), 75.6 (1C) (²J_{CP}=3.4 Hz; CpCH), 76.4 (1C) (Cp-CH), 78.2 (1C) (¹J_{CP}=4.0 Hz; Cp-CH), 79.7 (1C) (¹J_{CP}=11.2 Hz; CpCCH₂N), 94.1 (d, 1C, ¹J_{CP}=27.7 Hz; CpCP), 127.9 (1C) (Ph-*C*_{meta}), 128.0 (1C) (Ph-*C*_{meta}), 128.3 (1C) (Ph-*C*_{meta}), 128.4 (1C) (Ph-*C*_{meta}), 130.6 (1C) (Ph-*C*_{para}), 130.8 (1C) (Ph-*C*_{para}), 133.0 (2C) (¹J_{CP}=20.5 Hz; Ph-*C*_{ortho}), 135.9 (2C) (¹J_{CP}=22.0 Hz; Ph-*C*_{ortho}), 138.9 (1C) (¹J_{CP}=10.6 Hz; PhC_{ipso}-P), 141.5 (1C) (¹J_{CP}=10.4 Hz; PhC_{ipso}-P).

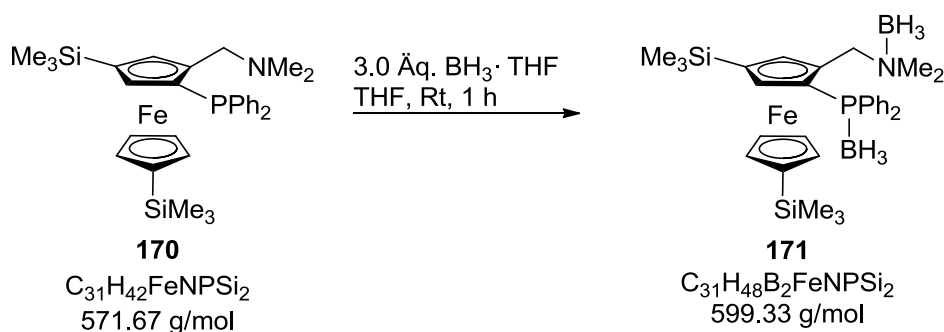
{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.0 (1Si) [Si(CH₃)₂], -2.8 (1Si) [Si(CH₃)₂].

{¹H}³¹P-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -20.9 (1P) (PPh₂).

ESI-(+)-MS m/z (%): 572 (12) [M⁺+H], 527 (100) [M⁺-(NMe₂)].

Elementaranalyse	Berechnet: C 65.13	H 7.41	N 2.45
	Gemessen: C 65.2	H 7.3	N 2.1

Diborierung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) zu **171**



Zu 86 mg (0.15 mmol) 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanferrocen (**170**) in 20 mL Et₂O wurden bei 0 °C tropfenweise 0.45 mL (0.45 mmol, 3.0 Äq., 1 M in THF) Boran umgesetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Stunde bei Rt gerührt. Nach Hydrolyse mit 20 mL Wasser wurde die wässrige Phase zweimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und von allen flüchtigen Bestandteilen im Vakuum befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5 Vol-%, Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das Diboranaddukt **171** in Form rötlicher Kristalle in einer Ausbeute von 90 mg (0.15 mmol, 99%) erhalten. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 9 besprochen.

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 5:1+5 Vol-%) = 0.65.

¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 0.17 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.27 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.93 (s, 3H; NCH₃), 2.32 (s, 3H; NCH₃), 2.00-3.00 [6H, bs; N(BH₃), P(BH₃)], 3.77 (dt, 1H, *J*_{HH}=2.3, 1.1 Hz; Cp-CH), 3.99 (td, 1H, *J*_{HH}=1.2, 2.4 Hz; Cp-CH), 4.14 (t, 1H, *J*_{HH}=1.5 Hz; Cp-CH), 4.25 [AB-System, 1H, ²*J*_{HH}=13.2 Hz; CpCH(H)N], 4.36 (td, 1H, *J*_{HH}=1.1, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.57 (dt, 1H, *J*_{HH}=1.1, 2.5 Hz; Cp-CH), 4.92 [AB-System, 1H, ²*J*_{HH}=13.1 Hz; CpCH(H)N], 5.40 (t, 1H, *J*_{HH}=1.6 Hz; Cp-CH), 6.82-6.89 (m, 3H; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 6.96-7.01 (m, 3H; Ph-CH_{meta}, Ph-CH_{para}), 7.64-7.71 (m, 2H; Ph-CH_{ortho}), 7.87-7.94 (m, 2H; Ph-CH_{ortho}).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 4.4 (6C) {[Si(CH₃)₃]₂}, 48.9 (2C) [N(CH₃)₂], 53.4 (1C) (CpCH₂N), 61.7 (1C) (Cp-CH), 71.8 (1C) (Cp-CH), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.3 (1C) (Cp-CH), 76.8 (1C) (Cp-CH), 77.3 (1C) (Cp-CH), 78.0 (1C) (CpCSi), 78.1 (1C) (CpCSi), 84.1 (1C) (CpCP), 85.8 (1C) (CpCCH₂), 128.6 (2C) (Ph-CH_{meta}), 128.8 (2C) (Ph-CH_{meta}), 132.6 (1C) (Ph-CH_{para}), 132.7 (1C) (Ph-CH_{para}), 133.9 (2C)

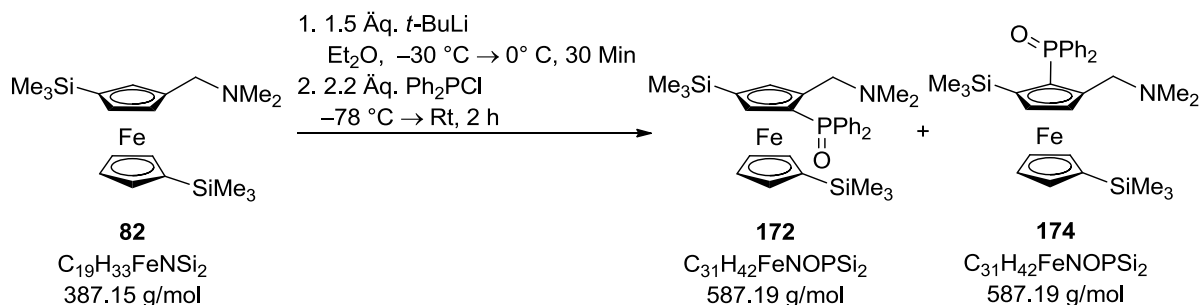
(Ph-CH_{ortho}), 134.1 (2C) (Ph-CH_{ortho}), 137.9-138.0 (1C) (Ph-C_{ipso}), 138.4-138.5 (1C) (Ph-C_{ipso}).

²⁹Si-NMR (60 MHz, C₆D₆): δ = ppm -2.9 (1Si) [Si(CH₃)₃], -2.7 (1Si) [Si(CH₃)₃].

{¹H}³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = -25.8 (1P) (PBH₃).

{¹H}¹¹B-NMR (96.3 MHz, C₆D₆): δ = -36.2 (1B) (PBH₃), -7.8 (1B) (NBH₃).

Darstellung von 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**172**) und 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**174**)



Es wurden 0.30 g (0.62 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 50 mL Et₂O gelöst und bei -25 °C 0.49 mL (1.5 Äq., 0.92 mmol) *t*-BuLi (1.9 M in Pentan) tropfenweise zugegeben. Nach Erreichen von 0 °C binnen 30 Minuten wurde die rote Reaktionslösung mit 0.26 mL (2.2 Äq., 1.39 mmol) Diphenylchlorphosphanoxid bei -78 °C versetzt. Nach schnellem Aufwärmen auf Rt binnen einer Stunde rührte das Gemisch 2 h bei Rt. 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 unter Vakuum von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit. Durch säulenchromatographische Aufreinigung (50:1+5 Vol-%; Pentan:Et₂O+Et₃N) wurde das rot-braune kristalline Produkt **172** in einer Ausbeute von 76% (0.34 g, 0.59 mmol) isoliert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalysen befindet sich in Kapitel 9.

Analytische Daten von **172**

R_f (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) = 0.59.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.19 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.25 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 1.94 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.29 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.9 Hz; CpCH(H)N], 4.00 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.0 Hz;

CpCH(H)N], 4.09 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.0, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.15 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.3$ Hz; Cp-CH), 4.21 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=1.4$ Hz; Cp-CH), 4.43 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.2$ Hz; Cp-CH), 4.57 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-CH), 5.16 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=1.1, 2.2$ Hz; Cp-CH), 6.99-7.02 (m, 3H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.05-7.08 (m, 3H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.85-7.93 (m, 2H; Ph- H_{ortho}), 8.02-8.09 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.2$ (3C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 0.4 (3C) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, 45.0 (2C) $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 58.2 (1C) (CpCH₂N), 72.0 (1C) (Cp-CH), 73.8 (Cp-CH), 74.4 (1C) ($^2J_{\text{CP}}=7.7$ Hz; Cp-CH), 74.7 (1C) (Cp-CH), 75.6 (1C) (Cp-CSi), 77.0 (1C) (Cp-CSi), 77.7 (1C) (Cp-CH), 77.9 (1C) ($^1J_{\text{CP}}=13.1$ Hz; Cp-CH), 79.5 (1C) ($^2J_{\text{CP}}=10.9$ Hz; CpCH₂N), 92.6 (1C) ($^1J_{\text{CP}}=11.0$ Hz; Cp-CP), 127.9 (1C) (Ph- C_{meta}), 128.2 (1C) (Ph- C_{meta}), 128.5 (1C) (Ph- C_{meta}), 128.7 (1C) (Ph- C_{meta}), 130.8 (1C) (Ph- C_{para}), 131.2 (1C) (Ph- C_{para}), 131.7 (1C) (Ph- C_{ortho}), 131.8 (1C) (Ph- C_{ortho}), 132.0 (1C) (Ph- C_{ortho}), 132.1 (1C) (Ph- C_{ortho}), 136.2 (1C) ($^1J_{\text{CP}}=10.7$ Hz; PhC_{ipso}-P), 137.7 (1C) (PhC_{ipso}-P).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.2$ (1Si) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, -2.7 (1Si) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$.

$\{^1\text{H}\}^{31}\text{P-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 26.2$ (1P) $[\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]$.

Elementaranalyse	Berechnet: C 63.36	H 7.20	N 2.38
	Gemessen: C 63.5	H 7.2	N 2.4

ESI-(+)-MS m/z (%): 589 (33) $[(M+H)^+]$, 588 (100) (M^+), 543 (52) $[(M-\text{NMe}_2)^+]$, 343 (16) $[M^+-\text{NMe}_2-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2]$.

Schmelzpunkt 108.7 °C.

Bei der Variation der Abfangreaktion durch Erhitzen unter Rückfluss nach Zugabe des Phosphans und anschließender Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurden zwei Fraktionen erhalten. Beim Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 51% handelt es sich um das zuvor beschriebene 1,2,4-trisubstituierte Produkt. Das orangene kristalline Nebenprodukt mit einer Ausbeute von 14% zeigt das 1,2,3-trisubstituierte Produkt 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-2,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocen (**174**).

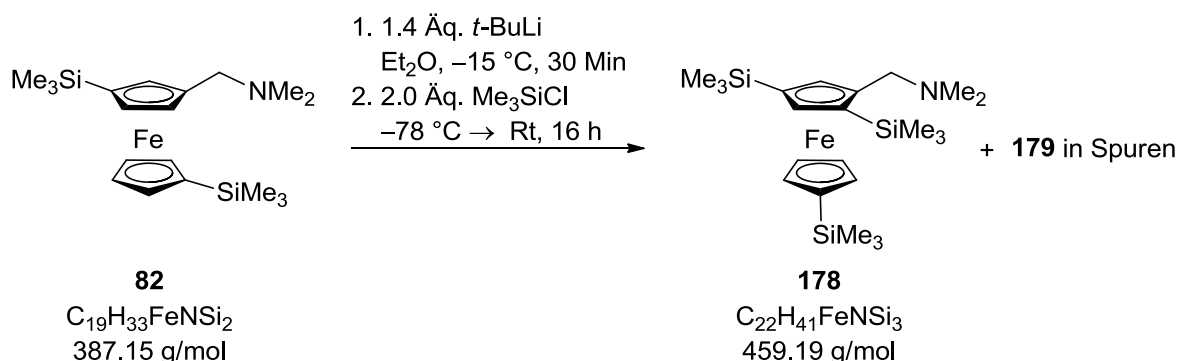
Analytische Daten 174

R_f (Et₂O+5 Vol-% Et₃N) = 0.87.

Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. 5-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-3,1'-bis(trimethylsilyl)-1-diphenylphosphanoxidferrocenboran (**175**) wurde in Form von hellorangenen Kristallen erhalten (0.09 g, 0.14 mmol, 82%). Die Elementaranalyse ergibt die Einschließung von einem Äquivalent Kristallwasser. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 9.

R_f	(Et ₂ O+5 Vol-% Et ₃ N) = 0.30.
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.20 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 0.27 [s, 9H; Si(CH ₃) ₃], 2.02 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.26 [s, 3H; N(CH ₃)], 2.30-2.80 [bs, 3H; NBH ₃], 3.81 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3, 1.0$ Hz; Cp-CH), 4.00 (td, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2, 1.1$ Hz; Cp-CH), 4.27 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.2$ Hz; CpCH(H)N], 4.44 (dt, 1H, $J_{\text{HH}}=2.2, 1.0$ Hz; Cp-CH), 5.21 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$ Hz; Cp-C _q CHC _q), 5.13 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.0$ Hz; CpCH(H)N], 6.85-6.90 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{meta} , Ph- <i>H</i> _{para}), 7.02-7.09 (m, 3H; Ph- <i>H</i> _{meta} , Ph- <i>H</i> _{para}), 7.72-7.79 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{ortho}), 7.97-8.04 (m, 2H; Ph- <i>H</i> _{ortho}).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.06 (3C) [Si(CH ₃)], 0.4 (3C) [Si(CH ₃)], 49.3 (1C) [N(CH ₃)], 53.1 (1C) [N(CH ₃)], 62.3 (1C) (CpCH ₂ N), 67.8 (1C) (Cp-CH), 71.9 (1C) (Cp-CH), 73.9 (1C) (Cp-CH), 75.2 (1C) (Cp-CH), 76.8 (1C) (CpCSi), 77.2 (1C) (CpCSi), 77.3 (1C) (Cp-CH), 77.4 (1C) (Cp-CH), 83.4 (1C) ($J_{\text{CP}}=10.4$ Hz; Cp-CP), 85.9 (1C) ($J_{\text{CP}}=11.6$ Hz; CpCCH ₂ N), 128.6 (2C) (Ph-C _{meta}), 128.5, (2C) (Ph-C _{meta}), 131.1 (1C) (Ph-C _{para}), 131.5 (1C) (Ph-C _{para}), 131.2 (2C) ($J_{\text{CP}}=9.4$ Hz; Ph-C _{ortho}), 131.6 (2C) (2C) ($J_{\text{CP}}=9.3$ Hz; Ph-C _{ortho}), 137.6 (1C) (Ph-C _{ipso} -P), 139.2 (1C) ($^1J_{\text{CP}}=10.8$ Hz; Ph-C _{ipso} -P).
{¹H}²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -3.0 (1Si) [Si(CH ₃) ₂], -2.7 (1Si) [Si(CH ₃) ₂].
{¹H}³¹P-NMR	(121.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 27.1 (1P) (PPh ₂).
{¹H}¹¹B-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -8.2 (1B) (NBH ₃).
Elementaranalyse	Berechnet mit 1.0 Äq. Kristallwasser
	C 60.10 H 7.65 N 2.26
	Gemessen: C 60.2 H 7.7 N 2.2
Schmelzpunkt	159.6 °C.
ESI-(+)-MS	<i>m/z</i> (%): 624 (10) [(<i>M</i> +Na) ⁺], 600 (66) (<i>M</i> ⁺), 587 (100) [(<i>M</i> -BH ₃) ⁺].

Synthese von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,3,1'-tris(trimethylsilyl)ferrocen (**178**)



Zu 0.30 g (0.77 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 30 mL Et₂O wurden bei –15 °C tropfenweise 0.57 mL *t*-BuLi (1.08 mmol, 1.4 Äq., 1.9 M Lösung in Pentan) zugesetzt. Nach 30-minütiger Reaktionszeit wurde die rötlich Lösung auf –78 °C abgekühlt und mit 0.20 mL (1.55 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Aufwärmen auf Rt binnen zwei Stunden wurde das trübe Reaktionsgemisch über Nacht bei Rt gerührt, um anschließend mit H₂O hydrolysiert zu werden. Nach dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit Et₂O wurden die organischen Phasen vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erfolgte die säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O + Et₃N; 50:1 + 5 Vol-%) des roten Öls, welches nach mehreren Tagen vollständig kristallisierte. Es wurden 0.14 g (0.30 mmol, 40%) trisilyliertes Produkt **178** erhalten. Das tetrasilylierte Produkt **179** wurde über GC-MS Analyse detektiert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse befindet sich in Kapitel 10.

R_f (Pentan:Et₂O + Et₃N; 5:1 + 5 Vol-%) = 0.75.

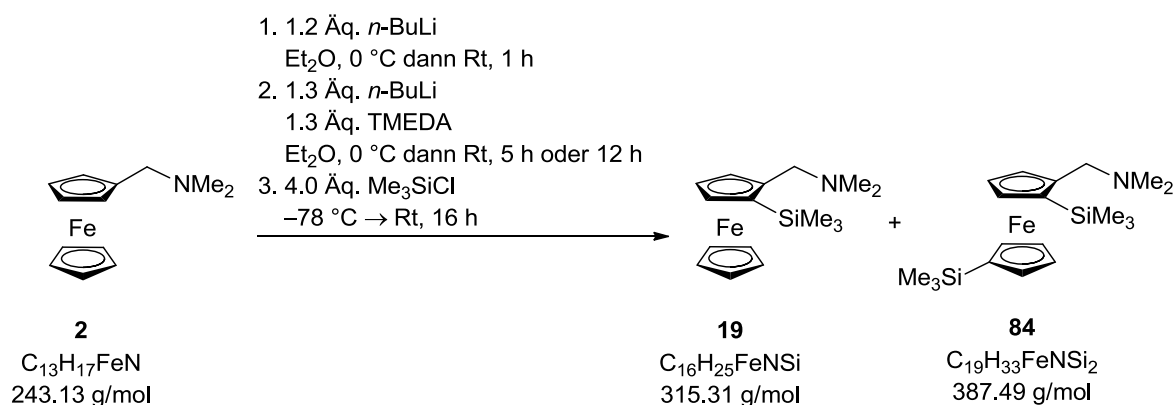
¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.26 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.29 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.41 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.02 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.87 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.70 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.77 (td, 1H, J_{HH}=2.1, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.05 (td, 1H, J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH), 4.09 (d, 1H; J_{HH}=1.0 Hz; Cp-CH), 4.17 (dt, 1H, J_{HH}=2.2, 1.0 Hz; Cp-CH), 4.28 (d, 1H; J_{HH}=1.1 Hz; Cp-CH), 4.41 (dt, 1H; J_{HH}=2.2, 1.1 Hz; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.36 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.37 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.6 (3C) [Si(CH₃)₃], 44.9 (2C) [N(CH₃)₂], 60.7 (1C) (CpCH₂N), 70.5 (1C) (Cp-CH), 72.4 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CSi), 73.4 (1C) (Cp-CH), 73.5 (1C) (Cp-CSi), 75.3 (1C) (Cp-CSi), 76.0 (1C) (Cp-CH), 79.3 (2C) (Cp-CH), 93.3 (1C) (Cp-CCH₂N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -3.4 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], -2.7 (1Si) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

GC-MS $t_{\text{R}} = 6.285$ min [50 °C (2.5 min) - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 459 (100) (M^+), 415 (18) [$(M-\text{NMe}_2)^+$], 386 (95) [$(M-\text{SiMe}_3)^+$].

Darstellung von monosilylierten und disilylierten (Aminomethyl)ferrocenen **19** und **84** ausgehend von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**)



Zu 0.34 g (1.39 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) in 20 mL Et₂O wurden bei 0 °C 0.67 mL (1.68 mmol, 1.2 Äq., 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur binnen 10 Min wurde 1 h bei Rt gerührt. Danach erfolgte bei 0 °C die Zugabe einer frisch angesetzten Lösung aus 0.72 mL (1.80 mmol, 1.3 Äq., 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi und 0.27 mL (1.80 mmol, 1.3 Äq.) TMEDA, welche zuvor bei einer Temperatur von 0 °C in 5 mL Et₂O für 10 Min gelöst worden waren. Die Zugabe erfolgte mittels Tropftrichter. Nach Erreichen der Rt innerhalb von 10 Minuten wurde 5 h oder variierend 12 h gerührt. Bei -78 °C wurden 0.71 mL (5.56 mmol, 4.0 Äq.) Me₃SiCl zugefügt. Nach Aufwärmen auf Rt und weiteren 12 h erfolgte die Zugabe von 30 mL H₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Das rot-braune Öl wurde durch Säulenchromatographie (100:1+5 Vol%; Pentan:Et₂O+Et₃N) aufgereinigt. Es wurden das monosilylierte Produkt **19** und das disilylierte 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**84**) isoliert.

Analytische Daten von **19**

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N; 100:1+5 Vol-%) = 0.68.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.35$ [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.02 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.64 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.56

[AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; CpCH(H)N], 3.97 (bs, 5H; Cp-CH), 3.98 (m, 1H; Cp-CH), 4.08 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$ Hz; Cp-CH), 4.13 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3, 2.2$ Hz; Cp-CH).

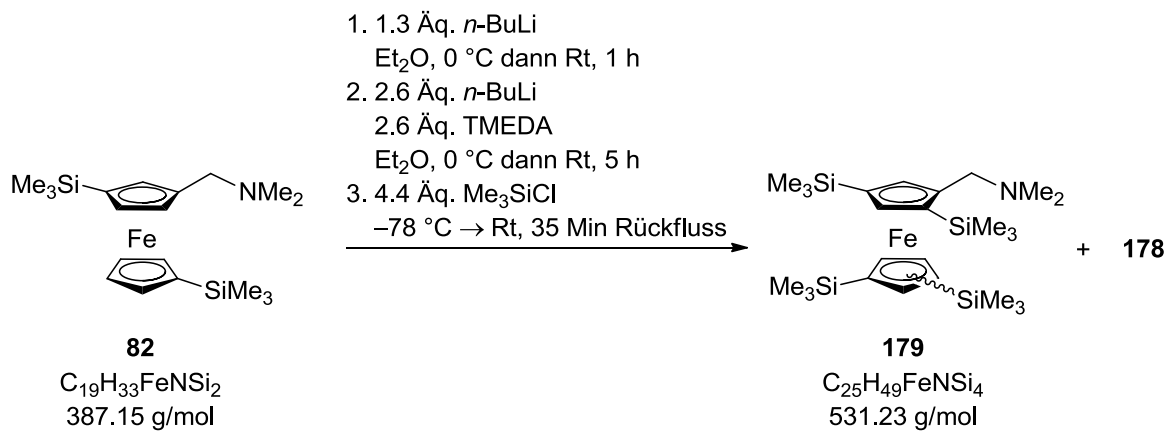
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.4$ (3C) [Si(CH₃)₃], 44.9 (2C) [N(CH₃)₂], 60.1 (1C) (CpCH₂N), 69.0 (5C) (Cp-CH), 69.5 (1C) (Cp-CH), 72.2 (1C) (Cp-CSi), 74.1 (1C) (Cp-CH), 74.9 (1C) (Cp-CH), 90.5 (1C) (CpCCH₂).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): $\delta = -3.4$ (1Si) [Si(CH₃)₃].

GC-MS $t_{\text{R}} = 6.30$ min; m/z (%): 315 (92) (M^+), 271 (70) [($M-\text{NMe}_2$)⁺], 242 (100) [($M-\text{SiMe}_3$)⁺].

Die analytischen Daten von 2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**84**) wurden bereits bei der *meta*-Dilithiierung in Kapitel 4 beschrieben.

Darstellung von 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,3,1',3'-tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen 179



Zu 0.23 g (0.6 mmol) 3-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen (**82**) in 25 mL Et₂O wurden 0.31 mL (0.78 mmol, 1.3 Äq) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) bei 0 °C zugetropft und anschließend 1 h bei Rt gerührt. Ein Gemisch aus 0.63 mL (1.56 mmol, 2.6 Äq.) *n*-BuLi (2.5 M in Hexan) und 0.24 mL (1.56 mmol, 2.6 Äq.) TMEDA in 5 mL Et₂O wurde bei 0 °C langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 5 h bei Rt gerührt. Anschließend wurden 0.34 mL (2.65 mmol, 4.4 Äq.) Me₃SiCl bei -78 °C hinzugeben, binnen 1 h auf Rt erwärmt und 35 Min unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Rt gerührt. Nach erfolgter Hydrolyse mit H₂O und dreimaliger Extraktion der wässrigen Phase mit jeweils ca. 20 mL Et₂O wurden die organischen Phasen vereinigt, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan+5

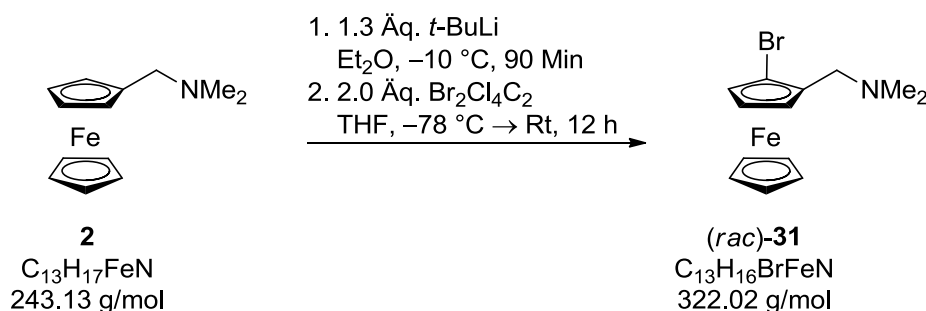
Vol-% Et₃N) führte zum kristallinen trisilylierten Produkt **178** (0.12 g, 0.25 mmol, 42%) und dem hochviskosen tetrasilylierten Zielprodukt 4-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,3,1',3'-tetrakis(trimethylsilyl)ferrocen (**179**) in der bisher besten Ausbeute von 37 mg, 0.07 mmol, 12%. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt einen geringen Anteil des trisilylierten Derivats **178**, wodurch die Charakterisierung von **179** im ¹H-NMR und ¹³C-NMR Spektrum nicht gewährleistet ist.

R_f (Pentan+5 Vol-% Et₃N) = 0.88.

{¹H}²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.4 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.3 (1Si) [Si(CH₃)₃], -3.0 (1Si) [Si(CH₃)₃], -2.9 (1Si) [m, Si(CH₃)₃].

GC-MS t_R = 10.04 min [50 °C (2.5 min) - 300 °C (5 min)]; m/z (%): 531 (100) (M⁺), 488 (7) [(M-NMe₂)⁺], 458 (22) [(M-SiMe₃)⁺], 386 (30) [(M-2 SiMe₃+H)].

Racemische *ortho*-Bromierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) zu **31**



Es wurden 0.45 g (1.85 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**2**) in 40 mL Et₂O gelöst und bei -10 °C mit 1.35 mL (1.3 Äq., 2.42 mmol, 1.9 M Pentan) *t*-BuLi versetzt. Nach 90 Min wurden dem Reaktionsgemisch 10 mL THF beigelegt und dieses anschließend auf -78 °C abgekühlt. Daraufhin erfolgte die Zugabe von 1.21 g (2.0 Äq. 3.70 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde 12 h gerührt. Die Aufarbeitung der trüben Lösung erfolgte anschließend durch Hydrolyse bei 0 °C mit 30 mL H₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Filtrat wurde nach Filtration am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das Rohprodukt wurde anschließend durch säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+ Vol-5%) und das *ortho*-bromierte Derivat **31** als gelbes Öl erhalten (0.55 g, 1.69 mmol, 91% Ausbeute).

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+5 Vol-%) = 0.58.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.21 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.40 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 3.46 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 4.08 (m, 1H; Cp-CH), 4.10 (s, 5H; C₅H₅), 4.23 (m, 1H; Cp-CH), 4.39 (m, 1H; Cp-CH).

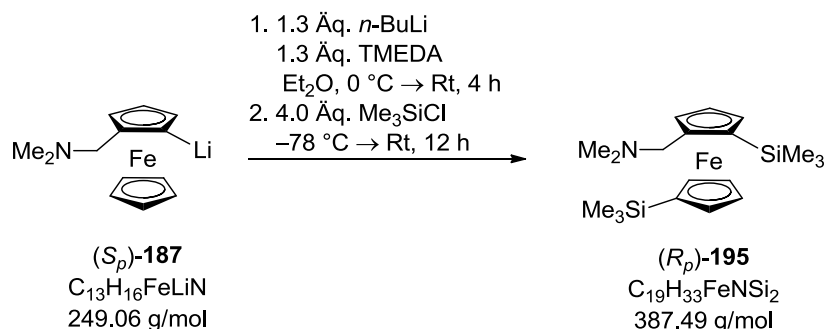
{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 44.6 (2C) [N(CH₃)₂], 56.7 (1C) (CpCH₂N), 66.5 (1C) (Cp-CH), 68.3 (1C) (Cp-CH), 70.1 (1C) (Cp-CH), 71.0 (5C) (C₅H₅), 80.6 (1C) (CpC-Br), 89.2 (1C) (CpC-CH₂N).

Elementaranalyse Berechnet: C 48.49 H 5.01 N 4.35

Gemessen: C 48.8 H 5.2 N 4.4

GC-MS t_R = 6.41 min; m/z (%): 321 (100) (*M*⁺), 277 (84) [(*M*-NMe₂)⁺], 256 (18) [(*M*-C₅H₅)⁺], 121 (77) [(FeC₅H₅)⁺].

Synthese von **(*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-bis(trimethylsilyl)ferrocen**
 [(*R_p*)-195]



In 20 mL Et₂O wurden 0.41 g (1.65 mmol) (*S_p*)-187 gelöst und bei 0 °C mit 0.32 mL (1.3 Äq., 2.15 mmol) TMEDA und 0.86 mL (1.3 Äq., 2.15 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi, welche zuvor bei 0 °C in 7.50 mL Et₂O für 10 Min gelöst worden waren, mittels eines Topftrichters, über einen Zeitraum von 10 Min hinzutropft. Nach Aufwärmen auf Rt betrug die zusätzliche Reaktionszeit 4 h. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C abgekühlt und 0.84 mL (4.0 Äq., 6.60 mmol) Me₃SiCl wurden zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Rt und weiteren 12 h erfolgte die Aufarbeitung mit 30 mL H₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Die Aufreinigung wurde mittels Säulenchromatographie (Pentan:Et₂O+Et₃N, 100:1+5 Vol-%) durchgeführt. Das Produkt (*R_p*)-195, ein gelb-orange farbendes Öl wurde im Hochvakuum getrocknet (0.12 g, 0.31 mmol, 19% Ausbeute).

R_f (Pentan:Et₂O+Et₃N, 100:1+5 Vol-%) = 0.68.

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.25 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 0.38 [s, 9H; Si(CH₃)₃], 2.03 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.12 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.0 Hz; CpCH(H)N], 3.16 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=12.0 Hz; CpCH(H)N], 3.89 (m, 1H; Cp-CH), 4.01 (m, 2H; Cp-CH), 4.14 (m, 2H; Cp-CH), 4.17 (m, 1H) (Cp-CH), 4.21 (m, 1H) (Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 0.4 (3C) [Si(CH₃)₃], 0.7 (3C) [Si(CH₃)₃], 45.3 (2C) [N(CH₂)₂], 60.5 (1C) (CpCH₂N), 70.3 (1C) (Cp-CH), 72.2 (1C) (Cp-CSi), 72.3 (1C) (Cp-CSi), 72.5 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CH), 73.4 (1C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 74.9 (1C) (Cp-CH), 75.2 (1C) (Cp-CH), 90.7 (1C) (Cp-CCH₂).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.9 [Si(CH₃)₃], -3.3 [Si(CH₃)₃].

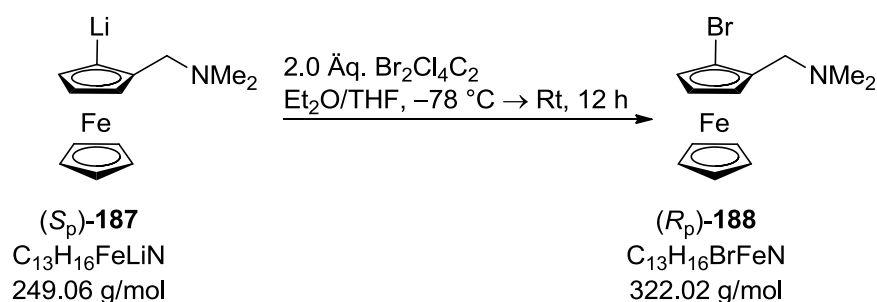
Elementaranalyse	Berechnet: C 58.89	H 8.58	N 3.61
	Gemessen: C 54.8	H 8.8	N 3.0

GC(+)/MS $t_R = 8.23$ min; m/z (%): 389 (92) [(*M*+H)⁺], 374 (4) [(*M*-Me+H)⁺], 345 (58) [(*M*-NMe₂+H)⁺], 329 (14) [(*M*-NMe₂-Me+H)⁺], 242 (100) [(*M*-NMe₂-2SiMe₃)⁺].

Enantiomerenverhältnis: *e.r.* ≥ 99:1.

Drehwert: $\alpha_D^{25} = -38.03$ ($c = 7.1 \cdot 10^{-4}$).

Synthese von (*R_p*)-2-Brom-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen (*R_p*)-188



Bei -78°C wurde zu 0.47 g (1.89 mmol) (*S_p*)-2-Lithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*S_p*)-**187**] ein Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 45 mL Et₂O und 10 mL THF zugesetzt. Anschließend wurden 1.25 g (2.0 Äq. 3.76 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan zugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch für 12 h gerührt und danach mit 40 mL H₂O hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+5 Vol-%) führte zum Produkt (*R_p*)-**188** als ein gelbes Öl (0.54 g, 1.70 mmol, 63% Ausbeute).

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+5 Vol-%) = 0.70.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.22$ [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.36 [AB-System, 1H, ²*J*_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 3.46 [AB-System, 1H, ²*J*_{HH}=13.0 Hz; CpCH(H)N], 4.10 (t, 1H, *J*_{HH}=2.4 Hz; Cp-CH), 4.13 (s, 5H; C₅H₅), 4.22 (dd, 1H, *J*_{HH}=1.4 Hz, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.42 (m, 1H; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 44.9$ (2C) [N(CH₃)₂], 56.9 (1C) (CpCH₂N), 66.4 (1C) (Cp-CH) 68.3 (1C) (Cp-CH), 70.2 (1C) (Cp-CH), 71.1 (5C) (C₅H₅), 80.7 (1C) (Cp-C_q), 82.3 (1C) (Cp-C_q).

Elementaranalyse	Berechnet: C 48.49	H 5.01	N 4.35
	Gemessen: C 48.9	H 5.2	N 4.4

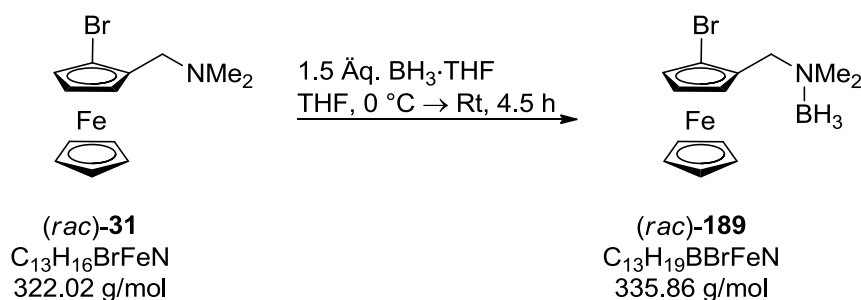
GC-MS $t_R = 6.41$ min; m/z (%): 321 (100) (M^+), 277 (84) [$(M-NMe_2)^+$], 256 (18) [$(M-C_5H_5)^+$], 121 (77) [$(FeC_5H_5)^+$].

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$.

Schmelzpunkt: Zersetzung ab 109.5 °C.

Drehwert: $\alpha_D^{25} = -6.35$ ($c = 9.6 \cdot 10^{-3}$)

Borierung von (*rac*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*rac*)-**31**]



Es wurden 0.20 g (0.62 mmol) (*rac*)-1-Brom-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*rac*)-**31**] in 15 mL THF gel\u00f6st und bei 0 °C mit 0.92 mL $BH_3\cdot THF$ (1.5 \u00c4q., 0.92 mmol, 1.0 M in THF) versetzt. Nach Aufw\u00e4rmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 4.5 h ger\u00fchrt und durch die Zugabe von 10 mL H_2O bei 0 °C hydrolysiert. Die w\u00e4ssrige Phase wurde dreimal mit je 10 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber $MgSO_4$ getrocknet und anschlie\u00dfend filtriert. Das Filtrat wurde danach am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt (*rac*)-**189** wurde in Form von gelb-orangene Kristalle erhalten (0.19 g, 0.57 mmol, 93% Ausbeute). Die Einkristallr\u00f6ntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 11 besprochen.

R_f (Pentan: Et_2O + NEt_3 , 5:1+5 Vol-%) = 0.70.

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.80$ -2.20 (bs, 3H; NBH_3), 2.35 [s, 3H; $N(CH_3)$], 2.36 [s, 3H; $N(CH_3)$], 3.82 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=14.2$ Hz; $CpCH(H)N$], 4.01 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=14.2$ Hz; $CpCH(H)N$], 4.08 (s, 5H; C_5H_5), 4.14 (t, 1H, $J_{HH}=2.6$ Hz; $Cp-CH$), 4.24 (dd, 1H, $J_{HH}=2.6$ Hz; $Cp-CH$), 4.44 (dd, 1H, $J_{HH}=1.5$ Hz, 2.3 Hz $Cp-CH$).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 49.5$ (1C) [$N(CH_3)_2$], 50.1 (1C) [$N(CH_3)_2$], 61.3 ($CpCH_2N$), 62.8 (1C) ($Cp-CH$), 67.8 (1C) ($Cp-CH$), 70.0 (1C) ($Cp-CH$), 71.6 (5C) (C_5H_5), 77.2 (1C) ($Cp-CBr$), 81.3 (1C) ($Cp-CCH_2$).

$\{^1H\}^{11}B$ -NMR (96.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = -8.5$ (NBH_3).

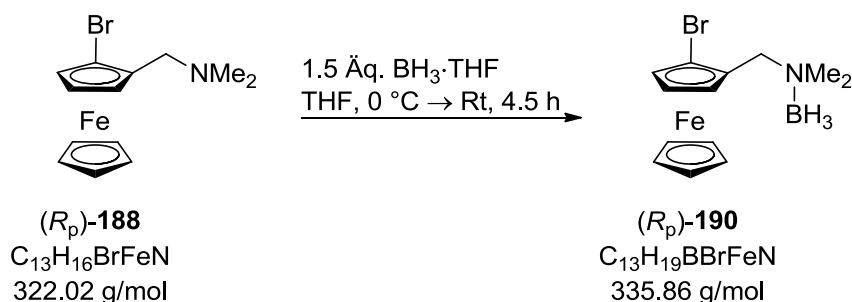
Elementaranalyse Berechnet: C 46.49 H 5.70 N 4.17

Gemessen: C 46.5 H 6.1 N 4.0

GC-MS $t_R = 7.66$ min; m/z (%): 321 (100) [(*M*-BH₃)⁺], 277 (78) [(*M*-NMe₂-BH₃)⁺], 121 (55) [(FeC₅H₅)⁺].

Schmelzpunkt: 120.2 °C.

Borierung von (*R_p*)-188 zu Boranaddukt (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*R_p*)-190]



0.20 g (0.62 mmol) (*R_p*)-1-Brom-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*R_p*)-188] wurden in 20 mL THF gelöst und bei 0 °C mit 0.92 mL BH₃·THF (0.92 mmol, 1.0 M in THF) versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 4.5 h gerührt und durch die Zugabe von 20 mL H₂O bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO₄ getrocknet und das Filtrat nach Filtration am Rotationsverdampfer eingengt. Das Produkt (*R_p*)-190 wurde anschließend als gelb-orange gefärbte Kristalle erhalten (0.19 g, 0.59 mmol, 96% Ausbeute). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 11 besprochen.

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+5 Vol-%) = 0.73.

¹H-NMR (300.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.80$ -2.20 (bs, 3H; BH₃), 2.46 [s, 3H; N(CH₃)], 2.48 [s, 3H; N(CH₃)], 3.93 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=14.3 Hz; CpCH(H)N], 4.12 [AB-System, 1H, ²J_{HH}=14.3 Hz; CpCH(H)N], 4.20 (s, 5H; C₅H₅), 4.25 (t, 1H, J_{HH}=2.6 Hz; Cp-CH), 4.35 (dd, 1H, J_{HH}=2.6 Hz; Cp-CH), 4.55 (dd, 1H, J_{HH}=1.5 Hz, 2.3 Hz; Cp-CH).

{¹H}¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 49.5$ (1C) [N(CH₃)], 50.1 (1C) [N(CH₃)], 61.3 (1C) (CpCH₂N), 62.7 (1C) (Cp-CH), 67.8 (1C) (Cp-CH), 70.0 (1C) (Cp-CH), 71.7 (5C) (C₅H₅), 77.2 (1C) (Cp-CBr), 81.3 (1C) (Cp-CCH₂).

{¹H}¹¹B-NMR (96.3 MHz, CDCl₃): $\delta = -8.5$ (NBH₃).

Elementaranalyse Berechnet: C 46.49 H 5.70 N 4.17

Gemessen: C 46.8 H 6.1 N 4.1

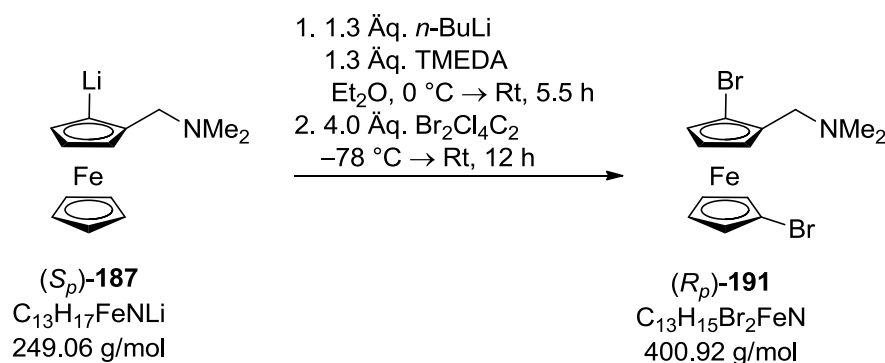
GC-MS $t_R = 7.66$ min; m/z (%): 321 (100) [(M-BH₃)⁺], 277 (78) [(M-NMe₂-BH₃)⁺], 242 (18) [(M-Br-BH₃)⁺], 121 (55) [(FeC₅H₅)⁺].

Enantiomerenverhältnis: e.r. $\geq 99:1$.

Schmelzpunkt: 78.6 °C

Drehwert: $\alpha_D^{25} = -17.02$ (c = $4.7 \cdot 10^{-4}$)4.1.

Darstellung von (*R_p*)-1,1'-Dibrom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*R_p*)-191]



In 30 mL Et₂O wurden 0.43 g (1.71 mmol) (*S_p*)-2-Lithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*S_p*)-**187**] gelöst und bei 0 °C 0.34 mL (2.23 mmol) TMEDA und 0.90 mL (2.23 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi, welche zuvor bei einer Temperatur von 0 °C zusammen in 10 mL Et₂O für 10 Min gelöst worden waren, mittels eines Topftrichters, über einen Zeitraum von 10 Min hinzugegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur betrug die weitere Reaktionszeit 5.5 h. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C abgekühlt und mit 2.22 g (6.83 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan versetzt. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches und anschließender Reaktionsdauer von 12 h erfolgte die Aufarbeitung mit 30 mL H₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Zwei aufeinander folgende säulenchromatographische Aufreinigungen folgten (Pentan:Et₂O+NEt₃, 5:1+ Vol-5%; Pentan:Et₂O+NEt₃, 50:1+ Vol-5%). Nach Trocknung im Hochvakuum wurde das Produkt (*R_p*)-**191** als braunes Öl erhalten (0.01 g, 0.24 mmol, 14% Ausbeute).

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 100:1+ Vol-5%) = 0.41.

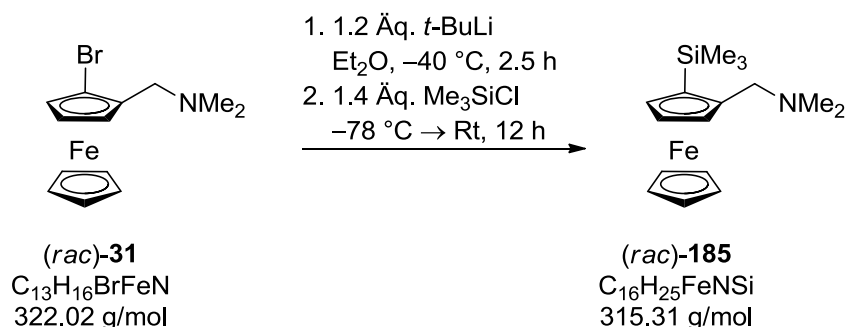
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.22 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.37 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.1$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 3.43 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=13.1$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.14 (m, 1H; Cp-CH), 4.16 (m, 1H; Cp-CH), 4.19 (m, 1H; Cp-CH), 4.24 (m, 1H; Cp-CH), 4.30 (m, 1H; Cp-CH), 4.33 (m, 1H; Cp-CH), 4.44 (m, 1H; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 56.1 (1C) (CpCH_2N), 68.0 (1C) (Cp-CH), 69.2 (1C) (Cp-CH), 70.1 (1C) (Cp-CH), 70.3 (1C) (Cp-CH), 71.1 (1C) (Cp-CH), 72.6 (1C) (Cp-CH), 73.1 (1C) (Cp-CH), 78.6 (1C) (Cp-C_q), 81.1 (1C) (Cp-C_q), 83.7 (1C) (Cp-C_q).

GC-MS t_{R} = 8.77 min; m/z (%): 401 (100) ($M^+ + \text{H}$), 356 (60) [$(M - \text{NMe}_2)^+$].

Enantiomerenverhältnis: e.r. \geq 99:1.

Optimierte Vorschrift zur Darstellung von (*rac*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilylferrocen [(*rac*)-185]



Zu 0.11 g (0.36 mmol) (*rac*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*rac*)-**31**] in 15 mL Et_2O bei -40°C wurde 0.22 mL (0.42 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi zugesetzt. Nach 2.5 h bei einer konstanten Temperatur wurde das Reaktionsgemisch bei -78°C mit 0.06 mL (0.48 mmol) Me_3SiCl versetzt. Nach Erreichen der Raumtemperatur und anschließender Reaktionszeit von 12 h erfolgte die Hydrolyse mit H_2O bei 0°C . Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und unter Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Ohne säulenchromatographische Aufreinigung wurde das Produkt (*rac*)-**185** in einer Ausbeute von 59% (0.065 g, 0.20 mmol) als gelbes Öl erhalten.

R_f (Pentan: Et_2O + NEt_3 , 5:1+5 Vol-%) = 0.94.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.27 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.12 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.03 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.6$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 3.41 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.6$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.02 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.3$

Hz, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.07 (s, 5H; C₅H₅), 4.24 (t, 1H, ²J_{HH}=2.3 Hz; Cp-CH), 4.32 (dd, 1H, J_{HH}=1.4 Hz, 2.1 Hz; Cp-CH).

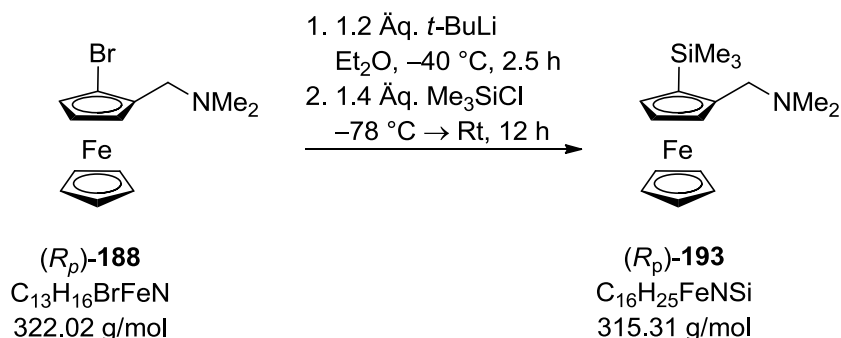
¹H¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 1.0 (3C) [Si(CH₃)₃], 44.9 (2C) [N(CH₃)₂], 59.5 (1C) (CpCH₂N), 68.7 (5C) (C₅H₅), 69.6 (1C) (Cp-CH), 72.0 (Cp-CSi), 73.4 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (Cp-CH), 89.8 (1C) (CpC-CH₂).

²⁹Si-NMR (59.6 MHz, C₆D₆): δ = -3.5 [Si(CH₃)₃].

GC-MS t_R = 6.30 min; m/z (%): 315 (92) (M⁺), 271 (70) [(M-NMe₂)⁺], 242 (100) [(M-SiMe₃)⁺].

Elementaranalyse	Berechnet: C 60.95	H 7.99	N 4.44
	Gemessen: C 61.1	H 8.2	N 4.1

Darstellung von (*R_p*)-2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1-trimethylsilylferrocen [(*R_p*)-193] aus (*R_p*)-188



Es wurden 0.25 g (0.78 mmol) (*R_p*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*R_p*)-188] in 20 mL Et₂O gel\u00f6st und bei -40 °C mit 0.50 mL (1.2 \u00c4q., 0.95 mmol, 1.9 M in Pentan) *t*-BuLi umgesetzt. Nach 2.5 h wurden dem Reaktionsgemisch bei -78 °C 0.14 mL (1.4 \u00c4q., 1.10 mmol) Me₃SiCl zugetropft. Nach Erreichen der Raumtemperatur und weiteren 12 h erfolgte die Hydrolyse mit H₂O bei 0 °C. Die w\u00e4ssrige Phase wurde dreimal mit je 20 mL Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden \u00fcber MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von allen fl\u00fcchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt (*R_p*)-193 wurde nach s\u00e4ulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan:Et₂O+NEt₃, 100:1+5 Vol-%) als gelbes \u00d6l erhalten (0.07 g, 0.22 mmol, 28% Ausbeute).

R_f (Pentan:Et₂O+NEt₃, 10:1+5 Vol-%) = 0.97.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 0.47 [s, 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 2.13 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.75 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 3.68 [AB-System, 1H, $^2J_{\text{HH}}=12.3$ Hz; $\text{CpCH}(\text{H})\text{N}$], 4.03 (dd, 1H; Cp-CH), 4.08 (s, 5H; C_5H_5), 4.10 (m, 1H; Cp-CH), 4.19 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=2.3$ Hz; Cp-CH), 4.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}}=1.4$ Hz, 2.1 Hz; Cp-CH).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 1.0 (3C) [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.5 (1C) (CpCH_2N), 68.7 (5C) (C_5H_5), 69.6 (1C) (Cp-CH), 72.0 (1C) (Cp-CSi), 73.4 (1C) (Cp-CH), 74.2 (1C) (Cp-CH), 89.8 (1C) (Cp-CCH₂).

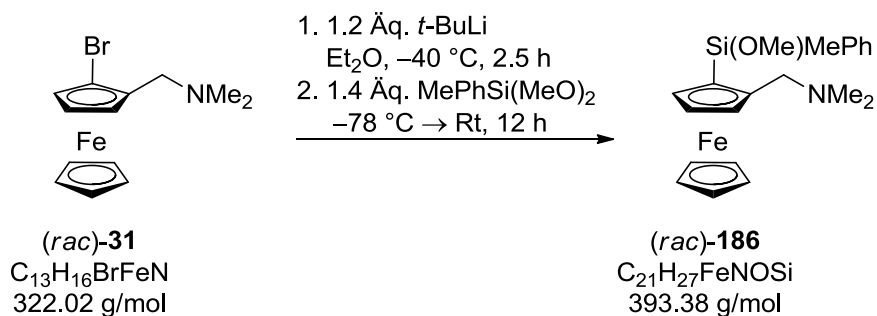
$^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -3.4 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Elementaranalyse	Berechnet: C 60.95	H 7.99	N 4.44
	Gemessen: C 59.4	H 8.0	N 4.0

GC-MS t_{R} = 7.47 min; m/z (%): 315 (81) (M^+), 271 (70) [$(M-\text{NMe}_2)^+$], 242 (100) [$(M-\text{SiMe}_3)^+$].

Enantiomerenverhältnis: e.r. \geq 99:1.

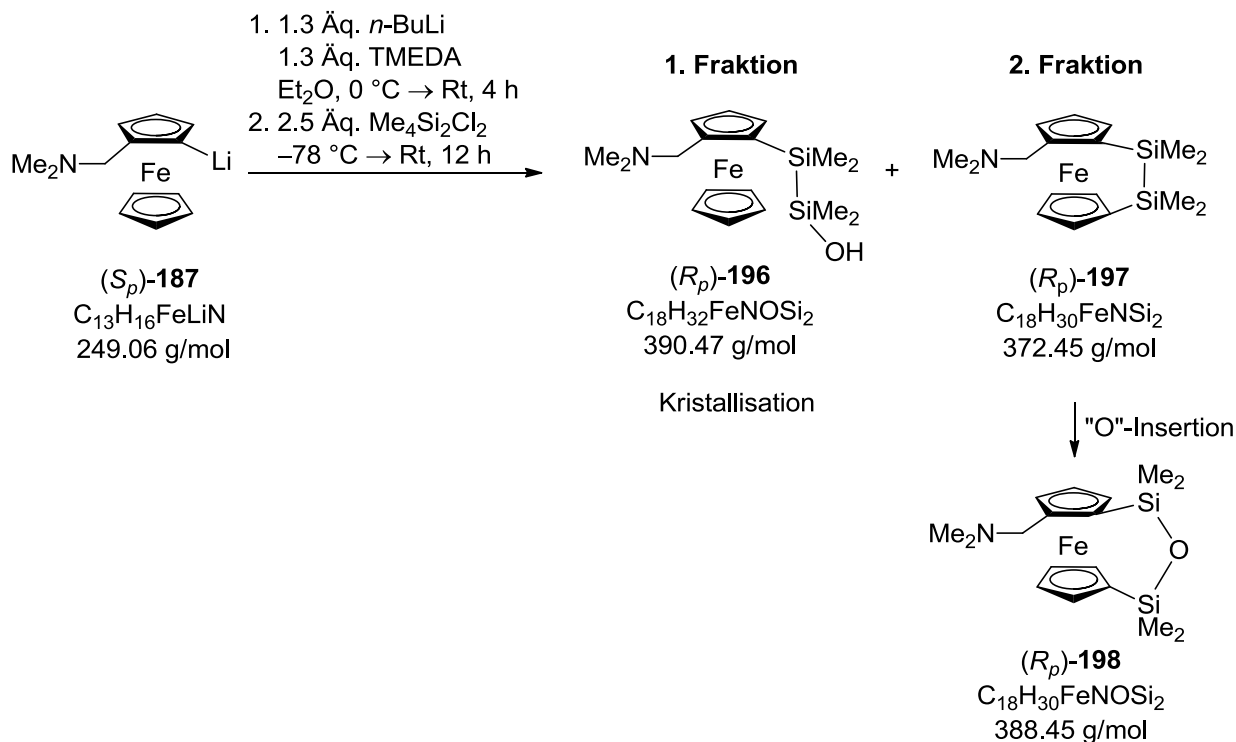
Darstellung von (*rac*)-1-(Methoxymethylphenyl)silyl-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*rac*)-186]



Es wurden 0.25 g (0.78 mmol) (*rac*)-1-Brom-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen [(*rac*)-**31**] in 20 mL Et_2O gelöst und bei -40 °C mit 0.50 mL (1.2 Äq., 0.94 mmol, 1.9 M Pentan) *t*-BuLi umgesetzt. Nach 2.5 h bei konstanter Temperatur wurden zum Reaktionsgemisch bei -78 °C 0.20 mL (1.10 mmol) Dimethoxymethylphenylsilan zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und anschließender Reaktionszeit von 12 h erfolgte die Hydrolyse mit H_2O bei 0 °C. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 25 mL Et_2O extrahiert, vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wurde das Filtrat unter Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Pentan: Et_2O + Et_3N , 5:1+5 Vol-% zu Pentan: Et_2O + Et_3N , 9:1+5 Vol-%) wurde das Produkt (*rac*)-**186** als gelbes Öl erhalten

R_f	(Pentan:Et ₂ O+NEt ₃ , 5:1+5 Vol-%) = 0.48.		
¹H-NMR	(500 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.65 (s, 3H; SiCH ₃), 1.90 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.38 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.18 [s, 3H; Si(OCH ₃)], 3.80 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.92 (m, 1H; Cp-CH), 3.96 (m, 6H; Cp-CH, Cp-H), 4.13 (m, 1H; Cp-CH), 7.35 [m, 3H; Ph-CH _{meta} , Ph-CH _{ortho}], 7.97 [m, 2H; Ph-CH _{ortho}].		
{¹H}¹³C-NMR	(126 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.0 (1C) (SiCH ₃), 43.7 (1C) (OCH ₃), 59.5 (1C) (CpCH ₂ N), 60.1 (2C) [N(CH ₃) ₂], 68.2 (1C) (Cp-CH), 68.8 (5C) (C ₅ H ₅), 69.3 (1C) (Cp-CSi), 70.4 (1C) (Cp-CH), 73.3 (1C) (Cp-CH), 84.3 (1C) (Cp-CCH ₂), 128.3 (2C) [Ph-C _{meta}], 129.4 (1C) [Ph-C _{para}], 133.9 [Ph-C _{ortho}], 142.0 (1C) [Ph-C _{ipso}].		
²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = -2.7 [SiMe(OMe)Ph].		
Elementaranalyse	Berechnet: C 64.12	H 6.92	N 3.56
	Gemessen: C 61.1	H 7.1	N 3.7
GC-MS	t _R = 9.81 min; m/z (%): 393 (54) (M ⁺), 315 (100) [(M-Ph-H) ⁺].		
Enantiomerenverhältnis:	e.r. ≥ 99:1.		

Darstellung von (R_p) -1-(2-Hydroxy-1,1,2,2-tetramethyldisilyl)-2-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen $[(R_p)$ -196] und (R_p) -2-*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)-1,1'-[3]-(tetramethyldisiloxanyl)ferrocenophan $[(R_p)$ -197], sowie (R_p) -198



In 20 mL Et₂O wurden bei 0 °C 0.45 g (1.81 mmol) (S_p) -2-Lithium-1-*N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocen $[(S_p)$ -187] gelöst. Ein Gemisch aus 0.35 mL (1.3 Äq., 2.33 mmol) TMEDA mit 0.93 mL (1.3 Äq., 2.33 mmol, 2.5 M in Hexan) *n*-BuLi in 7.5 mL Et₂O wurde nach 10-minütiger Reaktionszeit mittels eines Topftrichters in 10 Minuten zugetropft. Nach Aufwärmen auf Rt und weiteren 4 h wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C abgekühlt und mit 0.76 mL (2.5 Äq., 4.47 mmol) 1,2-Dichlortetramethyldisilan versetzt. Nach Aufwärmen des Reaktionsgemisches und anschließender Reaktionsdauer von 12 h erfolgte die Hydrolyse mit 30 mL H₂O. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und unter Vakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O+NEt₃, 100:1+5 Vol-%) führte zu zwei Fraktionen. Das hydrolysierte Produkt der ersten Fraktion (R_p) -196 kristallisierte nach mehrtätiger Lagerung und wurde einkristallröntgenstrukturanalytisch untersucht und wird in Kapitel 12 diskutiert. Die zweite Fraktion beinhaltete das verbrückte Produkt (R_p) -197 als gelbes Öl in einer Ausbeute von 12% (0.08 g, 0.21 mmol).

Analytik vom hydrolysierten Produkt (R_p)-196

R_f	(Pentan:Et ₂ O+NEt ₃ , 100:1+5 Vol-%) = 0.97.
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.33 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.34 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.36 [s, 3H; Si(CH ₃)], 0.40 [s, 3H; Si(CH ₃)], 1.92 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 2.46 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 3.56 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.2 Hz; CpCH(H)N], 4.03 (m, 1H; Cp-CH), 4.08 (m, 1H; Cp-CH), 4.14 (s, 5H; C ₅ H ₅), 4.24 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.5 (3C) [Si(CH ₃) ₂], 2.6 (3C) [Si(CH ₃) ₂], 2.7 (3C) [Si(CH ₃) ₂], 2.9 (3C) [Si(CH ₃) ₂], 45.0 (2C) [N(CH ₃) ₂], 59.7 (1C) (CpCH ₂ N), 69.2 (5C) (C ₅ H ₅), 69.6 (1C) (Cp-CH), 72.3 (1C) (Cp-CSi), 74.0 (1C) (Cp-CH), 74.6 (1C) (Cp-CH), 90.1 (1C) (Cp-CCH ₂).
²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 2.5, 2.6 oder 3.6, 4.0 [s; Si(CH ₃) ₂].
GC(+)-MS	t _R = 7.56 min; m/z (%): 491 (100) [(M+H) ⁺], 446 (30) [(M-NMe ₂) ⁺], 373 (16) [(M-TMEDA) ⁺], 256 (96) (Fc ⁺ +H).

Enantiomerenverhältnis: *e.r.* ≥ 99:1.

Schmelzpunkt: 74.8 °C

Drehwert: α_D²⁵ = -7.14 (c = 9.8 · 10⁻⁴).

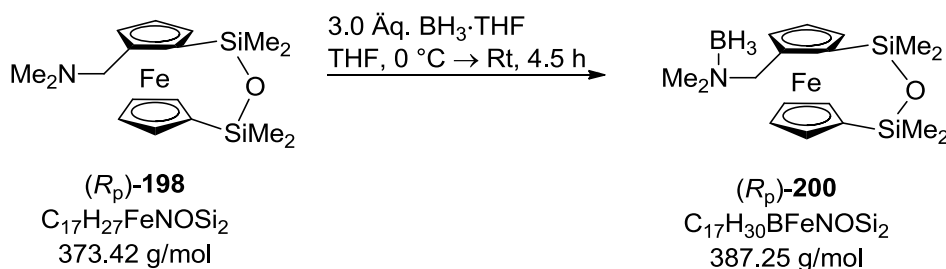
Analytik vom *ortho*-verbrückten Produkt (R_p)-197

R_f	(Pentan:Et ₂ O+NEt ₃ , 100:1+5%) = 0.93.
¹H-NMR	(300.1 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.27 (m, 6H), 0.38 (m, 6H) [Si(CH ₃) ₂], 2.10 [s, 6H; N(CH ₃) ₂], 3.02 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.57 [AB-System, 1H, ² J _{HH} =12.3 Hz; CpCH(H)N], 3.90 (td, 1H, J _{HH} =1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.06 (dd, 1H, J _{HH} =1.2, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.11 (m, 2H, Cp-CH), 4.15 (dt, 1H, J _{HH} =1.1, 2.3Hz; Cp-CH), 4.26 (dt, 1H, J _{HH} =1.1, 2.3 Hz; Cp-CH), 4.28 (dd, 1H, J _{HH} =1.3, 2.2 Hz; Cp-CH), 4.29 (m, 1H; Cp-CH).
{¹H}¹³C-NMR	(75.5 MHz, C ₆ D ₆): δ = 0.6 (3C) [Si(CH ₃)], 1.0 (3C) [Si(CH ₃)], 1.1 (3C) [Si(CH ₃)], 2.53 (3C) [Si(CH ₃)], 45.2 (2C) [N(CH ₃) ₂], 60.1 (1C) (CpCH ₂ N), 70.5 (1C) (Cp-CH), 71.2 (1C) (Cp-CSi), 71.3 (1C) (Cp-CH), 71.7 (1C) (Cp-CH), 71.8 (1C) (Cp-CSi), 73.2 (1C) (Cp-CH), 74.7 (1C) (Cp-CH), 76.0 (1C) (Cp-CH), 77.1 (1C) (Cp-CH), 90.1 (1C) (Cp-CCH ₂).
²⁹Si-NMR	(59.6 MHz, C ₆ D ₆): δ = 1.0 [Si(CH ₃) ₂], 1.3 [Si(CH ₃) ₂].

GC(+)/MS $t_R = 6.73$ min; m/z (%): 373 (58) (M^+), 329 (100) [$(M^+ - 3Me + 2H)^+$], 314 [$(M - NMe_2 + H)^+$].

Enantiomerenverhältnis: *e.r.* $\geq 99:1$.

Borierung von (*R_p*)-198 zu (*R_p*)-2-N,N-dimethyl(aminomethyl)-1,1'-[3]-(tetramethyldisiloxanyl)ferrocenophanboran [(*R_p*)-200]



Zu 0.05 g (0.13 mmol) (*R_p*)-198 in 10 mL THF wurde bei 0 °C 0.40 mL $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (3.0 Äq., 0.40 mmol, 1.0 M in THF) zugesetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 4.5 h gerührt und durch die Zugabe von 15 mL H_2O bei 0 °C hydrolysiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 15 mL Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und im Vakuum von Lösungsmitteln befreit. Das Boranaddukt (*R_p*)-200 wurde in Form von gelben Nadeln erhalten (29 mg, 75 μ mol, 58% Ausbeute). Die Einkristallröntgenstrukturanalyse wird in Kapitel 12 besprochen.

1H -NMR (300.1 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.27$ [m, 6H; $Si(CH_3)_2$], 0.38 [m, 6H; $Si(CH_3)_2$], 2.11 [s, 6H; $N(CH_3)_2$], 2.30-2.80 (bs, 3H, NBH_3), 3.30 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.6$ Hz; $CpCH(H)N$], 3.60 [AB-System, 1H, $^2J_{HH}=12.6$ Hz; $CpCH(H)N$], 3.91 (m, 1H; Cp-CH), 4.07 (m, 1H; Cp-CH), 4.12 (m, 2H; Cp-CH), 4.16 (m, 1H; Cp-CH), 4.27 (m, 1H; Cp-CH), 4.29 (m, 1H; Cp-CH).

$\{^1H\}^{13}C$ -NMR (75.5 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 0.6$ (3C) ($SiCH_3$), 1.0 (3C) ($SiCH_3$), 1.1 (3C) ($SiCH_3$), 2.5 (3C) ($SiCH_3$), 45.6 (2C) [$N(CH_3)_2$], 60.4 (1C) ($CpCH_2N$), 70.8 (1C) (Cp-CH), 71.6 (1C) (Cp-CSi), 71.7 (1C) (Cp-CH), 72.1 (1C) (Cp-CH), 72.2 (1C) (Cp-Si), 73.6 (1C) (Cp-CH), 73.8 (1C) (Cp-CH), 75.1 (1C) (Cp-CH), 76.3 (1C) (Cp-CH), 77.4 (1) (Cp-CH), 90.5 (Cp-CCH₂).

GC(+)/MS $t_R = 6.73$ min; m/z (%): 373 (58) [$(M - BH_3)^+$], 329 (100) [$(M - NMe_2)^+$].

15. Quellen

1. a) T. Kealy, L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039-1040; b) S. Miller, J. Tebboth, J. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632-635; c) E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B.* **1952**, *7*, 676; d) P. Beagly, M. Blackie, R. Meijboom, P. Smith, *Dalton Trans.* **2003**, *74*, 3046-3051; e) W. Lam, J. Tang, R. Gambari, C. Chui, *Med. Chem. Commun.*, **2011**, *2*, 881-885; f) M. Fouda, M Abd-Elzaher, R. Abdelsamaia, A. Labib, *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, *8*, 613-625.
2. illumina-chemie.de
3. R. Woodward, M. Rosenblum, M. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458-3459.
4. R. Sanders, U. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219-224.
5. B. McCulloch, D. Ward, J. Woollins, C. Jr. Brubaker, *Organometallics* **1985**, *4*, 1425-1432.
6. R. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025-4026.
7. C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chem. Comm.* **2004**, *8*, 598-599.
8. A. Zirakzadeh, R. Schuecker, W. Weissensteiner, *Tetrahedron:Asymmetry* **2010**, *21*, 1494-1502.
9. N. Boaz, J. Ponasik, S. E. Large, *Tetrahedron:Asymmetry* **2005**, *16*, 2063-2066.
10. M. Thommen, H.-U. Blaser, *Pharm. Chem.* **2002**, *78*, 33.
11. S. Shimazu, K. Ro, T. Sento, N. Ichikuni, T. Uematsu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 4977-4980.
12. a) C. Carraher, C. Pittman, *Metal-containing Polymeric Systems*, Plenum, New York, **1985**, 1-42; b) K. Pannell, H. Sharma, *Organometallics* **1997**, *16*, 3077-3079.
13. a) I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *37*, 131; b) A. Soto, L. Chabanne, J. Zhou, J. Gilroy, I. Manners, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 592-596.
14. A. Osborne, R. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27-C28.
15. a) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, *10*, 857-865; J. Nelson, H. Rengel, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7035-7036; b) Z. Wang, G. Masson, G. Ozin, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9372-9383.
16. a) M. Tanabe, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434-11435; b) M. Tanabe, G. Vandermeulen, W. Chan, P. Cyr, L. Vanderark, D. Rider, I. Manners, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 467-470.
17. T. Mizuta, M. Onishi, K. Miyoshi, *Organometallics* **2000**, *19*, 5005-5009.
18. F. Jäkle, R. Rulken, G. Zech, D. Foucher, A. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117-2128.

19. A. Berenbaum, F. Jäkle, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 2359-2361.
20. K. Schlögel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219-248.
21. R. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025-4026.
22. M. Rausch, D. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127-136.
23. M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *7*, 741-744.
24. F. Hedberg, H. Rosenberg, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *46*, 4011-4012.
25. O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733-6745.
26. R. Fish, R. Rosenblum, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1253-1254.
27. a) R. Maggi, M. Schlosser, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5430-5434; b) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879-933.
28. V. Snieckus, M. Whisler, S. MacNeil, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206-2225.
29. a) P. Beak, A. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356-363; b) G. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, *105*, 1-21; c) A. Hoveyda, D. Evans, G. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307-1370; d) V. Snieckus, M. Whisler, S. MacNeil, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206-2225.
30. L. Dai, X. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis: Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
31. R. Meijboom, P. Beagley, J. Moss, A. Roodt, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 916-920.
32. M. Wright, *Organometallics* **1990**, *9*, 853-856.
33. T. Sammakia, H. Latham, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1629-1635.
34. C. Liu, Y. Liang, X. Wu, W. Liu, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 723-726.
35. I. Butler, W. Cullen, S. Rettig, *Organometallics* **1986**, *5*, 1320-1328.
36. F. Riebiere, O. Riant, L. Ricard, H. Kagan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 4, 568-570.
37. D. Slocum, R. Marchal, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *23*, 967-968.
38. E. Farrington, E. Martinez Viviente, B. Williams, G. van Koten, J. Brown, *Chem. Commun.* **2002**, *4* 308-309.
39. A. Koridze, I. Petukhova, P. Petrovskii, M. Baya, R. Poli, *Organometallics* **2004**, *23*, 4585-4593.
40. M. Streuer, Y. Wang, K. Mereiter, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2007**, *26*, 3850-3859.

41. M. Streuer, K. Tiedl, Y. Wang, W. Weissensteiner, *Chem. Commun.* **2005**, 39, 4929-4931.
42. D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5389-5393.
43. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 4405-4408.
44. F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. Kagan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, 43, 206-2225.
45. O. Riant, O. Samuel, H. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5835-5836.
46. Y. Nishibayashi, K. Segawa, K. Ohe, S. Uemura, *Organometallics* **1995**, 14, 5486-5487.
47. D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, J. Runsink, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2839-2850.
48. M. Lotz, T. Ireland, K. Tappe, P. Knochel, *Chirality*, **2000**, 12, 389-395.
49. R. Laufer, U. Veith, N. Taylor, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **2006**, 84, 356-369; b) R. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus *Org. Lett.* **2000**, 5, 629-631.
50. Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, 6, 1172-1174.
51. T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15, 4405-4408.
52. J. Bishop, A. Davison, J. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241-249.
53. A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Material Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
54. M. Kumada, Y. Kiso, M. Umeno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 10, 611-614.
55. M. Burk, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 363-372.
56. D. Liu, W. Li, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4471-4474.
57. J. Kang, J. Lee, A. Ahn, J. Choi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 5523-5526.
58. a) L. Schwink, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 950-968; b) A. Boudier, L. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 4414-4435.
59. S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2007**, 1377-1382.
60. C. Limburg, P. Lönnecke, S. Gómez-Ruiz, E. Hey-Hawkins, *Organometallics*, **2010**, 29, 5427-5434.
61. K. Rinehart Jr., A. Frerichs, P. Kittle, L. Westman, D. Gustafson, R. Pruett, J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4111-4112.
62. A. Osborne, R. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C27-C28.
63. a) B. Smith, *Bridged Aromatic Compounds*, Academic Press, New York, **1964**; b) F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, 26, 5847-5873.
64. J. Green, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 263-272.
65. J. Bishop, A. Davison, M. Katcher, D. Lichtenberg, R. Merrill, J. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 27, 241-249.

66. A. Osborne, R. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27-C28.
67. R. Hudson, *J. Org. Chem.* **2001**, *47-49*, 637-639.
68. W. Finckh, B-Z Tang, D. Foucher, D. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823-829.
69. J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3513-3516.
70. W. Finckh, B.Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, *11*, 2904-2911.
71. M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 307-314.
72. A. Burg, H. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 780.
73. H. Flores-Segura, L. Torres, *Struct. Chem.* **1997**, *8*, 227-232.
74. J. White, J. Amedio Jr., S. Gut, L. Jayasinghe, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4268-4270.
75. E. Vedejs, S. Monhan, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5192-5193.
76. J. Ren, D. Workman, R. Squires, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2230
77. a) S. Kessar, P. Singh, P. Bharatam, A. Kaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4703-4706; b) S. Kessar, P. Singh, A. Sharma, P. Bharatam, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4506-4507.
78. M. Harmata, K. Carter, D. Jones, M. Kahraman, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6267-6270.
79. E. Vedejs, J. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6941-6942.
80. a) M. Ebden, N. Simpkins, D. Fox, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8697-8700; b) M. Ebden, N. Simpkins, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12923-12952.
81. C. Metallinos, J. Zaifman, L. Dodge, *Org. Lett.* **2008**, *10*, (16), 3527-3530.
82. P. Gollas, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, **2010**.
83. A. Katritzky, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2647-2668.
84. D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1975**, *14*, 15-32; *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 1-18.
85. V. Kessar, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *3*, 509-514
86. V. Gessner, C. Strohmam, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14412-14413.
87. G. Kaczmarzik, Masterarbeit, Technische Universität Dortmund, **2010**.
88. K. Peter, C. Vollhart, N. Shore, *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, **2011**, 787; M. Liersch *Chemie 2 Kurz und Klar*, Auer, **1996**.
89. E. Limburg, P. Lönnecke, S. Gomez-Ruiz, *Organometallics* **2010**, *29*, 5427-5434.
90. I. Finckh, B. Tank. *Organometallics* **1993**, *12*, 823-829.
91. P. Beagley, M. Blackie, K. Chibale, C. Clarkson, R. Meijboom, J. R. Moss, J. Smith, H. Su, *Dalt. Trans.* **2003**, *15*, 3046-3051.
92. N. Lenze, B. Neumann, A. Salmon, A. Stammler, H. Stammler, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *619*, 74-87.

93. H. Wall, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, **2013**.
94. T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc.* **1980**, *53*, 1138-1151.
95. Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1172-1174.
96. T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138-1151.
97. F. Labrue, B. Pons, L. Ricard, A. Marinetti, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2285-2290.
98. S. Tschirschwitz, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2007**, *14*, 1377-1382.
99. R. Denton, J. An, W. Lewis, A. Paulton, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6749-6767.
100. A. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, *101*, 744-746.
101. J. Csizmadiova, M. Meciarova, A. Almassy, B. Horvath, R. Sebesta, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *737*, 47-52.
102. M. Sawamura, A. Yamauchi, T. Takegawa, Y. Ito, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 874-875.
103. T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4351-4354.
104. T. Tu, W.-P. Deng, X.-L. Hou, L. Dai, X. Dong, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3078-3081.
105. P. Steffen, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2014**.
106. T. Haysashi, A. Yamamoto, M. Hojo, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 129-139.
107. M. Rausch, G. Schloemer, *Org. Prep. Proc. Int.* **1969**, *1*, 131-136.
108. a) J. Almena Perea, A. Börner, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8073-8076; b) I. Butler, M. Drew, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 234-237.
109. a) P. Roling, M. Rausch, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1420-1424; b) A. Nesmeyanov, B. Sazonova, N. Sazonova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1967, *176*, 598.
110. P. Molina, A. Tarraga, D. Curiel, M. D. Velasco, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 258-265.
111. L. Xiao, K. Mereiter, W. Weissensteiner, M. Widhalm, *Synthesis* **1999**, *8*, 1354-1362.
112. J. Han, N. Tokunaga, T. Hayashi, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 3848-3854.
113. L. Xiao, R. Kitzler, W. Weissensteiner, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8912-8919.
114. E. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377-379.

115. a) 82; b) F. Cohen, L. Overman, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3213-3222; c) M. Barrow, E. Ebsworth, M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *B35*, 2093-2099.
116. D. Auer, Dissertation, Universität Würzburg, **2004**.
117. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **2000**.
-