

Technische Universität Dortmund
Anorganische Chemie

**Effizienter Zugang zu planarchiralen,
enantiomerenreinen Ferrocenen:
Katalytische, stereoselektive *ortho*-Lithiierung
von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen**

Dissertation

Zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades

vorgelegt von

Patricia Steffen

geb. Gollas

Dortmund 2014

Eingereicht am
an der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität Dortmund

1. Juli 2014

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. C. Czeslik

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: 19. August 2014

凡万物阴阳两生而参视

*„Jede Sache hat drei Seiten:
Eine, die du siehst,
eine, die ich sehe,
und eine, die wir beide nicht sehen.“*

(Chinesisches Sprichwort)

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Februar 2011 bis Juli 2014 am Institut für Anorganische Chemie, der Technischen Universität Dortmund.

Mein ganz besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. Carsten Strohmann

für die herausfordernde Aufgabenstellung, die gewährte uneingeschränkte wissenschaftliche Freiheit und für sein Vertrauen sowie seine Unterstützung auf dem Weg zur Ausarbeitung dieser Arbeit.

Danksagung

Des Weiteren gibt es Menschen um mich herum, ohne die eine Fertigstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt deshalb:

Prof. Dr. Klaus Jurkschat. Vielen Dank, dass Sie sich bereit erklärt haben, das Amt des zweiten Gutachters und zweiten Prüfers für diese Arbeit zu übernehmen.

Georgina Kaczmarzik, von Beginn der Masterarbeit warst Du mir sympathisch. Im Laufe der Zeit hat sich eine Freundschaft entwickelt – ich danke Dir dafür. Gemeinsam halten wir bis zum Schluss durch!

Jonathan Bauer. Danke, für die Zeit am Arbeitskreis und Deine Geduld beim Beantworten von vielen meiner Fragen. Ich wünsche Dir alles Gute – in beruflicher und privater Hinsicht!

Pedro Braun-Streb. Danke, für die gemeinsame, sehr witzige Zeit während Deines Praktikums im Labor, aus der tolle Ergebnisse resultierten.

Dr. Victoria Colquhoun. Durch das von Dir betreute Praktikum habe ich vieles gelernt. Danke.

Dr. Prisca Eckert. Danke auch an Dich, für die vielen Mittagspausen und Deiner Fachkenntnis rund ums TMCDA.

Christopher Golz. Danke, für Deine Hilfe rund um das Thema der Kristalle. Viel Erfolg bei der Übernahme meines Themas, ich wünsche Dir ebenso spannende Ergebnisse und drücke Dir die Daumen.

Stephan Koller. Danke, dass die Cluster immer einwandfrei liefen.

Ulrike Kroesen. Unsere gemeinsame Zeit war leider nicht lang – Ich wünsche Dir viel Erfolg auf dem Weg zur Promotion.

Michaela Markert. Danke, für die administrative Hilfe.

Dr. Gabriele Trötscher-Kaus. Danke, für die schöne Zeit im Praktikum und Dein offenes Ohr, sowie für Ratschläge, wenn „die Chemie mal nicht klappt“.

Michaela Schulte. Danke, für das Aufsetzen von Kristallen.

Dr. Christian Unkelbach. Danke für den fachlichen Austausch und Deine große Hilfestellung bei der Durchführung der quantenchemischen Rechnungen.

Cornelia Werner. Auch Du bist mir durch unsere gemeinsame Laborzeit zur Freundin geworden. Es war so lustig mit Dir, ich werde es nicht vergessen! Danke auch für den letzten Drehwert, der noch fehlte.

Jana Becker. Danke, für Deine Sorgfalt im Labor. Die eine oder andere Elementaranalyse habe ich Dir zu verdanken.

Danksagung

Prof. Dr. Mathias Christmann und Andrea Bokelmann. Danke für die Möglichkeit die chiralen HPLC-Proben schnell und zuverlässig zu messen.

Christa Hausschild. Danke, für die Hilfestellung beim Messen der Drehwerte.

Markus Hüfner und Sylvia Marzian. Danke für das Messen der Elementar- sowie ESI/MS-Analysen.

Benjamin Kissel, Mathias Hein, Dr. Wolf Hiller. Danke, für das Messen von unzähligen NMR-Proben.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises Jurkschat, danke ich, für eine schöne gemeinsame Zeit im Praktikum, sowie auf vielen Tagungen und im Doktorandenseminar. Euch allen alles Gute für die Zukunft!

Mein tiefster Dank gilt ferner:

Sylwia und Waldemar Gollas, meinen lieben Eltern. Vielen Dank für all Eure Unterstützung und Geduld vor allem in der Zeit, in der Berufliches mit der Erstellung dieser Dissertation einherging. Ihr wart es immer, die gesagt haben: „Mach´ es fertig!“

Lisa Gollas, meiner Schwester. Danke, dass auch Du immer für mich da bist!

Eveline Cieslik, meiner besten Freundin. Evi, Dir danke ich für unsere Freundschaft und das vertraute Gefühl, das Du mir gibst. Danke für die abendlichen Telefonate, bei denen ich mir alles von der Seele reden kann.

Barbara Schnura, meiner treuen Wegbegleiterin seit Studienbeginn. Danke, für die lustige und angenehme Studienzzeit. „Geteilter Stress ist halber Stress“, das hat uns sehr verbunden – bis heute.

Benedikt Steffen, meinem Ehemann. Ich glaube, dass ich ohne Deine Liebe und ohne die zwischenmenschliche Kommunikation mit Dir, nicht das wäre, was ich heute bin. Du bist meine Chill-Out-Area und Bergauf mein Antrieb und Schwung. DANKE!

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
Boc	Butoxycarbonyl
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
cm	Centimeter
δ	Chemische Verschiebung
D	Deuterium
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
de	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
d.r.	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
e.r.	enantiomeric ratio (Enantiomerenverhältnis)
<i>et al.</i>	lat. et alia „und andere“ (Personen)
eV	Elektronenvolt
E	Elektrophil
Et	Ethylrest
Et ₂ O	Diethylether
FcH	Ferrocen
Fc	Ferrocenylrest
FcN	2- <i>N,N</i> -Dimethylaminomethylferrocenyl-Rest
FG	Funktionelle Gruppe
g	Gramm
GC	Gaschromatographie

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Hz	Hertz
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
K	Kelvin
l	Liter
L	Ligand
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
Nr.	Nummer
PFS	Polyferrocenylsilan
ppm	parts per million
Ph	Phenylrest
Pr	Propylrest
R	Organylrest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
<i>s</i> -Bu	<i>sek</i> -Butyl
T	Temperatur
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-cyclohexan-1,2-diamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMSCl	Trimethylsilylchlorid
TMS	Trimethylsilyl
t	Tripllett
<i>t_R</i>	Retentionszeit

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

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.....	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND AKTUELLER FORSCHUNGSSTAND.....	4
2.1. Planarchirale Ferrocene: Synthesemethoden und Anwendungen	4
2.1.1. Anmerkungen zur Planaren Chiralität	4
2.1.2. Substratkontrollierte asymmetrische Synthese	7
2.1.3. Reagenzkontrollierte asymmetrische Synthese	9
2.2. Asymmetrische Katalyse: Bedeutung und Möglichkeiten	11
2.2.1. Übergangsmetallvermittelte, asymmetrische Katalyse	11
2.2.2. Chirale Ferrocenylliganden in der asymmetrischen Katalyse	15
2.2.3. Asymmetrische Organokatalyse	19
2.2.4. Asymmetrische, katalytische Deprotonierung	23
2.3. Zur Reaktivität und den Eigenschaften der Silanole	27
2.3.1. Das Kondensationsverhalten der Silanole	27
2.3.2. Metallasilanolate von Übergangsmetallen.....	30
2.3.3. Silanolatbasierte Katalysatorsysteme	31
2.3.4. Ferrocenylsubstituierte Silanole in der asymmetrischen Katalyse.....	33
3. ZIELSETZUNG	35
4. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	40
4.1. Zugang zu planarchiralen Ferrocenylderivaten des Siliciums und Kohlenstoffs ausgehend von <i>N,N</i>-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen.....	40
4.1.1. Darstellung der racemischen Methoxyferrocenylsilane	40
4.1.2. Darstellung des Carbinols (<i>rac</i>)- 90 und dessen Borierung	45
4.2. Von der kontrollierten Hydrolyse der Methoxyferrocenylsilane zur Funktionalisierung und Darstellung neuartiger Disiloxane sowie Metallasilanolate	48
4.2.1. Darstellung kondensationsstabiler Ferrocenylsilanole.....	48
4.2.2. Funktionalisierung von Ferrocenylsilanolen zu ferrocenylsubstituierten Methoxysiloxanen	54

4.2.3.	Synthese des ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans	55
4.2.4.	Ferrocenylbasierte Metallasilanolate: Eine neuartige Substanzklasse.....	59
4.2.4.1	Umsetzung der Ferrocenylsilanole mit Zink(II)bromid und Cobalt(II)chlorid.....	59
4.2.4.2	Synthese eines Titansilanolats mit Ferrocengerüst: Umsetzung von (<i>rac</i>)- 93 mit Tetrakis(dimethylamino)titan.....	67
4.2.4.3	Synthese eines Magnesiumsilanolats mit Ferrocengerüst: Umsetzung von (<i>rac</i>)- 91 mit Dibutylmagnesium	72
4.3.	Katalytische, stereoselektive <i>ortho</i>-Lithiierung von <i>N,N</i>-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen: Effizienter Zugang zu enantiomerenreinen Systemen	76
4.3.1.	Optimierung der enantioselektiven Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen mittels (<i>R,R</i>)-TMCDA bei Variation des Lithiumalkyls.....	77
4.3.1.1	Bestimmung der absoluten Konfigurationen.....	80
4.3.1.2	Quantenchemische Berechnungen der stereoselektiven Deprotonierung zur Erklärung der Enantiomerenverhältnisse	84
4.3.2.	Kristallisation der racemisch lithiierten Intermediate (<i>rac</i>)-[100 ·Et ₂ O] ₂ und (<i>rac</i>)-[100 ·THF] ₂	90
4.3.3.	Kristallisation des zentralen, enantiomerenreinen Lithioferrocens [(<i>S_p</i>)- 100] ₂ ·Et ₂ O	97
4.3.4.	Asymmetrische, durch (<i>R,R</i>)-TMCDA katalysierte <i>ortho</i> -Lithiierung von 16	104
4.3.4.1	Quantenchemische Berechnungen zur Erklärung des postulierten Katalysezyklus.....	108
4.3.5.	Darstellung der neuartigen, enantiomerenreinen <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen-Derivate des Siliciums	112
4.3.6.	Genauere Betrachtung der Wasserstoffbrücken.....	117
4.3.7.	Ausblick	119
5.	ZUSAMMENFASSUNG UND SUMMARY.....	120
5.1.	Zusammenfassung	120
5.2.	Summary	134
6.	EXPERIMENTALTEIL.....	150

6.1. Arbeits- und Messtechnik	150
6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen	150
6.1.2 Analytische Methoden	151
6.1.3 Quantenchemische Berechnungen.....	154
6.2 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-Derivate des Siliciums	155
6.2.1 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan [(<i>rac</i>)- 85].....	155
6.2.2 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan [(<i>rac</i>)- 86].....	157
6.2.3 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxymethylphenylsilan [(<i>rac</i>)- 87].....	158
6.2.4 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxymethylsilan [(<i>rac</i>)- 88]	159
6.2.5 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxyphenylsilan [(<i>rac</i>)- 89]	160
6.3 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-Derivate des Kohlenstoffs	162
6.3.1 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol [(<i>rac</i>)- 90].....	162
6.3.2 Synthese des borierten (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinols [(<i>rac</i>)- 90 ·BH ₃]	164
6.4 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Silanole	166
6.4.1 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(<i>rac</i>)- 91].....	166
6.4.2 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methylphenylsilanol [(<i>rac</i>)- 92]	167
6.4.3 Synthese von (<i>rac</i>)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(<i>rac</i>)- 93].....	168
6.5 Funktionalisierung der [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Silanole	169
6.5.1 Synthese von Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan (84).....	169

6.5.2	Synthese des (<i>rac</i>)-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Methoxysiloxans [(<i>rac</i>)- 94]	170
6.5.3	Synthese des (<i>rac</i>)-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Methoxysiloxans [(<i>rac</i>)- 95]	171
6.5.4	Synthese des (<i>rac</i>)-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Hydroxysiloxans [(<i>rac</i>)- 96]	173
6.6	Studien an Metallasilanolaten	174
6.6.1	Reaktion von (<i>rac</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(<i>rac</i>)- 91] mit Zink(II)bromid	174
6.6.2	Reaktion von (<i>rac</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(<i>rac</i>)- 93] mit Cobalt(II)chlorid	175
6.6.3	Reaktion von (<i>rac</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(<i>rac</i>)- 93] mit Tetrakis(dimethylamino)titan	176
6.6.4	Reaktion von (<i>rac</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(<i>rac</i>)- 91] mit Di- <i>n</i> -butylmagnesium	177
6.7	Studien von (<i>R,R</i>)-TMEDA in der stereoselektiven <i>ortho</i>-Lithiierung von <i>N,N</i>-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen	178
6.7.1	Optimierte stereoselektive Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen	178
6.7.2	Derivatisierung und Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindung (<i>R_p</i>)- 90	180
6.7.3	Kristallisation des Lithioferrocens (<i>rac</i>)-[100 ·Et ₂ O] ₂	182
6.7.4	Kristallisation des Lithioferrocens (<i>rac</i>)-[100 ·THF] ₂	182
6.7.5	Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation des zentralen, enantiomerenreinen Lithioferrocens [(<i>S_p</i>)- 100] ₂ ·Et ₂ O	183
6.7.6	Asymmetrische durch TMEDA katalysierte Lithiierung von <i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen	184
6.8	Darstellung der enantiomerenreinen [<i>N,N</i>-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl Derivate	186
6.8.1	Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (<i>R_p</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol [(<i>R_p</i>)- 90]	186
6.8.2	Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (<i>R_p</i>)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan [(<i>R_p</i>)- 85]	187

Inhaltsverzeichnis

6.8.3	Synthese der enantiomerenreinen Verbindung	
	(<i>R</i> _p)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan [(<i>R</i> _p)- 86].....	188
6.8.4	Synthese der enantiomerenreinen Verbindung	
	(<i>R</i> _p)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(<i>R</i> _p)- 91].....	189
6.8.5	Synthese der enantiomerenreinen Verbindung	
	(<i>R</i> _p)-2-[<i>N,N</i> -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(<i>R</i> _p)- 93].....	190
7	LITERATURVERZEICHNIS	191
8	ANHANG	197

1. Einleitung und Hinführung zum Thema

Im Jahre 1951 wurde von *Pauson* bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Cyclopentadienylmagnesiumbromid die erste stabile metallorganische Eisenverbindung in Form orangefarbener Kristalle erhalten.^[1] Durch verwandte Analogie zu Benzol (engl. benzene) wurde die Verbindung als Ferrocen **1** benannt. Das zentrale Eisenatom ist dabei von zwei η^5 -koordinierten Cyclopentadienylliganden umgeben, wodurch dieses Strukturmotiv als Sandwichkomplex bezeichnet wurde (vgl. Abbildung 1.1).^[2,3,4]

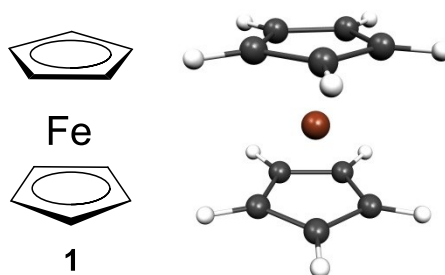


Abbildung 1.1 Das Ferrocen-Molekül **1** und dessen sandwichartige Struktur (rechts: *Molekeldarstellung*^[5]).

Seit der Entdeckung des Ferrocens **1** wurde ein völlig neues Feld der Chemie erschlossen, welches bis heute zahlreiche Verbindungen unterschiedlichster Konstitutionen und Reaktivität hervorgebracht hat. Ferrocen gehört folglich zu den wichtigsten Strukturbausteinen in der metallorganischen Synthese, den Materialwissenschaften und insbesondere der asymmetrischen Katalyse.^[6] Neben dem rein wissenschaftlichen Interesse haben Ferrocenverbindungen eine immer bedeutsamere Rolle in industriellen Anwendungen eingenommen. Ein hervorzuhebendes Beispiel ist die Anwendung von chiralen Ferrocenliganden in der Herstellung von optisch aktiven Verbindungen. Ein sehr interessantes Strukturbeispiel findet sich bei Ferrocenen, die in 1,2-Position unterschiedliche Substituenten tragen und chiral sind.^[6]

Chiralität bezeichnet die Eigenschaft von Objekten, dass ihr Spiegelbild durch Drehung nicht mit dem Original zur Deckung gebracht werden kann. Das wohl bekannteste Beispiel sind die menschlichen Hände, welche diesem Phänomen auch ihren Namen gegeben haben. Das aus dem Griechischen stammende Wort Chiralität bedeutet „Händigkeit“.

In der Chemie sind vor allem Kohlenstoffatome, die vier unterschiedliche Substituenten tragen, als Chiralitätszentren bekannt (vgl. Abbildung 1.2).^[7]

1. Einleitung und Hinführung zum Thema

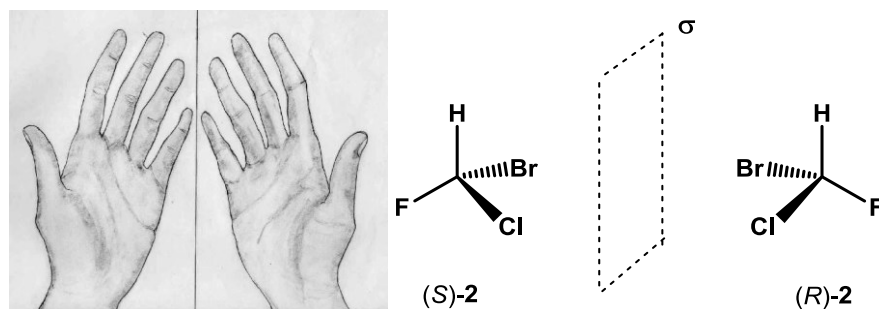


Abbildung 1.2 Links: Linke und rechte Hand verhalten sich spiegelbildlich zueinander.^[8] Rechts: Durch die vier unterschiedlichen Substituenten wird das Kohlenstoffatom zum Chiralitätszentrum.

Eine Vielzahl von biologisch aktiven Verbindungen ist chiral. Die Bandbreite erstreckt sich von kleinen Molekülen, wie Aminosäuren oder Zuckern bis hin zu Makromolekülen, wie Enzymen oder Rezeptoren. Beispielsweise sind unzählige Enzymreaktionen auf ein bestimmtes Enantiomer spezialisiert, wohingegen eine Wechselwirkung mit dem gegenteiligen Enantiomer nicht möglich wäre.^[9] Auch kann eines der beiden Enantiomere eine völlig falsche, gar toxische Wirkung haben, wie im Falle des Contergan-Skandals im Jahre 1961 bewusst wurde.^[10] Heute sind Synthesemethoden verfügbar, die gezielt das reine Enantiomer herstellen können – ganz nach dem Vorbild der Natur.

In der Chemie sind neben Chiralitätszentren noch weitere Chiralitätselemente existent. Ein weiteres Beispiel dafür ist die planare Chiralität in asymmetrisch substituierten Ferrocenen. Solche Moleküle sind chiral, da die Symmetrieebene des Ferrocens verloren geht.

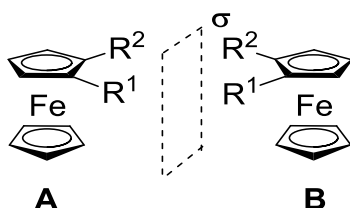


Abbildung 1.3 Chirales 1,2-disubstituiertes Ferrocen.

Die Entdeckung des in Abbildung 1.4 dargestellten PPFA (R,S_p)-**3** als hochwirksamer, chiraler Ligand in Übergangsmetallvermittelten Reaktionen war ein Meilenstein in der Entwicklung chiraler Ferrocenylliganden für die asymmetrische Synthese.^[11]

1. Einleitung und Hinführung zum Thema

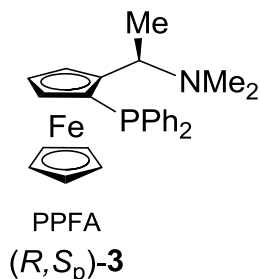


Abbildung 1.4 Chiraler Ferrocenligand PPFA für die asymmetrische Synthese.

Dank der hohen chemischen Stabilität des Ferrocengerüsts und der Vielzahl an allgemeinen Methoden zur Funktionalisierung, resultierten in den 1990er Jahren drei weitere bahnbrechende Entdeckungen: Zum einen die Synthese der Liganden der Josiphos-Familie, gefolgt von der einfachen Darstellung der Fc-Phox-Liganden und letztlich die Entwicklung der Taniaphos-Liganden (vgl. Abbildung 1.5).^[12,13]

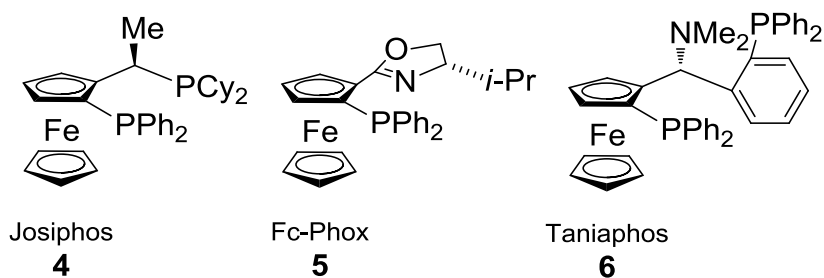


Abbildung 1.5 Für die asymmetrische Katalyse bedeutende chirale Ferrocenliganden.

Wenngleich bereits beeindruckende Fortschritte im Bereich der asymmetrischen Katalyse während der letzten zwanzig Jahre gezeigt wurden, hält die Nachfrage nach neuartigen Liganden, Anwendungen und Katalysatoren, sowie die Entwicklung neuer Reaktionen und die Verbesserung bekannter Prozesse, weiter an. Wegen Ihrer breiten Verfügbarkeit und den besonderen sterischen und elektronischen Eigenschaften, bilden Ferrocenbasierte Liganden eine der facettenreichsten Ligandenklassen für die asymmetrische Katalyse, wodurch diese eine stete Weiterentwicklung versprechen.^[6]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

2.1. Planarchirale Ferrocene: Synthesemethoden und Anwendungen

2.1.1. Anmerkungen zur Planaren Chiralität

Wie bereits in den einleitenden Worten erwähnt, wird der Begriff der „Chiralität“ für bestimmte Strukturelemente unterschieden, wodurch sich mehrere Arten der Chiralität ergeben. Der gängigste Fall von Chiralität in der organischen Chemie liegt vor, sobald in einer chemischen Verbindung ein tetraedrisches Kohlenstoffatom vier verschiedene Substituenten trägt (vgl. Abbildung 2.1). Das zentrale Kohlenstoffatom wird dabei als stereogenes Zentrum, Stereozentrum oder auch Chiralitätszentrum bezeichnet.^[14]

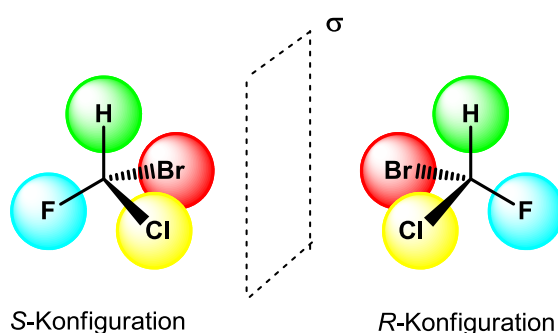


Abbildung 2.1 Chiralitätszentrum durch ein asymmetrisches C-Atom.

Moleküle, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten und sich durch Translation/Verschiebung nicht zur Deckung bringen lassen, werden als Enantiomere (aus dem Griechischen enantio + meros: entgegengesetzte Teile) bezeichnet.^[14] Bis 1951 war keine Möglichkeit bekannt, die absolute Konfiguration mit Sicherheit zu bestimmen. Es konnte zwar demonstriert werden, dass die beiden Enantiomere einer chiralen Verbindung im Polarimeter linear polarisiertes Licht um den genau gleichen Betrag in die entgegengesetzte Richtung drehen, und da nicht festgelegt werden konnte, welche der beiden räumlichen Anordnungen zu welcher Drehung führt, wurde willkürlich dem rechtsdrehenden (+)-Enantiomeren die (*R*)-Konfiguration und entsprechend dem linksdrehenden (–)-Molekül die (*S*)-Konfiguration zugeordnet.^[14,15]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Neben der zentralen Chiralität stellt die planare Chiralität ein weiteres Chiralitätselement dar. Enantiomere können sich hierbei durch das Vorliegen einer Chiralitätsebene ergeben. In diesem Fall existiert im Molekül eine Ebene und beide Enantiomere unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Anordnung um diese Ebene. Ein Beispiel für planare Chiralität stellt das substituierte [2,2]Paracyclophan **7** dar.^[16,17]

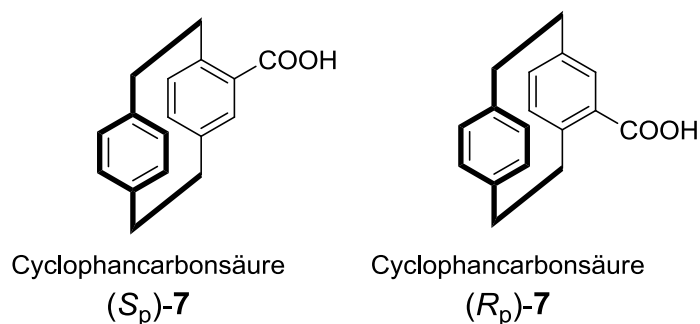


Abbildung 2.2 Klassisches Beispiel für planare Chiralität: Substituierte Cyclophanverbindung.

Diese Moleküle wurden aufgrund ihres henkelartigen Ringes früher als *ansa*-Verbindungen (*ansa*: lat. Henkel) bezeichnet. Die freie Drehbarkeit der Benzolringe durch die Henkel wird durch Substituenten am Benzolring gehindert (vgl. Abbildung 2.2).^[18,19]

1,2-Disubstituierte Ferrocenylverbindungen können sowohl eine Chiralitätsebene (Planarchiralität), als auch stereogene Zentren, sowie eine Kombination aus beidem besitzen. Dadurch ist eine Vielzahl von Strukturvariationen möglich und macht Moleküle dieser Art für den Einsatz in der Katalyse interessant.^[6]

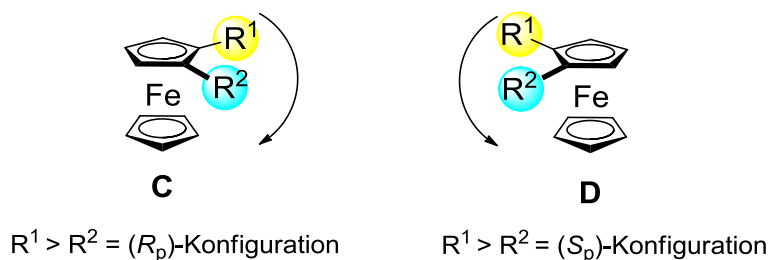


Abbildung 2.3 Planarchiralität am Beispiel einer 1,2-disubstituierten Ferrocenylverbindung.

Planarchiralität wird üblicherweise durch die Nomenklatur nach *Schlögl* beschrieben.^[20] Beim Betrachten des Moleküls „von oben“, bestimmt der Umlaufsinn der nach CIP-Priorität festgelegten Substituenten um die Ebene des Cyclopentadienyl-liganden den Deskriptor.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Bewegt man sich dabei im Uhrzeigersinn, so wird das Enantiomer mit (R_p) und entsprechend bei einer Bewegung gegen den Uhrzeigersinn mit (S_p) bezeichnet.^[21]

In den letzten Jahren hat die Synthese enantiomerenreiner Verbindungen einen immer wichtigeren Stellenwert auf dem Gebiet der organischen und anorganischen Synthese erlangt. Zur Darstellung einer enantiomerenreinen Verbindung stehen dem Chemiker im Wesentlichen zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

- Im Verfahren der Racematspaltung werden beide Enantiomere durch Kristallisation von diastereomeren Salzen, an einem chiralen Säulenmaterial, oder kinetisch getrennt.^[22]
- Bei einer asymmetrischen Synthese wird durch chirale Induktion selektiv eines von zwei möglichen Enantiomeren (oder Diastereomeren), die bei der Reaktion gebildet werden können, im Überschuss gegenüber dem anderen möglichen Isomer gebildet. Dies geschieht entweder durch einen chiralen Katalysator oder durch ein chirales Hilfsreagenz (Auxiliar).^[23]

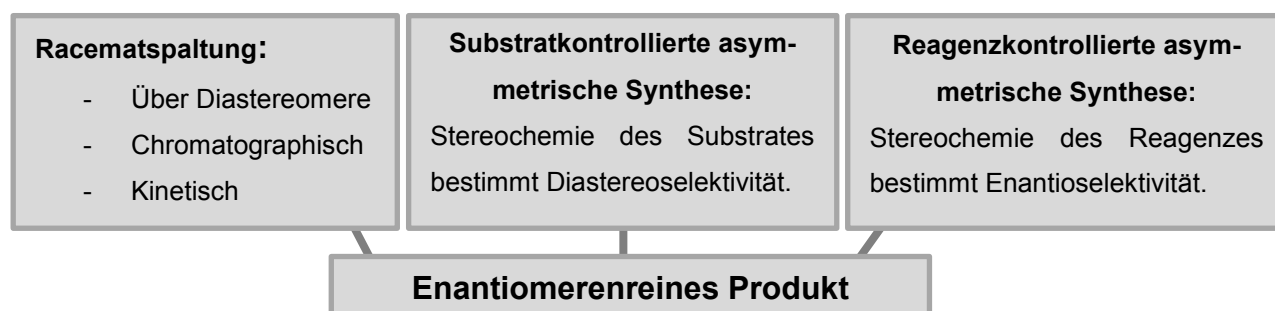


Abbildung 2.4 Übersicht zu bekannten Verfahren zur Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen.

Verglichen mit der klassischen Racematspaltung stellt die enantioselektive Synthese eine wirtschaftlich effizientere Methode dar, da die maximale Ausbeute der enantiomerenreinen Verbindung bei der Racematspaltung nur 50 % beträgt. Dieser und viele weitere Vorteile haben dazu geführt, dass enantioselektiv katalysierte Reaktionen vor allem für die industrielle Anwendung höchst interessant geworden sind. Außerdem bleibt die gezielte Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen durch Derivatisierung von chiralen Naturstoffen, wie Aminosäuren, Steroiden, Terpenen oder Kohlenhydraten, eine bedeutende und effiziente Methode.^[24]

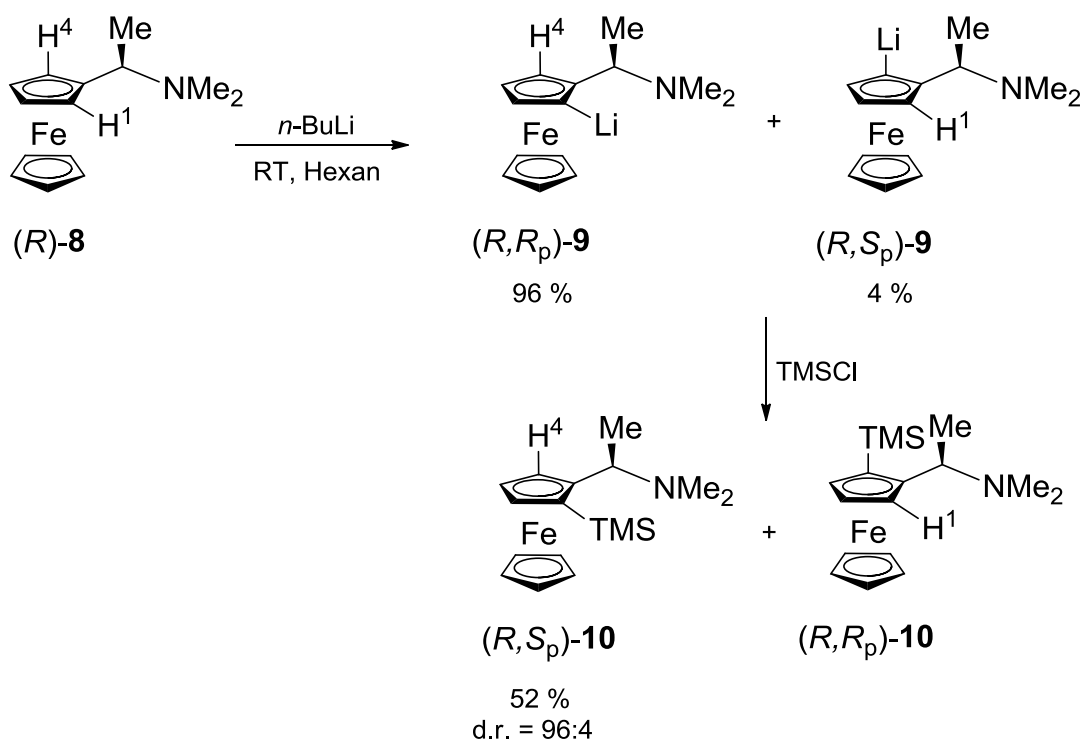
Seit der Entdeckung von Ferrocen im Jahre 1951 hat sich die Synthese und Anwendung chiraler Ferrocenylverbindungen als Bausteine in asymmetrischen Synthesen zu einem sehr aktiven Gebiet der Chemie entwickelt, obwohl die selektive Synthese enantiomerenreiner Verbindungen eines der schwierigsten Felder der präparativen Chemie darstellt.^[6]

2.1.2. Substratkontrollierte asymmetrische Synthese

Als asymmetrische Reaktion wird im Allgemeinen die stereoselektive Synthese chiraler Verbindungen bezeichnet. Eine Reaktion verläuft stereoselektiv, wenn mindestens eines der möglichen Stereoisomere bevorzugt gebildet wird. In der substratkontrollierten asymmetrischen Synthese wird die Diastereoselektivität durch die Stereochemie des Substrats bestimmt.^[25] Dem Chemiker stehen heute eine Vielzahl chiraler Naturstoffe – gewinnbar aus nachwachsenden Rohstoffen – zur Verfügung. Die Natur bietet günstige, optisch aktive Ausgangsverbindungen wie Aminosäuren, Kohlenhydrate, Terpene, Carbonsäuren etc., deren absolute Konfiguration bekannt ist. Hier sind der Phantasie des Synthesechemikers keine Grenzen gesetzt, welche natürliche Ausgangsverbindung im Einzelnen in Betracht kommt.^[25]

Im Jahre 1970 wurde von der Forschergruppe um *Ugi* durch Racematspaltung gewonnenes (*R*)-*N,N*-Dimethyl(aminoethyl)ferrocen [(*R*)-**8**] mit *n*-BuLi gemäß Schema 2.1 umgesetzt und anhand einer anschließenden Reaktion mit Trimethylchlorsilan konnte gezeigt werden, dass eine *ortho*-Metallierung mit hoher Diastereoselektivität verläuft. Zum Aufbau einer Chiralitätsebene hat sich bis heute das Verfahren der gerichteten diastereoselektiven *ortho*-Metallierung bewährt.^[26,27]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand



Schema 2.1 Diastereoselektive Synthese des planar- und zentrochiralen Amins **10**.

Die Regioselektivität dieser Reaktion begründet sich durch die koordinative Bindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms an das Lithium-Kation, wodurch die Base in *ortho*- und nicht in *meta*-Stellung dirigiert wird.^[28] Dieser regioselektive Effekt wird daher auch als DoM-Effekt (Directed *ortho* Metalation) beschrieben. Es handelt sich dabei um einen kinetischen Effekt. Aus thermodynamischer Sicht ist die Deprotonierung in *ortho*-Position nicht die energetisch günstigste.^[29] Die Bildung vornehmlich eines von zwei möglichen diastereomeren Präkordinationskomplexen bestimmt letztlich, ob das (R,R_p) - oder (R,S_p) -Diastereomer gebildet wird (vgl. Abbildung 2.5).

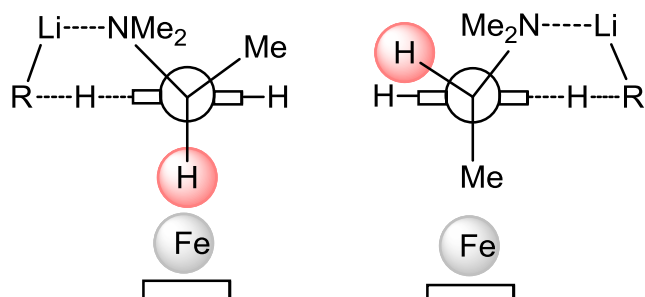
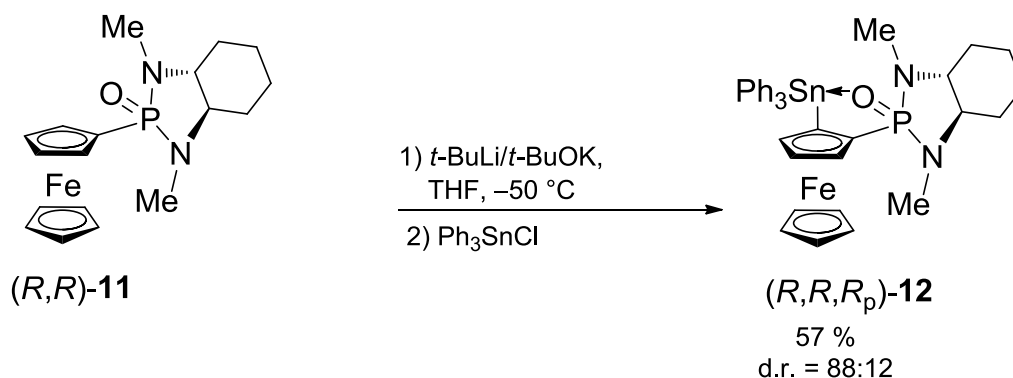


Abbildung 2.5 *Newman*-Projektion zur schematischen Erklärung der diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung von $(R)\text{-8}$.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Ein jüngeres Beispiel zur diastereoselektiven *ortho*-Metallierung eines chiralen Ferrocenderivates wurde 2013 von *Jurkschat et al.* präsentiert.^[30]



Schema 2.2 Diastereoselektive *ortho*-Lithierung des chiralen Ferrocenylphosphonatdiamins (R,R)-11.

Ausgehend von enantiomerenreinem Ferrocenylphosphonatderivat (R,R)-11 wurde die Zielverbindung (R,R,R_p)-12 durch *ortho*-Metallierung mittels *t*-BuLi/*t*-BuOK mit hoher Diastereoselektivität lithiiert. Durch abschließende Abfangreaktion mit Triphenylzinnchlorid wurde die Zielverbindung in einer Ausbeute von 57 % in einem Diastereomerenverhältnis von 88:12 erhalten.

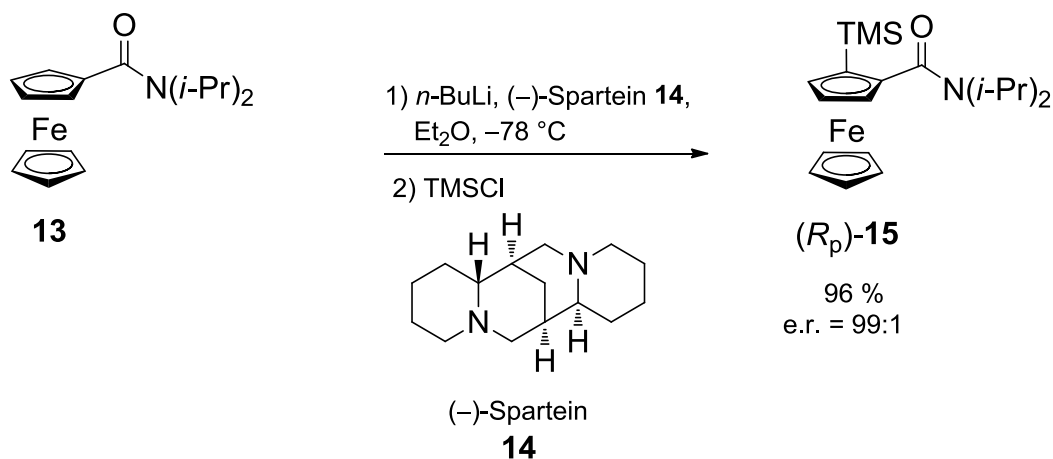
Seit den wegweisenden Arbeiten von *Ugi* ist die diastereoselektive *ortho*-Lithierung mit anschließender Abfangreaktion die üblichste Variante zur Erzeugung von planarchiralen Ferrocenen.^[31] Aus der Literatur sind zwar weitere Beispiele von *ortho*-dirigierenden Gruppen bekannt, wie z.B. Oxazoline, Pyrrolidine oder auch Sulfoxamine.^[32,33,34] Zur Synthese hoch enantiomeren- und diastereomerenangereicherter Ferrocene hat sich das Verfahren der hier beschriebenen diastereoselektiven *ortho*-Metallierung des „*Ugi*-Amins“ dennoch bewährt. Durch die individuelle Verwendung eines beliebigen Elektrophils wird eine Vielzahl von Strukturvariationen ermöglicht, und macht die Moleküle nach geeigneter Funktionalisierung als Liganden für die asymmetrische Katalyse enorm interessant.^[35]

2.1.3. Reagenzkontrollierte asymmetrische Synthese

In der reagenzkontrollierten asymmetrischen Synthese wird die Enantioselektivität durch die Stereochemie des Reagenzes bestimmt. Bei der Umsetzung mit einem chiralen Hilfsreagenz wird dieses zunächst an das Substrat gebunden, in Folge dessen eine chirale Zwischenstufe entsteht.

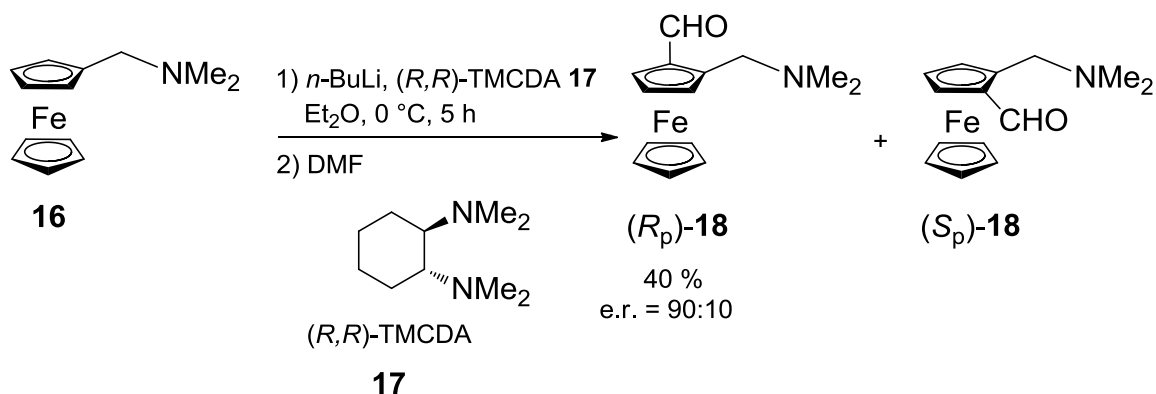
2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Diese Zwischenstufe reagiert weiter, wobei das Hilfsreagenz (Auxiliar) diese Reaktion stereokontrolliert und anschließend abgespalten wird. Zusätzlich zu der bisher beschriebenen Strategie, die auf der diastereoselektiven *ortho*-Metallierung durch chirale Gruppen beruht, basiert ein weiterer Ansatz zur Synthese von planarchiralen Ferrocenen auf der Verwendung von chiralen Hilfsreagenzien zur *ortho*-Lithiierung von prochiralen Ferrocenen. Als besonders wirksam erwies sich die durch (-)-Sparteïn vermittelte *ortho*-Lithiierung von tertiären Ferrocenylcarboxamiden (vgl. Schema 2.3).^[36]



Schema 2.3 (-)-Sparteïn-vermittelte Synthese von 1,2-disubstituierten Ferrocenliganden (*R*_p)-**13**.

Gleichermaßen tritt eine asymmetrische Induktion bei der Metallierungsreaktion von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) in Gegenwart von (*R,R*)-TMCDA (**17**) in Erscheinung. Diese Synthesemethode wurde 1996 von der Forschungsgruppe um *Uemera* vorgestellt.^[37]



Schema 2.4 (*R,R*)-TMCDA-vermittelte Synthese der 1,2-disubstituierten Ferrocenyliganden (*R*_p)-**18** und (*S*_p)-**18**.

Vorteil der TMEDA-basierten Ligandensysteme ist der einfache Zugang beider Enantiomere des Liganden und damit die Darstellung beider enantiomeren Produkte. Allerdings fanden beide Strategien bislang wenig Anwendung für planarchirale Ferrocenylliganden in der asymmetrischen Synthese. Verglichen mit der Methode auf Basis von chiralen *ortho*-dirigierenden Gruppen, konnten bisweilen keine vergleichbaren Ausbeuten erzielt werden. Dabei ist die Synthese von planarchiralen Ferrocenylliganden ausgehend von achiralen Ferrocenverbindungen höchst interessant.^[6] Da dieses Gebiet noch unterentwickelt scheint, werden die Optimierung und der Einsatz neuer Hilfsreagenzien erwartet.

Bei der Umsetzung von achiralen Ausgangsprodukten mit chiralen Reagenzien und Auxiliaren werden in der Regel äquimolare Mengen der Ausgangsprodukte verwendet.^[38] Neben den stöchiometrischen Verfahren existieren Möglichkeiten katalytische Mengen einzusetzen. Dieser Zweig der Chemie wird unter dem Begriff der asymmetrischen Katalyse zusammengefasst. Dabei genügen oftmals katalytische Mengen eines enantioselektiven Katalysators, um größere Mengen eines chiralen Produktes zu erhalten. I.d.R werden Metallkatalysatoren mit chiralen Liganden eingesetzt, wobei die chirale Information aus den asymmetrischen Liganden bezogen wird.^[39]

2.2. Asymmetrische Katalyse: Bedeutung und Möglichkeiten

Die wachsende Nachfrage an enantiomerenreinen Verbindungen hat zu einem starken Interesse an der asymmetrischen Katalyse geführt. In Folge dessen sind viele leistungsfähige Methoden entwickelt worden. In den vergangenen fünf Jahren wurden zwei Nobelpreise im Bereich der Katalysatorforschung vergeben – diese Tatsache spiegelt das enorme Entwicklungspotential wieder.^[40,41]

2.2.1. Übergangsmetallvermittelte, asymmetrische Katalyse

In der asymmetrischen katalytischen Synthese werden zumeist chirale Metall-Komplexe als Katalysatoren genutzt. Dabei werden in einem vorgelagerten Schritt ein chiraler Ligand, der die stereochemische Information trägt, und eine Metallquelle zur Reaktion gebracht. Es entstehen anorganische oder metallorganische Metall-Ligand-Komplexe, welche in den meisten Fällen als Präkatalysatoren bezeichnet und entweder in isolierbarer Form vorgebildet oder direkt unter den Katalysebedingungen *in situ* generiert werden.^[42]

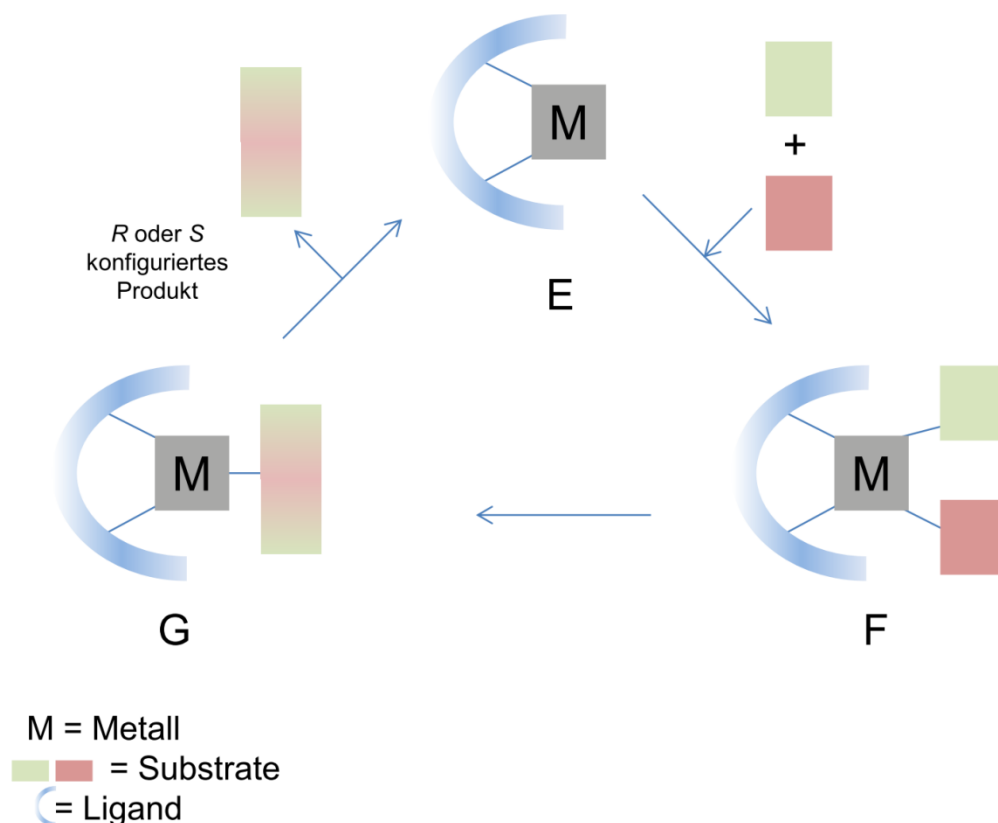


Abbildung 2.6 Allgemeiner schematischer Verlauf einer asymmetrischen, metallvermittelten Katalyse.^[42]

In Abbildung 2.6 ist der allgemeine Verlauf einer asymmetrischen, metallvermittelten Katalyse schematisch dargestellt. Zumeist werden hier Katalysatormengen von 1-5 mol% benötigt, um effiziente Katalysen zu erreichen.^[43]

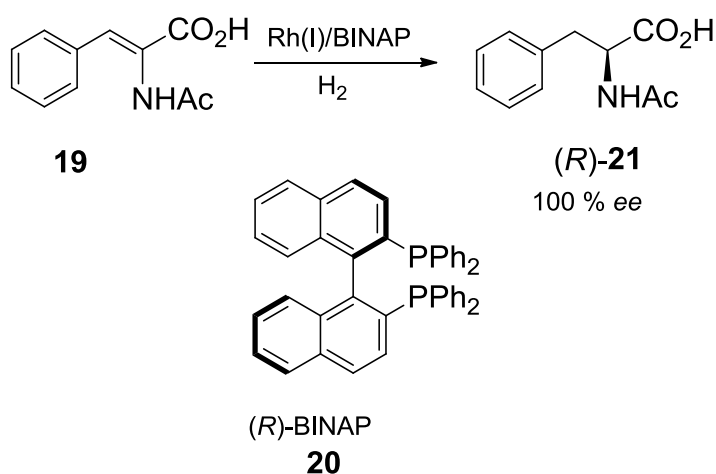
Zu Beginn der Katalyse werden der Ligand und die Übergangsmetallquelle in den eigentlichen Katalysator **E** überführt, welcher in der Regel über freie Koordinationsstellen am Metallzentrum verfügt, die von den achiralen Substraten und Reaktanten eingenommen werden. Die Interaktion von Katalysator und Substrat führt zur Ausbildung eines chiralen Komplexes, und stellt den ersten Schritt der Katalysereaktion dar. Innerhalb dieses Komplexes **F** sind die miteinander reagierenden Komponenten innerhalb der stereochemisch definierten Umgebung des Metallzentrums räumlich bereits korrekt angeordnet.

Die eigentliche Reaktion verläuft nun also innerhalb der durch den Liganden geprägten chiralen Umgebung. Dadurch wird eine selektive Steuerung zur Ausbildung von Bild und Spiegelbild ermöglicht. Es resultiert ein Metallkomplex **G**, bei dem das Produkt noch an das Metall koordiniert ist.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

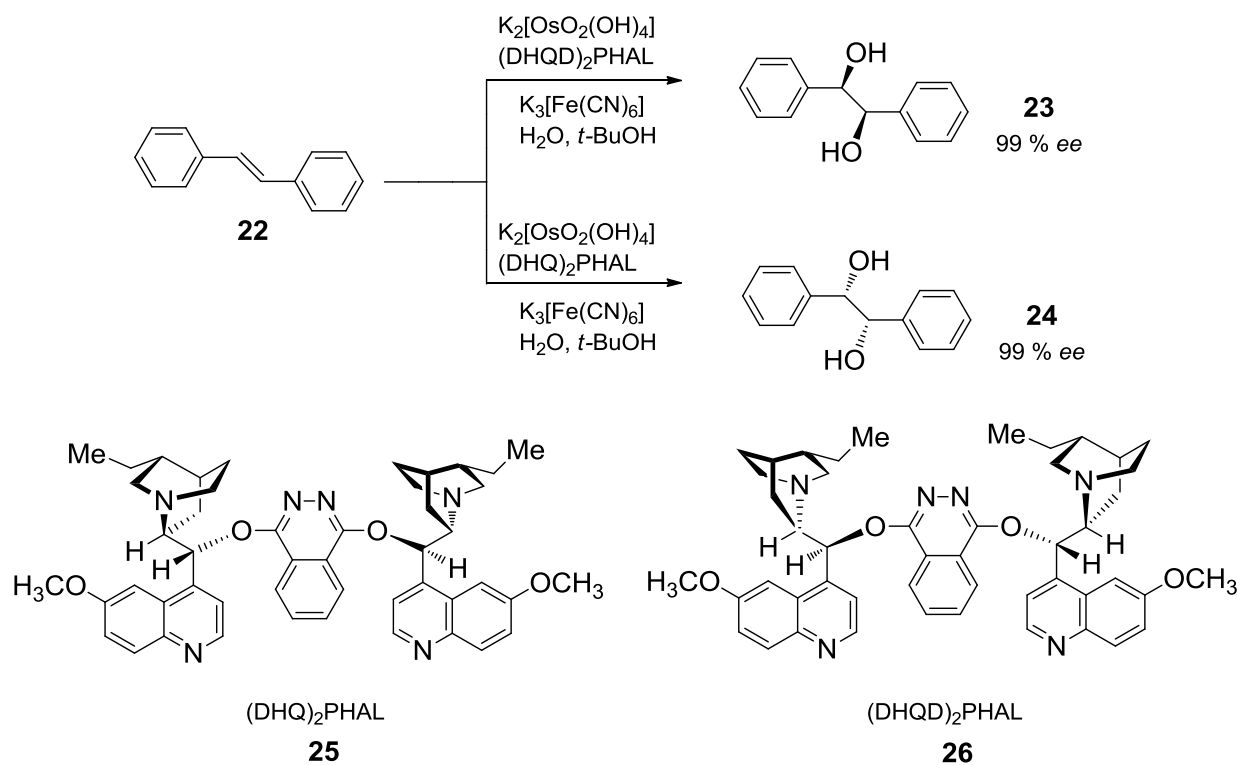
Der eigentliche Katalysator **E** wird nun durch dissoziative Abspaltung des Produkts regeneriert, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird, und der Katalysator wieder zur Verfügung steht.

Die heute effizientesten asymmetrischen, Übergangsmetallvermittelten Katalysereaktionen sind Hydrierungen auf Basis von Ruthenium- oder Rhodium-Katalysatoren.^[44] Einer der erfolgreichsten Liganden ist des Biphosphin BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl) (**20**), welches einen Meilenstein in der asymmetrischen Synthese innerhalb der Hydrierungen darstellt (vgl. Schema 2.5).^[45]



Schema 2.5 Enantioselective Carbonyl-Hydrierung auf Basis eines Rhodium/BINAP-Katalysators.

Die asymmetrische Dihydroxylierung nach *Sharpless* hat sich zur bedeutendsten Oxidationskatalyse in der Synthesechemie entwickelt. Eine Osmiumverbindung dient hierbei als Katalysatorsystem (vgl. Schema 2.6).^[46]



Schema 2.6 Katalytische Dihydroxylierung nach *Sharpless*.

Auch wenn der in der asymmetrischen Dihydroxylierung nach *Sharpless* verwendete Katalysatorkomplex eine teure Osmiumverbindung ist, hat sich dieses Verfahren heute zur am breitesten anwendbaren und damit bedeutendsten Oxidationskatalyse entwickelt.^[47] Wie in Schema 2.6 ersichtlich ist, wird die Seitendifferenzierung des prochiralen Alkens durch einen an den Osmiumtetroxidkatalysator komplexierten Chinuclidinliganden **25/26** ermöglicht, der Bestandteil der natürlich vorkommenden Cinchona-Alkaloide Chinidin und Chinin ist. Durch die Wahl der Liganden lässt sich der Angriff auf Alkene von oberhalb bzw. unterhalb der Prochiralitätsebene vorhersagen.^[43]

Trotz der bereits beeindruckenden Fortschritte im Bereich der asymmetrischen Katalyse hält die Nachfrage nach neuen Katalysatoren und Liganden weiter an. Wegen ihrer chemischen Stabilität und ihren besonderen elektronischen Eigenschaften bilden Ferrocenylliganden eine vielseitige und vielversprechende Ligandenklasse.^[6]

2.2.2. Chirale Ferrocenylliganden in der asymmetrischen Katalyse

In den letzten Jahren sind unzählige chirale Ferrocenylliganden in asymmetrischen Reaktionen erprobt worden. Viele dieser Verbindungen sind bereits vor dem Jahr 2000 bekannt gewesen, und finden nun interessante Anwendungen in enantioselektiven Prozessen.^[48] Durch die Vielzahl an Methoden zur Funktionalisierung des Ferrocens wurden Ferrocenylliganden mit unterschiedlichsten Substitutionsmustern, wie den 1-substituierten, den 1,1'-disubstituierten, den 1,2'-disubstituierten, den 1,1,2'-trisubstituierten sowie auch Bisferrocenen und heterocyclischen Ferrocenen, hergestellt. Am weitesten verbreitet sind Ferrocenylliganden, die metallkoordinierende Heteroatome, wie Phosphor-, Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatome tragen (vgl. Abbildung 2.7).^[49]

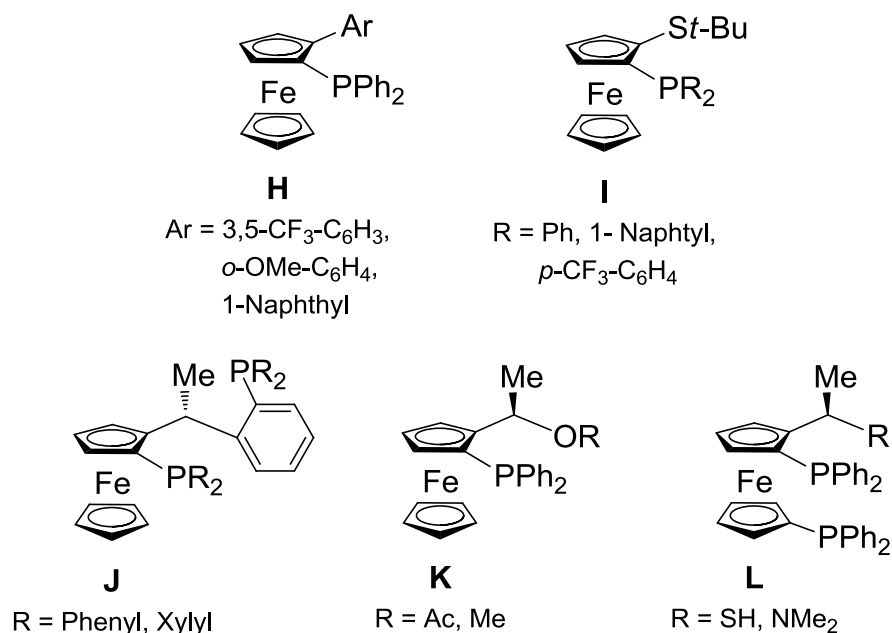


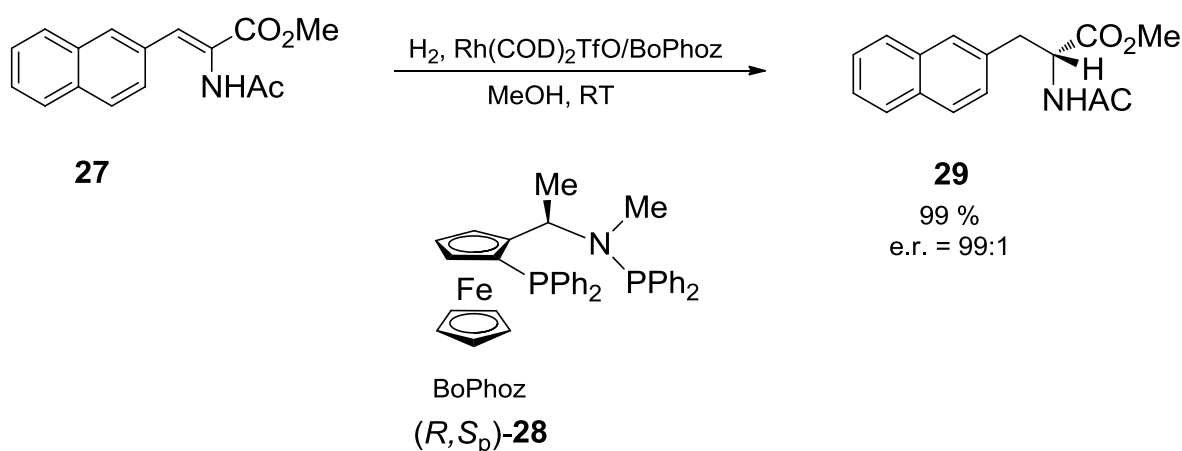
Abbildung 2.7 Wichtige Klassen von chiralen Ferrocenylliganden mit besonderer Bedeutung in der asymmetrischen Katalyse.

Besondere Aufmerksamkeit gilt den 1,2-disubstituierten Ferrocenylliganden, die sich als überlegene Strukturtypen für asymmetrische Reaktionen erwiesen haben, so dass die 1,2-Substitution das mit Abstand am häufigsten untersuchte Substitutionsmuster bei Ferrocenylliganden darstellt. Da zur Erzeugung von Planarchiralität fast ausschließlich – hier sind nur wenige Ausnahmen bekannt – Reaktionen auf Basis von chiralen *ortho*-dirigierenden Gruppen zum Einsatz kommen, sind chirale Ferrocenylliganden gleichzeitig zentro- wie auch planarchiral.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Vermutlich wirken beiden Strukturelemente hier synergistisch und machen eine starke asymmetrische Induktion möglich – wissenschaftlich konnte dieses Zusammenspiel bisher nicht belegt werden. Es existieren dennoch Ferrocenyliganden mit ausschließlich Planarchiralität, die ausgezeichnete Enantioselektivität zulassen, wodurch die entscheidende Rolle der Planarchiralität für die asymmetrische Induktion deutlich wird.^[6]

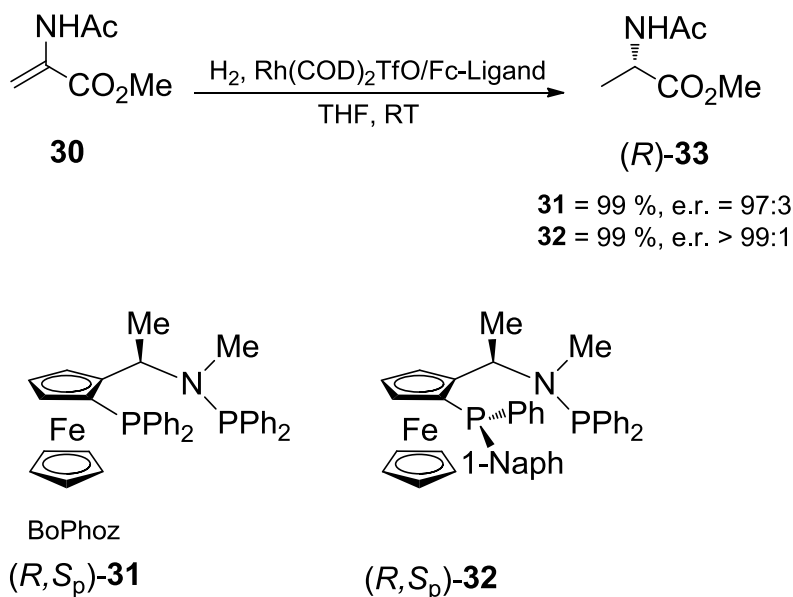
Heute existiert eine Vielzahl von Ferrocenylliganden, die erfolgreich in asymmetrischen Katalysereaktionen, speziell den Hydrierungen, eingesetzt werden. Für diese Art der chemischen Transformation scheint diese Ligandenklasse ganz besonders gut geeignet.^[50] Auf der von *Ugi et al.* basierenden Methode zur *ortho*-Lithierung eines Ferrocenderivates, entwickelten *Boaz* und Mitarbeiter 2002 die erste Familie von zweizähligen Phosphanaminoliganden für die asymmetrische Katalyse. Die als „BoPhoz“ bezeichneten Liganden zeichnen sich durch eine hohe Luftstabilität sowie eine ausgezeichnete Enantioselektivität und Aktivität in der asymmetrischen Katalyse zur Hydrierung von Alkenen aus (vgl. Schema 2.7).^[51]



Schema 2.7 Rhodium/BoPhoz-katalysierte asymmetrische Hydrierung von 2-Naphtylalanin (**27**).

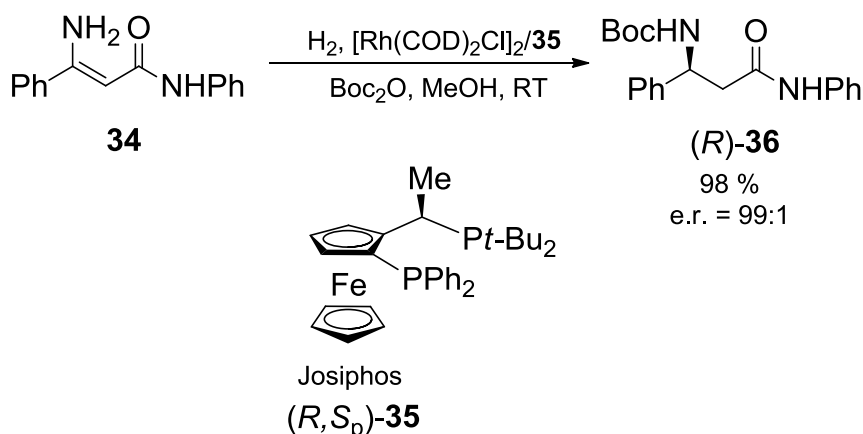
Weitere von *Chen* und Mitarbeitern entwickelte BoPhoz-Liganden mit stereogemem Phosphorzentrum demonstrierten in ersten Vergleichsstudien die verbesserte Enantioselektivität, indem das stereogene Phosphorzentrum mit der Planarchiralität und der Zentrochiralität des Kohlenstoffzentrums zusammenspielt.^[52]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand



Schema 2.8 Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung einer Dehydro- α -Aminosäure.

Von vielen kommerziell erhältlichen und kostengünstigsten Liganden liefert der Josiphos-Ligand **(R,S_p)-35** die besten Ergebnisse im Hinblick auf Umsatz und Enantioselektivität. Unter den in Schema 2.9 gezeigten Bedingungen wurden die entsprechenden Boc-Carbamate in sehr guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten erhalten.^[53] Diese Strategie wurde zur Darstellung von β -[(S_p)-100·TMCDA]phenylalaninderivaten genutzt, welche möglicherweise zur Behandlung von Diabetes II verwendet werden können.^[54]

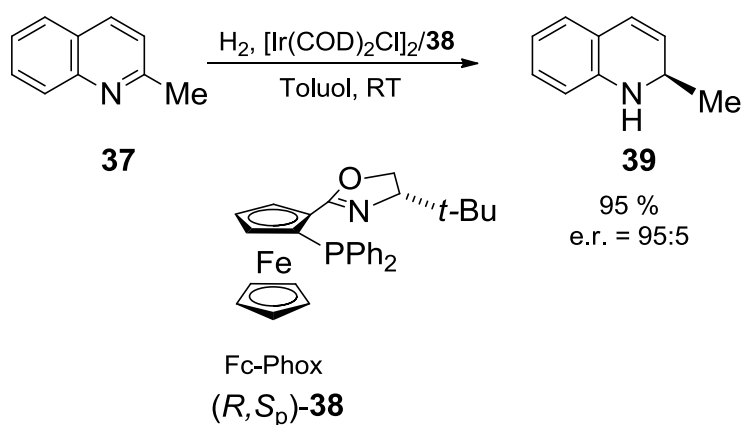


Schema 2.9 Josiphos/Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung eines ungeschützten Enamins **34**.

Die asymmetrische Hydrierung von heteroaromatischen Verbindungen hat sich zu einem wichtigen Gebiet entwickelt und gewinnt verstärkt an Aufmerksamkeit.

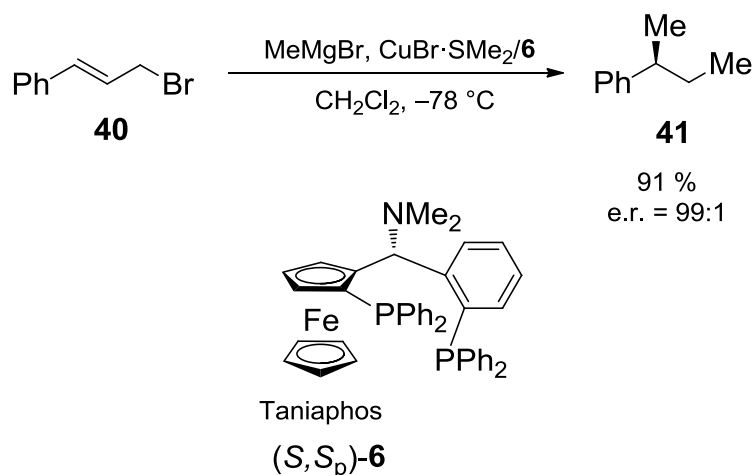
2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Eine wichtige Klasse von hier eingesetzten P,N-Liganden bilden die Ferrocenylphosphanyloxazoline, die sogenannten Fc-Phox-Liganden. Diese sind leicht durch *ortho*-Lithiierung von Ferrocenyloxazolin zugänglich und mithilfe einer modularen Synthesestrategie mit einer breiten Skala von sterischen und elektronischen Eigenschaften der koordinierenden Phosphan- oder Oxazolinliganden zugänglich.^[55] In einer neueren Studie untersuchte die Gruppe um *Zhou* die Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von 2-substituierten Chinolinen mit Fc-Phox-Liganden (vgl. Schema 2.10).^[56]



Schema 2.10 Fc-Phox/Iridium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von 2-Methylchinolin (**37**).

Zwar sind Kupferkatalysatoren für die asymmetrische Katalyse bei weitem nicht so gut erforscht wie Ruthenium-, Rhodium oder Iridium-Katalysatoren, aber es gelangen hier bemerkenswerte Fortschritte. *Feringa* und Mitarbeiter konnten zeigen, dass der 1,2-disubstituierte P,P-Ligand, Taniaphos, (R,S)_p-**6** ein hoch effizienter Ligand für die Cu-katalysierte asymmetrische, allylische Alkylierung von primären Allylbromiden mit Grignard-Reagenzien zu sein scheint (vgl. Schema 2.11).^[57]



Schema 2.11 Taniaphos/Kupfer-katalysierte, asymmetrische, allylische Alkylierung mit Grignard-Reagenzien.

Ohne Zweifel ist die asymmetrische Katalyse einer der wichtigsten und aktivsten Forschungszweige auf dem Gebiet der anorganischen und organischen Synthese. Die besondere Klasse der Ferrocenylliganden entwickelte sich hierbei zu einer bedeutenden Gruppe von Reagenzien. Auf Grund der einzigartigen Struktur des Ferrocens, der breiten Verfügbarkeit, der hohen Stabilität und der Leichtigkeit zur Funktionalisierbarkeit mit verschiedensten Substituenten (i.d.R. mit koordinierenden N-, P- oder S-Atomen) können definierte sterische und elektronische Eigenschaften in Metallkomplexen erzeugt werden. Die bereits bewährten Liganden, wie Josiphos, Taniaphos oder auch Fc-Phox konnten eindrucksvolle Ergebnisse erzielen, so dass davon auszugehen ist, dass Fc-Liganden im Allgemeinen eine große Bedeutung bei der Weiterentwicklung enantioselektiver Varianten erlangen werden. Eine genaue Kenntnis der Reaktionsmechanismen ist hierbei Voraussetzung für eine Feinabstimmung der Ligandenstruktur für neue Katalysereaktionen mit höchster Effizienz, welcher der entscheidendste Punkt für eine industrielle Anwendung ist.^[6]

2.2.3. Asymmetrische Organokatalyse

Unter dem Begriff der „Organokatalyse“ werden chemische Reaktionen zusammengefasst, die durch die Zugabe substöchiometrischer Mengen einer organischen Verbindung katalysiert werden. Innerhalb dieser Katalysestrategie werden meist kleine, metallfreie, rein organische Moleküle verwendet.^[58]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Wenn auch die Natur eine ähnliche metallfreie Katalyse in vielen Enzymen zeigt, haben Chemiker erst vor kurzem das große Potenzial der Organokatalyse als eine hochselektive und umweltfreundliche Synthesemethode bemerkt. Seit dem Jahr 2000 ist das Gebiet der katalytischen asymmetrischen Synthese mit niedermolekularen metallfreien organischen Verbindungen geradezu explodiert.^[59]

Eine Vielzahl wichtiger asymmetrischer Reaktionen zur Knüpfung von C–C- und C–Heteroatom-Bindungen (z.B. Diels-Alder-Cycloadditionen, Mannich- und Michael-Reaktionen, sowie Epoxidierungen) kann mit organokatalytischen Methoden ausgeführt werden. 1971 wurde von *Hajos* und *Parrish* und der Forschungsgruppe um *Wiechert* erstmals über die prolinkatalysierte, enantioselektive Aldolcyclisierung des Triketons **42** berichtet. Hierbei konnten erstmals beachtliche Stereoselektivitäten in einer organokatalytischen Reaktion erzielt werden (vgl. Abbildung 2.8).^[60,61]

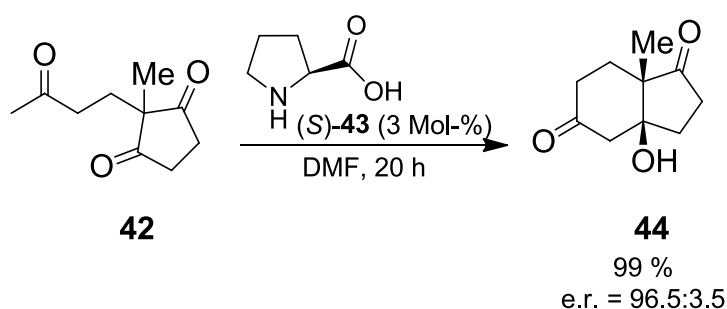


Abbildung 2.8 *Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion.*

Die asymmetrische Induktion, die von der chiralen Aminosäure (*S*)-**43** ausgeht, bewirkt während des intramolekularen Cyclisierungsschrittes eine Desymmetrisierung der beiden enantiotopen Carbonylgruppen des 1,3-Cyclopentandion-Ringes und liefert das bicyclische Aldol **44** in 99 %iger Ausbeute und in einem Enantiomerenverhältnis von 96.5:3.5 (vgl. Abbildung 2.8). Diese nach ihren Entdeckern als *Hajos-Parrish-Eder-Sauer-Wiechert-Reaktion* benannte Synthese verdankt ihre präparative Bedeutung insbesondere der Darstellung von Steroidhormonen und eröffnete damit neue Strategien für deren stereochemisch kontrollierte Totalsynthese.^[62]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Erst etwa 30 Jahre später im Jahr 2000 durch die von *List et al.* etablierte intermolekulare Variante der prolinkatalysierten Aldoladdition rückte die Aminokatalyse schließlich in den Mittelpunkt des Interesses auf dem Gebiet der asymmetrischen Organokatalyse.^[63,64,65]

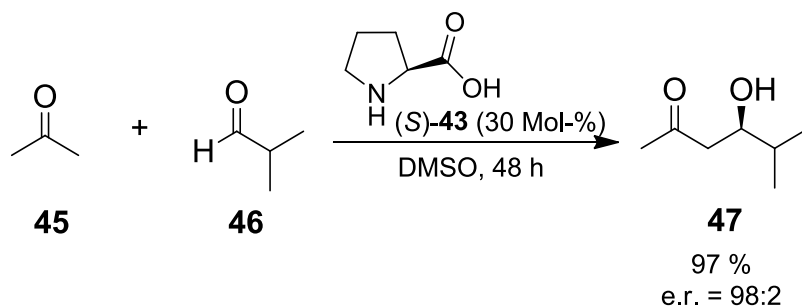


Abbildung 2.9 Intermolekulare, prolinkatalysierte Aldoladdition.

Abbildung 2.9 zeigt beispielhaft die durch *(S)*-**43** katalysierte, gekreuzte Aldoladdition zwischen Aceton **45** und *i*-Butylaldehyd **46** zu der chiralen β -Hydroxycarbonylverbindung **47**, welche in hoher Ausbeute (97 %) und optischer Reinheit (e.r. = 98:2) erhalten wird.

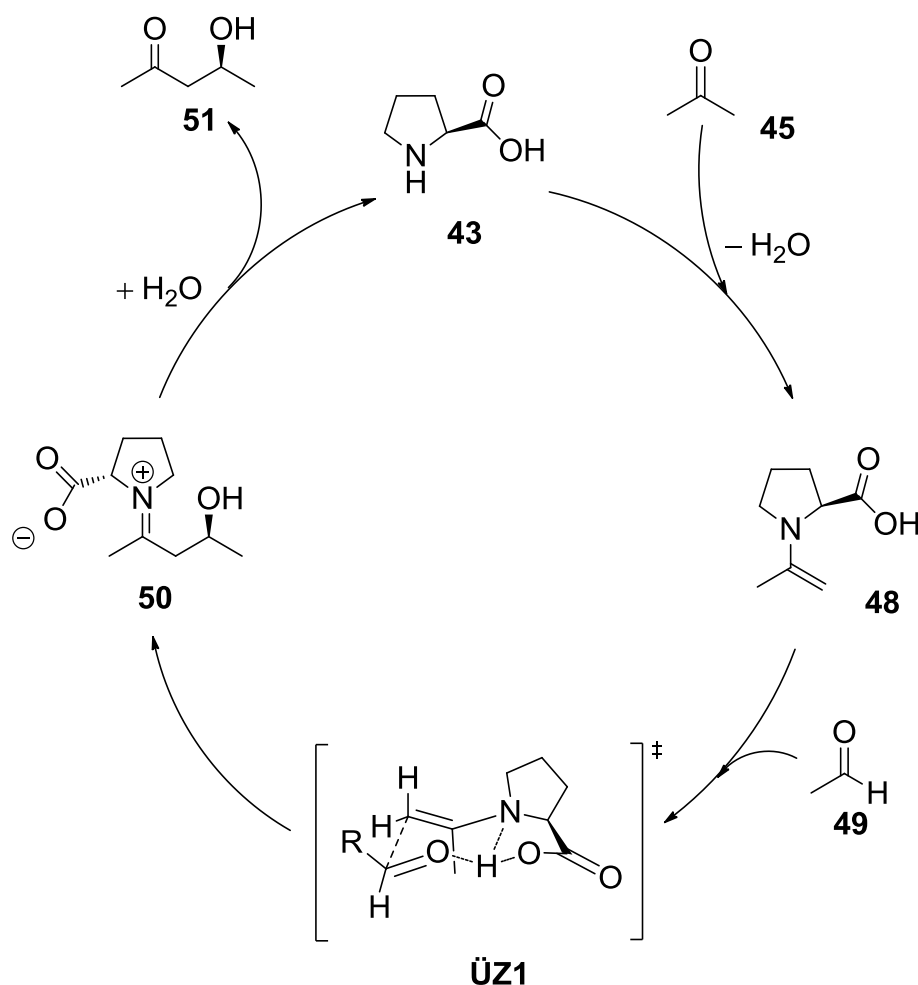


Abbildung 2.10 Der von *List et al.* vorgeschlagene Mechanismus der intermolekularen, asymmetrischen Aldoladdition unter Prolinkatalyse (vereinfacht).^[66]

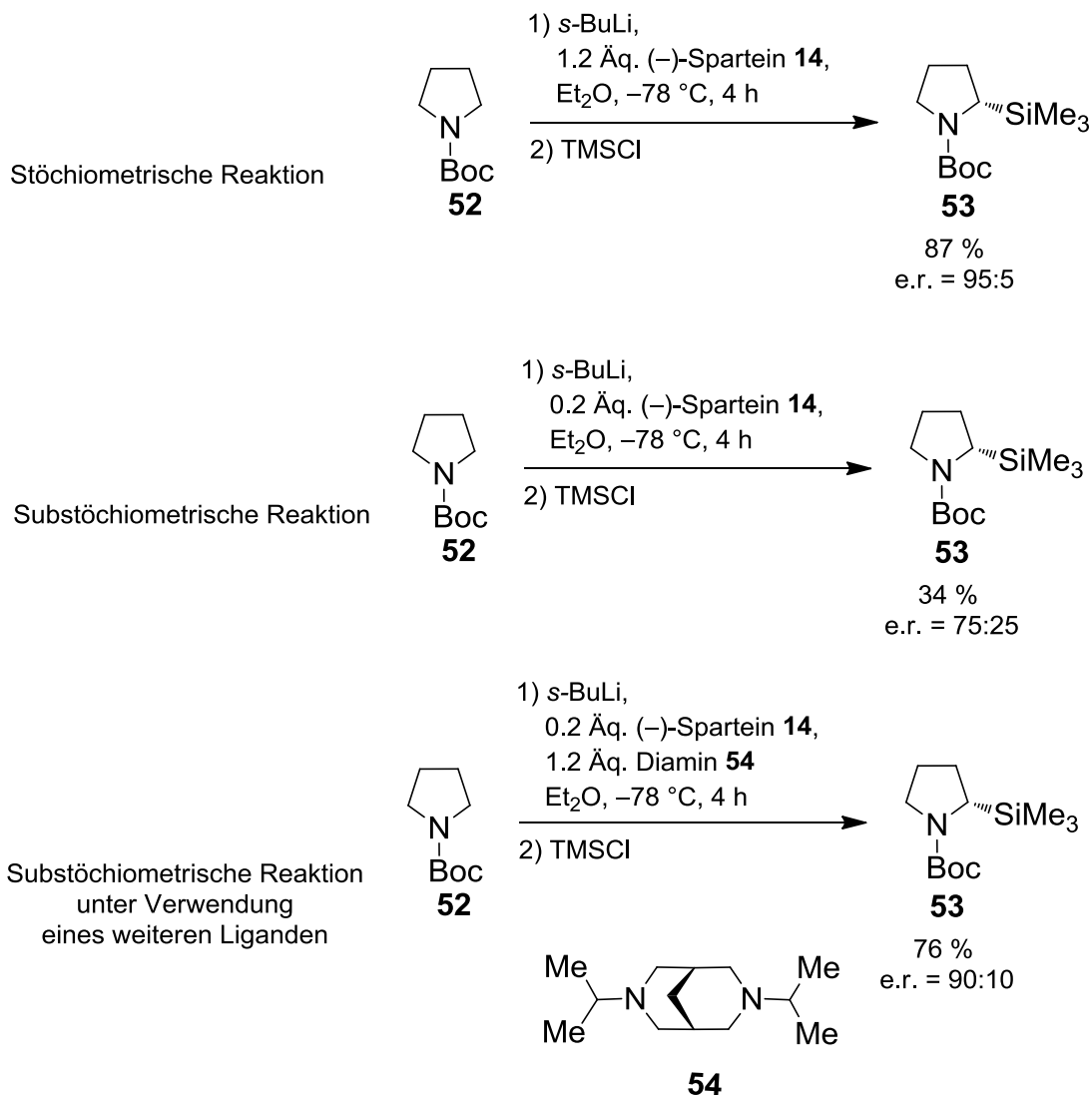
Das Prinzip der in Abbildung 2.10 gezeigten organokatalytischen Verfahren besteht darin, dass der Katalysator zuerst mit einem Reaktionspartner unter Ausbildung einer kovalenten Bindung reagiert. Wird der Katalysator im Katalysezyklus kovalent an das Substratmolekül gebunden, sind in diesen Fällen relativ hohe Konzentrationen des Organokatalysators erforderlich. In der Prolin-katalysierten Aldolreaktion kondensiert Prolin (*S*)-**43** zunächst an das eingesetzte Keton **45**. Nach der Bildung des Enamins **48** als einem Schlüsselintermediat der Katalysereaktion gewährleistet die Anordnung der Reaktanden in einem Übergangszustand **ÜZ1** wohldefinierter Geometrie den Transfer der chiralen Information. Die Hydrolyse des resultierenden Iminiumaldolintermediats **50** führt schließlich zur Freisetzung des Aldols **51** und der Regeneration des Katalysators (*S*)-**43**.^[23]

Eine wachsende Anzahl von asymmetrischen Reaktionen kann heute durch den Einsatz von chiralen, organischen Verbindungen beschleunigt werden.

Viele Reaktionen sind wohl stark substratabhängig, doch die ständig steigende Zahl organokatalytischer Reaktionen liefert eine solide Basis für die Entwicklung weiterer effizienter, enantioselektiver Reaktionen.^[23]

2.2.4. Asymmetrische, katalytische Deprotonierung

(–)-Sparteïn als chirales Diamin hat sich in einer Vielzahl von asymmetrischen Synthesen, in denen es in stöchiometrischen Mengen eingesetzt wird, bewiesen. In der Literatur finden sich wenige Beispiele für eine katalytische Anwendung. Die Forschergruppe um *O'Brien* untersuchte 2005 die asymmetrische Deprotonierung mittels Lithiumalkylen von *N*-Boc-Pyrrolidin **52** unter Verwendung von substöchiometrischen/katalytischen Mengen des chiralen Auxiliars (–)-Sparteïn (**14**) (vgl. Schema 2.12).^[67] Es konnte in der Vergangenheit bereits erfolgreich gezeigt werden, dass die asymmetrische Deprotonierung von **52** mittels *s*-BuLi und stöchiometrischen Mengen (–)-Sparteïn mit hoher Enantioselektivität (e.r. = 95:5) in sehr guter Ausbeute verläuft.^[68]



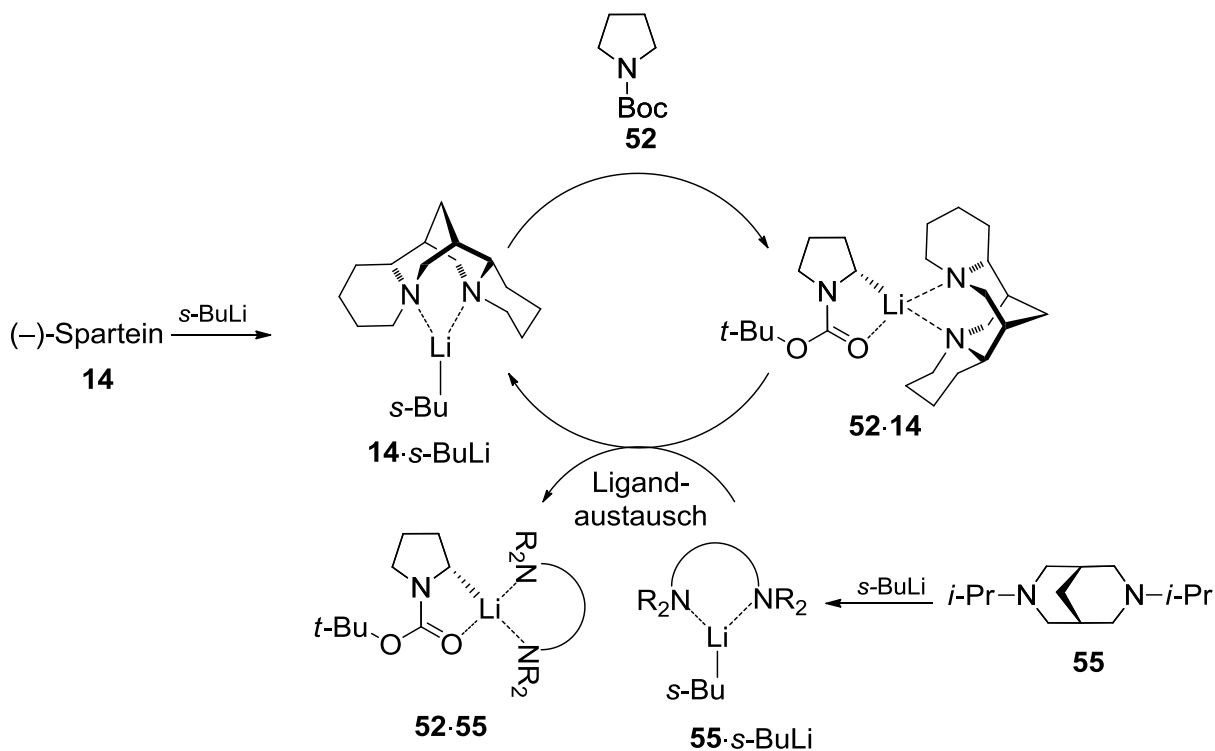
Schema 2.12 Katalytische, asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin.

Da die Wirkung katalytischer Mengen eines chiralen Lithiumamids bisweilen nicht erforscht war, veranlasste diese Tatsache die Forschergruppe zur Untersuchung der Stereoselektivität unter Verwendung substöchiometrischer Mengen des chiralen Diamins (–)-Sparteinein. Die ersten Ergebnisse waren ernüchternd, denn die asymmetrische Deprotonierung von **52** mit 0.2 Äq. (–)-Sparteinein lieferte die Zielverbindung **53** in einer Ausbeute von 34 % und einem moderaten Enantiomerenüberschuss von 50 %.^[67] Im nächsten Untersuchungsschritt wurden substöchiometrische/katalytische Mengen (–)-Sparteinein unter Zuhilfenahme eines zweiten Liganden verwendet.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Der Hintergrund war die Vermutung, dass ein zweiter Diaminligand die lithiierte Spezies komplexiert und freigesetztes (-)-Spartein für die asymmetrische Induktion weiter zur Verfügung stehen könnte (vgl. Schema 2.12).

O'Brien und Mitarbeiter postulierten einen Katalysezyklus für die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidinen (vgl. Schema 2.13).^[54] Entscheidender Schritt des Reaktionsverlaufes ist dabei die Verdrängung des chiralen Liganden aus der intermediär gebildeten lithiierten Spezies **47** und dessen Rückführung in die Reaktion. Die Verdrängung des chiralen Liganden erfolgte dabei durch einen Liganden mit stärkerem Deaggregationsvermögen, so dass sich eine Abstufung in den Reaktivitäten der eingesetzten Liganden ergab. Um jedoch einen Verlust der Enantioselektivität zu verhindern, muss die Koordination des chiralen Liganden an das Lithiumalkyl vor der Deprotonierung gewährleistet sein.^[69]



Schema 2.13 Katalysezyklus für die asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-Pyrrolidin (**52**) nach O'Brien.

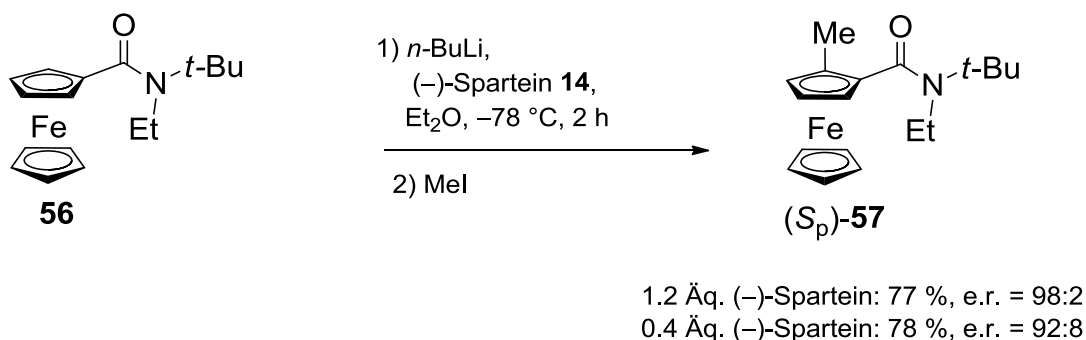
Eine effiziente Kombination konnte mit (-)-Spartein (**14**) und dem *i*-Propylbispidinliganden **55** erreicht werden.^[70] Mit dieser Kombination ergab sich eine effektive Verdrängung des chiralen Liganden aus dem lithiierten *N*-Boc-Pyrrolidinen unter Ausbildung des Komplexes **52·14** mit koordinierendem

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Bispidinliganden **55** und Bereitstellung des chiralen Adduktes $s\text{-BuLi}\cdot(-)\text{-Sparteïn}$ für die weitere asymmetrische Deprotonierung (vgl. Schema 2.13).

Katalytische, asymmetrische Deprotonierungen unter Zuhilfenahme eines Ligandaustausches werden in der Literatur von *O'Brien* auch als „Zwei-Liganden“-Deprotonierungen bezeichnet. Neben Carbamaten und *N*-Boc-Pyrrolidin (**52**) wurden weitere Verbindungen als Substrate in der asymmetrischen Deprotonierung mit Lithiumalkylen untersucht. Darunter auch *N*-Boc-Piperidin, Benzamide, Dimethylphosphinborane und -sulfide oder aber auch Ferrocene.^[71,72,73] In den meisten Fällen erwies sich auch hier die Kombination aus Alkylolithiumbasen und $(-)\text{-Sparteïn}$ als effizientes Deprotonierungsreagenz.

Im Jahre 2006 gelang es *O'Brien* und *Taylor et al.* die erste „Ein-Ligand“-Deprotonierung vorzustellen, in der die asymmetrische Induktion unter Verwendung von katalytischen Mengen des chiralen Auxiliars geschieht. Es wurde die in Schema 2.14 dargestellte asymmetrische *ortho*-Metallierung des Ferrocencarboxamids **56** mittels $n\text{-BuLi}$ und $(-)\text{-Sparteïn}$ untersucht.^[74]



Schema 2.14 Katalytische, asymmetrische *ortho*-Lithiierung des Ferrocencarboxamids $(S_p)\text{-56}$.

Es stellte sich heraus, dass die asymmetrische Induktion mit katalytischen Mengen $(-)\text{-Sparteïn}$ hier ohne den Einsatz eines zusätzlichen Liganden auskommt. Innerhalb der Reaktionsführung scheint das $(-)\text{-Sparteïn}$ „recycelt“ zu werden und steht folglich zur weiteren Deprotonierung erneut zur Verfügung. In einer Versuchsreihe wurde die substöchiometrische Menge an $(-)\text{-Sparteïn}$ variiert, dabei zeigte sich durch geringere Mengen $(-)\text{-Sparteïn}$ eine Verringerung der Enantioselektivität. Vermutlich findet die racemische Deprotonierung im Hintergrund statt.^[74]

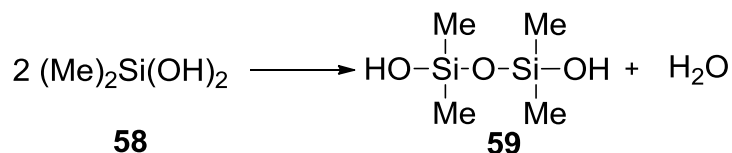
Es konnte zwar ein beeindruckendes Beispiel für eine katalytische asymmetrische Deprotonierung gezeigt werden, jedoch wurde die Frage nach der genaueren Wirkungsweise der katalytischen asymmetrischen Deprotonierung ohne den zusätzlichen Liganden, welcher die Verdrängung des chiralen Liganden aus der intermediär gebildeten lithiierten Spezies bewirken soll, nicht beantwortet. Es ist bereits bekannt, dass zur Stabilisierung der Lithiumintermediate häufig koordinierende Gruppen eingesetzt werden. Vermutlich bildet sich im Katalysezyklus ein lithiiertes Ferrocenyl-Intermediat, welches auch ohne die Koordination durch ein Diamin stabilisiert wird.^[74]

2.3. Zur Reaktivität und den Eigenschaften der Silanole

Organosilanole stellen eine Verbindungsklasse mit äußerst interessanten Eigenschaften dar. Die Chemie der einfachen Triorganosilanole des Typs R_3SiOH , welche ein Analogon zum Carbinol darstellen, ist weitestgehend erforscht. Entsprechendes gilt auch für die Silandiole und Silantriole des Typs $R_2Si(OH)_2$ und $RSi(OH)_3$. Organosilanole spielen bei der Herstellung von vielen industriell äußerst bedeutsamen Materialien mit unterschiedlichsten Anwendungsprofilen eine wichtige Rolle.^[75]

2.3.1. Das Kondensationsverhalten der Silanole

Die wichtigste Eigenschaft, welche gleichzeitig die Handhabung dieser Verbindungen erschwert, ist die starke Neigung eine intermolekulare Kondensationsreaktion durchzuführen, und sofort unter Wassereliminierung zu cyclischen und linearen Oligo- und Polysiloxanen zu reagieren. Diese Neigung lässt sich gemäß Schema 2.15 durch die Beobachtung von *Rochow* zusammenfassen.^[76]

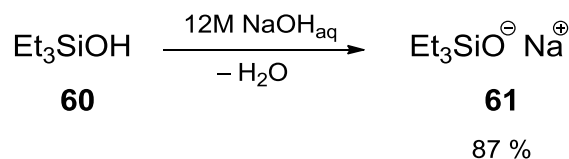


Schema 2.15 Siloxanbildung durch eine intermolekulare Kondensationsreaktion.

“The Methyl silicols undergo partial condensation immediately to form the viscous intermediate products. On warming condensation proceeds further, spitting of more water. The end result is a clear resinous body, which I believe to be methyl silicone”.^[75]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Die hohe Acidität der Organosilanole wurde bereits 1946 von *Sommer* bemerkt, nachdem Natriumtriethylsilanolat (**61**) aus der Reaktion von Triethylsilanol (**60**) mit Natriumhydroxid in Ausbeuten von 87 % hervorging (vgl. Schema 2.16).^[77]

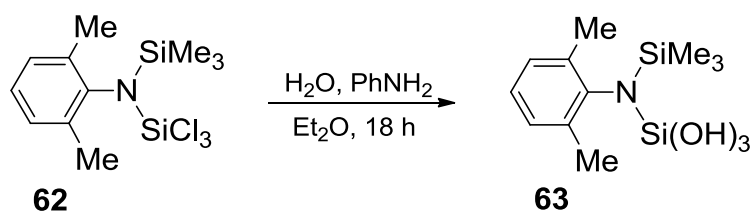


Schema 2.16 Deprotonierung von Triethylsilanol (**60**) mit Natriumhydroxid zur Untersuchung der Acidität von Silanolen.

Viele Studien zum Reaktionsverhalten der Organosilanole in den darauffolgenden Jahren bestätigten die vergleichsweise hohe Acidität der Silanole gegenüber der analogen Carbinole.^[78]

Eine charakteristische Eigenschaft der Silanole ist die starke Neigung zur Selbstkondensation, die zu Siloxanen bzw. Siliconen führt.^[79] Die hohe Kondensationsbereitschaft der meisten Organosilanole erklärt sich aus der relativ hohen Acidität der Si–OH-Funktion, welche mit der Zahl der am Siliciumatom gebundenen Hydroxygruppen steigt. In der Literatur finden sich eine Reihe kondensationsstabiler Organosilanole, -silandiole und auch -silantriole, die durch geeignete organische Substituenten am Silicium stabilisiert werden.^[80]

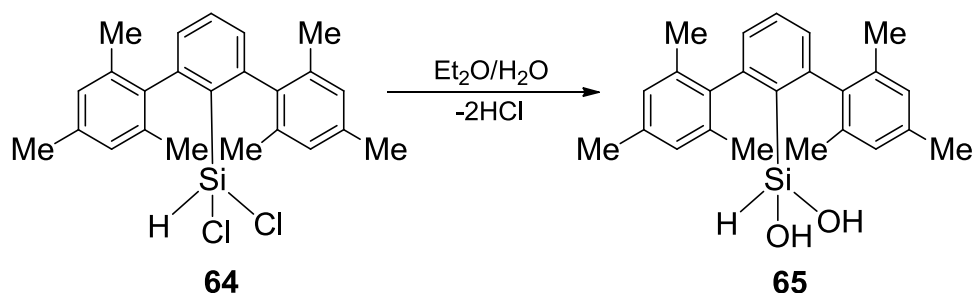
1995 gelang es der Gruppe von *Roesky* das Silantriol **63** mit sperrigem Aminosubstituenten am Silicium darzustellen (vgl. Schema 2.17).^[81]



Schema 2.17 Darstellung des kondensationsstabilen Silantriols **63**.

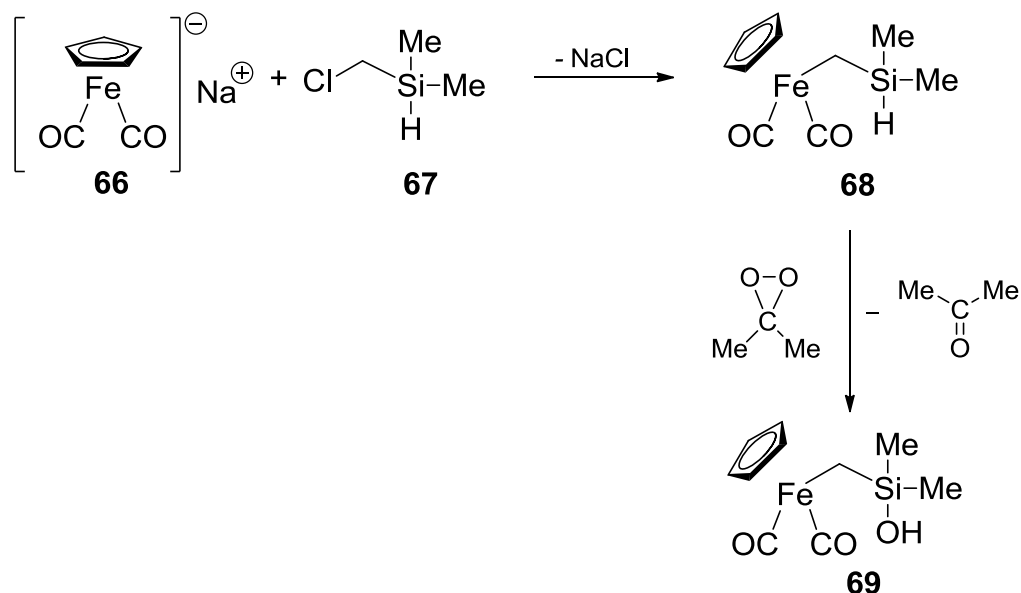
Eine Möglichkeit Organosilanole zu stabilisieren besteht darin, sperrige Substituenten am Siliciumatom einzuführen, welche die Si–OH-Einheit abschirmen und somit die Möglichkeit der Selbstkondensation senken. Nach diesem Prinzip gelang es der Arbeitsgruppe um *Simons*, dass Silandiol **65** mit sperrigen organischen Resten zu isolieren (vgl. Schema 2.18).^[82]

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand



Schema 2.18 Stabilisierung des Silandiols 2,6-Mes₂C₆H₃Si(H)(OH)₂ (**65**) durch sterisch anspruchsvolle Substituenten.

Bei der Wahl der Substituenten sind oft sterische, wie elektronische Einflüsse, gleichermaßen bedeutsam. Ein Beispiel hierfür wurde von der Gruppe um *Malisch* präsentiert (vgl. Schema 2.19).^[83]



Schema 2.19 Stabilisierung der Silanolverbindung **69** durch ein elektronenreiches Eisen-Zentrum.

Durch die Umsetzung von Verbindung **66** mit Silan **67** wurde im ersten Reaktionsschritt das Übergangsmetallverlinkte Hydridosilan **68** erhalten. Durch anschließende Umsetzung mit Dimethyldioxan wurde das stabile Silanol **69** gebildet. Die Arbeitsgruppe um *Malisch* fand heraus, dass die Donoreigenschaft von elektronenreichen Übergangsmetallzentren die hohe Acidität der Si–OH-Funktion herabsetzt und so die Kondensationsneigung der erhaltenen Silanole unterdrückt.^[77]

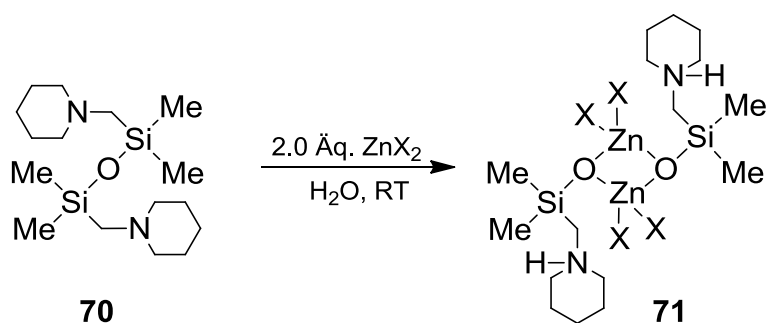
Zahlreiche dieser metallsubstituierten Silanole zeigen eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber der Selbstkondensation. Auf diesem Weg bietet sich eine interessante Möglichkeit, metallierte Siloxangerüste Schritt für Schritt aufzubauen.^[84]

2.3.2. Metallasilanolate von Übergangsmetallen

Im Jahre 2009 wurde im eigenen Arbeitskreis über eine neue Substanzklasse berichtet.^[85]

Verbindungen des Typs $R_3Si-O-MX_n$ (M = Hauptgruppen-/Übergangsmetall, X_n = variabel) wurden bisher als stark hydrolyseempfindlich beschrieben, da der Kontakt mit Wasser eine sofortige Hydrolyse der Sauerstoff-Metall-Bindung unter Bildung von Silanolen bzw. deren Kondensationsprodukten, den Disiloxanen, zur Folge hat.^[86] Ein gänzlich neues chemisches Verhalten zeigte sich jedoch, sobald das Siliciumatom eines Disiloxans mit einer (Aminomethyl)gruppe funktionalisiert wird. In Anwesenheit von Wasser lässt sich nun die Si-O-Si-Struktureinheit unter milden Bedingungen von Zink(II)salzen spalten, was zu zwitterionischen, hydrolysestabilen Zinksilanolaten führt.^[85]

Ausgehend von dem (Piperidinomethyl)disiloxan (**79**) erfolgte eine Spaltungsreaktion mit Zink(II)chlorid in Aceton/H₂O unter Bildung des Metallasilanolats **71** (vgl. Schema 2.20). Überraschenderweise handelte es sich nicht um die erwartete Spezies, in welcher das Zink durch die beiden Stickstoffhenkel koordiniert wird. Stattdessen hatte sich durch Spaltung der Si-O-Si-Bindung ein Metallasilanolat mit zentraler Si-O-Zn-Einheit gebildet, das bis zu diesem Zeitpunkt in Gegenwart von Wasser als instabil angesehen wurde.^[85]



Schema 2.20 Selektive Spaltung der Si-O-Si-Einheit in funktionalisierten Disiloxanen mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen im wässrigen Milieu, X = Cl, Br, OAc.^[85]

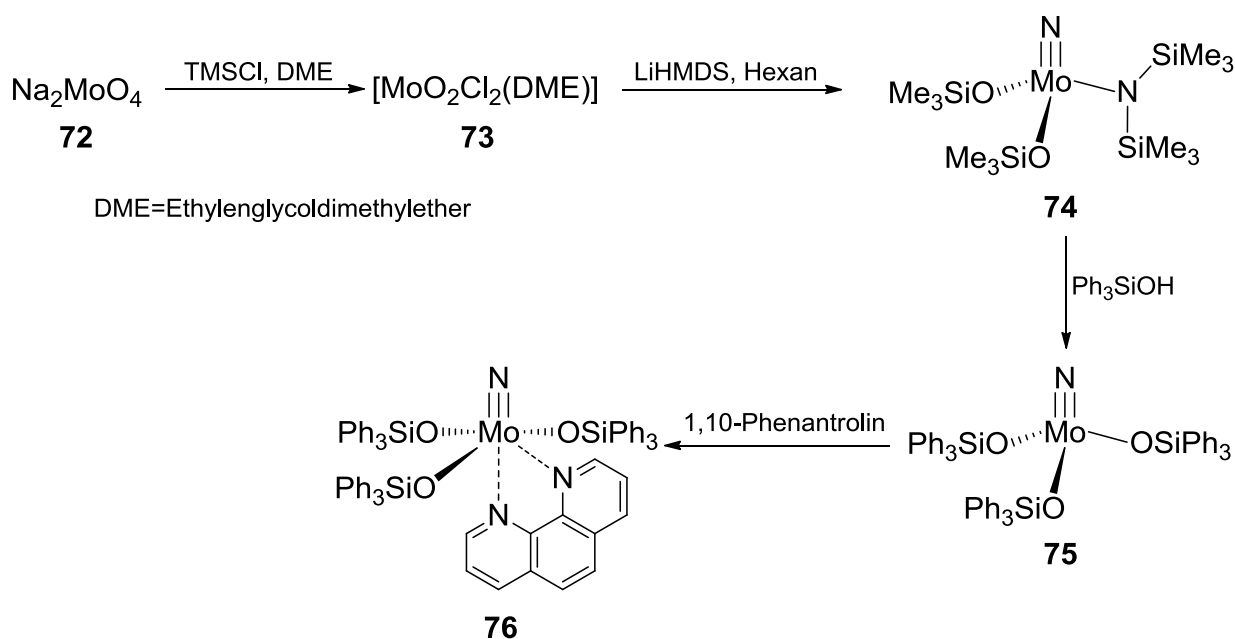
Hierbei zeigte sich, dass diese Reaktion überraschenderweise durch die bislang unbekannte, selektive Zinksalz-induzierte Spaltung der zentralen Si-O-Si-Einheit von Disiloxanen in Gegenwart von Wasser verwirklicht werden kann. Die bislang unbekannte, hohe Stabilität dieser Systeme gegenüber Hydrolyse lässt sich aufgrund einer Ladungsseparation (Zwitterioneneffekt) zwischen den protonierten, positiv geladenen Stickstoffatomen der (Aminomethyl)henkel und den negativ geladenen Sauerstoffatomen erklären.

Im eigenen Arbeitskreis konnten durch *Däschlein* somit eine Reihe von Metallasilanolaten, durch Spaltung einer Si–O–Si-Bindung mit Metallsalzen, erhalten werden. Die entscheidende Beobachtung war, dass durch die einfache Behandlung eines (piperidinomethyl)-substituierten Disiloxans mit Zink(II)salz in Gegenwart von Wasser die selektive Spaltung der chemisch inerten, stabilen Si–O–Si-Einheit unter Ausbildung von hydrolysestabilen Zinksilanolaten gelingt. Erneut muss betont werden, dass sowohl die große Hydrolysestabilität der Metallasilanolate als auch ihre Zink-induzierte Bildung ausgehend von Disiloxanen in der Literatur unbekannt und unter diesen milden Bedingungen auf anderem Weg bislang nicht zu verwirklichen waren.

Die Existenz hydrolysestabiler, (aminomethyl)funktionalisierter Metallasilanolate liefert möglicherweise neue Einblicke in die Chemie biologischer Vorgänge, wie etwa der Biomineralisation, sowie eine Inspiration bei der Entwicklung neuer, auf Silicium basierender Materialien.^[87] Mit der Entwicklung spezieller Synthesemethoden – beispielsweise für Silicium-chirale Metallasilanolate oder Silanole – eröffnen sich neue Wege sowohl auf dem Gebiet der homogenen als auch der heterogenen Katalyse.^[88]

2.3.3. Silanolatbasierte Katalysatorsysteme

Metathese beschreibt die übergangsmetallkatalysierte Methode zur C–C-Bindungsknüpfung. In den letzten Jahren hat sie durch die Entwicklung neuer Katalysatoren ein breites Anwendungsspektrum in der Synthesechemie gefunden. Dies würdigte schließlich der Chemienobelpreis 2005 an die Chemiker *Grubbs*, *Schrock* und *Chauvin*.^[89,90,91] Die Alkinmetathese hat im Vergleich zur Alkenmetathese bisher ein Schattendasein geführt. Es handelt sich bei der Alkinmetathese allgemein um eine organische Reaktion, bei der die Substituenten an einer alkini-schen Dreifachbindung ausgewechselt werden.^[92] Die meisten Katalysatorsysteme basieren auf Wolfram- oder Molybdänverbindungen. Kürzlich erschienen Aufsätze von *Fürstner et al.*, die umfassend über aktuelle Entwicklungen in diesem Segment informierten (vgl. Schema 2.21). *Fürstner* und Mitarbeiter erhielten herausragende Ergebnisse, als sie Molybdänitritkomplexe mit Triphenylsilanolatliganden einsetzten.



Schema 2.21 Darstellung des Molybdän-Katalysators **76** durch Einsatz von Silanolen.

In Schema 2.21 ist die Synthese des aktiven Katalysators **75** aufgeführt, welcher durch Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin unter Ausbildung eines an Luft unbegrenzt haltbaren Derivats, geschützt wird. Die geringe Luftstabilität lässt sich mit geeigneten Substituenten enorm steigern, so dass die Reaktionen unter milden Bedingungen ablaufen können. Der silanolatbasierte Katalysator **75** zeigte sich als reaktiv in der Metathesereaktion und als viel resistenter gegen Luft und Feuchtigkeit als der Vorgänger **77**, welcher extreme Luft- und Hydrolyseinstabilität aufwies (vgl. Abbildung 2.11).^[93]

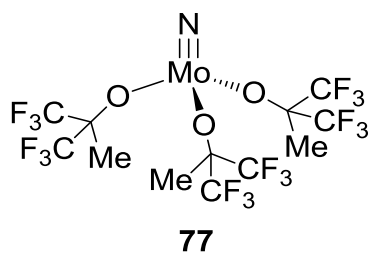


Abbildung 2.11 Molybdänbasierter, luftempfindlicher Katalysator **77**.

Ein wichtiges Ziel ist die Entwicklung weiterer Katalysatoren für den Einsatz unter Umgebungsbedingungen, deren Aktivität nicht durch die Anwesenheit von Luft oder Feuchtigkeit gestört wird.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Dabei zeigen gerade die bereits existierenden silanolatbasierten Systeme, dass sich durch geschickte Auswahl der Liganden hochaktive und unempfindliche Katalysatoren erhalten lassen. silanolbasierte Katalysatoren finden immer mehr Bedeutung in Naturstoffsynthesen^[94], Koordinationschemie^[95] und Materialwissenschaften^[96].

2.3.4. Ferrocenylobstituierte Silanole in der asymmetrischen Katalyse

Auf Grund der großen Bedeutung von chiralen Oxazolinen in der asymmetrischen Katalyse bilden die Fc-Phox-Liganden eine wichtige Klasse von P,N-Liganden (vgl. Kapitel 2.2.2).

Ein junges Beispiel aus der Literatur zeigt, dass im Zuge der anhaltenden Suche nach neuen Katalysatorsystemen für asymmetrische Reaktionen das erste diastereomerenreine Ferrocenylorganosilanol (vgl. Abbildung 2.12) durch *Bolm* und Mitarbeiter präsentiert wurde.^[97]

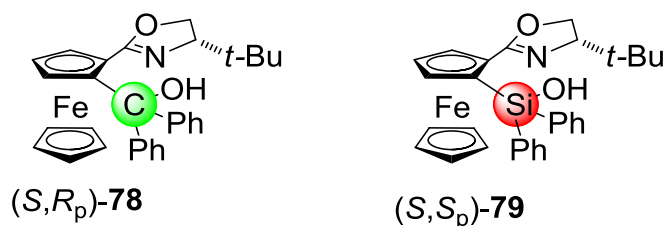
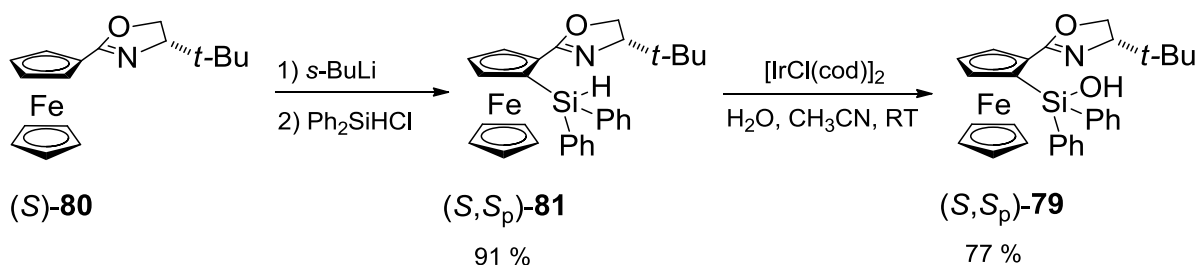


Abbildung 2.12 Carbinol (S,R_p) -78 als Ligand in der asymmetrischen Katalyse und das Silanolanalogon (S,S_p) -79.

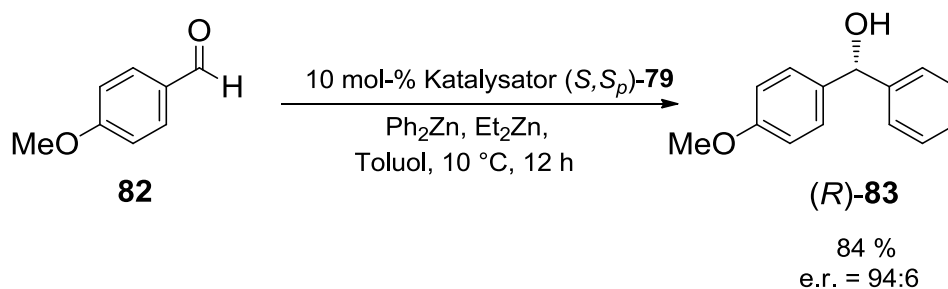
Bolm et al. konnten bereits die hervorragenden Katalyseeigenschaften der *ortho*-substituierten Ferrocen-Spezies (S,R_p) -78 in einer asymmetrischen Aryl-Transfer-Reaktion präsentieren.^[98] Motiviert durch diese Ergebnisse, untersuchten die Autoren das analoge Organosilanol (S,S_p) -79 in seiner Eignung als chiralen Katalysator in der asymmetrischen Synthese.



Schema 2.22 Synthese des planarchiralen Ferrocenylorganosilanols (S,S_p) -79.

2. Theoretische Grundlagen und aktueller Forschungsstand

Das planarchirale Organosilanol (S,S_p)-**79** konnte in einer zweistufigen Synthese ausgehend von Ferrocenyloxazolin (S)-**80** synthetisiert werden. Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von (S)-**80** mit *s*-BuLi bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in THF und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylsilan ergab das diastereomerenreine Ferrocenylsilan (S,S_p)-**81** in einer Ausbeuten von 91 %. Luftoxidation von (S,S_p)-**81** mittels $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ als Katalysator resultierte in Silanol (S,S_p)-**79** in einer Ausbeute von 77 % (vgl. Schema 2.23).^[99]



Schema 2.23 Organosilane als Katalysatoren in der asymmetrischen Phenyladdition an Aldehyde.

Die Aktivität von (S,S_p)-**79** wurde in der asymmetrischen Phenylierung von aromatischen Aldehyden untersucht (vgl. Schema 2.23). Ausgehend von *para*-Methoxybenzaldehyd **82** und einem in situ erzeugten Phenylierungsreagenz aus Diphenylzink und Diethylzink konnte in Gegenwart von 10 mol-% des Katalysators (S,S_p)-**79** die Verbindung (R)-**83** in einem Enantiomerenverhältnis von 94:6 und einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.^[97]

Das hier präsentierte Silanol ist luftstabil und zeigt über Monate keine Anzeichen von Zersetzung. In Anbetracht der bemerkenswerten Eigenschaften ist vorhersehbar, dass weitere ferrocenylsilanolbasierte Katalysatoren ein hohes Potential als chirale Liganden in enantioselektiven Synthesen aufweisen sollten.

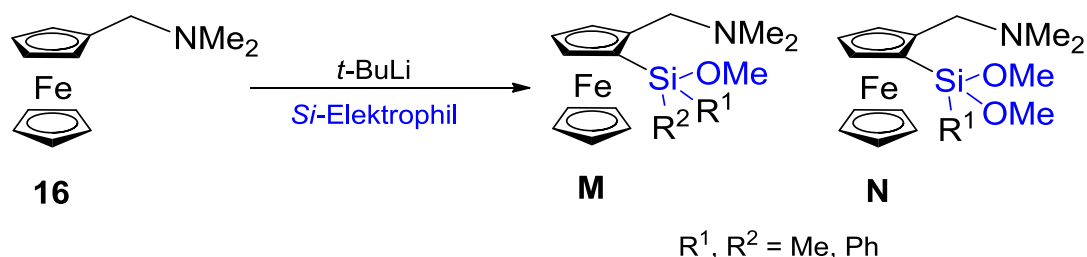
3. Zielsetzung

Die vorliegende Doktorarbeit sollte neue Beiträge zur Chemie der planarchiralen *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylsilane und -silanole leisten. Ein weiterer Fokus lag darauf, neue Erkenntnisse zur asymmetrischen Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) mittels (*R,R*)-TMCDA (**17**) zu sammeln. Im Einzelnen sollten dabei folgende Punkte bearbeitet werden:

- A** Planarchirale *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylmethoxysilane als Vorstufe für neuartige Silanole: Synthese, Struktur und Funktionalisierung.
- B** Einfacher und effizienter Zugang zu enantiomerenreinen, 1,2-disubstituierten Systemen des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**16**).
- C** Katalytische Aktivität von (*R,R*)-TMCDA (**17**) in der asymmetrischen Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**).

A Planarchirale *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylmethoxysilane als Vorstufe für neuartige Silanole: Synthese, Struktur und Funktionalisierung.

Der erste Teil der Arbeit sollte sich mit der racemischen Synthese und Charakterisierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylmethoxysilanen, die als Vorläufermoleküle der entsprechenden Silanole dienen sollen, befassen. Die Darstellung sollte über die *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) mittels *t*-BuLi und anschließender Abfangreaktion mit ausgewählten Methoxysilan-Elektrophilen erfolgen (vgl. Schema 3.1).



Schema 3.1 Zugang zu planarchiralen Ferrocenylmethoxysilanen als Vorstufe der Silanole.

Ein weiteres Augenmerk dieser Arbeit sollte die Synthese neuartiger planarchiraler *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylsilanole durch basische Hydrolyse der entsprechenden Ferrocenylmethoxysilane (vgl. Schema 3.1).

3. Zielsetzung

Die Synthese von neuen Ferrocenylsilanolen stellt in Hinblick auf ihr Anwendungspotential ein besonders reizvolles Gebiet dar, in welchem sich die elektronischen Eigenschaften des Siliciums im chemischen Verhalten der Hydroxyfunktion bemerkbar machen sollten.

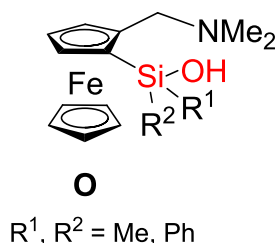
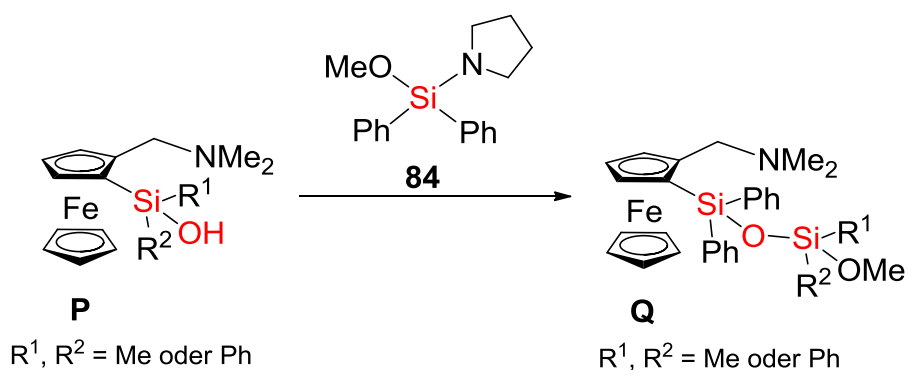


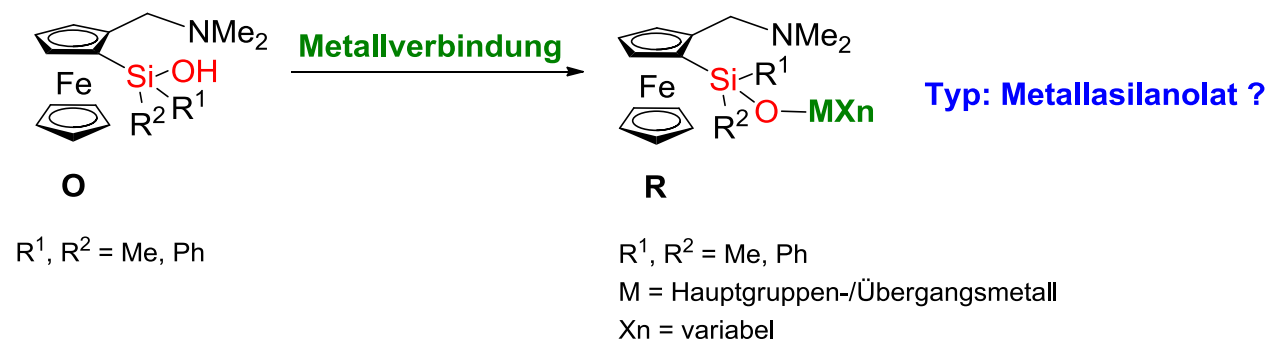
Abbildung 3.1 Allgemeines Schema eines *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylsilanols.

Verbindungen mit Si–O–Si-Gerüsten stellen zentrale Produkte der siliciumorganischen Chemie dar. Die Synthese von metallierten Siloxanen für Katalysatoren und Oberflächen zeigt dabei einen vielversprechenden Anwendungsbereich auf. Ein Zugang zu neuartigen Ferrocenylalkoxysiloxanen könnte die Umsetzung von Ferrocenylsilanolen mit Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan (**84**) sein (vgl. Schema 3.2). Die neue Methoxyfunktion könnte zur Überführung in eine Hydroxygruppe befähigt sein.



Schema 3.2 Möglicher, gezielter Zugang zur Synthese von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylsiloxanen.

Des Weiteren sollte die Reaktivität verschiedener Metallverbindungen mit Ferrocenylsilanolen untersucht werden. Basierend auf den bisher im Arbeitskreis erarbeiteten Ergebnissen, könnte hier der Zugang zu einer neuartigen Substanzklasse, den Metallasilanolaten (vgl. Schema 3.3) des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens, ermöglicht werden.

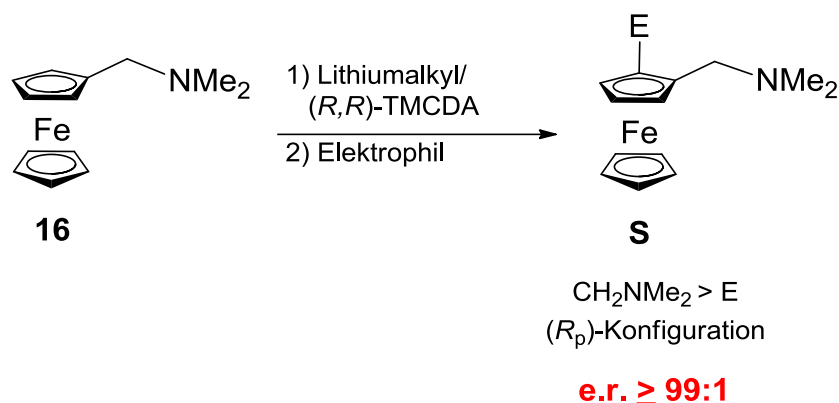


Schema 3.3 Ist durch Deprotonierung der Ferrocenylsilanole mit Metallsalzen der Zugang zu Metallasilanolaten möglich?

Die hier angestrebten Untersuchungen zur Bildung und Struktur von Metallasilanolaten sind von herausragender Wichtigkeit, da zum einen ein grundlegendes Verständnis von den Faktoren, welche zur Hydrolysestabilität von gemischtoxidischen Materialien beitragen, fehlt und zum anderen diese Verbindungen als neuartige Vorläufermoleküle wertschöpfendes Potential besitzen.

B Einfacher und effizienter Zugang zu enantiomerenreinen, 1,2-disubstituierten Systemen des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (16**).**

Literaturbekannte Verfahren zur asymmetrischen Lithierung von **16** sind durch geringe Umsätze und/oder Stereoselektivitäten beeinträchtigt. Die Untersuchungen der Arbeitsgruppe um *Uemera* haben gezeigt, dass der Diaminligand (*R,R*)-TMCDA (**17**) Potential als chirales Auxiliar in der Asymmetrisierung von **16** hat. Da TMCDA ein leicht zugängliches chirales Hilfsmittel ist, sollte ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf seinem Einsatz in der asymmetrischen Lithierung von **16** unter Variation des Lithiumalkyls und der Reaktionsbedingungen liegen. Ziel sollte sein, eine effiziente Strategie zur Eintopf-Asymmetrisierung von **16** zu entwickeln, die hohe Stereoselektivität mit hohen Ausbeuten verbindet.

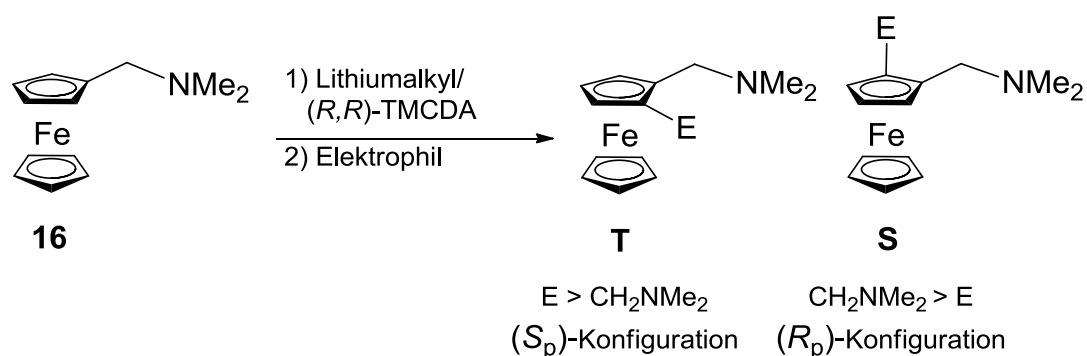


Schema 3.4 *Ortho*-Lithierung, die von der achiralen Verbindung **16** ausgeht und dafür die Gegenwart eines chiralen Additivs wie *(R,R)*-TMCD (**17**) benötigt.

In der Literatur finden sich bisher keine Berichte über enantiomerenreine *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenyl-Derivate des Siliciums. Eine Prozedur zur effizienten und hochgradig stereoselektiven Desymmetrierung von **16** durch *ortho*-Lithierung könnte eine Alternative zur etablierten Lithierung des „Ugi-Amins“ sein. Folglich könnte ein neuer Weg für den Zugang zu enantiomerenreinen, 1,2-disubstituierten Derivaten von **16** geebnet werden (vgl. Schema 3.4).

C Katalytische Aktivität von *(R,R)*-TMCD (**17**) in der asymmetrischen Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**).

Die Gegenwart eines ligandbasierten oder intramolekular vorliegenden Zentrums definierter Chiralität ist i.d.R. eine wichtige Voraussetzung, um eine bestimmte Konfiguration in stereomerenangereicherten Organolithiumverbindungen zu induzieren.



Mögliche Enantiomerenanreicherung mit substöchiometrischen Mengen *(R,R)*-TMCD?

Schema 3.5 Asymmetrische Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) mittels substöchiometrischer Äquivalente *(R,R)*-TMCD (**17**).

Während der Nutzen katalytischer Mengen chiraler Lithiumamide bei stereoselektiven Deprotonierungen erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, sind ähnliche Beispiele für brauchbare Deprotonierungen, die Organolithiumreagentien in Kombinationen mit substöchiometrischen Mengen chiraler Liganden nutzen, vergleichsweise selten. Die asymmetrische Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) ist mit mäßiger Enantioselektivität bereits literaturbekannt. Darauf aufbauend sollte, neben der Verbesserung zur Desymmetrierung von **16** mit stöchiometrischen Mengen (*R,R*)-TMCDA (**17**), die asymmetrische Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) unter Einsatz von katalytischen Mengen (*R,R*)-TMCDA erprobt werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

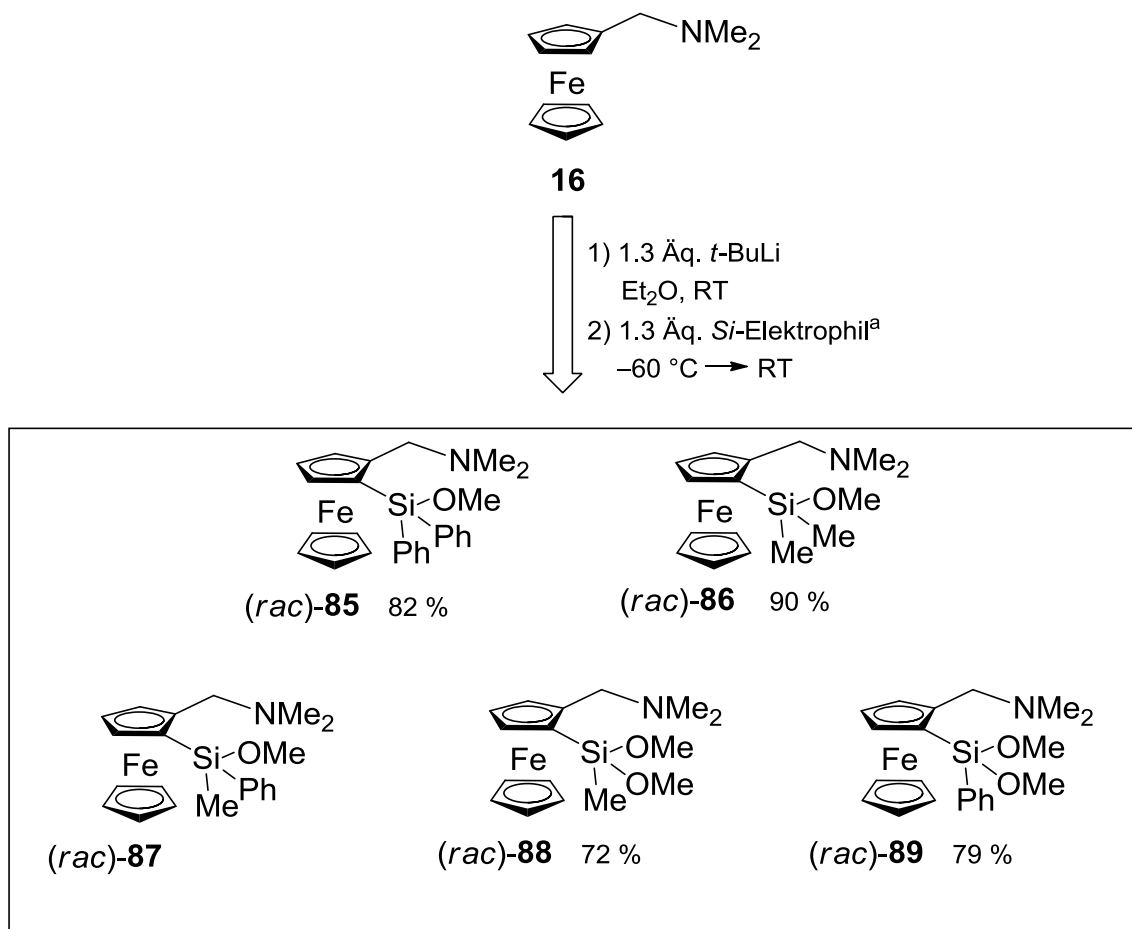
4.1. Zugang zu planarchiralen Ferrocenylderivaten des Siliciums und Kohlenstoffs ausgehend von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen

4.1.1. Darstellung der racemischen Methoxyferrocenylsilane

Planarchirale Ferrocene sind ein ausführlich untersuchtes Themengebiet. Ihre vielseitige Chemie ist in den letzten Jahren anhand unzähliger Beispiele aufgezeigt worden. Besondere Aufmerksamkeit gilt den 1,2-disubstituierten Ferrocenliganden, die sich als überlegene Strukturtypen in asymmetrischen Reaktionen erwiesen haben. Die Verbindungsklasse der Silanole ist gleichermaßen interessant für neue katalytische Anwendungen, da sie eine zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigte OH-Funktion besitzt, welche in Anwesenheit einer zusätzlichen intermolekularen basischen Gruppe gute Eigenschaften in der bifunktionellen Katalyse aufweisen sollte.^[6]

Um neue Erkenntnisse über die Bereitstellung geeigneter Vorläuferverbindungen für ferrocenylsubstituierte Silanole in Erfahrung zu bringen, wurde das *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) zu den entsprechenden Methoxysilanen umgesetzt, welche im weiteren Reaktionsverlauf zu 1,2-disubstituierten Ferrocenylsilanolen umgewandelt wurden. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen vorgestellt. Den Ausgangspunkt für die Synthese der in Schema 4.1 gezeigten Ferrocenylmethoxysilane (*rac*)-**85-89** bildet die optimierte Methode zur racemischen *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**). Durch Zugabe von 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi bei Raumtemperatur konnte eine nahezu selektive *ortho*-Lithiierung gewährleistet werden. Durch anschließende Abfangreaktionen bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit ausgewählten *Si*-Elektrophilen wurden nach säulenchromatographischer Aufreinigung die Verbindungen (*rac*)-**85-89** in sehr guten Ausbeuten erhalten (vgl. Schema 4.1).

4. Diskussion der Ergebnisse



^a *Si*-Elektrophil: Me₂Si(OMe)₂, MePhSi(OMe)₂, Ph₂Si(OMe)₂, MeSi(OMe)₃, PhSi(OMe)₃

Schema 4.1 Racemische Synthese der Verbindungen (*rac*)-**85-89**.

Alle hier dargestellten Lithierungen wurden in Diethylether durchgeführt. Dabei wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) bei Raumtemperatur mit 1.3 Äquivalenten *t*-BuLi versetzt und für 10 min gerührt. Die Umsetzung zur lithiierten Verbindung konnte durch Bildung eines orangefarbenen Feststoffs beobachtet werden. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei -60 °C mit den entsprechenden *Si*-Elektrophilen abgefangen. Die Verbindungen (*rac*)-**85-87** konnten bereits innerhalb der eigenen Forschung im Rahmen der Masterarbeit präsentiert werden. Innerhalb dieser Doktorarbeit gelang erstmalig die Darstellung in sehr guten Ausbeuten von 79 und 90 %. Die Verbindung (*rac*)-**87** wurde lediglich im Rohprodukt erhalten. In den ersten NMR-spektroskopischen Analysen zeigten sich naturgemäß zwei Signalsätze für beide Diastereomere, jedoch nicht im Verhältnis 1:1.

4. Diskussion der Ergebnisse

Eine Trennung der Diastereomere und die damit verbundene eindeutige Zuordnung der jeweiligen Signalsätze war nicht möglich. Methoxysilane erwiesen sich als geeignete Abfangreagenzien, so dass durch die Reaktion von **16** (nach erfolgreicher Lithiierung durch *t*-BuLi) mit ausgewählten Methoxy–Si-Elektrophilen ein Zugang zu einer Vielzahl von neuen Verbindungen möglich ist.

Um neue Erkenntnisse über die Bereitstellung geeigneter Vorläuferverbindungen für Silandiole auf Ferrocenbasis in Erfahrung zu bringen, wurde *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) mit Trimethoxymethylsilan und Phenyltrimethoxysilan in Analogie zu der bisher beschriebenen Methode zu den Ferrocenyldimethoxysilanen (*rac*)-**88-89** umgesetzt. Diese Verbindungen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Das Vorliegen der Verbindungen (*rac*)-**88** und (*rac*)-**89** wird sowohl durch das Signal in Form eines AB-Systems für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe im ¹H-NMR-Spektrum gestützt. Ebenso zeigt die GC-MS-Analyse die eindeutige Existenz der Verbindung (*rac*)-**88** und (*rac*)-**89**. Beide Verbindungen (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxyphenylsilan [(*rac*)-**89**] und (*rac*)-**88** wurden spektroskopisch rein synthetisiert. Es gelang Verbindung (*rac*)-**89** bei –30 °C aus Pentan einkristallin in Form dunkelroter Plättchen zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Verbindung (*rac*)-**89** erstmalig einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

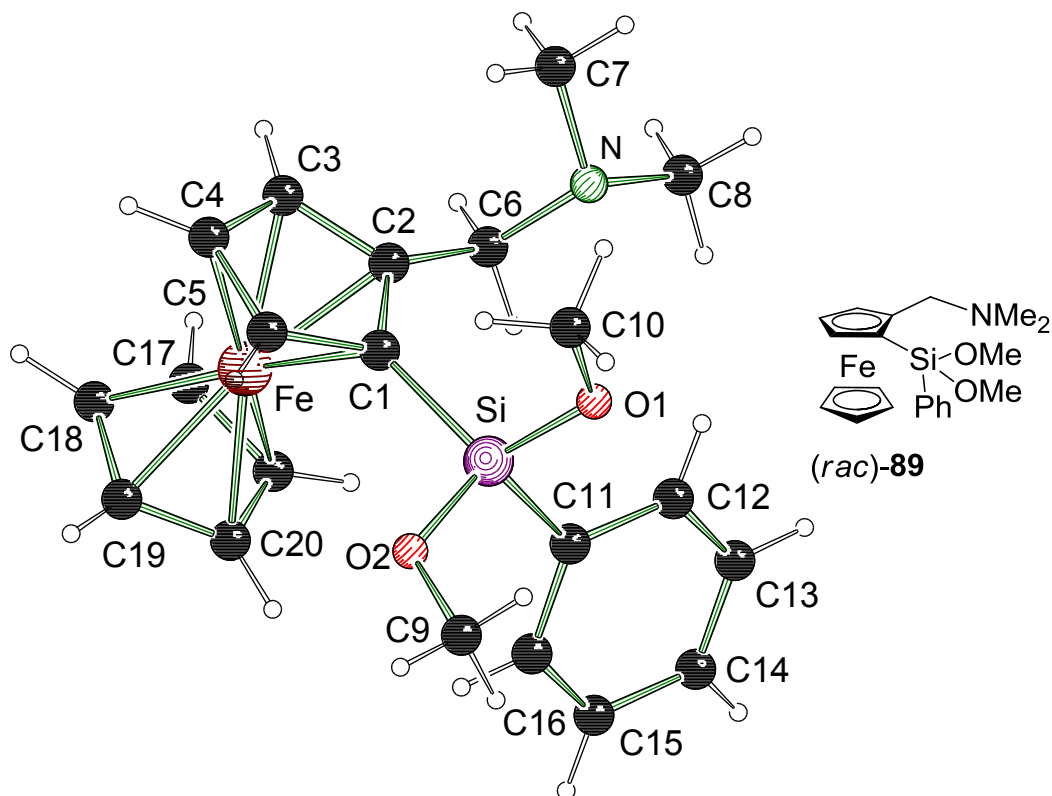


Abbildung 4.1

Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ferrocenylsilans (*rac*)-**89** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe–C(20) 2.018(4), Fe–C(1) 2.046(3), Si–O(1) 1.627(3), Si–O(2) 1.631(2), Si–C(11) 1.845(4), N–C(7) 1.449(5), N–C(6) 1.454(5), C(1)–C(5) 1.425(5), O(1)–Si–O(2) 110.22(13), O(1)–Si–C(11) 110.62(15), O(2)–Si–C(11) 103.28(14), O(2)–Si–C(1) 112.23(14), C(7)–N–C(6) 110.7(3), C(7)–N–C(8) 110.1(3), C(10)–O(1)–Si 122.8(2), C(9)–O(2)–Si 122.1(2).

Die Verbindung (*rac*)-**89** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pna2_1$ (vgl. Abbildung 4.1). Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar. Durch die Substituenten am Siliciumzentrum kommt es zu einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordination, was sich anhand der Geometrie der C–Si–C-Winkel erkennen lässt. Ähnliche Werte für Analoga sind bereits literaturbekannt.^[97] Die C–N–C-Winkel liegen im Bereich von 110.7(3)° und 110.1(3)° und entsprechen denjenigen in verwandten Systemen, wie sie bereits von *Rettig et al.* gezeigt werden konnten.^[101] Die N–C-Bindungslänge liegt im Bereich von 1.449(5) Å und entspricht ebenfalls den verwandten Systemen aus der Literatur.^[102] Die Si–O-Bindungslänge beträgt 1.627(3) und 1.631(2) Å und befindet sich in einem Bereich, der für ähnliche Verbindungen typisch ist. Die Winkel im Ferrocenylrest weichen nicht signifikant von denen des Ferrocens ab. Die beiden Cp-Ringe sind ekliptisch angeordnet.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxyphenylsilan [(*rac*)-**89**].

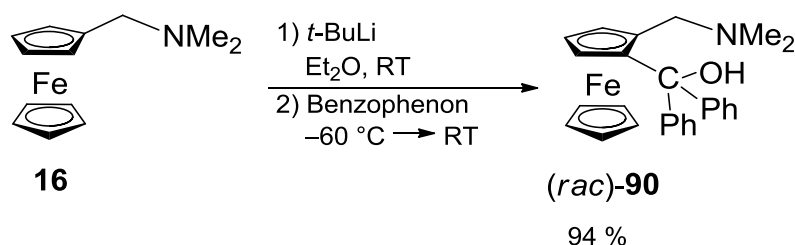
Verbindung	(<i>rac</i>)- 89
Empirische Formel	C ₂₁ H ₂₇ FeNO ₂ Si
Formelmass [g·mol ⁻¹]	409.38
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	24.6103(15)
<i>b</i> [Å]	7.8958(4)
<i>c</i> [Å]	10.2383(5)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	1989.49(19)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.367
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.833
<i>F</i> (000)	864
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.59 bis 26.00
Index-Breite	$-30 \leq h \leq 30$ $-9 \leq k \leq 9$ $-11 \leq l \leq 12$
Gemessene Reflexe	14088
Unabhängige Reflexe	3624 ($R_{\text{int}} = 0.0381$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3624 / 1 / 239
Goodness-of-fit on F^2	0.977
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0303$, $wR2 = 0.0623$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0375$, $wR2 = 0.0636$
Flack-Parameter	-0.00(14)
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.254 und -0.189

4. Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass sich Methoxysilane ebenso wie Chlorsilane als geeignete Abfangreagenzien eignen. Die dargestellten Ferrocenylmethoxysilane stellen für weitere Funktionalisierung ein entscheidendes Edukt-system dar, was im nachfolgenden Kapitel 4.2 deutlich wird. So soll ein Zugang zu Ferrocenylsilanolen die Hydrolyse des entsprechenden Ferrocenylmethoxysilans sein.

4.1.2. Darstellung des Carbinols (*rac*)-**90** und dessen Borierung

Die Anwendung planarchiraler Ferrocenylalkohole in der asymmetrischen Katalyse ist in jüngster Zeit in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Ein Anwendungspotential chiraler Ferrocenylorganosilanole ist der Einsatz in katalytischen Reaktionen. Dies konnte 2005 durch *Bolm et al.* gezeigt werden (vgl. Kapitel 2.2.2).^[97] Dabei konnte die Gruppe bereits die hervorragenden Katalyseeigenschaften des *ortho*-substituierten Ferrocenylcarbinols (*S,R_p*)-**78** in einer asymmetrischen Aryl-Transfer-Reaktion präsentieren. Ohne die nachfolgenden Ergebnisse vorwegzunehmen, waren wir ebenfalls motiviert neben Ferrocenylsilanen die anlogen Kohlenstoffverbindungen zu untersuchen und im Laufe dieser Arbeit einem Vergleich mit dem Silciumanalogon zu unterziehen.



Schema 4.2 Darstellung des Carbinols (*rac*)-**90**.

Gemäß Schema 4.2 wurde im ersten Reaktionsschritt durch *t*-BuLi bei RT ein Wasserstoff abstrahiert. Die anschließende Abfangreaktion mit Benzophenon lieferte die literaturbekannte Verbindung (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol [(*rac*)-**90**] in einer erstmals hohen Ausbeute von 94 %. Die Verbindung (*rac*)-**90** kristallisierte bei RT aus Diethylether in Form orangefarbener Kristalle. Es gelang ferner eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (*rac*)-**90** anzufertigen.

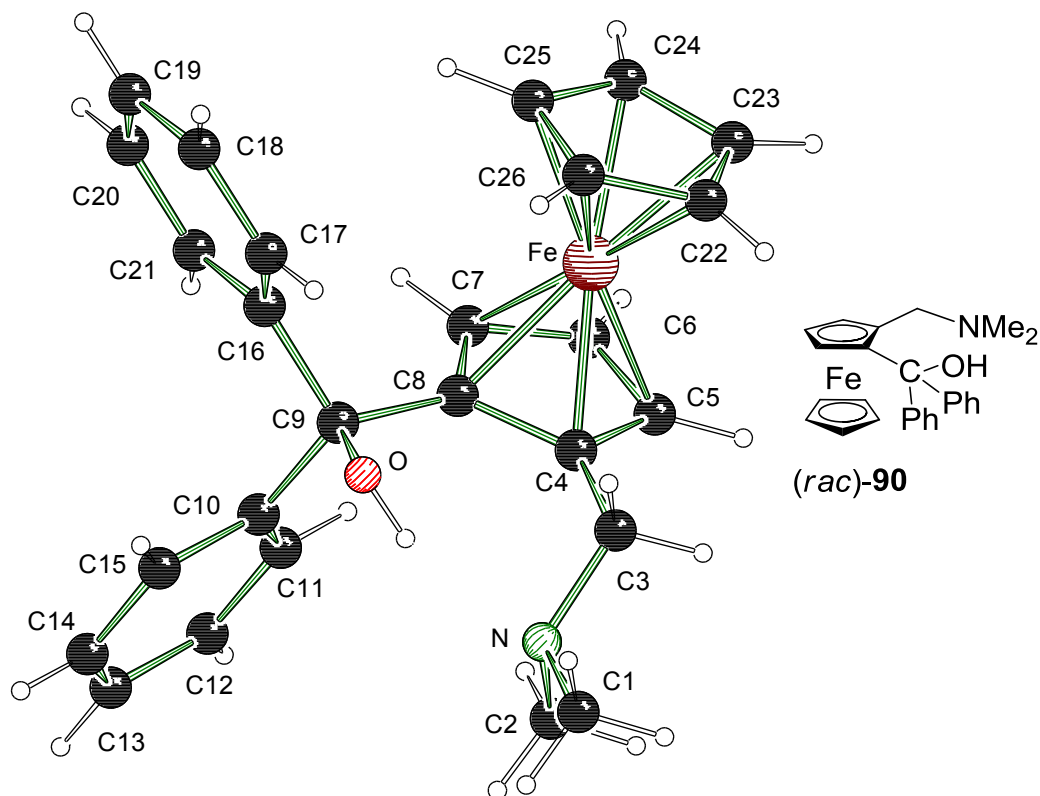


Abbildung 4.2 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ferrocenylcarbinols (*rac*)-**90** im Kristall (*Schaka*-Darstellung^[100]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eines der zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(8)–C(9) 1.529(3), C(1)–N(1) 1.462(3), C(3)–C(4) 1.502(3), C(6)–Fe(1) 2.033(2), C(9)–O(1) 1.424(2), N(1)–C(3)–C(4) 112.51(16), C(5)–C(4)–C(8) 107.35(17), C(5)–C(4)–Fe(1) 69.40(12), O(1)–C(9)–C(8) 110.54(15), C(2)–N(1)–C(3) 112.55(17), C(3)–N(1)–C(1) 110.21(16).

Die Verbindung (*rac*)-**90** kristallisiert aus Diethylether im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, welche sich in den Bindungsparametern nicht signifikant voneinander unterscheiden. Die beiden Cyclopentadienylringe weisen eine ekliptische Konformation auf. Die C–C-Bindungslängen in den Cyclopentadienyl-Ringen sind vergleichbar mit denen des unsubstituierten Ferrocens (1.41 Å). Die C–C–C-Winkel überstreichen einen Bereich von 107.35(17)° – 111.82(16)°. Die C–N–C-Winkel liegen im Bereich von 110.21(16)° und 112.55(17)° und entsprechen denen in verwandten Systemen sowie der zuvor beschriebenen Struktur (*rac*)-**90**. Die genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen findet sich in Kapitel 4.3.6.

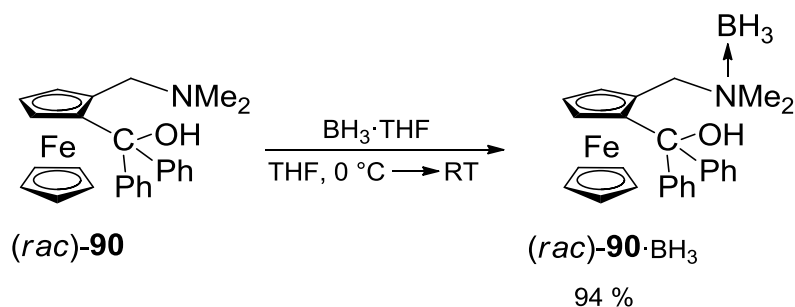
4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol [(*rac*)-**90**].

Verbindung	(<i>rac</i>)- 90
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₇ FeNO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	425.34
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	9.5826(5)
<i>b</i> [Å]	9.8606(5)
<i>c</i> [Å]	23.8383(12)
α [°]	86.326(4)
β [°]	80.833(4)
γ [°]	69.887(5)
Zellvolumen [Å ³]	2087.99(19)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.353
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.739
<i>F</i> (000)	896
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.29 bis 26.00
Index-Breite	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-28 \leq l \leq 29$
Gemessene Reflexe	25888
Unabhängige Reflexe	8192 (R_{int} 0.0369)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	8192 / 0 / 535
Goodness-of-fit on F^2	0.906
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0339$, $wR2 = 0.0682$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0559$, $wR2 = 0.0711$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.261 und -0.368

4. Diskussion der Ergebnisse

Das Carbinol (*rac*)-**90** wurde für den nächsten Reaktionsschritt in THF gelöst und bei 0 °C mit 1.1 Äquivalenten $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde daraufhin auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde das BH_3 -Addukt (*rac*)-**90** in Form von rotfarbenen Kristallen erhalten. Die Güte der Kristalle war allerdings nicht ausreichend für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Ausbeute betrug 94 %. Damit gelang erstmals die Darstellung und Charakterisierung der boriierten Verbindung (*rac*)-**90**· BH_3 .



Schema 4.3 Borierung von (*rac*)-**90** zu (*rac*)-**90**· BH_3 .

Das Vorliegen der Verbindung (*rac*)-**90**· BH_3 wird im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowohl durch Signale in Form zweier Singulets für die diastereotopen Protonen der Methylgruppen am Stickstoffzentrum, als auch durch das Auftreten eines Singuletsignals für die Protonen am Boratom gestützt. Darüber hinaus zeigt die Elementaranalyse ebenfalls die Existenz der Verbindung (*rac*)-**90**· BH_3 .

4.2. Von der kontrollierten Hydrolyse der Methoxyferrocenylsilane zur Funktionalisierung und Darstellung neuartiger Disiloxane sowie Metallasilanolate

4.2.1. Darstellung kondensationsstabiler Ferrocenylsilanole

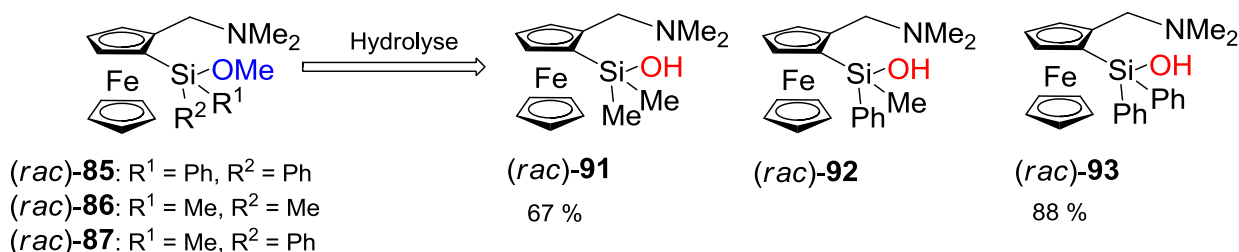
Die am häufigsten angewandte Darstellungsmethode für Silanole stellt die Hydrolyse der entsprechenden halogenfunktionalisierten Silane in Gegenwart einer Hilfsbase dar. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist ein hinreichend elektrophiles Siliciumatom, welches den Angriff von Wasser gestattet. An der Darstellung von Silanolen herrscht großes Interesse, was sich an einem breit gefächerten Anwendungspotential derselben widerspiegelt, wobei speziell die Produktion siliconbasierter Polymere einen großen Stellenwert in der chemischen Industrie einnimmt. In der organischen Synthese wurden diese beispielsweise in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen verwendet.^[103]

4. Diskussion der Ergebnisse

Des Weiteren wurde die Si–OH-Funktion von Silanolen als dirigierende Gruppe in Funktionalisierungen aromatischer Systeme getestet. Über ihre Eignung als chirale Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese wurde bereits von *Bolm et al.* berichtet.^[98]

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es ausgewählte, neuartige Ferrocenylsilanole durch Hydrolyse der entsprechenden Methoxyfunktion mit wässriger KOH-Lösung darzustellen und vollständig zu charakterisieren. Der Vorteil von Alkoxysilanen gegenüber Chlorsilanen zur Darstellung von Silanolen ist vor allem in der höheren Hydrolyseunempfindlichkeit ersterer zu sehen, wie von *Tacke et al.* an verschiedenen Beispielen gezeigt wurde, so dass folglich eine Reaktionsaufarbeitung erleichtert werden sollte.^[104]

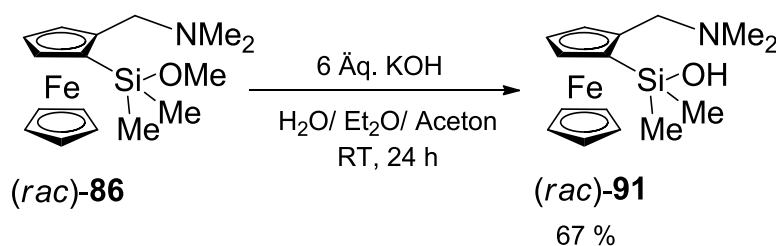
In Schema 4.4 sind die aus dieser Arbeit resultierenden Ferrocenylsilanole (*rac*)-**91-93** und deren Syntheseweg aufgeführt.



Schema 4.4 Darstellung der Ferrocenylsilanole (*rac*)-**91-93** durch basische Hydrolyse der Ferrocenylmethoxysilane (*rac*)-**85-87**.

Die Silanole (*rac*)-**91-93** sind erstaunlich stabil hinsichtlich einer Kondensation zum analogen Disiloxan, was vermutlich auf eine effektive sterische Abschirmung des Siliciumatoms zurückzuführen ist.^[105] Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt:

Die Verbindung (*rac*)-**86** wurde nach basischer Hydrolyse mit einem hohen Überschuss an Kaliumhydroxid in die neuartige Zielverbindung (*rac*)-**91** überführt. Die erstmalige Darstellung gelang in einer Ausbeute von 67 %.

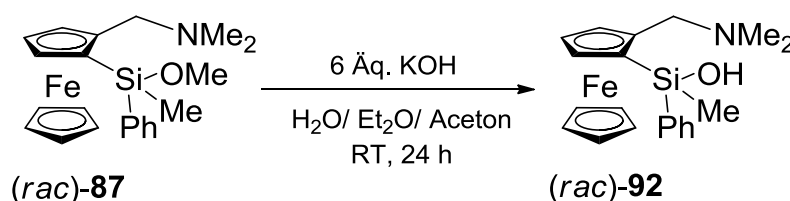


Schema 4.5 Darstellung des Ferrocenylsilanols (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(*rac*)-**91**].

4. Diskussion der Ergebnisse

Das Vorliegen des Silanols (*rac*)-**91** wird sowohl durch einen einfachen Signalsatz im ^{29}Si -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum, als auch durch ein lokalisierbares ^1H -NMR-Signal in Form eines breiten Singulets für die OH-Gruppe gestützt. Darüber hinaus zeigen die Elementaranalyse, sowie ESI/MS-Analyse ebenfalls die Existenz des Silanols (*rac*)-**91**.

In Anlehnung an die erfolgreiche Darstellung des Silanols (*rac*)-**91** durch Hydrolyse des entsprechenden Methoxysilans, wurde Ferrocenylmethoxysilan (*rac*)-**87** erstmalig zu (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methylphenylsilanol [(*rac*)-**92**] aus dem Rohprodukt von (*rac*)-**87** umgesetzt (vgl. Schema 4.6).



Schema 4.6 Darstellung des Ferrocenylsilanols (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methylphenylsilanol [(*rac*)-**92**].

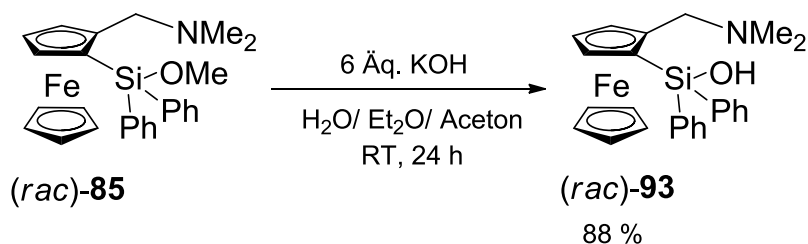
Die Verbindung (*rac*)-**92** wurde lediglich im Rohprodukt erhalten. In den ersten NMR-spektroskopischen Analysen zeigten sich naturgemäß zwei Signalsätze für beide Diastereomere, nahezu im Verhältnis 1:1. Dieses entspricht nicht dem Diastereomerenverhältnis des eingesetzten Methoxysilans (*rac*)-**87**, welches im Rohprodukt in einem ungefähren Verhältnis von 1:2 erhalten wurde. Die racemische *ortho*-Lithierung zu (*rac*)-**87** verlief mit einer gewissen Diastereoselektivität. Innerhalb der Hydrolyse von (*rac*)-**87** bildet sich als zentrale Zwischenstufe ein Komplex mit pentakoordiniertem Siliciumatom, welcher womöglich unter Inversion wie auch Retention zur Racemisierung führt. Eine Trennung der Diastereomere und die damit verbundene eindeutige Zuordnung der jeweiligen Signalsätze war nicht möglich. Somit kann keine genaue Aussage zum Diastereomerenverhältnis gemacht werden.

An der Synthese chiraler Silanole herrscht großes Interesse. So erwiesen sich aminofunktionalisierte *Si*-chirale Silanole im Bereich der Wirkstoffchemie bereits als äußerst potente Antagonisten des Muskarinrezeptors.^[106]

4. Diskussion der Ergebnisse

Außerdem ist diese Verbindungsklasse höchst interessant für neue katalytische Anwendungen, indem sie eine zu Wasserstoffbrückenbindungen befähigte Si–OH-Funktion besitzt, welche in Anwesenheit einer zusätzlichen intramolekularen basischen Gruppe synergistische Eigenschaften in der bifunktionellen Katalyse aufweisen sollte.^[6]

In analoger Weise zu Verbindung (*rac*)-**91** und (*rac*)-**92** wurde das Ferrocenylsilanol (*rac*)-**93** dargestellt (vgl. Schema 4.7).



Schema 4.7 Darstellung des Ferrocenylsilanols (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(*rac*)-**93**].

Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 88 % erstmals isoliert, spektroskopisch rein erhalten sowie vollständig charakterisiert. Die Verbindung (*rac*)-**93** kristallisierte bei Raumtemperatur aus Diethylether/Aceton in Form roter Kristalle. Es gelang erstmalig, eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung (*rac*)-**93** anzufertigen.

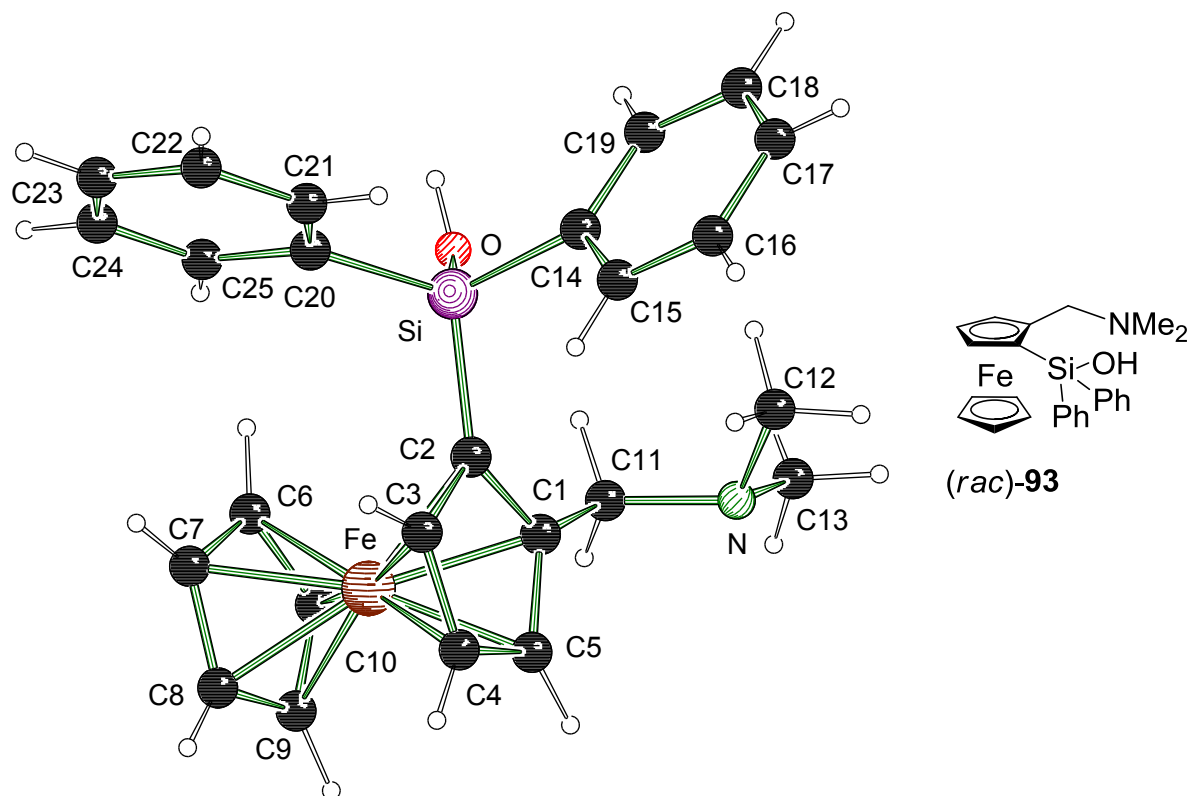


Abbildung 4.3 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Ferrocenylsilanols (*rac*)-**93** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: C(1)–C(5) 1.426(3), C(1)–C(2) 1.432(3), C(2)–Si 1.851(2), C(11)–N 1.474(2), C(14)–Si 1.878(2), O–Si 1.6126(15), C(5)–C(1)–C(2) 108.08(17), C(5)–C(1)–C(11) 125.61(18), N–C(11)–C(1) 112.95(15), C(19)–C(14)–Si 122.08(15), O–Si–C(2) 108.14(8), O–Si–C(20) 112.15(9).

Die Verbindung (*rac*)-**93** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (vgl. Tabelle 4.1). Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar. In Verbindung (*rac*)-**93** wird eine gestaffelte Konformation der Cp-Ringe beobachtet. Die weiteren Bindungsparameter unterscheiden sich nicht signifikant zu den bisher beschriebenen, verwandten Systemen. Die Geometrie um das Siliciumatom ist auch hier als leicht verzerrter Tetraeder aufzufassen. Die genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen findet sich in Kapitel 4.3.6.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.1 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl-(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(*rac*)-**93**].

Verbindung	(<i>rac</i>)- 93
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₇ FeNO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	441.42
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	8.7965(5)
<i>b</i> [Å]	12.1635(5)
<i>c</i> [Å]	20.7833(10)
β [°]	97.643(4)
Zellvolumen [Å ³]	2203.98(19)
Formeleinheit pro Zelle	4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.330
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.754
<i>F</i> (000)	928
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.41 bis 26.00
Index-Breite	$-6 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 15$ $-24 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	15942
Unabhängige Reflexe	4331 (<i>R</i> _{int} 0.0421)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4331 / 0 / 268
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.002
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0338, <i>wR</i> 2 = 0.0619
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0568, <i>wR</i> 2 = 0.0643
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.306 und -0.344

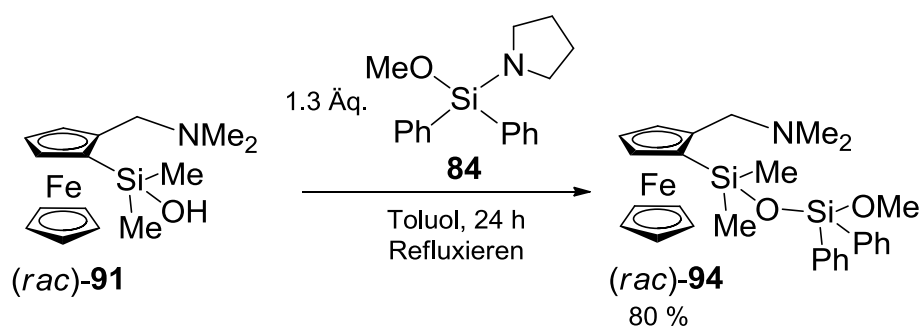
4. Diskussion der Ergebnisse

Alle in diesem Kapitel dargestellten Verbindungen konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals spektroskopisch rein synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Im Vergleich zu literaturbekannten Silanolen, sind die hier dargestellten Ferrocenylsilanole äußerst luft- und feuchtigkeitsstabil ohne unerwünschte Siloxanbildung.^[76] Der Grund hierfür ist vermutlich in einer effektiven sterischen Abschirmung des Siliciumatoms zu sehen. *Jacob et al.* konnten hierzu bereits 2004 ein nahezu luftstabiles heterobimetallisches, ferrocenylbasiertes Triorganosilanol präsentieren.^[107] In der Literatur finden sich sonst nur wenige kondensationsstabile Organosilanole, -silandiole und auch -silantriole, die durch geeignete organische Substituenten am Silicium stabilisiert werden.^[80]

4.2.2. Funktionalisierung von Ferrocenylsilanolen zu ferrocenylsubstituierten Methoxysiloxanen

Verbindungen mit einem Si–O–Si-Gerüst stellen eine der zentralen Produkte der siliciumorganischen Chemie dar. Wie bereits im theoretischen Teil dieser Doktorarbeit erwähnt, entstehen Siloxangerüste häufig ungewollt bei der Isolierung von Silanolen. Die Umsetzung von Chlorsilanen mit Silanolen im basischen Medium wird häufig zur eindeutigen Knüpfung von Siloxanbindungen genutzt.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigte sich nun mit der kontrollierten Umsetzung der Silanole (*rac*)-**91** und (*rac*)-**93** zu neuartigen Ferrocenylsiloxanen. Des Weiteren war die Frage zu klären, inwieweit sich Ferrocenylsiloxane mit Alkoxyfunktion für weitere Funktionalisierungen eignen?

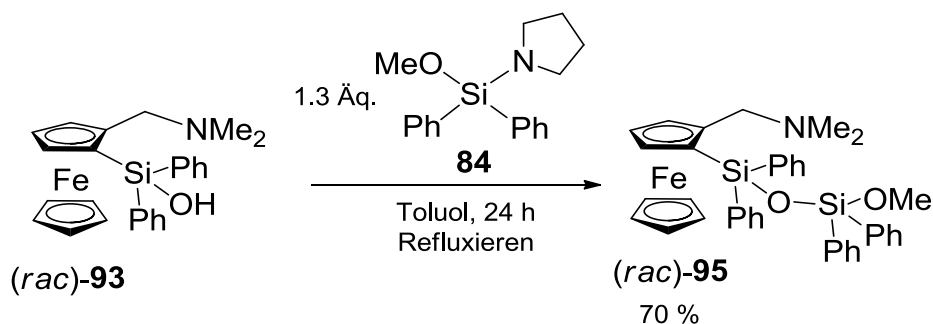


Schema 4.8 Darstellung des Ferrocenylmethoxysiloxans (*rac*)-**94**.

Die aufgeführte gezielte Siloxanbildung (vgl. Schema 4.8) erfolgte erstmalig über die Umsetzung des Ferrocenylsilanols (*rac*)-**94** mit 1.3 Äquivalenten Methoxy(diphenyl)pyrrolidosilan (**84**).

4. Diskussion der Ergebnisse

Nach 24-stündigem Refluxieren in Toluol und anschließender Reaktionsaufarbeitung wurde das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung wurde die neuartige Verbindung (*rac*)-**94** erstmalig in einer Ausbeute von 80 % erhalten und spektroskopisch rein isoliert. Das Vorliegen von (*rac*)-**94** wird sowohl durch die Signale im ^1H -NMR-Spektrum, als auch durch das Auftreten zweier Singulett-Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum gestützt. Darüber hinaus zeigte die Elementaranalyse, sowie GC/MS-Analyse ebenfalls die eindeutige Existenz der Verbindung (*rac*)-**94**. Die hier vorgestellte Reaktion basiert auf kürzlich erhaltenen Ergebnissen von *Bauer* aus der eigenen Arbeitsgruppe, in denen ausgehend von Organosilanolen durch Umsetzung mit Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan (**84**) gezielt Siloxane dargestellt wurden (vgl. Schema 4.8).^[108] Das Ferrocenylhydroxysiloxan (*rac*)-**95** wurde über den bereits beschriebenen Syntheseweg in einer Ausbeute von 70 % erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert (vgl. Schema 4.9).



Schema 4.9 Darstellung des Ferrocenylmethoxysiloxans (*rac*)-**95**.

Darüber hinaus stellt die kontrollierte Synthese von Organoalkoxysiloxanen mit definierten Strukturen eine wichtige Herausforderung in Bezug auf siloxanbasierte Materialien dar. Mit dem hier aufgeführten Reaktionsweg ist es möglich, gezielt neuartige ferrocenbasierte Siloxanstrukturen aufzubauen. Ob diese als Vorläufermoleküle für Ferrocenylhydroxysiloxane zu verstehen sind, wird im nachfolgenden Kapitel behandelt.

4.2.3. Synthese des ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans

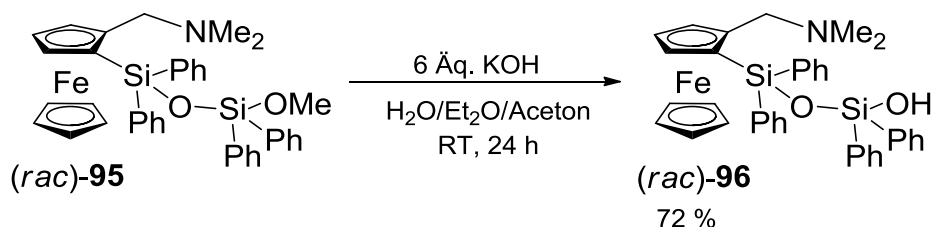
In Anlehnung an das Kapitel 4.2.2 fiel bei der Durchsicht der Literatur auf, dass bisher keine Beispiele für eine Funktionalisierung von ferrocenbasierten Alkoxysiloxanen zu finden waren. Das nachfolgende Kapitel stellt die gezielte Synthese eines ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans vor.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Darstellung der Verbindung (*rac*)-**96** erfolgte in Analogie zu den bisher beschriebenen Syntheserouten von Ferrocenylsilanolen.

Dabei wurde ausgehend von Ferrocenylmethoxysiloxan (*rac*)-**95** durch basische Hydrolyse mit einem Überschuss KOH in Wasser die neuartige Verbindung (*rac*)-**96** erstmals erhalten.

Das Alkoxysiloxan (*rac*)-**95** wurde hierzu in einem Gemisch aus Aceton und Diethylether gelöst, mit einem hohen Überschuss KOH in Wasser versetzt und 24h bei Raumtemperatur gerührt. Das neuartige ferrocenylsubstituierte Hydroxysiloxan (*rac*)-**96** konnte in Form von dunkelroten Kristallen in einer Ausbeute von 72 % spektroskopisch rein isoliert und vollständig charakterisiert werden (vgl. Schema 4.10).



Schema 4.10 Darstellung des ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans (*rac*)-**96**.

Das Vorliegen der Verbindung (*rac*)-**96** wird durch die erwarteten Signale im ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektrum gestützt. Darüber hinaus zeigte die Elementaranalyse ebenfalls die eindeutige Existenz der Verbindung (*rac*)-**96**. Diese kristallisierte aus Diethylether und Aceton (1:1) im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *P2*₁/*c* als dunkelrote Plättchen aus (vgl. Abbildung 4.4).

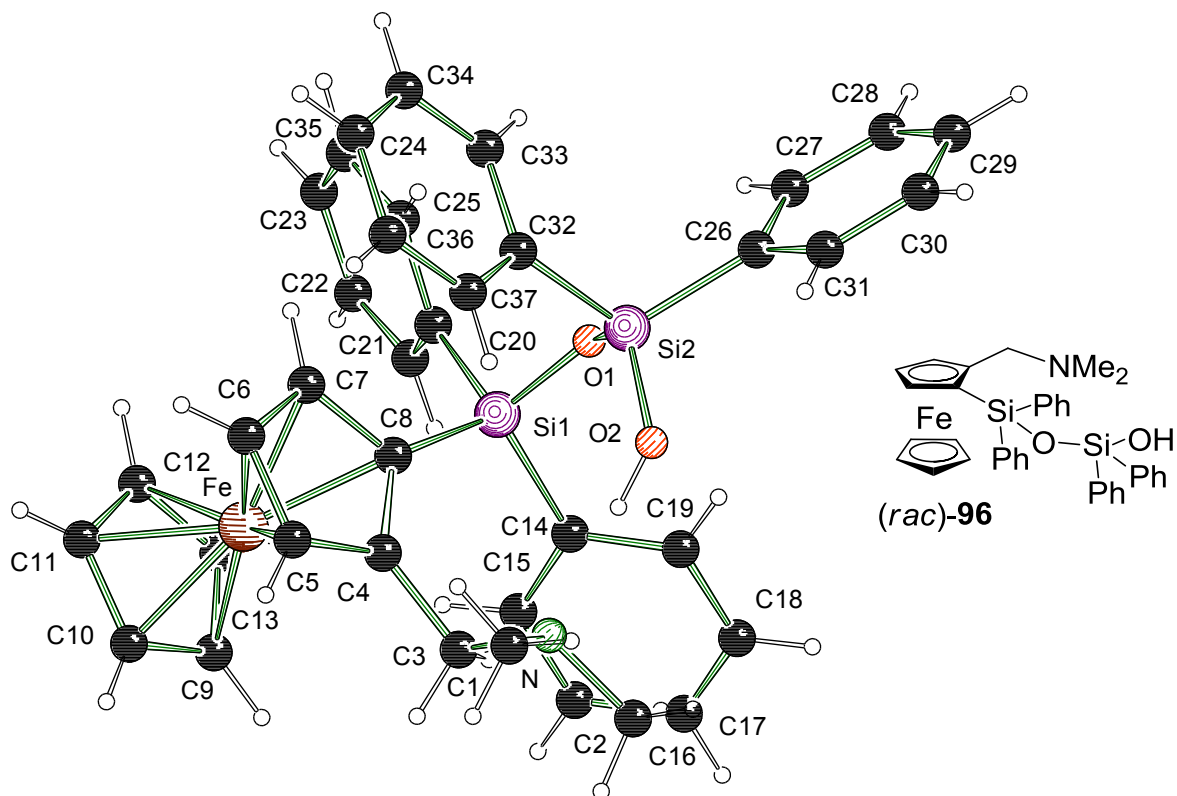


Abbildung 4.4 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans (*rac*)-**96** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(8)–Si(1) 1.856(2), C(14)–Si(1) 1.872(2), Si(1)–O(1) 1.6427(16), Si(2)–O(1) 1.6380(16), C(32)–Si(2) 1.868(2), C(26)–Si(2) 1.857(2), Si(2)–O(2) 1.6019(16), C(8)–Si(1)–C(14) 112.79(10), C(14)–Si(1)–O(1) 107.11(9), Si(1)–O(1)–Si(2) 134.55(10), O(1)–Si(2)–O(2) 113.44(9), C(32)–Si(2)–C(26) 110.59(10).

Durch die Substituenten an den beiden Siliciumzentren kommt es zu einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordination. Ähnliche Werte für Analoga aus dieser Arbeit sind bereits diskutiert. Die C–N–C-Winkel liegen im Bereich von 110.33(18)° und 110.55(18)° und entsprechen denen in verwandten Systemen, welche bereits von *Rettig et al.* beschrieben wurden. Die Si–O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.6019(16) Å und 1.6427(16) Å und entsprechen ebenfalls den verwandten Systemen aus der Literatur.^[97] Der C(14)–Si(1)–O(1)-Winkel ist mit 107.11(9)° im Vergleich zur Literatur kleiner. Der Si(1)–O(1)–Si(2)-Winkel ist mit 134.55(10)° verglichen mit dem Literaturwert von 150.72(9)° ebenfalls kleiner, obwohl durch den sterischen Anspruch der Substituenten ein größerer Winkel zu erwarten wäre.^[101] Die genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen findet sich in Kapitel 4.3.6.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.2 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des ferrocenylsubstituierten Hydroxysiloxans (*rac*)-**96**.

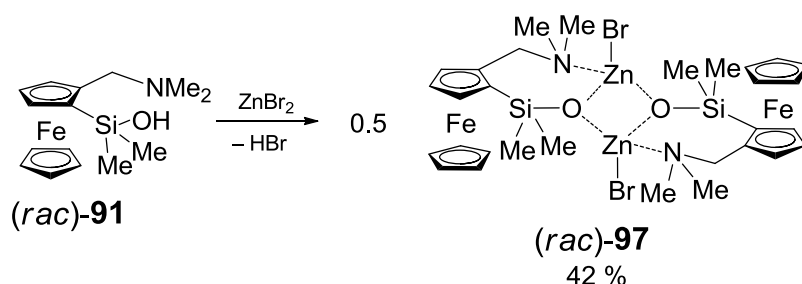
Verbindung	(<i>rac</i>)- 96
Empirische Formel	C ₃₇ H ₃₇ FeNO ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	639.71
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	9.9718(7)
<i>b</i> [Å]	32.1466(18)
<i>c</i> [Å]	10.0522(4)
β [°]	99.869(5)
Zellvolumen [Å ³]	3174.7(3)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.338
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.585
<i>F</i> (000)	1344
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.15 bis 26.00
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 12$ $-39 \leq k \leq 24$ $-12 \leq l \leq 8$
Gemessene Reflexe	13897
Unabhängige Reflexe	6239 (<i>R</i> _{int} = 0.0307)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	6239 / 0 / 394
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.030
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0386, w <i>R</i> 2 = 0.0722
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0641, w <i>R</i> 2 = 0.0751
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.660 und -0.448

4.2.4. Ferrocenylbasierte Metallasilanolate: Eine neuartige Substanzklasse

Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit betrifft das Reaktionsverhalten der Ferrocenylsilanole gegenüber Metallsalzen. Im eigenen Arbeitskreis konnten durch *Däschlein* bereits eine Reihe von Metallasilanolaten, durch Spaltung einer Si–O–Si-Bindung mit Metallsalzen, erhalten werden.^[85]

4.2.4.1 Umsetzung der Ferrocenylsilanole mit Zink(II)bromid und Cobalt(II)chlorid

Aufbauend auf den Ergebnissen aus dem eigenen Arbeitskreis sollte zu Beginn als Nebenprojekt der vorliegenden Dissertation auf analoge Weise die in dieser Arbeit bereits vorgestellten Ferrocenylsilanole mit zweiwertigen Metallsalzen umgesetzt und in Form einkristalliner Verbindungen isoliert werden. Hierzu wurde (*rac*)-**91** ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrocknetem Aceton gelöst, mit Zink(II)bromid als einfaches zweiwertiges Metallsalz versetzt und zur langsamen Kristallisation bei Raumtemperatur für 24 h stehen gelassen. Bereits kurz nach Zusammengabe beider Reaktanden konnte die Bildung eines einkristallinen Feststoffes beobachtet werden. Nach abschließendem Waschen der roten Kristalle mit kaltem Aceton und Wasser gelang es erstmals, die neuartige Verbindung (*rac*)-**97** in einer Ausbeute von 42 % zu isolieren.



Schema 4.11 Darstellung des Zinksilanolats (*rac*)-**97** durch Umsetzung des entsprechenden Vorläufermoleküls (*rac*)-**91** mit Zink(II)bromid.

Es hatte sich durch Deprotonierung der Si–OH-Einheit ein neuartiges Metallasilanolat mit zentraler Si–O–Zn-Einheit gebildet, das ursprünglich in Gegenwart von Wasser als instabil angesehen wurde. Es gelang nach vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels einen für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Feststoff zu isolieren (vgl. Abbildung 4.5).

4. Diskussion der Ergebnisse

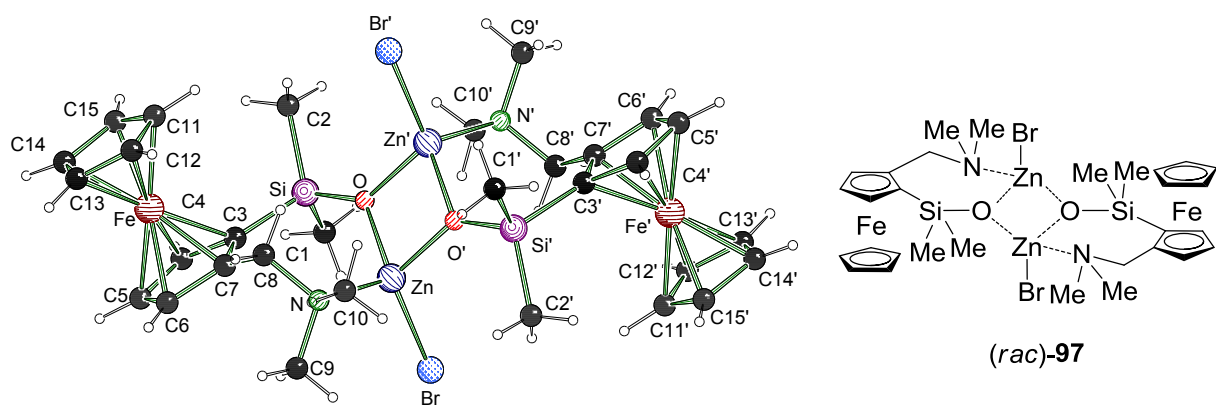


Abbildung 4.5 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Zinksilanolats (*rac*)-**97** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br–Zn 2.3236(5), C(1)–Si 1.853(4), C(3)–Si 1.863(3), C(4)–Fe 2.041(3), N–Zn 2.071(3), O–Si 1.622(2), O–Zn 1.966(2), O–Zn'1 1.978(2), Zn–O'1 1.978(2), C(4)–C(3)–Si 123.9(2), C(7)–C(3)–Si 130.1(2), Si–C(3)–Fe 132.58(16), C(5)–C(4)–C(3) 109.8(3), N–C(8)–C(7) 114.9(3), 114.9(3) 112.6(2), C(10)–N–Zn 107.6(2), Si–O–Zn 128.54(12), O–Si–C(2) 109.82(17), C(2)–Si–C(1) 110.1(3), C(2)–Si–C(3) 112.75(18), O–Zn–N 107.54(10), O–Zn–Br 121.60(7), N–Zn–Br 112.28(7), N–Zn–Zn'1 115.28(8).

Das Zinksilanolat (*rac*)-**97** kristallisiert aus Aceton im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Verbindung zeichnet sich durch ein dimeres Grundgerüst mit einem kristallographischen Inversionszentrums in der Mitte des jeweils zentralen Zn–O–Zn'–O'-Ringes aus. Dabei besitzt jedes Zinkatom aufgrund der Koordination durch ein Brom-, ein Stickstoff- und zwei Sauerstoffatome insgesamt eine Koordinationszahl von vier. Das entscheidende Strukturmotiv ist die zentrale Si–O–Zn(BrN)-Einheit mit pseudo-tetraedrisch koordinierten Zinkatomen. Dies ist zugleich die bevorzugte Geometrie von Zinkverbindungen, bspw. von Zinkhaltigen Enzymen aus der Natur.^[109]

Die Sauerstoff-Zink-Abstände der O–Zn–O–Zn-Vierringe haben vergleichbare Werte (O–Zn = 1.966(2) Å bzw. O–Zn'1 = 1.978(4) Å) und sind dadurch verlängert im Vergleich zum Kovalenzradius von Sauerstoff und Zink (1.89 Å).^[110] Jedoch befinden sich diese Abstände im gleichen Bereich wie die Zink-Sauerstoff-Abstände in den zahlreichen, überwiegend ionisch aufgebauten Zink-Silikaten (durchschnittlicher Wert: 1.98 Å).^[110]

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.3 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des ferrocenylsubstituierten Metallasilanolats (*rac*)-**97**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 97
Empirische Formel	C ₃₀ H ₄₄ Br ₂ Fe ₂ N ₂ O ₂ Si ₂ Zn ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	923.11
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	12.8691(6)
<i>b</i> [Å]	9.5277(4)
<i>c</i> [Å]	16.2069(8)
β [°]	106.912(5)
Zellvolumen [Å ³]	3174.7(3)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.612
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	4.186
<i>F</i> (000)	928
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.39 bis 26.00
Index-Breite	$-15 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 11$ $-18 \leq l \leq 19$
Gemessene Reflexe	17511
Unabhängige Reflexe	3738 ($R_{\text{int}} = 0.0418$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3738 / 0 / 194
Goodness-of-fit an F^2	1.040
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0711
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0725
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.783 und -0.743

4. Diskussion der Ergebnisse

Herausragende Charakteristika dieser Verbindung sind einerseits seine Bildung durch einfaches Behandeln des Silanols (*rac*)-**97** mit Zinkbromid, und andererseits die seit Jahrzehnten für molekulare Systeme ausgeschlossene, extrem hohe Hydrolysestabilität der zentralen Si–O–Zn-Einheit in Gegenwart von Wasser. Die Verbindung (*rac*)-**97** stellt vielmehr das erste strukturell charakterisierte, luftstabile Metallaferrocenylsilanolat eines Übergangsmetalle überhaupt dar. Dabei stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob nicht beide denkbaren Diastereomere im Rohprodukt vorhanden sind und nur ein diastereomerenreiner Kristall herausgesucht wurde. Im Kristall konnte nur das eine Diastereomer nachgewiesen werden. Außerdem fand sich nur ein Signalsatz in der NMR-spektroskopischen Analyse. Entsprechende Studien zur genaueren Bestimmung der Existenz von nur einem Diastereomer des kristallinen Materials und der Untersuchung der Verbindung in Lösung wurden nicht weiter angestrebt. Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Verbindung (*rac*)-**97** eine äußerst schlechte Löslichkeit in den gängigen organischen Solventien aufwies.

Doch wie könnte sich die hohe Stabilität gegenüber der Hydrolyse verstehen lassen? In Arbeiten von *Däschlein* wird der intramolekulare Zwitterioneneffekt als Erklärung für die außergewöhnlich hohe Stabilität der Metallasilanolate in Gegenwart von Wasser genannt (vgl. Kapitel 2.3.2).

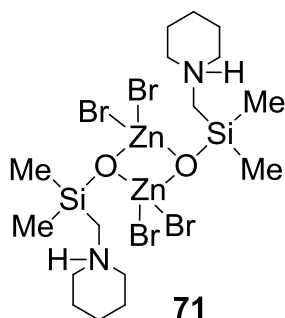


Abbildung 4.6 Strukturmotiv des von *Däschlein* gefundenen Metallasilanolats **71**.

Dabei führt das protonierte Stickstoffatom in den Zinksilanolaten zu einer positiv geladenen Aminofunktion, deren Ladung durch ein negativ geladenes Sauerstoffatom ausgeglichen wird (vgl. Abbildung 4.6).

Diese am Sauerstoff lokalisierte, negative Ladung erklärt nun auch die in dieser Arbeit verwendete Terminologie „Silanolat“.

4. Diskussion der Ergebnisse

Somit gibt es keinen Hinweis auf die bislang im wässrigen Medium angenommene Bevorzugung einer Silanol-Struktur (vgl. Abbildung 4.7) für molekulare Metallasilanole, wie sie auch von *Juers et al.* diskutiert wurde.^[111]

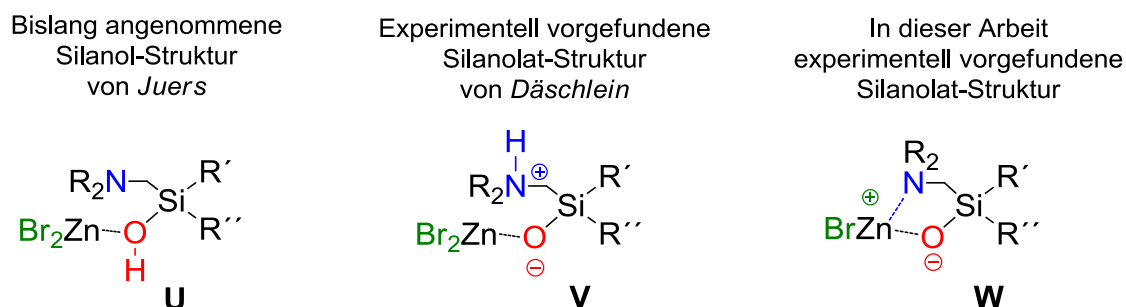


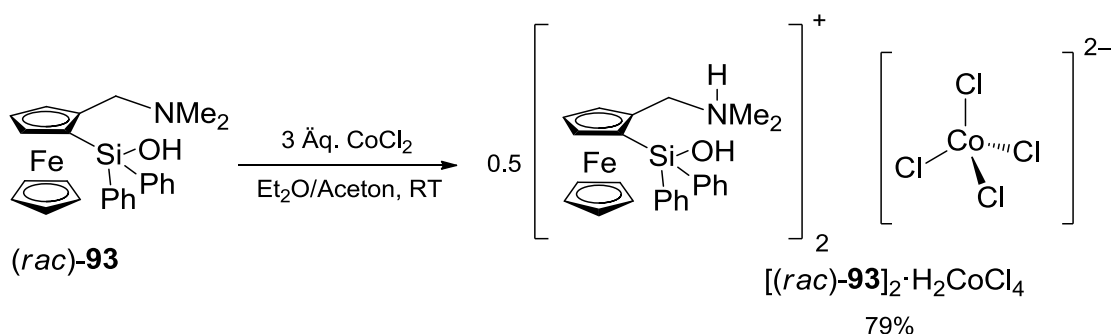
Abbildung 4.7 Mögliche Strukturmodelle von molekularen Metallasilanolaten.

Diese Ladungsteilung, wie sie in Struktur **V** zwischen den positiven Stickstoff- und den negativen Sauerstoffatomen gezeigt wird, könnte schließlich auch die Erklärung für die ungewöhnlich hohe Stabilität der Metallasilanolate im wässrigen Medium sein. Es ist dennoch wohlbekannt, dass zwitterionische Spezies molekulare Strukturen in vielen biologischen Systemen enorm stabilisieren, wie bspw. in Aminosäuren.^[112] Überraschenderweise findet sich dieses Strukturmotiv des intramolekularen Zwitterioneneffektes in Verbindung (*rac*)-**97** nicht wieder. In Arbeiten von *Däschlein* konnte gezeigt werden, dass die Anwesenheit von zwei koordinierenden Stickstoffen pro Aminohenkel in einer pseudo-quadratisch-pyramidalen Anordnung des jeweiligen Metalles resultiert, die durch eine Abstraktion eines Moleküles HBr hervorgerufen wird. Dieses Auftreten wird überraschenderweise auch bei der Reaktion zu (*rac*)-**97** beobachtet. An das Zinkatom ist jeweils nur noch ein Bromidion gebunden, wodurch insgesamt ein Molekül HBr frei gesetzt worden sein muss. Das dadurch denkbare, hydrobromierte Analogon zu (*rac*)-**97** (oder HBr selbst) konnte jedoch bislang in keinem der Kristallisationsansätze nachgewiesen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen unternommen. Dies soll ein wichtiges Ziel zukünftiger Studien darstellen. Eine weitere interessante Frage betrifft den zur Ausbildung der Metallasilanolate nötigen Abstand des Stickstoffatoms des Aminohenkels zur Si–O–Metall-Einheit, d.h. die Frage nach der Kettenlänge.

4. Diskussion der Ergebnisse

In Arbeiten von *Däschlein* konnte eine erfolgreiche Metallasilanolatbildung nur nachgewiesen werden, wenn die reaktiven Gruppen (Metallsalz und Si–O–Si-Einheit, vgl. hierzu Kapitel 2.3.2) ausreichend nahe zusammengebracht werden. Im Falle der Bildung von (*rac*)-**97** konnte folglich erstmalig gezeigt werden, dass durch eine Variation der Kettenlänge, also Verlängerung des Abstandes des Stickstoffatoms des Aminohenkels zur Si–O–Metall-Einheit, die Metallasilanolatbildung bestätigt werden kann.

Als weiteres zweiwertiges Metallsalz wurde im Verlauf dieser Studien Cobalt(II)chlorid als Beispiel eines halogenierten, zweiwertigen Metallsalzes eingesetzt. Das Ferrocenylsilanol (*rac*)-**91** wurde mit drei Äquivalenten CoCl_2 ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrocknetem Aceton versetzt und zur langsamen Kristallisation bei RT für 24 h stehen gelassen. Bereits kurz nach Zusammengabe beider Reaktanden konnte die Bildung eines einkristallinen Feststoffes beobachtet werden. Nach abschließendem Waschen der grünen Kristalle mit kaltem Aceton gelang es, die neuartige Verbindung $[(\textit{rac})\text{-}\mathbf{93}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ in einer Ausbeute von 79 % erstmals zu isolieren und zu charakterisieren.



Schema 4.12 Umsetzung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(*rac*)-**93**] mit Cobalt(II)chlorid.

Entgegen der erwarteten Ausbildung eines Cobaltsilanolats zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse die Protonierung des Edukts mit CoCl_4^{2-} als Gegenion (vgl. Schema 4.12). Verbindung $[(\textit{rac})\text{-}\mathbf{93}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ kristallisiert im triklinen Kristallsystem und in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (vgl. Tabelle 4.4).

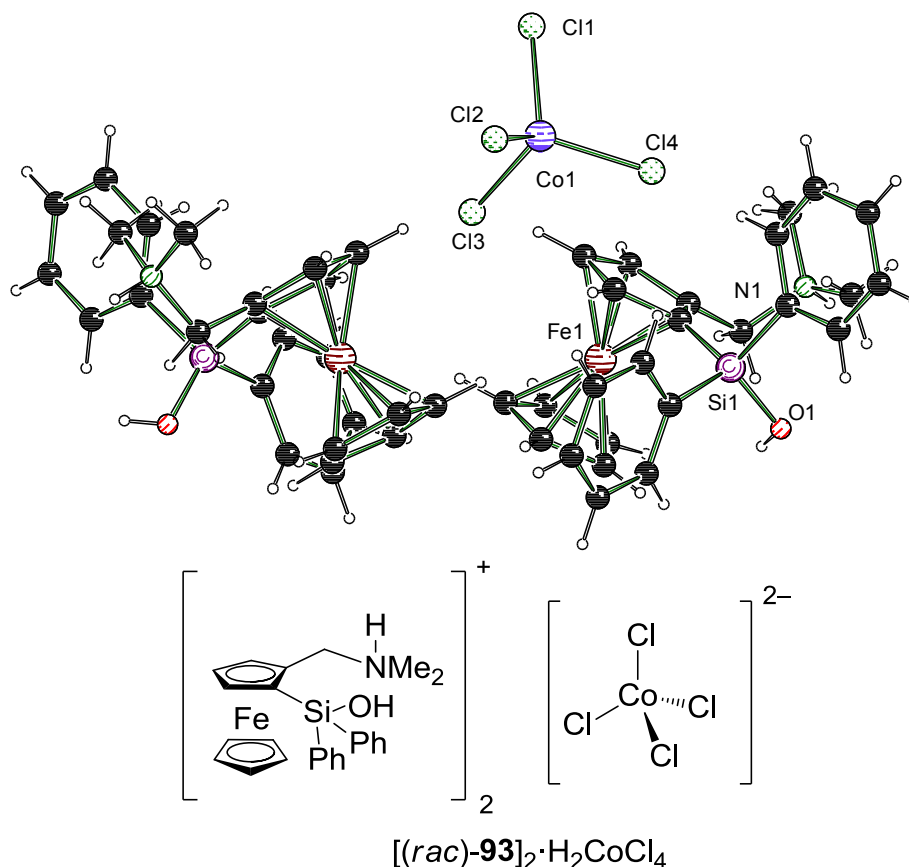


Abbildung 4.8 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der Verbindung $[(rac)\text{-93}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ im Kristall (*Schäkel*-Darstellung^[100]). Beide Moleküle der asymmetrischen Einheit sind hier gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)–O(1) 1.637(4), Co(1)–Cl(1) 2.2864(17), Co(1)–Cl(2) 2.2874(19), Co(1)–Cl(3) 2.2741(18), Co(4)–Cl(4) 2.2553(19), Cl(4)–Co(1)–Cl(1) 109.16(8), Cl(4)–Co(1)–Cl(3) 109.71(7), Cl(3)–Co(1)–Cl(1) 111.12(6), Cl(4)–Co(1)–Cl(2) 113.44(7), Cl(3)–Co(1)–Cl(2) 103.06(7), Cl(1)–Co(1)–Cl(2) 110.26(7), O(1)–Si(1)–C(13) 114.60(3).

Die Geometrie um das Siliciumzentrum kann auch hier als verzerrter Tetraeder aufgefasst werden. Die CoCl_4^{2-} Gegenionen weisen einen nahezu idealen Tetraeder-Winkel auf. Dies unterstreicht somit eine bevorzugte räumliche Anordnung von vierfach koordiniertem Cobalt. Die übrigen Bindungsparameter befinden sich im für Organosilane bekannten und in der vorliegenden Arbeit bereits diskutierten Bereich.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.4 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung [(*rac*)-**93**]₂·H₂CoCl₄.

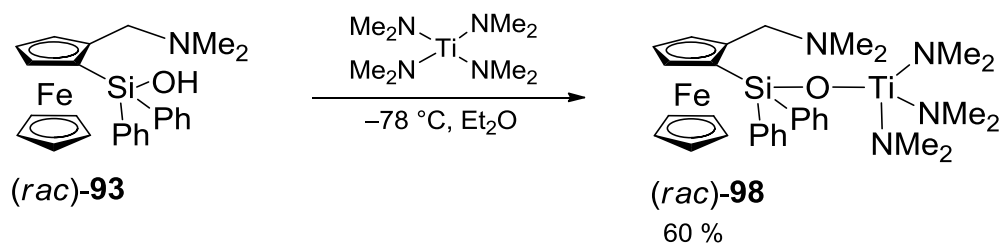
Verbindung	[(<i>rac</i>)- 93] ₂ ·H ₂ CoCl ₄
Empirische Formel	C ₁₀₀ H ₁₂₂ Cl ₈ Co ₂ Fe ₄ N ₄ O ₄ Si ₄
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	542.79
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	14.1338(3)
<i>b</i> [Å]	16.7486(5)
<i>c</i> [Å]	21.5489(9)
α [°]	77.356(3)
β [°]	83.585(3)
γ [°]	89.854(2)
Zellvolumen [Å ³]	4945.0(3)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.458
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.216
<i>F</i> (000)	2244
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.29 bis 25.00
Index-Breite	$-16 \leq h \leq 16$ $-19 \leq k \leq 19$ $-23 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	50555
Unabhängige Reflexe	17353 ($R_{\text{int}} = 0.0572$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	17353 / 0 / 1147
Goodness-of-fit an F^2	1.029
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0668$, $wR2 = 0.1561$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1068$, $wR2 = 0.1637$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	3.550 und -0.519

Auch zahlreiche Wiederholungen dieses Kristallisationsprozesses mit veränderten Reaktionsbedingungen (bspw. veränderten Lösungsmitteln, verwendeten Volumina oder der Kristallisation bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) resultierten – sofern es zur Kristallisation kam – immer in der Ausbildung dieses Systems. Somit kann am Beispiel des Ferrocenylsilanols (*rac*)-**93** bislang keine erfolgreiche Metallasilanolat-Bildung durch Umsetzung mit Cobalt(II)chlorid bestätigt werden. Der Hauptgrund hierfür dürfte der sterische Anspruch der Phenylgruppen, sowie des Cobaltzentrums sein. Dadurch werden die reaktiven Gruppen (Metallsalz und Si–OH-Einheit) vermutlich nicht ausreichend genug zusammengebracht, wodurch in der Folge die Reaktion nicht möglich scheint.

4.2.4.2 Synthese eines Titansilanolats mit Ferrocengerüst: Umsetzung von (*rac*)-93** mit Tetrakis(dimethylamino)titan**

Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, scheinen die in dieser Arbeit dargestellten Ferrocenylsilanole ein ausgezeichnetes Eduktsystem für die Synthese neuartiger Metallasilanolate zu sein. Hierbei konnte eindrucksvoll ein weiteres Beispiel einer Si–O–Zn-Bindung in Form der Verbindung (*rac*)-**97** präsentiert werden. In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele einer Si–O–Ti-Bindung bekannt, obwohl Titansilanolate unter den ersten Metallasilanolate waren, und als potentielle Vorläufer für neue Materialien erprobt wurden.^[113,114] Seit der Entdeckung von Epoxidierungskatalysatoren auf Basis von $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ entwickelte sich ein wachsendes Interesse an molekularen Titansilanolaten, woraus folglich eine große Anzahl diverser Verbindungen, wie cyclische, spirocyclische und kubische Titanasiloxane Gegenstand einer Vielzahl von Forschungsprojekten wurden.^[115] Auf der Suche nach einer geeigneten Titan-Quelle, die durch Deprotonierung der Silanol-Funktion und unter anschließender Ausbildung der Metall–Si–O-Bindung reagiert, fiel die Wahl dabei auf Tetrakis(dimethylamino)titan, das durch die Dimethylamino-Gruppen eine hervorragende Abgangsgruppe besitzt.^[113]

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.13 Umsetzung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilylanol [(*rac*)-**93**] mit Tetrakis(dimethylamino)titan.

Bei der Umsetzung des auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Silanols (*rac*)-**93** in trockenem Et_2O wurde Tetrakis(dimethylamino)titan hinzugefügt, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich orange-farbene Kristalle bildeten, welche unter Verwendung von Inertgas erstmalig einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden. Tabelle 4.5 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen (weitere Angaben sind im Anhang zu finden).

Abbildung 4.9 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (*rac*)-**98**. Es gelang im Zuge dieser Arbeit die erstmalige Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindung, welche an dieser Stelle den ersten Vertreter der Substanzklasse der ferrocenylsubstituierten Titansilanolate darstellt.

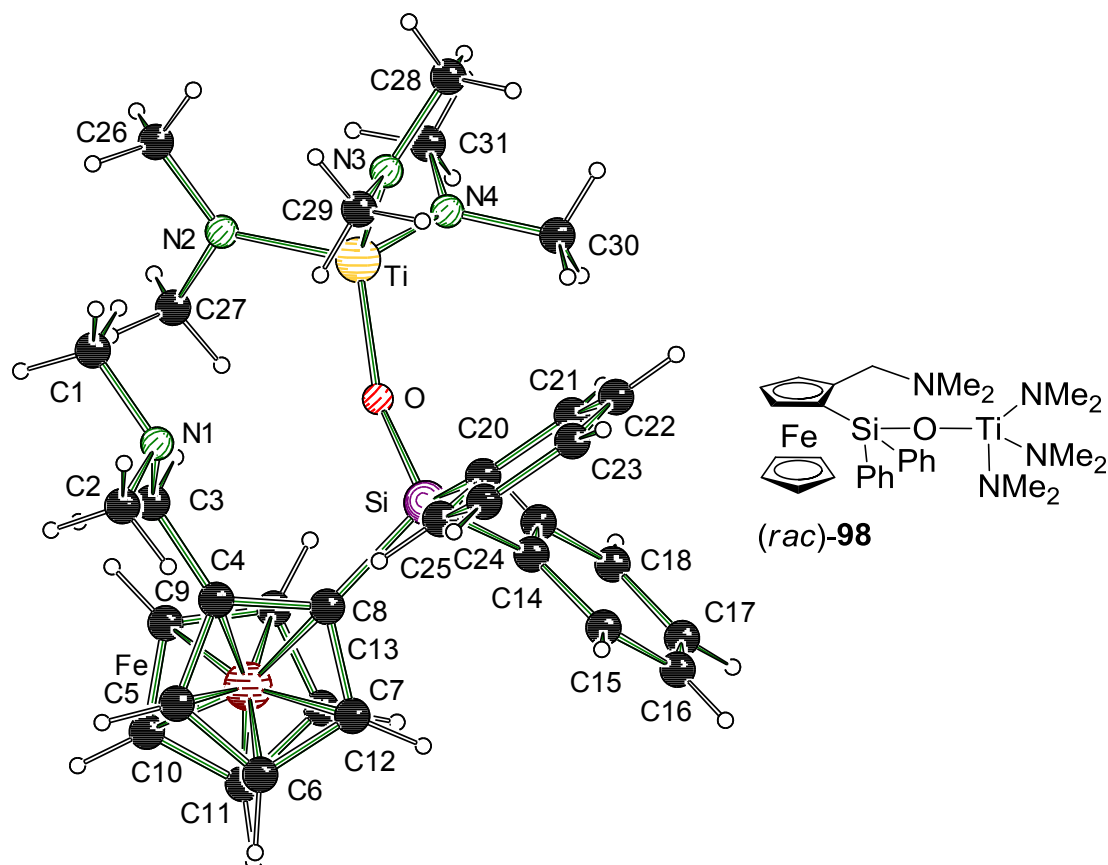


Abbildung 4.9 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Titansilanolats (*rac*)-**98** im Kristall (*Schäkal*-Darstellung^[100]). Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur eines der zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(1) 1.454(3), C(3)–N(1) 1.460(2), C(8)–Si(1) 1.8513(17), C(14)–Si(1) 1.8704(17), C(27)–N(2) 1.457(2), N(2)–Ti(1) 1.8795(15), N(3)–Ti(1) 1.8937(15), O(1)–Si(1) 1.6152(12), N(1)–C(3)–C(4) 114.06(15), C(5)–C(4)–C(8) 108.16(15), C(1)–N(1)–C(2) 110.54(17), C(26)–N(2)–C(27) 112.09(16), O(1)–Si(1)–C(8) 112.05(7), O(1)–Si(1)–C(14) 112.64(7), O(1)–Ti(1)–N(2) 113.35(6), N(2)–Ti(1)–N(3) 105.60(7) Si(1)–O(1)–Ti(1) 159.80(8).

Das Titansilanolat (*rac*)-**98** kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle, welche sich in den Bindungsparametern nicht signifikant voneinander unterscheiden. Durch den sterischen Anspruch der Substituenten am Siliciumzentrum kommt es zu einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordination, was sich anhand der Geometrie der C–Si–C-Winkel erkennen lässt. Ähnliche Werte für Analoga sind bereits in dieser Arbeit beschrieben. Die Geometrie am Titanzentrum ist durch Winkel zwischen $113.35(6)^\circ$ und $105.60(7)^\circ$ ebenfalls als leicht verzerrter Tetraeder zu betrachten. Dieses Vorliegen ist aus literaturbekannten Titansilanolaten bekannt.^[113]

4. Diskussion der Ergebnisse

Die C–N–C-Winkel liegen im Bereich von $110.54(17)^\circ$ und $112.09(16)^\circ$ und entsprechen denjenigen in verwandten Systemen, wie sie bereits von *Rettig et al.* gezeigt werden konnten.^[101] Der Si(1)–O(1)–Ti(1)-Winkel beträgt $159.80(8)^\circ$ und liegt somit nicht in der Ebene, was ebenfalls typisch für Titansilanolate ist.^[113] Die N–C-Bindungslänge liegt im Bereich von $1.454(3)$ Å und entspricht ebenfalls den verwandten Systemen aus der Literatur. Die Si–O-Bindungslänge beträgt $1.6152(12)$ Å und befindet sich in einem Bereich, der für ähnliche Verbindungen typisch ist.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.5 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*rac*)-**98**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 98
Empirische Formel	C ₃₂ H ₄₇ FeN ₄ OSiTi
Formelmass [g·mol ⁻¹]	642.09
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	10.4114(2)
<i>b</i> [Å]	18.2186(4)
<i>c</i> [Å]	20.0636(4)
α [°]	106.7793(19)
β [°]	103.9563(17)
γ [°]	103.3522(18)
Zellvolumen [Å ³]	3346.00(2)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.275
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.738
<i>F</i> (000)	1362
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.25 bis 27.00
Index-Breite	$-13 \leq h \leq 13$ $-23 \leq k \leq 23$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	173721
Unabhängige Reflexe	14600 ($R_{\text{int}} = 0.0366$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	14600 / 0 / 747
Goodness-of-fit an F^2	1.034
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0314$, $wR2 = 0.0989$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0398$, $wR2 = 0.1013$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.892 und -0.494

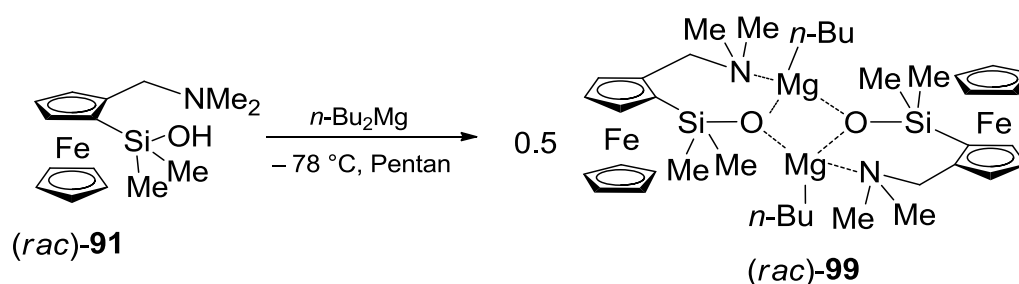
4. Diskussion der Ergebnisse

Die hier dargestellten Untersuchungen zur Bildung und Struktur von Metallasilanolaten auf Zink- sowie Titan-Basis sind von herausragender Wichtigkeit, da zum einen ein grundlegendes Verständnis von den Faktoren, welche zur Hydrolysestabilität von gemischtoxidischen Materialien beitragen, fehlt und zum anderen diese Verbindungen als neuartige Vorläufermoleküle wertschöpfendes Potential besitzen.

4.2.4.3 Synthese eines Magnesiumsilanolats mit Ferrocengerüst: Umsetzung von (*rac*)-**91** mit Dibutylmagnesium

In der Synthesechemie hat sich gezeigt, dass Metallorganyle zum Teil sehr gute Basen sind, einige Vertreter aber oft wenige oder gar keine Deprotonierungseigenschaften aufweisen. So wird *n*-Butyllithium häufig zur Deprotonierung eingesetzt, während Trimethylaluminium hier deutlich weniger geeignet ist. Als zur Deprotonierung von Silazanen eingesetztes Reagenz kann Dibutylmagnesium entweder nur eine oder beide Butylgruppen unter Ausbildung einer oder zwei Magnesiumamidbindungen abspalten. Dieses Auftreten konnte kürzlich im eigenen Arbeitskreis durch *Colquhoun* bestätigt werden.^[116]

Eine Lösung von Dibutylmagnesium in Heptan ist kommerziell erhältlich und daher in der Synthesechemie am häufigsten eingesetzt. Erstmals entwickelt von *FCM*, ist die Bezeichnung Di-*n*-butylmagnesium stöchiometrisch nicht korrekt, da die organischen Reste in der Lösung zu nahezu gleichen Teilen aus *n*-Butyl- und *sec*-Butylgruppen bestehen sowie einem geringen Prozentsatz *n*-Octylgruppen zur Steigerung der Löslichkeit.^[117]



Schema 4.14 Darstellung des Magnesiumsilanolats (*rac*)-**99** durch Umsetzung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol mit Dibutylmagnesium.

4. Diskussion der Ergebnisse

Bei Umsetzung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol (*rac*)-**91** mit einem Äquivalent Dibutylmagnesium in der Kälte und Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte das neuartige ferrocenylbasierte Magnesiumsilanolat (*rac*)-**99** isoliert werden.

Abbildung 4.10 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung (*rac*)-**99** als ersten Vertreter der Magnesiumsilanolate mit Ferrocengerüst, Tabelle 4.6 enthält nähere Angaben zu den Kristallstrukturen. Der gemessene Datensatz war allerdings von schlechter Qualität.

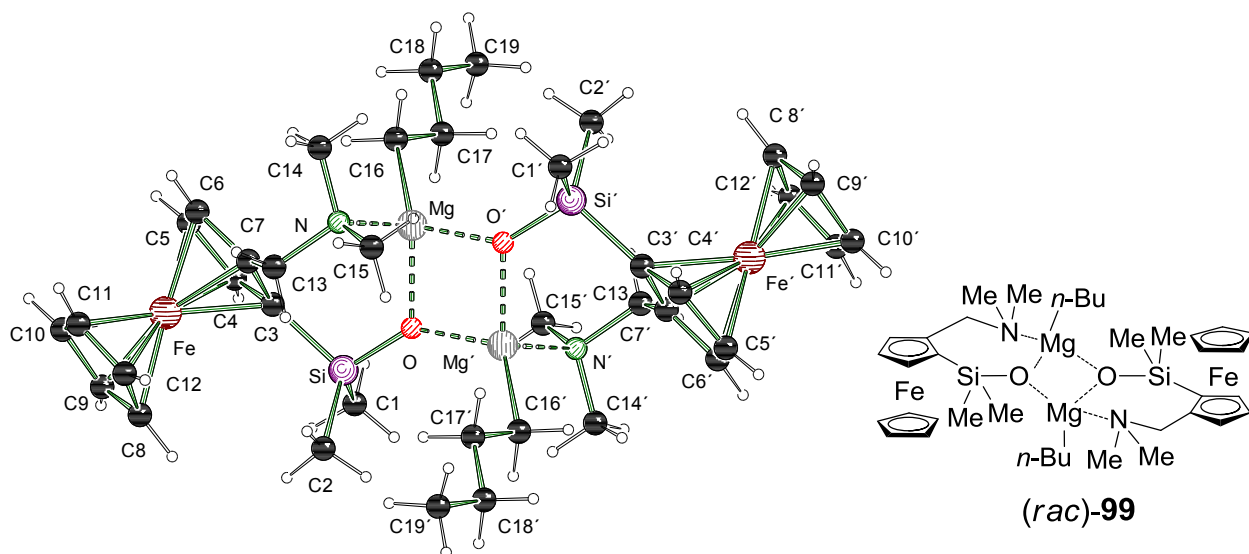


Abbildung 4.10 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des Magnesiumsilanolats (*rac*)-**99** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–Si 1.825(7), C(3)–Si 1.828(7), C(16)–Mg 2.128(8), Mg–O¹ 1.969(5), Mg–O 1.985(5), Mg–N 2.208(6), O–Si 1.621(5), O–Mg¹ 1.969(5), C(4)–C(3)–Si 127.5(5), Si–C(3)–Fe 132.4(4), C(7)–C(13)–N 112.3(6), O¹–Mg–O 86.7(2), O¹–Mg–C(16) 122.0(3), O–Mg–C(16) 126.9(3), O¹–Mg–N 102.9(2), O–Mg–N 101.6(2), O¹–Mg–Si 110.95(17), C(16)–Mg–Si 113.6(2), C(14)–N–C(15) 110.2(6), C(15)–N–C(13) 107.6(6), C(14)–N–Mg 105.0(5), O–Si–C(2) 110.6(3).

In Lösung wird eine oligomere Struktur für reines Dibutylmagnesium angenommen. Die hier dargestellte Verbindung zeigt eine dimere Struktur mit der Koordinationszahl von vier am Magnesiumzentrum. Die Verbindung (*rac*)-**99** kristallisierte aus Pentan im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* als hellgelbe Plättchen. Die asymmetrische Einheit der Verbindung (*rac*)-**99** beinhaltet nur ein halbes Molekül. Innerhalb der Struktur ist das zentrale Magnesiumatom an jeweils beide Stickstoffatome gebunden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die dativen Mg–N-Bindungen [2.219(2) - 2.262(1) Å] der intramolekular koordinierenden [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]-Gruppen sind im Vergleich deutlich länger als die von literaturbekannten Magnesiumamidbindungen [2.004(1) - 2.033(2) Å].^[116] Die sterische Abstoßung der Substituenten und die durch die Chelatisierung ausgebildeten Fünfringe verursachen eine starke Verzerrung der idealen Tetraedergeometrie am Magnesiumzentrum.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.6 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der Verbindung (*rac*)-**99**.

Verbindung	(<i>rac</i>)- 99
Empirische Formel	C ₃₈ H ₆₂ Fe ₂ Mg ₂ N ₂ O ₂ Si ₂
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	795.40
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> [Å]	12.0704(14)
<i>b</i> [Å]	16.9567(19)
<i>c</i> [Å]	20.098(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	4113.6(8)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.284
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.827
<i>F</i> (000)	1696
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.20 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.31 bis 25.00
Index-Breite	$-12 \leq h \leq 14$ $-20 \leq k \leq 20$ $-23 \leq l \leq 23$
Gemessene Reflexe	20690
Unabhängige Reflexe	3622 ($R_{\text{int}} = 0.1158$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	3622 / 0 / 223
Goodness-of-fit an F^2	0.732
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0726$, $wR2 = 0.1822$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.1604$, $wR2 = 0.2087$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.655 und -0.351

In gleicher Weise wie bei Verbindung (*rac*)-**97** stellt sich an dieser Stelle die Frage, ob nicht beide denkbaren Diastereomere im Rohprodukt vorhanden sind und nur ein diastereomerenreiner Kristall herausgesucht wurde. Im Kristall konnte nur das eine Diastereomer nachgewiesen werden. Entsprechende Studien zur genaueren Bestimmung der Existenz von nur einem Diastereomer des kristallinen Materials und zur spektroskopischen Untersuchung von (*rac*)-**99** existieren, auf Grund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit, nicht. Zahlreiche aktuelle Forschungsergebnisse zeigen ein großes Potential für Deprotonierungsreagenzien, welche aus gemischten Aggregaten bestehen, da diese Reaktivität und Selektivität vereinen. So werden neben unterschiedlichen Liganden oft auch unterschiedliche Metalle in einem Deprotonierungsreagenz kombiniert. Die Umsetzung der in dieser Arbeit dargestellten Ferrocenylsilanole mit Dibutylmagnesium, Zink(II)bromid, sowie Tetrakis(dimethylamino)titan unter Darstellung der neuartigen ferrocenbasierten Metallasilanolate soll zukünftig vertiefte Einblicke in den Verlauf dieser Deprotonierungsreaktionen der Ferrocenylsilanole geben. Ein durch Metallalkyle unterschiedlicher Wertigkeit und variierender Reaktivität hervorgerufener Effekt auf die Produktbildung sollte hierbei durch die Strukturbestimmung der dargestellten Metallasilanolate zukünftig weiter untersucht werden.

4.3. Katalytische, stereoselektive *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen: Effizienter Zugang zu enantiomerenreinen Systemen

Planarchirale Derivate des Ferrocens sind wichtige Liganden für eine Reihe von Katalysatoren, die in der asymmetrischen Synthese Anwendung finden. Hierzu wurde bereits in Kapitel 2.2.2 berichtet. Die Stereoinformation wird im Allgemeinen durch eine diastereotop-differenzierende Lithiierung in *ortho*-Position zu einer chiralen dirigierenden Gruppe eingeführt. Der nachfolgende Teil dieser Arbeit umfasst die wissenschaftlichen Erkenntnisse einer Alternative der bereits etablierten Lithiierung auf Basis einer chiralen *ortho*-dirigierenden Gruppe, um den Zugang zu enantiomerenreinen Systemen des Ferrocens zu erweitern.

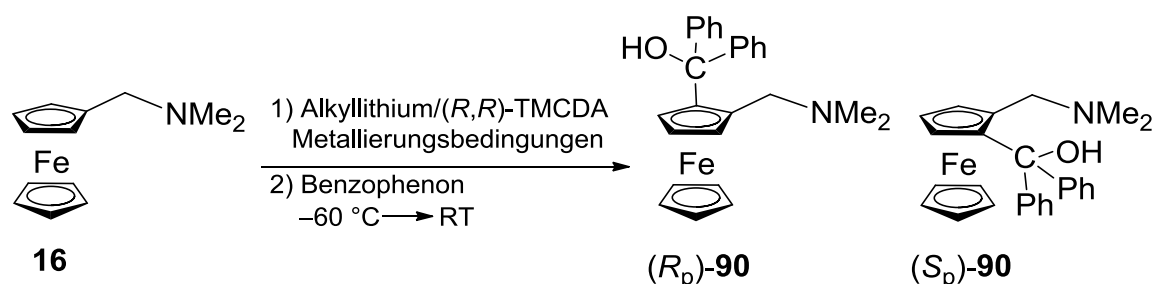
4.3.1. Optimierung der enantioselektiven Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen mittels (*R,R*)-TMCDA bei Variation des Lithiumalkyls

Zusätzlich zu der bisher beschriebenen Strategie, die auf der diastereoselektiven *ortho*-Metallierung durch chirale Gruppen beruht, basiert ein weiterer Ansatz zur Synthese von planarchiralen Ferrocenen auf der Verwendung von chiralen Hilfsreagenzien zur *ortho*-Lithiierung von prochiralen Ferrocenen. Das „Ugi-Amin“ ist sicherlich das bekannteste Beispiel für ein Ferrocenderivat, das eine chirale dirigierende Gruppe enthält, da dessen *ortho*-Lithiierung mit hoher Diastereoselektivität verläuft. Infolgedessen hat es sich seit Entdeckung seiner Lithiierung zu einem wichtigen Startpunkt für Syntheserouten zu effizienten, chiralen Liganden auf Basis von Ferrocen entwickelt.

N,N-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen ist ein kostengünstiges, achirales Analogon des „Ugi-Amins“. Seine stereoselektive Desymmetrisierung muss folglich durch chirale Hilfsreagenzien vermittelt werden. Hierin liegt ein grundsätzliches Problem, das bis jetzt den Einsatz von **16** als prochiralen Baustein begrenzt hat: Literaturbekannte Verfahren zur asymmetrischen Deprotonierungen von **16** sind durch geringe Umsätze sowie Stereoselektivitäten geprägt, und selbst die racemische *ortho*-Lithiierung von **16** gelingt nur unter Verwendung einer starken Base, wie *t*-BuLi, in hohen Ausbeuten. Allerdings haben vergangene Untersuchungen aus der Arbeitsgruppe *Uemera* gezeigt, dass der Diaminligand (*R,R*)-TMCDA (**17**) Potential als chirales Auxiliar in der Asymmetrisierung von **16** hat. Hierbei war das Ziel zunächst, eine effiziente Strategie zur Eintopf-Asymmetrisierung von **16** zu entwickeln, die hohe Stereoselektivität mit hohen Ausbeuten verbindet. Da TMCDA ein leicht zugängliches, chirales Hilfsmittel ist, war dessen Einsatz in der asymmetrischen Lithiierung von **16** von besonderem Interesse.

Eingangs wurde der Einsatz verschiedener Alkylolithiumreagentien in der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **16** untersucht (vgl. Schema 4.15).

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.15 TMEDA-vermittelte *ortho*-Lithierung ausgehend von **16** unter Verwendung variierender Metallierungsbedingungen.

Benzophenon wurde hierbei als Elektrophil verwendet, da das entsprechende Abfangprodukt, Carbinol **90**, bereits literaturbekannt war.^[118] Bei der Erprobung kommerziell erhältlicher Lithiumalkylverbindungen in Kombination mit einem doppelten Überschuss an TMEDA in einem entsprechenden Lösungsmittelgemisch (vgl. Tabelle 4.7) stellte sich heraus, dass *n*-BuLi/**17** in einer gewissen Stereoselektivität (e.r. = 84:16) resultierte, allerdings nur einen geringen Umsatz brachte. Der Einsatz von zwei Äquivalenten des chiralen Auxiliars TMEDA ist von Nöten, da gemäß der Angaben in Tabelle 4.7, eine Verschlechterung der Enantioselektivität beim Einsatz geringerer Mengen (1.5 und 1.8 Äq.) zu beobachten war. In Kapitel 4.3 findet sich die ausführliche Diskussion betreffend dieses Auftretens.

Als die reaktivste Mischung erwies sich *t*-BuLi/**17**, aber die *ortho*-Lithierung verlief nahezu unter Ausbleiben einer Stereoselektivität (e.r. = 53:47). *s*-BuLi/**17** brachte eine nicht signifikant verbesserte Stereoselektivität und einen höheren Umsatz bei tieferen Temperaturen als *n*-BuLi. Der Versuch, eine *ortho*-Lithierung mit den schwächeren Basen Me-Li und Et-Li durchzuführen scheiterte, da hierbei kein Umsatz beobachtet werden konnte. Die Reaktivität dieser Alkylolithiumbasen reicht hier für eine Deprotonierung von **16** nicht aus.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.7 Untersuchte Reaktionsbedingungen für die TMCDA-vermittelte *ortho*-Lithiierung ausgehend von **16** und anschließende Umsetzung mit Benzophenon.

Äq. TMCDA	Li-Alkyl	LM	Zeit h	T °C	Ausbeute ^a %	e.r. ^b
2	<i>n</i> -BuLi	Hexan/Et ₂ O	6	-30 °C	28	84:16
2	<i>n</i> -BuLi	Hexan/Et ₂ O	6	-60 °C	-	-
2	<i>n</i> -BuLi	Hexan/Et ₂ O	6	0 °C	50	70:30
2	<i>t</i> -BuLi	Pentan/Et ₂ O	3	-30 °C	77	53:47
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	6	-30 °C	30	87:13
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	24	-30 °C	60	87:13
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	48	-78 °C	32	91:9
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	6	-100 °C	20	93:7
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	3	-60 °C	60	95:5
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	3	-78 °C	50	95:5
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	6	-60 °C	94	95:5
1.5	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	6	-60 °C	90 ^c	90:10
1.8	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	6	-60 °C	92 ^c	93:7
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	3	-30 °C	64	92:8
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/THF	6	-60 °C	92 ^c	50:50
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Toluol	6	-30 °C	-	-
2	MeLi	Et ₂ O	48	0 °C	-	-
2	EtLi	Benzol/Et ₂ O	48	0 °C	5 ^c	-

^a Isoliertes Produkt. ^b Bestimmt über chirale HPLC ^c Bestimmt durch NMR-Spektroskopie.

Bei der Kombination *i*-PrLi/**17** wurde nach einer Lithiierungsdauer von 6 Stunden bei -60 °C Carbinol **90** mit einem Stereoisomerenverhältnis von 95:5 in einer Ausbeute von 94 % erhalten. Wurde THF anstelle von Et₂O verwendet, wurde ebenfalls die *ortho*-Lithiierung beobachtet, allerdings ohne Stereodifferenzierung. Dies kann auf die stark koordinierenden Eigenschaften von THF zurückgeführt werden, welche die Koordinierung des chiralen Auxiliars unterdrücken.^[119] Toluol erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da in Gegenwart von TMCDA anstelle der *ortho*-Lithiierung von **16** die benzyliche Lithiierung von Toluol ablief.

Innerhalb der Versuchsreihe mit ausgewählten Lithiumalkylen zeigte sich das höchste Enantiomerenverhältnis folglich nur durch *ortho*-Metallierung mittels *i*-PrLi.

4.3.1.1 Bestimmung der absoluten Konfigurationen

Zugleich konnte die absolute Konfiguration des Überschussenantiomers durch die Kombination aus Einkristallröntgenstrukturanalyse und chiraler HPLC-Methode entschlüsselt werden. Die (R_p)-Konfiguration der 1,2-disubstituierten Abfangverbindung wurde erst durch die Reaktion von Aminocarbinol (R_p)-**90** mit BH_3 festgestellt. Der Grund hierfür lag darin, dass die hochangereicherte Mischung von **90** sich nicht kristallisieren ließ. Erst durch Borierung der hochangereicherten Mischung **90** zu $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$, konnten geeignete Kristalle von $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse gewonnen werden. Die hochangereicherte Verbindung $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ sowie (rac)- $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ wurden durch chirale HPLC untersucht. Durch abschließenden Vergleich eines durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten Kristalls von $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ mit dessen darauffolgender Untersuchung durch chirale HPLC konnte die absolute Konfiguration des Überschussenantiomers eindeutig festgestellt werden (vgl. Abbildung 4.11 und Schema 4.16).

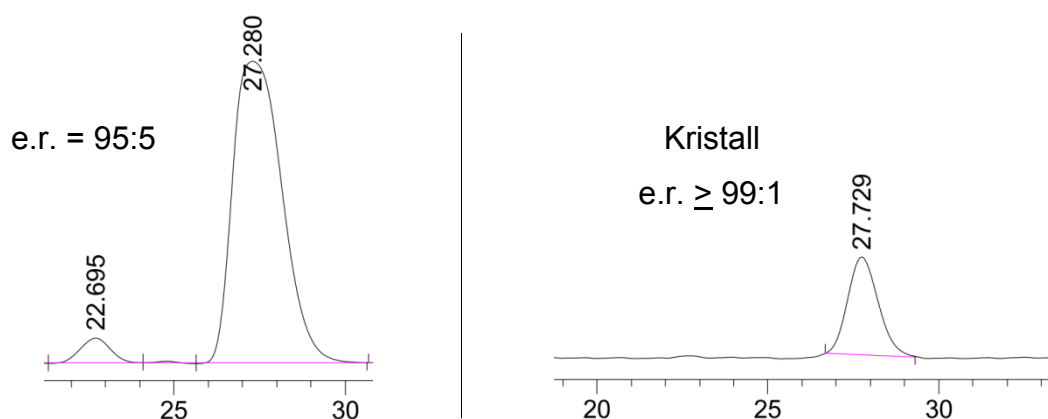
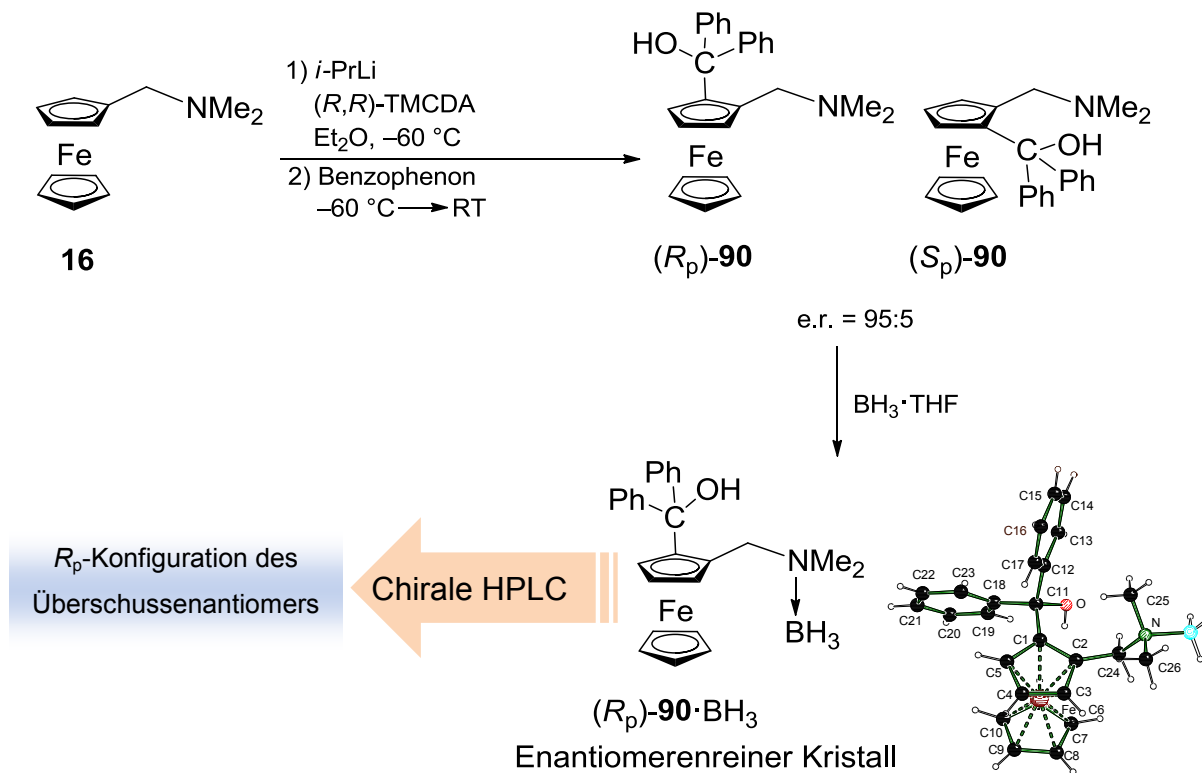


Abbildung 4.11 Ausschnitt aus dem HPLC-Chromatogramm der hochangereicherten Verbindung $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ (links) und des Kristalls von (R_p)- $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ (rechts).

Ein und derselbe Kristall wurde für beide Analysen verwendet. Im entsprechenden Chromatogramm fand sich folglich nur ein Peak für die Verbindung (R_p)- $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$. In der racemischen Probe von (rac)- $\mathbf{90} \cdot \text{BH}_3$ zeigten sich naturgemäß zwei Peaks im Integralverhältnis 50:50, sowie für die hochangereicherte Mischung von **90** ein Integralverhältnis von 95:5.

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.16 Derivatisierung des 1,2-disubstituierten Carbinols **90** und darauffolgende Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Einkristallröntgenstrukturanalyse in Kombination mit chiraler HPLC.

Die Reaktion wurde analog zu der in Kapitel 4.1.2 bereits gezeigten durchgeführt. Es gelang demnach erstmalig die Isolierung, sowie vollständige Charakterisierung der Verbindung $(R_p)\text{-90} \cdot \text{BH}_3$.

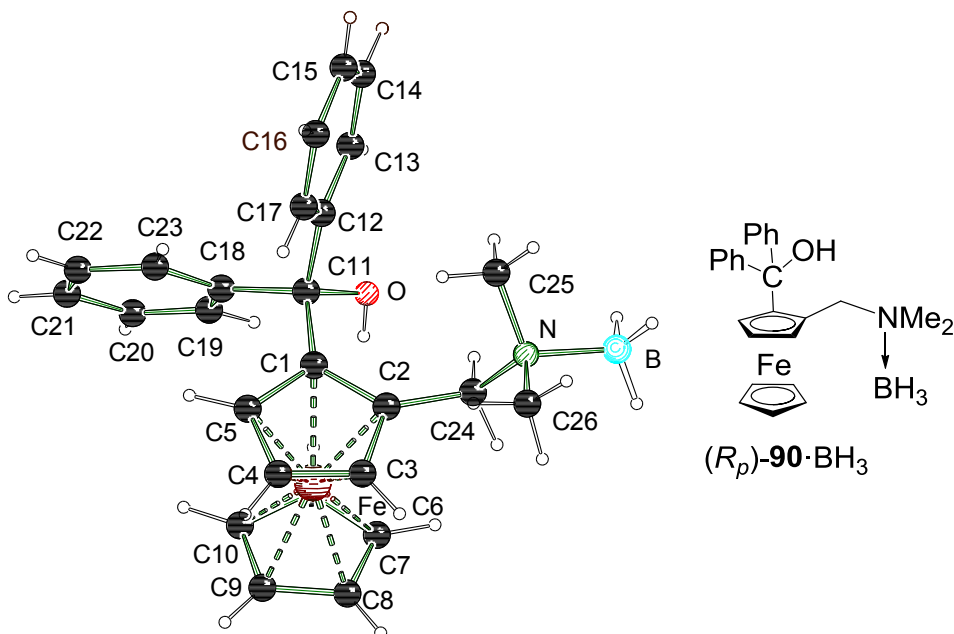


Abbildung 4.12 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des borierten Carbinols (R_p)-**90**· BH_3 im Kristall (Schakal-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B–N 1.620(4), C(1)–C(5) 1.439(4), C(1)–Fe 2.042(2), C(25)–N 1.480(3), C(26)–N 1.479(3), C(5)–C(1)–C(11) 125.1(2), C(2)–C(1)–C(11) 128.4(2), C(26)–N–B 108.6(2), C(25)–N–B 110.1(2).

Die Verbindung (R_p)-**90**· BH_3 kristallisiert aus Tetrahydrofuran im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Es gelang erstmalig deren einkristallröntgenstrukturanalytische Untersuchung. Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Die absolute (R_p)-Konfiguration konnte anhand des Flack-Parameters der Strukturdaten bestätigt werden. Die beiden Cyclopentadienylringe weisen eine gestaffelte Konformation auf. Die Bor-Stickstoff-Bindung liegt mit 1.620(4) Å in einem Bereich, der auch für analoge Moleküle gemessen wurde.^[120] Die Verbindung weicht in ihren weiteren Bindungsparametern nicht wesentlich von verwandten, bereits in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen, ab. Die genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen findet sich in Kapitel 4.3.6.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.8 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des borierten Carbinols (R_p)-**90**·BH₃.

Verbindung	(R_p)- 90 ·BH ₃
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₀ BFeNO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	439.17
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.6783(3)
<i>b</i> [Å]	9.1579(3)
<i>c</i> [Å]	28.5118(11)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
Zellvolumen [Å ³]	2265.98(14)
Formeleinheit pro Zelle	<i>Z</i> = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.287
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.683
<i>F</i> (000)	928
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.40 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.34 bis 26.00
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$ $-11 \leq k \leq 11$ $-35 \leq l \leq 35$
Gemessene Reflexe	37173
Unabhängige Reflexe	4453 ($R_{\text{int}} = 0.0523$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	4453 / 0 / 278
Goodness-of-fit an F^2	1.000
Endgültige <i>R</i> -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0386$, $wR2 = 0.0791$
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0491$, $wR2 = 0.0817$
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.493 und -0.347
Flack-Parameter	0.014(16)

4.3.1.2 Quantenchemische Berechnungen der stereoselektiven Deprotonierung zur Erklärung der Enantiomerenverhältnisse

Zur Erklärung der Produktbildung und insbesondere der unterschiedlichen Stereoselektivität der verschiedenen Lithiumalkyle bei *ortho*-Lithiierung von **16** wurden quantenchemische Studien durchgeführt. Die Kernfrage war, warum trotz Einsatz des chiralen Auxiliars TMEDA die Stereoselektivität, bei Verwendung unterschiedlicher Lithiumalkyle zur Deprotonierung, variierte?

Im Experiment konnte die höchste Stereoselektivität durch den Einsatz von *i*-PrLi als Lithiierungsreagenz in Kombination mit TMEDA zur enantioselektiven *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen beobachtet werden. Das Enantiomerenverhältnis lag hier bei e.r. = 95:5. Die vornehmliche Bildung eines von zwei möglichen Präkoordinationskomplexen bestimmt, ob das (*R*_p)- oder (*S*_p)-Enantiomer gebildet wird. Unter der Annahme, dass die Deprotonierung intramolekular ausgehend von [**16**·TMEDA·*i*-PrLi] abläuft, sollten zunächst die jeweiligen Übergangszustände für die Metallierung gefunden werden.

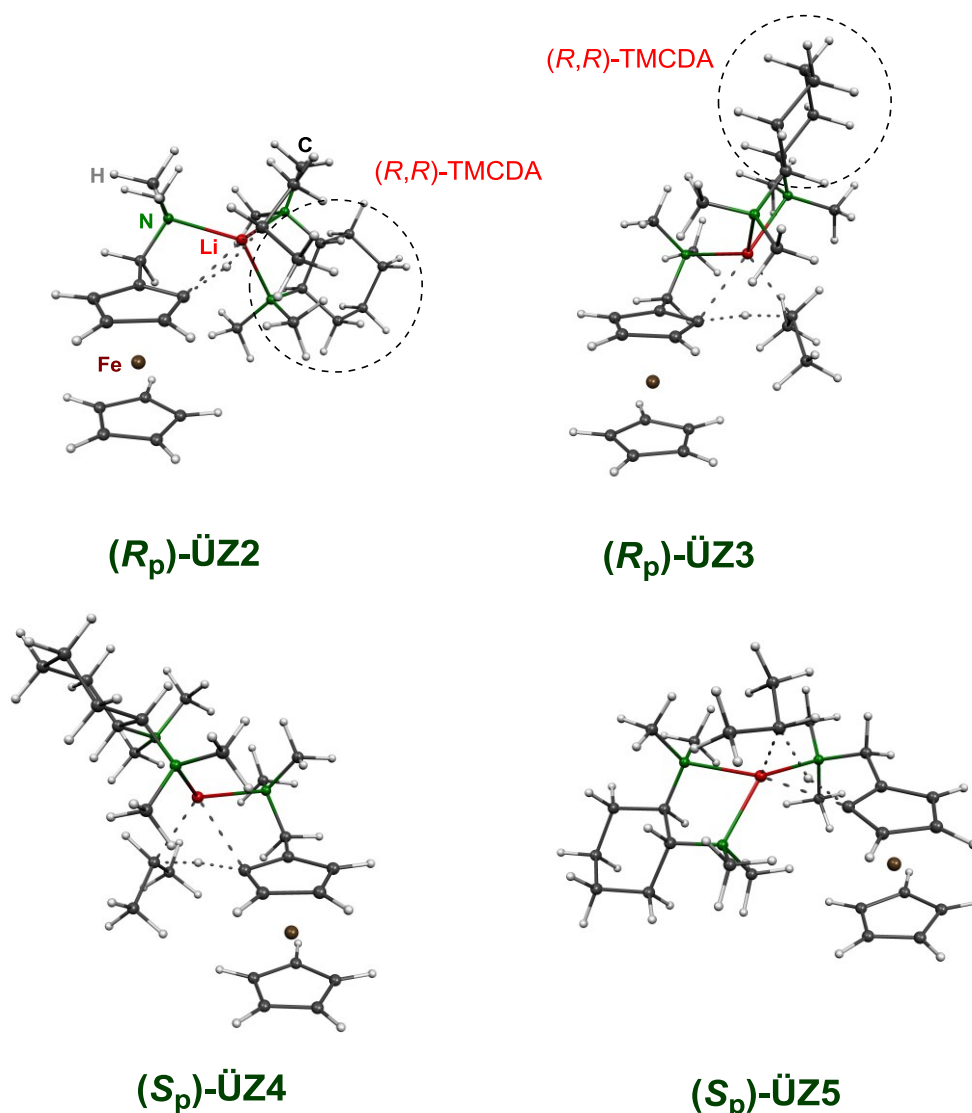


Abbildung 4.13 Darstellung der Übergangszustände für die *ortho*-Lithierung ausgehend von [16·TMCDA·*i*-PrLi] bei unterschiedlicher Anordnung von TMCDA; [M052X/6-31+G(d)]; MOLEKEL-Darstellung^[5].

In Abbildung 4.13 sind die lokalisierten Übergangszustände für die Deprotonierung [M052X/6-31+G(d)] ausgehend von [16·TMCDA·*i*-PrLi] dargestellt. Bei der Betrachtung der Deprotonierung sollte die mögliche unterschiedliche Anordnung des TMCDA, in seiner Funktion als chirales Auxiliar, berücksichtigt werden. Folglich ist eine Anordnung des TMCDAs im monomeren Übergangszustand „von oben“ [(R_p)-ÜZ3, (S_p)-ÜZ4], sowie „seitlich“ [(R_p)-ÜZ2, (S_p)-ÜZ5] denkbar. Die Reaktionsbarrieren wurden in allen Fällen ausgehend vom Addukt [16·TMCDA·*i*-PrLi] aus Lithiumorganyl und Ligand berechnet, wobei alle Stickstoffatome an das Metallzentrum koordinieren.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die Gegenüberstellung der Übergangszustände und die berechneten Reaktionsbarrieren der Deprotonierung sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

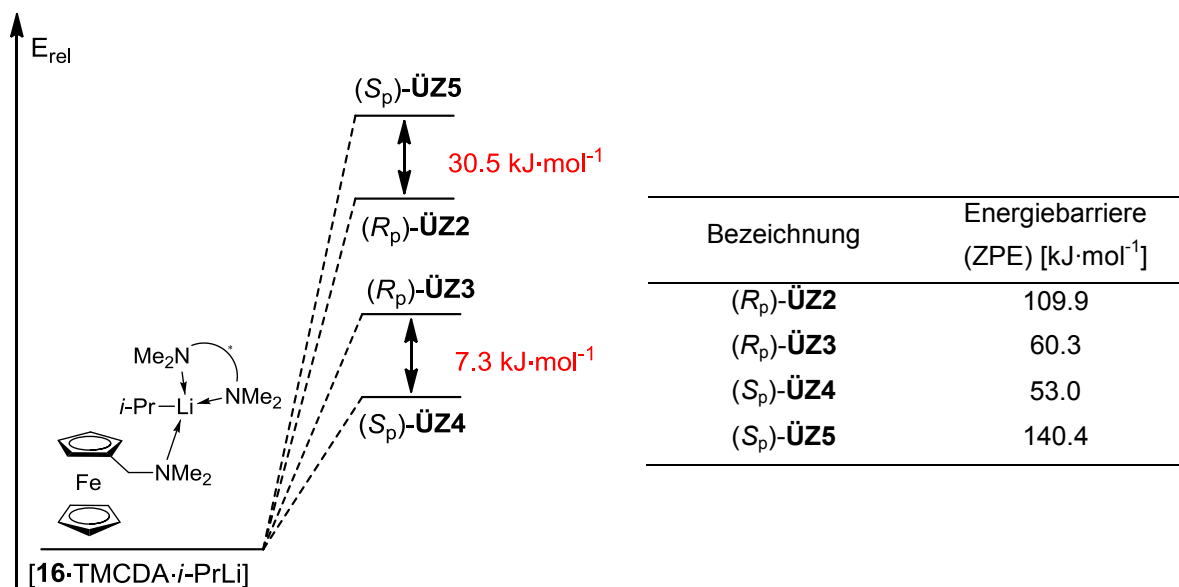
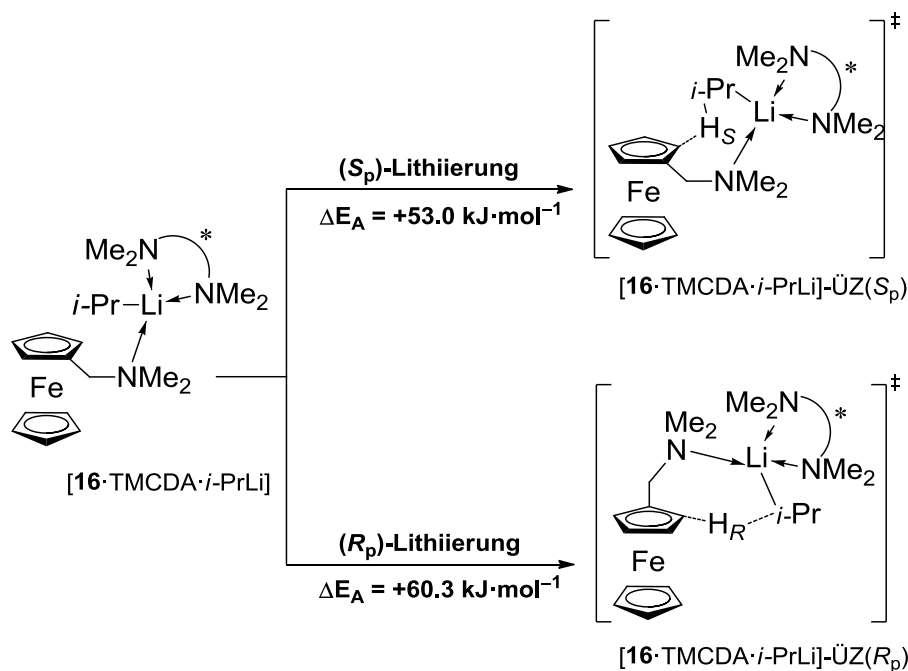


Abbildung 4.14 Gegenüberstellung der Übergangszustände und berechnete Reaktionsbarrieren der Deprotonierung von [16·TMCDAs·i-PrLi]; [M052X/6-31+G(d)].

Die beiden günstigsten Übergangszustände (*S_p*)-ÜZ4 und (*R_p*)-ÜZ3, welche aus der Anordnung des TMCDAs „von oben“ lokalisiert wurden, sind mit Reaktionsbarrieren von 53.0 und 60.3 kJ·mol⁻¹ die energetisch günstigsten. Übergangszustand (*S_p*)-ÜZ4 ist mit 7.3 kJ·mol⁻¹ dem Übergangszustand (*R_p*)-ÜZ3 bevorzugt. So sind die Aktivierungsenergien für die Deprotonierung über die Übergangszustände (*R_p*)-ÜZ2 und (*S_p*)-ÜZ5 mit 109.9 und 140.4 kJ·mol⁻¹ vergleichsweise hoch, wodurch die Bildung des lithiierten Intermediats über die Anordnung des TMCDAs „von oben“ bevorzugt auftreten sollte. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden, aus denen hervorgeht, dass das (*S_p*)-konfigurierte Produkt in einem Enantiomerenverhältnis von e.r = 95:5 gebildet wird. In Schema 4.17 finden sich die entsprechenden stereoselektiven Übergangszustände für die Abstraktion der beiden prochiralen *ortho*-Wasserstoffatome, ausgehend vom Prälithierungs-komplex [16·TMCDAs·i-PrLi] in der Zusammenfassung.

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.17 Stereoselektive *ortho*-Lithiierung ausgehend von **[16·TMCDA·i-PrLi]**; [M052X/6-31+G(d)].

Tatsächlich ist die Deprotonierung, welche in der lithiierten Spezies zur (*S_p*)-Konfiguration führt, um $7.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem zum (*R_p*)-konfigurierten möglichen Übergangszustand bevorzugt. Diese Energiedifferenz ist zufriedenstellend im Einklang mit den Enantiomerenverhältnissen, die in Abfangprodukten bei *ortho*-Lithiierung von **16** mit *i*-PrLi ermittelt wurden und verdeutlicht, dass die Reaktionstemperatur hier den entscheidenden Einfluss auf die Selektivität hat, da sich die Enantiomerenverhältnisse bei Temperaturen über $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ verschlechtern.

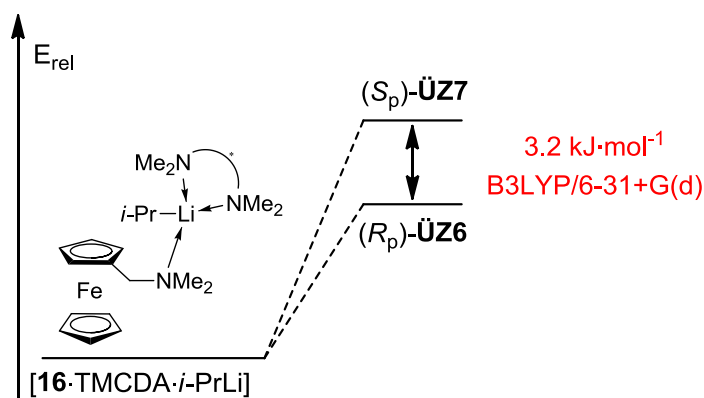


Abbildung 4.15 Gegenüberstellung der Übergangszustände und berechnete Reaktionsbarrieren der Deprotonierung von **[16·TMCDA·i-PrLi]**; [B3LYP/6-31+G(d)].

4. Diskussion der Ergebnisse

In analoger Weise wurden die Übergangszustände der Deprotonierung von **[16·TMCDA·*i*-PrLi]** ebenfalls mit der Methode B3LYP/6-31+G(d) berechnet. Tatsächlich ist die Deprotonierung, welche in der lithiierten Spezies zur (R_p)-Konfiguration führt, um $3.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber dem zum (S_p)-konfigurierten möglichen Übergangszustand bevorzugt. Diese Energiedifferenz steht nicht in Einklang mit den Ergebnissen aus dem Experiment, da folglich auch im Experiment (S_p)-**ÜZ7** der bevorzugte Übergangszustand sein sollte. Die diskutierte Energiedifferenz liegt im Fehlerbereich beider Methoden. Es ist bekannt, dass die Methode M052X Dispersionen und schwache Wechselwirkungen von Wasserstoffen genauer beschreibt. Besonders letzteres liefert i.d.R. die Beiträge innerhalb der Übergangszustände, welche bei sterischen Wechselwirkungen entscheidend wären.^[121] Beim Vergleich zwei ähnlicher Moleküle (isomerer Übergangszustände) mitteln sich die Fehler i.d.R. heraus, so dass das Ergebnis durch die Methode M052X, die im Einklang mit dem Experiment sein sollte, signifikant ist.

Gemäß den Ergebnissen aus dem Experiment, bei denen *t*-BuLi als Deprotonierungsreagenz von **16** erprobt wurde, konnte keine Stereodifferenzierung beobachtet werden. Um hier eine mögliche Erklärung zu finden, wurde ebenfalls versucht die dazu relevanten Übergangszustände der *ortho*-Lithiierung mittels *t*-BuLi zu berechnen. Ausgehend von einem Addukt aus *t*-BuLi, TMCDA und **16** konnte kein Übergangszustand berechnet werden. Wie im Addukt **[16·TMCDA·*t*-BuLi]** zu sehen, lässt sich eine sterische Überfrachtung durch *t*-BuLi als Lithierungsreagenz vermuten, wodurch die Vorkoordination mit anschließender *ortho*-Lithiierung nicht möglich scheint (vgl. Abbildung 4.16). Der Bindungsabstand von **[16·TMCDA·*t*-BuLi]** zwischen dem Stickstoffatom des Aminohenkels und dem Lithiumatom deutet auf diese Vermutung hin.

4. Diskussion der Ergebnisse

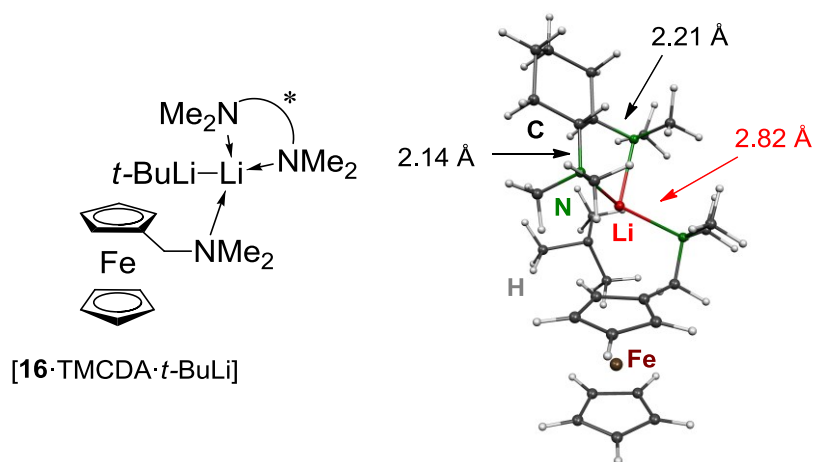


Abbildung 4.16 Optimiertes Addukt [16·TMCDAs-t-BuLi]; [M052X/6-31+G(d)].

Gemäß den Ergebnissen aus dem Experiment, bei denen *n*-BuLi als Deprotonierungsreagenz von **16** erprobt wurde, konnte eine Stereodifferenzierung beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das (*S_p*)-konfigurierte Produkt in einem Enantiomerenverhältnis von e.r = 84:16 gebildet wird. Übergangszustand (*S_p*)-ÜZ8 ist mit 7.0 kJ·mol⁻¹ dem Übergangszustand (*R_p*)-ÜZ9 bevorzugt. Die Aktivierungsenergien für die Deprotonierung sind über die Übergangszustände (*S_p*)-ÜZ8 und (*R_p*)-ÜZ9 mit 47.8 und 54.8 kJ·mol⁻¹ vergleichsweise niedrig, obwohl bei niedrigen Temperaturen (unter -30 °C) keine Reaktion stattfindet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass zum Aufbrechen des *n*-BuLi-Hexamers zum berechneten Edukt noch ein zusätzlicher Energiebeitrag benötigt wird und die reale Aktivierungsenergie somit höher ist. Dies führt zu einer höheren Reaktionstemperatur und der damit verbundenen Enantioselectivität, was im Einklang mit den Enantiomerenverhältnissen aus dem Experiment steht.

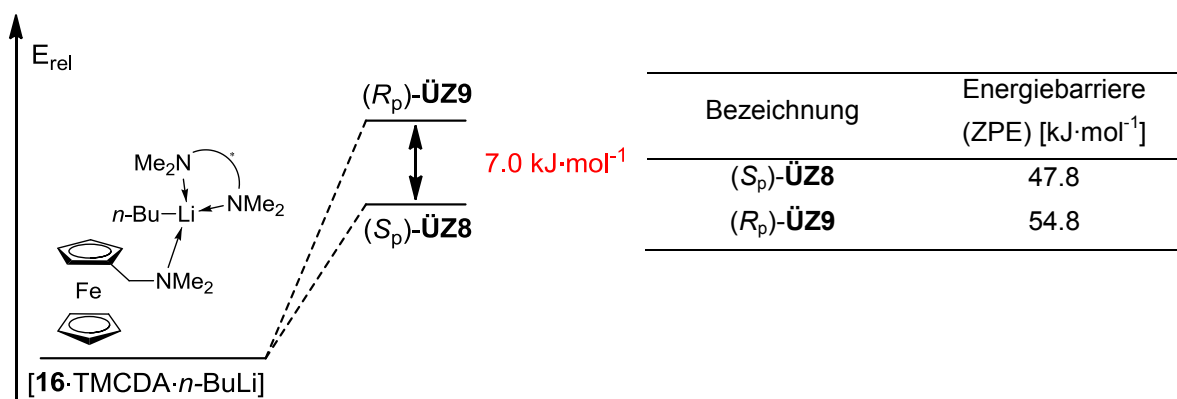


Abbildung 4.17 Stereoselektive *ortho*-Lithierung ausgehend von [16·TMCDAs-n-BuLi]; [M052X/6-31+G(d)].

4. Diskussion der Ergebnisse

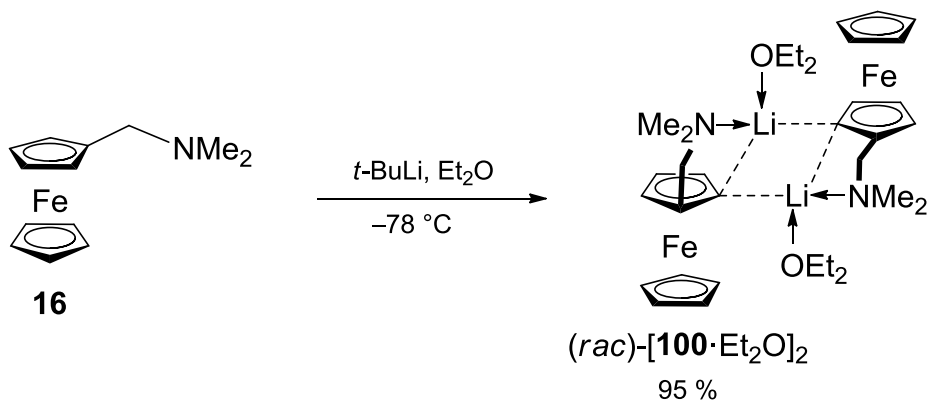
Die idealen Kombinationen aus sterischen Effekten und ausreichender Basizität scheinen wohl *i*-PrLi als Deprotonierungsreagenz und TMEDA als chirales Auxiliär nahezu perfekt zu vereinen und ermöglichen folglich die hohe Stereoselektivität in der Asymmetrierung von **16**.

4.3.2. Kristallisation der racemisch lithiierten Intermediate (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂ und (*rac*)-[**100**·THF]₂

Die Ermöglichung der Isolierung von Intermediaten und Zwischenprodukten einer Reaktion ist stark mit deren Stabilisierung verbunden. Es besteht generell sehr großes Interesse an der Isolierung solcher Strukturen, da diese wichtige Schlüsselinformationen zu Reaktionsverläufen beinhalten können.

N,N-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen kann theoretisch an unterschiedlichen Positionen im Molekül deprotoniert werden. Deprotonierungen an der Methylgruppe, der Methylengruppe, oder auch am aromatischen System der Cyclopentadienyl-Ringe sind dabei möglich.^[29] Untersuchungen zur thermodynamische Betrachtung der Deprotonierung von **16** durch quantenchemische Rechnungen wurden im Zuge der eigenen Masterarbeit bereits durchgeführt.^[29] Anhand dieser quantenchemischen Berechnungen sollte demnach das an der Methylengruppe deprotonierte Regioisomer aus thermodynamischer Sicht bei der Deprotonierung bevorzugt auftreten. Jedoch zeigen experimentelle Befunde die bevorzugte Bildung des *ortho*-substituierten Produkts. Die daraus resultierenden quantenchemischen Rechnungen ließen keine Aussagen zur Kinetik der Deprotonierung zu. Vermutlich läuft die Deprotonierung am *ortho*-Kohlenstoffatom derjenigen an dem benzyli-schen Kohlenstoffatom aufgrund von vorkoordinierenden Effekten kinetisch den Rang ab. Um dieses Auftreten erklären zu können, wurde versucht das racemische lithiierte Intermediat zu kristallisieren. Hierfür wurde **16** mit *t*-BuLi in Diethylether bei -78 °C umgesetzt. Nach dreitägiger Aufbewahrung des Reaktionsgemischs bei -78 °C fiel die lithiierte Spezies in Form von roten, kristallinen Blöcken, die als Dietherat des dimeren Lithioferrocens (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂ identifiziert werden konnten (vgl. Schema 4.18).

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.18 Darstellung des racemischen Dietherats *(rac)*-[**100**·Et₂O]₂.

Es handelt sich hierbei um das erste isolierte lithiierte Intermediat des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens. Das racemische Dimer kristallisiert aus Diethylether im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *C2/c*. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Molekül der dimeren Spezies und ein halbes kokristallisiertes Et₂O-Solvensmolekül (vgl. Tabelle 4.9).

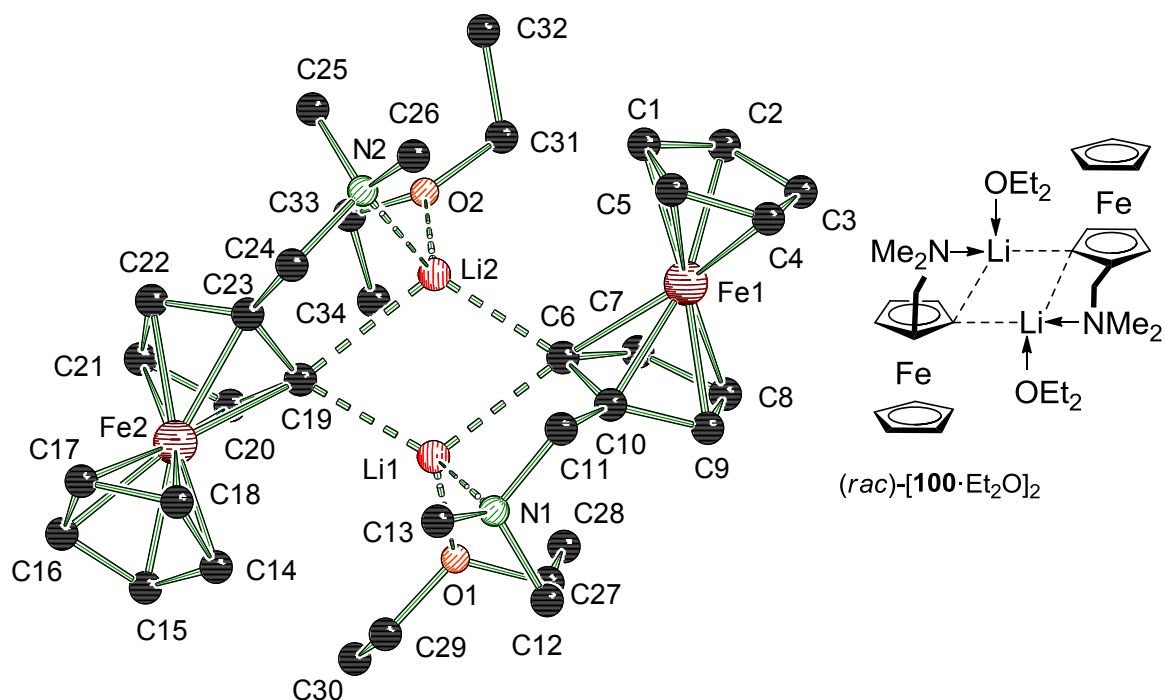


Abbildung 4.18

Molekülstruktur und Nummerierungsschema des lithiierten Dietherats $(rac)\text{-}[100\cdot\text{Et}_2\text{O}]_2$ im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(2) 1.416(4), C(6)–Li(2) 2.130(5), C(6)–Li(1) 2.272(5), C(10)–Li(1) 2.725(5), C(19)–Li(1) 2.145(5), C(19)–Li(2) 2.366(5), C(24)–N(2) 1.479(3), C(11)–N(1) 1.480(3), C(27)–O(1) 1.433(3), C(29)–O(1) 1.429(3), Li(1)–O(1) 1.988(4), Li(1)–N(1) 2.302(5), Li(1)–Li(2) 2.534(6), Li(2)–O(2) 1.975(4), Li(2)–N(2) 2.236(5), C(2)–C(1)–C(5) 107.8(3), C(7)–C(6)–Li(2) 124.3(2), C(10)–C(6)–Li(2) 130.3(2), C(7)–C(6)–Li(1) 132.1(2), Li(2)–C(6)–Li(1) 70.17(17), C(9)–C(10)–Li(1) 136.6(2), O(1)–C(27)–C(28) 113.4(2), O(1)–Li(1)–C(19) 114.1(2), O(1)–Li(1)–C(6) 103.7(2), C(6)–Li(1)–N(1) 89.19(17), C(19)–Li(1)–Li(2) 60.07(15), O(2)–Li(2)–C(6) 112.5(2), C(19)–Li(2)–Li(1) 51.78(14), C(33)–O(2)–C(31) 114.4(2) C(27)–O(1)–Li(1) 123.6(2).

Das zentrale Strukturmotiv des pseudo- C_2 -symmetrischen Dimers ist ein viergliedriger Li–C-Ring, der von den beiden Lithiumzentren und den zwei carbanionischen Zentren der substituierten Cp-Einheiten gebildet wird. Mit einem Winkel von $123.6(2)^\circ$ zwischen den Ebenen der beiden substituierten Cp-Ringe der Ferrocenleinheiten nehmen die beiden Hälften des Dimers eine gekippte, *trans*-artige Anordnung ein. Es zeigen sich unsymmetrische Li–C-Abstände, die zwischen 2.130(5) und 2.272(5) Å variieren. Diese Abstände liegen im Bereich vergleichbarer dimerer Molekülstrukturen.^[122,123]

4. Diskussion der Ergebnisse

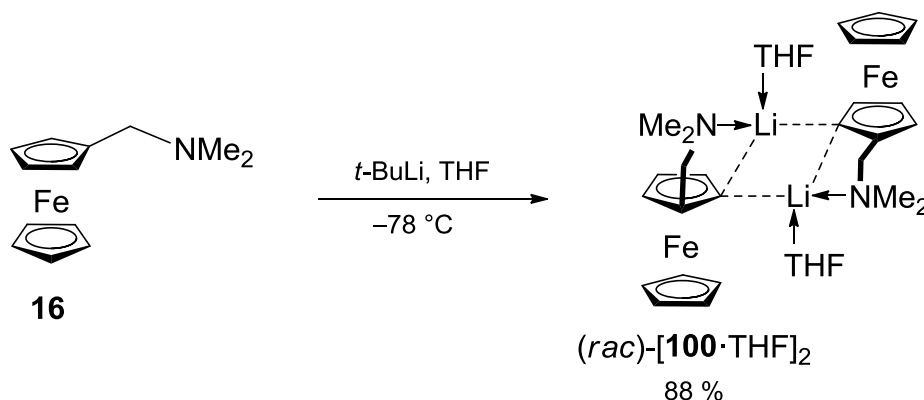
Tabelle 4.9 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des lithiierten Dietherats (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂.

Verbindung	(<i>rac</i>)-[100 ·Et ₂ O] ₂ ·0.5Et ₂ O
Empirische Formel	C ₃₆ H ₅₇ Fe ₂ Li ₂ N ₂ O _{2.5}
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	683.43
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> [Å]	42.0148(18)
<i>b</i> [Å]	10.0872(3)
<i>c</i> [Å]	18.0763(7)
β [°]	108.293(4)
Zellvolumen [Å ³]	7273.8(5)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.248
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.831
<i>F</i> (000)	2920
Kristallgröße [mm ³]	0.40 x 0.30 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.32 bis 26.00
Index-Breite	-51 ≤ <i>h</i> ≤ 51 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22
Gemessene Reflexe	43747
Unabhängige Reflexe	7154 (<i>R</i> _{int} = 0.0560)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	7154 / 0 / 431
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.048
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0419, <i>wR</i> 2 = 0.0884
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0711, <i>wR</i> 2 0.0936
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.614 und -0.343

4. Diskussion der Ergebnisse

Im Allgemeinen geht aus der Literatur hervor, dass dimere Festkörperstrukturen von Lithium-Verbindungen oftmals durch Zusatz von Lewis-Basen erreicht werden. In vielen Fällen ist dies auch durch weniger sterisch anspruchsvolle Verbindungen wie THF, Diethylether oder TMEDA möglich. Allgemeines Strukturmotiv der dimeren Aggregate ist der zentrale Li–C–Li–C-Vierring mit Wechselwirkungen zwischen den Lithium- und Kohlenstoffzentren. Dieser Strukturtyp wird beispielsweise von $[n\text{-BuLi}\cdot\text{TMEDA}]_2$ und $[t\text{-BuLi}\cdot\text{Et}_2\text{O}]_2$ im Kristall ausgebildet.^[124]

Um die Wirkung von sterisch anspruchsvolleren Solvensmolekülen in der Dimerisierung der bereits vorgestellten Spezies $(rac)\text{-}[\mathbf{100}\cdot\text{Et}_2\text{O}]_2$ zu erproben und einem Vergleich zu unterziehen, wurde **16** unter gleichen Bedingungen in THF mit *t*-BuLi lithiiert. Auch hier konnte nach dreitägiger Aufbewahrung bei -78°C die lithiierte Spezies in Form von roten, kristallinen Blöcken als Dietherat des dimeren Lithioferrocens $(rac)\text{-}[\mathbf{100}\cdot\text{THF}]_2$ identifiziert werden (vgl. Schema 4.19). Das racemische Dimer kristallisiert aus THF im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$.



Schema 4.19 Darstellung der lithiierten Spezies $(rac)\text{-}[\mathbf{100}\cdot\text{THF}]_2$ aus THF.

Die dimere Struktur besitzt die für Alkyllithiumverbindungen typische zentrale Li–C–Li–C-Vierringeinheit. Gemäß der anfänglichen Vermutung erfolgt eine Koordination der THF-Solvensmoleküle unter Ausbildung eines Dietherats (vgl. Abbildung 4.19).

4. Diskussion der Ergebnisse

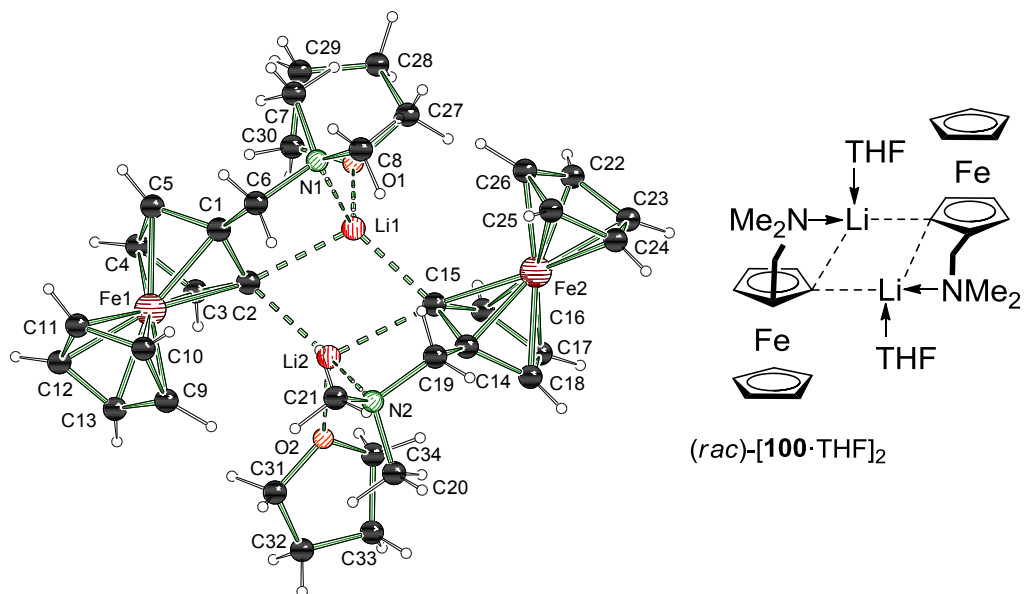


Abbildung 4.19 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der lithiierten Spezies (*rac*)-[100·THF]₂ im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(5) 1.439(4), C(1)–Li(1) 2.741(5), C(19)–N(2) 1.483(4), C(15)–Li(1) 2.144(5), C(30)–O(1) 1.439(3), C(15)–Li(2) 2.305(5), Li(1)–O(1) 1.976(5), Li(1)–N(1) 2.264(5), Li(2)–N(2) 2.268(6), Fe(1)–C(1)–Li(1) 127.80(15), Fe(1)–C(2)–Li(2) 114.85(17), C(16)–C(15)–Li(1) 121.7(2), C(17)–C(16)–C(15) 111.7(3), O(2)–Li(2)–C(2) 113.9(2), C(2)–Li(2)–N(2) 131.1(3), N(2)–Li(1)–Li(2) 114.9(2), C(7)–N(1)–Li(1) 110.3(2), C(31)–O(2)–Li(2) 130.9(3).

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.10 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung der lithiierten Spezies (*rac*)-[100·THF]₂.

Verbindung	(<i>rac</i>)-[100·THF] ₂ ·0.5THF
Empirische Formel	C ₃₈ H ₄₈ Fe ₂ Li ₂ N ₂ O ₃
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	714.43
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$
<i>a</i> [Å]	10.5352(3)
<i>b</i> [Å]	14.1230(4)
<i>c</i> [Å]	14.6805(4)
α [°]	87.511(2)
β [°]	74.974(2)
γ [°]	87.050(2)
Zellvolumen [Å ³]	2205.80(10)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.127
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.721
<i>F</i> (000)	760
Kristallgröße [mm ³]	0.30 x 0.30 x 0.10
Messbereich 2 θ [°]	2.42 bis 26.00
Index-Breite	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene Reflexe	39641
Unabhängige Reflexe	8267 (<i>R</i> _{int} = 0.0237)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	8267 / 0 / 473
Goodness-of-fit an <i>F</i> ²	1.002
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0509, w <i>R</i> 2 = 0.1657
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0564, w <i>R</i> 2 0.1727
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	1.034 und -0.522

In der in Kapitel 4.3.1 ausführlich beschriebenen asymmetrischen Deprotonierung von **16** zeigte sich mit THF als Lösungsmittel, anstelle von Et₂O, zwar eine *ortho*-Lithiierung, allerdings ohne Stereodifferenzierung. Dies kann auf die stark koordinierenden Eigenschaften von THF zurückgeführt werden, welche die Koordination des chiralen Auxiliars unterdrücken. Die Natur der Li–C-Bindung wird überwiegend als ionisch betrachtet. Die starke Bindungspolarität der Lithiumalkyle bestimmt nicht nur die Polyeder-Strukturen von (LiR)_n [n = 2, 4, 6, ∞] im Festkörper und in Lösung, sondern auch ihre Reaktivität. Die Verringerung des Aggregationsgrades steigert die Reaktivität durch Erhöhung des Carbanionencharakters.^[125] Dies kann durch den Zusatz von koordinierenden Verbindungen wie TMEDA, THF oder (–)-Spartein erreicht werden. Mit ihnen lässt sich so die Reaktivität entscheidend steuern. In den in diesem Kapitel vorgestellten Lithioferrocenen (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂ und (*rac*)-[**100**·THF]₂ sind die beiden Ferrocenyeinheiten in der Lage, dem sterischen Anspruch ihres jeweiligen Gegenstücks auszuweichen und so die Koordination eines zweiten koordinierenden Solvensmoleküls zu ermöglichen, was in einer Koordinationszahl von vier für beide Lithiumzentren resultiert. Dass dieses Auftreten nur für racemisch lithiierte Derivate des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens allgemein gültig scheint, wird im nachfolgenden Kapitel demonstriert.

4.3.3. Kristallisation des zentralen, enantiomerenreinen Lithioferrocens [(S_p)-**100**]₂·Et₂O

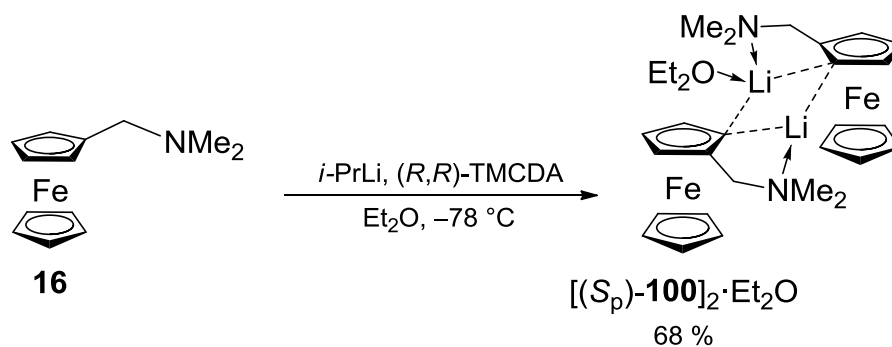
Insgesamt konnten bisher nur wenige Strukturen von Aggregaten aus Lithiumorganylen und chiralen Diaminliganden aufgeklärt werden. Da sie jedoch sehr wichtig für das Verständnis stereoselektiver Reaktionen sind und diese eines der Hauptgebiete der präparativen Chemie ausmachen, ist und bleibt die Erforschung der Struktur und Reaktivität von Lithiumorganylen koordiniert mit Diaminliganden ein lohnenswertes Gebiet.

Zum Verständnis der Reaktivität und der Aufklärung von Reaktionsmechanismen ist die Kenntnis der auftretenden Strukturen und Aggregate von entscheidender Bedeutung. Daher gehört die Strukturanalyse zu den Hauptinteressen der heutigen Forschung an Lithiumorganischen Verbindungen. Dabei wird v.a. die Kristallisation von Zwischenprodukten zu deren Isolierung angestrebt, um so über ihren Aufbau Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion ziehen zu können.

4. Diskussion der Ergebnisse

Diese Isolierung potentieller Zwischenstufen erweist sich jedoch als schwierig. Während Edukte und Produkte oft kristallin erhalten werden können, ist dies bei reaktiven Intermediaten meist eine große Herausforderung. Daher ist das Isolieren und kristallographische Charakterisieren von Intermediaten meist nicht möglich.

Die genauen Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität sowie dem Reaktionsmechanismus der Lithiumalkyl-Aggregate sind jedoch bis heute nur wenig verstanden. Um den Mechanismus der in dieser Arbeit aufgeführten stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **16** nachvollziehen zu können, wurde die lithiierte, enantiomerenreine Spezies $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erstmalig synthetisiert und erfolgreich einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen (vgl. Schema 4.20). Die Ermöglichung der Isolierung von Intermediaten und Zwischenprodukten einer Reaktion ist stark mit deren Stabilisierung verbunden. Zu diesem Zweck werden dabei häufig koordinierende Gruppen, wie Diamine, eingesetzt.



Schema 4.20 Darstellung des Monoetherats des homochiralen Dimers $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Das lithiierte Intermediat der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung mithilfe von TMEDA konnte nach dreitägiger Aufbewahrung des Reaktionsgemisches bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in Form von hellroten Plättchen in einer Ausbeute von 68 % kristallisiert werden. Zu unserer Überraschung war das derart erhaltene Aggregat nicht das durch TMEDA koordinierte und stabilisierte Lithioferrocen, sondern das Etherkoordinierte dimeres Aggregat $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (vgl. Abbildung 4.20).

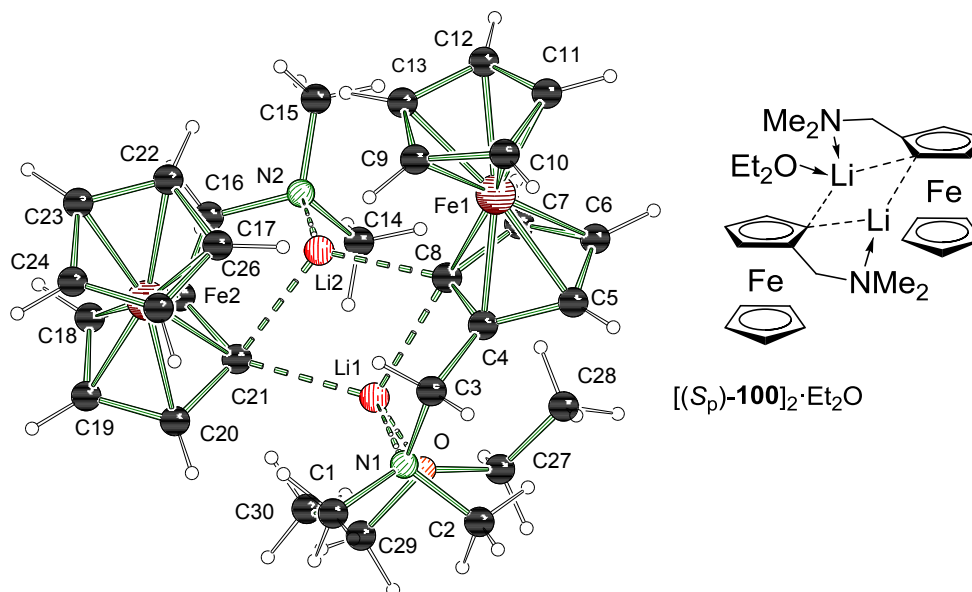


Abbildung 4.20 Molekülstruktur und Nummerierungsschema der enantiomerenreinen, lithiierten Monoetherats $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Kristall (*Schaka*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–N(1) 1.456(3), C(4)–Li(1) 2.780(3), C(8)–Fe(1) 2.1249(16), C(17)–Li(2) 2.578(3), C(27)–O 1.403(3), Li(1)–O 1.993(3), Li(1)–N(1) 2.132(4), C(4)–C(3)–N(1) 110.72(15), C(7)–C(8)–Li(1) 135.88(14), Li(2)–C(8)–Fe(1) 115.31(11), C(18)–C(17)–Li(2) 142.43(14), O–C(27)–C(28) 113.8(2), O–Li(1)–N(1) 107.09(14), O–Li(1)–C(21) 109.95(14), N(1)–Li(1)–C(21) 120.03(15), C(21)–Li(1)–C(8) 108.47(13), O–Li(1)–C(4) 121.47(13), C(27)–O–Li(1) 135.77(15), C(29)–O–Li(1) 110.71(13), C(2)–N(1)–Li(1) 107.68(14), C(3)–N(1)–Li(1) 101.88(13), C(1)–N(1)–C(2) 110.40(15), C(14)–N(2)–Li(2) 104.65(13), N(2)–Li(2)–C(8) 118.98(16), N(2)–Li(2)–C(21) 89.18(12), C(16)–N(2)–Li(2) 100.36(13).

Das homochirale Lithioferrocen kristallisiert als dimeres Etherat $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aus Pentan/ Et_2O im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges Aggregat. Das zentrale Strukturmerkmal ist der Li(1)–C(8)–Li(2)–C(21)-Vierring.^[126] Die Winkel N(2)–Li(2)–C(8) von $118.98(16)^\circ$ und C(8)–Li(2)–C(21) von $118.43(15)^\circ$ zeigen eine leicht verzerrte trigonal planare Koordinationssphäre um das Li(2)-Atom. Die Winkel C(21)–Li(1)–C(8) von $108.47(13)^\circ$ und N(1)–Li(1)–C(8) von $88.58(12)^\circ$ zeigen stark verkleinerte Werte und eine stark verzerrte tetraedrische Geometrie. Der Grund für die Verkleinerung der Winkel ist in der zusätzlichen Koordination des Li(1)-Zentrums durch ein Diethylether-Molekül zu finden. Weiter liegen die Abstände C(21)–Li(2) mit $2.174(3)$ Å und C(8)–Li(2) mit $2.089(3)$ Å im analogen Bereich der bereits vorgestellten Verbindungen $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ und $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{THF}]_2$.

4. Diskussion der Ergebnisse

$[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ weist eine abgeschrägte *cisoid*e Anordnung der beiden homochiralen Lithioferrocen-Untereinheiten auf, da der Winkel zwischen den Ebenen der beiden substituierten Cp-Ringe 22.4° beträgt. Beide Aminomethylseitenarme weisen Lithiumkoordination auf, was bei *ortho*-dirigierenden Gruppen zu erwarten ist.^[127] Nur ein Lithiumzentrum ist wegen des Kontakts zum Sauerstoffatom eines Et_2O -Donors vierfach koordiniert. Das andere Lithiumzentrum hat nur eine Koordinationszahl von drei, da die beiden benachbarten Ferroceneinheiten die vierte mögliche Koordinationsstelle sterisch abschirmen (vgl. Abbildung 4.20). Mit einem Winkel von $123.6(2)^\circ$ zwischen den Ebenen der beiden substituierten Cp-Ringe der Ferrocenyleinheiten nehmen die beiden Hälften des Dimers $(rac)\text{-}[\mathbf{100} \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ eine gekippte, *trans*-artige Anordnung ein. Diese ist wesentlich stärker als im Fall des in diesem Kapitel vorgestellten $[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, wodurch die beiden Ferrocenyleinheiten in $(rac)\text{-}[\mathbf{100} \cdot \text{Et}_2\text{O}]$ in der Lage sind, dem sterischen Anspruch ihres jeweiligen Gegenstücks auszuweichen und so ein zweites koordinierendes Et_2O -Molekül ermöglichen, was zu einer Koordinationszahl von vier für beide Lithiumzentren resultiert (vgl. Abbildung 4.18 mit Abbildung 4.20).

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.11 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des enantiomerenreinen, lithiierten Monoetherats $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Verbindung	$[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
Empirische Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{Li}_2\text{N}_2\text{O}$
Formelmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	572.24
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a [Å]	11.3290(2)
b [Å]	10.7358(2)
c [Å]	11.9291(2)
β [°]	74.192(5)
Zellvolumen [Å ³]	1436.23(5)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$
Berechnete Dichte ρ $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]$	1.323
Absorptionskoeffizient μ $[\text{mm}^{-1}]$	1.034
$F(000)$	604
Kristallgröße $[\text{mm}^3]$	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich 2θ [°]	2.32 bis 27.00
Index-Breite	$-14 \leq h \leq 14$ $-13 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$
Gemessene Reflexe	48307
Unabhängige Reflexe	6272 ($R_{\text{int}} = 0.0320$)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	6272 / 1 / 340
Goodness-of-fit an F^2	1.045
Endgültige R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0221$, $wR2 = 0.0459$
R -Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0261$, $wR2 = 0.0464$
Restelektronendichte $[\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}]$	0.234 und -0.227
Flack-Parameter	$-0.002(8)$

4. Diskussion der Ergebnisse

Wurde die in Schema 4.20 gezeigte Synthese der lithiierten Spezies $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ längere Zeit bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt, setzte die vollständige Kristallisation des enantiomerenreinen Aggregats ein. Dies konnte eindeutig bewiesen werden, indem die Kristalle von der Mutterlauge abgetrennt, mehrmalig mit Diethylether und Pentan gewaschen und anschließend mit Benzophenon umgesetzt wurden. Im Anschluss folgte die Untersuchung der Enantiomerenreinheit durch chirale HPLC. Es resultierte die höchste stereoselektive Bildung des enantiomerenreinen Produktes $(R_p)\text{-90}$ in einem Enantiomerenverhältnis von e.r. $\geq 99:1$ und einer Ausbeute von 68 % an isoliertem Produkt (vgl. Abbildung 4.21).

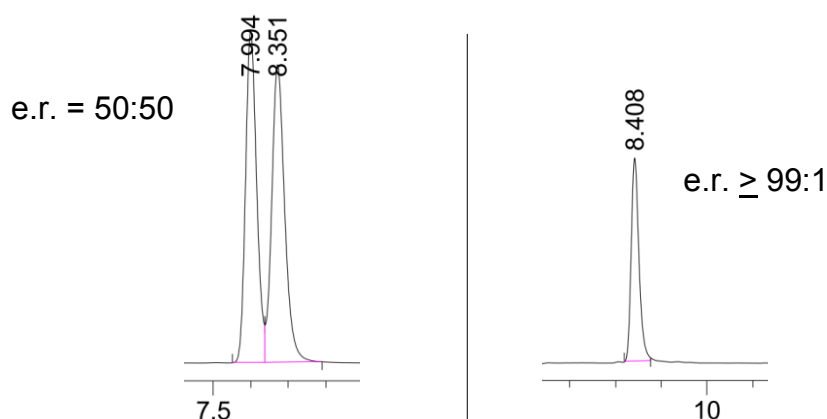


Abbildung 4.21 Ausschnitt aus dem HPLC-Chromatogramm der Verbindung $(rac)\text{-90}$ (links) und der enantiomerenreinen Form $(R_p)\text{-90}$ (rechts) nach Abfangen der enantiomerenreinen Kristalle von $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ mit Benzophenon.

Folglich ist es somit erstmals möglich die enantiomerenreine, lithiierte Spezies $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ durch $i\text{-PrLi}$ als Lithierungsreagenz, TMEDA als chirales Auxiliar, sowie der Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen, gezielt zur Kristallisation zu bringen. Dadurch steht ein lithiiertes Intermediat zur Verfügung, welches durch Reaktion mit beliebigen Elektrophilen in dem jeweiligen enantiomerenreinen (e.r. $\geq 99:1$) Produkt gemäß Abbildung 4.22 resultiert.

4. Diskussion der Ergebnisse

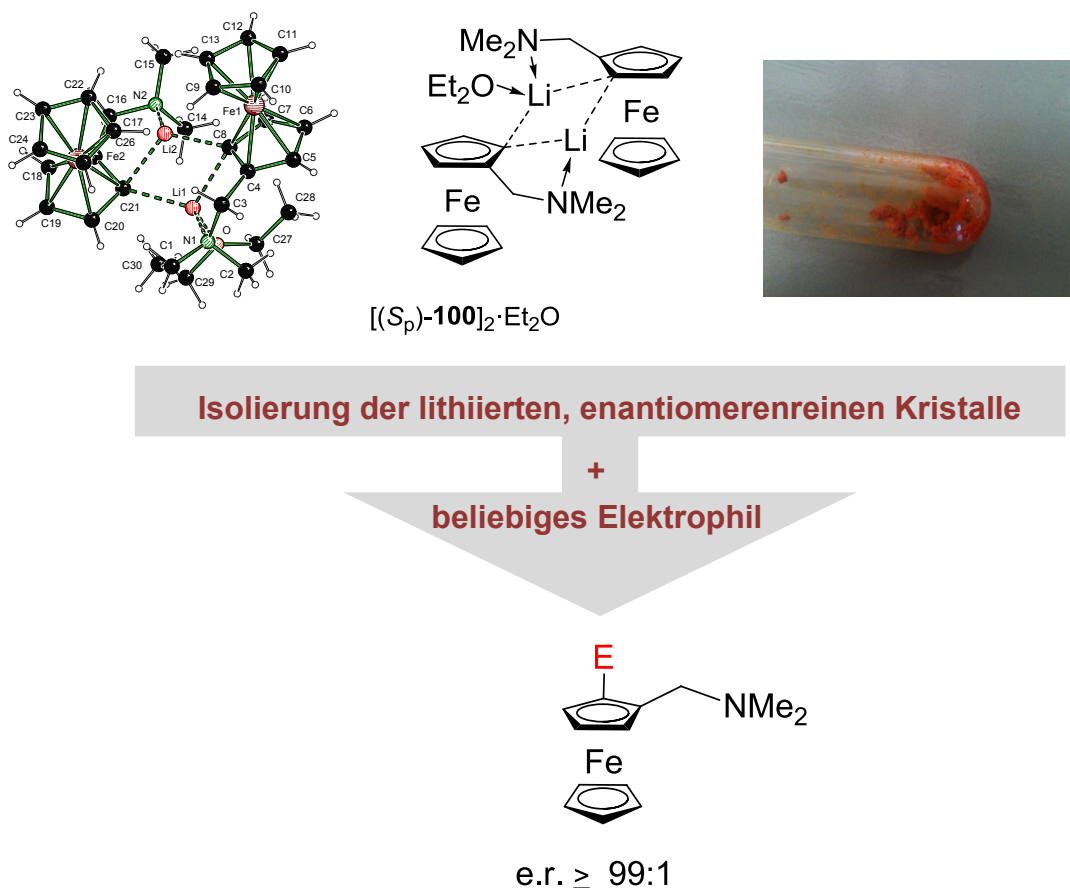


Abbildung 4.22 Neuartiger Zugang zu enantiomerenreinen Systemen ausgehend von $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Dieses optimierte Verfahren stellt einen einfachen, sowie hocheffektiven Zugang zur Darstellung von enantiomerenreinen 1,2-disubstituierten Derivaten des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens dar und ebnet somit den Weg zu einer neuen Art der stereoselektiven Desymmetrierung.

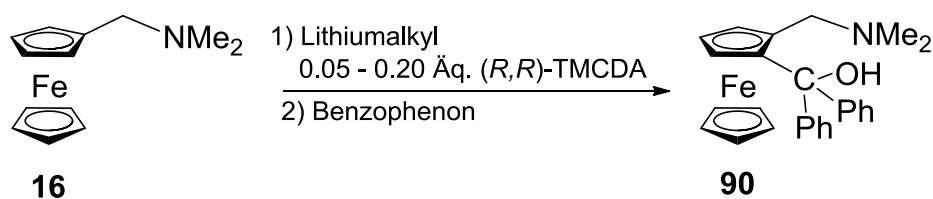
Da die Gegenwart eines ligandbasierten oder intramolekular vorliegenden Zentrums definierter Chiralität eine wichtige Voraussetzung ist, um eine bestimmte Konfiguration in stereomerenangereicherten Organolithiumverbindungen zu induzieren, war es folglich überraschend, dass das lithiierte Intermediat $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ keinerlei Koordination der Lithiumzentren durch das chirale Additiv TMCDA aufweist, welches bei seiner Synthese verwendet worden war. Trotz seiner Rolle während des asymmetrischen *ortho*-Lithierungsschritts ist TMCDA offensichtlich nicht relevant für die Aggregation des lithiierten Intermediats und steht dem Reaktionsgemisch für eine weitere Umsetzung zur Verfügung.

Dieses bemerkenswerte Auftreten veranlasste die genauere Untersuchung zur Stereoselektivität der *ortho*-Lithiierung von **16** unter Verwendung katalytischer Mengen des chiralen Auxiliars TMCDA **17**.

4.3.4. Asymmetrische, durch (*R,R*)-TMCDA katalysierte *ortho*-Lithiierung von **16**

Während der Nutzen katalytischer Mengen chiraler Lithiumamide bei stereoselektiven Deprotonierungen erhebliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, sind ähnliche Beispiele für brauchbare Deprotonierungen, die Organolithiumreagenzien in Kombinationen mit substöchiometrischen Mengen chiraler Liganden verwenden, vergleichsweise rar.^[128] Das literaturbekannte Beispiel für stereoselektive katalytische Deprotonierungen unter Verwendung von Alkylolithiumbasen konnte von der Gruppe um *O'Brien* präsentiert werden (vgl. Kapitel 2.2.4). In Folge dessen wurde im Zuge dieser Doktorarbeit die katalytische stereoselektive *ortho*-Lithiierung von **16** (vgl. Tabelle in Schema 4.21) erstmalig untersucht. Wie in Schema 4.21 dargestellt, wurden alle Lithiierungen mittels *i*-PrLi oder *s*-BuLi und substöchiometrischen Mengen (*R,R*)-TMCDA durchgeführt. Dazu wurden zunächst katalytische Mengen (*R,R*)-TMCDA in dem entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Alkylolithiumreagenz versetzt. Nach 10 min erfolgte die Zugabe von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) und nachfolgend die Lagerung des Reaktionsgemisches gemäß den Angaben in Schema 4.21. Die abschließende Abfangreaktion lieferte das Carbinol **90** in enantiomerenangereicherter Form.

4. Diskussion der Ergebnisse



Äq. TMCDA	Li-Alkyl	LM	Zeit h	T °C	Ausbeute ^a %	e.r. ^b
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	86 ^c	81:19
0.1	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	82 ^c	78:22
0.05	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	83 ^c	71:29
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	17	82:18
0.2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	96	-78 °C	41	80:20
0.2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	2	-78 °C → RT	87	67:33
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/MTBE	2	-78 °C → RT	87 ^c	67:33
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	2	-78 °C → RT	94 ^c	85:15
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	96	-78 °C	93 ^c	86:14
-	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	47	50:50

^a Isoliertes Produkt. ^b Bestimmt über chirale HPLC. ^c Die Ausbeute im Rohprodukt lag bei > 95 % (bestimmt durch NMR-Spektroskopie).

Schema 4.21

Untersuchte Reaktionsbedingungen für die asymmetrische TMCDA-vermittelte Lithiierung von **16** und anschließende Umsetzung mit Benzophenon unter Bildung von Carbinol **90**.

Es zeigte sich, dass 0.2 Äquivalente TMCDA und 1.3 Äquivalente *i*-PrLi bei -78 °C in einer Pentan/Et₂O-Mischung binnen 96 Stunden zu einem nahezu quantitativen Umsatz und einem Enantiomerenverhältnis von 81:19 im durch Umsetzung mit Benzophenon erhaltenem Abfangprodukt führten. Bei Verwendung von nur 0.05 Äquivalenten TMCDA verschlechterte sich die Stereoselektivität (e.r. = 71:29), während der Umsatz nahezu qualitativ blieb. Dies lässt darauf schließen, dass *i*-PrLi in Et₂O bei tiefen Temperaturen dazu fähig ist, **16** auch in Abwesenheit einen koordinierenden Additivs zu metallieren. Diese nicht stereoselektive Nebenreaktion konkurriert offensichtlich mit der stereoselektiven Metallierung, die durch die substöchiometrischen Mengen des chiralen Additivs vermittelt wird. Es ist hervorzuheben, dass die Reaktion nicht quantitativ ablief, wenn zur Reaktionsmischung zwar katalytische Mengen TMCDA, jedoch kein Et₂O hinzugefügt wurden. Stattdessen wurde nur ein Umsatz bis zum Stoffmengenanteil von TMCDA festgestellt.

4. Diskussion der Ergebnisse

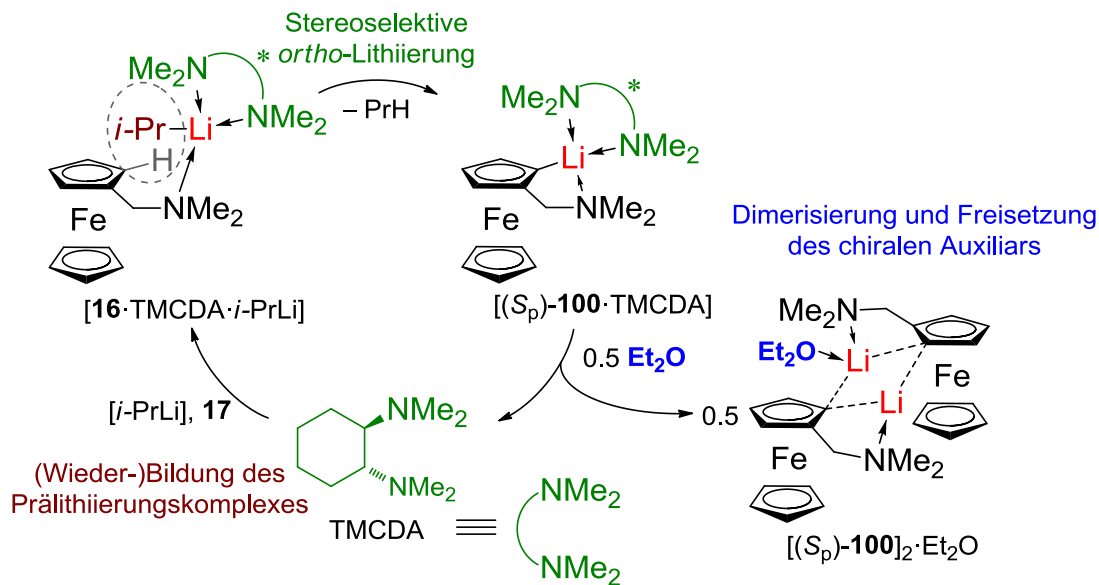
Et₂O ist offensichtlich essentiell für die Ermöglichung der katalytischen Aktivität von TMCDAs. Dementsprechend konnte die Stereoselektivität der Reaktion verbessert werden, indem der Anteil von Et₂O in der Reaktionsmischung verringert wurde. Bei einer Lithiierung in einer 12:1 Mischung von Pentan/Et₂O mit 0.2 Äquivalenten TMCDAs wurden ein e.r = 85:15 und nahezu vollständiger Umsatz bei kurzer Reaktionszeit beobachtet.

Der Austausch von Diethylether durch *t*-Butylmethylether resultierte unter gleichen Bedingungen in einer Verringerung der Stereoselektivität (e.r = 67:33). Die Kombination von *s*-BuLi und katalytischen Mengen TMCDAs wirkte sich in einer Verringerung des Umsatzes und einer niedrigeren Stereoselektivität aus. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da eine Verringerung der Ausbeute und Stereoselektivität bereits in der Deprotonierung mit *s*-BuLi und äquimolaren Mengen TMCDAs eintrat.

So basiert ein Erklärungsansatz für die katalytische Wirkungsweise des TMCDAs auf der höheren Reaktivität der *i*-PrLi-(*R,R*)-TMCDAs-Spezies, welche die Chiralität induziert, gegenüber der „nackten“ *i*-PrLi-Struktur. In Arbeiten von Gessner konnte (*i*-PrLi-[(*R,R*)-TMCDAs]₂) in Pentan in Form einer dimeren Struktur aufgeklärt werden.^[129] Des Weiteren ist bekannt, dass *i*-PrLi in Cyclohexan eine hexamere Struktur ausbildet.^[130] Die höher aggregierte Struktur sollte, wie aus der Literatur bekannt ist, weniger reaktiv gegenüber der nieder aggregierten Spezies sein.

Da sich in literaturbekannten Versuchen TMCDAs (**17**) als stark koordinierender und stabilisierender Ligand gegenüber Lithiumverbindung auszeichnete, stellte sich die Frage, aus welchen Gründen ein solches Vorliegen innerhalb der dimeren Molekülstruktur von Verbindung [(*S_p*)-**100**]₂·Et₂O nicht zu beobachten war.

4. Diskussion der Ergebnisse



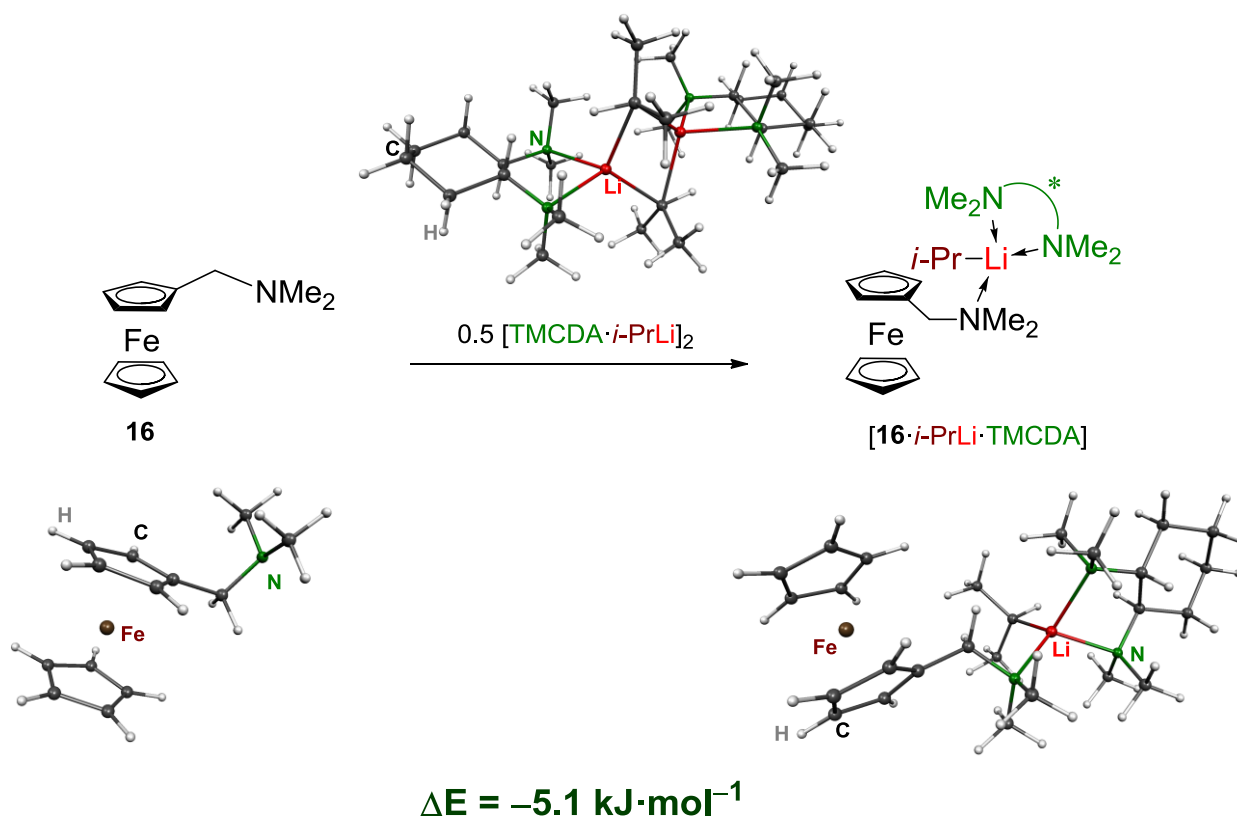
Schema 4.22 Postulierter Katalysezyklus der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **16** mit substöchiometrischen Mengen TMCDA.

Sollte die dimere Molekülstruktur, gegenüber einer durch den Liganden TMCDA stabilisierten Struktur, energetisch bevorzugt sein, könnte dies ein weiterer möglicher Erklärungsansatz für die asymmetrische Lithiierung mit substöchiometrischen bzw. katalytischen Mengen TMCDA sein. Hierzu wurde gemäß Schema 4.22 entsprechend dieser Hypothese der Katalysezyklus postuliert. TMCDA muss aus der enantiomerenangereicherten *ortho*-lithiierten Spezies (S_p) -**100**·TMCDA freigesetzt werden, um für die Bildung weiterer Präolithierungskomplexe aus Ausgangsverbindung **16** und *i*-PrLi verfügbar zu sein. Von diesem Komplex [**16**·TMCDA·*i*-PrLi] ausgehend könnte im Anschluss ein weiterer stereoselektiver Lithiierungsschritt stattfinden. Womöglich scheint die Dimerisierung zu $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ und Freisetzung des chiralen Auxiliars hier die Triebkraft zur katalytischen Reaktionsverlauf zu sein. Um diese Vermutung zu untermauern wurden die nachstehenden quantenchemischen Berechnungen zur Thermodynamik des Ligandenaustausch-/Dimerisierungs-Prozesses durchgeführt, um hier einen genaueren Einblick in die Triebkraft dieser Reaktion zu ermöglichen.

4.3.4.1 Quantenchemische Berechnungen zur Erklärung des postulierten Katalysezyklus

Nun war es von Interesse, ob die postulierten Strukturverhältnisse durch quantenmechanische Rechnungen bestätigt werden können und sich dadurch der mögliche Mechanismus für die Freisetzung von TMCDA ableiten lässt.

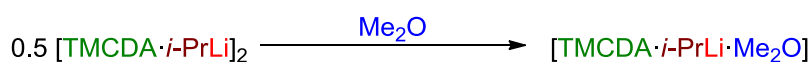
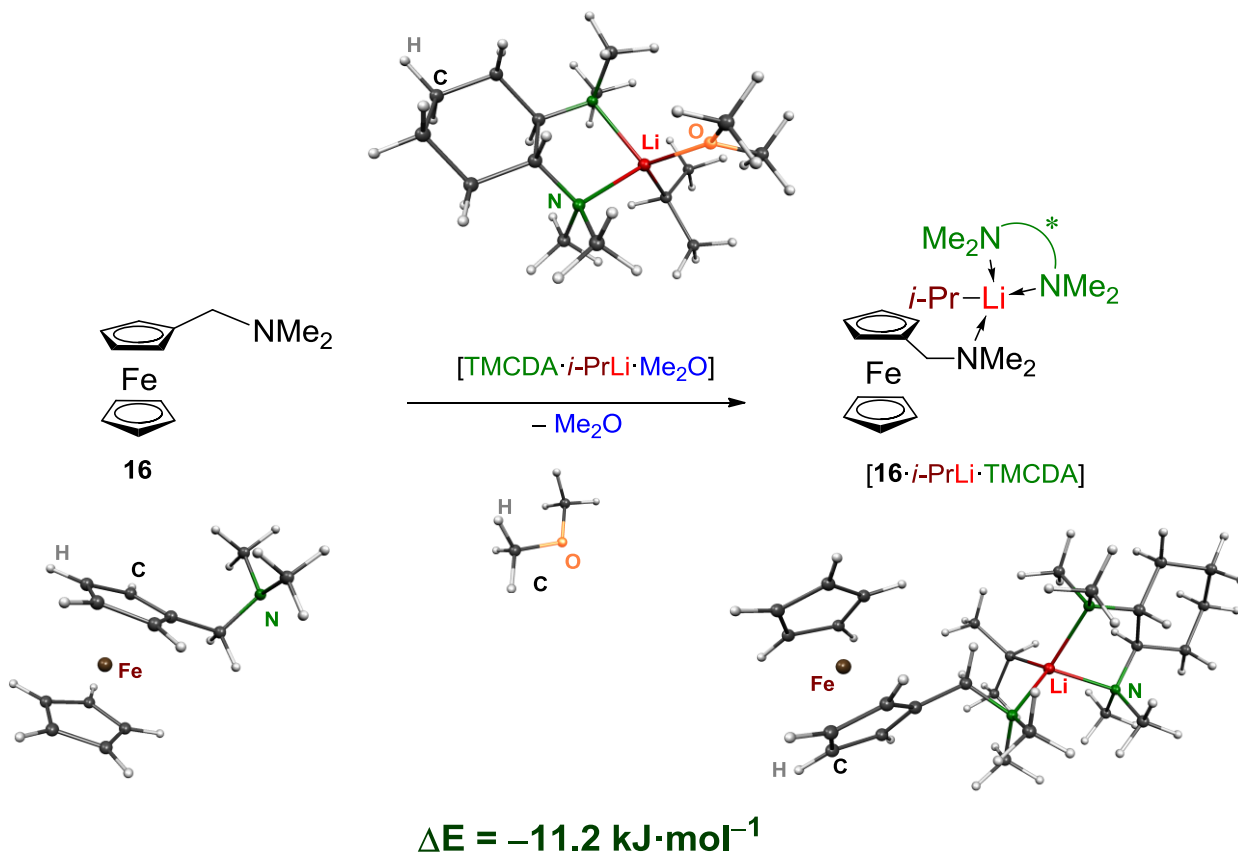
Hierzu war zunächst die Überlegung, über welches Aggregat des Lithierungsreagenzes *i*-PrLi die Reaktion verläuft. In Arbeiten von Gessner konnte (*i*-PrLi·[(*R,R*)-TMCDA])₂ in Pentan in Form einer dimeren Struktur aufgeklärt werden. Die absolute Bildungsenergie des Prälithierungskomplexes [16·*i*-PrLi·TMCDA] wurde mittels der DFT-Methode [M052X/6-31+G(d)] berechnet. Um den Rechenaufwand gering zu halten, wurden die Strukturen vereinfacht, indem Diethylether durch Dimethylether ersetzt wurde. Es wurde die Summe der Energien des Produkts ([16·*i*-PrLi·TMCDA]) mit der Summe der Energien der Edukte (½ [TMCDA·*i*-PrLi]₂ und ein Molekül 16) verglichen. Die Energiedifferenz beträgt $-5.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. Schema 4.23).



Schema 4.23 Bildung des Prälithierungskomplexes [16·*i*-PrLi·TMCDA] aus dem Dimer [TMCDA·*i*-PrLi]₂; [M052X/6-31+G(d)]; MOLEKEL-Darstellung^[5].

4. Diskussion der Ergebnisse

Analog wurde die Bildung des Prälithierungskomplexes [**16**·*i*-PrLi·TMCDA] aus dem asymmetrischen Diaminetherat [TMCDA·*i*-PrLi·Me₂O] berechnet. Zusätzlich wurde die Spaltung des Dimers [TMCDA·*i*-PrLi]₂ durch Dimethylether unter Bildung von [TMCDA·*i*-PrLi·Me₂O] (vgl. Schema 4.24) berechnet. Die Bildung des Prälithierungskomplexes [**16**·*i*-PrLi·TMCDA] durch die Reaktion von **16** mit [TMCDA·*i*-PrLi·Me₂O] unter Freisetzung eines Dimethylether-Moleküls ist um 6.1 kJ·mol⁻¹ günstiger.

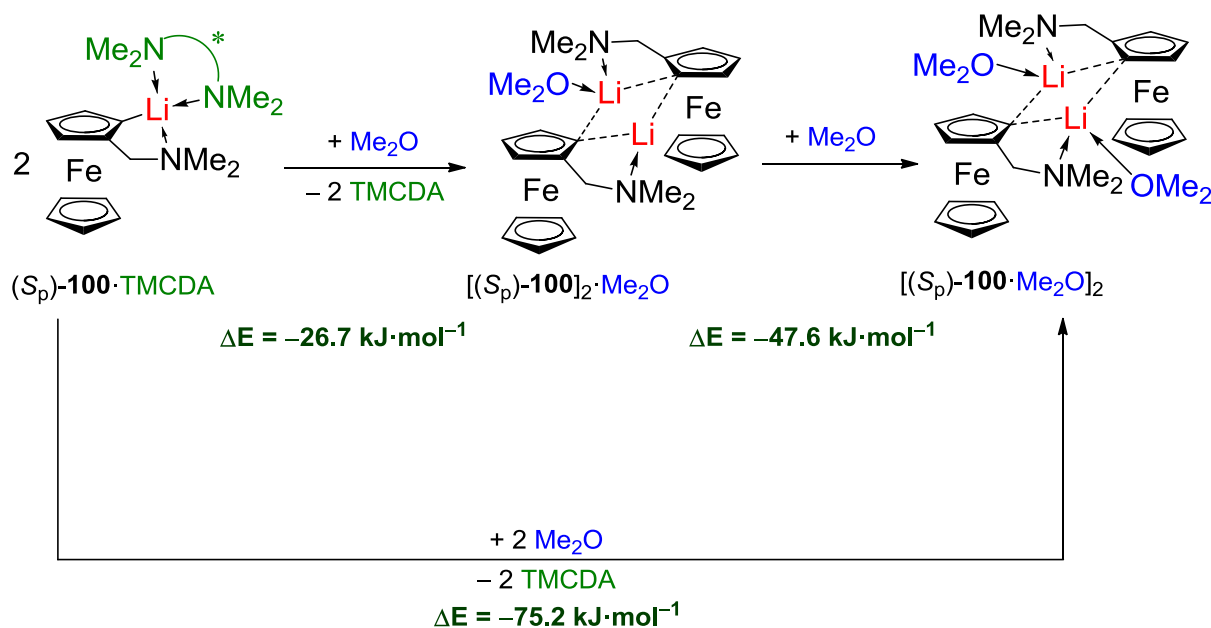


$$\Delta E = +6.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Schema 4.24 Bildung des Prälithierungskomplexes [**16**·*i*-PrLi·TMCDA] aus dem asymmetrischen Diaminetherat [TMCDA·*i*-PrLi·Me₂O] und Spaltung des Dimers [TMCDA·*i*-PrLi]₂ durch Dimethylether unter Bildung von [TMCDA·*i*-PrLi·Me₂O]; [M052X/6-31G+(d)]; MOLEKEL-Darstellung^[5].

4. Diskussion der Ergebnisse

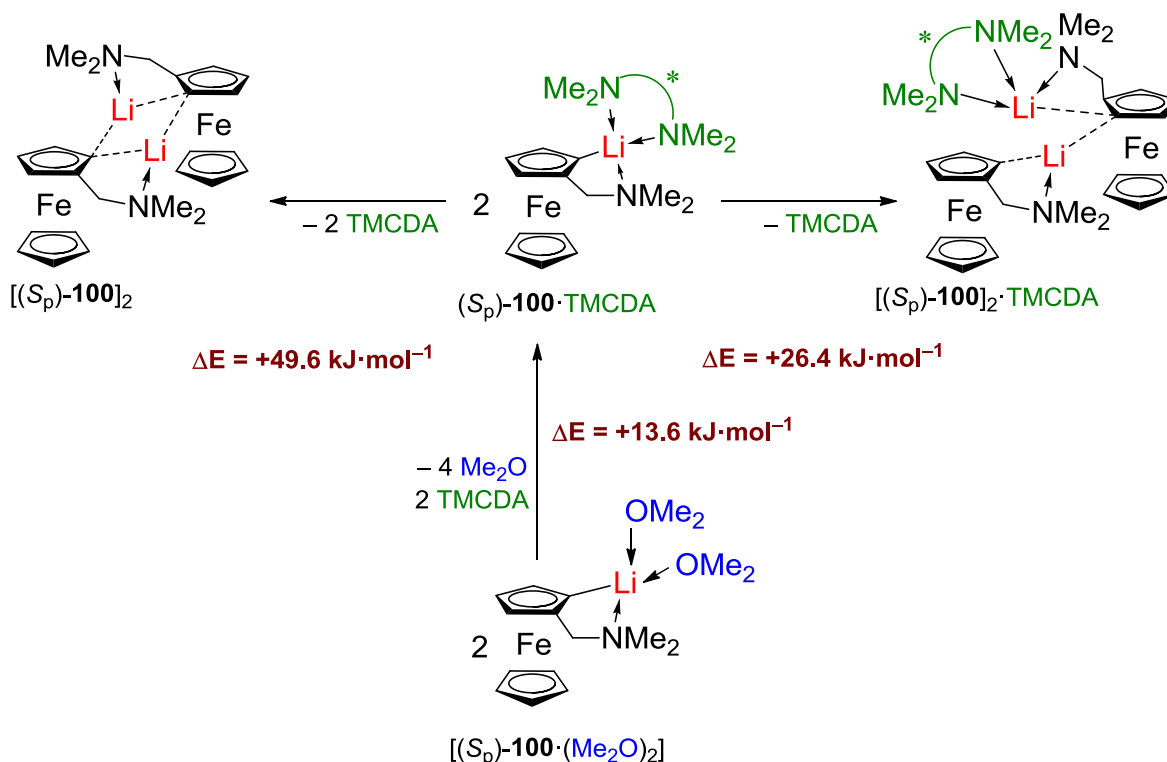
Die Energiedifferenz ist hier nicht sehr groß, dennoch sollte die Reaktion in einem Lösungsmittel wie Diethylether über das asymmetrische Diaminetherat [TMCDA·*i*-PrLi·Et₂O] verlaufen. Verglichen mit den Ergebnissen zur katalytischen Wirkungsweise des TMCDA zur *ortho*-Lithiierung von **16** aus dem Experiment fällt auf, dass, obwohl Et₂O essentiell für die katalytische Wirkungsweise des TMCDA ist, die Stereoselektivität der Reaktion verbessert werden konnte, indem der Anteil an Et₂O verringert wurde (vgl. Schema 4.21). Aus Experimenten innerhalb dieser Arbeit ist bekannt, dass die racemische Deprotonierung von **16** in Pentan langsamer verläuft als in Diethylether. Die Enantioselektivität wird also erhöht, indem der Reaktion gezielt nur so viel Diethylether zugefügt wird, dass es für die Dimerisierung von [(S_p)-**100**·TMCDA] zum Ether-koodinierten Dimer ausreicht und möglichst wenig Lösungsmittel (Diethylether) zur Verfügung steht, in welchem eine schnellere racemische Deprotonierung stattfinden könnte. Diese Aussage wird ebenfalls auf den in Schema 4.25 dargestellten Ergebnissen gestützt. Hierbei wird deutlich, dass die Dimerisierung der lithiierten Spezies [(S_p)-**100**·TMCDA] zu [(S_p)-**100**]₂·Me₂O und [(S_p)-**100**·Me₂O]₂ unter Freisetzung von TMCDA durch Koordination von Me₂O um jeweils $-26.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $-47.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ begünstigt wird, und innerhalb des vorgefunden lithiierten Intermediats [(S_p)-**100**]₂·Et₂O exakt dieses Strukturmotiv vorliegt.



Schema 4.25 Dimerisierung von [(S_p)-**100**·TMCDA] zu [(S_p)-**100**]₂·Me₂O und [(S_p)-**100**·Me₂O]₂ unter Freisetzung von TMCDA durch Koordination von Me₂O; [M052X/6-31G+(d)].

4. Diskussion der Ergebnisse

Gemäß den hier dargestellten Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität der lithiierten Intermediate, scheint die Bildung eines Dimers energetisch bevorzugt zu sein. Wäre dennoch eine Dimerisierung des hypothetischen Monomers $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCD A}]$ zu Intermediaten möglich, welche ohne eine Koordination von Solvensmolekülen stabilisiert werden (vgl. Schema 4.26)?



Schema 4.26 Dimerisierung von $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCD A}]$ zu $[(S_p)\text{-100}]_2$ [M052X/6-31+G(d)] und $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{TMCD A}$ [M052X/6-31G(d)] unter Freisetzung von TMCD A, sowie Ligandaustausch von $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCD A}]$ zu $[(S_p)\text{-100}\cdot(\text{Me}_2\text{O})_2]$ [M052X/6-31+G(d)].

Sowohl die Dimerisierung von $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCD A}]$ zu $[(S_p)\text{-100}]_2$ ($49.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) wie auch zu $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{TMCD A}$ ($26.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Eine Dimerisierung unter Koordination von TMCD A ist somit mit einem hohen Energieaufwand verbunden. Dies steht im Einklang mit dem experimentellen Befunden, da ohne Diethylether als koordinierendes Solvensmolekül eine katalytische Aktivität des TMCD A in der *ortho*-Lithiierung von **16** nicht beobachtet wurde.

Aus der Molekülstruktur des lithiierten Intermediats lässt sich ein möglicher Mechanismus (gemäß Schema 4.22) für die Freisetzung von TMCDA ableiten: Offensichtlich ist bei der Aggregation des Lithioferrocens zu einem stabilen Dimer ein zweizähniger Ligand wie TMCDA wegen des erhöhten sterischen Anspruchs gegenüber dem einzähnigen Etherdonor ungeeignet, um im Dimer die Lithiumzentren zu koordinieren. Im Unterschied dazu wird die Dimerisierung energetisch sehr günstig, sobald die Bildung eines Etherats oder Dietherats in Betracht gezogen wird.

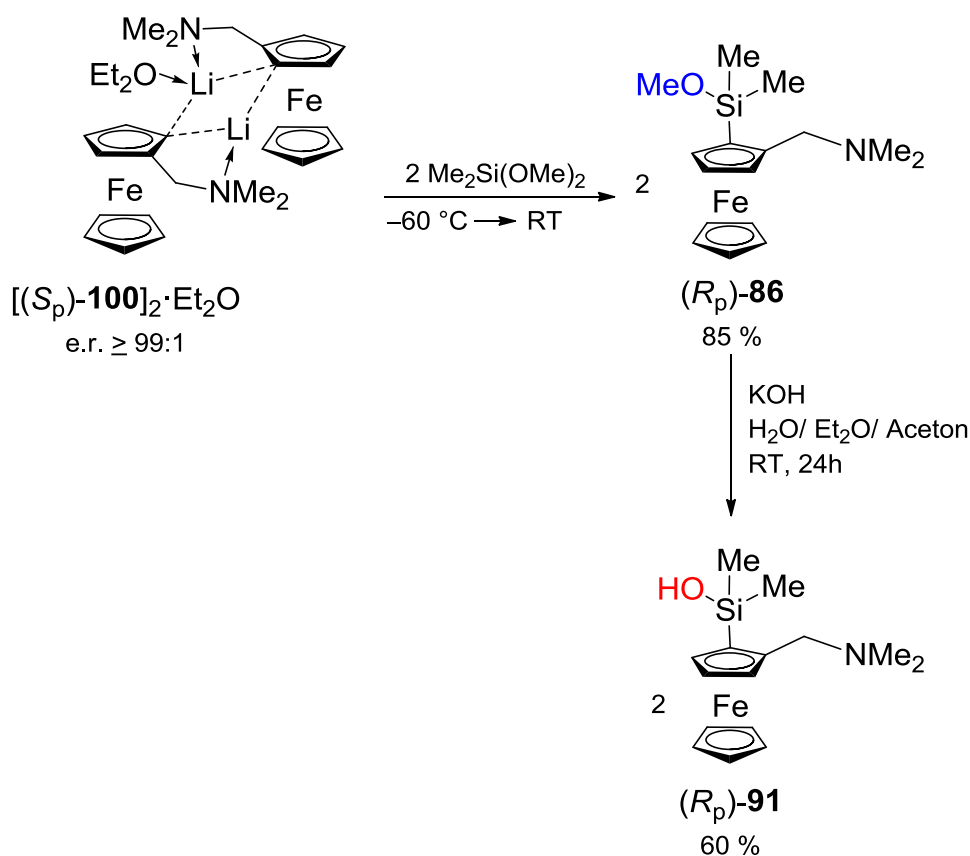
Dies resultiert dann in der Freisetzung des chiralen Katalysators TMCDA aus dem lithiierten Intermediat und seiner weiteren Aktivität im Katalysezyklus. Die solvensvermittelte Tendenz des lithiierten Substrats zur Dimerisierung ist somit die Triebkraft hinter der Freisetzung des chiralen Katalysators TMCDA und ist daher ein weiteres Beispiel für die Wichtigkeit der Struktur-Reaktivitäts-Beziehung in der Organolithiumchemie.

4.3.5. Darstellung der neuartigen, enantiomerenreinen *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen-Derivate des Siliciums

In der Literatur finden sich keine Berichte über enantiomerenreine *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenyl substituierte Silanole. Dabei sollte ein an die Planarchiralität des 1,2-disubstituierten Ferrocengerüsts gebundenes Siliciumzentrum sowohl Auswirkungen auf die elektronische Struktur eines potentiellen Katalysators haben, als auch eine große Variabilität im Substitutionsmuster zulassen. Der größere Kovalenzradius des Siliciumatoms im Vergleich zu Kohlenstoff bietet dabei einerseits Platz für größere Substituenten in der Koordinationssphäre, andererseits ermöglicht die Fähigkeit des Siliciumatoms zur Ausbildung hyperkoordinierter Intermediate – im Gegensatz zu seinem kleineren Homologen – einen leichteren Aufbau quartärer Zentren durch nucleophile Substitutionsreaktionen. Dieses Auftreten konnte bereits von *Bolm et al.* beobachtet werden.^[97]

Über die in den vorherigen Kapiteln bereits ausführlich beschriebene Syntheserouten konnten über die Isolierung der enantiomerenreinen lithiierten Spezies $[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und einer anschließenden Abfangreaktion durch Dimethyldimethoxysilan der Zugang zu enantiomerenreinem $(R_p)\text{-}\mathbf{86}$ gebnet werden (vgl. Schema 4.27).

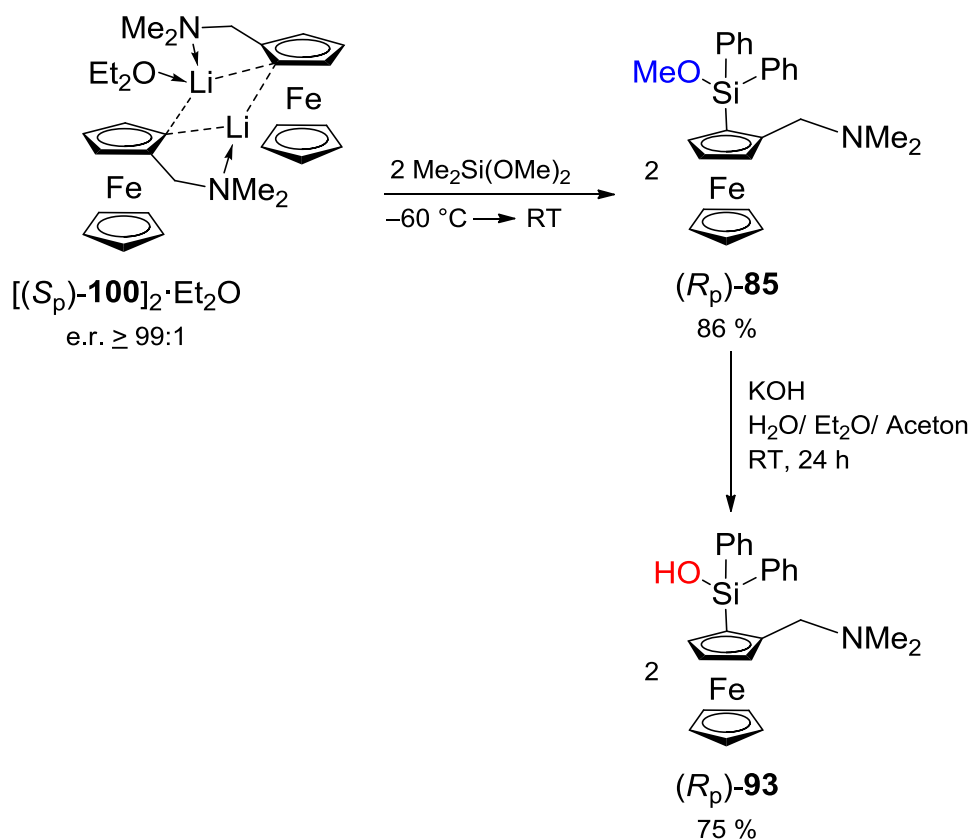
4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.27 Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen $(R_p)\text{-86}$ und $(R_p)\text{-91}$ über die in dieser Arbeit vorgeschlagene Syntheseroute ausgehend von $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Der Einsatz von Dimethyldimethoxysilan als Elektrophil resultierte in der Bildung des silylierten Ferrocens $(R_p)\text{-86}$ in einer sehr guten Ausbeute von 85 % und mit identischer Stereoselektivität. Durch anschließende Hydrolyse wurde Verbindung $(R_p)\text{-91}$ in einer Ausbeute von 60 % erhalten. Beide enantiomerenreinen Verbindungen konnten erstmalig, samt ihrer spezifischen Drehwerte, vollständig charakterisiert werden. Die absolute Konfiguration wurde zuvor durch die eindeutige Analyse von $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, gemäß Kapitel 4.3.3, bestimmt. Um die Anzahl an enantiomerenreinen Verbindungen zu erhöhen, wurde in gleicher Weise enantiomerenreines $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in Diethylether aufgenommen und anschließend bei -60°C mit Dimethoxydiphenylsilan einer Abfangreaktion unterzogen (vgl. Schema 4.28).

4. Diskussion der Ergebnisse



Schema 4.28 Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen $(R_p)\text{-85}$ und $(R_p)\text{-93}$ über die in dieser Arbeit vorgeschlagene Syntheseroute ausgehend von $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Es resultierte das silylierte Ferrocen $(R_p)\text{-85}$ in einer exzellenten Ausbeute (86 %). Die absolute Konfiguration von $(R_p)\text{-85}$ wurde durch Hydrolyse unter Bildung des neuartigen Silanols $(R_p)\text{-93}$ und dessen vollständiger Charakterisierung aufgeklärt. $(R_p)\text{-93}$ konnte enantiomerenrein kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (vgl. Abbildung 4.23).

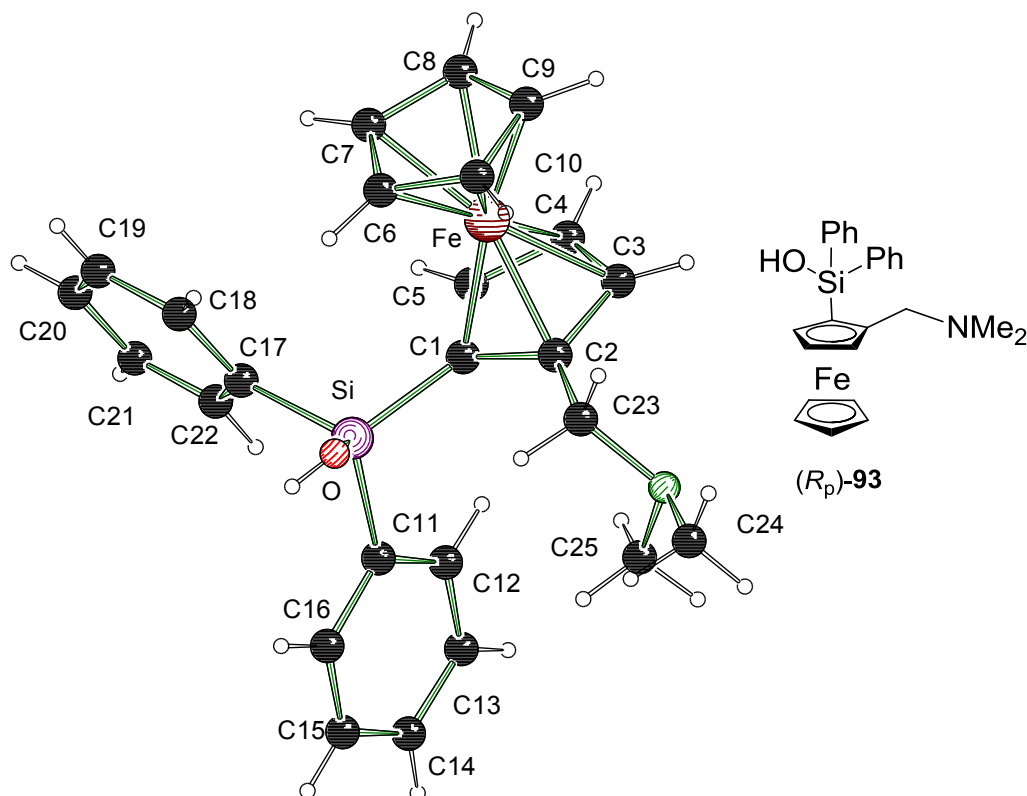


Abbildung 4.23 Molekülstruktur und Nummerierungsschema des enantiomerenreinen Ferrocenylsilanols (R_p)-**93** im Kristall (*Schakal*-Darstellung^[100]). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C(1)–C(5) 1.413(4), C(1)–Si 1.855(3), C(17)–Si 1.870(3), C(23)–N 1.467(3), O–Si 1.612(2), C(5)–C(1)–C(2) 107.3(2), C(5)–C(1)–Si 124.2(2), C(2)–C(1)–Si 128.5(2), C(22)–C(17)–Si 122.1(2), C(25)–N–C(23) 109.6(2), O–Si–C(1) 108.57(11), O–Si–C(17) 111.93(11), C(1)–Si–C(11) 107.16(13).

Die enantiomerenreine Verbindung (R_p)-**93** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ (vgl. Tabelle 4.12). Die abgebildete Molekülstruktur stellt die gesamte asymmetrische Einheit dar. In Verbindung (R_p)-**93** wird eine gestaffelte Konformation der Cp-Ringe beobachtet. Die weiteren Bindungsparameter unterscheiden sich nicht signifikant zu den bisher beschriebenen, verwandten Systemen. Die Geometrie um das Siliciumatom ist auch hier als leicht verzerrter Tetraeder aufzufassen. Die absolute (R_p)-Konfiguration konnte anhand des Flack-Parameters der Strukturdaten bestätigt werden. Die genauere Betrachtung der Wasserstoffbrückenbindungen findet sich in Kapitel 4.3.6.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 4.12 Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung des enantiomerenreinen ferrocenylsubstituierten Silanols (*R_p*)-**93**.

Verbindung	(<i>R_p</i>)- 93
Empirische Formel	C ₂₅ H ₂₇ FeNO
Formelmasse [g·mol ⁻¹]	441.42
Temperatur [K]	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	8.7822(5)
<i>b</i> [Å]	12.1976(6)
<i>c</i> [Å]	10.8499(5)
β [°]	105.041(6)
Zellvolumen [Å ³]	1122.44(10)
Formeleinheit pro Zelle	2
Berechnete Dichte ρ [g·cm ⁻³]	1.306
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.741
<i>F</i> (000)	464
Kristallgröße [mm ³]	0.20 x 0.10 x 0.10
Messbereich 2θ [°]	2.40 bis 26.00
Index-Breite	$-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 15$ $-13 \leq l \leq 13$
Gemessene Reflexe	13589
Unabhängige Reflexe	4415 (<i>R</i> _{int} 0.0462)
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	4415 / 1 / 268
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.003
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0359, <i>wR</i> 2 = 0.0621
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0469, <i>wR</i> 2 = 0.0636
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	0.474 und -0.287
Flack-Parameter	-0.017(14)

4.3.6. Genauere Betrachtung der Wasserstoffbrücken

Als Wasserstoffbrückenbindungen, oder auch kurz Wasserstoffbrücken, bezeichnet man die einzigartige Wechselwirkung eines kovalent gebundenen Wasserstoffatoms mit einem freien Elektronenpaar eines Atoms oder einer Atomgruppierung. Diese Art der Wechselwirkung tritt aber nur dann auf, wenn das Atom elektronegativer als das Wasserstoffatom ist. Für eine genauere Betrachtung der Wasserstoffbrücken innerhalb dieser Dissertation wurden die potentiellen Verbindungen (*rac*)-**90**, (*R_p*)-**93**, (*rac*)-**93** und (*rac*)-**96** herangezogen, welche über eine Hydroxygruppe verfügen.

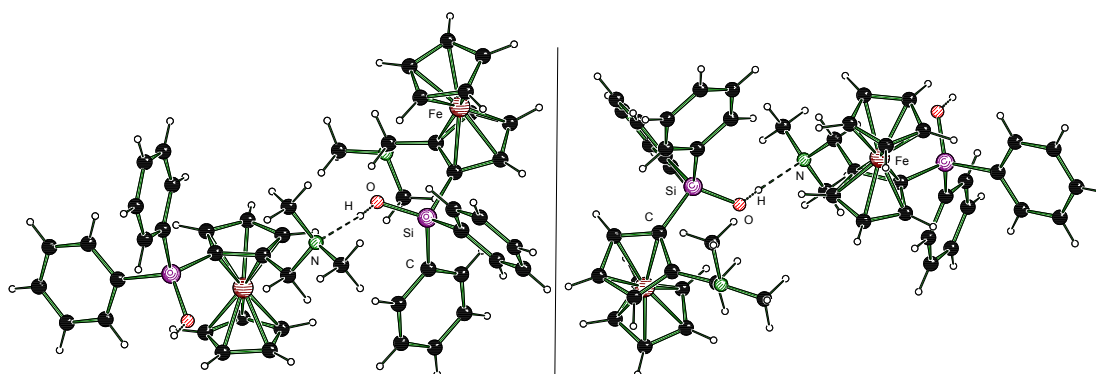


Abbildung 4.24 Darstellung der intermolekularen Wasserstoffbrücken in Verbindung (*rac*)-**93** (links) und (*R_p*)-**93** (rechts).

In Abbildung 4.24 sind die intermolekularen Wasserstoffbrücken für die Verbindungen (*rac*)-**93** und (*R_p*)-**93** dargestellt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass das ferrocenylsubstituierte Silanol keine intramolekularen Wasserstoffbrücken ausbildet. Bei näherer Betrachtung der Kristallstrukturen zeigt sich, dass dieses auf Grund der räumlichen Anordnung bzw. Distanz des Stickstoffatoms zum Wasserstoffatom nicht möglich ist. Der Abstand zwischen dem intramolekularen Sauerstoff- und Stickstoffatom beträgt in Verbindung (*rac*)-**93** 4.504 Å und in Verbindung (*R_p*)-**93** 4.430 Å. Die Länge des intermolekularen O–N-Abstandes in (*rac*)-**93** beträgt 2.665 Å, während in (*R_p*)-**93** eine Bindungslänge von 2.678 Å vorliegt. Der O–H–N-Winkel beträgt in (*rac*)-**93** 172.28 ° und in (*R_p*)-**93** 170.23 °.

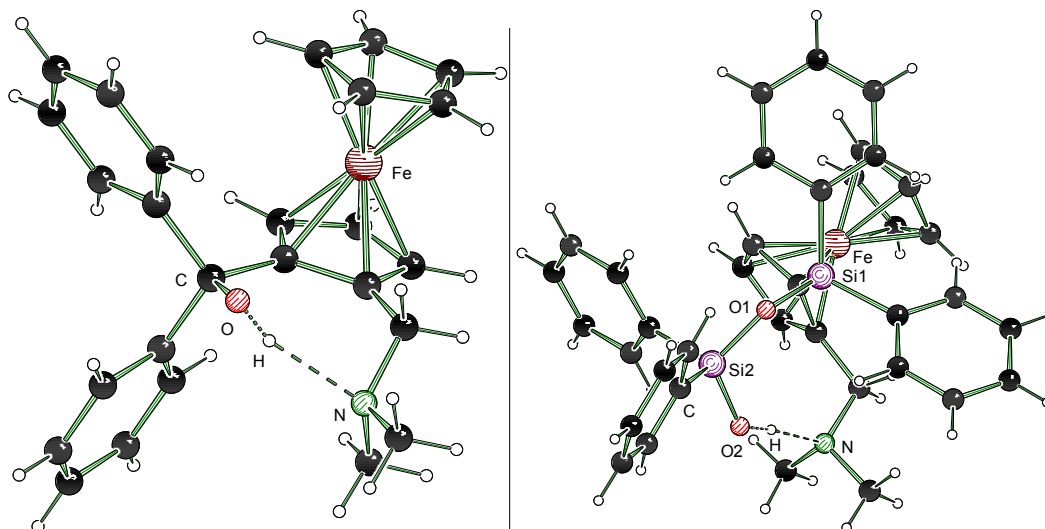


Abbildung 4.25 Darstellung der intramolekularen Wasserstoffbrücken in Verbindung (*rac*)-**90** (links) und (*rac*)-**96** (rechts).

In Abbildung 4.25 sind die intramolekularen Wasserstoffbrücken für die Verbindung (*rac*)-**90** und (*rac*)-**96** dargestellt. Im Gegensatz zu den oben gezeigten Strukturen findet sich die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken. Die Länge des O–N-Abstandes beträgt in (*rac*)-**90** 2.718 Å, während in (*rac*)-**96** eine Bindungslänge von 2.675 Å vorliegt. Der O–H–N-Winkel beträgt in (*rac*)-**90** 160.55 ° und in (*rac*)-**96** 170.76 °. Die Bindungsabstände und –winkel liegen in allen Molekülen im für Wasserstoffbrückenbindungen üblichen Bereich.^[131]

Im Silanol (*rac*)-**93** beträgt der Bindungsabstand der Si–OH-Einheit zur Cp-Einheit 1.851(2) Å. Für das Carbinol (*rac*)-**90** ist der entsprechende Abstand der C–OH-Einheit zur Cp-Einheit mit 1.529(3) Å deutlich verkürzt, was in dem starren Molekül eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ermöglicht. Im Vergleich der Silanole (*rac*)-**93** und (*R_p*)-**93** mit dem flexibleren Silanol (*rac*)-**96** ist eine Ausbildung von Wasserstoffbrücken nun bei gleicher Anordnung der Substituenten am Si1-Atom möglich, da eine „verlängerte“ Siloxan-Einheit in Verbindung (*rac*)-**96** vorliegt. Dadurch können das Stickstoffatom und die Hydroxy-Einheit räumlich näher zusammengebracht werden, wodurch folglich die Wasserstoffbrücke ermöglicht wird.

4.3.7. Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten optisch aktiven Verbindungen stellen nun Vorläufer für weitere Umsetzungen zu neuen enantiomerenreinen Systemen des 1,2-disubstituierten *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens dar. Der Umsetzung der enantiomerenreinen Silanole zu Metallasilanolaten oder auch der Funktionalisierung zu Methoxysiloxanen sind nun keine Grenzen gesetzt. Beispielsweise könnten weitere Untersuchungen zur Bildung der Struktur der Metallasilanolate von herausragender Wichtigkeit sein, um ein Verständnis zu erhalten, welche Faktoren zur Hydrolysestabilität beitragen. In diesem Zusammenhang sollten neben den in dieser Doktorarbeit verwendeten Metallquellen, weitere Metallsalze in ihrer Reaktion zu Metallasilanolaten erprobt werden. Denkbar wäre auch, den Aminohenkel durch andere Aminogruppen auszutauschen, und hier eine einfache Funktionalisierung der enantiomerenreinen Verbindungen möglich zu machen.

Auch sollte die Synthese weiterer Ferrocenylsilanole, -diole oder gar -triole mit sterisch abschirmenden Gruppen weiter im Fokus stehen. Über die erfolgreich angewandte Syntheseroute zur enantiomerenreinen 2,1'-Dilithiierung des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens **16** zu enantiomerenreinen Systemen, könnte nun die weitere Lithiierung zu interessanten Strukturmerkmalen führen. Die Lithiierung in *meta*-Position, sowie am unteren Cyclopentadienylring wären hier denkbar und verdeutlichen einmal mehr, welches wertschöpfende Potential aus den vorangegangenen Studien hervorgeht.

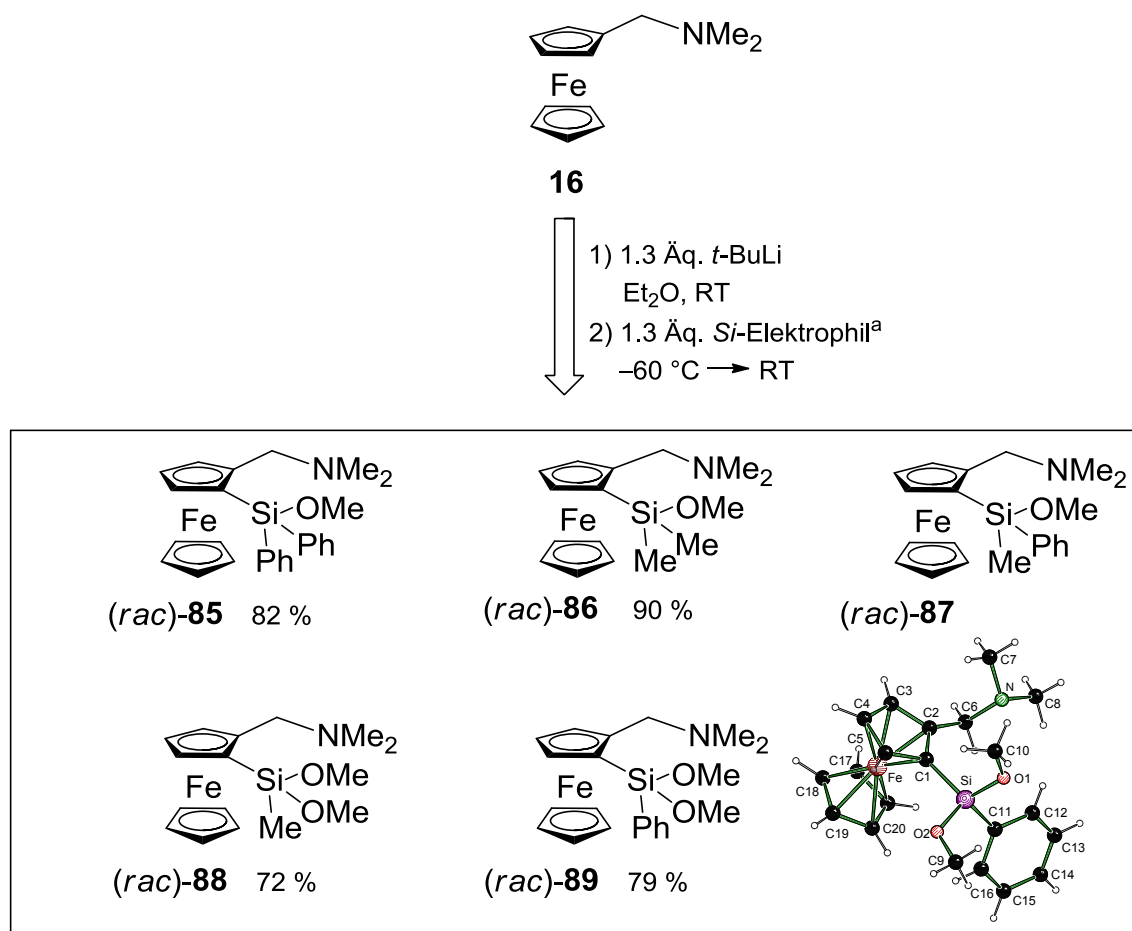
5. Zusammenfassung und Summary

5.1. Zusammenfassung

Im Zuge der vorliegenden Arbeit gelang es unter Einsatz klassischer Darstellungsmethoden neue planarchirale Ferrocenylalkoxyderivate des Siliciums zu synthetisieren, die durch Funktionalisierung in eine Vielzahl von neuartigen Verbindungen überführt werden konnten. Des Weiteren gibt die vorliegende Arbeit vertiefte Einblicke in den stereochemischen Verlauf der asymmetrischen Deprotonierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (**16**) mittels stöchiometrischer sowie katalytischer Mengen (*R,R*)-TMCDA (**17**). Durch vergleichende strukturelle Untersuchungen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen zur Reaktivität der eingesetzten Lithiumalkyle und Stabilität der erhaltenen Produkte konnten neue Kenntnisse zur Struktur-Reaktivitäts-Beziehung bei besagten Deprotonierungsreaktionen gewonnen werden.

A Planarchirale *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocenylmethoxysilane als Vorstufe neuartiger Silanole: Synthese, Struktur und Funktionalisierung.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die 1,2-disubstituierten Ferrocenylmethoxysilane (*rac*)-**85-89** dargestellt, die als Vorstufe der entsprechenden Silanole auf Ferrocenbasis dienen sollten. Dies gelang durch die erprobte Methode der *ortho*-Lithierung mittels *t*-BuLi bei Raumtemperatur und anschließender Reaktion mit ausgewählten Siliciumelektrophilen (vgl. Schema 5.1).

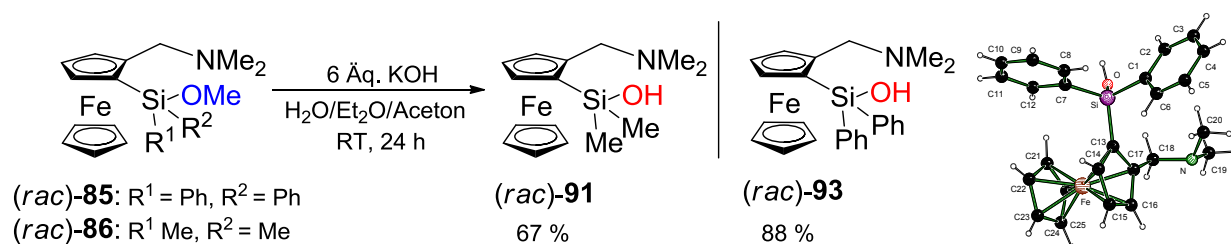


^a Si-Elektrophil: Me₂Si(OMe)₂, MePhSi(OMe)₂, Ph₂Si(OMe)₂, MeSi(OMe)₃, PhSi(OMe)₃

Schema 5.1 Synthese der Ferrocenylmethoxysilane (*rac*)-**85-89**.

Schema 5.1 zeigt die Syntheseroute und die daraus resultierenden planarchiralen Ferrocenylmethoxysilane. So konnten aufbauend auf den eigenen Forschungsergebnissen aus der Masterarbeit innerhalb dieser Arbeit die neuartigen planarchiralen Ferrocenyldimethoxysilane (*rac*)-**88** und (*rac*)-**89** erstmalig dargestellt und vollständig charakterisiert werden. Das hohe Interesse dieser Verbindungsklassen ist vor allem auf ihren potentiellen Einsatz als chirale Ferrocenylliganden in asymmetrischen Synthesen zurückzuführen. Ein weiterer Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit umfasste das Gebiet der Silanolchemie. Ausgehend von den entsprechenden Methoxysilanen konnte durch basische Hydrolyse der Zugang und die vollständige Charakterisierung der Verbindungen (*rac*)-**91** und (*rac*)-**93** erstmalig ermöglicht werden (vgl. Schema 5.2).

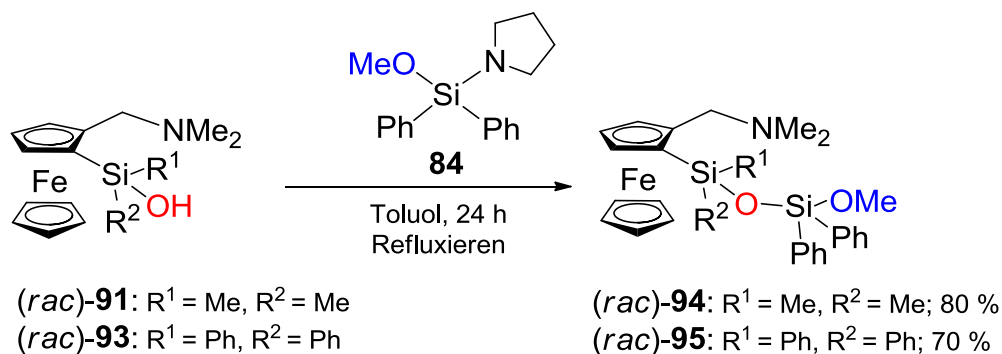
5. Zusammenfassung und Summary



Schema 5.2 Synthese der Ferrocenylsilanole $(rac)\text{-91}$ und $(rac)\text{-93}$.

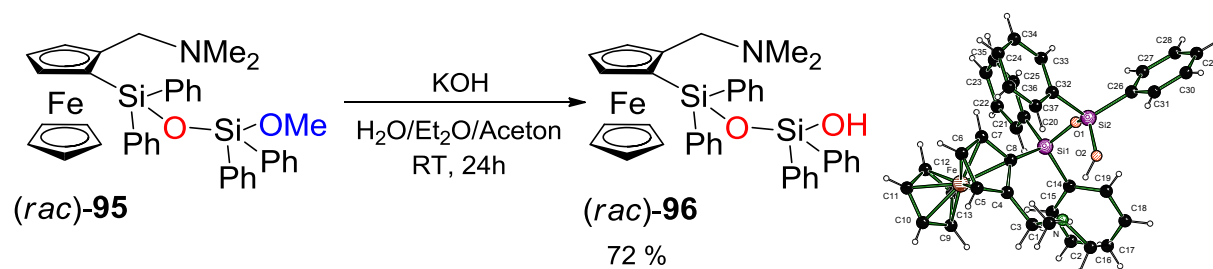
Alle hier aufgeführten Verbindungen erwiesen sich als äußerst kondensationsunempfindlich und erweitern somit das Gebiet der stabilen Silanole.

Um das Gebiet planarchiraler Ferrocene weiter zu erschließen und gleichsam das Reaktionsverhalten und die Funktionalisierungsmöglichkeiten von Ferrocenylsilanolen zu untersuchen, wurden Ferrocenylsilanol $(rac)\text{-91}$ und $(rac)\text{-93}$ mit Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan (**84**) zu neuartigen planarchiralen Ferrocenylmethoxysiloxanen $(rac)\text{-94}$ und $(rac)\text{-95}$ umgesetzt (vgl. Schema 5.3).



Schema 5.3 Synthese des neuartigen Ferrocenylmethoxysiloxan $(rac)\text{-94}$ und $(rac)\text{-95}$.

Als weiteres Ergebnis konnte das planarchirale Ferrocenylhydroxysiloxan $(rac)\text{-96}$ erstmalig aus der Hydrolyse der entsprechenden Methoxyfunktion dargestellt und vollständig charakterisiert werden (vgl. Schema 5.4).

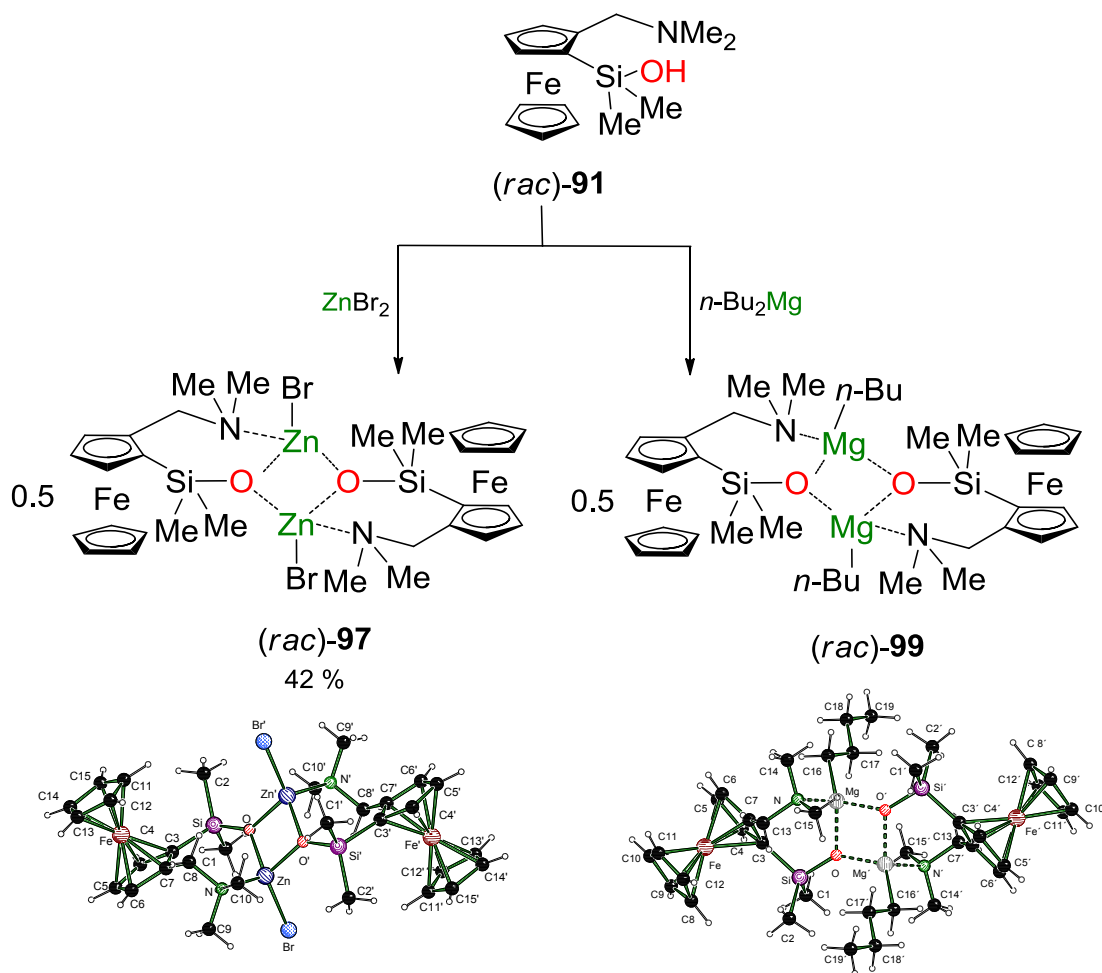


Schema 5.4 Darstellung der neuartigen Verbindung $(rac)\text{-96}$.

5. Zusammenfassung und Summary

Die Darstellung der neuartigen Verbindung (*rac*)-**96** und dessen vollständige Charakterisierung erfolgte in Analogie zu den bisher beschriebenen Syntheserouten von Ferrocenylsilanolen.

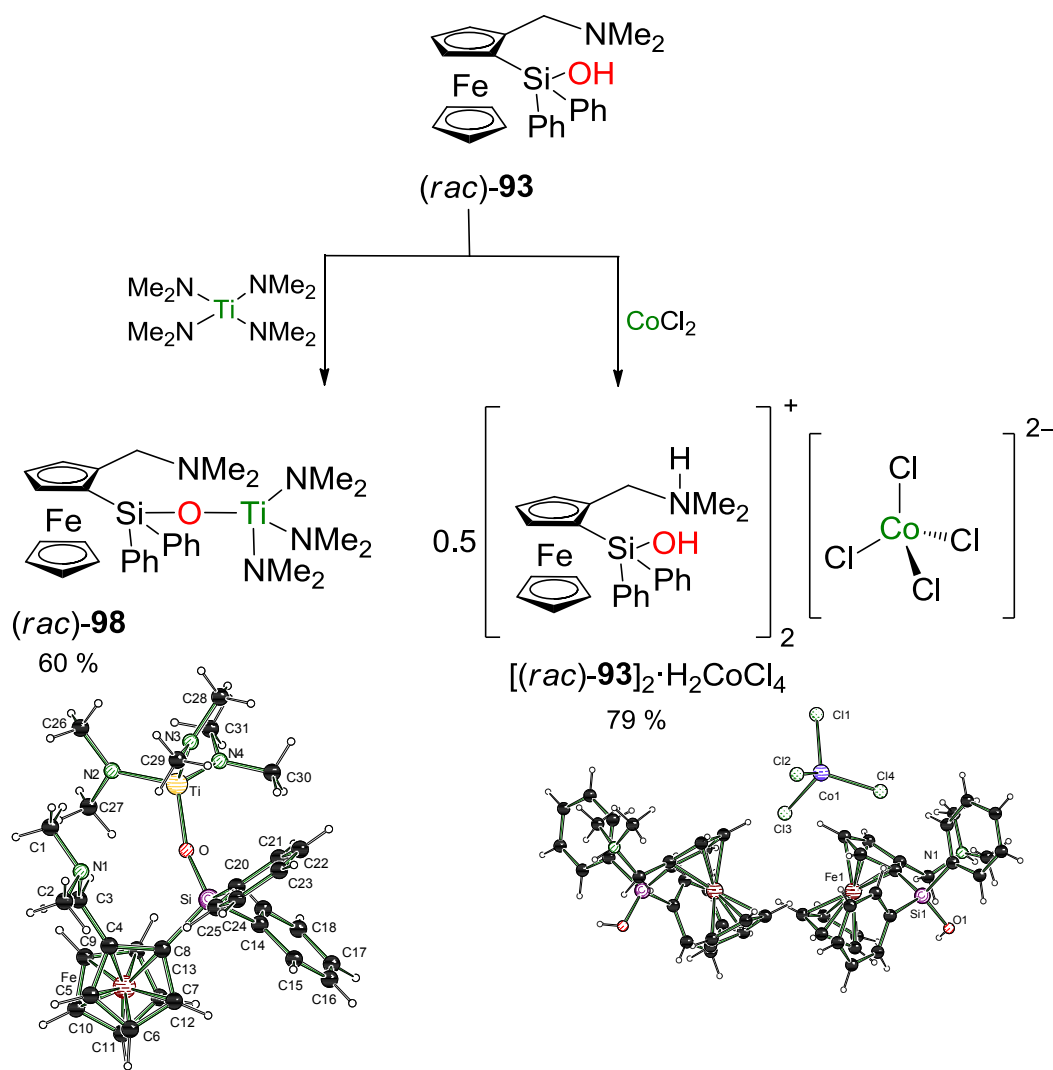
Eine weitere Fragestellung dieser Arbeit betraf das Reaktionsverhalten der Ferrocenylsilanole gegenüber Metallsalzen. Hierzu wurde (*rac*)-**91** ohne Schutzgasatmosphäre in nicht getrocknetem Aceton gelöst und mit Zink(II)bromid als einfaches zweiwertiges Metallsalz versetzt und zur langsamen Kristallisation gebracht. Es hatte sich durch Deprotonierung der Si–OH-Einheit ein neuartiges Metallasilanolat mit zentraler Si–O–Zn-Einheit gebildet, welches erste Anzeichen einer erstaunlichen Hydrolysestabilität aufweist (vgl. Schema 5.5).



Schema 5.5 Darstellung der Metallasilanolate (*rac*)-**97** und (*rac*)-**99** ausgehend von Ferrocenyldimethylsilanol (*rac*)-**91**.

5. Zusammenfassung und Summary

Bei Umsetzung von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol mit einem Äquivalent Dibutylmagnesium in der Kälte und Lagerung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ konnte das neuartige ferrocenylbasierte Magnesiumsilanolat (*rac*)-**99** isoliert werden (vgl. Schema 5.5). In der Literatur sind bisher nur wenige Beispiele einer Si–O–Ti-Bindung bekannt, obwohl Titansilanolate unter den ersten Metallsilanolate waren und als potentielle Vorläufer für neue Materialien erprobt wurden.^[132,133] Bei der Umsetzung des Silanols (*rac*)-**93** mit Tetrakis(dimethylamino)titan bildeten sich orangefarbene Kristalle, welche unter Schutzgas erstmalig einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen wurden (vgl. Schema 5.6). (*rac*)-**98** stellt an dieser Stelle den ersten Vertreter der Substanzklasse der ferrocenylsubstituierten Titansilanolate dar.



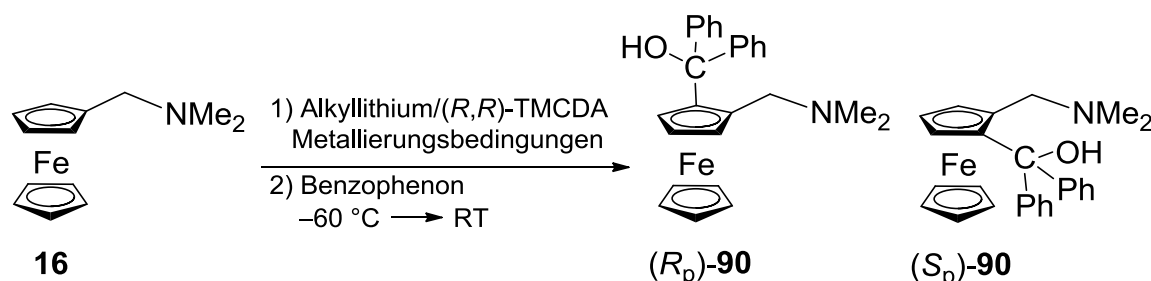
Schema 5.6 Darstellung des Metallsilanolats $[(rac)\text{-}93]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ und der Verbindung (*rac*)-**98** ausgehend von Ferrocenyldiphenylsilanol (*rac*)-**93**.

5. Zusammenfassung und Summary

Als weiteres zweiwertiges Metallsalz wurde im Verlauf dieser Studien Cobalt(II)chlorid als Beispiel eines halogenierten Metallsalzes eingesetzt. Das Ferrocenylsilanol (*rac*)-**93** wurde mit CoCl_2 ohne Schutzgasatmosphäre versetzt und zur langsamen Kristallisation gebracht (vgl. Schema 5.6). Entgegen der erwarteten Ausbildung eines Cobaltsilanolats zeigte die Einkristallröntgenstrukturanalyse die Protonierung des Edukts mit CoCl_4^{2-} als Gegenion.

B Einfacher und effizienter Zugang zu enantiomerenreinen, 1,2-disubstituierten Systemen des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens (**16**).

Zusätzlich zu der Strategie, die auf der diastereoselektiven *ortho*-Metallierung durch chirale Gruppen beruht, basiert ein weiterer Ansatz zur Synthese von planarchiralen Ferrocenen auf der Verwendung von chiralen Hilfsreagenzien zur *ortho*-Lithiierung von prochiralen Ferrocenen. Da TMCDA ein leicht zugängliches chirales Auxiliar ist, war dessen Einsatz in der asymmetrischen Lithiierung des achiralen Ferrocens **16** besonders interessant. Eingangs wurde der Einsatz verschiedener Alkylolithiumreagentien in der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **16** untersucht (vgl. Schema 5.7 und Tabelle 5.1).



Schema 5.7 TMCDA-vermittelte *ortho*-Lithiierung ausgehend von **16** unter Verwendung variierender Metallierungsbedingungen.

Bei der Erprobung kommerziell erhältlicher Lithiumalkylverbindungen in Kombination mit einem doppelten Überschuss an (*R,R*)-TMCDA (**17**) in einem entsprechenden Lösungsmittelgemisch stellte sich heraus, dass *n*-BuLi/**17** in einer gewissen Stereoselektivität (e.r. = 84:16) resultierte, allerdings nur einen geringen Umsatz erbrachte. Als die reaktivste Mischung erwies sich *t*-BuLi/**17**, aber die *ortho*-Lithiierung verlief nahezu unter Ausbleiben einer Stereoselektivität (e.r. = 53:47). *s*-BuLi/**17** erbrachte eine nicht signifikant verbesserte Stereoselektivität und einen höheren Umsatz bei tieferen Temperaturen als *n*-BuLi.

5. Zusammenfassung und Summary

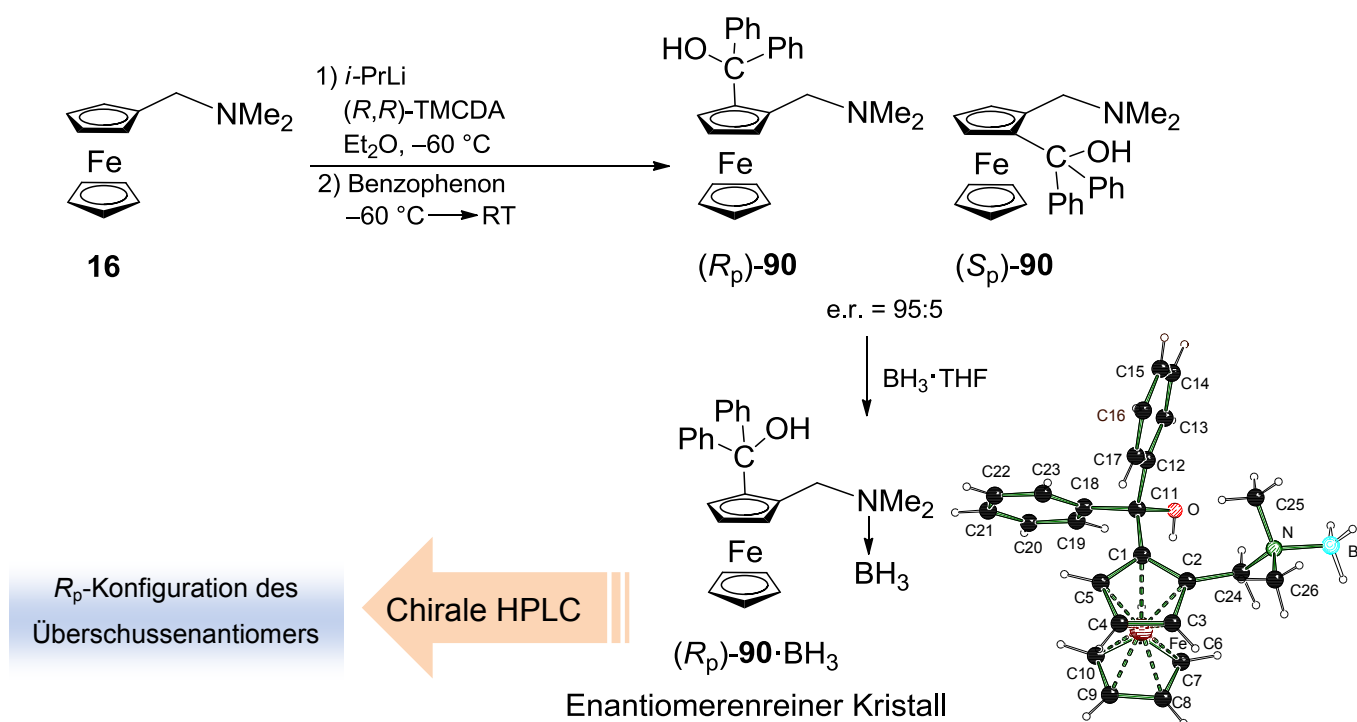
Tabelle 5.1 Untersuchte Reaktionsbedingungen für die TMCDA-vermittelte *ortho*-Lithiierung ausgehend von **16** und anschließende Umsetzung mit Benzophenon.

Äq. TMCDA	<i>Li</i> -Alkyl	LM	Zeit h	T °C	Ausbeute ^a %	e.r. ^b
2	<i>n</i> -BuLi	Hexan/Et ₂ O	6	-30 °C	28	84:16
2	<i>n</i> -BuLi	Hexan/Et ₂ O	6	-60 °C	-	-
2	<i>t</i> -BuLi	Pentan/Et ₂ O	3	-30 °C	77	53:47
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	6	-30 °C	30	87:13
2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	48	-78 °C	32	91:9
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	6	-60 °C	94	95:5
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/THF	6	-60 °C	92	50:50
2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Toluol	6	-30 °C	-	-

^a Isoliertes Produkt. ^b Bestimmt über chirale HPLC.

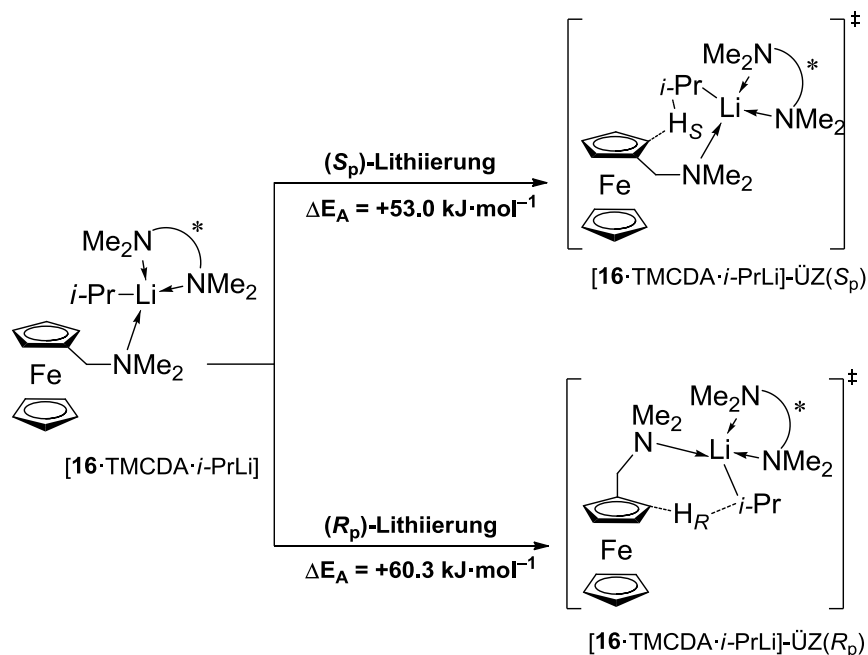
Innerhalb der Versuchsreihe mit ausgewählten Lithiumalkylen zeigte sich das höchste Enantiomerenverhältnis folglich nur durch *ortho*-Metallierung mittels *i*-PrLi. Zugleich konnte die absolute Konfiguration des Überschussenantiomers durch die Kombination aus Einkristallröntgenstrukturanalyse und chiraler HPLC-Methode entschlüsselt werden. Die (*R*_p)-Konfiguration der 1,2-disubstituierten Abfangverbindung wurde durch die Reaktion von Aminocarbinol (*R*_p)-**90** mit BH₃ festgestellt (vgl. Schema 5.8).

5. Zusammenfassung und Summary



Schema 5.8 Derivatisierung des 1,2-disubstituierten Carbinols **90** und darauffolgende Bestimmung der absoluten Konfiguration durch Einkristallröntgenstrukturanalyse in Kombination mit chiraler HPLC.

Zur Erklärung der Produktbildung und insbesondere der unterschiedlichen Stereoselektivität der verschiedenen Lithiumalkyle bei *ortho*-Lithiierung von **16** wurden quantenchemische Studien durchgeführt.

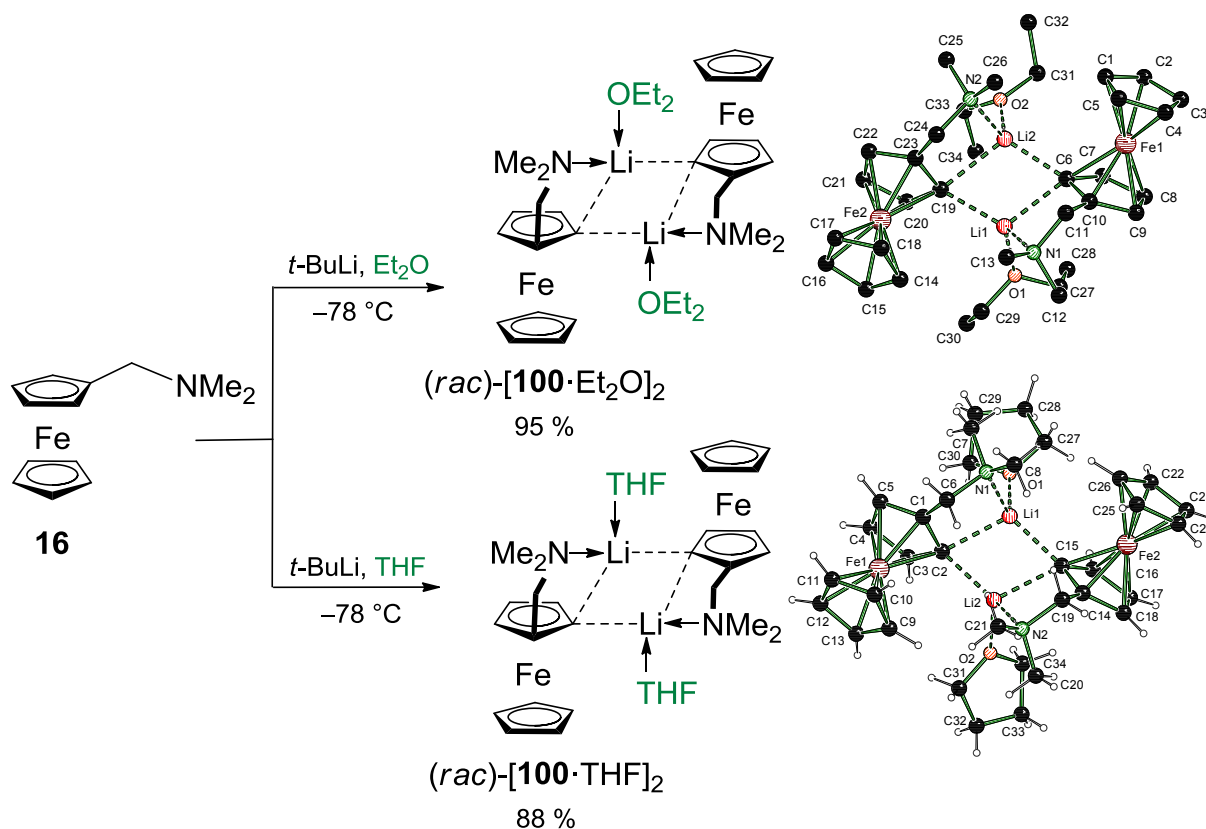


Schema 5.9 Stereoselektive *ortho*-Lithiierung ausgehend von [16·TMEDA·*i*-PrLi]; [M052X/6-31+G(d)].

5. Zusammenfassung und Summary

In Schema 5.9 finden sich die entsprechenden stereoselektiven Übergangszustände für die Abstraktion der beiden prochiralen *ortho*-Wasserstoffatome, ausgehend vom Prälithierungskomplexes [**16**·TMCDA·*i*-PrLi] in der Zusammenfassung. Tatsächlich ist die Deprotonierung, welche in der lithiierten Spezies zur (*S_p*)-Konfiguration führt, um 7.3 kJ·mol⁻¹ gegenüber dem zum (*R_p*)-konfigurierten möglichen Übergangszustand bevorzugt. Diese Energiedifferenz ist zufriedenstellend in Einklang mit den Enantiomerenverhältnissen, die in Abfangprodukten bei *ortho*-Lithiierung von **16** mit *i*-PrLi ermittelt wurden.

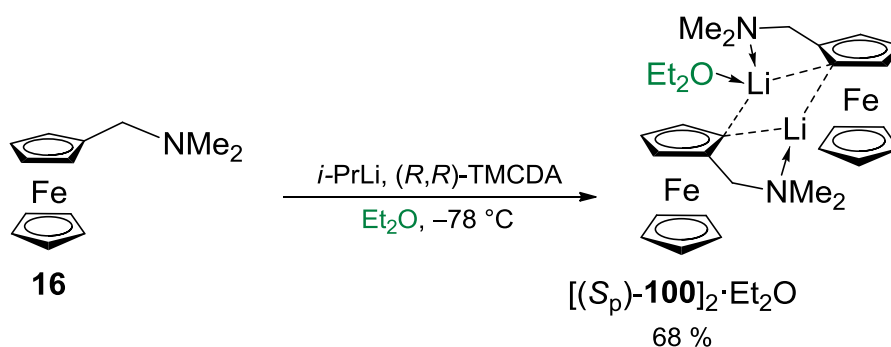
Im weiteren Verlauf dieser Dissertation wurde versucht das racemische lithiierte Intermediat zu isolieren. Hierfür wurde **16** mit *t*-BuLi in Diethylether, sowie THF, bei -78 °C umgesetzt. Nach dreitägiger Aufbewahrung des Reaktionsgemischs bei -78 °C fiel die lithiierte Spezies in Form von roten, kristallinen Blöcken aus, die als Dietherate (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂ und (*rac*)-[**100**·THF]₂ des dimeren Lithioferrocens identifiziert werden konnten (vgl. Schema 5.10).



Schema 5.10 Darstellung der racemischen Dietherate (*rac*)-[**100**·Et₂O]₂ und (*rac*)-[**100**·THF]₂.

5. Zusammenfassung und Summary

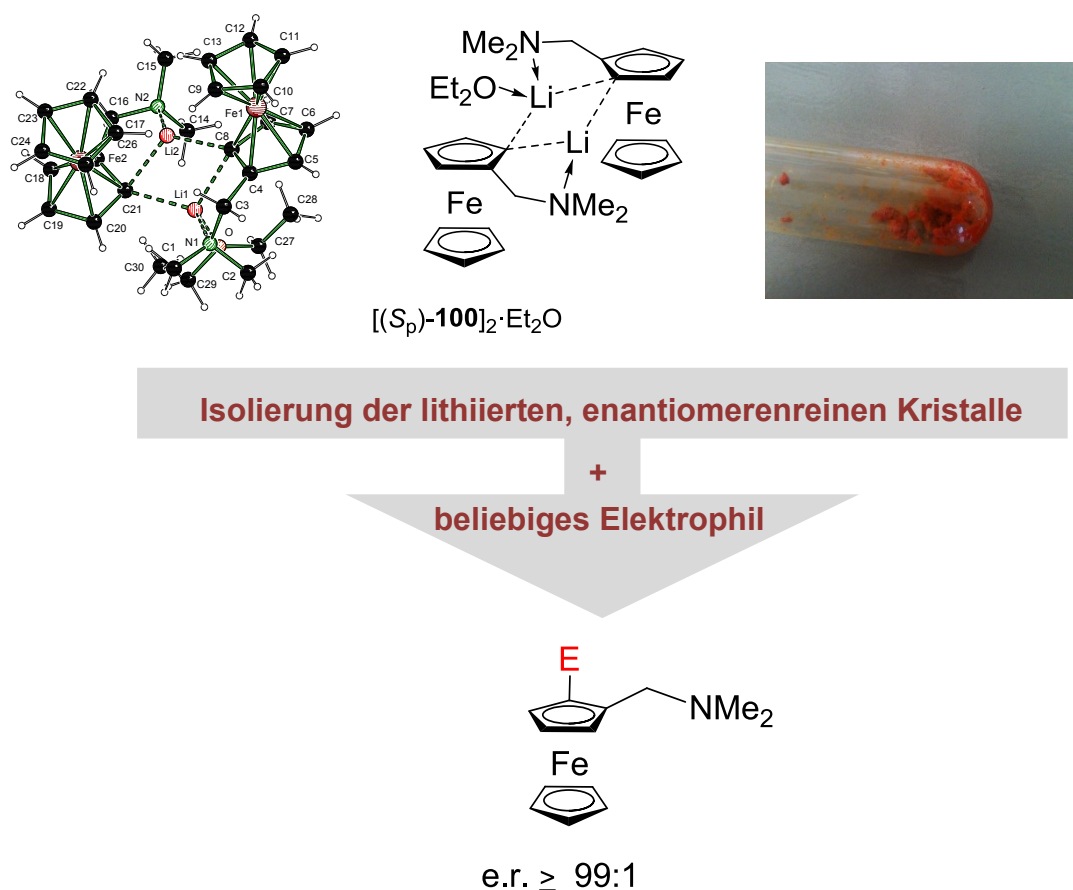
Es handelt sich hierbei um die ersten kristallin isolierten lithiierten Intermediate des *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocens. Zum Verständnis der Reaktivität und der Aufklärung von Reaktionsmechanismen ist die Kenntnis der auftretenden Strukturen und Aggregate von entscheidender Bedeutung. Die Ermöglichung der Isolierung von Intermediaten und Zwischenprodukten einer Reaktion ist stark mit deren Stabilisierung verbunden. Zur Stabilisierung der Lithiumintermediate werden dabei häufig koordinierende Gruppen, wie Diamine, eingesetzt. Das lithiierte Intermediat der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung mittels des Diamins, TMCDA konnte nach dreitägiger Aufbewahrung des Reaktionsgemisches bei -78°C in Form von hellroten Plättchen in einer Ausbeute von 68 % kristallisiert werden.



Schema 5.11 Darstellung des Monoetherats des homochiralen Dimers $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

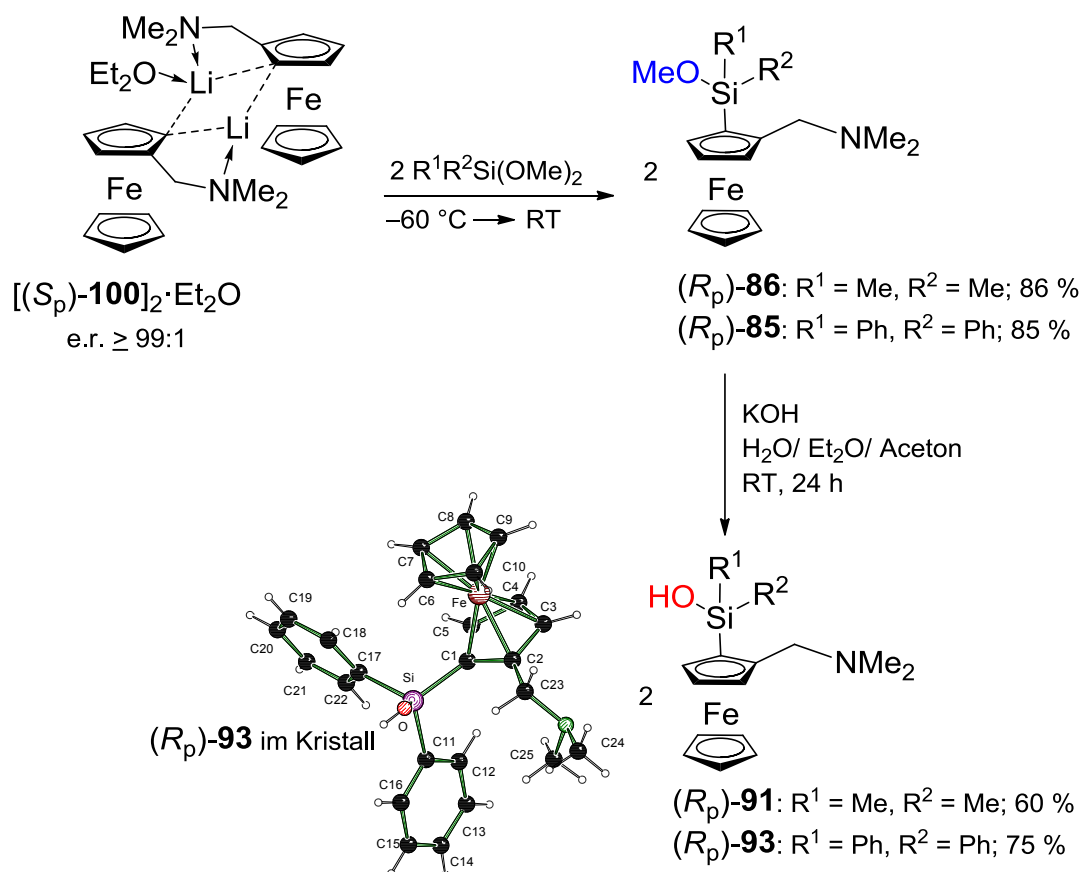
Zu unserer Überraschung war das derart erhaltene Aggregat nicht durch das TMCDA koordinierte und stabilisierte Lithioferrocen, sondern ein Etherkoordiniertes dimeres Aggregat $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (vgl. Schema 5.11). Wurde die lithiierte Spezies $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ längere Zeit bei -78°C aufbewahrt, setzte die vollständige Kristallisation des enantiomerenreinen Aggregats ein.

5. Zusammenfassung und Summary



Schema 5.12 Neuartiger Zugang zu enantiomerenreinen Systemen ausgehend von $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Es resultierte gemäß Schema 5.12 die höchst stereoselektive Bildung des enantiomerenreinen Produktes (R_p)-**90** in einem Enantiomerenverhältnis von e.r. \geq 99:1 und einer Ausbeute von 68 % an isoliertem Produkt. Folglich ist es somit erstmals möglich die enantiomerenreine, lithiierte Spezies $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ durch *i*-PrLi, als Lithierungsreagenz, TMCDa als chirales Auxiliar, sowie der Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen, gezielt zur Kristallisation zu bringen. Dadurch steht ein lithiiertes Intermediat zur Verfügung, welches durch Reaktion mit beliebigen Elektrophilen in dem jeweiligen enantiomerenreinen (e.r. \geq 99:1) Produkt gemäß Schema 5.12 resultiert.



Schema 5.13 Darstellung der enantiomerenreinen Verbindungen $(R_p)\text{-85}$ und $(R_p)\text{-86}$ über die in dieser Arbeit vorgeschlagene Syntheseroute ausgehend von $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und deren Funktionalisierung.

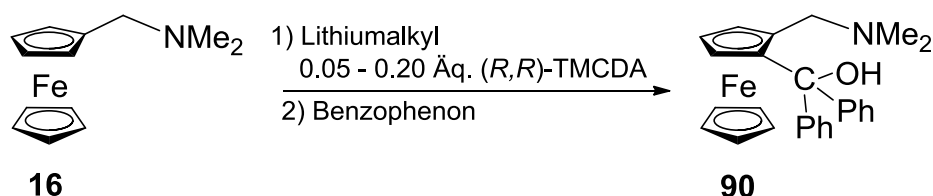
Über die in dieser Doktorarbeit bereits ausführlich beschriebene Syntheserouten konnten über die Isolierung der enantiomerenreinen lithiierten Spezies $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ und einer anschließenden Abfangreaktion durch Dimethoxysilane der Zugang zu enantiomerenreinem $(R_p)\text{-85}$ und $(R_p)\text{-86}$ geebnet werden (vgl. Schema 5.13).

C Katalytische Aktivität von (R,R) -TMCDa (17) in der asymmetrischen Deprotonierung von N,N -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (16).

Da die Gegenwart eines ligandbasierten oder intramolekular vorliegenden Zentrums definierter Chiralität eine wichtige Voraussetzung ist, um eine bestimmte Konfiguration in stereomerenangereicherten Organolithiumverbindungen zu induzieren, war es folglich überraschend, dass das lithiierte Intermediat $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ keinerlei Koordination der Lithiumzentren durch das chirale Additiv TMCDa aufweist, welches bei seiner Synthese verwendet worden war.

5. Zusammenfassung und Summary

Dieses bemerkenswerte Auftreten veranlasste die genauere Untersuchung zur Stereoselektivität der *ortho*-Lithiierung von **16** unter Verwendung katalytischer Mengen des chiralen Auxiliars TMCDa. In Folge dessen wurde im Zuge dieser Doktorarbeit die katalytische stereoselektive *ortho*-Lithiierung von **16** (vgl. Tabelle in Abbildung 5.1) erstmalig untersucht.



Äq. TMCDa	<i>Li</i> -Alkyl	LM	Zeit h	T °C	Ausbeute ^a %	e.r. ^b
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	86 ^c	81:19
0.1	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	82 ^c	78:22
0.05	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	83 ^c	71:29
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	17	82:18
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	2	-78 °C → RT	94 ^c	85:15
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	96	-78 °C	93 ^c	86:14
-	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	47	50:50

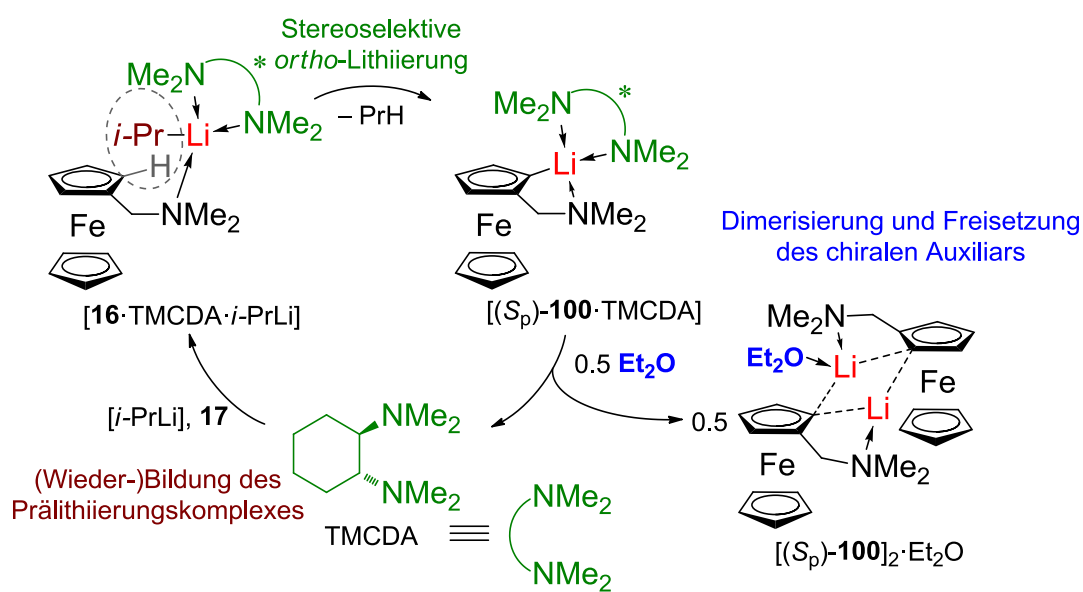
^a Isoliertes Produkt. ^b Bestimmt über chirale HPLC. ^c Die Ausbeute im Rohprodukt lag bei > 95 % (bestimmt durch NMR-Spektroskopie).

Abbildung 5.1 Untersuchte Reaktionsbedingungen für die asymmetrische TMCDa-vermittelte Lithiierung von **16** und anschließende Umsetzung mit Benzophenon unter Bildung von Carbinol **90**.

Es zeigte sich, dass 0.2 Äquivalente TMCDa und 1.3 Äquivalente *i*-PrLi bei -78 °C in einer Pentan/Et₂O-Mischung binnen 96 Stunden zu einem nahezu quantitativen Umsatz und einem Enantiomerenverhältnis von 81:19 im durch Umsetzung mit Benzophenon erhaltenen Abfangprodukt führten. Bei Verwendung von nur 0.05 Äquivalenten TMCDa verschlechterte sich die Stereoselektivität (e.r. = 71:29), während der Umsatz nahezu qualitativ blieb. Dies lässt darauf schließen, dass *i*-PrLi in Et₂O bei tiefen Temperaturen dazu fähig ist, **16** auch in Abwesenheit eines koordinierenden Additivs zu metallieren. Es ist hervorzuheben, dass die Reaktion nicht quantitativ ablief, wenn zur Reaktionsmischung zwar katalytische Mengen TMCDa, jedoch kein Et₂O hinzugefügt wurden. Stattdessen wurde nur ein Umsatz bis zum Stoffmengenanteil von TMCDa festgestellt.

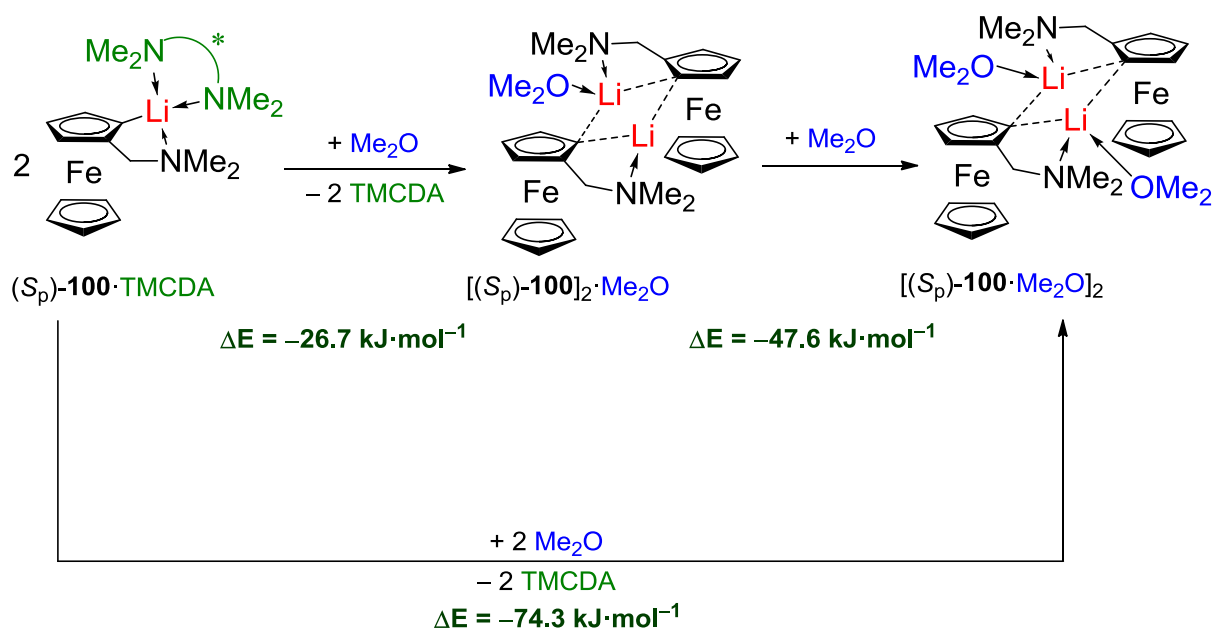
5. Zusammenfassung und Summary

Et₂O ist offensichtlich essentiell für die Ermöglichung der katalytischen Aktivität von TMCDA. Da sich in literaturbekannten Versuchen TMCDA (**17**) als stark koordinierender und stabilisierender Ligand gegenüber Lithiumverbindung auszeichnete, stellte sich die Frage, aus welchen Gründen ein solches Vorliegen innerhalb der dimeren Molekülstruktur von Verbindung [(S_p)-**100**]₂·Et₂O nicht zu beobachten war?



Schema 5.14 Postulierter Katalysezyklus der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von **16** mit substöchiometrischen Mengen TMCDA.

Aus der Molekülstruktur des lithiierten Intermediats lässt sich ein möglicher Mechanismus (gemäß Schema 5.14) für die Freisetzung von TMCDA ableiten: Offensichtlich ist bei der Aggregation des Lithioferrocens zu einem stabilen Dimer ein zweizähniger Ligand wie TMCDA wegen des erhöhten sterischen Anspruchs gegenüber dem einzähnigen Etherdonor ungeeignet, um im Dimer die Lithiumzentren zu koordinieren (vgl. Schema 5.14). Im Unterschied dazu wird die Dimerisierung energetisch sehr günstig, sobald die Bildung eines Etherats oder Dietherats in Betracht gezogen wird (vgl. Schema 5.15). Dies resultiert dann in der Freisetzung des chiralen Katalysators TMCDA aus dem lithiierten Intermediat und seiner weiteren Aktivität im Katalysezyklus.



Schema 5.15 Dimerisierung von $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCDA}]$ zu $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Me}_2\text{O}$ und $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{Me}_2\text{O}]_2$ unter Freisetzung von TMCDA durch Koordination von Me_2O ; [M052X/6-31G+(d)].

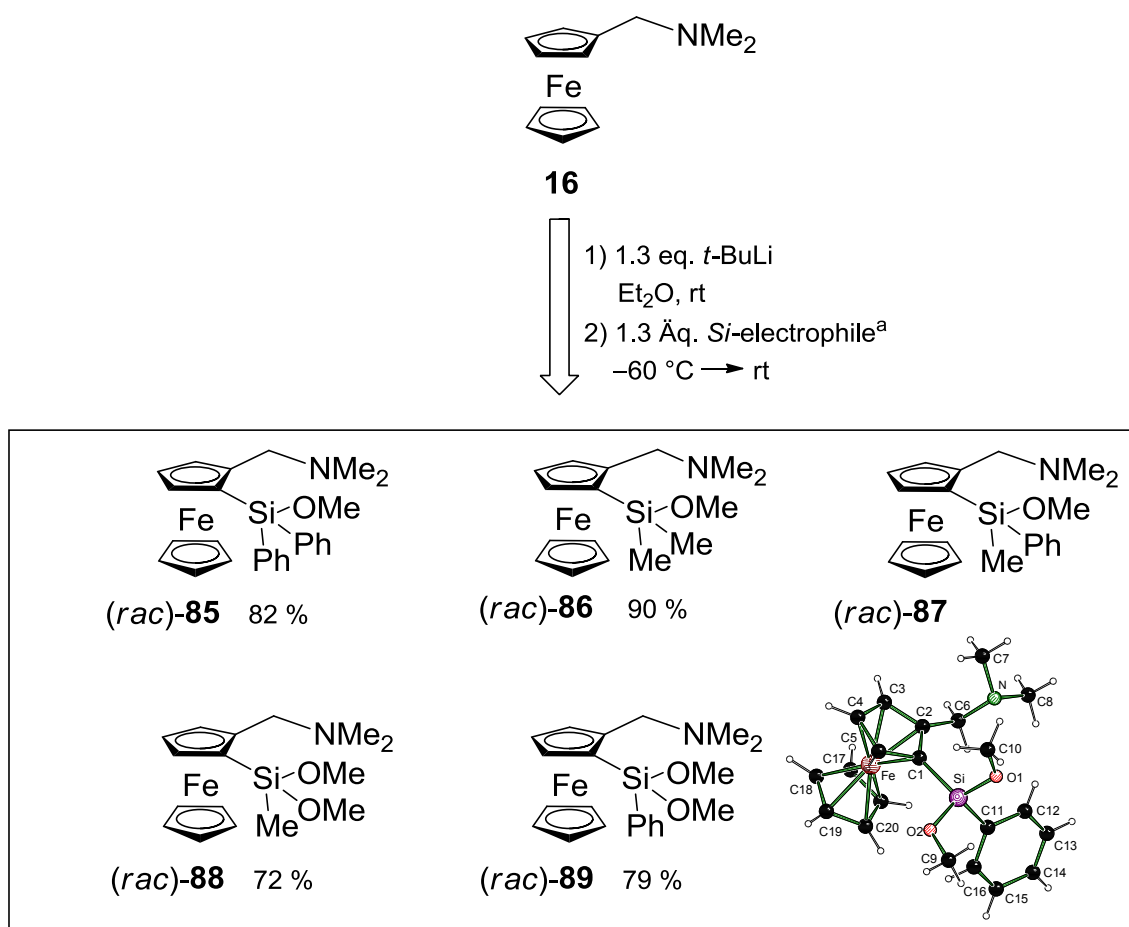
Mit der vorliegenden Doktorarbeit gelang die Entwicklung einer effizienten und hochgradig stereoselektiven Desymmetrierung von N,N -Dimethyl(aminomethyl)-ferrocen durch *ortho*-Lithiierung, die eine Alternative zur bereits etablierten Lithiierung des chiralen Derivats „Ugi-Amin“ bietet. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen des chiralen Auxiliars TMCDA möglich ist, was diese Reaktion als ein neues vielversprechendes Beispiel für eine katalytische und stereoselektive Deprotonierungsreaktion im Bereich der Organolithiumchemie ausweist.

5.2. Summary

The present work demonstrates the synthesis of new planarchiral ferrocene alkoxy derivatives of silicon and their following functionalization into a variety of novel compounds. Furthermore an insight into the stereochemical outcome of the asymmetric deprotonation of N,N -dimethyl(aminomethyl)ferrocene (**16**) by using stoichiometric and catalytic amounts of (R,R) -TMCDA (**17**) is given. A comparison of structural studies in combination with quantum chemical calculations on the reactivity of alkyl lithium and the stability of the obtained products brings new knowledge of the structure-reactivity relationship.

A Planarchirale *N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocenylmethoxysilanes as precursors of novel silanols: Synthesis, structure and functionalization.

At the beginning of this work, the 1,2-disubstituted ferrocenylmethoxysilanes (*rac*)-**85-89** were synthesized, which should operate as precursors for the corresponding ferrocene-based silanols. This was achieved by the proven method of *ortho*-lithiation using *t*-BuLi at room temperature followed by reaction with selected silicon electrophiles (see Scheme 5.1).



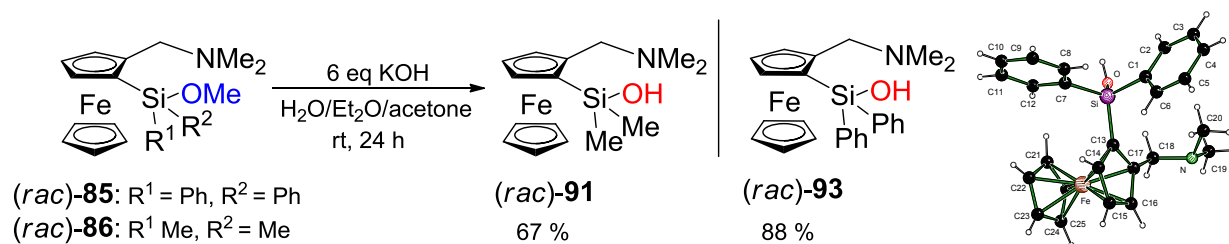
^a Si electrophiles: Me₂Si(OMe)₂, MePhSi(OMe)₂, Ph₂Si(OMe)₂, MeSi(OMe)₃, PhSi(OMe)₃

Scheme 5.1 Synthesis of ferrocenylmethoxysilanes (*rac*)-**85-89**.

Scheme 5.1 shows the synthetic route and the resulting planarchiral ferrocenylmethoxysilanes. So based on my own research results from the master thesis, within this work, the novel planarchiral ferrocenyldimethoxysilanes (*rac*)-**88** and (*rac*)-**89** are synthesized and fully characterized for the first time.

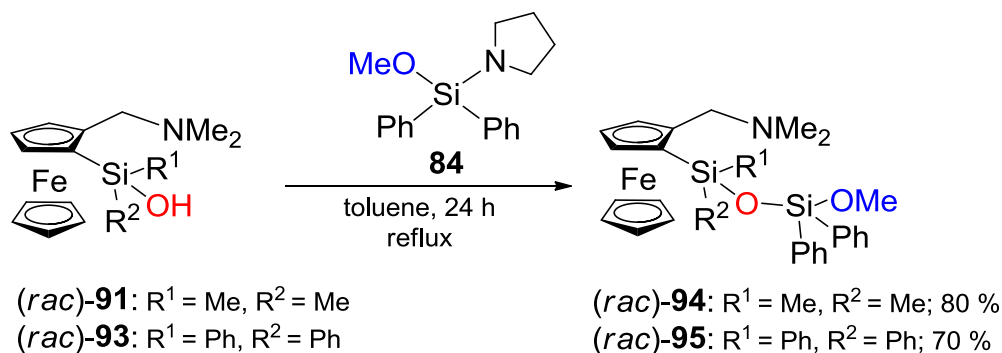
5. Zusammenfassung und Summary

The great interest in this class of compounds is mainly due to their potential use as chiral ferrocenyl ligands in the asymmetric syntheses. Another focus of this study covered the area of silanol chemistry. Starting from the corresponding methoxysilanes the access and the complete characterization of the compounds (*rac*)-**91** and (*rac*)-**93** by basic hydrolysis was made possible for the first time (see Scheme 5.2).



Scheme 5.2 Synthesis of ferrocenylmethoxysilanols (*rac*)-**91** and (*rac*)-**93**.

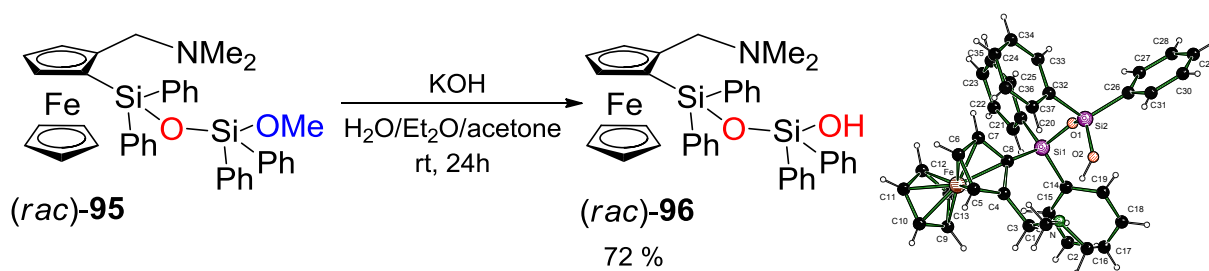
All compounds mentioned here proved to be extremely insensitive against condensation and expand the field of stable silanols. In order to investigate the area of planarchiral ferrocenes further, silanol (*rac*)-**91** and (*rac*)-**93** were converted with methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilane (**84**) into novel planarchiral ferrocenylmethoxysiloxanes (*rac*)-**94** and (*rac*)-**95** (see Scheme 5.3).



Scheme 5.3 Synthesis of novel ferrocenylmethoxysilanes (*rac*)-**94** und (*rac*)-**95**.

Further the planarchiral ferrocenylhydroxysiloxane (*rac*)-**96** resulting from the hydrolysis of the corresponding ferrocenylmethoxysilane was for the first time described and fully characterized (see Scheme 5.4).

5. Zusammenfassung und Summary

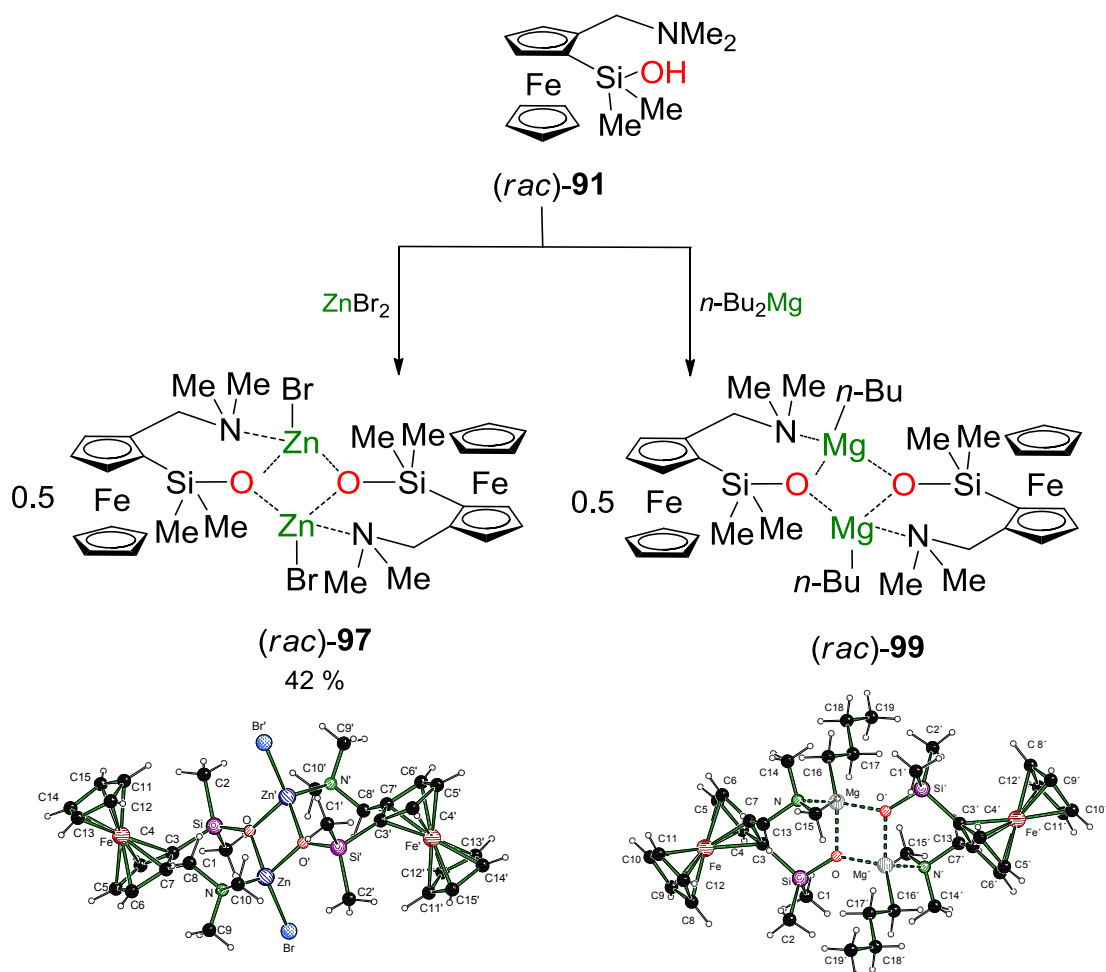


Scheme 5.4 Synthesis of novel compound (*rac*)-**96**.

The presentation of the novel compound (*rac*)-**96** and its complete characterization was carried out analogously to the previously described synthetic routes for ferrocenylsilanoles.

Another question of this thesis concerned the reaction behavior of ferrocenylsilanoles towards metal salts. Therefore (*rac*)-**91** was solved in acetone and after that reacted with zinc(II) bromide resulting in a slow crystallization.

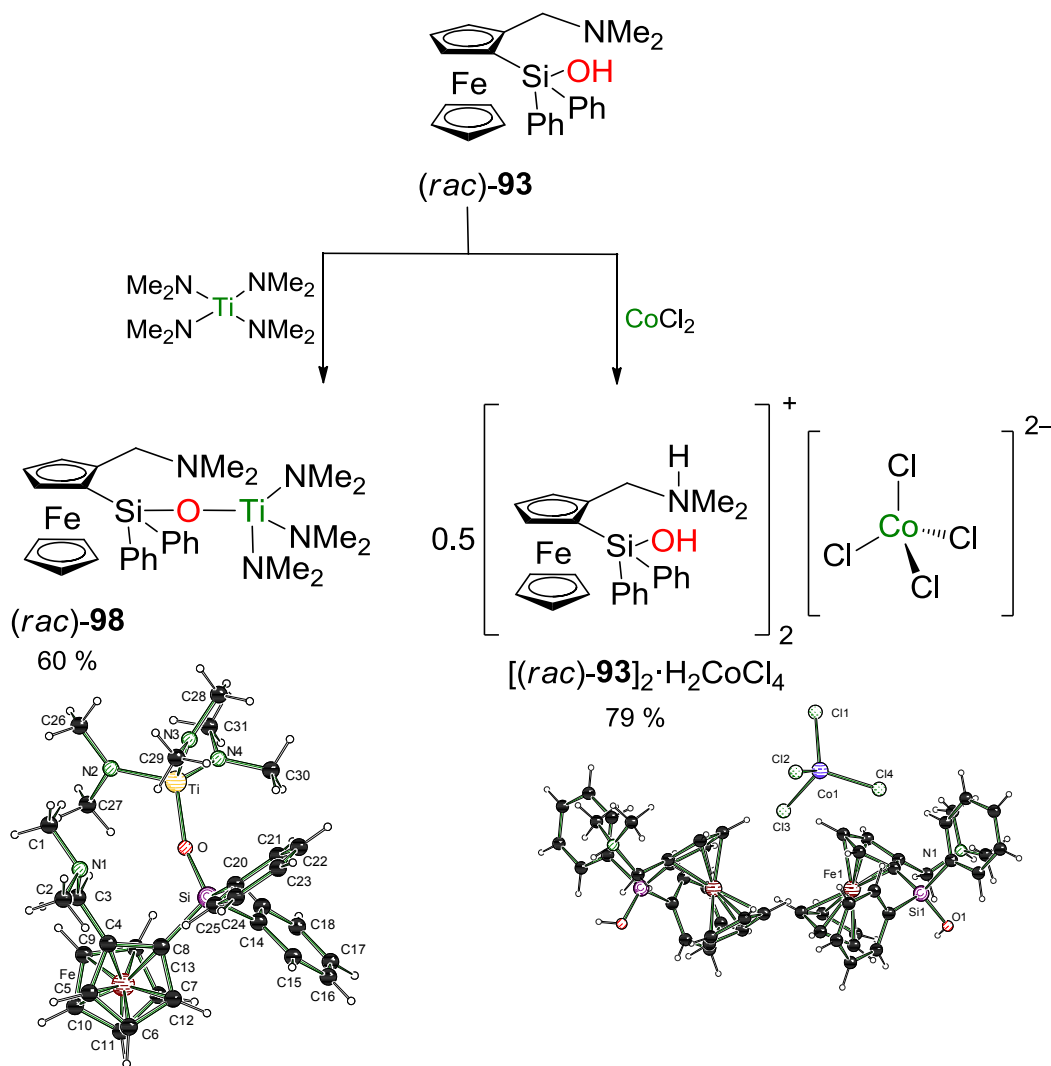
A novel metallasilanolate with central Si–O–Zn unit was formed by deprotonation of the Si–OH moiety, showing first signs of stability against hydrolysis (see Scheme 5.5).



Scheme 5.5 Synthesis of metallasilanolates $(rac)\text{-97}$ and $(rac)\text{-99}$ from ferrocenyldimethylsilanole $(rac)\text{-91}$.

In the reaction of dimethylsilanole $(rac)\text{-91}$ with one equivalent of dibutylmagnesium at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ the novel ferrocenyl-based magnesiumsilanolate $(rac)\text{-97}$ was isolated (see Scheme 5.5).

So far, only few examples of a Si–O–Ti bond are known in the literature, although one of the first metallasilanolate was titanium based. The reaction of $(rac)\text{-93}$ with tetrakis(dimethylamino)titanium resulted in the formation of orange crystals, which were first time subjected to an X-ray structure analysis under protective gas (see Scheme 5.6). $(rac)\text{-98}$ represents at this point the first member of the class of ferrocenyl-based titanium silanolates.

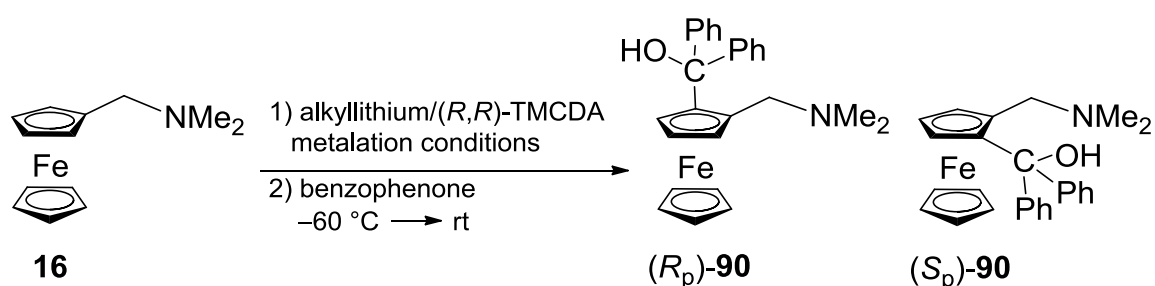


Scheme 5.6 Synthesis of $[(rac)\text{-93}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ and $(rac)\text{-98}$ from ferrocenyldiphenylsilanole $(rac)\text{-93}$.

As an example for a reaction with a halogenated metal salt, the divalent cobalt(II) chloride was used. The ferrocenyldiphenylsilanole $(rac)\text{-93}$ was treated with cobalt(II) chloride without protective gas atmosphere and brought to slow crystallization (see Scheme 5.6). Contrary to the expected formation of cobaltsilanolate the single crystal analysis showed the protonation of the reactant with CoCl_4^{2-} as counterion.

B Easy and efficient access to enantiomerically pure 1,2-disubstituted systems of the *N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocene (16**).**

In addition to the strategy based on the diastereoselective *ortho*-metalation by chiral groups, another approach for the synthesis of planar-chiral ferrocenes based upon the use of chiral auxiliary reagents for *ortho*-lithiation of prochiral ferrocenes. Since TMEDA is an easily accessible chiral auxiliary, its use in the asymmetric lithiation of the achiral ferrocene **16** was particularly interesting. At the beginning various alkyllithium reagents were examined in the stereoselective *ortho*-lithiation of **16** (see Scheme 5.7).



Scheme 5.7 TMEDA-mediated *ortho*-lithiation starting from **16** using varying metalation conditions.

When testing commercially available alkyllithium compounds in combination with a double excess of (*R,R*)-TMEDA (**17**) in an appropriate solvent mixture, it turned out that *n*-BuLi/**17** resulted in a certain stereoselectivity (e.r. = 84:16), but with a low yield only. As the most reactive mixture *t*-BuLi/**17** was proved, but the *ortho*-lithiation (e.r. = 53:47) was under absence of stereoselectivity. *s*-BuLi/**17** yielded in a significantly improved stereoselectivity and higher conversion at lower temperature than *n*-BuLi.

5. Zusammenfassung und Summary

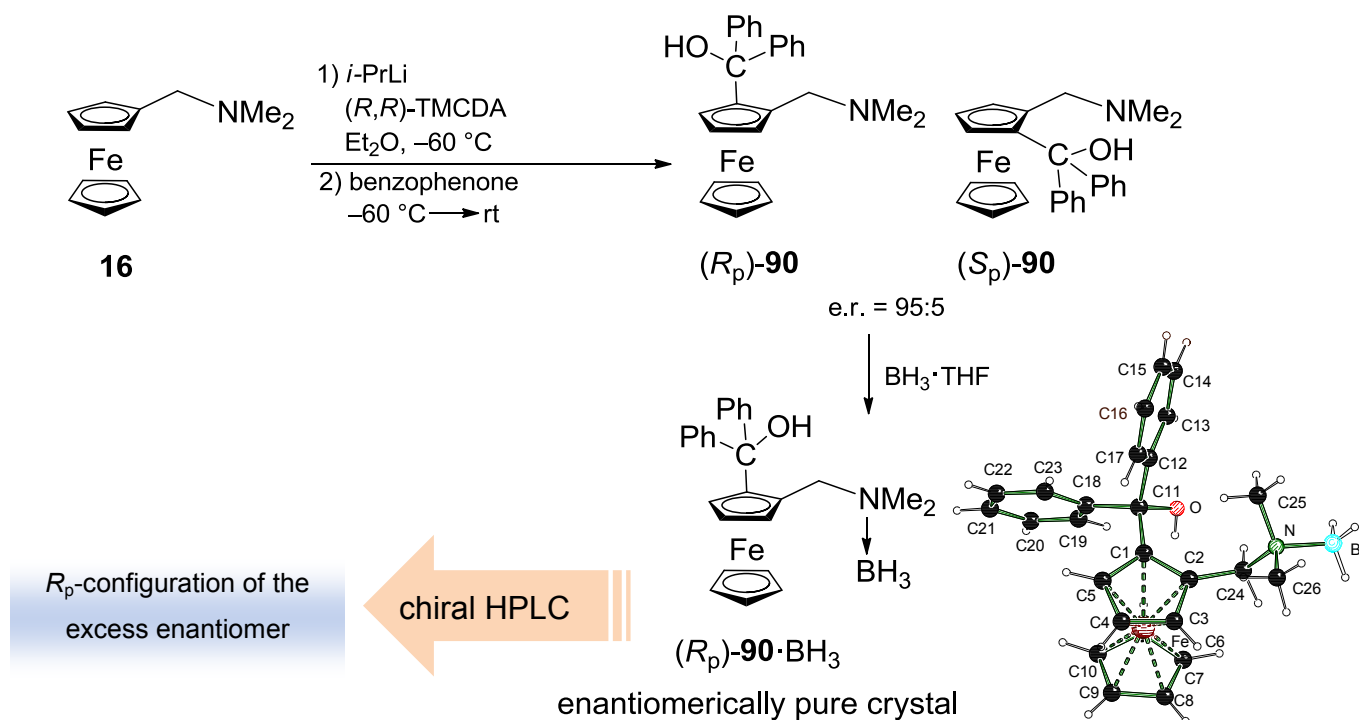
Table 5.1 Investigated reaction conditions for the TMCDA-mediated *ortho*-lithiation, starting from **16** and subsequent reaction with benzophenone.

eq. TMCDA	<i>Li</i> -alkyl	Solvent	time h	T °C	yield ^a %	e.r. ^b
2	<i>n</i> -BuLi	hexane/Et ₂ O	6	-30 °C	28	84:16
2	<i>n</i> -BuLi	hexane/Et ₂ O	6	-60 °C	-	-
2	<i>t</i> -BuLi	pentane/Et ₂ O	3	-30 °C	77	53:47
2	<i>s</i> -BuLi	cyclohexane/Et ₂ O	6	-30 °C	30	87:13
2	<i>s</i> -BuLi	cyclohexane/Et ₂ O	48	-78 °C	32	91:9
2	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O	6	-60 °C	94	95:5
2	<i>i</i> -PrLi	pentane/THF	6	-60 °C	92	50:50
2	<i>i</i> -PrLi	pentane/toluene	6	-30 °C	-	-

^a Isolated product. ^b Determined by chiral HPLC.

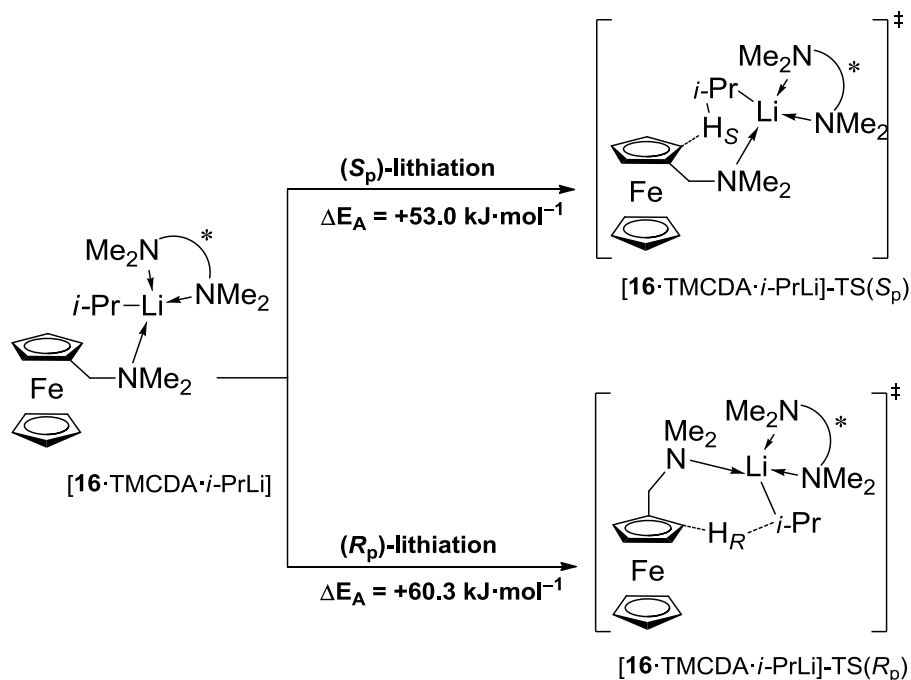
Within the series of experiments with selected alkyllithium compounds the highest enantiomeric ratio was therefore only by *ortho*-metalation with *i*-PrLi. At the same time the absolute configuration of the excess enantiomer could be described by the combination of X-ray structure analysis and chiral HPLC method. The (*R_p*)-configuration of the 1,2-disubstituted compound was determined by the reaction of aminocarbinal (*R_p*)-**90** with BH₃ (see Scheme 5.8).

5. Zusammenfassung und Summary



Scheme 5.8 Derivatization of the 1,2-disubstituted carbinol **90** and subsequent determination of the absolute configuration by X-ray of the enantiomerically pure crystal in combination with chiral HPLC.

To explain the product formation and in particular the different stereoselectivity of various lithium alkyls at *ortho*-lithiation of **16** quantum chemical studies have been performed.

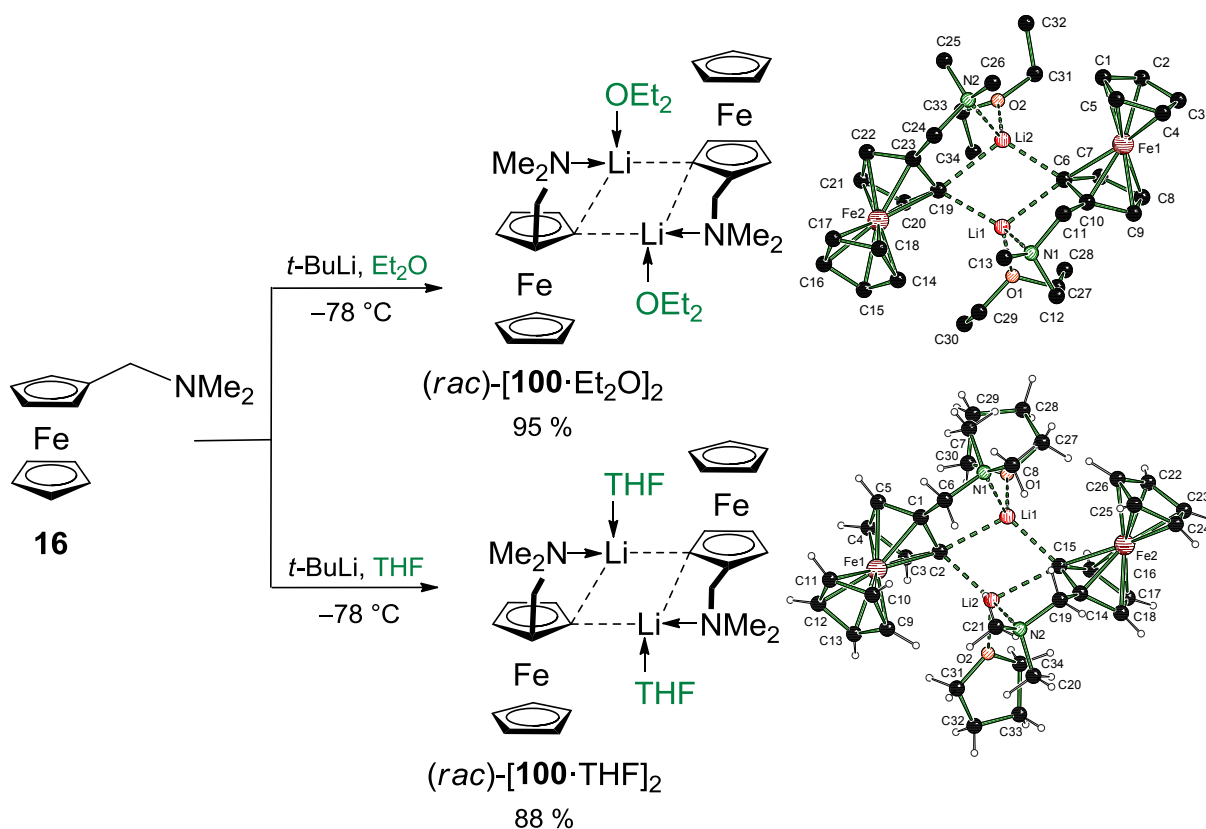


Scheme 5.9 Stereoselektive *ortho*-lithiation from [16·TMEDA·*i*-PrLi]; [M052X/6-31+G(d)].

5. Zusammenfassung und Summary

Scheme 5.9 shows the corresponding stereoselective transition states for the abstraction of the two prochiral *ortho*-hydrogen atoms in the summary, starting from pre-lithiation complex $[16 \cdot \text{TMCDA} \cdot i\text{-PrLi}]$. Indeed, the deprotonation, which leads to the lithiated species in (S_p)-configuration is energetically preferred with $7.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ relative to (R_p)-configured possible transition state. This energy difference accords with the enantiomeric ratios, which were determined in the *ortho*-lithiation of **16** with *i*-PrLi.

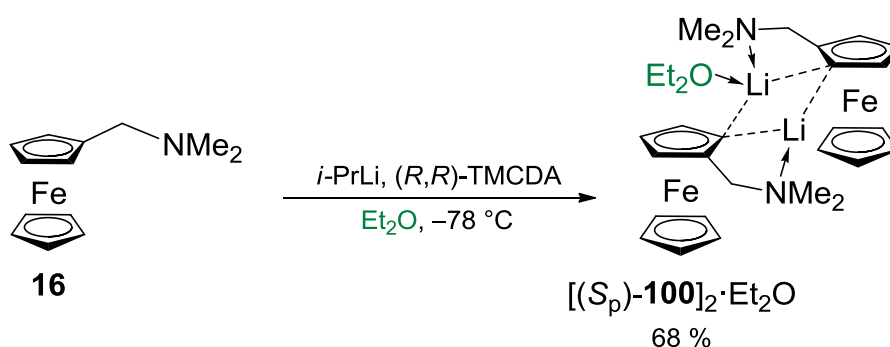
In the further course of this thesis, an attempt was made to isolate the racemic lithiated intermediate. Therefore, the compound **16** was reacted with *t*-BuLi in diethyl ether and THF at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$. After three days of storage of the reaction mixture at $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ the lithiated species could be isolated as red, crystalline blocks and identified as dimeric lithioferrocene dietherates $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ and $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{THF}]_2$ (see Scheme 5.10).



Scheme 5.10 Synthesis of the racemic dietherates $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ and $(rac)\text{-}[100 \cdot \text{THF}]_2$.

5. Zusammenfassung und Summary

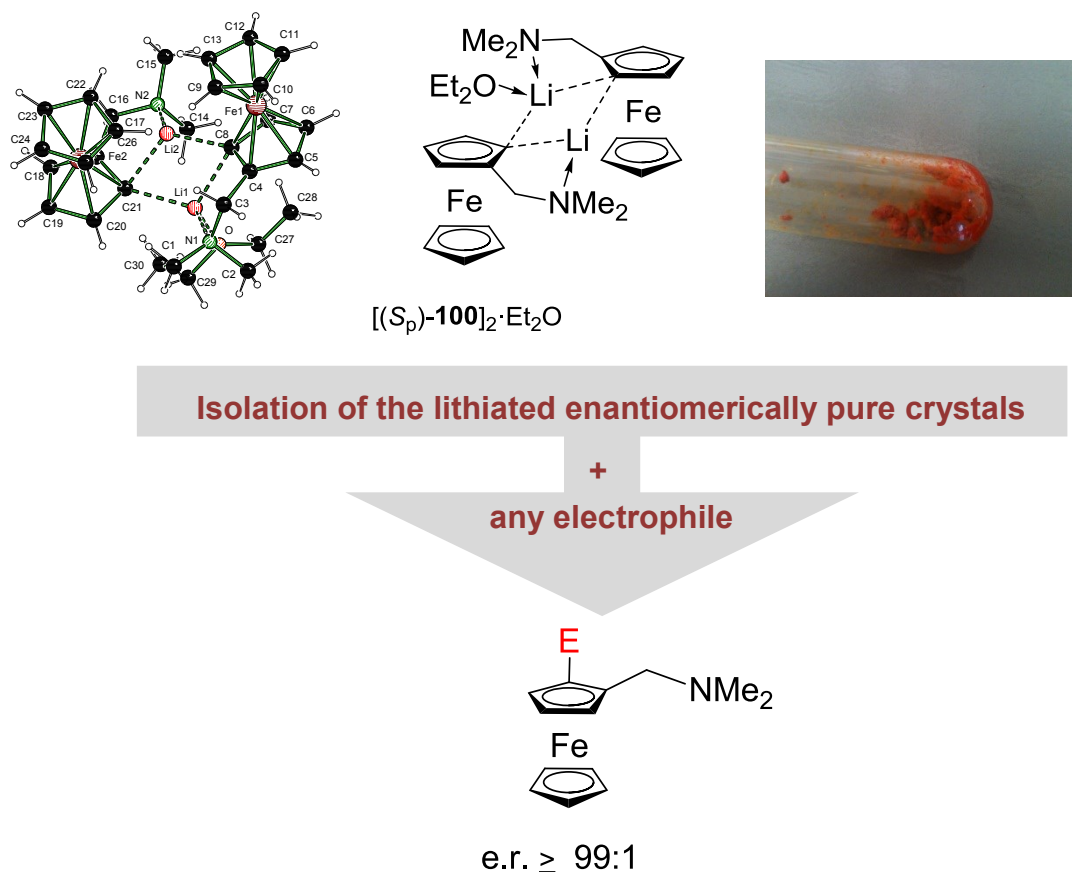
These are the first crystalline isolated lithiated intermediates of *N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocene. To understand the reactivity and the elucidation of the reaction mechanisms, knowledge of the occurring structures and aggregates is crucial. Enabling the isolation of intermediates and intermediates of reaction is strongly associated with their stabilization. To stabilize the lithium intermediates coordinating groups, such as diamines, are often used. The lithiated intermediate in the stereoselective *ortho*-lithiation by the diamine TMCDAs could be crystallized after three days of storage of the reaction mixture at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in form of bright red crystals in a yield of 68 %.



Scheme 5.11 Representation of the monoetherate $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

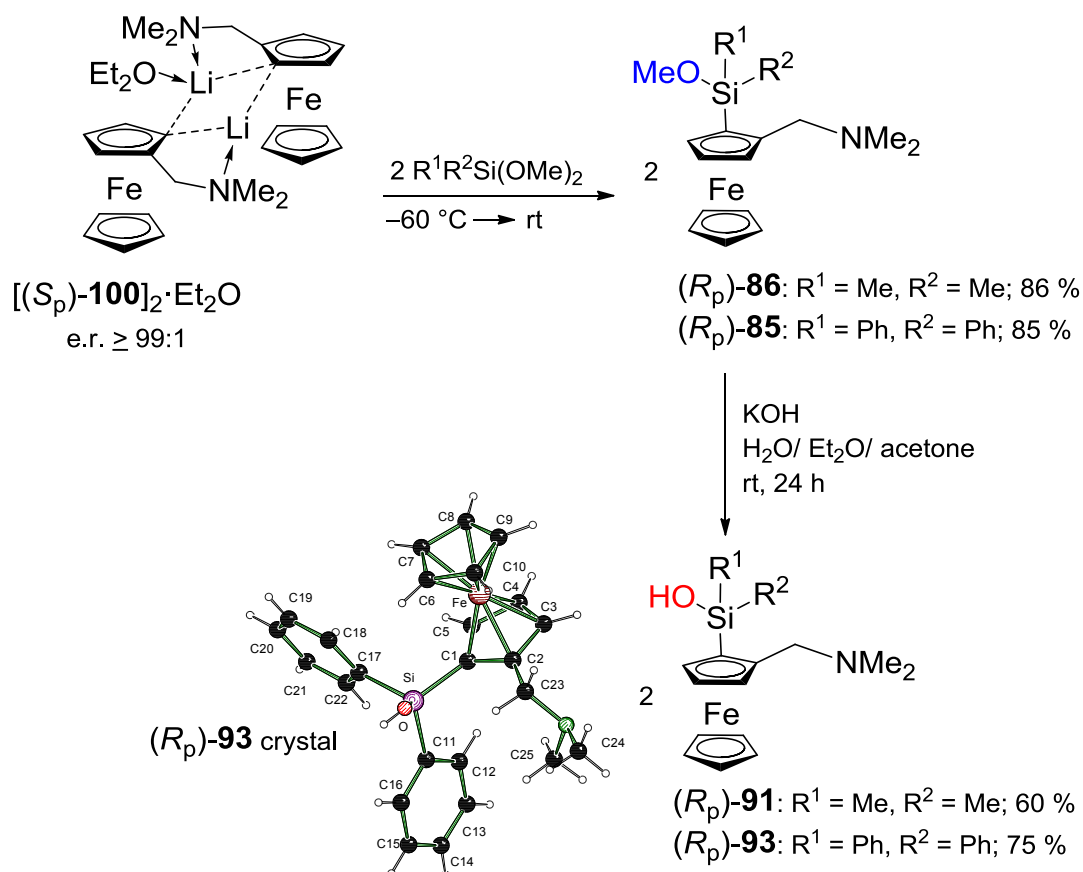
To our surprise, the aggregate thus obtained was not the TMCDAs coordinated and stabilized lithioferrocene, but an ether-coordinated dimeric aggregate $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (see Scheme 5.11). If the lithiated species $[(S_p)\text{-}100]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ was kept for a longer time at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, complete crystallization of the enantiomerically pure aggregate could be occurred.

5. Zusammenfassung und Summary



Scheme 5.12 Novel route to enantiomerically pure systems from [(*S_p*)-**100**]₂·Et₂O.

According to Scheme 5.12 the stereoselective formation of enantiomerically pure product (*R_p*)-**90** results in an enantiomeric ratio of e.r. ≥ 99:1 and a yield of 68 % of isolated product. Consequently, it is for the first time possible to isolate and crystallize the enantiomerically pure lithiated species [(*S_p*)-**100**]₂·Et₂O by using *i*-PrLi, TMEDA as a chiral auxiliary and as well the choice of the optimum reaction conditions. So, a lithiated intermediate (e.r. ≥ 99:1) is now available, which results by reaction with any electrophiles in the respective enantiomerically pure product (see Scheme 5.12).



Scheme 5.13 Representation of enantiomerically pure compounds $(R_p)\text{-85}$ and $(R_p)\text{-86}$ on the synthetic route suggested in this work and starting from $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and their functionalization.

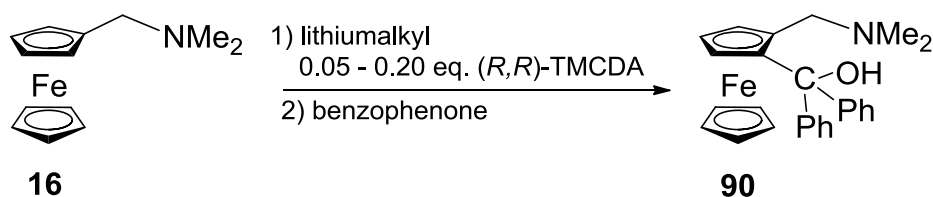
Besides the already in detail described synthesis routes in this thesis, the isolation of the enantiomerically pure lithiated species $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and subsequent reaction with dimethoxysilanes enables the access to enantiomerically pure $(R_p)\text{-85}$ and $(R_p)\text{-86}$ (see Scheme 5.13).

C Catalytic activity of (R,R) -TMCDA (**17**) in the asymmetric deprotonation of N,N -dimethyl(aminomethyl)ferrocene (**16**).

The presence of a ligand-based or intramolecular center with defined chirality is an important prerequisite to induce a specific configuration in diastereomeric enriched organolithium compounds. It was therefore surprising that the lithiated intermediate $[(S_p)\text{-100}]_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ has no coordination of the lithium centers by the chiral additive TMCDA which had been used in its synthesis. This remarkable occurrence prompted us to study the stereoselectivity of the *ortho*-lithiation of **16** using catalytic amounts of the chiral auxiliary TMCDA.

5. Zusammenfassung und Summary

Therefore, the catalytic stereoselective *ortho*-lithiation of **16** was investigated for the first time in the course of this thesis (see Figure 5.1).

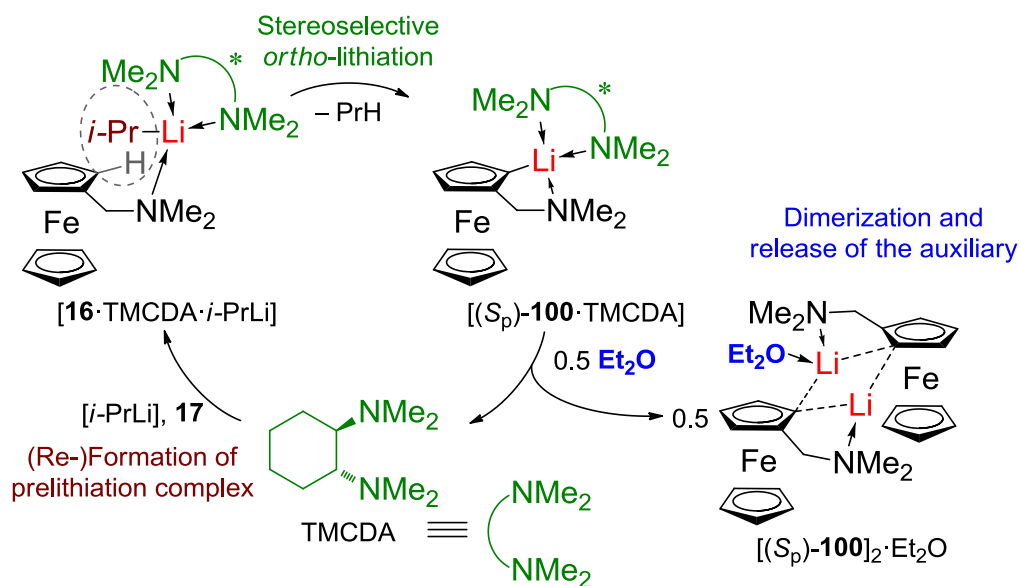


eq. TMCD	<i>Li</i> -alkyl	solvent	time h	T °C	yield ^a %	e.r. ^b
0.2	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O	96	-78 °C	86 ^c	81:19
0.1	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O	96	-78 °C	82 ^c	78:22
0.05	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O	96	-78 °C	83 ^c	71:29
0.2	<i>i</i> -PrLi	pentane	96	-78 °C	17	82:18
0.2	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O 12:1	2	-78 °C → rt	94 ^c	85:15
0.2	<i>i</i> -PrLi	pentane/Et ₂ O 12:1	96	-78 °C	93 ^c	86:14
-	<i>i</i> -PrLi	pentane	96	-78 °C	47	50:50

^a Isolated product. ^b Determined by chiral HPLC. ^c Yield in crude product was > 95 % (determined by NMR spectroscopy).

Figure 5.1 Investigated reaction conditions for the asymmetric TMCD-mediated lithiation of **16** followed by reaction with benzophenone under formation of carbinol **90**.

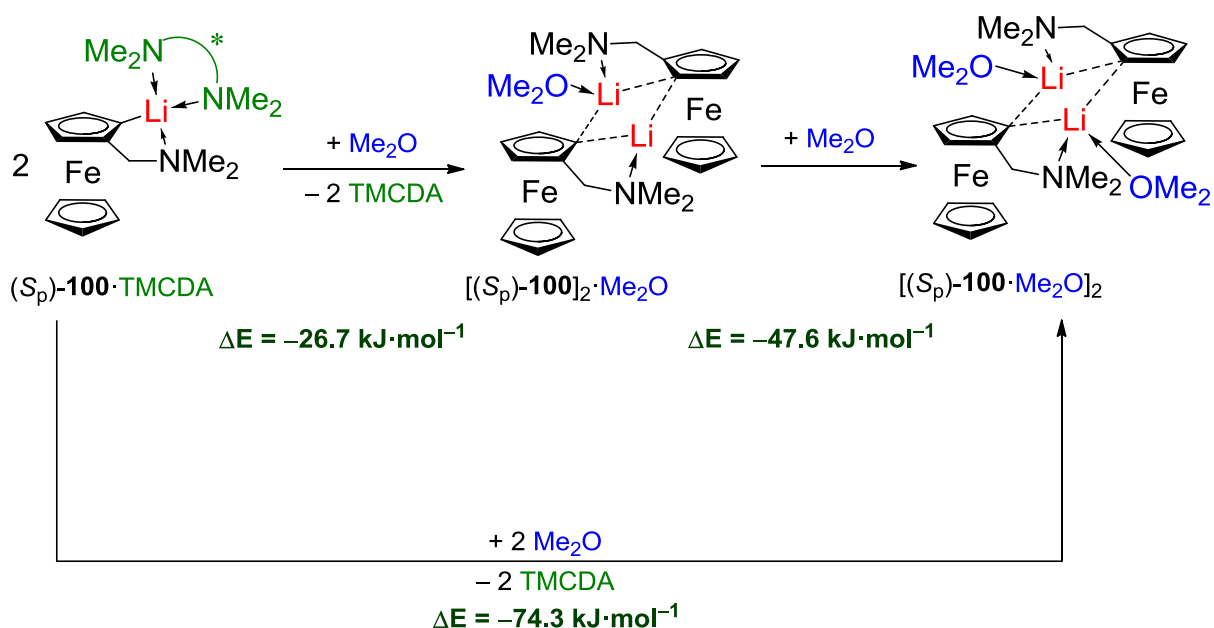
It was found that 0.2 equivalents of TMCD and 1.3 equivalents of *i*-PrLi at -78 °C in a pentane/Et₂O-mixture resulted within 96 hours to a nearly quantitative conversion and an enantiomeric ratio of 81:19. When using only 0.05 equivalent TMCD the stereoselectivity deteriorated (e.r. = 71:29), while the yield remained almost qualitatively. This suggests that *i*-PrLi in Et₂O at low temperatures is capable to metalate **16** in the absence of a coordinating additive. It should be emphasized that the reaction does not proceed quantitatively, while adding catalytical amounts of TMCD but no Et₂O to the reaction mixture. Instead, only a conversion to the mole fraction of TMCD was found. Et₂O is obviously essentially for enabling the catalytic activity of TMCD. As the literature reported about TMCD as a strongly coordinating and stabilizing ligand towards lithium compounds, the question is: why do we not observe this effect within this dimeric molecular structure of [(S_p)-**100**]₂·Et₂O?



Scheme 5.14 Proposed catalytic cycle for the stereoselective *ortho*-lithiation of **16** with substoichiometric amounts of TMCDAs.

From the molecular structure of the lithiated intermediate, a possible mechanism can be derived (see Scheme 5.14) for the release of TMCDAs: Obviously, a bidentate ligand such as TMCDAs is unsuitable to coordinate the lithium centers in the dimer because of the increased steric bulk in comparison to the monodentate etherdonor (see Scheme 5.14). In contrast, the dimerization is energetically very favorable, as soon as the formation of an etherate or dietherate is contemplated (see Scheme 5.15). This results in the release of the chiral catalyst TMCDAs from the lithiated intermediate and its further activity in the catalytic cycle.

5. Zusammenfassung und Summary



Scheme 5.15 Dimerization of $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{TMCDA}]$ to $[(S_p)\text{-100}]_2\cdot\text{Me}_2\text{O}$ and $[(S_p)\text{-100}\cdot\text{Me}_2\text{O}]_2$ with the release of TMCDA by coordination of Me_2O ; [M052X/6-31G+d].

The present thesis has succeeded in developing an efficient and highly stereoselective desymmetrization of *N,N*-dimethyl(aminomethyl)ferrocene by *ortho*-lithiation, which offers an alternative to the already established lithiation of the chiral derivative "*Ugi*-amine". In addition, it could be shown that the reaction is possible in the presence of catalytic amounts of TMCDA. This indicates this reaction as a new promising example of a catalytic and stereoselective deprotonation reaction in the field of organolithium chemistry.

6. Experimentalteil

6.1. Arbeits- und Messtechnik

6.1.1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Chemische Synthesen

Alle Synthesen wurden in Standardglasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter hochreinem Argon-Schutzgas (Argon 4.8 der Firma *Messer Griesheim* GmbH) durchgeführt. Alle Arbeiten mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in getrockneten und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die für die Reaktion mit Lithiumalkylen verwendeten Lösungsmittel Diethylether, Tetrahydrofuran, *n*-Pentan und Toluol wurden nach Standardverfahren gereinigt, destilliert und unter Argonatmosphäre aufbewahrt. Das zum Trocknen der organischen Phasen verwendete Magnesiumsulfat hatte die Qualität „reinst“. Das verwendete Wasser war entionisiert. Die verwendeten Reagenzien waren Handelsprodukte der Firmen *Acros Organics*, *ABCR GmbH & Co. KG*, *Chemetall GmbH*, *Merck KGaA*, *Sigma-Aldrich GmbH* und *Wacker Chemie AG*.

Die für die NMR-Spektroskopie verwendeten Lösungsmittel Benzol- d^6 , Dimethylsulfoxid- d^6 , Tetrahydrofuran- d^8 und Chloroform- d^1 waren Handelsprodukte der Firma *Eurisotop*.

Die angegebenen **Ausbeuten** beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf isolierte, reine Produkte. In den meisten Fällen wurde keine Optimierung der Reaktionsbedingung vorgenommen.

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Säulenmaterial des Typs Kieselgel 60 (0.040 – 0.075 nm) der Firma *Merck* verwendet. Die Lösungsmittelgemische sind in Volumenanteilen (v:v) angegeben. Die verwendeten Eluenten sind in den einzelnen Arbeitsvorschriften angegeben.

Dünnschichtchromatographie

Es wurden DC-Aluminiumplatten des Typs Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte mittels UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm). Die Lösungsmittelgemische des Laufmittels sind in Volumenanteilen (v:v) angegeben.

6.1.2 Analytische Methoden

¹H-NMR-Spektren

Spektrometer Inova-600 (599.8 MHz) der Firma *Varian Unity*; Spektrometer Avance DRX-500 (500.1 MHz), Spektrometer Avance DRX-400 (400.1 MHz) und Spektrometer Avance DPX-300 (300.1 MHz) der Firma *Bruker*. Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₅H, $\delta = 7.16$); Chloroform-*d*¹ (CHCl₃, $\delta = 7.27$); DMSO-*d*⁶ ($\delta = 2.50$); THF-*d*⁸ ($\delta = 1.73, 3.58$); Messtemperatur ca. 22 °C. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Zuordnungen enthalten.

¹³C-NMR-Spektren

Spektrometer Inova-600 (150.8 MHz) der Firma *Varian Unity*; Spektrometer Avance DRX-500 (125.8 MHz), Spektrometer Avance DRX-400 (100.6 MHz) und Spektrometer Avance DPX-300 (75.5 MHz) der Firma *Bruker*. Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ (C₆D₆, $\delta = 128.0$); Chloroform-*d*¹ (CDCl₃, $\delta = 77.0$); DMSO-*d*⁶ ($\delta = 39.5$); THF-*d*⁸ ($\delta = 25.4, 67.6$); Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Signal wurde durch Vergleich der relativen Signalintensitäten bestimmt.

²⁹Si-NMR-Spektren

Spektrometer Avance DPX-300 (59.6 MHz) der Firma *Bruker*. Locksubstanzen (interner Standard): Benzol-*d*⁶ und Chloroform-*d*¹; externer Standard: Tetramethylsilan [Si(CH₃)₄, $\delta = 0.0$]; Messtemperatur ca. 22 °C. Alle ²⁹Si-NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt (¹H}) aufgenommen. Bei den Signalen handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Singulett-Signale.

6. Experimentalteil

Die Angaben der chemischen Verschiebung in ppm beziehen sich auf die δ -Skala. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten (J) wurden in Hertz (Hz) angegeben (${}^nJ_{XY}$: Kopplung des beobachteten Kerns X mit einem n Bindungen entfernten Kern Y). Zur Wiedergabe der Multiplizitäten und Signalformen fanden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, t = Triplett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Für die Kennzeichnung der Wasserstoffatome in Cyclopentadienylsubstituenten wurden folgende Abkürzungen verwendet: H_α = Wasserstoffatom in *alpha*-Position, H_β = Wasserstoffatom in *beta*-Position. Die Kohlenstoffatome der Cyclopentadienylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_α = Kohlenstoffatome in *alpha*-Position, C_β = Kohlenstoffatom in *beta*-Position, C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position. Für die Kennzeichnung der Wasserstoffatome in Phenylsubstituenten wurden folgende Abkürzungen verwendet: H_{ortho} = Wasserstoffatom in *ortho*-Position, H_{meta} = Wasserstoffatom in *meta*-Position, H_{para} = Wasserstoffatom in *para*-Position. Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten wurden wie folgt abgekürzt: C_{ipso} = Kohlenstoffatom in *ipso*-Position, C_{ortho} = Kohlenstoffatom in *ortho*-Position, C_{meta} = Kohlenstoffatom in *meta*-Position, C_{para} = Kohlenstoffatom in *para*-Position.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Gerät HPLC 1200 der Firma *Agilent Technologies*. Chirale auf immobilisierten Polysacchariden basierende stationäre Phase Chiralpak OD-H der Firma *Daicel Chemical Industries, Ltd.* Das verwendete Laufmittel bei allen Proben war ein Gemisch aus *n*-Heptan und *iso*-Propanol im Verhältnis 99:1 oder 95:5. Die Flussrate betrug jeweils 0.5 mL/min. Die Retentionszeiten der Enantiomere wurden bei der jeweiligen Verbindung angegeben bzw. direkt in die abgebildeten Chromatogramme eingezeichnet. Die Säulentemperatur betrug 20 °C.

Elementaranalysen

Gerät: CHNS-932 der Firma *Leco Instrument*. Bei den analytischen Daten einer Verbindung wurden die Anteile der jeweiligen Elemente in Prozent angegeben.

Massenspektrometrie

(GC/MS-Kopplung): Gaschromatograph: Modell HP 6890 Series der Firma *Hewlett Packard (HP)*; HP-5 MS-Kapillarsäule der Firma *J. & W. Scientific* (Länge 25 cm, ID 0.2 mm); Trägergas Helium. Folgendes Temperaturprogramm lag zugrunde: 50 °C (1 min) – 300 °C (5 min); Aufheizrate 40 °C/min;

Den m/z -Werten der Moleküle und den ausgewählten Fragmentationen liegen jeweils die Massenzahlen der Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit zugrunde (^1H , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{28}Si).

(ESI/MS-Kopplung): Modell TSQ der Firma Termo, 250 °C, Spannung 4.5 kV.

Spezifische optische Drehung

Polarimeter: Perkin-Elmer 241 der Firma Perkin Elmer, Küvettenlänge $l = 1.00$ dm, Messtemperatur 19 °C, Wellenlänge des polarisierten Lichts 289 nm (Na). Die Probenkonzentration ist hinter dem jeweiligen spezifischen Drehwert angegeben. Dieser berechnet sich nach $\alpha[\text{°}]/c[\text{g/mL}] \cdot l[\text{d}]$, wobei l die Küvettenlänge ist.

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Flächenzähler-Diffraktometer Oxford Diffraction Xcalibur S der Firma *Oxford Diffraction, Ltd.* Zur Sammlung und Verarbeitung der Daten wurden die folgenden implementierten Programme benutzt:

CrysAlis CCD (Oxford Diffraction, 2006; Datensammlung), *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2006; Zellbestimmung- und Verfeinerung); empirische Absorptionskorrektur des Reflexdatensatzes.

Die Einkristalle wurden bei Raumtemperatur unter einem Polarisationsmikroskop selektiert. Mit Hilfe eines inerten Öls (Perfluoropolyalkyldiethylether verschiedener Viskositäten, Firma *ABCR*) wurden die Kristalle auf einem Glasfaden montiert und anschließend bei -100 °C im Stickstoff-Kaltgasstrom des Diffraktometers gemessen. Die Lösung der Einkristallröntgenstrukturanalysen erfolgte mit dem Programm *SHELXS97*^[134] mit direkten Methoden, die Strukturverfeinerung mit dem Programm *SHELXL97*^[135,136]. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Tabellen der Atomkoordinaten finden sich im Anhang. $U_{\text{Äq}}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors U_{ij} .

Für die Wasserstoffatome wurden die Standardwerte des *SHELXL97*-Programms verwendet mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.2 U_{\text{Äq.}}(\text{C})$ für CH_2 , CH und $\text{C}_{\text{aromat.}}$ und mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = -1.5 U_{\text{Äq.}}(\text{C})$ für CH_3 . Die Tabellen der anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat folgende Form:

$$-2\pi^2[h^2 \cdot a^* \cdot 2U^{11} + \dots + 2 \cdot h \cdot k \cdot a^* \cdot b^* \cdot U^{12}]$$

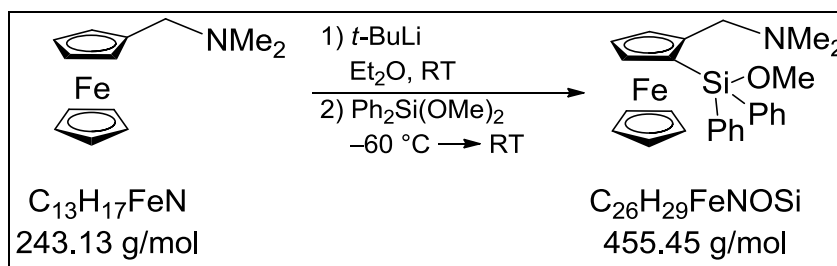
Die Bestimmung der absoluten Konfiguration erfolgte in allen Fällen anhand des absoluten Strukturparameters (*Flack-Parameter*). Die Einkristallröntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Prof. Dr. C. Strohmann durchgeführt.

6.1.3 Quantenchemische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, mit dem Programm Gaussian 03 Revision E 0.1 und Programm Gaussian 09 Revision D 0.1. Basissatz und Methode sind bei jeder Rechnung angegeben. Die GaussianJobFiles (gjf, Eingabedateien) wurden mit den Programmen ChemBio3D Ultra 12.0 (Firma CambridgeSoft, 2010) und GaussView 3.07 (Firma Semichem, Inc., 2003) erstellt. Alle Grundzustandsstrukturen wurden zunächst optimiert, eine anschließende Frequenzrechnung (in den Fällen, in denen eine Frequenzrechnung möglich war) lieferte keine imaginären Frequenzen. Zum Vergleich von Energien wurden stets nullpunktskorrigierte Energien (ZPE) herangezogen. Übergangszustände wurden ebenfalls mit ChemBio3D Ultra 12.0 und GaussView 3.07 konstruiert und dann mittels der QST3-Methode lokalisiert. Die Frequenzrechnung lieferte eine imaginäre Frequenz, welche der Bewegung des Übergangszustandes entlang der Reaktionskoordinate entsprach. Die Visualisierung aller energieoptimierten Strukturen erfolgte mit den Programmen GaussView 3.07 und MOLEKEL 4.3. Die Energien der optimierten Strukturen, mit und ohne Nullpunktskorrektur, sowie die entsprechenden Ausgabedateien sind im Anhang auf DVD zu finden.

6.2 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-Derivate des Siliciums

6.2.1 Synthese von (*rac*)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan [(*rac*)-85]



Zu einer Lösung von 5.00 g (20.0 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 80 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 13.7 mL (1.3 Äq., 26.0 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 6.35 g (26.0 mmol) Dimethoxydiphenylsilan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.78.

Ausbeute 7.47 g (16.4 mmol, 82 %) der Verbindung (*rac*)-85.

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.00 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.04 3.28 [AB-System, 2H; $^2J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.66 (s, 3H; OCH_3), 4.07 (s, 6H; C_5H_5 , Cp- H_α), 4.33 (t, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz; Cp- H_β), 4.44-4.45 (m, 1H; Cp- H_β), 7.35-7.45 (m, 6H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.72-7.75 (m, 4H; Ph- H_{ortho}).

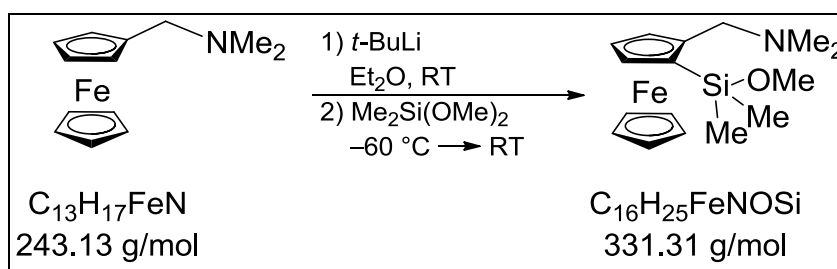
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 45.0 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.9 (1C) (OCH_3), 58.9 (1C) (NCH_2), 66.6 (1C) (Cp- C_{ipso}), 69.3 (5C) (C_5H_5), 70.5 (1C) (Cp- C_β), 73.7 (1C) (Cp- C_β), 75.6 (1C) (Cp- C_α), 90.6 (1C) (Cp- $\text{C-CH}_2\text{N}$), 127.4 (2C) (Ph- C_{meta}), 127.5 (2C) (Ph- C_{meta}), 129.6 (2C) (Ph- C_{para}), 135.2 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.5 (2C) (Ph- C_{ortho}), 135.7 (2C) (Ph- C_{ipso}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -7.1 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 10.13$ min [50 °C (2 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%): 393 (100) (M^+), 379 (32) [$M^+ - \text{Ph}$], 362 (16) [$M^+ - \text{Ph-CH}_3 - \text{H}$], 333 (14) [$M^+ - \text{Ph-OCH}_3 - \text{H}$], 242 (64) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Ph}$], 183 (18) [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3)^+$], 121 (19) [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 68.57 % H 6.42 % N 3.08 %
 experimentell: C 68.9% H 6.6 % N 3.0 %

6.2.2 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan [(*rac*)-86]



Zu einer Lösung von 5.00 g (20.0 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 80 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 13.7 mL (1.30 Äq., 26.0 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzugegossen. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 3.12 g (26.0 mmol) Dimethoxydimethylsilan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 2:1, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 2:1, 5 Vol.-% TEA) 0.56.

Ausbeute 5.96 g (18.0 mmol, 90 %) der Verbindung (*rac*)-86.

¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ = 0.38 (s, 3H; SiCH₃), 0.45 (s, 3H; SiCH₃), 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.10 3.42 [AB-System, 2H; ²J_{HH} = 12.6 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 3.46 (s, 3H; OCH₃), 4.07-4.12 (m, 6H; C₅H₅, Cp-H_α), 4.39-4.31 (m, 1H; Cp-H_β), 4.37-4.38 (m, 1H; Cp-H_β).

6. Experimentalteil

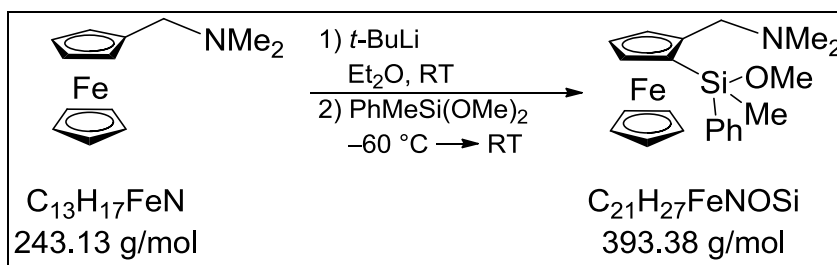
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -1.2$ (1C) (SiCH_3), 0.6 (1C) (SiCH_3), 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.5 (1C) (OCH_3), 59.3 (1C) (NCH_2), 68.8 (1C) (Cp-C_{ipso}), 69.0 (5C) (C_5H_5), 70.2 (1C) (Cp-C_β), 73.8 (1C) (Cp-C_β), 74.5 (1C) (Cp-C_α), 89.9 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.8$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)$].

GC/EI-MS $t_R = 6.64$ min [50 °C (2 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%): 331 (100) (M^+), 287 (38) [$M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 257 (66) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3$], 242 (98) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Ph}$], 121 (44) [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 58.00 % H 7.61 % N 4.23 %
 experimentell: C 57.9 % H 7.7 % N 3.7 %

6.2.3 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxymethylphenylsilan [(*rac*)-87]



Zu einer Lösung von 500 mg (2.06 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 20 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 1.40 mL (1.3 Äq., 2.60 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 471 mg (2.60 mmol) Dimethoxymethylphenylsilan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert.

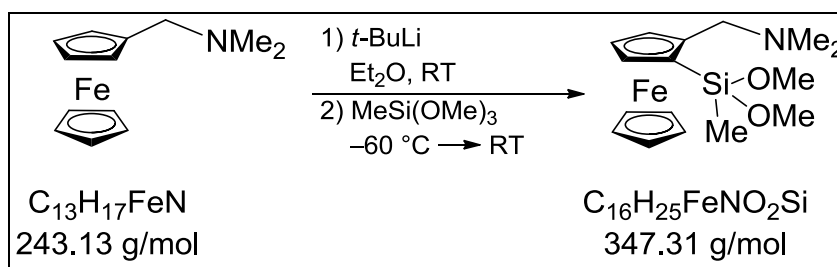
6. Experimentalteil

Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.53, 0.57.

Ausbeute nicht bestimmt.

6.2.4 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxymethylsilan [(*rac*)-88]



Zu einer Lösung von 1.00 g (4.11 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 40 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 2.8 mL (1.3 Äq., 5.20 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, mit 786 mg (5.20 mmol) Trimethoxymethylsilan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Durch die anschließende säulen-chromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 3:1, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.47.

Ausbeute 1.03 g (2.96 mmol, 72 %) der Verbindung (*rac*)-88.

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.41$ (s, 3H; SiCH_3), 2.14 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.13 3.46 [AB-System, 2H; $^2J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.59 (d, 6H; $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz; OCH_3), 4.07-4.12 (m, 6H; C_5H_5 , Cp- H_α), 4.28 (m, 1H; Cp- H_β), 4.35-4.37 (m, 1H; Cp- H_β).

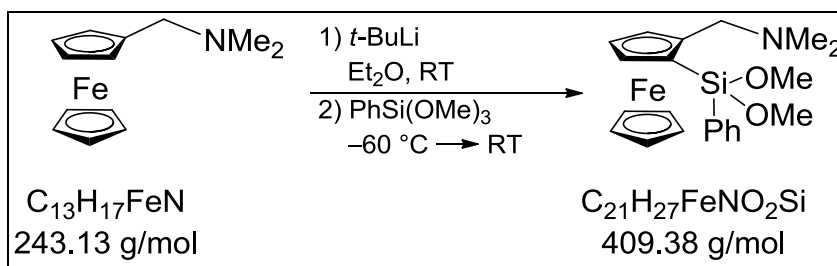
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.7$ (1C) (SiCH_3), 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.3 (1C) (OCH_3), 50.4 (1C) (OCH_3), 59.0 (1C) (NCH_2), 65.9 (1C) (Cp- C_{ipso}), 69.1 (5C) (C_5H_5), 70.4 (1C) (Cp- C_β), 73.6 (1C) (Cp- C_β), 74.4 (1C) (Cp- C_α), 89.8 (1C) (Cp- C - CH_2N).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.7$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OMe})_2$].

GC/EI-MS $t_R = 6.57$ min [50 °C (2 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%): 347 (100) [M^+], 303 (24) [$M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 273 (72) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3$], 242 (80) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$], 121 (19) [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 55.33 % H 7.26 % N 4.03 %
 experimentell: C 55.7 % H 7.3 % N 4.1 %

6.2.5 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethoxyphenylsilan [(*rac*)-89]



Zu einer Lösung von 1.00 g (4.11 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 40 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 2.8 mL (1.3 Äq., 5.20 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 min bei RT gerührt.

6. Experimentalteil

Anschließend wurde die Lösung auf $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, mit 1.04 g (5.20 mmol) Trimethoxyphenylsilan versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan: Et_2O , 3:1, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus Pentan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ isoliert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.1.1.

R_f (Pentan: Et_2O , 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.50.

Ausbeute 1.33 g (3.25 mmol, 79 %) der Verbindung (*rac*)-**89**.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.11 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.07–3.42 [AB-System, 2H; $^2J_{\text{HH}} = 12.4\text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.68 (s, 3H; OCH_3), 3.70 (s, 3H; OCH_3), 4.06 (s, 5H; C_5H_5), 4.09–4.10 (m, 1H; Cp- H_α), 4.29–4.31 (m, 1H; Cp- H_β), 4.39–4.40 (m, 1H; Cp- H_β), 7.41–7.46 (m, 3H; Ph- H_{meta} , Ph- H_{para}), 7.78–7.81 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 44.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 51.0 (1C) (OCH_3), 51.2 (1C) (OCH_3), 58.7 (1C) (NCH_2), 69.2 (1C) (Cp- C_{ipso}), 69.3 (5C) (C_5H_5), 70.8 (1C) (Cp- C_β), 73.7 (1C) (Cp- C_β), 75.0 (1C) (Cp- C_α), 89.8 (1C) (Cp- $\text{C-CH}_2\text{N}$), 127.7 (2C) (Ph- C_{meta}), 129.9 (2C) (Ph- C_{para}), 134.1 (2C) (Ph- C_{ortho}), 134.8 (2C) (Ph- C_{ipso}).

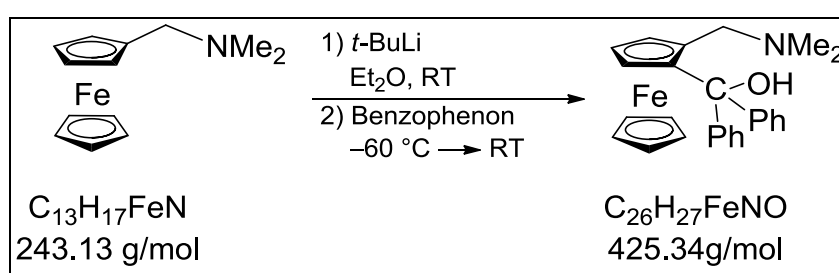
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -22.8 (1Si) [$\text{Si}(\text{OMe})_2$].

GC/EI-MS $t_{\text{R}} = 7.83\text{ min}$ [$50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 min) – $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5 min)]; m/z (%): 409 (100) (M^+), 365 (13) [$M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 333 (57) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3$], 242 (34) [$M^+ - \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Ph}$], 121 (16) [$(\text{FeC}_5\text{H}_5)^+$].

Elementaranalyse	theoretisch: C 61.61 %	H 6.65 %	N 3.42 %
	experimentell: C 61.5 %	H 6.7 %	N 3.5 %

6.3 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-Derivate des Kohlenstoffs

6.3.1 Synthese von (*rac*)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol [(*rac*)-90]



Zu einer Lösung von 5.00 g (20.0 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen in 80 mL Diethylether wurden bei RT und unter Rühren 13.7 mL (1.3 Äq., 26.0 mmol) *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 min bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf -60°C gekühlt, mit 4.74 g (26.0 mmol) Benzophenon versetzt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 30 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 1:3, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt ebenfalls als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus Diethylether bei Raumtemperatur isoliert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.1.2.

R_f (Pentan:Et₂O, 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.51.

Ausbeute 7.95 g (18.7 mmol, 94 %) der Verbindung (*rac*)-90.

Enantiomerenverhältnis: Die beiden Enantiomere der racemisch erhaltenen Verbindung (*rac*)-**90** konnten mittels HPLC an einer chiralen Säule getrennt werden und zeigten naturgemäß ein Peakintegralverhältnis von 1:1. Für die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wurde vor der HPLC-Trennung kein Umkristallisationsschritt vorgenommen. Die Retentionszeit des (*S_p*)-Enantiomers betrug 10.66 min, die des (*R_p*)-Enantiomers 11.55 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 99:1, 0.5 mL/min). Die Retentionszeit des (*S_p*)-Enantiomers betrug 7.94 min, die des (*R_p*)-Enantiomers 8.28 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 95:5, 0.5 mL/min). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse an einem enantiomerenreinen Kristall der Verbindung (*R_p*)-**90**·BH₃ (vgl. Kapitel 4.3.1).

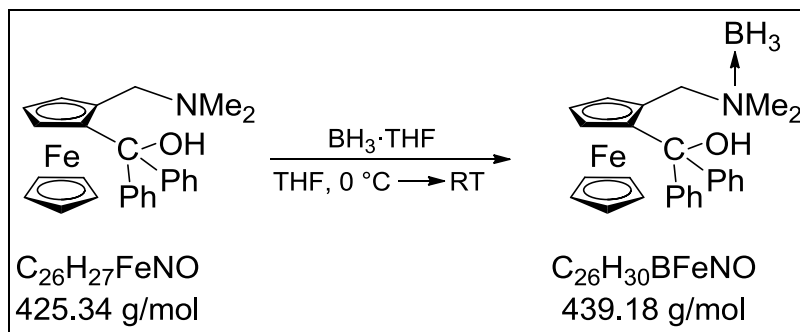
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.70–3.69 [AB-System, 2H; ²J_{HH} = 13.3 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 3.82–3.83 (m, 1H; Cp-H_α), 3.98 (s, 5H; C₅H₅), 4.08–4.09 (m, 2H; Cp-H_β), 7.13–7.19 (m, 4H; Ph-H_{meta}), 7.24–7.38 (m, 2H; Ph-H_{para}), 7.34–7.38 (m, 2H; Ph-H_{ortho}), 7.58–7.60 (m, 2H; Ph-H_{ortho}), 8.53 (s, 1H; OH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 44.3 (2C) [N(CH₃)₂], 59.1 (1C) (NCH₂), 65.4 (1C) (Cp-C_{ipso}), 69.8 (5C) (C₅H₅), 70.4 (1C) (Cp-C_β), 70.7 (1C) (Cp-C_β), 77.6 (1C) (Cp-C_α), 82.1 (1C) (Cp-C-CH₂N), 126.2 (2C) (Ph-C_{meta}), 126.3 (2C) (Ph-C_{meta}), 128.3 (2C) (Ph-C_{para}), 132.4 (4C) (Ph-C_{ortho}), 137.6 (2C) (Ph-C_{ipso}), 147.5 (1C) (Cp-C-OH).

GC/EI-MS t_R = 6.23 min [40 °C (5 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%): 425 (27) [M⁺], 360 (9) [M–C₅H₅⁺], 281 (27) [FeC₅H₃CPh₂⁺], 207 (100) [FeC₅H₃CPh⁺].

Elementaranalyse theoretisch: C 73.42 % H 6.40 % N 3.29 %
 experimentell: C 73.5 % H 6.5 % N 3.3 %

6.3.2 Synthese des borierten (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinols [(*rac*)-90·BH₃]



Zu 1.50 g (3.53 mmol) des in 14 mL THF gelösten Carbinols (*rac*)-90 wurden bei 0 °C langsam 3.9 mL (3.88 mmol) BH₃·THF Lösung zugetropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 1 h gerührt und durch die Zugabe von 10 mL H₂O bei 0 °C hydrolysiert. Nach der anschließenden Phasentrennung mit jeweils 10 mL Et₂O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus THF bei Raumtemperatur isoliert.

Ausbeute: 7.95 g (18.7 mmol, 94 %) der Verbindung (*rac*)-90·BH₃.

Enantiomerenverhältnis: Die beiden Enantiomere der racemisch erhaltenen Verbindung (*rac*)-90·BH₃ konnten mittels HPLC an einer chiralen Säule getrennt werden und zeigten naturgemäß ein Peakintegralverhältnis von 1:1. Für die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wurde vor der HPLC-Trennung kein Umkristallisationsschritt vorgenommen. Die Retentionszeit des (*R_p*)-Enantiomers betrug 21.13 min, die des (*S_p*)-Enantiomers 17.61 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 94:6, 0.5 mL/min).

6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.57$ (s, 3H; BH_3), 1.83 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.20 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.43 (s, 1H, OH), 3.90-3.98 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.11 (s, 5H; C_5H_5), 4.34-4.35 (m, 1H; Cp-H_α), 4.51-4.56 (m, 1H; Cp-H_β), 4.68-4.70 (m, 1H; Cp-H_β), 7.17-7.30 (m, 6H; Ph-H_{meta} , Ph-H_{ortho}), 7.34-7.39 (m, 2H; Ph-H_{ortho}), 7.52-7.56 (m, 2H; Ph-H_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 49.9$ (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.8 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.3 (1C) (NCH_2), 68.4 (1C) (Cp-C_{ipso}), 69.9 (5C) (C_5H_5), 72.1 (1C) (Cp-C_β), 73.9 (1C) (Cp-C_β), 76.0 (1C) (Cp-C_α), 98.3 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$), 126.5 (1C) (Ph-C_{meta}), 126.7 (1C) (Ph-C_{meta}), 126.9 (1C) (Ph-C_{meta}), 127.0 (1C) (Ph-C_{meta}), 127.2 (1C) (Ph-C_{ortho}), 127.4 (1C) (Ph-C_{ortho}), 127.6 (1C) (Ph-C_{ortho}), 127.8 (1C) (Ph-C_{ortho}), 128.3 (1C) (Ph-C_{para}), 128.5 (1C) (Ph-C_{para}), 130.0 (1C) (Ph-C_{ipso}), 132.4 (1C) (Ph-C_{ipso}), 146.4 (1C) (Cp-C-OH).

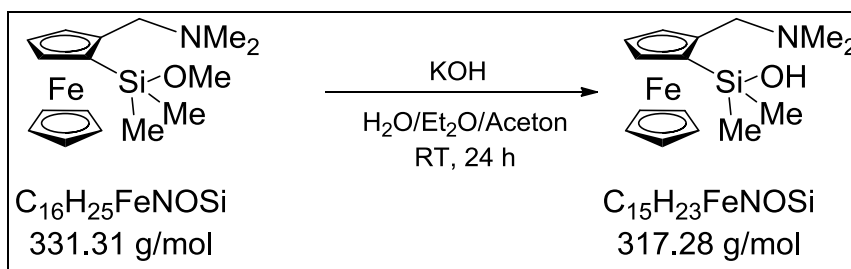
$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, CDCl_3): $\delta = -8.5$ (NBH_3).

GC/EI-MS $t_R = 9.91$ min [50 °C (2 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%), Deborierung beobachtet: 425 (10) [$M^+ - \text{BH}_3$], 281 (10) [$\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CPh}_2^+$], 207 (100) [$\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CPh}^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 71.11 % H 6.89 % N 3.19 %
 experimentell: C 70.9 % H 6.7 % N 3.0 %

6.4 Darstellung der racemischen [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Silanole

6.4.1 Synthese von (*rac*)-2-[N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(*rac*)-91]



Zu einer Lösung von 5.95 g (18.0 mmol) [N,N-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan in 20 mL Diethylether und 20 mL Aceton wurde unter Rühren 1.00 g (6 Äq., 108 mmol) KOH und 10 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Durch anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Et₂O, 5 Vol.-% TEA) 0.37.

Ausbeute 3.85 g (12.0 mmol, 67 %) der Verbindung (*rac*)-91.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 3H; SiCH₃), 0.52 (s, 3H; SiCH₃), 2.14 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.78-3.89 [AB-System, 2H; ²J_{HH} = 12.5 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 4.08-4.09 (m, 1H; Cp-H_α), 4.10 (s, 5H; C₅H₅), 4.19-4.21 (m, 1H; Cp-H_β), 4.21-4.23 (m, 1H; Cp-H_β), 7.73 (s, 1H; OH).

6. Experimentalteil

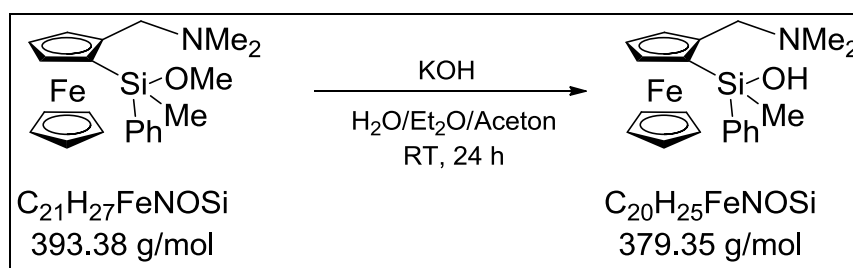
$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.7 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.0$ (1C) (SiCH_3), 1.2 (1C) (SiCH_3), 43.9 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 59.7 (1C) (NCH_2), 68.4 (1C) (Cp-C_{ipso}), 68.8 (5C) (C_5H_5), 69.0 (1C) (Cp-C_β), 73.2 (1C) (Cp-C_β), 74.2 (1C) (Cp-C_α), 88.4 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.6$ (1Si) [$\text{Si}(\text{OH})$].

ESI-MS m/z (%) = 318 (39) [$(\text{MH})^+$], 273 (100) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$], 199 (15) [$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_3)\text{CH}_2^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 56.78 % H 7.31 % N 4.41 %
 experimentell: C 58.6 % H 7.3 % N 4.4 %

6.4.2 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methylphenylsilanol [(*rac*)-92]

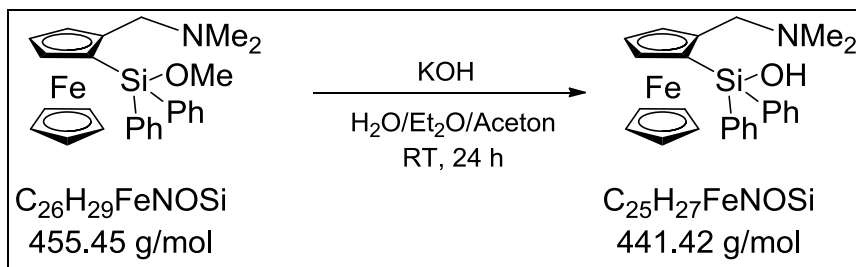


Zu einer Lösung von 628 mg (1.60 mmol) [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxymethylphenylsilan in 20 mL Diethylether und 20 mL Aceton wurden unter Rühren 0.82 g (6 Äq., 9.60 mmol) KOH und 10 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.40, 0.50.

Ausbeute nicht bestimmt.

6.4.3 Synthese von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(*rac*)-93]



Zu einer Lösung von 7.47 g (16.4 mmol) [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan in 40 mL Diethylether und 40 mL Aceton wurden unter Rühren 3.00 g (6 Äq., 98.0 mmol) KOH und 10 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Durch anschließende Säulenchromatographie (Pentan:Et₂O, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus Diethylether/Aceton bei RT kristallisiert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.2.1.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.68.

Ausbeute 6.40 g (14.5 mmol, 88 %) der Verbindung (*rac*)-93.

¹H-NMR (499.8 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.87–4.07 [AB-System, 2H; ²J_{HH} = 12.6 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 3.75 (s, 5H; C₅H₅), 4.25–4.30 (m, 3H; Cp-H_α, Cp-H_β), 7.30–7.36 (m, 4H; Ph-H_{meta}), 7.45–7.50 (m, 2H; Ph-H_{para}), 7.59–7.61 (m, 2H; Ph-H_{ortho}), 7.93–7.95 (m, 2H; Ph-H_{ortho}), 9.19 (bs, 1H; OH).

6. Experimentalteil

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): δ = 43.5 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.0 (1C) (NCH_2), 69.3 (5C) (C_5H_5), 69.6 (1C) (Cp-C_{ipso}), 69.8 (1C) (Cp-C_β), 73.1 (1C) (Cp-C_β), 75.6 (1C) (Cp-C_α), 88.9 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$), 127.5 (2C) (Ph-C_{meta}), 127.6 (2C) (Ph-C_{meta}), 129.3 (2C) (Ph-C_{para}), 129.4 (2C) (Ph-C_{ortho}), 134.4 (2C) (Ph-C_{ortho}), 134.7 (2C) (Ph-C_{ipso}).

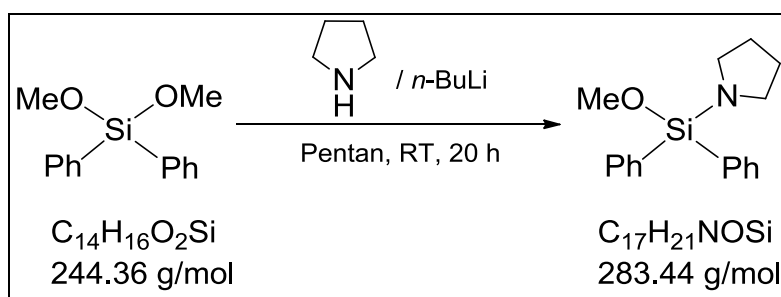
$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -11.92 (1Si) [$\text{Si}(\text{OH})_2$].

ESI-MS m/z (%) = 442 (93) [$(\text{MH})^+$], 397 (100) [$\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$].

Elementaranalyse theoretisch: C 73.46 % H 6.42 % N 3.37 %
 experimentell: C 73.5% H 6.5 % N 3.3 %

6.5 Funktionalisierung der [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Silanole

6.5.1 Synthese von Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan (**84**)



Zu einer Lösung von 0.59 g (1 Äq., 8.18 mmol) Pyrrolidin in 30 mL Pentan wurde bei -30 °C und unter Rühren 3.27 mL (1 Äq., 8.18 mmol) *n*-BuLi zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei 0 °C gerührt und anschließend bei -60 °C mit 2.00 g (8.18 mmol) Diphenyldimethoxysilan versetzt. Nach dem Entfernen des Kühlbades wurde das Reaktionsgemisch nach Erreichen der Raumtemperatur weitere 20 h gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Produkt als farbloses viskoses Öl erhalten.

Ausbeute 1.84 g (6.50 mmol, 80 %) der Verbindung **84**.

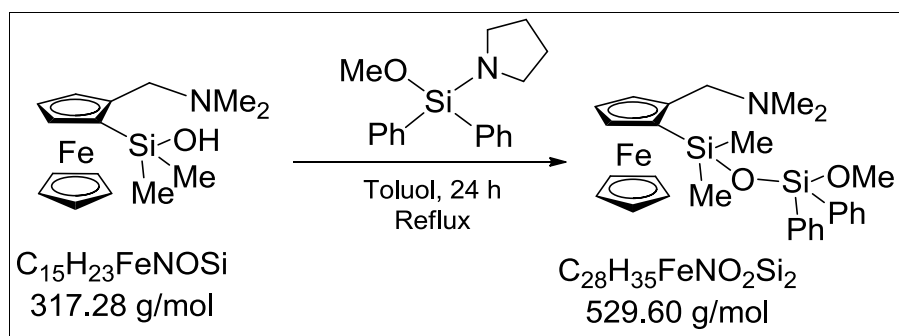
6. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.49-1.56 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.05-3.10 (m, 4H; NCH_2CH_2), 3.57 (s, 3H; SiOCH_3), 7.21-7.26 (m, 6H; Ph-C_{meta} , Ph-C_{para}), 7.78-7.83 (m, 4H; Ph-C_{ortho})

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, C_6D_6): δ = 27.4 (2C) (NCH_2CH_2), 48.1 (2C) (NCH_2CH_2), 51.1 (1C) (SiOCH_3), 128.5 (4C) (Ph-C_{meta}), 130.4 (2C) (Ph-C_{para}), 135.7 (2C) (Ph-C_{ipso}), 135.9 (4C) (Ph-C_{ortho}).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, C_6D_6): δ = -25.2 (1Si) [$\text{Si}(\text{OCH}_3)$].

6.5.2 Synthese des (*rac*)-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Methoxysiloxans [(*rac*)-94]

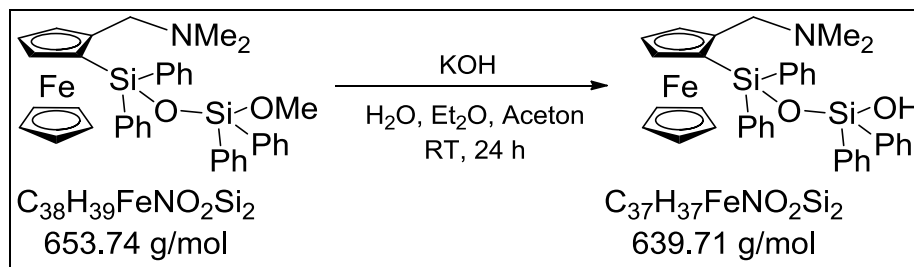


Einer Lösung von 1.43 g (4.50 mmol) [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol in 50 mL Toluol wurden bei RT und unter Rühren 1.28 g (1 Äq., 4.50 mmol) Methoxy(diphenyl)pyrrolidinosilan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h refluxiert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.61.

Ausbeute 1.90 g (3.59 mmol, 80 %) der Verbindung (*rac*)-94.

6.5.4 Synthese des (*rac*)-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-substituierten Hydroxysiloxans [(*rac*)-96]



Zu einer Lösung von 1.11 g (1.82 mmol) (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsiloxan in 2.5 mL Aceton und 2.5 mL Diethylether wurden 6 Äq. KOH in 1 mL Wasser hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde in Form orangefarbener Kristalle aus Aceton und Diethylether (1:1) erhalten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.2.3.

Ausbeute 840 mg (1.31 mmol, 72 %) der Verbindung (*rac*)-96.

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, CDCl_3): δ = 2.22 [s, 6H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.85–4.08 [AB-System, 2H; $^2J_{\text{HH}} = 12.6 \text{ Hz}$; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.74 (s, 5H; C_5H_5), 4.24–4.30 (m, 3H; Cp-H_α , Cp-H_β), 7.30–7.33 (m, 6H; Ph), 7.45–7.49 (m, 6H; Ph), 7.59–7.61 (m, 4H; Ph), 7.93–7.95 (m, 4H; Ph).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3): δ = 43.7 (2C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 60.0 (1C) (NCH_2), 69.2 (1C) ($\text{Cp-C}_{\text{ipso}}$), 69.3 (5C) (C_5H_5), 69.6 (1C) (Cp-C_β), 73.1 (1C) (Cp-C_β), 75.6 (1C) (Cp-C_α), 88.9 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$), 127.4 (Ph), 127.6 (Ph), 129.3 (Ph), 129.4 (Ph), 134.4 (Ph), 134.6 (Ph), 138.1 (Ph), 138.8 (Ph).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, CDCl_3): δ = -36.5 (1Si) [$\text{OSi}(\text{OH})$], -18.5 (1Si) (SiO).

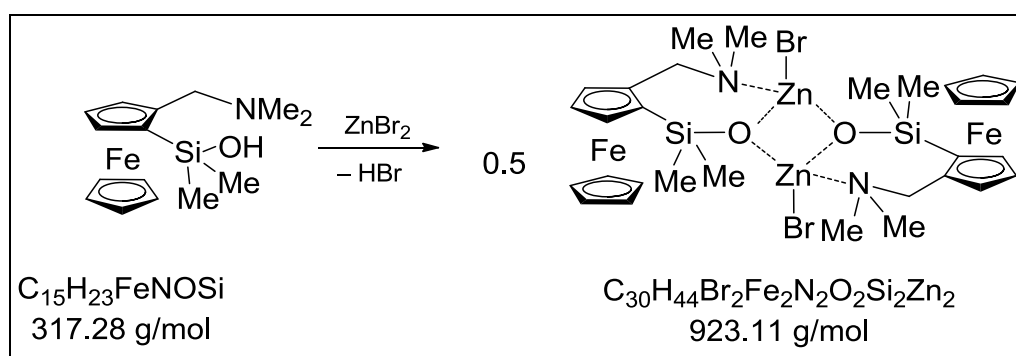
6. Experimentalteil

ESI-MS m/z (%) = 640 (15) [(MH)⁺], 595 (100) [M⁺ -N(CH₃)₂], 397 (38) [M⁺ -N(CH₃)₂-SiPh₂OH].

Elementaranalyse theoretisch: C 69.47 % H 5.83 % N 2.19 %
experimentell: C 69.7 % H 6.3 % N 2.0 %

6.6 Studien an Metallasilanolaten

6.6.1 Reaktion von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(*rac*)-91] mit Zink(II)bromid



Zu einer Lösung von 150 mg (0.47 mmol) [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol in 2 mL Et₂O wurden bei RT und unter Rühren 106 mg (1 Äq., 0.47 mmol) Zink(II)bromid in 8 ml Aceton zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Ausdampfen des Lösungsmittels über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurden die entstanden rotbraunen Kristalle mit deionisiertem Wasser und Diethylether gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.2.4.1.

Ausbeute 92 mg (0.10 mmol, 42 %) der Verbindung (*rac*)-97.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*⁶): δ = 0.22 (s, 3H; SiCH₃), 0.32 (s, 3H; SiCH₃), 2.16 [s, 6H; N(CH₃)₂], 3.18-3.69 [AB-System, 2H, ²J_{HH} = 12.5 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 4.06 (bs, 1H; Cp-H_α), 4.13 (s, 5H; C₅H₅), 4.27-4.28 (m, 1H; Cp-H_β), 4.35 (m, 1H; Cp-H_β).

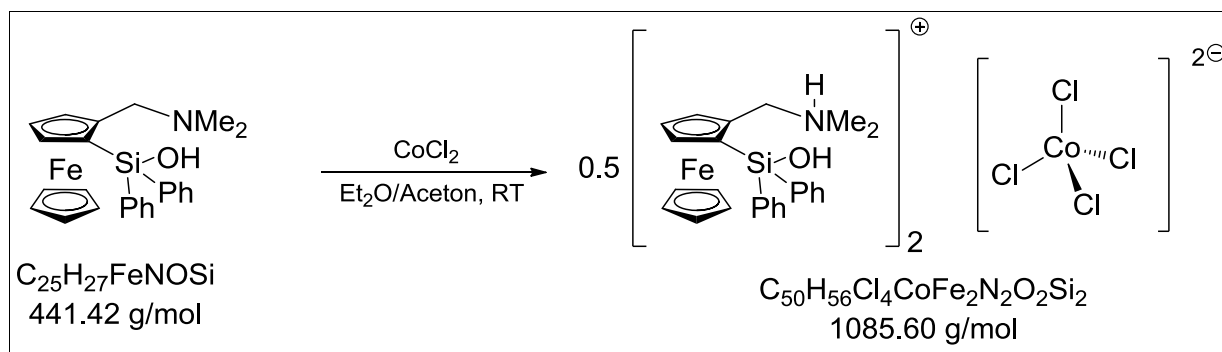
6. Experimentaltteil

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 43.9$ (1C) $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 68.8 (5C) (C_5H_5), 73.3 (1C) (Cp- C_β), 74.1 (1C) (Cp- C_α).

$\{^1\text{H}\}^{29}\text{Si-NMR}$ (59.6 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 5.0$ (1Si) (SiO).

Elementaranalyse theoretisch: C 39.03 % H 4.80 % N 3.03 %
 experimentell: C 39.2 % H 4.8 % N 2.9 %

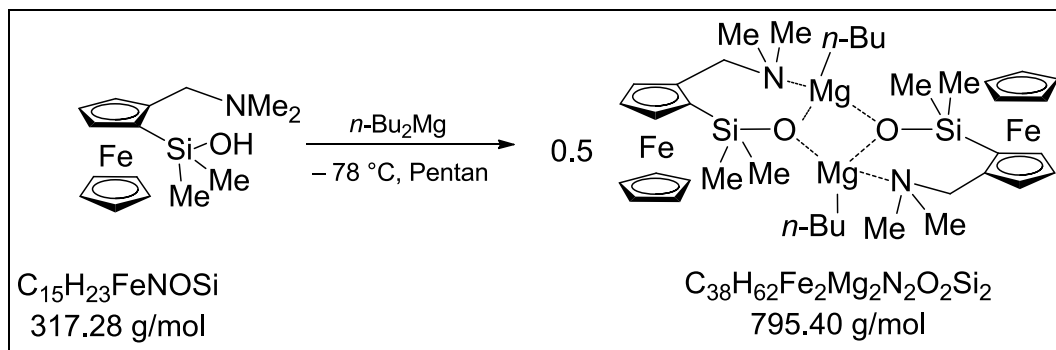
6.6.2 Reaktion von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(*rac*)-**93**] mit Cobalt(II)chlorid



Zu einer Lösung von 300 mg (0.33 mmol) [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol in 2 mL Et_2O wurden bei RT und unter Rühren 129 mg (3 Äq., 1 mmol) Cobalt(II)chlorid in 15 mL Aceton zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zum Ausdampfen des Lösungsmittels über Nacht stehen gelassen. Anschließend wurden die entstanden grünen Kristalle der Verbindung $[(\textit{rac})\text{-}\mathbf{93}]_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$ mit deionisiertem Wasser gewaschen und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.2.4.1.

Ausbeute 141 mg (0.13 mmol, 79 %) der Verbindung $(\mathbf{93})_2 \cdot \text{H}_2\text{CoCl}_4$.

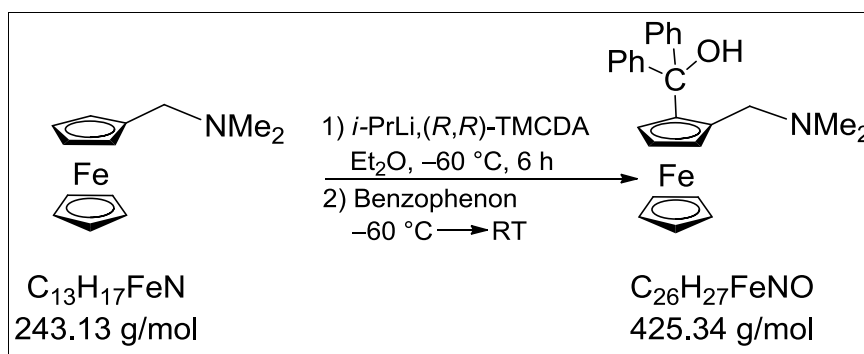
$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{DMSO-}d^6$): $\delta = 3.94$ (s, 5H; C_5H_5), 4.12 (bs, 1H; Cp- H_α), 4.40 (bs, 1H, Cp- H_β), 4.50 (bs, 1H, Cp- H_β), 7.32 (m, 4H; Ph- H_{meta}), 7.41 (m, 2H; Ph- H_{para}), 7.56 (m, 2H; Ph- H_{ortho}), 7.72 (m, 2H; Ph- H_{ortho}).

6.6.4 Reaktion von (*rac*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(*rac*)-91] mit Di-*n*-butylmagnesium

Zu 1 Äq. des auf -78 °C gekühlten Silanols (298 mg, 0.99 mmol) in 2 mL Pentan wurde 1 Äq. Di-*n*-butylmagnesium (1.0 molare Lösung in Heptan) hinzugefügt, wodurch sich die Lösung von rot zu gelb färbte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei -78 °C gelagert, wobei sich durch langsame Kristallisation nach 2 Monaten gelbe Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.2.4.3.

6.7 Studien von (*R,R*)-TMCDA in der stereoselektiven *ortho*-Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen

6.7.1 Optimierte stereoselektive Lithiierung von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen



Das Reaktionsgemisch aus 2 Äq. (*R,R*)-TMCDA (16.4 mmol, 2.80 g) in 20 mL Diethylether wurde auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 1.5 Äq. *i*-PrLi (0.7 molare Lösung in Pentan) hinzugeben und für 10 min gerührt. Im Anschluss wurden 2.00 g (1 Äq., 8.22 mmol) *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 h bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Anschließend wurden 1.80 g Benzophenon (1.2 Äq., 9.86 mmol) zugegeben und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. NaHCO_3 -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde das Produkt ebenfalls als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.51.

Ausbeute 3.14 g (7.39 mmol, 94 %) der hochangereicherten Verbindung **90**.

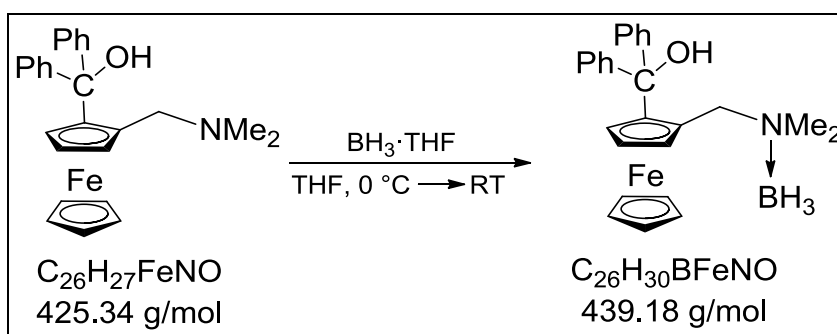
Enantiomerenverhältnis: Das Enantiomerenverhältnis der durch asymmetrische Synthese gewonnenen enantiomerenangereicherten Verbindung **90** wurde mittels HPLC an einer chiralen Säule zu e.r. = 95:5 bestimmt. Die Retentionszeit des (*S_p*)-Enantiomers betrug 10.66 min, die des (*R_p*)-Enantiomers 11.55 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 99:1, 0.5 mL/min). Die Retentionszeit des (*S_p*)-Enantiomers betrug 7.94 min, die des (*R_p*)-Enantiomers 8.28 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 95:5, 0.5 mL/min). Für die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wurde vor der HPLC-Trennung kein Umkristallisationsschritt vorgenommen. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse an einem enantiomerenreinen Kristall der nachfolgenden Verbindung (*R_p*)-**90**·BH₃

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 [s, 6H; N(CH₃)₂], 2.70-3.69 [AB-System, 2H; ²J_{HH} = 13.3 Hz; CH₂N(CH₃)₂], 3.82-3.83 (m, 1H; Cp-H_α), 3.98 (s, 5H; C₅H₅), 4.08-4.09 (m, 2H; Cp-H_β), 7.13-7.19 (m, 4H; Ph-H_{meta}), 7.24-7.38 (m, 2H; Ph-H_{para}), 7.34-7.38 (m, 2H, Ph-H_{ortho}), 7.58-7.60 (m, 2H, Ph-H_{ortho}), 8.53 (s, 1H; OH).

{¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 44.3 (2C) [N(CH₃)₂], 59.1 (1C) (NCH₂), 65.4 (1C) (Cp-C_{ipso}), 69.8 (5C) (C₅H₅), 70.4 (1C) (Cp-C_β), 70.7 (1C) (Cp-C_β), 77.6 (1C) (Cp-C_α), 82.1 (1C) (Cp-C-CH₂N), 126.2 (2C) (Ph-C_{meta}), 126.3 (2C) (Ph-C_{meta}), 128.3 (2C) (Ph-C_{para}), 132.4 (4C) (Ph-C_{ortho}), 137.6 (2C) (Ph-C_{ipso}), 147.5 (1C) (Cp-C-OH).

Elementaranalyse	theoretisch: C 73.42 %	H 6.40 %	N 3.29 %
	experimentell: C 73.5 %	H 6.5 %	N 3.3 %

6.7.2 Derivatisierung und Bestimmung der absoluten Konfiguration der Verbindung (*R_p*)-**90**



Zu 1.50 g (3.53 mmol) des in 14 mL THF gelösten Amins **90** wurden bei 0 °C langsam 3.9 mL (3.88 mmol) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ Lösung zugetropft. Nach 1 h wurde mit 5 mL H_2O hydrolysiert und auf RT aufgewärmt. Nach der anschließenden Phasentrennung mit jeweils 10 mL Et_2O wurden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus THF bei Raumtemperatur isoliert.

Ausbeute 7.95 g (18.7 mmol, 94 %) der Verbindung (*R_p*)-**90**· BH_3 .

Enantiomerenverhältnis: Für die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses der Verbindung **90** wurde vor der HPLC-Trennung kein Umkristallisationsschritt vorgenommen. Mittels HPLC an einer chiralen Säule konnte die Enantiomerenreinheit zu e.r. = 95:5 (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 94:6, 0.5 mL/min) bestimmt werden. Die Retentionszeit des (*R_p*)-Enantiomers betrug 21.13 min, die des (*S_p*)-Enantiomers 17.61 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 94:6, 0.5 mL/min). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der Verbindung (*R_p*)-**90**· BH_3 erfolgte durch Einkristallröntgenstrukturanalyse an einem enantiomerenreinen Kristall (vgl. Kapitel 4.3.1). Die Retentionszeiten der Enantiomere wurden entsprechend durch Vergleich mit der racemischen Probe zugeordnet. Deborierung beobachtet

6. Experimentalteil

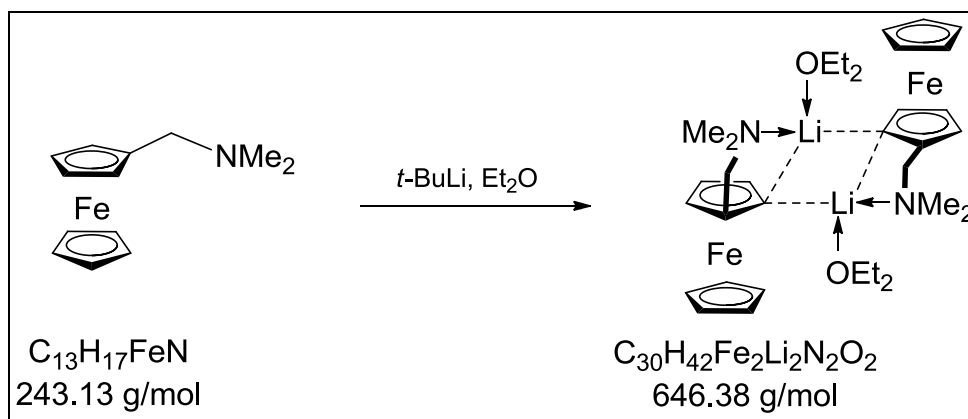
$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CDCl_3): δ = 1.57 (s, 3H; BH_3), 1.83 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.20 [s, 3H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 3.43 (s, 1H; OH), 3.90-3.98 (m, 2H; $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 4.11 (s, 5H; C_5H_5), 4.34-4.35 (m, 1H; Cp-H_α), 4.51-4.56 (m, 1H; Cp-H_β), 4.68-4.7 (m, 1H; Cp-H_β), 7.17-7.30 (m, 6H; $\text{Ph-H}_{\text{meta}}$, $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$), 7.34-7.39 (m, 2H; $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$), 7.52-7.56 (m, 2H, $\text{Ph-H}_{\text{ortho}}$).

$\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 49.9 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 50.8 (1C) [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 62.3 (1C) (NCH_2), 68.4 (1C) ($\text{Cp-C}_{\text{ipso}}$), 69.9 (5C) (C_5H_5), 72.1 (1C) (Cp-C_β), 73.9 (1C) (Cp-C_β), 76.0 (1C) (Cp-C_α), 98.3 (1C) ($\text{Cp-C-CH}_2\text{N}$), 126.5 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 126.7 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 126.9 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 127.0 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 127.2 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 127.4 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 127.6 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 127.8 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 128.3 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 128.5 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 130.0 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 132.4 (1C) ($\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 146.4 (1C) (Cp-C-OH).

$\{^1\text{H}\}^{11}\text{B-NMR}$ (96.3 MHz, CDCl_3): δ = -8.5 (NBH_3).

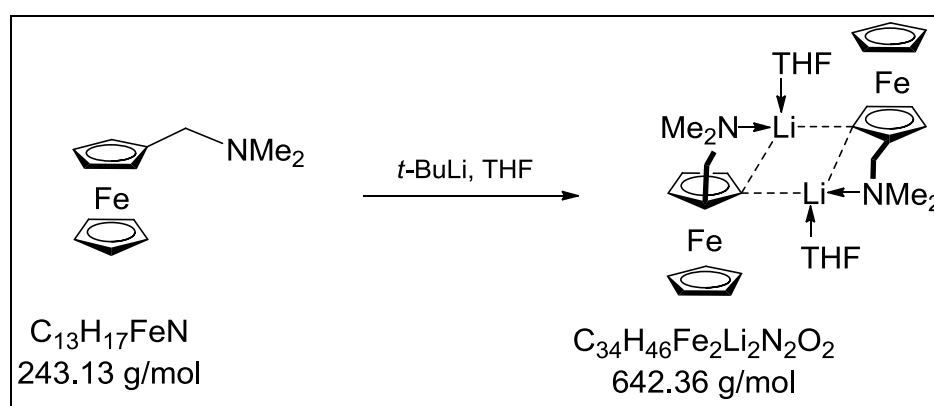
GC/EI-MS t_{R} = 9.91 min [50 °C (2 min) – 300 °C (5 min)]; m/z (%), Deborierung beobachtet: 425 (10) [$M^+ - \text{BH}_3$], 281 (10) [$\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CPh}_2^+$], 207 (100) [$\text{FeC}_5\text{H}_3\text{CPh}^+$].

Elementaranalyse theoretisch: C 71.11 % H 6.89 % N 3.19 %
 experimentell: C 70.9 % H 6.7 % N 3.0 %

6.7.3 Kristallisation des Lithioferrocens (*rac*)-[100·Et₂O]₂

Zu 1 Äq. der auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Verbindung *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (200 mg, 0.82 mmol) in 1.5 mL Et₂O wurden 1.2 Äq. *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan, 0.5 mL, 986 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, wobei sich rotfarbene Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.3.2.

Ausbeute 504 mg (0.78 mmol, 95 %) der Verbindung (*rac*)-[100·Et₂O]₂.

6.7.4 Kristallisation des Lithioferrocens (*rac*)-[100·THF]₂

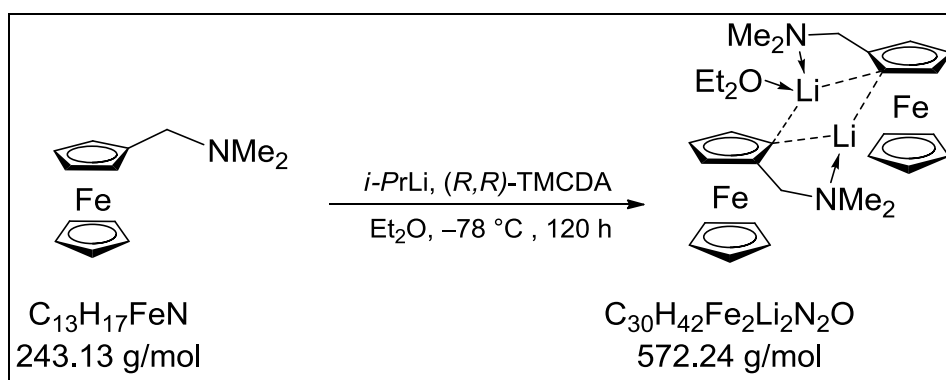
Zu 1 Äq. der auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Verbindung *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen (200 mg, 0.82 mmol) in 0.8 mL THF wurden 1.2 Äq. *t*-BuLi (1.9 molare Lösung in Pentan, 0.5 mL, 986 mmol) hinzugefügt.

6. Experimentaltteil

Das Reaktionsgemisch wurde 24 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich rotfarbene Kristalle bildeten. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.3.2.

Ausbeute 462 mg (0.72 mmol, 88 %) der Verbindung $(rac)\text{-}[\mathbf{100}\cdot\text{Et}_2\text{O}]_2$.

6.7.5 Allgemeine Vorschrift zur Kristallisation des zentralen, enantiomerenreinen Lithioferrocens $[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$



Das Reaktionsgemisch aus 2 Äq. (R,R) -TMEDA (1.64 mmol, 280 mg) in 1.2 mL Diethylether wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden 1.2 Äq. $i\text{-PrLi}$ (0.7 molare Lösung in Pentan) hinzugeben und für 10 min gerührt. Im Anschluss wurden 200 mg (1 Äq., 0.82 mmol) N,N -Dimethyl(aminomethyl)ferrocen zugegeben und das Reaktionsgemisch 120 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, wobei sich rotfarbene Kristalle bildeten. Anschließend wurde die Mutterlösung entnommen, die Kristalle mit kaltem Pentan (3 x 2 mL) gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich in Kapitel 4.3.3.

Die auf diese Weise erhaltenen Proben wurden üblicherweise genutzt, um die Enantiomerenreinheit von $[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (e.r. $\geq 99:1$) nach Reaktion mit dem entsprechenden Elektrophil, Benzophenon, zu bestimmen.

Ausbeute 170 mg (0.36 mmol, 68 %) der Verbindung $[(S_p)\text{-}\mathbf{100}]_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

6. Experimententeil

Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten.

Enantiomerenverhältnisse und Ausbeuten: Die beiden Enantiomere der Verbindungen (R_p)-**90** und (S_p)-**90** konnten mittels HPLC an einer chiralen Säule getrennt werden und die Peakintegralverhältnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt (vgl. Tabelle 6.1).

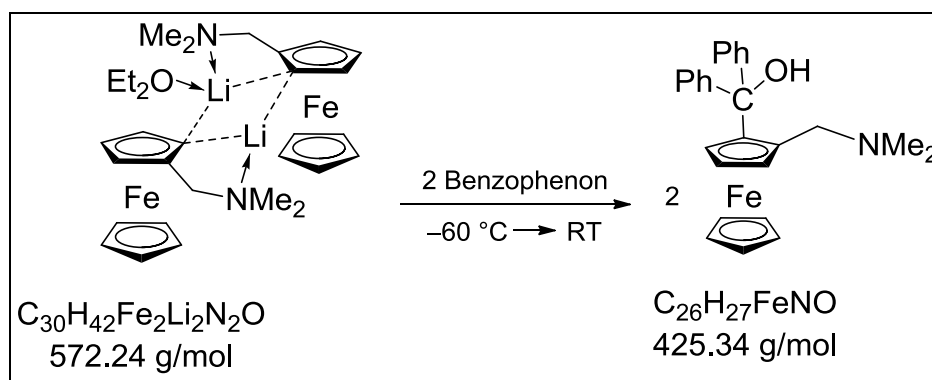
Tabelle 6.1 Ergebnisse der enantioselektiven Synthese der Verbindung (R_p)-**90**.

Äq. TMCDA	<i>Li</i> -Alkyl	LM	Zeit h	T [°C]	Ausbeute ^a [%]	e.r. ^b
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	86	81:19
0.1	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	82	78:22
0.05	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O	96	-78 °C	83	71:29
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	17	82:18
0.2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	96	-78 °C	41	80:20
0.2	<i>s</i> -BuLi	Cyclohexan/Et ₂ O	2	-78 °C → RT	87	67:33
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/MTBE	2	-78 °C → RT	87	67:33
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	2	-78 °C → RT	94	85:15
0.2	<i>i</i> -PrLi	Pentan/Et ₂ O 12:1	96	-78 °C	93	86:14
-	<i>i</i> -PrLi	Pentan	96	-78 °C	47	50:50

^a Isoliertes Produkt. ^b Bestimmt über chirale HPLC.

6.8 Darstellung der enantiomerenreinen $[N,N$ -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl Derivate

6.8.1 Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (R_p) -2- $[N,N$ -Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylcarbinol $[(R_p)$ -90]



Zu 1 Äq. der auf -60 °C gekühlten, enantiomerenreinen Verbindung $[(S_p)$ -100] $_2 \cdot Et_2O$ (1 g, 1.75 mmol) in 2 mL Et_2O wurden 2.1 Äq. Benzophenon (670 mg, 3.68 mmol) hinzugefügt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. $NaHCO_3$ -Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde das Produkt ebenfalls als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan: Et_2O , 3:1, 5 Vol.-% TEA) 0.51.

Ausbeute 1.44 g (3.38 mmol, 97 %) der Verbindung (R_p) -90.

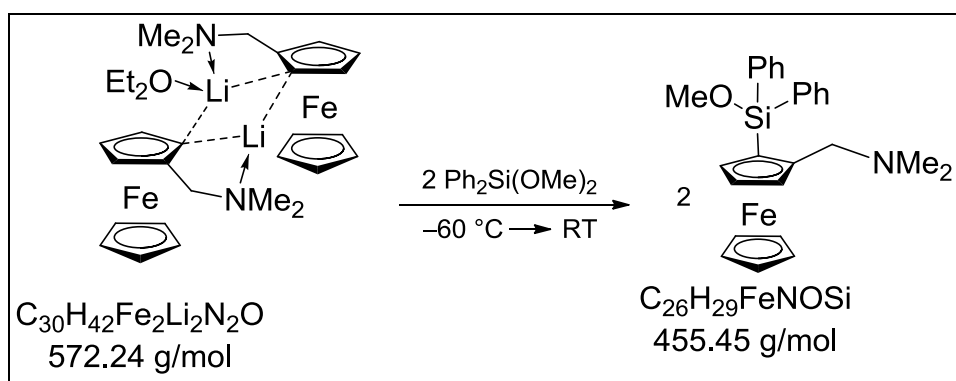
Enantiomerenverhältnis: Das Enantiomerenverhältnis der durch asymmetrische Synthese gewonnenen enantiomerenreinen Verbindung $[(R_p)$ -90] wurde mittels HPLC an einer chiralen Säule zu e.r. $\geq 99:1$ bestimmt. Die Retentionszeit des (R_p) -Enantiomers betrug 8.24 min (*n*-Heptan:*iso*-Propanol, 95:5, 0.5 mL/min).

6. Experimentalteil

Für die Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses wurde vor der HPLC-Trennung kein Umkristallisationsschritt vorgenommen.

Spezifischer Drehwert $\alpha_D^{25} = +162.17^\circ \cdot \text{mL/g} \cdot \text{dm}$ (Et₂O, 267 mg/25 mL).

6.8.2 Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (*R_p*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan [(*R_p*)-85]



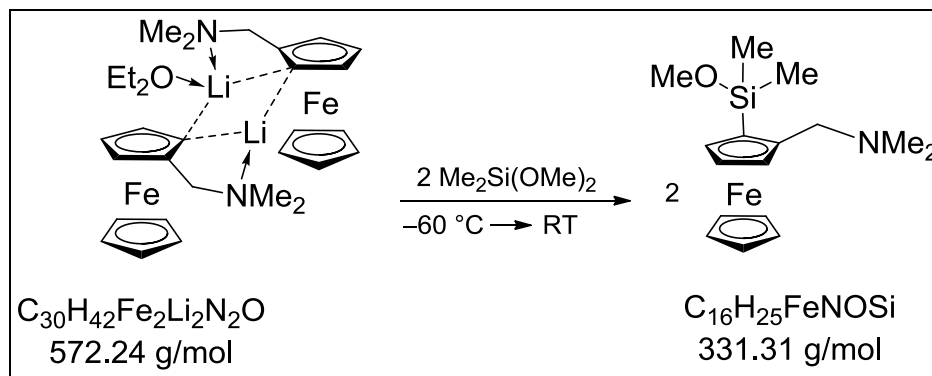
Zu 1 Äq. der auf -60°C gekühlten, enantiomerenreinen Verbindung [(*S_p*)-**100**]₂·Et₂O (1 g, 1.75 mmol) in 2 mL Et₂O wurden 2.1 Äq. Dimethoxydiphenylsilan (899 mg, 3.68 mmol) hinzugefügt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde das Produkt ebenfalls als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.78.

Ausbeute 1.37 g (3.01 mmol, 86 %) der Verbindung (*R_p*)-**85**.

Spezifischer Drehwert $\alpha_D^{25} = +53.10^\circ \cdot \text{mL/g} \cdot \text{dm}$ (Et₂O, 216 mg/10 mL).

6.8.3 Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (*R_p*)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan [(*R_p*)-86]



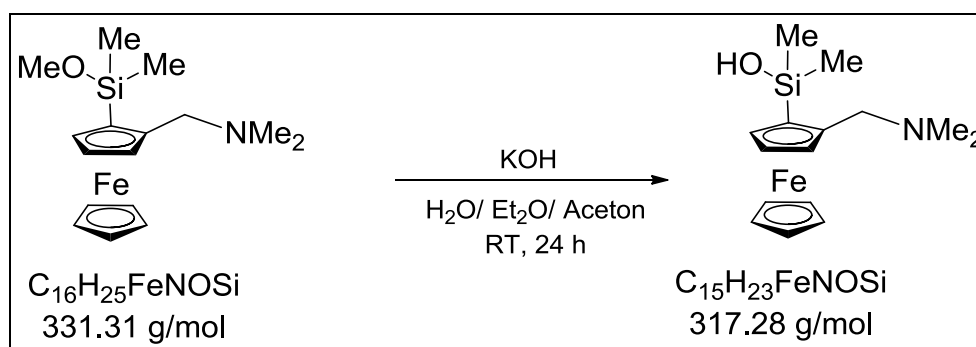
Zu 1 Äq. der auf $-60\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten, enantiomerenreinen Verbindung [(*S_p*)-**100**]₂·Et₂O (1 g, 1.75 mmol) in 2 mL Et₂O wurden 2.1 Äq. Dimethoxydimethylsilan (442 mg, 3.68 mmol) hinzugefügt und langsam auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch mit 20 mL ges. NaHCO₃-Lsg. versetzt und die wässrige Phase dreimal mit je 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt als dunkelrotes Öl erhalten. Durch die anschließende säulenchromatographische Aufreinigung wurde das Produkt ebenfalls als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Pentan:Et₂O, 2:1, 5 Vol.-% TEA) 0.56.

Ausbeute 980 mg (2.96 mmol, 85 %) der Verbindung (*R_p*)-**86**.

Spezifischer Drehwert $\alpha_D^{25} = +30.73^\circ \cdot \text{mL/g} \cdot \text{dm}$ (Et₂O, 342 mg/10 mL).

6.8.4 Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (R_p)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-dimethylsilanol [(R_p)-91]



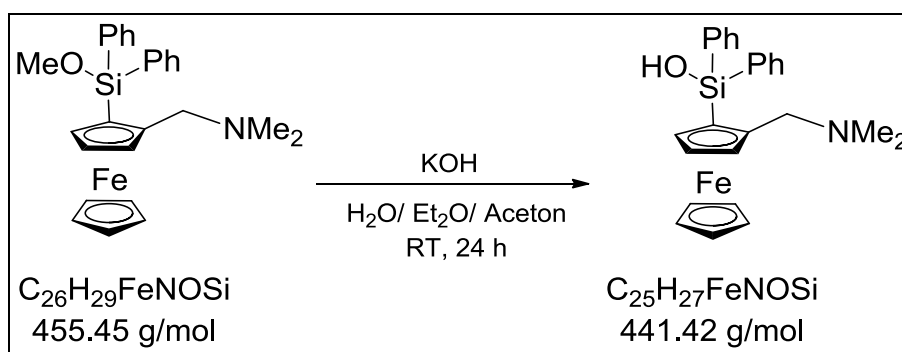
Zu einer Lösung von 602 mg (1.81 mmol) enantiomerenreinem [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydimethylsilan in 5 mL Diethylether und 5 mL Aceton wurden unter Rühren (6 Äq., 10.9 mmol) KOH und 2 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Durch anschließende säulenchromatographische Aufreinigung (Et₂O, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten.

R_f (Et₂O, 5 Vol.-% TEA) 0.37.

Ausbeute 573 mg (1.09 mmol, 60 %) der Verbindung (R_p)-91.

Spezifischer Drehwert $\alpha_D^{25} = +54.34^\circ \cdot \text{mL/g} \cdot \text{dm}$ (Et₂O, 166 mg/10 mL).

6.8.5 Synthese der enantiomerenreinen Verbindung (R_p)-2-[*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-diphenylsilanol [(R_p)-93]



Zu einer Lösung von 980 mg (2.15 mmol) enantiomerenreinem [*N,N*-Dimethyl(aminomethyl)]ferrocenyl-1-methoxydiphenylsilan in 6 mL Diethylether und 6 mL Aceton wurde unter Rühren (6 Äq., 12.9 mmol) KOH und 3 mL deionisiertes Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung dreimal mit 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt erhalten. Durch anschließende Säulenchromatographie (Et₂O:Pentan, 5 Vol.-% TEA) wurde das Produkt als dunkelrotes Öl erhalten. Das Produkt wurde in Form rotfarbener Kristalle aus Diethylether/Aceton bei RT kristallisiert. Die Beschreibung der Einkristallröntgenstrukturanalyse findet sich 4.3.5.

R_f (Pentan:Et₂O, 1:1, 5 Vol.-% TEA) 0.68.

Ausbeute 712 mg (1.61 mmol, 75 %) der Verbindung (R_p)-93.

Spezifischer Drehwert $\alpha_D^{25} = +276.36^\circ \cdot \text{mL/g} \cdot \text{dm}$ (Aceton, 209 mg/10 mL).

7 Literaturverzeichnis

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [2] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377–379.
- [3] M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76–82.
- [4] A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [5] a) P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, *MOLEKEL* **4.3**, Manno (Switzerland) **2000–2002**; b) S. Portmann, H. P. Lüthi, *CHIMIA* **2000**, *54*, 766–769.
- [6] R. G. Arrayas, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836–7878.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter-Verlag, Berlin, **1995**.
- [8] http://www.google.de/imgres?imgurl=http://www.chemie.uni-regens-burg.de/Anorganische_Chemie/Brunner/bilder/haende.jpg&imgrefurl=http://www.chemie.uni-regens-burg.de/Anorganische_Chemie/Brunner/haende.htm&h=480&w=600&sz=36&tbnid=zgOOX4FT354fkM:&tbnh=90&tbnw=113&zoom=1&usq=_K6XP40v3uB8SIYuHjMke6lbwY4M=&docid=tvMXpJZ4fPxK0M&sa=X&ei=thnAUqakLcGetAaW4oCICw&ved=0CDÄQ.9QEwAA&dur=228, Stand: 29.12.2013
- [9] H. Murakami, *From Racemates to Single Enantiomers – Chiral Synthetic Drugs over the last 20 Years*, Springer, Berlin, **2007**.
- [10] L. Zichner, M. Rauschmann, K.-D. Thomann, *Die Contergankatastrophe: Eine Bilanz Nach 40 Jahren*, Gabler, Wiesbaden, **2005**.
- [11] T. Hayashi, M. Fukushima, N. Nagashina, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138–1151.
- [12] T. Hayashi in *Ferrocenes, Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Hrsg.: A. Togni, T. Hayashi), Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [13] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062–4066.
- [14] N. E. Schore, K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [15] K.-H. Hellwich, *Stereochemie: Grundbegriffe*, Springer, Berlin, **2007**.
- [16] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [17] F. Vögtle, *Cyclophan Chemie*, B.G. Teubner, Stuttgart, **1990**.
- [18] R. Gleiter, H. Hopf, *Modern Cyclophane Chemistry*, Wiley-VCH, Berlin, **2004**.
- [19] F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 258–262.
- [20] K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 219–248.
- [21] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 614–631.
- [22] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2003**.

- [23] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2005**, *116*, 5248–5286.
- [24] A. Sobanski, R. Schmieder, F. Vögtle, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 160–169.
- [25] K.-H. Hellwich, *Stereochemie – Grundbegriffe*, Springer, Berlin, **2002**.
- [26] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5398.
- [27] G. Gokel, I. Ugi, *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 294–296.
- [28] I. Ugi, L. Batelle, R. Bau, G. Gokel, R. Oyakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 482–486.
- [29] P. Steffen, *Masterarbeit*, Technische Universität Dortmund, **2010**.
- [30] C. Dietz, V. Jouikov, K. Jurkschat, *Organometallics* **2013**, *32*, 5906–5917.
- [31] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4405–4408.
- [32] a) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74–76; b) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10–11; c) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79–81.
- [33] T. Ireland, G. Grossheimann, C. Wieser-Jeunesse, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3397–3400.
- [34] M. Wildham, K. Mereiter, M. Bourghida, *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 2983–2986.
- [35] A. Togni, N. Bieler, U. Burckhardt, C. Ko, G. Pioda, R. Schneider, A. Schnyder, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1531–1537.
- [36] a) M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685–686; b) R. S. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 629–631.
- [37] Y. Nishibayashi, Y. Arikawa, K. Ohe, S. Uemera, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1172–1174.
- [38] H. U. Blaser, E. Schmidt, *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [39] S. Liao, B. List, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 638–641.
- [40] W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096–2107.
- [41] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108–2123.
- [42] a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; b) M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; c) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, **1999**.
- [43] K. Muniz, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *240*, 112–124.
- [44] a) A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934; b) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem.* **1990**, *23*, 345–350.
- [45] M. Kitamura, M. Tsukamoto, Y. Bessho, M. Yoshimura, U. Kobs, M. Widhalm, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6649–6667.
- [46] K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126–2135.
- [47] I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [48] M. Breuer, K. Ditrach, T. Habicher, B. Hauer, M. Kebeler, R. Störmer, T. Zielinski, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 806–843.

- [49] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [50] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, **1999**.
- [51] N. W. Boaz, S. D. Debenham, E. B. Mackenzie, S. E. Large, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2421–2424.
- [52] W. Chen, W. Mbafor, S. M. Roberts, J. Whittall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3922–3923.
- [53] K. B. Hansen, T. Rosner, M. Kubryk, P. G. Domer, J. D. Armstrong III, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4935–4938.
- [54] M. Kubryk, K. B. Hansen, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 205–209.
- [55] O. B. Sutcliffe, M. R. Bryce, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2297–2325.
- [56] S.-M. Lu, X.-W. Han, Y.-G. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 909–912.
- [57] J. Chae, J. Yun, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4575–4579.
- [58] A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4716–4739.
- [59] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5248–5286.
- [60] a) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492–493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 496–497; b) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615–1621.
- [61] a) Z. G. Hajos, D. R. Parrish, Deutsches Patent DE 2102623, 29. Juli, **1971**; b) U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, Deutsches Patent DE 2014757, 7. Oktober, **1971**.
- [62] a) C. F. Nising, S. Bräse, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9529–9531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9389–9391; b) R. A. Micheli, Z. G. Hajos, N. Cohen, D. R. Parrish, L. A. Portland, W. Sciamanna, M. A. Scott, P. A. Wehrli, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 675–681; c) S. Yamashita, K. Iso, M. Hirama, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3413–3415.
- [63] L. Hoang, S. Bahmanyar, K. N. Houk, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16–17.
- [64] D. W. C. MacMillan, *Nature* **2008**, *455*, 304–308.
- [65] C. F. Barbas III, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 44–50; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 42–47.
- [66] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395–2396.
- [67] a) D. Stead, P. O'Brien, A. Sanderson, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1409–1412; b) J. L. Bilke, P. O'Brien, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6452–6454.
- [68] C. Genet, M. J. McGrath, P. O'Brien, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1376–1382.
- [69] M. J. McGrath, J. L. Bilke, P. O'Brien, *Chem. Commun.* **2006**, 2607–2609.
- [70] a) M. J. Dearden, C. R. Firkin, J.-P. R. Hermet, P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11870–11871; b) J.-P. R. Hermet, D. W. Porter, M. J. Dearden, J. R. Harrison, T. Koplín, P. O'Brien, J. Parmene, V. Tyurin, A. C. Whitwood, J. Gilday, N. M. Smith, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3977–3981; c) D. Stead, P. O'Brien, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1885–1896.

- [71] W. F. Bailey, P. Beak, S. T. Kerrick, S. Ma, K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1889–1896.
- [72] X. Li, L. B. Schenkel, M. Kozlowski, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 875–878.
- [73] A. R. Muci, K. R. Campos, D. A. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9075–9076.
- [74] C. Gent, S. J. Canipa, P. O'Brian S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 9337–9340.
- [75] a) K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506–509; b) D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393.
- [76] E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer, Berlin, **1987**.
- [77] L. H. Sommer, W. C. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2282–2288.
- [78] G. Schott, H. Berge, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1958**, *258*, 1–43.
- [79] a) R. West, R. H. Baney, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6145–6148; b) H. J. Holdt, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. allg. Chem.* **1984**, *519*, 233–240; c) P. Jutzi, G. Strassburger, M. Schneider, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842–2844.
- [80] a) N. Winkhofer, A. Voigt, H. Dorn, H. W. Roesky, A. Steiner, D. Stalke, A. Reller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1414–416; b) A. Klemp, H. Hatop, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832–5836.
- [81] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5298–5301.
- [82] R. S. Simmons, K. J. Galat, B. J. Rapp, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *Organometallics* **2000**, *19*, 5799–5810.
- [83] W. Malisch, M. Hofmann, M. Nieger, W. Schöllner, W. Sundermann, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3242–3252.
- [84] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239–3253.
- [85] a) C. Däschlein, J. O. Bauer, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8218–8221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8074–8077; b) C. Däschlein, C. Strohmann, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1558–1566.
- [86] a) H. Schmidbaur, H. Hussek, F. Schindler, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 255–269; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 206–216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 201–211; c) F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 697–708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 683–694.
- [87] a) C. C. Perry, T. Keeling-Tucker, *Chem. Commun.* **1998**, 2587–2588; b) R. Tacke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3197–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**,

- 38, 3015–3018; c) N. Kröger, R. Deutzmann, M. Sumper, *Science* **1999**, *286*, 1129–1132; d) J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, T. J. Deming, *Nature* **2000**, *403*, 289–292; e) N. Kröger, S. Lorenz, E. Brunner, M. Sumper, *Science* **2002**, *298*, 584–586.
- [88] C. Chizallet, P. Raybaud, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2935–2937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2891–2893.
- [89] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.
- [90] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844.
- [91] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825–3831.
- [92] K. Jyothish, W. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8628–8630.
- [93] J. Heppekausen, R. Stade, R. Goddart, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11045–11057.
- [94] A. Fürstner, P. W. Davies, *Chem. Commun.* **2005**, 2307–2320.
- [95] E. B. Bauer, S. Szafert, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2003**, *22*, 2184–2186.
- [96] K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506–509.
- [97] S. Özcubukcu, F. Schmidt, C. Bolm, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1407–1409.
- [98] K. Muniz, J. P. Hildebrand, N. Herrmanns, C. Bolm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3465–3467.
- [99] Y. Lee, D. Seomoon, S. Kim, H. Han, S. Channg, P. H. Lee, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1741–1743.
- [100] E. Keller, *SCHAKAL99, A Computerprogram for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Universität Freiburg **1999**.
- [101] I. R. Butler, W. R. Cullen, S. J. Rettig, *Organometallics* **1986**, *5*, 1320–1328.
- [102] G. P. Sollott, W. R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 5054–5056.
- [103] S. E. Denmark, J. H.-C. Liu, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3040–3049.
- [104] R. Tacke, K. Mahner, C. Strohmam, B. Forth, E. Mutschler, T. Friebe, G. Lambrecht, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *417*, 339–353.
- [105] R. Tacke, M. Strecker, G. Lambrecht, U. Moser, E. Mutschler, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 922–930.
- [106] D. J. Gallagher, S. Wu, N. A. Nikolic, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8148–8154.
- [107] K. Jacob, H. Görls, V. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 752–755.
- [108] J. O. Bauer, C. Strohmam, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7212–7214.
- [109] G. Parkin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 699–767.
- [110] L. J. Farrugia, R. J. Cross, H. R. L. Barley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *E57*, o922–o923.
- [111] D. H. Juers, J. Kim, B. W. Matthews, S. M. Sieburth, *Biochemistry* **2005**, *44*, 16524–16528.

- [112] M. F. Bush, J. Oomens, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6463–6471.
- [113] D. Manfeld, M. Schürmann, M. Mehring, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 1185–1188.
- [114] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 683–694.
- [115] A. Voigt, R. Murugavel, M.L. Montero, H. Wessel, F.Q. Liu, H.W. Roesky, I. Uson, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1001–1003.
- [116] V. P. Colquhoun, B. C. Abele, C. Strohmam, *Organometallics* **2011**, *30*, 5408–5414.
- [117] FMC, Lithium Division, product development booklet, Organometallics in Organic synthesis.
- [118] D. W. Slocum, B. W. Rockett, C. R. Hauser, *J. Am Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1241–1246.
- [119] G. Carbone, P. O'Brien, G. Hilmersson, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15445–15450.
- [120] G. Kaczmarzik, *Dissertation*, unveröffentlichte Ergebnisse, Technische Universität Dortmund **2014**.
- [121] V. H. Gessner, S. G. Koller, C. Strohmam, A.-M. L. Hogan, D. F. O'Shea, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2996–3004.
- [122] V. H. Gessner, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2007**.
- [123] J. Belzner, D. Schär, U. Dehnert, D. Noltemeyer, *Organometallics*. **1997**, *16*, 285–288.
- [124] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 580–582.
- [125] Lead Structures in Lithium Organic Chemistry, T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Z. Rappoport and I. Marek (Hrsg.); John Wiley & Sons Limited: Chicester, **2004**.
- [126] C. Strohmam, V. H. Gessner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8952–8953.
- [127] M. C. Wishler, S. MacNeil, V. Snieckus, P. Beak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2256–2276.
- [128] P. Dinér, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2733–2739.
- [129] V. H. Gessner, Dissertation, Technische Universität Dortmund, **2009**.
- [130] *Elschenbroich, C.; Salzer, A.; Organometallics*, VCH, NY, **1989**.
- [131] L. J. Farrugia, R. J. Cross, H. R. L. Barley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2001**, *E57*, o922–o923.
- [132] D. Manfeld, M. Schürmann, M. Mehring, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 1185–1188.
- [133] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 683–694.
- [134] G. M. Sheldrick, *SHELXS97, A Program for the Solution of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [135] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, A Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen **1997**.
- [136] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **2008**, *64*, 112–122.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation

**Effizienter Zugang zu planarchiralen,
enantiomerenreinen Ferrocenen:
Katalytische, stereoselektive *ortho*-Lithiierung
von *N,N*-Dimethyl(aminomethyl)ferrocen**

selbstständig und ohne unzulässige Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht.

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

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

Dortmund, den 1. Juli 2014

Patricia Steffen

Publikationen, Auszeichnungen, Beiträge auf wissenschaftlichen Tagungen

Wissenschaftliche Publikationen:

Catalytic and Stereoselective ortho-Lithiation of a Ferrocene Derivative:
P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9836-9840.

Auszeichnungen:

Preis für die Posterpräsentation auf dem „**11th Ferrocene Colloquium**“ in Braunschweig.

Präsentationen auf wissenschaftlichen Tagungen:

P. Gollas, C. Strohmann, 6. *Tag der Chemie*, Dortmund **2013**, Poster 25P.

P. Gollas, C. Strohmann, 3. *Junges Chemie Symposium Ruhr*, Dortmund **2012**, P 15.

P. Gollas, C. Strohmann, *XXV International Conference on Organometallic Chemistry*, Lissabon **2012**, Poster P 33.

P. Gollas, C. Strohmann, *14th Frühjahrssymposium*, Rostock **2012**, Poster P 49.

P. Gollas, C. Strohmann, *10th Ferrocene Colloquium*, Braunschweig **2012**, Poster P 14.

P. Gollas, C. Strohmann, 5. *Tag der Chemie*, Dortmund **2012**, Poster P 16.

P. Gollas, J.O. Bauer, C. Strohmann, *GDCh Wissenschaftsforum*, Bremen **2011**, Poster WÖH-043.

P. Gollas, J.O. Bauer, C. Strohmann, *13. Frühjahrssymposium des GDCh-Jungchemikerforums*, Erlangen **2011**, Poster Cat34.