

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Entwicklung von Syntheserouten multifunktionalisierter Ferrocene

Perfunktionalisierung eines elektronenreichen aromatischen Fünfrings über
Li/Hal-Austausch und Li/H-Austausch

Tobias Blockhaus

aus

Düsseldorf

2019

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Prof. Dr. Dr. Karlheinz Sünkel betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, 29.08.2019

.....
(Tobias Blockhaus)

Dissertation eingereicht am: 29.08.2019

Erstgutachter: Prof. Dr. Dr. Sünkel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Böttcher

Mündliche Prüfung am: 30.09.2019

Diese Arbeit wurde in der Zeit von April 2016 bis August 2019 am Department für Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München im Arbeitskreis und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. Karlheinz Sünkel durchgeführt

Danksagung

Als Erstes möchte ich meinen Dank und Wertschätzung ausdrücken an meinen Doktorvater Prof. Dr. Dr. Karlheinz Sünkel, für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis diese Doktorarbeit zu erstellen wie auch für das sehr gute Forschungsthema und sein Interesse und seine Unterstützung während meiner wissenschaftlichen Forschung.

Außerdem möchte ich gerne Prof. Dr. Hans-Christian Böttcher dafür danken das Zweitgutachten meiner Arbeit zu übernehmen.

Ebenfalls möchte ich besonders Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff für die Unterstützung während meiner Arbeit und den Kristallstrukturbestimmungen danken sowie für die Bereitschaft Mitglied der Promotionskommission zu sein wie auch Prof. Dr. Klaus Wanner, Prof. Dr. Wolfgang Beck und Prof. Dr. Thomas Klapötke.

Zudem möchte ich Dr Marion Graf, Christian Klein-Heßling und (mittlerweile) Dr. Patrick Renée Nimax und Thomas Juli für die fantastische Arbeitsatmosphäre im AK danken.

Ein ganz besonderer Dank geht außerdem an Julianne Stahl, Peter Zehetmaier, Dr. Harish Jangra, Salavat Ashirbaev und Arthur Haffner für die sehr gute Zusammenarbeit bei den gemeinsamen Forschungsk Kooperationen.

Ausserdem möchte ich mich ebenfalls bei Bernice „Beere“ Jahn, Marco Reichel und Daniel Böhm bedanken.

Ebenfalls danke ich Brigitte Breitenstein, Sonja Kosak, Christine Neumann, Florian Müller und Peter Mayer sowie dem gesamten Analytikteam für ihre unschätzbare Hilfe.

Last but not least möchte ich natürlich meinen F-Praktikanten Christina Kopylova, Fabian Zott, Thomas Juli (nochmal) und Rico Holfeuer danken.

Ein ganz herzlicher Dank geht an meine Familie, vor allem meinen Eltern, denen ich diese Arbeit widmen möchte.

Ein großes Dankeschön gilt Sylvia und Christa für das Korrekturlesen der Arbeit.

Letztendlich danke ich Chenbin dafür das Sie immer dagewesen ist.

Publikationen:

Tobias Blockhaus, Christian Klein-Heßling, Peter M. Zehetmaier, Fabian L. Zott, Konstantin Karaghiosoff and Karlheinz Sünkel*, **Cover Feature**; "The First Ferrocenes with a Persulfurated Cyclopentadienyl Ring: Synthesis, Structural Studies and Opto-Electronic Properties", *Chemistry - A European Journal* **2019**, 25, 12684.

Tobias Blockhaus, Stefanie Bernhartzeder, Dr. Werner Kempinger, Christian Klein-Heßling, Karlheinz Sünkel; "Unexpected "Halogen-Dance" in Chloro-methylthio-ferrocenes. Molecular and Crystal Structures of $[C_5Cl_4(SMe)]Fe[C_5H_2Cl(SMe)_2]$, $[C_5Cl_3H(SMe)]_2Fe$ and $[C_5Cl_2(SMe)_3]_2Fe$ ", *Journal of Organic Chemistry* **2019**, *Manuskript eingereicht*.

Tobias Blockhaus, Fabian Zott, Christian Klein-Heßling, Karlheinz Suenkel; "Synthesis, Structure and Electronic Properties of multicyanated ferrocenes", *Manuskript in Vorbereitung*.

Tobias Blockhaus, Christina Kopylova, Christian Klein-Heßling, Karlheinz Suenkel; "Synthesis towards 1,2,3,4,5-Pentakis(S_S, S_S, S_S, S_S, S_S)-(para-tolylsulfinyl)ferrocene", *Manuskript in Vorbereitung*.

Tobias Blockhaus, Christian Klein-Heßling, Karlheinz Suenkel; "Synthesis, of 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocene", *Manuskript in Vorbereitung*.

Patente:

"Synthon for the diastereoselective preparation of tri- and tetrafunctionalized ferrocenes"

Tobias Blockhaus, *eine nationale Patentanmeldung wurde eingereicht*.

CHEMISTRY

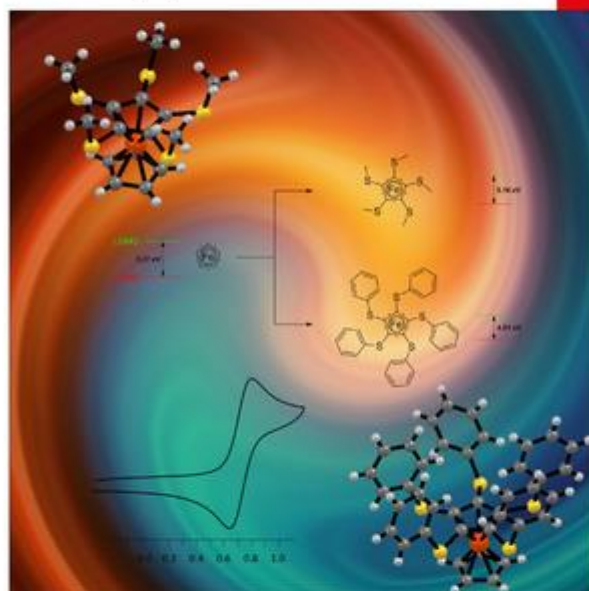
A **European** Journal

www.chemeurj.org

A Journal of



2019-25/00



Cover Feature:

K. Sunkel et al.

Ferrocenes with a Persulfurated Cyclopentadienyl Ring:
Synthesis, Structural Studies and Optoelectronic Properties

Supported by



WILEY-VCH

春晓

春眠不觉晓

处处闻啼鸟

夜来风雨声，

花落知多少

孟浩然 (Meng Haoran)

Inhaltsverzeichnis

A Einleitung.....	16
1. Überblick.....	17
2. Ferrocen.....	18
2.1 Ferrocene in der Elektrochemie	18
2.2 Ferrocene in der organischen Synthese	21
3. Synthese	23
3.1 Metall-Halogen-Austausch.....	23
3.2 Lithium-Wasserstoff-Austausch	25
3.3 Stereoselektiver Lithium Wasserstoff-Austausch.....	26
4. Zielsetzung	28
B Ergebnisse und Diskussion	33
1 Methylthiofunktionalisierte Ferrocene	34
1.1 Heteroleptische Verbindungen $[C_5H_{5-x}(SMe)_x]Fe[C_5H_5]$	34
1.2 Heteroleptische Verbindungen $[C_5H_{5-x}(SMe)_x]Fe[C_5Cl_5]$	39
1.3 Homoleptische Verbindungen $[C_5H_{4-x}Br(SMe)_x]_2Fe$	49
1.4 Di- und trifunktionalisierte Methylthioferrocene	55
2. Arylthiofunktionalisierte Ferrocene $[C_5H_{5-x}(SPh)_x]Fe[C_5H_5]$	57
2.1 Phenylthiosubstituierte Ferrocene	57
2.2 Heteroarylthioferrocene.....	65
3 Elektrochemie sulfurierter Ferrocene	69
3.1 Untersuchungen der elektronischen Struktur des 1,2,3,4,5- Pentakis(methylthio)ferrocens 2e.....	70
3.2 Untersuchungen der elektronischen Struktur des 1,2,3,4,5- Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e	73
3.3 DFT-Rechnungen	77
4 Cyanoferrocene	81
4.1 Nitrilfunktion.....	81
4.2 DMMN als neues Cyanierungsmittel	82
4.3 Syntheserouten zur Darstellung höhercyanierter Ferrocene	83
4.4 Untersuchungen der elektronischen Struktur cyanierter Ferrocene	107
4.5 1,2-disubstituierte Cyanoferrocene	109
4.6 Einfluss von Cyanosubstituenten auf die chemische Verschiebung δ	112
5 Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene.....	114
5.1 Allgemeines	114
5.2 Syntheseroute zum 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen	115

5.3 Diskussion der Kristallstrukturen.....	117
5.4 Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten auf die chemische Verschiebung δ	123
5.5 Weitere Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene	123
6 Chirale Sulfinylferrocene	126
6.1 Allgemeines.....	126
6.2 Synthese	127
6.3 Diskussion der Kristallstrukturen.....	131
6.5 Elektrochemie.....	134
6.6 Einfluss der <i>para</i> -Tolylsulfinylsubstituenten auf die chemische Verschiebung δ	135
7 Zusammenfassung.....	137
C Experimenteller Teil	143
1 Analytikmethoden	144
1.1 Cyclovoltammetrie	144
1.2 NMR-Spektroskopie.....	144
1.3 Massenspektrometrie.....	145
1.4 IR-Spektroskopie.....	145
1.5 Quantenchemische Berechnungen	145
1.6 Kristallstrukturanalyse	145
1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC).....	146
1.8 Elementaranalyse	147
2. Allgemeine Reaktionsdurchführung.....	148
2.1 Arbeiten unter Schutzgas und Lichtausschluss	148
2.2 Chromatographie	148
2.3 Lösungsmittel	148
2.4 Reagenzien	148
2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1 zur Darstellung monofunktionalisierter Ferrocene ausgehend von Ferrocen.....	149
2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2 zur Darstellung von Fluorferrocen ausgehend von Ferrocen.....	149
2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3 zur <i>ortho</i> -Funktionalisierung mittels LiTMP ausgehend von substituierten Ferrocenen.....	149
2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4 zur <i>ortho</i> -Funktionalisierung mittels ^s Butyllithium ausgehend von substituierten Ferrocenen	150
2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5 zum Lithium-Halogen-Austausch mittels ⁿ Butyllithium ausgehend von halogensubstituierten Ferrocenen	150
2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV6 zur <i>ortho</i> -Funktionalisierung mittels LDA ausgehend von substituierten Ferrocenen.....	150

2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV7 zur Synthese 1,1'-difunktionalisierter Ferrocene ausgehend von Ferrocen.....	150
2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV8 zur Acetalisierung von formylsubstituierten Ferrocenen.....	151
2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV10 zur Darstellung von Phosphanoxiden ausgehend von diphenylphosphanylsubstituierten Ferrocenen.....	151
2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV12 zur oxidativen Aufreinigung ausgehend von substituierten Ferrocenen.....	151
2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV13 zur Darstellung formylierten Ferrocene und der Überführung der Formyl- in eine Nitrilfunktion.....	151
3 Methylthiosubstituierte Ferrocene.....	152
3.1 Darstellung von 1-Methylthio-2-fluorferrocen.....	152
3.2 Darstellung von 1-Iod-2-methylthioferrocen.....	152
3.3 Darstellung von 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen.....	153
3.4 Darstellung von 1-Brom-2-methylthioferrocen.....	153
3.5 Darstellung von 1-Brom-2,5-Bis(methylthio)ferrocen.....	154
3.6 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)ferrocen.....	154
3.7 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen.....	155
3.8 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen.....	155
3.9 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrakis(methylthio)ferrocen.....	156
3.10 Darstellung von 1,2-Bis(methylthio)ferrocen.....	156
4 Heteroleptische Verbindungen $[C_5H_{5-x}(SMe)_x]Fe[C_5Cl_5]$	157
4.1 Umsetzung von Pentachlorferrocen mit LiTMP/S ₂ Me ₂	157
4.2 Umsetzung von Pentachlorferrocen mit LDA/S ₂ Me ₂	157
4.3 Umsetzung von 1,1,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen mit LiTMP/S ₂ Me ₂	159
4.4 Darstellung von 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen.....	160
4.5 Umsetzung von 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen mit LiTMP/S ₂ Me ₂	160
5 Homoleptische Verbindungen $[C_5H_{4-x}Br(SMe)_x]_2Fe$	162
5.1 Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen mit LiTMP/DMMN.....	162
5.2 Umsetzung von 1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen mit LiTMP/ S ₂ Me ₂	163
5.3 Darstellung von 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen.....	163
6 Phenylthiosubstituierte Ferrocene.....	165
6.1 Darstellung von 1-Brom-2-phenylthioferrocen.....	165
6.2 Darstellung von 1-Phenylthio-2-fluorferrocen.....	165
6.3 Darstellung von 1,3-Bis(phenylthio)-2-fluorferrocen.....	166
6.4 Darstellung von 1,2,4-Trichlor-2,5-bis(phenylthio)ferrocen.....	166
6.5 Darstellung von 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen.....	167

6.6 Darstellung von 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen	167
6.7 Darstellung von 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen.....	168
6.8 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(phenylthio)ferrocen	168
6.9 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(phenylthio)ferrocen	169
6.10 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen	170
7 (4-Pyridinylthio)substituierte Ferrocene	171
7.1 Darstellung von (4-Pyridinylthio)ferrocen.....	171
7.2 Darstellung von 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen	171
7.3 Darstellung von 1-Brom-2-(4-pyridinylthio)ferrocen	172
7.4 Darstellung von 1-Brom-2,5-Bis(4-pyridinylthio)ferrocen.....	172
7.5 Darstellung von 1,2,3-Tris(4-pyridinylthio)ferrocen	173
8 Cyanosubstituierte Ferrocene	174
8.1 Darstellung von Cyanoferrocen	174
8.2 Umsetzung von Fluorferrocen mit LiTMP und DMMN	174
8.3 Umsetzungen von Cyanoferrocen mit sterisch gehinderten Basen (HMDS, LDA und MgTMPCLiCl) und DMMN.....	175
8.4 Umsetzung von Cyanoferrocen mit LiTMP und DMMN	176
8.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen	177
8.6 Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen mit 2.0 eq ⁿ Butyllithium und DMMN	178
8.7 Darstellung von 1-Fluor-2-dioxanylferrocen	179
8.8 Darstellung von 1-Cyano-2-dioxanylferrocen	180
8.9 Umsetzung von Pentabromferrocen mit ⁿ Butyllithium und DMMN.....	180
9 Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene.....	182
9.1 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen	182
9.2 Darstellung von 1-Chlor-2-trimethylsilylferrocen	182
9.3 Darstellung von 1-Brom-2-trimethylsilylferrocen	183
9.4 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen.....	183
9.5 Darstellung von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen	184
9.6 Umsetzung von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen mit ⁿ Butyllithium und SiMe ₃ Cl	185
9.7 Darstellung von 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen*	186
10 (<i>p</i> -Tolylsulfinyl)substituierte Ferrocene.....	187
10.1 <i>S_S</i> -(<i>p</i> -Tolylsulfinyl)ferrocen	187
10.2 Umsetzung von <i>S_S</i> -(<i>p</i> -Tolylsulfinyl)ferrocen mit LDA und (-)-(<i>S</i>)-Menthyl- <i>p</i> -tolylsulfinat.....	187

11 Weitere Ferrocenderivate.....	190
11.1 Darstellung von Fluorferrocen	190
11.2 Darstellung von Chlorferrocen	190
11.3 Darstellung von Bromferrocen	190
11.4 Darstellung von Iodferrocen.....	191
11.5 Darstellung von 1,1'-Dibromferrocen	191
11.6 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen	191
11.7 Darstellung von 1,2,4-Tribromferrocen.....	192
11.8 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen.....	192
11.9 Darstellung von 1-Diphenylphosphanyl-2-fluorferrocen	193
11.10 Darstellung von 1-Diphenylphosphanyloxid-2-fluorferrocen	194
11.11 Darstellung von 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen.....	194
11.12 Darstellung von 1-Brom-2-diphenylphosphanyloxidferrocen	195
11.13 Darstellung von 1-Chlor-2-diphenylphosphanylferrocen.....	196
11.14 Darstellung von 1-Chlor-2-diphenylphosphanyloxidferrocen.....	197
11.15 Darstellung von 1-Iod-2-diphenylphosphanylferrocen	197
11.16 Darstellung von 1-Dimethylsilyl-2-fluorferrocen	198
11.17 Synthese von 1-Brom-2-dimethylsilylferrocen	199
11.18 Darstellung von 1-Chlor-2-dimethylsilylferrocen.....	199
12. Anhang	201
12.1 Kristallstrukturdaten.....	201
12.2 Literaturverzeichnis.....	206

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aromat
br	<i>broad</i> (NMR)
Bz	Benzyl
ber.	berechnet
Bu	Butyl
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Center</i>
CIDNP	<i>chemically induced dynamic nuclear polarization</i>
Cp ^H	unsubstituierter Cyclopentadienidring
Cp ^{sub}	substituierter Cyclopentadienidring
CT	Centroide
d	duplett (NMR)
DCM	Dichlormethan
de	<i>diastereomeric excess</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
E	Elektrophil
ECp	vom Cp-Ring aufgespannte Ebene
EI	Elektronenionisation
eq	<i>equivalents</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i> (MS)
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
Fc	Ferrocenyl
gef.	gefunden
h	Stunde
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
i _{hex}	Isohexan
INEPT	<i>Insensitive nuclei enhanced by polarization transfer</i> (NMR)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>J</i>	<i>Kopplungskonstante</i> (NMR)
LDA	Lithium-diisopropylamid
LiHMDS	Lithium-hexamethyldisilazid
LiTMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
m	multipllett (NMR)
Me	Methyl

MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MgTMP	Magnesium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid
min	Minute
MS	Massenspektrometrie
NFSI	<i>N</i> -Fluorobenzenesulfonimide
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OAc	Acetoxy
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Pr	Propyl
Py	Pyridinyl
q	quartett (NMR)
R	organischer Rest
R.T.	Raumtemperatur
<i>s</i>	sekundär
s	singulett (NMR)
sept	septett (NMR)
SiMe ₃	Trimethylsilyl
SMe	Methylthio
SPh	Phenylthio
t	triplett (NMR)
<i>t</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TLC	<i>thin layer chromatography</i>
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Organometallverbindungen in der synthetischen organischen Chemie; oberes Reaktionsschema: Heck-Cyclisierungsreaktion; mittleres Reaktionsschema: Ruthenium-katalysierte, asymmetrische Hydrierung; unteres Reaktionsschema: Asymmetrische Allylierung von Hydrazonen mit chiralen Sulfinylferrocenen.	17
Abbildung 2: Ferrocen; Links: Frontale Blickrichtung; Rechts: "top-view"-Ansicht.	18
Abbildung 3: Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar.	19
Abbildung 4: Elektronischer Effekt durch Substituenten an den Cp-Liganden auf die Lage der Grenzorbitale.	19
Abbildung 5: Lineare Korrelation von Hammettparameter σ_p und $E_{1/2}$	20
Abbildung 6: Links: Planare Chiralität 1,2-disubstituierter Ferrocene; Stereodescriptoren nach Schögl; Rechts: Josiphos und Taniaphos als Beispiele der in der asymmetrischen Katalyse eingesetzten Ferrocene; $R_1 = Me, Et, Pr, Bu$; $R_2 = Ph, 3,5\text{-xylyl}$	21
Abbildung 7: Reaktionsmechanismen des Lithium-Halogen-Austauschs.	24
Abbildung 8: Dimerisierter Lithiumferrocenkomplex; $R = 2,6\text{-Di}^t\text{(butyl)phenyl}$	24
Abbildung 9: Regioselektiver Lithium-Wasserstoff-Austausch mittels ortho-dirigierendem Substituenten über CIPE-Übergangszustand.	25
Abbildung 10: Auf Li bzw. Mg basierende, sterisch gehemmte Metallierungsbasen.	26
Abbildung 11: Wege zur enantioselektiven Funktionalisierung von Ferrocenen.	26
Abbildung 12: Schema zur Darstellung pentasubstituierter Ferrocene; "top-view"-Ansicht.	28
Abbildung 13: Perarylthiofunktionalisierte Aromatensysteme: Links: Hexakis(phenylthio)benzol; Mitte: Dekakis-(phenylthio)corannulen; Rechts: Pentakis(phenylthio)ferrocen.	29
Abbildung 14: Dimethylmalononitril (DMMN).	30
Abbildung 15: Synthesepfad zur Darstellung des Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen über Lithium-Brom-Austausch ausgehend von Pentabromferrocen.	31
Abbildung 16: Syntheseroute zur Darstellung der perfunktionalisierten Sulfinylferrocenverbindung.	31
Abbildung 17: Lineare Korrelation des Redoxpotentials und dem Hammettparameter σ_p bei Ferrocenen.	32
Abbildung 18: 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen 2e ; „top-view“-Ansicht.	34
Abbildung 19: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung der perfunktionalisierte Methylthioferrocen-Verbindung 2e	35
Abbildung 20: Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen 2e	36
Abbildung 21: Konformere von Hexakis(methylthio)benzol (links), Pentakis(methylthio)cymantren (Mitte) und Pentakis-(methylthio)ferrocen 2e (rechts). Richtungsdirigierende Bindungen zeigen, ob die Methylgruppen unter- oder oberhalb der von den aromatischen Ringen aufgespannten Ebene liegen. Weitere am Metall gebundene Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.	37
Abbildung 22: Festkörperstruktur des $Fc(SMe)_5$ 2e ; schwache S...S-Interaktionen (verbundene Kontakte in türkis, hängende Kontakte in rot) führen zur Ausbildung von Netzstrukturen; links: Blickrichtung entlang der a-Achse; rechts: entlang der c-Achse.	38
Abbildung 23: Synthesepfad zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentachlor-1',2',3',4',5'-pentakis(methylthio)ferrocen ausgehend von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen 3a über 1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen 3b als Zwischenprodukt.	39
Abbildung 24: links: Schematische Molekülstruktur des lithiierten Ferrocendimers mit $R=dtf$ nach Sasamori et al; ⁸³ rechts: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zur Übertragung von Chlorsubstituenten.	41
Abbildung 25: Reaktionsprodukte der Umsetzung von $[C_5Cl_5]Fe[C_5H_4Br]$ 3h mit $LiTMP/S_2Me_2$; $X = Br, Cl$	42
Abbildung 26: Molekülstruktur von $[C_5Cl_4(SMe)]Fe[C_5H_2Cl(SMe)_2]$ 3f	43
Abbildung 27: Kristallstruktur von $[C_5Cl_4(SMe)]Fe[C_5H_2Cl(SMe)_2]$ 3f ; Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.	44
Abbildung 28: Asymmetrische Einheit von $[C_5Cl_4(SMe)]Fe[C_5H_3Br(SMe)]$ 3i	45
Abbildung 29: Molekülstruktur des $[C_5H_3Br(S(O)Me)]Fe[C_5Cl_4(SMe)]$ 3j	47
Abbildung 30: Kristallstruktur von $[C_5H_3Br(S(O)Me)]Fe[C_5Cl_4(SMe)]$ 3j	48
Abbildung 31: Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen 4a mit 3.0 eq $LiTMP/S_2Me_2$	49
Abbildung 32: Umlagerung von 1,1'-Dibromferrocen 4a zu 1,2'-Dibromferrocen.	50
Abbildung 33: Molekülstruktur des (DL)-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen 4b	51
Abbildung 34: Festkörperstruktur der $[C_5H_3Br(SMe)]_2Fe$ Verbindung 4b	52
Abbildung 35: Molekülstruktur der $[C_5H_3Br(SMe)_2]_2Fe$ -Verbindung 4f	53

Abbildung 36: Festkörperstruktur der $[C_5H_3Br(SMe)_2]_2Fe$ -Verbindung. links: Blickrichtung entlang der a -Achse, rechts: seitliche Darstellung der Bandstruktur	54
Abbildung 37: Darstellung von 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen 2g	56
Abbildung 38: Molekülstruktur des 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen 2g	56
Abbildung 39: 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e ; „top-view“-Ansicht.	57
Abbildung 40: Syntheseroute zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocens 5e	58
Abbildung 41: Möglicher Reaktionsweg zur Entstehung des 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocens 5f bei der Umsetzung von 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen 5c mit LiTMP/S ₂ Ph ₂	59
Abbildung 42: links: Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e ; Rechts: „top-view“-Darstellung im ball and stick-Modus.	59
Abbildung 43: Kavitäts-Plot (PLATON); Hohlräume in dunkelblau dargestellt; Links: Blickrichtung entlang der a -Achse; Rechts: Blickrichtung entlang der b -Achse.....	61
Abbildung 44: Links: Molekülstruktur im Festkörper von 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocen 5f ; Rechts: 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(phenylthio)ferrocen 5d	61
Abbildung 45: Elementarzelle des 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocens 5f	63
Abbildung 46: Darstellung von 1-Phenylthio-2-fluorferrocen 5g , 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen 5i , 1,2,3-Tris-(phenylthio)ferrocen 5j	64
Abbildung 47: Molekülstruktur von 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen 5i	65
Abbildung 48: Einführung von 4-Pyridinylthiosubstituenten an Halogenferrocene; a: LiTMP/S ₂ Py ₂ , b: ⁿ Butyllithium/S ₂ Py ₂ , c: ^s Butyllithium/S ₂ Py ₂	66
Abbildung 49: Rechts: Molekülstruktur des 4-Pyridinylthioferrocens 6a ; Links: Asymmetrische Einheit des 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocens 6f	67
Abbildung 50: Postuliertes Fragmentierungsschema des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens 2e während der Elektroionisation.	68
Abbildung 51: Cyclovoltammogramm von Fc(SMe) ₅ 2e (1.0 mM); Potentialbereich 0°V-1°V;	70
Abbildung 52: Cyclovoltammogramm von [C ₅ (SMe) ₅]Fe[C ₅ H ₅] 2e (1.0 mM); Potentialbereich -2.3°V-1.3°V	71
Abbildung 53: Tauc-Plot angewandt auf ein Absorptionsspektrum von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen 2e	72
Abbildung 54: Cyclovoltammogramm von Fc(SPh) ₅ 5e (1.0 mM); Potentialbereich 0°V-1.4°V;	74
Abbildung 55: Oxidation von Ferrocen zum Ferroceniumsalz mittels DDQ/HPF ₆	75
Abbildung 56: Tauc-Plot angewandt auf ein Absorptionsspektrum von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e	76
Abbildung 57: Molekülorbital-Rechnung vom HOMO (Mitte) und LUMO (rechts) des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens 2e mit dem (U)B3LYP-D3 Funktional und Def2SVP als Basissatz.	77
Abbildung 58: Spindichte-Mapping des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferroceniums mit (U)B3LYP/Def2SVP mit eingefrorener Molekülstruktur.	78
Abbildung 59: Molekülorbital-Rechnung vom HOMO (Mitte)/LUMO (rechts) Level des 1,2,3,4,5-Pentakis-(phenylthio)ferrocens 5e mit dem (U)B3LYP-D3 Funktional und Def2SVP als Basissatz.	78
Abbildung 60: Spindichte-Mapping des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferroceniums mit (U)B3LYP/Def2SVP mit eingefrorener Molekülstruktur.	79
Abbildung 61: Veränderung der HOMO (rot) und LUMO (grün) Niveaus durch Einführung von Thiosubstituenten am Cp-Ring; Ferrocen (links), Pentakis(methylthio)ferrocen 2e (Mitte), Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e (rechts)	79
Abbildung 62: Arylnitrile als Precursorverbindungen.	81
Abbildung 63: Cyanierung ausgehend von Lithiumarylen mit Dimethylmalononitril. ^[74]	83
Abbildung 64: Untersuchte Synthesewege zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentacyanoferrocens.....	84
Abbildung 65: Reaktion von Benzonitril mit Lithiumorganen und anschließender Hydrolyse.	84
Abbildung 66: Reaktion von Benzonitril mit Lithiumamiden nach Sanger; R= Si(Me) ₃	85
Abbildung 67: Darstellung von Cyanoferrocen 7a ausgehend von Formylferrocen 9a	85
Abbildung 68: Reaktion von Cyanoferrocen 7a mit LDA bei höherer Temperatur (-30°C) und Zugabe von H ₂ O. .	86
Abbildung 69: Einige identifizierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von LiTMP bei einer Temperatur oberhalb von ca. -35 °C.	87

Abbildung 70: Erster, hypothetischer Reaktionsweg zur Entstehung des Nebenprodukts 7b bei der Umsetzung von Cyanoferrocen 7a mit LiTMP/DMMN bei -30 °C.	87
Abbildung 71: Zweiter, hypothetischer Reaktionsweg zur Entstehung des Nebenprodukts 7b bei der Umsetzung von Cyanoferrocen 7a mit LiTMP/DMMN bei -30 °C.	88
Abbildung 72: Molekülstruktur von 1,2,3-Tricyanoferrocen 7c	89
Abbildung 73: Festkörperstruktur des 1,2,3-Tricyanoferrocens 7c ; Intermolekulare Wechselwirkungen (magenta); links: Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse.	91
Abbildung 74: Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen mit 2.0 ⁿ Butyllithium/DMMN.	91
Abbildung 75: Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen 3a mit 2.0 eq ⁿ Butyllithium.	92
Abbildung 76: oben: dominierender Reaktionsmechanismus nach Reeves et al; unten: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Entstehung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(cyanoisopropyl)ferrocen 7f	93
Abbildung 77: Bildung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(cyanoisopropyl)ferrocens 7f über eine Arin-Zwischenstufe.	94
Abbildung 78: Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen 7d mit Butyllithium/DMMN.	94
Abbildung 79: Molekülstruktur von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen 7d	95
Abbildung 80: Molekülstruktur von 1,2,3-Trichlor-3-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen 7f	96
Abbildung 81: Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen 7g mit 2.0 eq ⁿ Butyllithium und MeOD in Et ₂ O bei -100°C.	98
Abbildung 82: Elektronische Struktur von Cp(CN) ₄	98
Abbildung 83: Asymmetrische Einheit von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen 7g	99
Abbildung 84: Molekülstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen 7h	101
Abbildung 85: Festkörperstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen 7h ; Intermolekulare Wechselwirkungen (magenta); Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse.	102
Abbildung 86: Synthese von höher formylierten Ferrocenen (oben); Darstellung des 1,2-Dicyanoferrocen 9i ausgehend von 1,2-Diformylferrocen 9d (unten); a: 1,3-Propandiol, TsOH, C ₆ H ₆ ; b: ^s Butyllithium, DMF; c: TsOH, H ₂ O; d: NH ₂ OH · HCl, NaOAc; KO ^t Bu, 2,4-dinitrofluorbenzol.	103
Abbildung 87: links: Molekülstruktur von (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen 9b ; rechts: 1,2-Bis(1,3-dioxan-2-yl)ferrocen 9e	104
Abbildung 88: Cyclovoltammogramm von 1,2,3-Tricyanoferrocen 7c (0.1 M); Potentialbereich 0°V-1°V.	107
Abbildung 89: Cyclovoltammogramm von 1,3-Dibrom-2,4,5-Tricyanoferrocen (1 mM) 7h ; Potentialbereich - 2.2°V-1.7°V.	108
Abbildung 90: Umsetzung von Fluorferrocen mit LiTMP/DMMN.	109
Abbildung 91: Asymmetrische Einheit von 1-Fluor-2-cyanoferrocen 7i	110
Abbildung 92: Molekülstruktur von 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen 7j	111
Abbildung 93: Ausgewählte Cp-Liganden-Verbindungen mit SiMe ₃ -Substituenten.	114
Abbildung 94: Syntheseroute zur Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen 8e	116
Abbildung 95: Molekülstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen 8c	117
Abbildung 96: Kristallstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen 8c	119
Abbildung 97: Asymmetrische Einheit von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen 8d ; links: Molekül 1; rechts: Molekül 2.	120
Abbildung 98: Umsetzung von Fluorferrocen mit LiTMP/SiMe ₃ Cl.	123
Abbildung 99: Molekülstruktur von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen 8i	124
Abbildung 100: Einführung von planarer Chiralität ausgehend von Ferrocensulfinen.	126
Abbildung 101: Mögliche Stereoisomere bei fünf Stereozentren an den α-Atomen.	127
Abbildung 102: Synthesepfad zur Darstellung der pentafunktionalisierten Verbindung 10f ; R: para-tolyl.	128
Abbildung 103: Links: Molekülstruktur des 1,2-(S _s ,S _s)-Bis(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10b ; Rechts: Molekülstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des 1,3-(S _s ,S _s)-Bis(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10c	128
Abbildung 104: Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus zur Entstehung der 1,3- 10c , sowie der 1,2,3-substituierten Verbindungen 10b	130
Abbildung 105: Molekülstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von 1,2,3-Tris(S _s ,S _s ,S _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10d	131
Abbildung 106: Molekülstruktur einer der zwei symmetrieunabhängigen Moleküle des 1,2,3,4-Tetrakis(S _s ,S _s ,S _s ,S _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10e	133

Abbildung 107: Cyclovoltammogramm von 1,2,3-Tris(<i>S</i> _s , <i>S</i> _s , <i>S</i> _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10c (1 mM) in MeCN; Potentialbereich 0.0 V-1.2 V	135
Abbildung 108: Synthetisierte Endverbindungen	137
Abbildung 109: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von perfunktionalisierten Alkylthio/ und Arylthioferrocenen	138
Abbildung 110: Änderung der HOMO (grün) und LUMO (rot) -Lagen durch die Einführung von Phenylthiosubstituenten bei metallfreien Aromaten (oben) und bei Ferrocen (unten)	140
Abbildung 111: Umsetzung von Halogencyanoferrocenen mit ⁿ Butyllithium	141
Abbildung 112: Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentakis(<i>S</i> _s , <i>S</i> _s , <i>S</i> _s , <i>S</i> _s , <i>S</i> _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen.....	142

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsparameter von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen 2e	37
Tabelle 2: Vergleich der Reaktionsprodukte und Ausbeuten der Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen 3a mit LDA vs. LiTMP. E ⁻ :S ₂ Me ₂	40
Tabelle 3: Ausgewählte Strukturparameter von 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen 3f	43
Tabelle 4: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Brom-1',2',3',4'-tetrachlor-2,5'-bis(methylthio)ferrocen 3i	46
Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Brom-2-methylthio-1',2',3',4'-tetrachlor-1,5'-methylsulfinylferrocen 3j	47
Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter von rac-(R _p R _p)-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen 4b	51
Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter von 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen 4f	54
Tabelle 8: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e	60
Tabelle 9: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen [C ₅ H(SPh) ₄]Fe[C ₅ H ₅] 5f und [C ₅ Br(SPh) ₄]Fe[C ₅ H ₅] 5d	62
Tabelle 10: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3-Tricyanoferrocen 7c	90
Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen 7d	95
Tabelle 12: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen 7f	97
Tabelle 13: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen 7g	100
Tabelle 14 Ausgewählte Strukturparameter von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen 7h	101
Tabelle 15: Ausgewählte Strukturparameter von 1- 9b und 1,2-Bisdioxanylferrocen 9e	105
Tabelle 16: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Fluor-2-cyanoferrocen 7i	111
Tabelle 17: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen 7j	112
Tabelle 18: Chemische Verschiebungen δ des C ₅ H ₅ -Rings von cyanosubstituierten Ferrocenen.	113
Tabelle 19: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen 8c	118
Tabelle 20: Ausgewählte Strukturparameter von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen 8d	122
Tabelle 21: Chemische Verschiebungen δ des C ₅ H ₅ -Rings von trimethylsilylsubstituierten Ferrocenen in C ₆ D ₆ . .	123
Tabelle 22: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen 8i	125
Tabelle 23: Strukturparameter von 1,2,3-Tris(S _s ,S _s ,S _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10d	132
Tabelle 24: Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrakis(S _s ,S _s ,S _s ,S _s)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen 10e	134
Tabelle 25: Chemische Verschiebungen δ des C ₅ H ₅ -Rings von para-tolylsulfinylsubstituierten Ferrocenen.	136
Tabelle 26: Umsetzungen von Cyanoferrocen mit sterisch gehemmten Basen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.....	176
Tabelle 27: Umsetzungen von Cyanoferrocen mit LiTMP unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.	176

Überblick über die nummerierten Verbindungen

- 1a** Bromferrocen
- 1b** Fluorferrocen
- 1c** Chlorferrocen
- 1d** Iodferrocen
- 2a** 1-Brom-2-methylthioferrocen
- 2b** 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen
- 2c** 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)ferrocen
- 2d** 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen
- 2e** 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen
- 2f** 1-Methylthio-2-fluorferrocenen
- 2g** 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen
- 2h** 1,2-Bis(methylthio)ferrocen
- 2i** 1,2,3,4-Tetrakis(methylthio)ferrocen
- 2j** 1-Iod-2-methylthioferrocen
- 3a** 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen
- 3b** 1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-(methylthio)ferrocen
- 3c** 1,2,3,4-Tetrachlor-5-methylthioferrocen
- 3d** 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen
- 3e** 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5-bis(methylthio)ferrocen
- 3f** 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen
- 3g** 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen
- 3h** 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen
- 3i** 1-Brom-1',2',3',4'-tetrachlor-2,5'-bis(methylthio)ferrocen
- 3j** 1-Brom-2-methylsulfinyl-1',2',3',4'-tetrachlor-5'-methylthioferrocen
- 4a** 1,1'-Dibromferrocen
- 4b** *R_P,R_P*-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen
- 4c** *R_P,S_P*-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen
- 4d** 1,1'-Dibrom-2,5-bis(methylthio)ferrocen
- 4e** 1,1'-Dibrom-2,2',5-tris(methylthio)ferrocen
- 4f** 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen
- 4g** 1,1'-Dibrom-2,2',3',5'-tetrakis(methylthio)ferrocen

- 5a** 1-Brom-2-(phenylthio)ferrocen
- 5b** 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen
- 5c** 1-Brom-2,3,5-tris(phenylthio)ferrocen
- 5d** 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(phenylthio)ferrocen
- 5e** 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen
- 5f** 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocen
- 5g** 1-Phenylthio-2-fluorferrocen
- 5h** 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen
- 5i** 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen
- 5j** 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen
- 5k** 1,2,4-Trichlor-3,5-bis(phenylthio)ferrocen
- 6a** (4-Pyridinylthio)ferrocen
- 6b** 1-Brom-2-(4-pyridinylthio)ferrocen
- 6c** 1-Brom-2,5-bis(4-pyridinylthio)ferrocen
- 6d** 1-Brom-2,3,5-tris(4-pyridinylthio)ferrocen
- 6e** 1,2,3-Tris(4-pyridinylthio)ferrocen
- 6f** 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen
- 6g** 1,3-Bis(4-pyridinylthio)-2-fluorferrocen
- 7a** Cyanoferrocen
- 7b** 1-(Cyanoisopropanon)-1-ferrocen
- 7c** 1,2,3-Tricyanoferrocen
- 7d** 1,2,3,4-Tetrachlorcyanoferrocen
- 7g** 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen
- 7h** 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen/ 1,2-Dibrom-3,4,5-tricyanoferrocen
- 7i** 1-Fluor-2-cyanoferrocen
- 7j** 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen
- 8a** 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen
- 8b** 1,2,4-Tribromferrocen
- 8c** 1,2,4-Tribrom-2,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen
- 8d** 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen
- 8e** 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen
- 8f** 1-Brom-2,3,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen

- 8h** 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen
- 8i** 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen
- 9a** Formylferrocen
- 9b** (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen
- 9c** 1-(2-(1,3)-Dioxanyl)-2-formylferrocen
- 9d** 1,2-Formylferrocen
- 9e** 1,2-Bis(2-(1,3)-dioxanyl)-3-formylferrocen
- 9g** 1,2,3-Triformylferrocen
- 9i** 1,2-Dicyanoferrocen
- 9j** 1-Fluor-(2-(1,3)-dioxanyl)ferrocen
- 9k** 1-(2-(1,3)-Dioxanyl)-2-cyanoferrocen
- 10a** 1-(*S_S*)-(para-Tolylsulfinyl)ferrocen
- 10b** 1,2-(*S_S,S_S*)-Bis(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen
- 10c** 1,3-(*S_S,S_S*)-Bis(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen
- 10d** 1,2,3-Tris(*S_S,S_S,S_S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen
- 10e** 1,2,3,4-Tetrakis(*S_S,S_S,S_S,S_S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen
- 10f** 1,2,3,4,5-Pentakis(*S_S,S_S,S_S,S_S,S_S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen
- 11a** 1-Diphenylphosphanyl-2-fluorferrocen
- 11b** 1-Diphenylphosphanyloxid-2-fluorferrocen
- 11c** 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen
- 11d** 1-Brom-2-diphenylphosphanyloxidferrocen
- 11e** 1-Chlor-2-diphenylphosphanylferrocen
- 11f** 1-Chlor-2-diphenylphosphanyloxidferrocen
- 11g** 1-Iod-2-diphenylphosphanylferrocen
- 12a** 1-Dimethylsilyl-2-fluorferrocen
- 12b** 1-Brom-2-dimethylsilylferrocen
- 12c** 1-Chlor-2-dimethylsilylferrocen

A Einleitung

1. Überblick

Die Geburtsstunde der synthetischen, organischen Chemie wird allgemein mit der Harnstoffsynthese von *Friedrich Wöhler* 1828 verknüpft.^[1] Die erste Bildung einer C-C Bindung gelang *Kolbe* 17 Jahre später bei der Synthese von Essigsäure.^[2] Seitdem hat es fundamentale Entwicklungen in der Synthese und den Analytikmethoden gegeben. Hierbei hat neben der Massenspektrometrie die Entwicklung der NMR-Spektroskopie vielleicht die herausragendste Bedeutung.^[3,4] Sie erlaubt die entstandene Verbindung zu einem weiten Maß strukturell eindeutig zu charakterisieren, bis hin zu Aussagen über die Konformation eines Moleküls in Lösung zu liefern.

Unter den verschiedenen Bereichen der organischen Chemie hat insbesondere die Organometallchemie die Forschung und die industrielle Praxis entscheidend beeinflusst. Organometallverbindungen gehören zu den wichtigsten Werkzeugen in der synthetischen, organischen Chemie, um über metallierte Zwischenstufen Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatombindungen zu bilden. Daneben sind sie von herausragender Bedeutung für die stereokontrollierte Synthese und Katalyse (Abbildung 1).^[2,5-9]

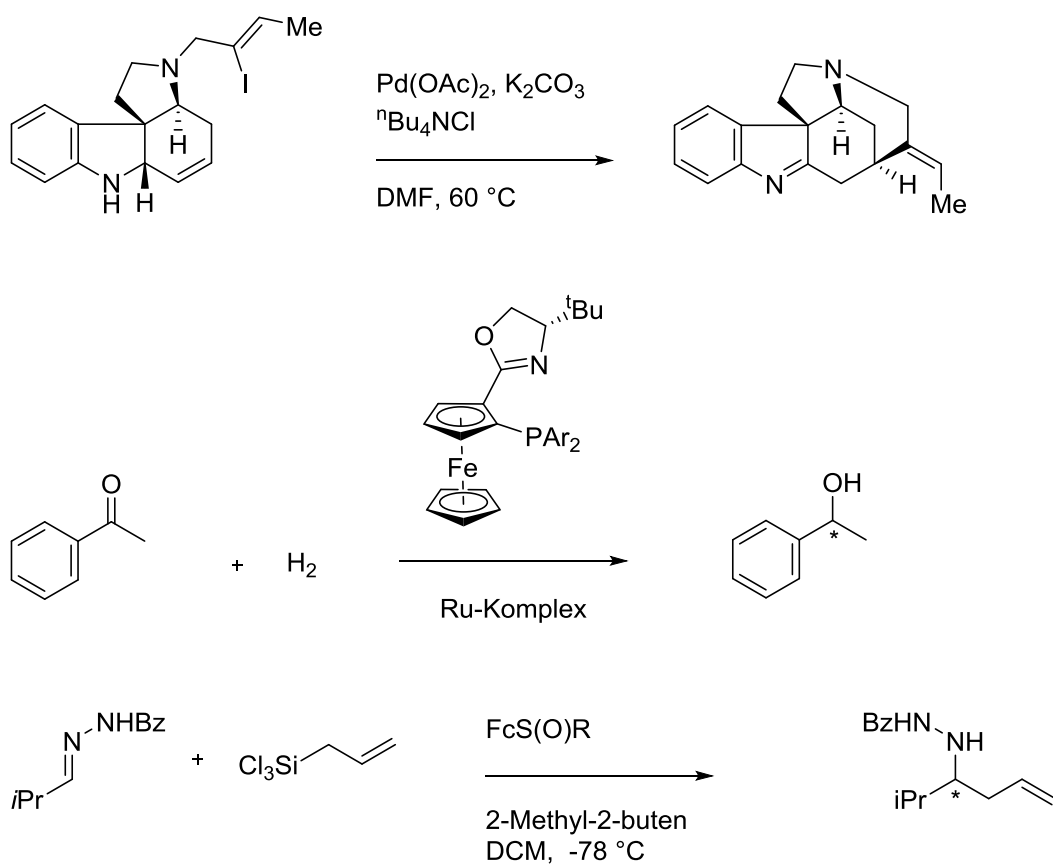


Abbildung 1: Organometallverbindungen in der synthetischen organischen Chemie; oberes Reaktionsschema: Heck-Cyclisierungsreaktion; mittleres Reaktionsschema: Ruthenium-katalysierte, asymmetrische Hydrierung; unteres Reaktionsschema: Asymmetrische Allylierung von Hydrazonen mit chiralen Sulfinylferrocenen.^[2,9]

2. Ferrocen

Die moderne Organometallchemie wird durch die unabhängige Entdeckung von Ferrocen 1951 von *Kealy*, *Pauson* und *Miller* begründet.^[10,11] Ein Jahr später erfolgte durch die Arbeiten von *Wilkinson*, *Fischer* und *Pfab* die Strukturaufklärung der η^5 -gebundenen, aromatischen Verbindung (Abbildung 2).^[12,13]



Abbildung 2: Ferrocen; Links: Frontale Blickrichtung; Rechts: "top-view"-Ansicht.

Die Arbeitskreise von *Nesmeyanov*, *Fischer*, *Wilkinson* und *Pauson* lieferten im Anschluss entscheidende Beiträge zur Reaktivität dieser neuen Substanzklasse von aromatischen Verbindungen. Der mit der Entdeckung verbundene Durchbruch führte zu einem neuen, deutlich tieferen Verständnis über Reaktivität, Bindungen und Strukturen.^[14,15]

Ferrocene besitzen eine sehr vielfältige Reaktionschemie und Anwendungsbreite von der Elektrochemie, insbesondere von Elektronentransferprozessen und elektrisch leitenden Polymeren, über diastereo- und enantioselektive Synthesen zu *crystal engineering* und der biomedizinischen Chemie.^[16-19]

Die ersten beiden Punkte sind im Folgenden aufgegriffen.

2.1 Ferrocene in der Elektrochemie

Die Elektrochemie von Ferrocenen basiert auf dem Eisen(II/III)-Redoxpaar. Die Grundverbindung ist aufgrund der hohen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und dem sehr gut definierten, reversiblen Redoxprozess seit der Empfehlung der IUPAC Mitte der 1990er Jahre zum Standard bei voltammometrischen Messungen geworden (*Abbildung 3*).^[20]

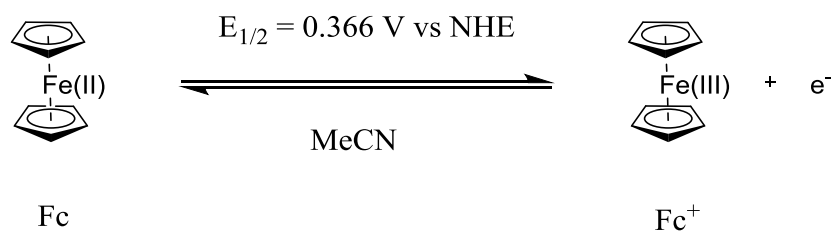


Abbildung 3: Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar.

Die große Bedeutung für elektrochemische Anwendungen liegt in der Möglichkeit, durch die Einführung von Substituenten an den Cp-Ringen die Elektronendichte am Metallzentrum zu modifizieren.^[18]

Redoxprozesse involvieren das HOMO und LUMO des Moleküls, was bedeutet, dass durch elektronenziehende Substituenten das Redoxpotential erhöht werden kann. Elektronenschiebende Substituenten besitzen den dementsprechend antagonistischen Effekt (Abbildung 4).^[21]

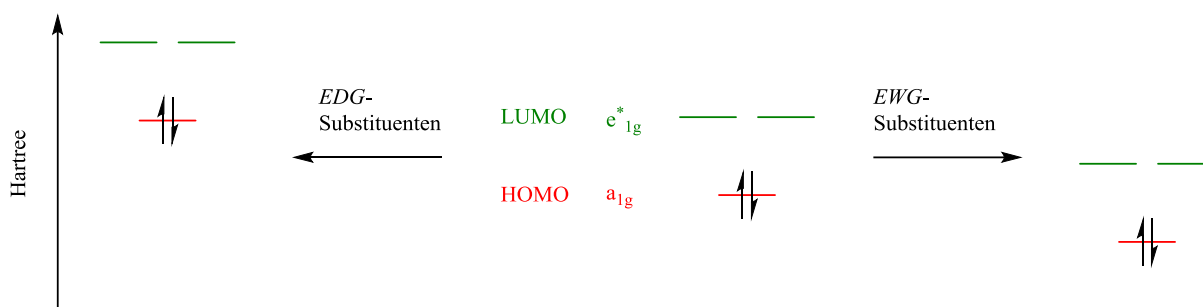


Abbildung 4: Elektronischer Effekt durch Substituenten an den Cp-Liganden auf die Lage der Grenzorbitale; EDG: *electron donating group*, EWG: *electron withdrawing group*.

Daher ist es möglich, für elektrochemische Sensoren die Ferrocenverbindung mit dem gewünschten Redoxpotential zu *designen*. Der elektronenziehende bzw. -schiebende Effekt lässt sich mit dem Hammettparameter σ_p des Substituenten quantifizieren. Für Ferrocene besteht im Allgemeinen ein linearer Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und σ_p .^[22]

Lineare Korrelation des Redopotentials und dem Hammettparameter bei Ferrocenen

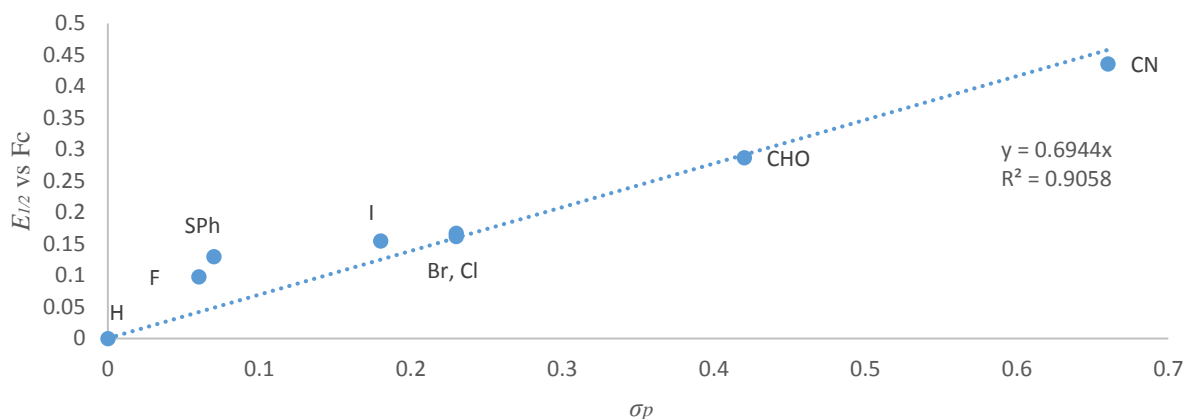


Abbildung 5: Hammettparameter σ_p gegen $E_{1/2}$ aufgetragen; Cyclovoltammometrische Messungen sind in MeCN durchgeführt worden mit $\text{NEt}_4 \text{PF}_6$ als Leitsalz.^[23,24]

Der elektronische Effekt hat häufig qualitativ denselben stabilisierenden (destabilisierenden) Effekt auf die Lagen beider Grenzorbitale, aber nicht notwendigerweise auch quantitativ.^[25] Daher lässt sich durch verschiedene Substituenten der HOMO-LUMO-Abstand verringern bzw. vergrößern. Dies ist vor dem Hintergrund interessant, dass dieser Grenzorbitalabstand direkten Einfluss auf die Energieübertragung in elektronischen Materialien hat.^[26]

Daneben ist es für die synthetische Chemie von großer Bedeutung, da ein idealer, redoxaktiver Katalysator oder Mediator neben einer hohen Elektronentransferrate ein Redoxpotential besitzen muss, das tiefer liegt als das des zu oxidierenden Substrats. Zudem müssen die oxidierte und reduzierte Spezies unter den Reaktionsbedingungen stabil sein, was für Ferrocenderivate in der Regel der Fall ist.^[19]

Die Redoxpotentiale und der lineare Zusammenhang zwischen $E_{1/2}$ und dem Hammettparameter σ_p des/der Substituenten sind für niedrigfunktionalisierte Ferrocene hinreichend gut untersucht worden.^[21] Für höherfunktionalisierte Ferrocene liegen bislang dagegen deutlich weniger Befunde vor. Dies gilt insbesondere für Verbindungen mit mehreren Akzeptorsubstituenten. Dieser Umstand kann den Problemen in Bezug auf die Synthese höherfunktionalisierter Verbindungen zugeordnet werden, da diese nicht über eine *one-stage*-Metathese-Reaktion aus dem funktionalisierten Cp-Anion dargestellt werden können.

2.2 Ferrocene in der organischen Synthese

2.2.1 Aromatizität

Seit der Entdeckung von Ferrocen war eine der meist untersuchten Fragen, inwieweit Reaktivitätsunterschiede zwischen diesem neuen aromatischen System und unkoordinierten Aromaten/Heteroaromaten bestehen. Deutliche Unterschiede liegen in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeiten vor, die für elektrophile aromatische Substitutionen um den Faktor 10^6 größer sind als für Benzolverbindungen. Diese Beobachtung wird der deutlich höheren Elektronendichte des anionischen Cp-Rings und der π -Rückbindung der d-Orbitale des Eisens, die die Elektronendichte weiter erhöhen, zugeordnet.^[27]

Als Substrate besitzen vor allem Halogenferrocene eine große Bedeutung.^[9] Dies liegt daran, dass neben dem Halogen-Metall-Austausch auch *ortho*-Lithierungen, gefolgt von elektrophilen Substitutionsreaktionen, wie auch palladiumkatalysierte Kreuzkupplungen möglich sind.^[28] Zudem ist es möglich, über *Halogentanz* zu Ferrocenderivaten mit Substitutionsmustern (1,3 bzw. 1,2,4) zu gelangen, deren Darstellung bislang aufwendig ist.^[29]

2.2.2 Planare Chiralität

Das große Interesse an Ferrocenderivaten liegt auch in der planaren Chiralität heterodisubstituierter Derivate begründet, die den Einsatz in der homogenen asymmetrischen Katalyse ermöglicht. Eine Reihe von Ferrocenliganden existieren wie Josiphos, Taniaphos, Walphos, Xyliphos, und TRAP, die große industrielle Bedeutung besitzen.^[16,30]

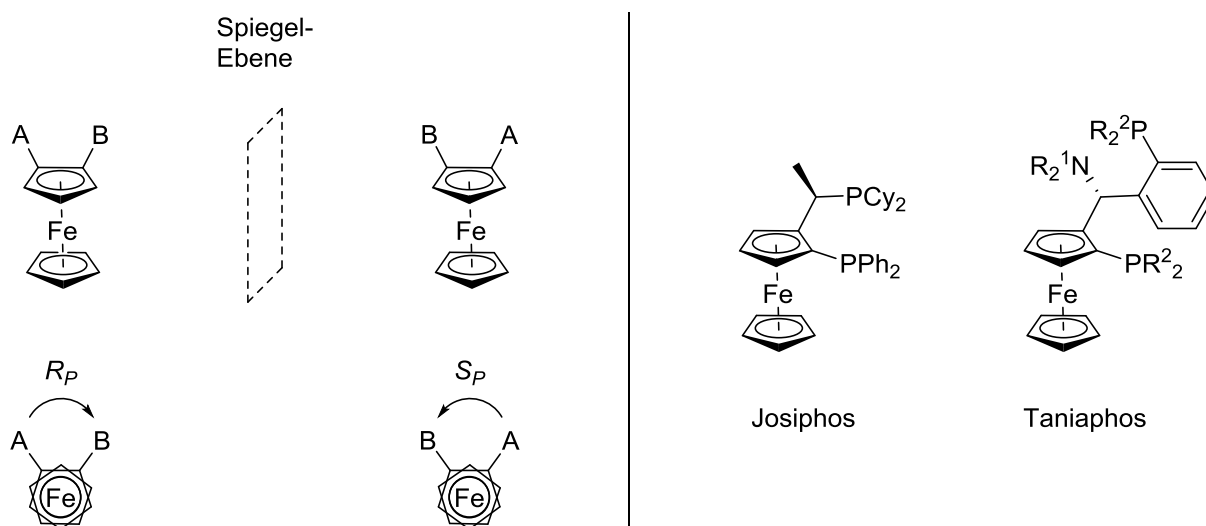


Abbildung 6: Links: Planare Chiralität 1,2-disubstituierter Ferrocene; Stereodescriptoren nach Schlägl^[31]; Rechts: Josiphos und Taniaphos als Beispiele der in der asymmetrischen Katalyse eingesetzten Ferrocene; $R_1 = Me, Et, Pr, Bu$; $R_2 = Ph, 3,5\text{-xylyl}$.

Durch die Koordination der FeCp-Einheit sind die beiden Seiten des Cp-Rings nicht identisch und bieten die Möglichkeit, Stereoinformationen einzuführen. Durch die Stereodeskriptoren nach *Schögl* ist die exakte Bestimmung des jeweiligen Stereoisomers möglich.^[31] Für die Bestimmung der Chiralität liegt die FeCp-Einheit unter dem substituierten Cp-Ring mit einer Blickrichtung „von oben“. Die Reihenfolge erfolgt analog zu den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln.

3. Synthese

Die Einführung von funktionellen Gruppen über eine elektrophile Substitution an eine Grundverbindung bietet in der Regel die Möglichkeit, Reaktionen unter sehr milden Bedingungen durchzuführen. Für die Substitution muss der Kohlenstoff, an dem die funktionelle Gruppe eingeführt wird, zuerst über eine Metallierung „aktiviert“ werden, was auf mehreren Wegen möglich ist. Die beiden meist genutzten Metallierungsreaktionen stellen der Metall-Halogen-Austausch und der Metall-Wasserstoff-Austausch dar.^[32]

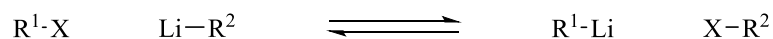
3.1 Metall-Halogen-Austausch

Für den Metall-Halogen-Austausch muss notwendigerweise zur Darstellung der metallierten Spezies eine Kohlenstoff-Halogenbindung vorliegen. Die Triebkraft der Reaktion stellt dabei die Bildung einer stabileren Organometallverbindung im Vergleich zur Metallierungsbase selbst dar ($sp > sp^2_{\text{vinyl}} > sp^2_{\text{aryl}} > sp^3_{\text{prim}} > sp^3_{\text{sec}}$). Der Austausch stellt einen reversiblen Prozess dar, bei dem das Gleichgewicht auf der Seite der stabileren Lithiumverbindung liegt.^[8,33-35]

Besonders die Metallierung mit Lithiumorganyle ist hier ein Werkzeug mit vielfältigen, synthetischen Möglichkeiten.^[36,37]

Der Mechanismus des Lithium-Halogen-Austauschs ist abhängig vom Halogen, dem in der Regel aromatischen Substrat und Lösungsmittelleffekten. Letzteres liegt darin begründet, dass analog zu Grignardverbindungen und dem damit verbundenen *Schlenk*-Gleichgewicht, Lithiumorganyle lösungsmittelabhängig, als Dimere, Tetramere bzw. als Hexamere vorliegen.^[38]

Die Reaktivität der Lithiumorganyle steigt mit abnehmendem Assoziationsgrad, weshalb Additive wie KO^tBu durch „Aufbrechen“ der Komplexe die Aktivität erhöhen.^[39] Das jeweilige Halogen beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge I > Br > Cl, wobei bei Arylfluoriden kein Austausch stattfindet.^[40] Der Austausch kann über einen SET-Mechanismus und radikalische Zwischenstufen oder über einen Metallatkomplex stattfinden (*Abbildung 7*).



Mechanismus



Abbildung 7: Reaktionsmechanismen des Lithium-Halogen-Austauschs.

Der radikalische Mechanismus wurde aufgrund von Dimerisierungsprodukten von *Bruice-Smith* 1956 postuliert und später durch NMR-, ESR-Spektroskopie und CIDNP-Studien untermauert.^[41-44]

Später gelang es durch die Isolierung und Strukturaufklärung der lithiierten Spezies von Benzolverbindungen, Beweise für das Vorliegen von Metallatkomplexen vorzulegen.^[45-47]

Für Ferrocene ist der Mechanismus des Lithium-Brom-Austausches untersucht worden, wobei es gelungen ist, von einer entstehenden lithiierten Verbindungen Einkristalle, geeignet für eine Strukturanalyse, zu gewinnen. Hierbei handelt es sich um dimerisierte Komplexe, bei denen die Lithium-Ionen beide Ferroceneinheiten verbrücken (*Abbildung 8*).^[48]

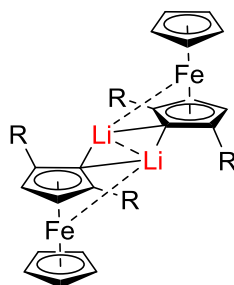


Abbildung 8: Dimerisierter Lithiumferrocenkomplex; R = 2,6-Di('butyl)phenyl.

Weitere Metall-Austausch-Reaktionen

Der Halogen-Lithium-Austausch ist trotz seiner großen Anwendungsbreite und den in der Regel sehr hohen Ausbeuten assoziiert mit Problemen. Hierzu gehören konkurrierende Nebenreaktionen wie *Halogentanz* oder Lithiumhalogenid-Eliminierungen. Um diese Probleme zu umgehen, waren andere Austauschreaktionen, insbesondere mit Chalkogenen, Bestandteil intensiver Forschungsbemühungen.^[49,57] Die größte Bedeutung in der synthetischen Chemie hat dabei der Lithium-Schwefel-Austausch.^[50]

3.2 Lithium-Wasserstoff-Austausch

Neben dem Weg der Darstellung von Lithiumorganylen über die Insertion des Metalls in eine Kohlenstoff-Halogenbindung, besteht die Möglichkeit der Deprotonierung der Kohlenwasserstoffverbindung mit starken Lithiumbasen. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass im Vorfeld die halogenierte Verbindung nicht erst synthetisiert werden muss, sondern die lithiierte Zwischenstufe direkt dargestellt werden kann.^[51,52]

Die Metallierung findet in der Regel in *ortho*-Position (DoM) zu einem Substituenten mit freiem Elektronenpaar statt und wurde bei der Umsetzung von aromatischen Verbindungen mit ⁿButyllithium entdeckt.^[34,53] Spätere Forschung von *Snieckus et al.* konzentrierte sich vor allem auf den damit verbundenen *Complex induced proximity effect*.^[54,55]

Die DoM stellt hier, vom *ortho*-dirigierenden Substituenten aus gesehen, eine regioselektive Funktionalisierung von aromatischen Systemen dar. Die Metallierungsbase komplexiert an den *ortho*-dirigierenden Substituenten und wird in Folge zum aktivierten Proton dirigiert. Die lithiierte Zwischenstufe wird durch Koordination des DoM-Substituenten stabilisiert und reagiert nach Zugabe des Elektrophils zur Zielverbindung (*Abbildung 9*).^[55,56]

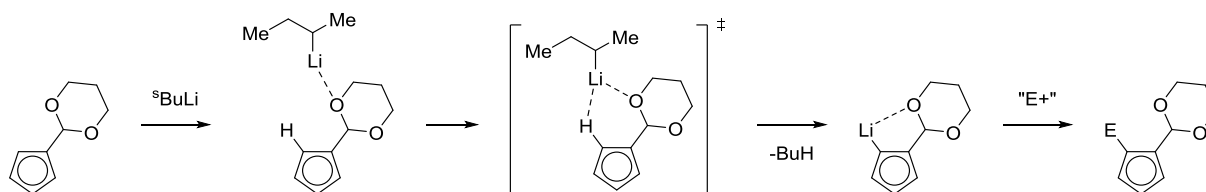


Abbildung 9: Regioselektiver Lithium-Wasserstoff-Austausch mittels *ortho*-dirigierendem Substituenten über CIPE-Übergangszustand.

Mehrere Bedingungen müssen für einen effektiven Lithium-Wasserstoff-Austausch erfüllt sein:^[57]

- 1) eine Koordinationsmöglichkeit des Substituenten zur Metallierungsbase
- 2) die chemische Innertheit des Substituenten gegenüber dem nukleophilen Angriff der verwendeten Base
- 3) ein elektronenziehender Effekt des Substituenten, der den pK_s-Wert der *ortho*-ständigen Protonen hinreichend herabsetzt.

Die Metallierung von vielen Edukten, die funktionelle Gruppen tragen, ist mit „Standard“-Lithiumverbindungen wie Butyllithium häufig nicht möglich.^[58] Aufgrund der hohen Polarität

der Lithium-Kohlenstoffbindung können Lithiumorganyle funktionelle Gruppen nukleophil angreifen oder diese reduzieren.

Daneben kommt es, sofern der *ortho*-dirigierende Substituent ein Halogen darstellt, anstelle des Lithium-Wasserstoff- zum Lithium-Halogen-Austausch.

In diesen Fällen werden anstelle von Butyllithium-Verbindungen sterisch gehinderte, nicht-nukleophile Basen wie LDA, LiTMP, LiHMDS und MgTMP·LiCl verwendet.^[59-61]

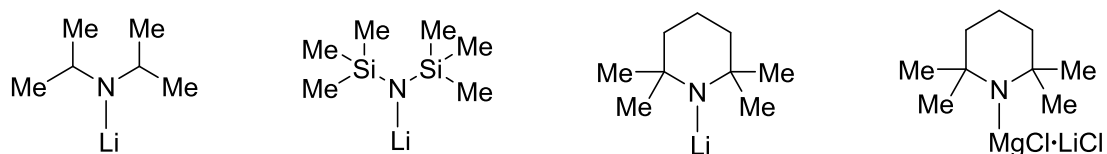


Abbildung 10: Auf Li bzw. Mg basierende, sterisch gehemmte Metallierungsbasen.

3.3 Stereoselektiver Lithium Wasserstoff-Austausch

Neben dem regioselektiven Lithium-Wasserstoff-Austausch ist ebenfalls die stereoselektive Lithiierung auf mehreren Wegen möglich. Neben der Verwendung chiraler Lithiumamidbasen oder chiraler Auxirale wie Spartein für die Lithiierung,^[62,63] ist der überwiegend genutzte Weg der, dass die chirale Information vom *ortho*-dirigierenden Substituenten stammt (*Abbildung 11*).

Neben dem von *Ivar Karl Ugi* 1970 entwickeltem [1-(Dimethylamino)ethyl]ferrocen,^[64] welches generell als Ugi's Amin bezeichnet wird und bei der einer zur DoM-Gruppe vicinale Methylgruppe die notwendige Stereoinformation liefert, haben chirale Sulfoxide, vielleicht auch jenseits der Ferrocenchemie, die größte Bedeutung.^[65,66]

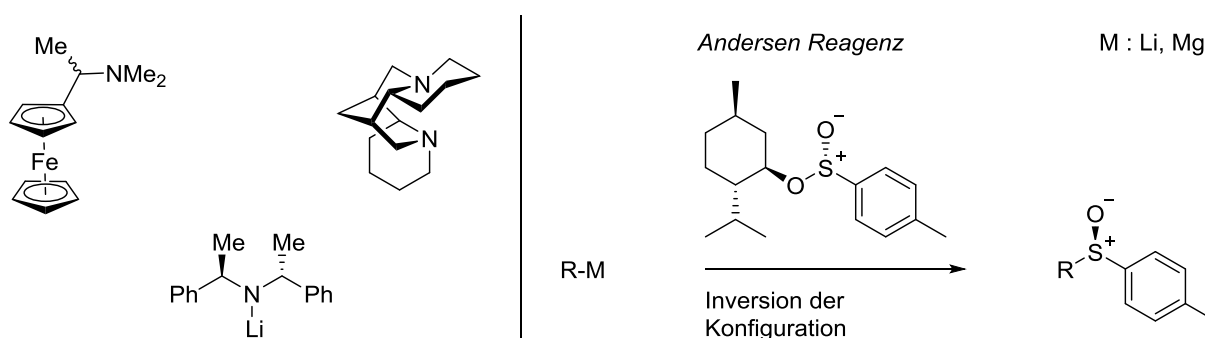


Abbildung 11: Wege zur enantioselektiven Funktionalisierung von Ferrocenen.

Der bekannteste Substituent stellt hier eine *para*-Tolylsulfinylgruppe dar, die bei der Umsetzung der lithiierten Spezies und Verwendung des *Andersen-Reagenzes* als Elektrophil unter Inversion der Konfiguration am chiralen Schwefelatom übertragen werden kann. Der Vorteil dieses Substituenten gegenüber anderen stellt hier die Möglichkeit dar, diesen nach Einfügen von weiteren Substituenten mit ^tButyllithium nukleophil zu substituieren.^[67,68]

4. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, Synthesewege zur Darstellung mehrerer multifunktionalisierter Ferrocene zu entwickeln und diese dann zu charakterisieren. Der Focus liegt insbesondere auf den perfunktionalierten Verbindungen, bei denen alle fünf Wasserstoffatome eines Cp-Liganden substituiert werden. Die Schwierigkeiten, die bei der Darstellung dieser Verbindungen vorliegen, sind die teilweise geringe Toleranz funktioneller Gruppen gegenüber Metallierungsreagenzien im Zuge des sukzessiven Einfügens von Substituenten, der Instabilität der Ziel- bzw. Zwischenverbindungen, sowie auch durch die Substituenten hervorgerufenen unterschiedlichen elektronischen und sterischen Effekte begründet. Die Arbeit untergliedert sich in fünf „Hauptsysteme“. Die Unterteilung erfolgt anhand der Substituenten, wobei abhängig vom jeweiligen Substituenten unterschiedliche Synthesewege gewählt wurden (Abbildung 12).

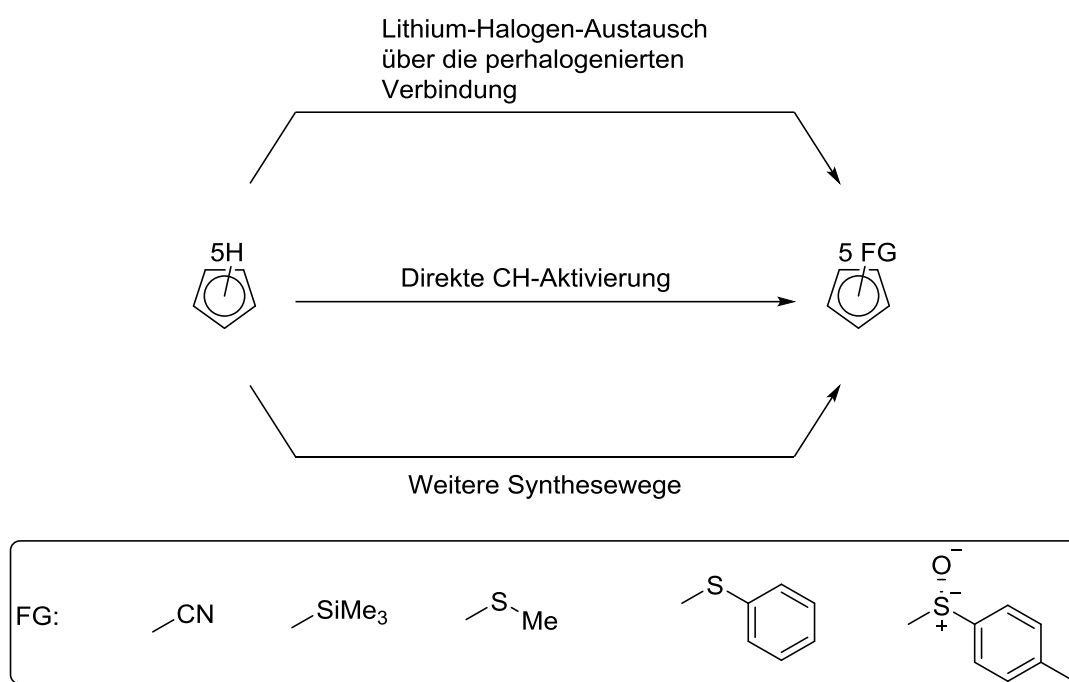


Abbildung 12: Schema zur Darstellung pentasubstituierter Ferrocene; "top-view"-Ansicht; FeCp-Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bereits in der Vergangenheit wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen versucht, mehrere der Verbindungen darzustellen. Im vorliegenden Projekt soll untersucht werden, ob es möglich ist, über eine *late stage*-Funktionalisierung mit bereits an dem Eisenzentrum koordinierten Cp-Liganden zu den Zielverbindungen zu gelangen. Die perfunktionalierten Ferrocenverbindungen eint die seltene pentagonale Molekülsymmetrie, die neben dem großen kristallographischen Interesse, ebenfalls das Potential für Anwendungen in biologischen

Systemen, z.B. bei pentamer aufgebauten Ionenkanälen mit inhärenter Fünfsymmetrie besitzt.^[69,70]

Die Auswahl der fünf Substituenten erfolgt dabei anhand des großen Interesses sowohl in der chemischen Industrie als auch in der Forschung an Verbindungen mit diesen funktionellen Gruppen.

-Methylthiosubstituenten

Die Koordinationsfähigkeit der Thioethersubstituenten bietet bei erfolgreicher Synthese des Pentakis(methylthio)ferrocens die Möglichkeit, in späteren Projekten die Anwendung als redoxaktive Metalloliganden in der Katalyse zu untersuchen. Darüber hinaus lassen sich, analog zu Halogensubstituenten, mittels Metallierungsreagenzien Methylthiogruppen austauschen. Das Pentakis(methylthio)ferrocen besitzt, analog zu den perhalogenierten Verbindungen, das Potential, als Synthon für weitere perfunktionalisierte Verbindungen zu dienen. Hierbei bestünde der Vorteil, dass bei Umsetzungen kein *Halogentanz* auftreten kann. Da dieser Substituent nur einen geringen sterischen Anspruch besitzt, wird auch untersucht, inwieweit die Methylthiofunktionalisierung beider Cp-Ringe realisierbar ist, und ob es möglich ist, ein Ferrocen mit einem perchlorierten und einem permethylthiofunktionalisierten Cp-Liganden darzustellen.

-Phenylthiosubstituenten

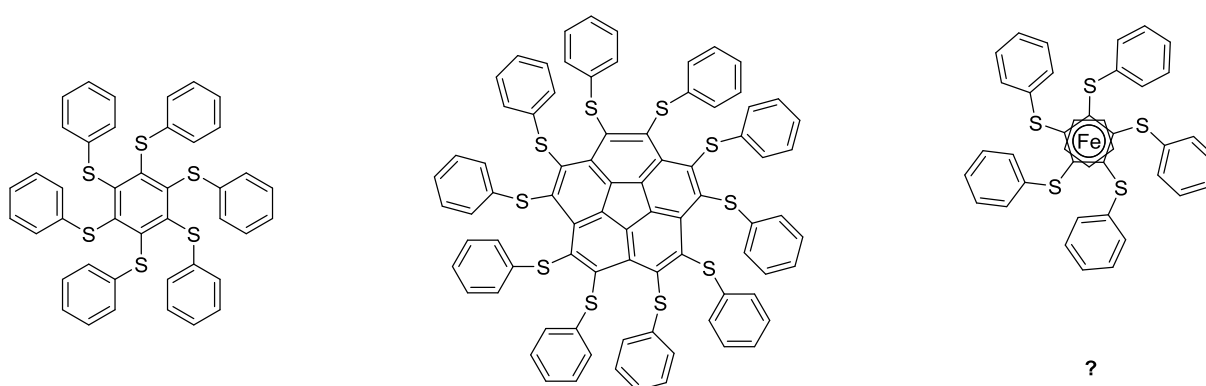


Abbildung 13: Perarylthiofunktionalisierte Aromatensysteme: Links: Hexakis(phenylthio)benzol; Mitte: Dekakis(phenylthio)corannulene; Rechts: Pentakis(phenylthio)ferrocen.

Persulfurierte Aromaten haben in den letzten 20 Jahren großes Interesse hervorgerufen.^[71] Dies liegt an der Änderung der elektronischen Struktur, welche die Einführung insbesondere von Phenylthiogruppen bewirkt, und die zu einer Reduktion des HOMO-LUMO-*gaps* führt. Die Darstellung ist für rein organische Verbindungen relativ einfach, da man durch Umsetzung der

entsprechenden perchlorierten Verbindung mit Thiophenol unter stark alkalischen Bedingungen zur Zielverbindung gelangt. Die Umsetzung erfordert allerdings häufig höhere Temperaturen ($>100^{\circ}\text{C}$), was im Bereich der Metallocenchemie in aller Regel zur Zersetzung der Verbindungen führt. Daher ist Ziel dieser Arbeit, einen neuen Syntheseweg für dieses aromatische System zu finden.

Die zentrale Frage, die sich bei einer erfolgreichen Synthese stellt, ist ob für dieses aromatische System mit η^5 -Bindung zum Metall, die analogen elektronischen Effekte durch Einführung von Phenylthiosubstituenten vorliegen wie für die metallfreien Aromaten wie Benzol, Naphthalin oder Corannulen. Dies betrifft zunächst die angesprochene Verringerung des Grenzoritalabstands. Die weiteren damit verbundenen Fragen sind, inwieweit sich das Redoxverhalten im Vergleich zur Ferrocengrundverbindung ändert, und im Falle der persulfurierten Aromaten, ob die Oxidation am Eisen oder an den Schwefelsubstituenten stattfindet.

-Cyanosubstituenten

Organonitrile stellen aufgrund der Reaktivität der Cyanofunktion, die die Möglichkeit bietet diese in eine Reihe weiterer funktioneller Gruppen zu überführen, eine sehr wichtige Klasse an *Precursor*-Verbindungen in der organischen Chemie dar.^[72,73] Die Synthese von Organonitrilen ist allerdings mit Schwierigkeiten behaftet.

In Jahr 2015 wurde Dimethylmalonitril (DMMN) als neues Cyanierungsmittel veröffentlicht, das im Gegensatz zu bisher genutzten Cyanierungsreagenzien deutliche Vorteile aufweisen soll.^[74] Es soll untersucht werden, ob es durch die Verwendung dieses Elektrophils möglich ist, mehr als, wie bislang literaturbekannt, zwei Nitrilgruppen an einem Cp-Ring einzuführen.

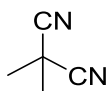


Abbildung 14: Dimethylmalonitril (DMMN).

-Trimethylsilylsubstituenten

Die SiMe_3 -Gruppe besitzt einen schwach elektronenschiebenden Effekt und einen großen sterischen Anspruch, was dazu führt, dass es bei Lithierungen im Allgemeinen in *ortho*-Position zu keiner Metallierung kommt. Hierauf basierend soll untersucht werden, ob durch einen *top-down*-Ansatz, ausgehend von Pentabromferrocen, es möglich ist, zum 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen zu gelangen.

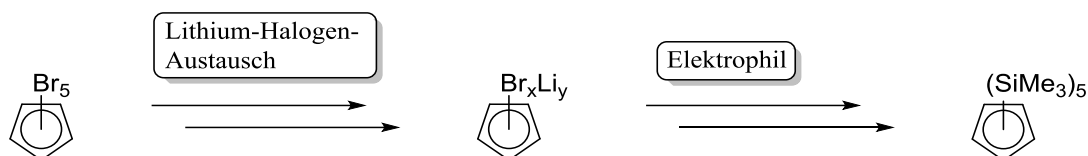


Abbildung 15: Synthesepfad zur Darstellung des Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen über Lithium-Brom-Austausch ausgehend von Pentabromferrocen; FeCp-Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

-Tolylsulfinylsubstituent

Als letztes Thema wurde als Substituent eine Tolylsulfinylgruppe gewählt, da dies die Möglichkeit bietet, Chiralität einzuführen, was auch vor dem Hintergrund interessant ist, dass bislang kein Ferrocen mit fünf Stereozentren existiert. Darüber hinaus wäre es, analog zur percyanosubstituierten Verbindung, die erste erfolgreiche Synthese eines Ferrocens mit fünf Akzeptorsubstituenten. Die Synthese soll aufgrund des *ortho*-dirigierenden, stereoselektiven Effekts der Sulfinylgruppe über einem *bottom-up*-Ansatz erfolgen.

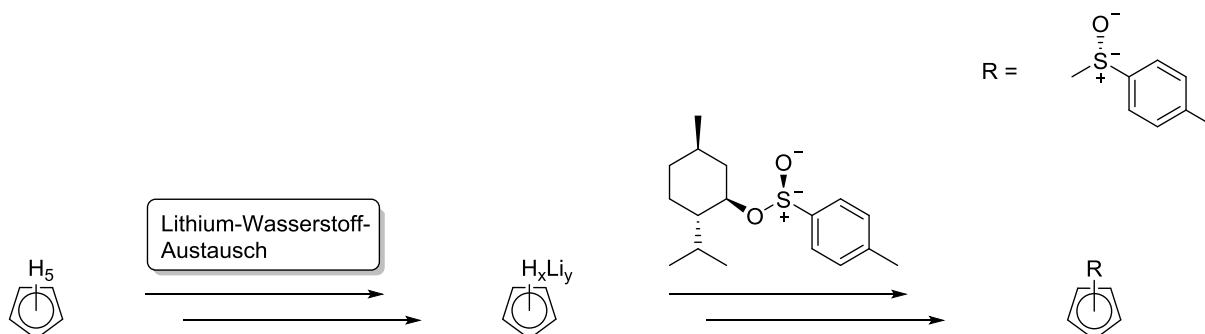


Abbildung 16: Syntheseroute zur Darstellung der perfunktionalisierten Sulfinylferrocenverbindung; FeCp-Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Elektrochemie

Wie bereits angesprochen (s.o.), existieren von höherfunktionalisierten Ferrocenverbindungen bislang wenig Informationen über elektrochemischen Eigenschaften. Daher ist es ebenfalls Ziel dieser Arbeit, Ferrocene mit mehreren Substituenten cyclovoltammometrisch zu charakterisieren. Dies gilt insbesondere für Verbindungen mit mehreren Akzeptorsubstituenten. Dabei interessiert neben den konkreten $E_{1/2}$ -Werten der Verbindungen auch die Frage, inwieweit auch für sehr hohe $E_{1/2}$ -Werte noch ein linearer Zusammenhang zur Summe der Hammettparameter σ_p der Substituenten vorliegt.

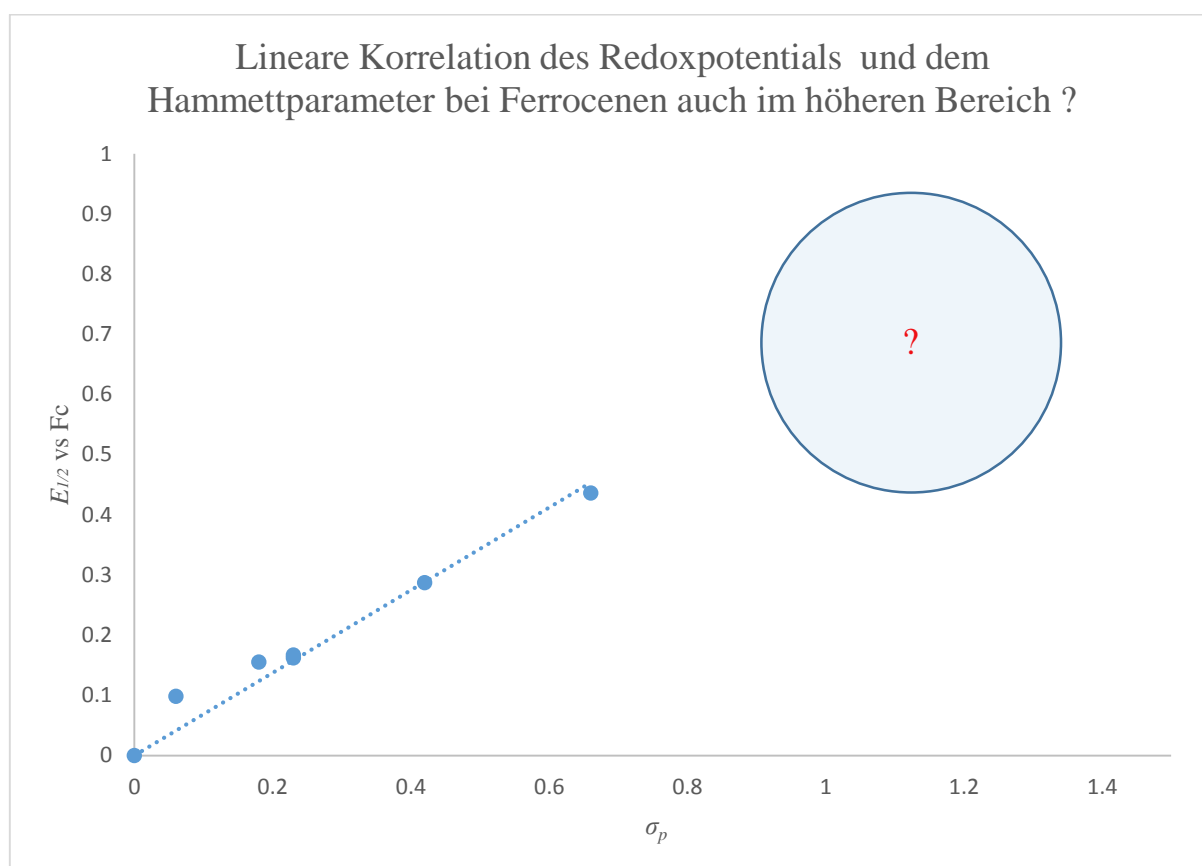


Abbildung 17: Lineare Korrelation des Redoxpotentials und dem Hammettparameter σ_p bei Ferrocenen.

B Ergebnisse und Diskussion

1 Methylthiofunktionalisierte Ferrocene

1.1 Heteroleptische Verbindungen $[C_5H_{5-x}(SMe)_x]Fe[C_5H_5]$

1.1.1 Entwicklung der Syntheseroute

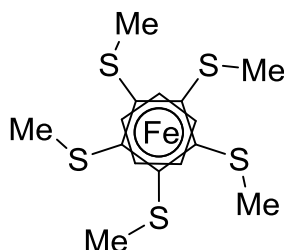


Abbildung 18: 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e**; „top-view“-Ansicht.

Die erfolgreiche Synthese des permethylthiofunktionalisierten Cp-Anions $Cp(SMe)_5^-$ gelang *Wudl et al.* zu Beginn der achtziger Jahre.^[75] Die anschließende stereotype Umsetzung der entsprechenden Alkalimetallverbindung mit $FeCl_2$ zum perfunktionalisierten Ferrocen misslang. Für verwandte Komplexverbindungen, wie Pentakis(methylthio)cymantren sowie dem $[Cp^*]Ru[C_5(SMe)_5]$, war die Postfunktionalisierungsrouten, ausgehend von der perbromierten bzw. perzinksubstituierten Verbindung, mit bereits am Metall koordiniertem Cp-Liganden, erfolgreich.^[76,77] Die Übertragung der analogen Synthese auf Ferrocen zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** (Abbildung 18) war nicht möglich.^[78]

Der Grund dafür ist, dass der *top-down*-Ansatz, ausgehend von Pentachlorferrocen und Pentabromferrocen und sukzessiver Umsetzung mit ⁿButyllithium, nur zu Produktgemischen führt. Dies liegt am Lithium-Methylthio-Austausch, der mit dem Lithium-Halogen-Austausch konkurriert. Die Frage, bei welchen Reaktionsbedingungen welcher Austausch bevorzugt abläuft, stellt im Wesentlichen eine Frage der Kinetik dar, die im Rahmen dieser Arbeiten nicht abschließend beantwortet werden konnte.^[78,80]

Synthese ausgehend von Bromferrocen

Die oben beschriebene Problematik des *top-down*-Ansatzes führt zur Überlegung, möglichst viele der Methylthiogruppen mittels sterisch gehemmter Basen über Lithium-Wasserstoff-Austausch einzuführen. Der direkte *bottom-up*-Ansatz mittels sterisch gehinderter Basen ist allerdings nicht möglich, da bei der Umsetzung von Methylthioferrocen mit LiTMP, aufgrund der ungenügenden Acidität der Cp-Protonen, keine Metallierung beobachtet wird.

Daher soll durch einen elektronenziehenden Substituenten, der dann im späteren Verlauf durch eine Methylthiogruppe ausgetauscht werden kann, die Acidität soweit erhöht werden, dass der Lithium-Wasserstoff-Austausch möglich ist. Hierfür wird Brom gewählt, da zum einen, aufgrund der geringen Bindungsenthalpie der C-Br Bindung dieser Substituent unter milden Bedingungen ausgetauscht werden kann. Da die Darstellung des 1-Chlor-2,5-bis(methylthio)ferrocen literaturbekannt ist, erscheint die Übertragung auf das 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen **2b** als Zwischenstufe wahrscheinlich (Abbildung 19).^[79]

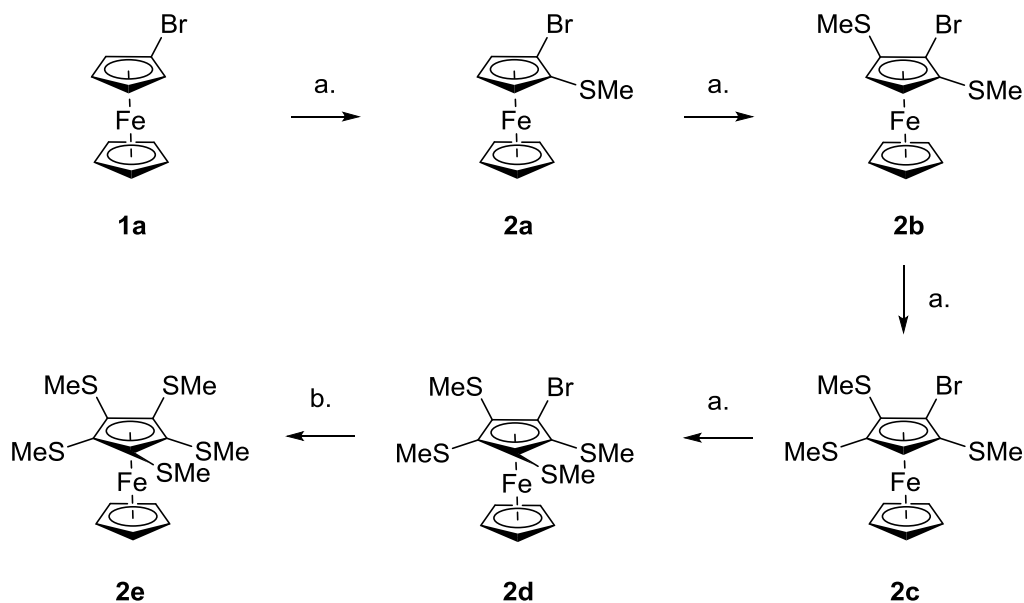


Abbildung 19: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung der perfunktionalierte Methylthioferrocen-Verbindung **2e**; a: LiTMP/S₂Me₂; b: ⁿButyllithium/S₂Me₂.

Ausgehend von 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen **2b** ist die *ortho*-Funktionalisierung voraussichtlich möglich, da durch die am Schwefelsubstituenten vorliegenden *lone pairs* die lithiierte Zwischenstufe stabilisiert werden kann. Im letzten Schritt soll durch Lithium-Brom-Austausch die Darstellung der Zielverbindung realisiert werden.

Die Darstellung von 1-Brom-2-methylthioferrocen **2a** ist in guten Ausbeuten (76%) möglich. Die weitere Umsetzung führt zur zum Bromsubstituenten vicinal funktionalisierten Verbindung 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen **2b** und nicht zum prinzipiell ebenfalls möglichen 1-Brom-2,3-bis(methylthio)ferrocen. Die Darstellung dieser Zwischenverbindung erfolgt in sehr guten Ausbeuten (89%), wobei analog zu in dieser Arbeit vom Monohalogenferrocen ausgehenden Synthesen trisubstituierter Verbindungen, die Einführung des zweiten Substituenten in etwa 10% höherer Ausbeute erfolgt als die erste *ortho*-Funktionalisierung. Die weiteren Umsetzungen mit LiTMP/S₂Me₂ liefern die gewünschten *ortho*-funktionalisierten Zwischenstufen in moderaten Ausbeuten (35-40%), wobei neben der Rückgewinnung des

Edukts in geringen Mengen (<5%) eine Substitution der Bromfunktion durch eine Methylthiogruppe beobachtet wird, was Folge eines *Halogentanzes* sein kann.

Zur Beantwortung der Frage, bei welcher Temperatur der Lithium-Brom- gegenüber dem Lithium-Methylthio-Austausch bevorzugt ist, wurden Umsetzungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Lithiierung von 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(methylthio)ferrocen **2d** bei -78 °C bzw. höheren Temperaturen führt zur quantitativen Rückgewinnung des Edukts. Die Durchführung bei -100 °C liefert das identische Ergebnis, wobei sich keine Aussage darüber treffen lässt, ob die Lithiierung bei dieser Temperatur vor der Zugabe des Elektrophils stattfindet oder ob ein Lithium-Methylthio-Austausch vorliegt mit anschließender Wiedereinführung einer Methylthiogruppe. Die Umsetzung bei -90°C führt zur Zielverbindung in 50% Ausbeute. Als Nebenprodukt entsteht das 1,2,3,4-Tetrakis(methylthio)ferrocen **2i**.

1.1.2 Diskussion der Kristallstruktur

1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e**

Das 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma*, mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Bedingt durch die vertikal zur Molekülachse verlaufende Spiegelebene (S1, C1, C4, C7) besteht die asymmetrische Einheit aus einer Molekülhälfte (*Abbildung 20*).

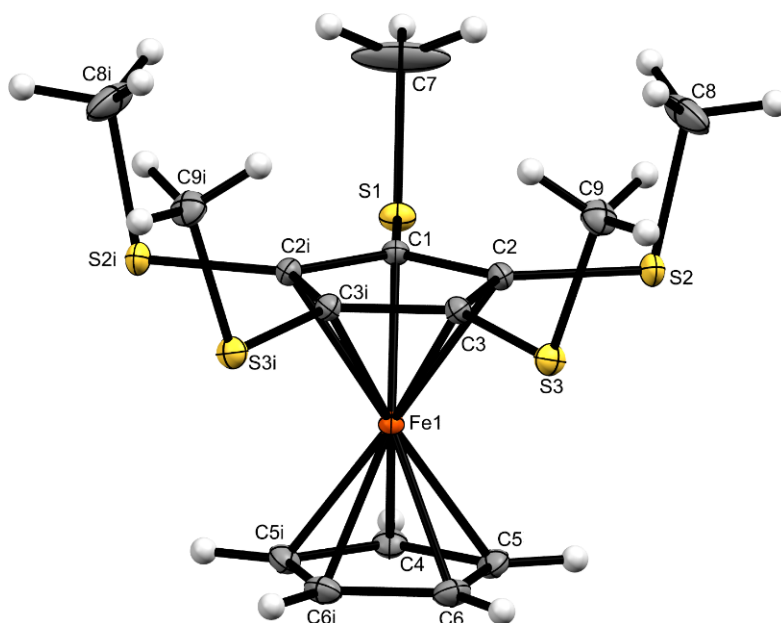


Abbildung 20: Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieoperator: $i = x, 1/2 - y, z$.

Die beiden Cp-Liganden stehen ekliptisch zueinander, wobei der Fe-CTCp^{sub}-Abstand in Relation zum Fe-CTCp^H-Abstand deutlich verkürzt ist. Bei den C-C-Bindungslängen des persulfurierten Cp-Rings beobachtet man eine Elongation um durchschnittlich 20 pm. Alle fünf Methylthiogruppen sind axial orientiert mit Torsionswinkeln (C-C-S-C) nahe 90°, wobei die Schwefelatome auf der proximal zum Eisen orientierten Seite der vom Cp-Liganden aufgespannten Ebene lokalisiert sind, mit Fe··S-Abständen, die deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (3.94 Å) liegen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsparameter von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e**.

Bindungslängen und Abstände (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
∅ C-CCp ^{sub}	1.443	C1-S1-C7	102.7
∅ C-CCp ^H	1.423	C2-S2-C8	100.8
S1-Fe	3.3517	C3-S3-C9	101.5
S2-Fe	3.3744	C1-C2-S2-C8	90.4
S3-Fe	3.3293	C2-C1-S1-C7	-92.1
Fe-CTCp ^{sub}	1.623	C2-C3-S3-C9	84.4
Fe-CTCp ^H	1.664	δ	0.0

DFT-Rechnungen von möglichen Konformationsisomeren des strukturell verwandten Hexamethylthiobenzols C₆(SMe)₆, liefern als energetisch günstigstes Konformer die *ababab*-Form.⁸⁰ Eine vollständig alternierende Abfolge ist, im Gegensatz zur Benzolverbindung, bei pentagonalen Strukturen aus offensichtlichen Gründen nicht möglich. Bei der analogen per(methylthio)funktionalisierten Cymantrenverbindung sind zwei der fünf Substituenten äquatorial orientiert, während die anderen drei axial orientiert vorliegen (*aabab*-Form). Die Verbindung nimmt hierdurch eine Konformation ein, die derjenigen der hexagonalen Struktur am nächsten kommt (Abbildung 21).^[76]

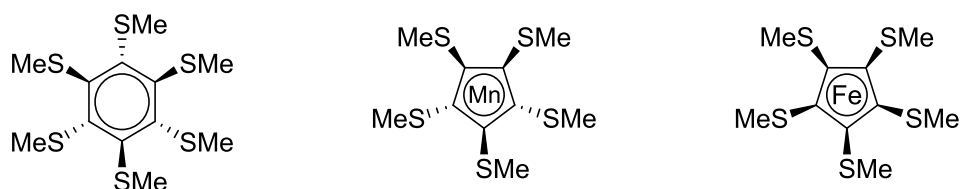


Abbildung 21: Konformere von Hexakis(methylthio)benzol (links), Pentakis(methylthio)cymantren (Mitte) und Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** (rechts). Richtungsdirigierende Bindungen zeigen, ob die Methylgruppen unter- oder oberhalb der von den aromatischen Ringen aufgespannten Ebene liegen. Weitere am Metall gebundene Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Bezug auf die Orientierung der Methylthiogruppen ist eine zentrale Frage, ob die elektronische Struktur des Zentralatoms, die elementspezifischen Charakter besitzt, ursächlich für die, zum Cymantrensystem unterschiedliche Konformation verantwortlich ist. Dafür spricht, dass sowohl in der Molekülstruktur der permethylthiosubstituierten Verbindung wie auch der perphenylthiosubstituierten Verbindung (s.u.) die Schwefelatome sich auf der proximal zum Eisen liegenden Seite des Cp-Rings befinden und stark verkürzte S...Fe Abstände aufweisen.

Zur Adressierung der Frage, ob die axiale Orientierung der Methylthiogruppen ebenfalls in Lösung vorliegt, oder durch Festkörpereffekte bedingt ist, wurden von der 1,2-funktionalisierten Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{SMe})_2]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **2h** und der perfunktionalisierten Verbindung $[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **2e** NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen (CDCl_3 , 5°C Schritte bis -70°C) aufgenommen. Es wurde hierbei keine Signalaufspaltung des Singulett der Methylgruppen festgestellt, was im Falle von nicht konformationell identischen Methylthiogruppen zu erwarten wäre. Dies zeigt, dass die axiale Orientierung der fünf Substituenten ebenfalls in Lösung die energetisch niedrigste Konformation darstellt.

Die Struktur weist klassische Festkörperstrukturmotive auf. Schwache intermolekulare S...S-Wechselwirkungen führen zur Bildung von siebzehngliedrigen Ringnetzstrukturen in der b-c-Ebene (Abbildung 22).

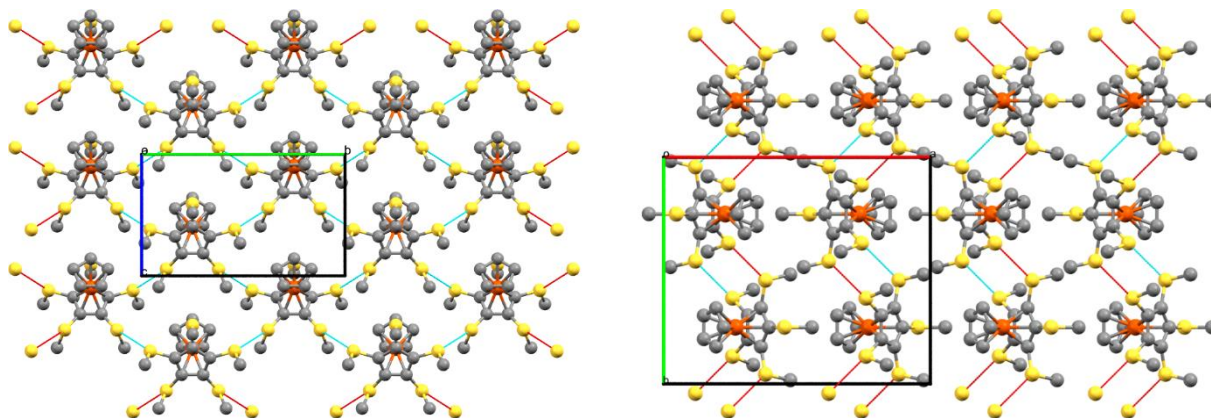


Abbildung 22: Festkörperstruktur des $\text{Fc}(\text{SMe})_5$ **2e**; schwache S...S-Interaktionen (verbundene Kontakte in türkis, hängende Kontakte in rot) führen zur Ausbildung von Netzstrukturen; links: Blickrichtung entlang der a-Achse; rechts: entlang der c-Achse; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Reaktionsprodukte und Ausbeuten der Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen **3a** mit LDA vs. LiTMP. E⁺:S₂Me₂.

	FcCl ₅ 3a	FcCl ₅ SMe 3b	FcCl ₄ SMe 3c	FcCl ₄ (SMe) ₂ 3d	FcCl ₅ (SMe) ₂ 3e
LiTMP	7%	66%	5%	12%	5%
LDA	47%	-	36%	7%	-

1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen **3b** wird anschließend weiter mit LiTMP umgesetzt und führt zu 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen **3d** als Hauptprodukt. Als Nebenprodukte entstehen Verbindungen der generellen Summenformel FcCl_a(SMe)_b (a = 4-6; b = 2-5; a + b < 10). Aus dem Rohprodukt lässt sich 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen **3f** isolieren und aus DCM können Einkristalle, geeignet für eine Kristallstrukturanalyse, erhalten werden. Die Verbindungen 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5-bis(methylthio)ferrocen **3e** und 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen **3g** lassen sich NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen **3a** und 1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen **3b** mit LiTMP *Halogentanz* auftritt.

Ähnliche Beobachtungen aus früheren Arbeiten in unserem Arbeitskreis liegen vor, die ausgehend von 1,1'-Dichlorferrocen und sukzessiver Einführung von Methylthiogruppen über lithiierte Zwischenstufen ebenfalls zu überraschenden Produkten wie dem 1,1',3,3'-Tetrachlor-2,2',4,4',5,5'-hexakis-(methylthio)ferrocen führten.^[82]

Das Auftreten von *Halogentanz* ist bislang für Chlorsubstituenten bei Ferrocenen nicht literaturbekannt. Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob die Reaktion mechanistisch inter- oder intramolekular abläuft. Bei Metallierungen von Ferrocenen, bei der nur ein Ring chlorsubstituiert ist und die Metallierung an diesem Ring stattfindet, konnte, im Rahmen dieser Arbeit, kein *Halogentanz* beobachtet werden.

Dies führt zu der Hypothese, dass für die Reaktion ein oder mehrere Chlorsubstituenten am unmetallierten Cp-Liganden vorliegen müssen. Diese Hypothese lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass von einzelnen lithiierten Ferrocenen Kristallstrukturen literaturbekannt sind, die zeigen, dass sich Dimere bilden, bei denen die nicht lithiierten Cp-Liganden proximal zum lithiierten Kohlenstoff des zweiten Ferrocenmoleküls liegen.^[83] Eine Möglichkeit für den Reaktionsmechanismus ist, dass innerhalb der dimerisierten Einheiten Chlorsubstituenten auf den Cp-Liganden des zweiten Moleküls übertragen werden (*Abbildung 24*).

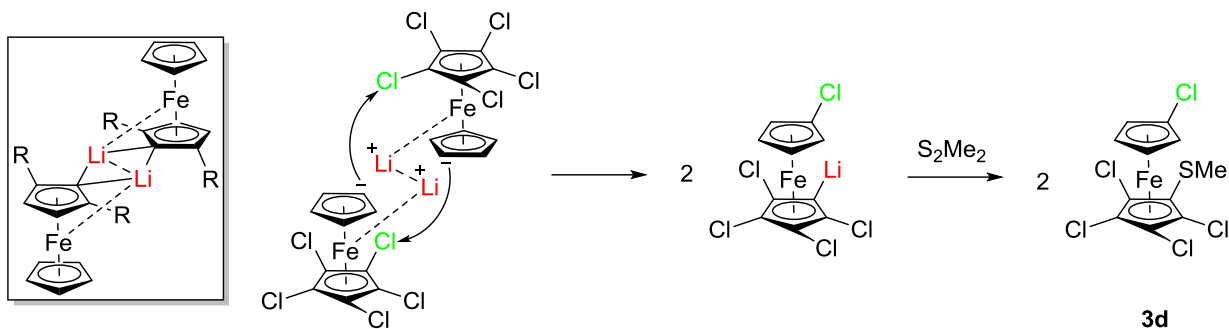


Abbildung 24: links: Schematische Molekülstruktur des lithiierten Ferrocendimers mit R=dtf nach *Sasamori et al.*,⁸³ rechts: Hypothetischer Reaktionsmechanismus zur Übertragung von Chlorsubstituenten.

Bei der Synthese des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens **2e** und der analogen Phenylthioverbindung **5e** kann beobachtet werden, dass die Ausbeuten deutlich abfallen, wenn die Funktionalisierung in *ortho*-Position zu einem Methylthiosubstituenten anstelle eines Bromsubstituenten stattfindet.

Darauf basierend ist die Idee, dass die lithiierte Zwischenstufe durch einen Bromsubstituenten deutlich besser als durch einen Methylthiosubstituenten stabilisiert wird und daher die Tendenz zum *Halogentanz* deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Aufgrund dessen wird der Syntheseweg insoweit geändert, dass zuerst eine Bromfunktion am unsubstituierten Cp-Liganden eingeführt wird (*Abbildung 25*).

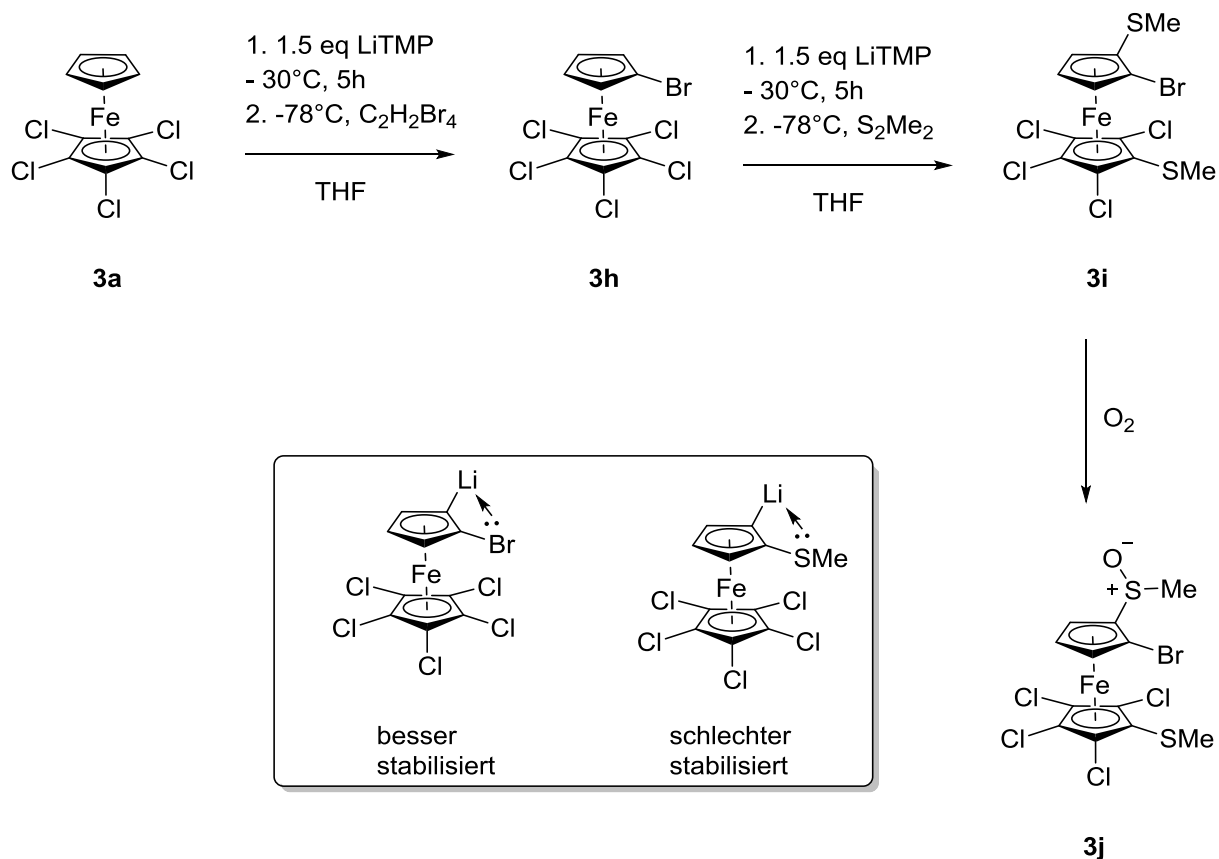


Abbildung 25: Reaktionsprodukte der Umsetzung von [C₅Cl₅]Fe[C₅H₄Br] **3h** mit LiTMP/S₂Me₂; X= Br, Cl.

Das 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachloroferrocen **3h** kann in 85% Ausbeute dargestellt werden. Die Umsetzung der Verbindung mit LiTMP und S₂Me₂ als Elektrophil führt zu [C₅H₃Br(SMe)]Fe[C₅Cl₄(SMe)] **3i** als Hauptprodukt in 71% Ausbeute. Die Verbindung ist sauerstofflabil, was im Laufe der säulenchromatographischen Aufreinigung zur Bildung des entsprechenden Sulfinyls [C₅H₃Br(S(O)Me)]Fe[C₅Cl₄(SMe)] **3j**, (30% auf die Eduktmenge bezogen), führt (Abbildung 25).

Die Entstehung des [C₅H₃Br(SMe)]Fe[C₅Cl₄(SMe)] **3i** zeigt das auch bei dieser Umsetzung *Halogentanz* auftritt. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den unbromierten Verbindungen **3a** und **3b** entsteht aber ein einziges Produkt.

1.2.3 Diskussion der Kristallstrukturen

1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen **3f**

1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen **3f** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit ist in *Abbildung 26* dargestellt.

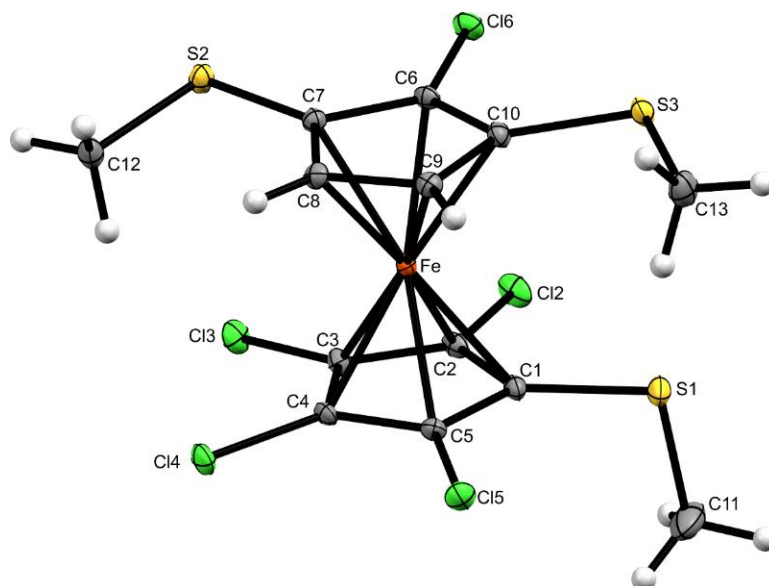


Abbildung 26: Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SMe})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}(\text{SMe})_2]$ **3f**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden liegen leicht verdreht zueinander (δ : 7.21°) und zeigen einem deutlich verkürzten $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abstand zum tetrachlorsubstituierten Cp-Liganden (1.633 \AA). An diesem Cp-Liganden ist die Methylthiogruppe axial orientiert, während beim trifunktionalisierten Cp-Ring die Methylthiogruppen eine äquatoriale Orientierung einnehmen. Alle Substituenten liegen oberhalb der von den Cp-Ringen aufgespannten Ebenen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Ausgewählte Strukturparameter von 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen **3f**.

Bindungslängen (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
C1-S1	1.744(3)	C1-S1-C11	99.1(2)
C7-S2	1.744(3)	C7-S2-C12	100.5(1)
C10-S3	1.747(3)	C10-S3-C13	100.7(1)
		C2-C1-S1-C11	-86.2(3)
		C9-C10-S3-C13	9.0(3)
		C8-C7-S2-C12	-13.4(3)

Intramolekulare Abstände (Å)			
S3···E(Cp)	0.124	Fe···CT(C ₅ Cl ₄ SMe)	1.633
Cl2···E(Cp)	0.064	Fe···CT(C ₅ H ₃ Cl(SMe) ₂)	1.664
Cl3···E(Cp)	0.146	Cl6···E(Cp)	0.072
Cl4···E(Cp)	0.108	S1···E(Cp)	0.060
Cl5···E(Cp)	0.091	S2···E(Cp)	0.110
Intermolekulare Abstände (Å)			
S1···S3	3.312	S2···S2	3.233

Alle drei Methylthiosubstituenten bilden S···S-Kontakte aus, deren Abstände deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen, und die zur Bildung eindimensionaler Kettenstrukturen führen (*Abbildung 27*).

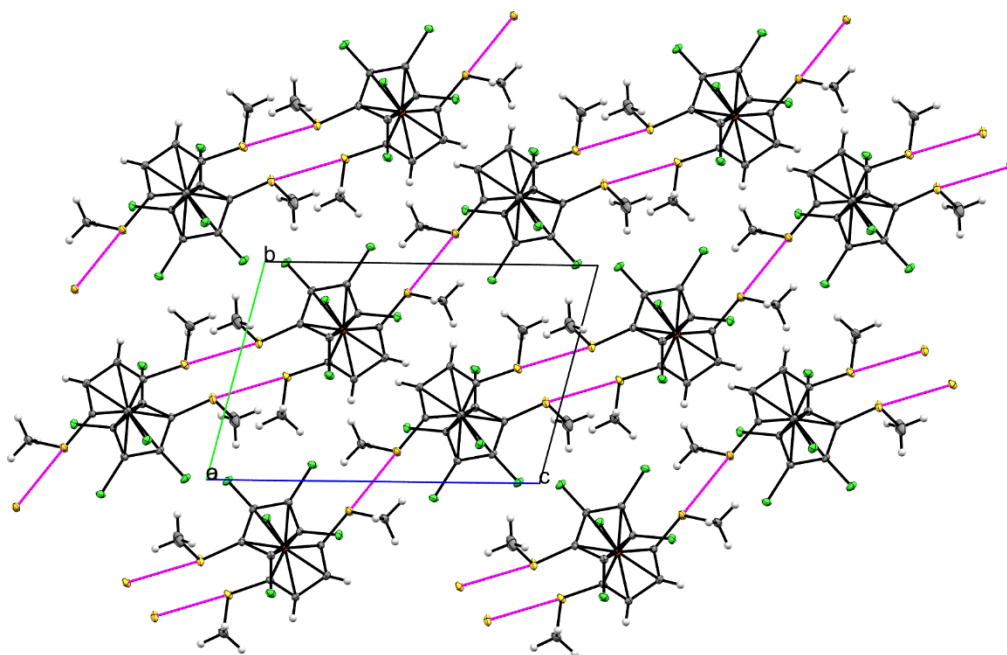


Abbildung 27: Kristallstruktur von [C₅Cl₄(SMe)]Fe[C₅H₂Cl(SMe)₂] **3f**; Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse; Intermolekulare Kontakte (magenta). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1-Brom-1',2',3',4'-tetrachlor-2,5'-bis(methylthio)ferrocen **3i**

Die Verbindung **3i** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$, mit vier Molekülen in der Elementarzelle wobei die asymmetrische Einheit aus zwei Molekülen besteht (Abbildung 28).

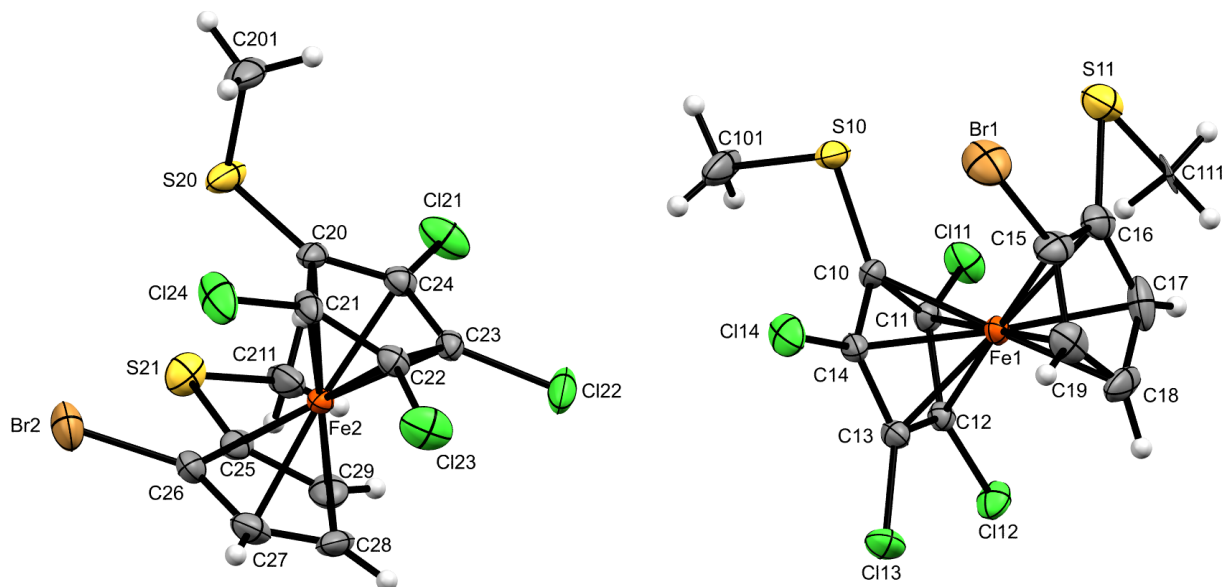


Abbildung 28: Asymmetrische Einheit von $[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SMe})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}(\text{SMe})]$ **3i**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bei beiden Molekülen liegt bei der am chloresubstituierten Cp-Liganden befindlichen Methylthiogruppe eine axiale Orientierung vor, während die vicinal zum Bromsubstituenten vorhandenen Methylthiogruppen jeweils äquatorial orientiert sind. Die axialen Methylthiogruppen liegen, in Bezug auf den zweiten Cp-Ring, zwischen dem Methylthio- und dem Bromsubstituenten, was zu einer annähernd gestaffelten Konformation der Cp-Liganden führt ($29.1/35.2^\circ$). Deutliche Unterschiede sind bei den $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abständen zu erkennen ($1.630/1.635 \text{ \AA}$ $\text{Fe}\cdots\text{CT}(\text{CpBrSMe})$ vs. $1.668/1.677 \text{ \AA}$ $\text{Fe}\cdots\text{CT}(\text{CpCl}_4\text{SMe})$)*. Im Gegensatz zu den bislang beobachteten Verbindungen mit Chlor- und Methylthiosubstituenten, für die eine Verkürzung der $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abstands vorliegt, bewirkt die Substitution des zweiten Cp-Liganden eine Schwächung der η^5 -Bindung. Alle sieben Substituenten sind distal zum Eisen, leicht oberhalb der jeweiligen Cp-Ebene, lokalisiert.

Die axial orientierten Methylthiogruppen bilden Schwefel-Schwefel-Kontakte ($3.465/3.467 \text{ \AA}$) zu benachbarten, symmetrieabhängigen Molekülen, wobei die Bindungswinkel am Schwefel im typischen Bereich liegen. Bei den äquatorial orientierten Methylthiogruppen sind die Winkel am Schwefel dagegen stark gestaucht (Tabelle 4).

Tabelle 4: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Brom-1',2',3',4'-tetrachlor-2,5'-bis(methylthio)ferrocen **3i**.

Bindungslängen (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
C10-S10	1.741(7)	C10-S10-C101	99.0(4)
C15-Br1	1.92(1)	C16-S11-C111	74.7(3)
C16-S11	1.767(9)	C20-S20-C201	99.3(5)
C20-S20	1.760(7)	C25-S21-C211	93.0(4)
C25-S21	1.758(7)	C11-C10-S10-C101	86.2(6)
C26-Br2	1.882(7)	C17-C16-S11-C111	3.2(8)
		C29-C25-S21-C211	-3.6(8)
		δ	29.1/35.2*
Intramolekulare Abstände (Å)		Intermolekulare Abstände (Å)	
Fe \cdots CT(CpBrSMe)	1.630/1.635*	S \cdots S	3.465/3.567
Fe \cdots CT(CpCl ₄ SMe)	1.668/1.677*	Cl14 \cdots Cl22	3.358
		Cl24 \cdots Cl12	3.429

*Der erste Wert bezieht sich auf Molekül 1 (rechts in *Abbildung 28*); Der zweite Wert bezieht sich auf Molekül 2 (links in *Abbildung 28*).

Es existieren intermolekulare Cl \cdots Cl-Wechselwirkungen (Cl14 \cdots Cl22: 3.358 Å / Cl24 \cdots Cl12: 3.429 Å), die entlang der kristallographischen c-Achse liegen, und S \cdots S-Kontakte, die dominant entlang der b-Achse verlaufen.

1-Brom-2-methylsulfinyl-1',2',3',4'-tetrachlor-5'-methylthioferrocen **3j**

1-Brom-2-methylsulfinyl-1',2',3',4'-tetrachlor-5'-methylthioferrocen **3j** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit ist in *Abbildung 29* dargestellt.

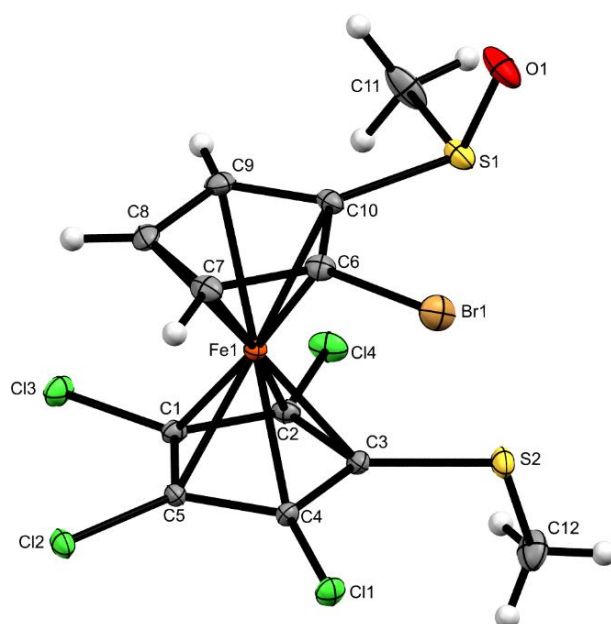


Abbildung 29: Molekülstruktur des $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}(\text{S}(\text{O})\text{Me})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SMe})]$ **3j**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden liegen näherungsweise gestaffelt zueinander (31.3°), wobei der axial orientierte Methylthiosubstituent sich oberhalb der „Lücke“ zwischen Brom und Sulfinylgruppe des zweiten Liganden befindet. Der Sauerstoff ist axial auf der zum Eisen distalen Seite des Cp-Liganden orientiert. Die C-S-Bindungsängen der Sulfinylgruppe sind im Vergleich zur Methylthiogruppe verlängert. Die Schwefelatome liegen in der Cp-Ebene, während die Halogensubstituenten leicht auf die distale vom Eisen liegende Seite des Cp-Liganden geneigt sind. Aufgrund unterschiedlicher C-C-Bindungsängen weichen die Cp-Liganden von einer ideal pentagonalen Struktur ab (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Brom-2-methylthio-1',2',3',4'-tetrachlor-1,5'-methylsulfinylferrocen **3j**.

Bindungslängen (Å)			
C10-S1	1.779(2)	C1-C5	1.428(4)
C3-S2	1.747(2)	C5-C4	1.421(3)
S1-O1	1.489(2)	C4-C3	1.435(2)
C6-Br1	1.874(2)	C3-C2	1.435(3)
C11-S1	1.756(3)	C2-C1	1.422(2)
C12-S2	1.812(2)	C6-C10	1.434(2)
C9-C10	1.439(3)	C8-C9	1.417(2)
C8-C7	1.418(2)	C7-C6	1.417(2)

Bindungs- und Torsionswinkel (°)			
O1–S1–C11	107.0(1)	C4–C3–S2–C12	110.6
O1–S1–C10	108.1(1)	C9–C10–S1–C11	-2.2
C11–S1–C10	96.3(1)	C9–C10–S1–O1	110.6
C3–S2–C12	101.2(1)	δ	31.3
Abstände (Å)			
Cl04···H11	2.771	O1···H9	2.256
Cl1···Cl2	3.371	S2···H11	2.799

Es existieren intramolekulare Cl···H-Kontakte zwischen den Methylprotonen der Sulfinylgruppe und dem oberhalb liegenden Chlorsubstituenten (Cl04···H11: 2.771 Å). Ebenfalls liegen sehr kurze C···O-Kontakte zwischen dem Sulfinylsauerstoff und den Cp-Protonen eines benachbarten Moleküls vor, sowie zwischen dem Schwefelatom der Methylthiogruppe und den Protonen der sulfinylständigen Methylgruppe. Darüber hinaus sind Cl···Cl-Kontakte in der Struktur vorhanden, was zur Bildung von gegenläufigen Strangstrukturen führt (Abbildung 30).

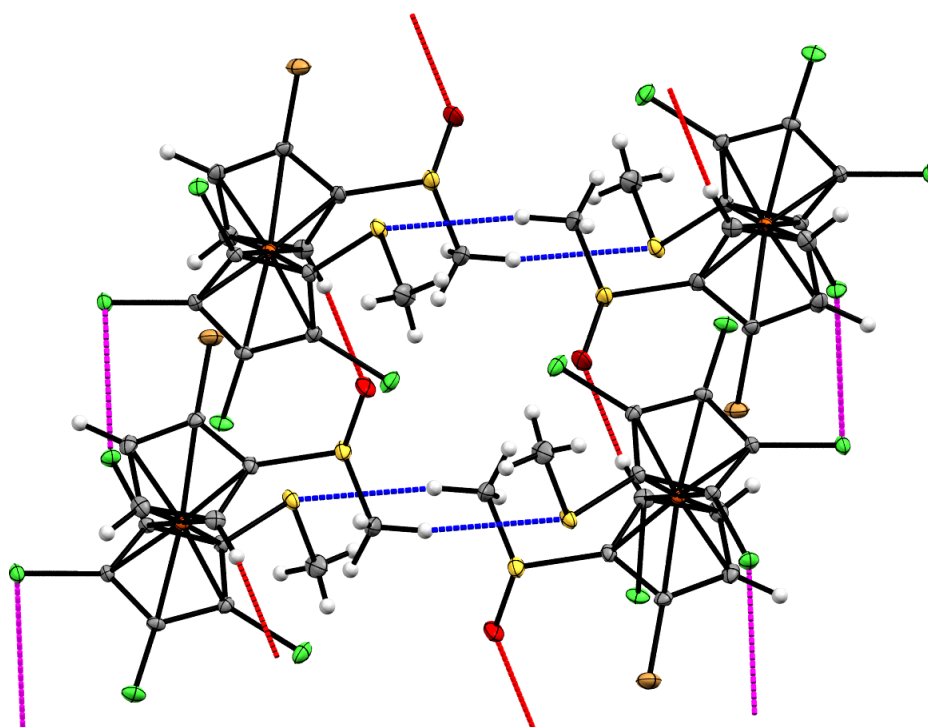


Abbildung 30: Kristallstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}(\text{S}(\text{O})\text{Me})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{Cl}_4(\text{SMe})]$ **3j**; Blickrichtung entlang der kristallographischen b-Achse; Intermolekulare Wechselwirkungen farbig dargestellt: O···H Brücken (rot), S···H Brücken (blau), Cl···Cl Kontakte (magenta). Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1.3 Homoleptische Verbindungen $[C_5H_{4-x}Br(SMe)_x]_2Fe$

1.3.1 Syntheseroute

Die zielführende Synthese des $[C_5(SMe)_5]Fe[C_5H_5]$ **2e** führt zur Frage, ob es möglich ist den Syntheseweg der Perfunktionalisierung des einzelnen Cp-Liganden (*Abbildung 19*) auf zwei Cp-Liganden zu übertragen. Ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen soll durch sukzessive *ortho*-Lithiierung und letztlichen Brom-Lithium-Austausch das Dekakis(methylthio)ferrocen dargestellt werden.

1,1'-Dibromferrocen **4a** wird nach Literaturvorschrift hergestellt,^[84] und mit LiTMP/S₂Me₂ umgesetzt (*Abbildung 31*). Es existieren, aufgrund der planaren Chiralitätsebene des Ferrocens, zwei mögliche Diastereoisomere. Bei gleicher Konfiguration an beiden Cp-Ringen existieren darüber hinaus zwei Stereoisomerenformen. Das Diastereomerenverhältnis beträgt nach NMR-Integration 10:1 (*rac*-(*R_pR_p*) : *R_pS_p*). Im Gegensatz zur Darstellung der analogen Chlorverbindung, die im Verhältnis 3:1 entsteht,^[85] bedingt der größere sterische Anspruch der Bromsubstituenten den höheren Diastereomeren-Überschuss (82%).

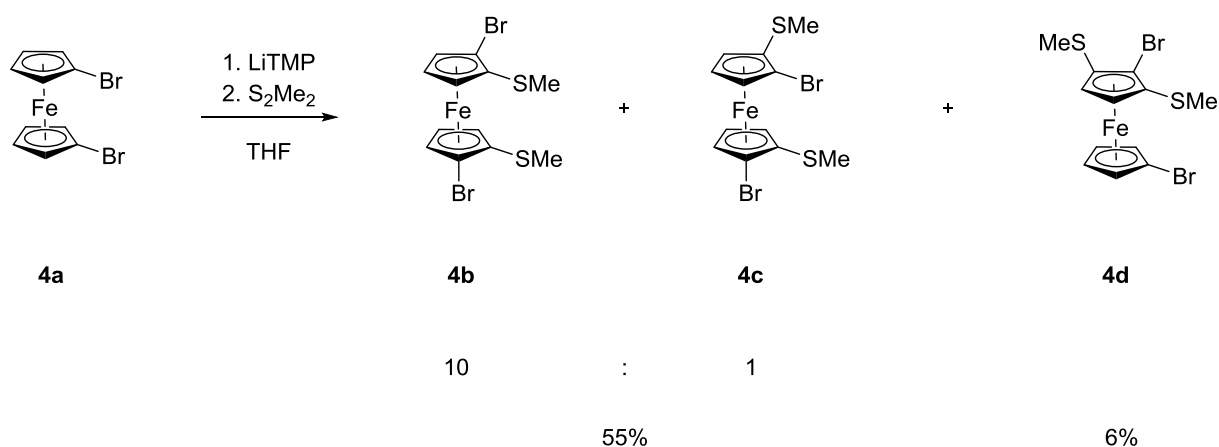


Abbildung 31: Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen **4a** mit 3.0 eq LiTMP/S₂Me₂. Nur das *R_pR_p*-Enantiomer ist dargestellt.

Als Nebenprodukt (6%) entsteht das 1,1'-Dibrom-2,5-bis(methylthio)ferrocen **4d**, welches sich säulenchromatographisch mit Cyclohexen abtrennen lässt. Die Bildung von prinzipiell ebenfalls möglichen trisubstituierten Verbindungen lässt sich nicht beobachten. Da beim 1-Brom-2-methylthioferrocen **2a** und 1,2,3,4-Tetrabrom-5-methylthioferrocen **2d** der jeweils gewünschte Austausch über die Temperatur gesteuert werden kann, stellt die *rac*-(*R_pR_p*)-Verbindung ein neues Synthon mit großem Potential dar, Ferrocene mit definierter Diastereomereninformation darzustellen. Ein weiteres Nebenprodukt bei der Reaktion stellt 1-Brom-2-methylthioferrocen **2a** dar. Die frühere Synthese des 1,2-Dibromferrocen gelang *Butler*

et al. durch Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen mit LiTMP und einem Bromierungsmittel als Elektrophil.

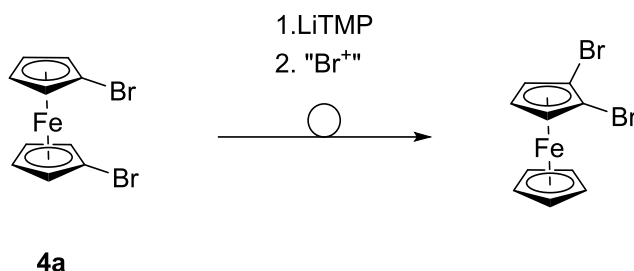


Abbildung 32: Umlagerung von 1,1'-Dibromferrocen **4a** zu 1,2'-Dibromferrocen.

Der genaue Mechanismus der stattfindenden Umlagerung ist nicht vollständig geklärt, allerdings lässt sich die Hypothese aufstellen, dass die Entstehung des 1-Brom-2-(methylthio)ferrocens **2a** über den analogen Mechanismus verläuft.^[86]

Die weitere Umsetzung der tetrafunctionalisierten Verbindungen (**4b**, **4c**, **4d**) liefert verschiedene höhersubstituierte Produkte wobei 1,1'-Dibrom-2,2',5'-tris(methylthio)ferrocen (19%) **4e** und 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen (17%) **4f** sowie 1,1'-Dibrom-2,2',3',5'-tetrakis(methylthio)ferrocen (<5%) **4g** sich in geringen bis mäßigen Ausbeuten als Reinverbindungen isolieren lassen.

Die säulenchromatographische Aufreinigung von mehr als sechsfach substituierten Verbindungen ist, bedingt durch die mit zunehmenden Substitutionsgrad abnehmende Löslichkeit, nicht mehr möglich. Die massenspektrometrische Analyse zeigt, dass ebenfalls die Verbindungen $[\text{FcBr}_2(\text{SMe})_{6-8}]$ entstanden sind.

Die weitere Umsetzung der Produktgemische zeigt, analog zur intendierten Synthese des Dekabromferrocens, dass die Ausbeuten oberhalb der heptafunktionalisierten Verbindung stark abfallen und keine Anreicherung von noch höher substituierten Verbindungen durch weitere Umsetzungen beobachtet wird. Gleichzeitig nimmt durch Zersetzungsprozesse die Menge an Rohprodukt sukzessive ab.

1.3.2 Diskussion der Kristallstrukturen

rac- R_pR_p -1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen **4b**

Die Verbindung **4b** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle, wobei durch die durch das Eisen verlaufende zweizählige Drehachse die asymmetrische Einheit nur aus einer Molekülhälfte besteht (Abbildung 33).

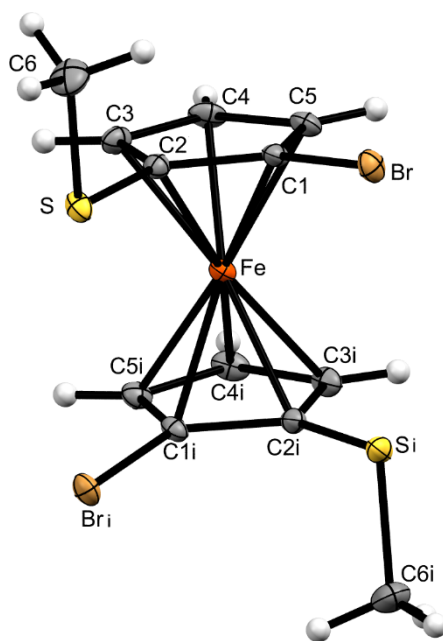


Abbildung 33: Molekülstruktur des *rac*-(R_pR_p)-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen **4b**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperator: $i = 1-x, y, \frac{1}{2}-z$.

Die Methylthiogruppen sind axial orientiert und liegen jeweils coplanar zu den Bromsubstituenten am jeweils anderen Cp-Ring mit intramolekularen $S \cdots Br$ -Kontakten (3.592 Å). Der $Fe \cdots CT[C_5H_3BrSMe]$ Abstand ist leicht verkürzt (1.645 Å). Während die Schwefelatome nahezu ideal in der Cp-Ebene liegen, sind die Bromsubstituenten distal zum Eisen, auf der gegenüberliegenden Seite der Cp-Ebene lokalisiert (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ausgewählte Strukturparameter von *rac*-(R_pR_p)-1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen **4b**.

Abstände (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
$Fe \cdots [C_5H_3Br(SMe)]$	1.645	C2-S-C6	100.6(1)
$Br \cdots E[C_5H_3BrSMe]$	0.167	C1-C2-S-C6	82.25
$Br \cdots S^a$	3.592	δ	0.0
$Br \cdots S^b$	3.463		

a: intramolekularer Abstand; b: intermolekularer Abstand.

Neben den intramolekularen S \cdots Br-Kontakten existieren kürzere, intermolekulare S \cdots Br-Kontakte (3.463 Å) zwischen benachbarten Molekülen. Die intra- und intermolekularen Kontakte führen zusammen zur Ausbildung von trapezförmigen (S₂Br₂) -Vierringen. Dadurch entstehen eindimensionale, *zickzack*-förmig angeordnete Bänder entlang der kristallographischen c-Achse (Abbildung 34).

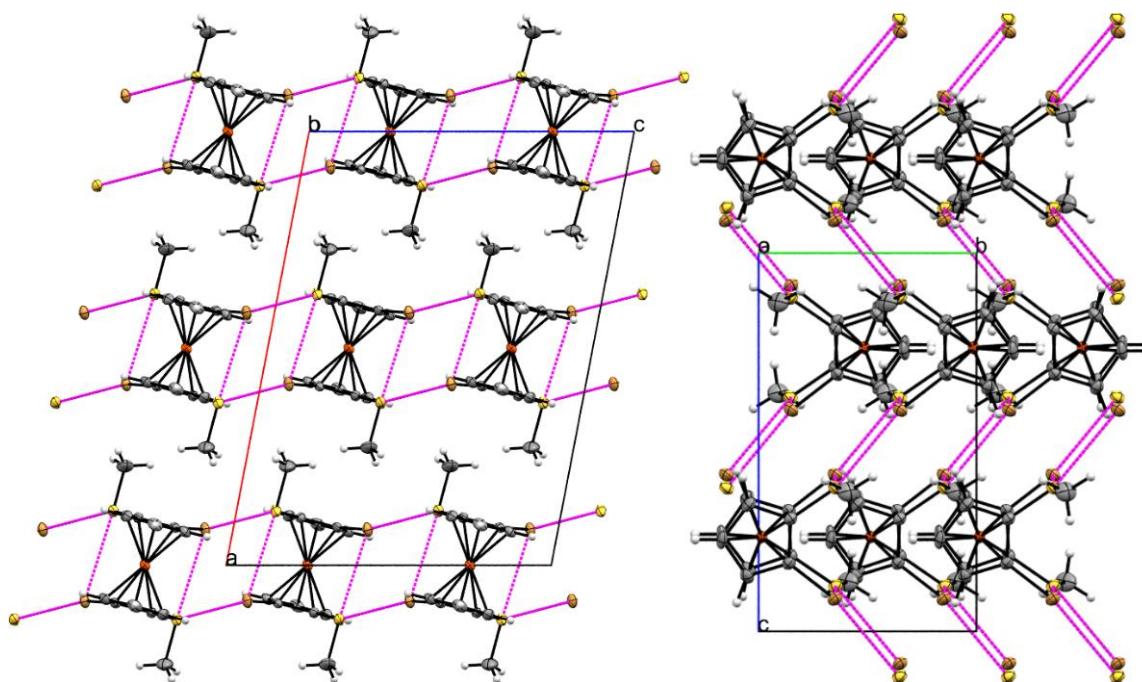


Abbildung 34: Festkörperstruktur der [C₅H₃Br(SMe)₂]₂Fe Verbindung **4b**; Intra- und Intermolekulare Wechselwirkungen (magenta). Links: Blickrichtung entlang der b-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der a-Achse. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen **4f**

Die Verbindung **4f** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit ist in *Abbildung 35* dargestellt.

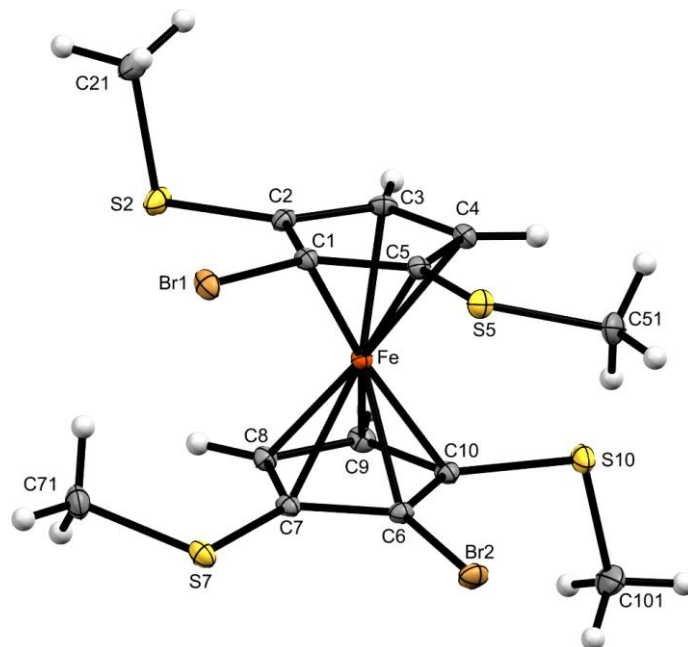


Abbildung 35: Molekülstruktur der $[C_5H_3Br(SMe)_2]_2Fe$ -Verbindung **4f**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bei der im Festkörper vorliegenden Konformation sind die Cp-Liganden so zueinander orientiert, dass sich beide Bromsubstituenten jeweils auf Deckung zu einer Methylthiogruppe des anderen Cp-Liganden befinden. Diese Methylthiogruppen sind äquatorial zur Cp-Ebene orientiert und im Gegensatz zum 1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen **4b** sind die intramolekularen S···Br-Abstände deutlich länger (*Tabelle 7*).

Die anderen Methylthiogruppen nehmen eine axiale Orientierung ein. Die Bindungswinkel liegen im typischen Bereich für Thioether nahe 100° . Auffallend ist, dass die Schwefelatome der axial orientierten Methylthiosubstituenten (S2, S10) auf der proximal zum Eisen liegende Seite der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene lokalisiert sind (0.078/ 0.089 Å). Für die äquatorial orientierten Gruppen dagegen befinden sich die Schwefelatome leicht oberhalb dieser Ebene. Die Fe···CT-Abstände sind mit 1.645/1.647 Å praktisch identisch zum tetrafunktionalisierten $[C_5H_3Br(SMe)_2]_2Fe$ (1.645 Å).

Tabelle 7: Ausgewählte Strukturparameter von 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen **4f**.

Abstände (Å)		Torsionswinkel (°)	
Fe...CT[C ₅ H ₂ Br(SMe) ₂]	1.647/1.645 ^a	C1-C2-S2-C21	90.7(2)
S2...E[C ₅ H ₂ Br(SMe) ₂]	0.078	C4-C5-S5-C51	16.4(2)
S10...E[C ₅ H ₂ Br(SMe) ₂]	0.089	C6-C10-S10-C101	94.3(2)
S7...Br1 ^b	3.681(1)	C8-C7-S7-C71	12.9(2)
S7...Br1 ^c	3.375(1)	δ	8.3
S5...Br2 ^b	3.709(1)		
S5...Br2 ^c	3.357(1)		
S2...S10 ^c	3.405(1)		

^aDer erste Wert bezieht sich auf den Cp-Liganden (Br1,S2,S5); Der zweite Wert bezieht sich auf den Cp-Liganden (Br2,S7,S10); a: intramolekularer Abstand; b: intermolekularer Abstand.

In der Struktur lassen sich klassische Festkörpereffekte erkennen. Über die zweizählige Schraubenachse symmetrieverbundene Moleküle bilden durch die über Deckung liegenden Br...SMe-Substituenten intermolekulare Kontakte (3.357(1) Å) aus. Zwischen benachbarten Molekülen liegen, über die nicht auf Deckung befindlichen Methylthiofunktionen, S...S-Wechselwirkungen vor (*Abbildung 36*).

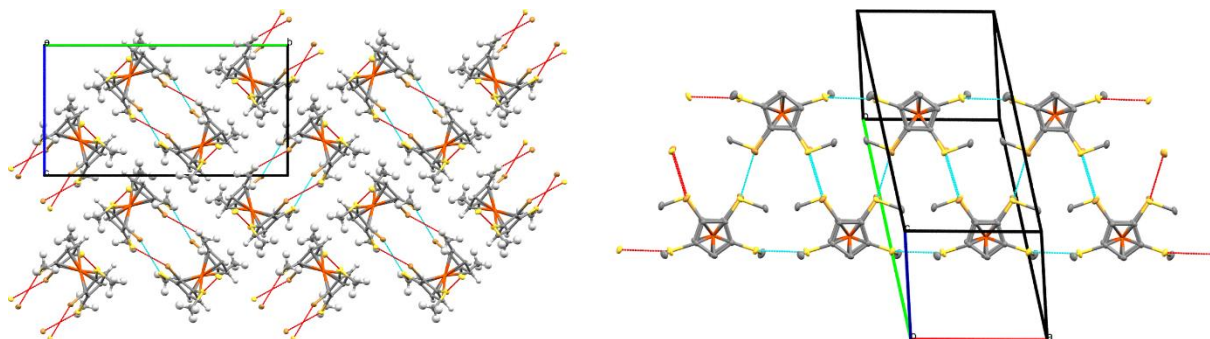


Abbildung 36: Festkörperstruktur der [C₅H₃Br(SMe)₂]₂Fe-Verbindung. links: Blickrichtung entlang der a-Achse, rechts: seitliche Darstellung der Bandstruktur; Intermolekulare verbundene Kontakte (türkis), hängende Kontakte (rot); Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Durch die intermolekularen Kontakte bilden sich annähernd trigonale Strukturen aus drei benachbarten Molekülen (*Abbildung 36*, rechts), was zu Bändern entlang der a-Achse führt. Diese Bänder sind in der bc-Ebene *zickzack*-förmig angeordnet (*Abbildung 36*, links). Der Vernetzungsgrad zwischen den Molekülen ist in Relation zur tetrafunktionalisierten Verbindung deutlich höher.

1.4 Di- und trifunktionalisierte Methylthioferrocene

1-Methylthio-2-fluorferrocen 2f und 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen 2g

Es existieren bislang nur wenige literaturbekannte Fluorferrocene.^[87] Die erste Kristallstruktur einer Fluorferrocenverbindungen wurde von *Sünkel et al.* 2011 veröffentlicht.^[88] Der Grund dafür, dass eine solche Struktur erst 60 Jahre nach der Entdeckung der Grundverbindung Eingang in die Literatur fand, liegt darin, dass die Fluorierung von Ferrocen für einen sehr langen Zeitraum mit Problemen verbunden war. Die Umsetzung der meisten elektrophilen Fluorierungsmittel wie Selectfluor[®], NFPY, und XeF₂ mit Ferrocen führt nicht zum gewünschten Produkt.^[89] Die einzige Ausnahme stellt hierbei das seit wenigen Jahren verfügbare NFSI (*N*-Fluorbenzolsulfonimid) dar. Vor diesem Hintergrund bietet es sich an, eine Reihe von 1,2-di- und 1,2,3-trifunktionalisierten Fluorferrocene darzustellen und zu charakterisieren.

Synthese

Im Falle der fluorsubstituierten Thioorganylferrocene wird zunächst Fluorferrocen mittels ^tButyllithium/NFSI dargestellt. Im Gegensatz zur Darstellung von Brom- und Chlorferrocen, bei der die Umsetzung von Ferrocen ausgehend, quantitativ erfolgt,^[90,91] ist die Ausbeute in Bezug auf die monofluorierten Spezies bislang deutlich geringer und liegt zwischen 32% und 50%.^[87,92] Dieser Umstand ist zum einen der hohen Bildungsenthalpie von Lithiumfluorid geschuldet; zum anderen an der als Nebenreaktion ablaufenden Übertragung einer Phenylsulfongruppe anstelle des Fluors, was eine gängige Beobachtung bei Übertragungsreagenzien ist, bei der die zu übertragende Gruppe, die formal als Kation übertragen wird, einen stark elektronenziehenden Charakter besitzt.^[92] Die Darstellung des Fluorferrocens wurde unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt und die Ausbeute konnte wesentlich dadurch gesteigert werden (71%), dass die Zugabe des Elektrophils bei -106°C anstelle, wie in den literbekannten Umsetzungen, bei -78°C stattfindet. Die Bildung von Phenylsulfonferrocen wurde hier nicht mehr beobachtet.

Die weiteren Umsetzungen von Fluorferrocen mit LiTMP/S₂Me₂ zur di- und trifunktionalisierte Verbindung verlaufen jeweils in hohen Ausbeuten.

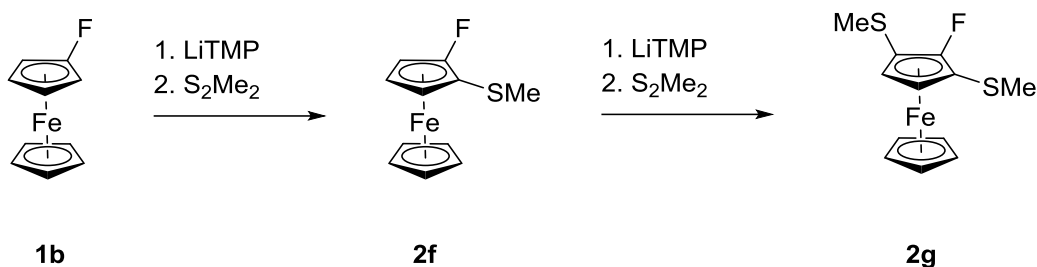


Abbildung 37: Darstellung von 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen **2g**.

In Bezug auf die dreifach substituierten Verbindungen ist anzumerken, dass der *ortho*-dirigierende Effekt des Fluorsubstituenten dominant gegenüber dem der Methylthiogruppe ist, was dazu führt, dass ausschließlich die „symmetrisch-substituierten“ Verbindungen entstehen.

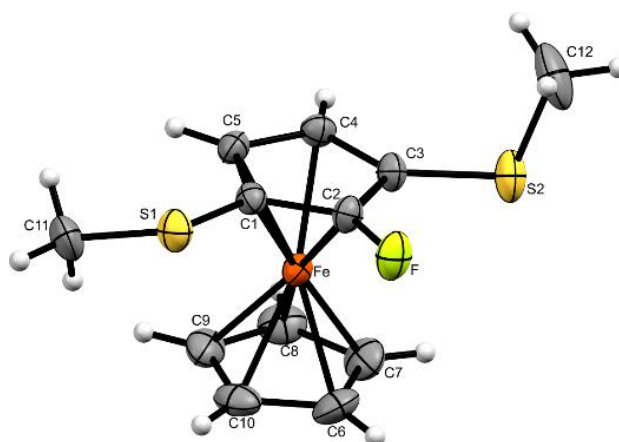


Abbildung 38: Molekülstruktur des 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen **2g**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

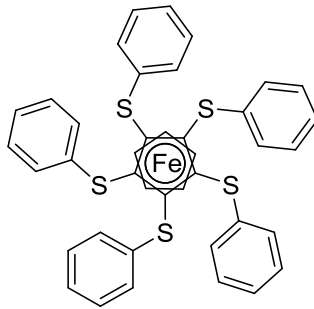
Umsetzung von 1-Brom-2-(methylthio)ferrocen **2a** mit ⁿButyllithium/S₂Me₂

Um die Frage beantworten, ob der Lithium-Brom-Austausch gegenüber dem Lithium-Methylthio-Austausch generell bei Ferrocenderivaten mit Brom- und Methylthiofunktion über die Temperatur steuerbar ist, wurde 1-Brom-2-methylthioferrocen **2a** mit ⁿButyllithium/S₂Me₂ bei -90 °C zur Reaktion gebracht. Die Lithiierung erfolgt ebenfalls chemoselektiv und ergibt das 1,2-Bis(methylthio)ferrocen **2h** als orangefarbene, viskose Flüssigkeit in 98% Ausbeute. Die Verbindung ist bereits literaturbekannt, wobei die neu erzielte Gesamtausbeute (75%) ausgehend von Ferrocen deutlich über der früheren liegt (48%).^[93]

2. Arylthiofunktionalisierte Ferrocene $[C_5H_5-x(SPh)_x]Fe[C_5H_5]$

2. 1 Phenylthiosubstituierte Ferrocene

2.1.1 Allgemeines zu phenylthiosubstituierten Ferrocenen



5e

Abbildung 39: 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e**; „top-view“-Ansicht.

Persulfurierte Arene stellen eine Verbindungsklasse dar, die eine sehr große Bandbreite an potentiellen Anwendungen besitzt. Diese reichen von Flüssigkristallen über Ferromagnete bis hin zu lumineszenten Sensoren.^[94] Die große Anzahl an möglichen Anwendungen ist das Resultat der direkt am Aromaten gebundenen Phenylthiogruppen, die den HOMO-LUMO-Abstand der Verbindung deutlich verringern. Bislang ist es nicht gelungen, ein perarylthiofunktionalisiertes Metallocen darzustellen (*Abbildung 39*).^[95,96] Daher ist bislang auch unklar, welchen Effekt die Einführung von Arylthiosubstituenten auf die elektronische Struktur dieser Stoffklasse hat.

2.1.2 Synthese

Vor dem Hintergrund der zielführenden Synthese des Pentakis(methylthio)ferrocens **2e** wird versucht, diesen Syntheseweg auf die analoge phenylthiosubstituierte Verbindung **5e** zu übertragen (*Abbildung 40*).

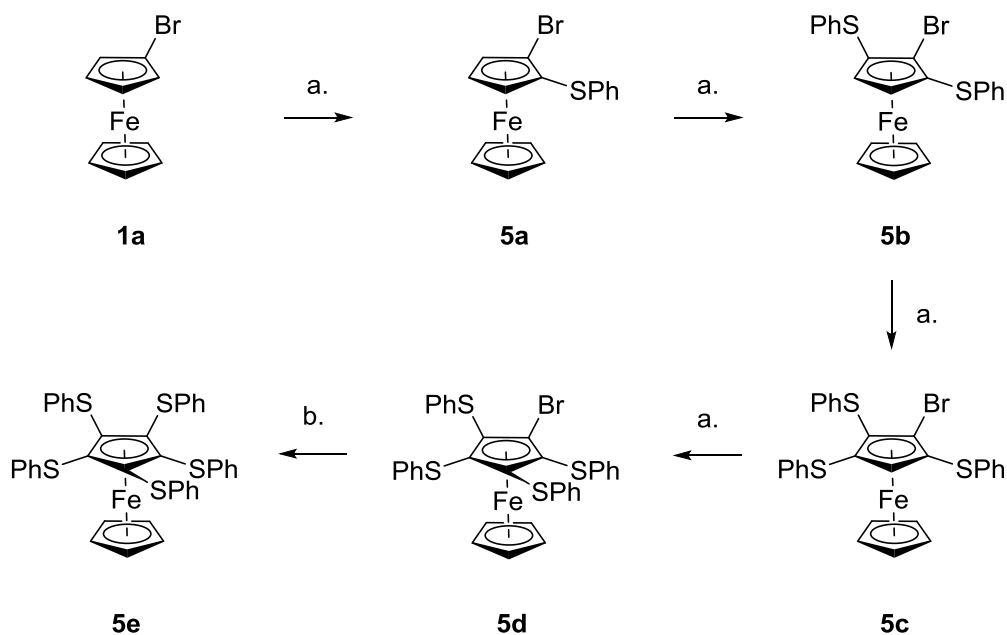


Abbildung 40: Syntheseroute zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocens **5e**; a: LiTMP/S₂Me₂; b: ⁿButyllithium/S₂Me₂.

Auffallend sind die deutlichen Parallelen in Bezug auf die Produkte und deren Ausbeuten, verglichen mit der Synthese der permethylthiofunktionalisierten Verbindung **2e**. Bei der Umsetzung von Bromferrocen **1a** mit LiTMP/S₂Ph₂ beobachtet man, massenspektrometrisch und NMR-spektroskopisch, neben der Bildung des gewünschten 1-Brom-2-(phenylthio)ferrocen **5a** zu einem geringen Teil (~10%) ebenfalls die Bildung von Ferrocenderivaten mit der generellen Summenformel [C₅H_{5-x-y}Br_x(SPh)_y]Fe[C₅H₅] mit x = 2,3; y = 1 - 2. Ausgehend von 1-Brom-2-(phenylthio)ferrocen **5a** findet die Einführung der zweiten Phenylthiogruppe in vicinaler Position zum Bromsubstituenten statt. Die Ausbeute ist mit knapp 90% praktisch identisch zur Darstellung des 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen **2b** und etwa 10% höher als die *ortho*-Funktionalisierung ausgehend von Bromferrocen **1a**. Die anschließenden Umsetzungen mit LiTMP/S₂Ph₂ liefern die gewünschten tri- und tetra(phenylthio)funktionalisierten Ferrocene in moderaten Ausbeuten von etwa 30 - 40%. Neben der Rückgewinnung des Edukts beobachtet man, in geringen Mengen (>5%), die Bildung von [C₅H(SPh)₄]Fe[C₅H₅] **5f** und [C₅(SPh)₅]Fe[C₅H₅] **5e**. Eine Erklärung für die Entstehung dieser Verbindungen ist der in *Abbildung 41* dargestellte, über *Halogentanz* verlaufende Reaktionsweg.

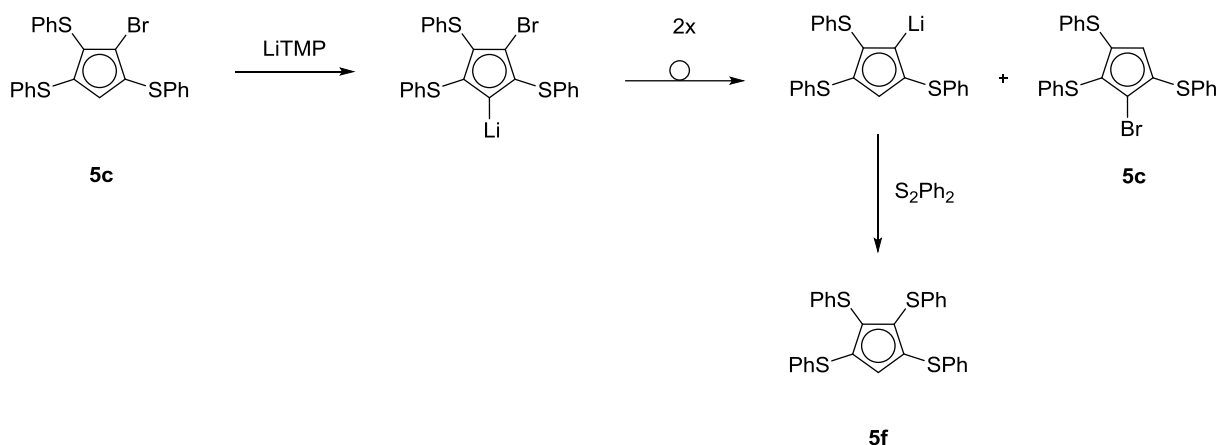


Abbildung 41: Möglicher Reaktionsweg zur Entstehung des 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocens **5f** bei der Umsetzung von 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen **5c** mit LiTMP/S₂Ph₂; FeCp-Einheit aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der letzte Syntheseschritt liefert neben der Rückgewinnung des Edukts die gewünschte Zielverbindung in ca. 50% Ausbeute. Die Gesamtausbeute für die perfunktionalisierten Verbindung beträgt ausgehend von Bromferrocen 6.2%.

2.1.3 Diskussion der Kristallstrukturen

1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit ist in *Abbildung 42* dargestellt. Die fünf Phenylgruppen sind axial zum Cp-Ring orientiert, was zur Ausbildung einer calixarenartigen Struktur mit einer Kavität oberhalb des Ferrocengerüsts führt.

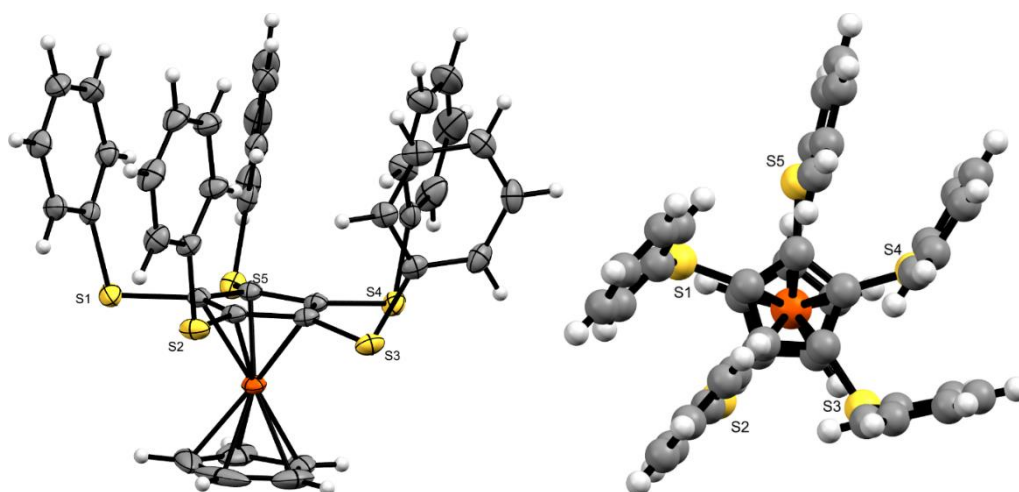


Abbildung 42: links: Molekülstruktur von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Rechts: „top-view“-Darstellung im ball and stick-Modus.

Jeweils zwei der Phenylringe (S1Ph : S2Ph und S4Ph : S5Ph) nehmen bedingt durch π -Interaktionen eine annähernd parallele Orientierung ein. Der Fe-CT(SPh)₅-Abstand ist deutlich verkürzt (1.613 Å) und ebenfalls kleiner als bei der analogen Verbindung Fc(SMe)₅ **2e**. Die Schwefelatome sind auf der proximal zum Eisen liegenden Seite der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene lokalisiert mit S \cdots Fe-Abständen, die deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e**.

Bindungslängen und Abstände (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
S1 \cdots Fe	1.762(2)	S1-C1-C11	101.8(1)
S2 \cdots Fe	1.755(2)	C2-S2-C21	101.8(1)
S3 \cdots Fe	1.765(2)	C3-S3-C31	101.3(1)
S4 \cdots Fe	1.762(2)	C4-S4-C41	102.1(1)
S5 \cdots Fe	1.755(2)	C5-S5-C51	105.1(1)
Fe \cdots CTCp ^{sub}	1.613(1)	C2-C1-S1-C11	81.1
Fe \cdots CTCp ^H	1.660(1)	C3-C2-S2-C21	94.1
\emptyset C-CCp ^{sub}	1.442	C4-C3-S3-C31	77.0
\emptyset C-CCp ^H	1.397	C5-C4-S4-C41	77.5
CT(S1Ph) \cdots CT(S2Ph)	3.827	C1-C5-S5-C51	105.5
CT(S4Ph) \cdots CT(S5Ph)	3.847	C1-S1-C11-C12	72.1
		C2-S2-C21-C26	177.8
		C3-S3-C31-C32	70.1
		C4-S4-C41-C42	46.6
		C5-S5-C51-C56	169.9

In der Struktur liegen Lösungsmitteln zugänglich Hohlräume vor, die 3.2% des Zellvolumens ausmachen und entlang der c-Achse orientiert sind (*Abbildung 43*).

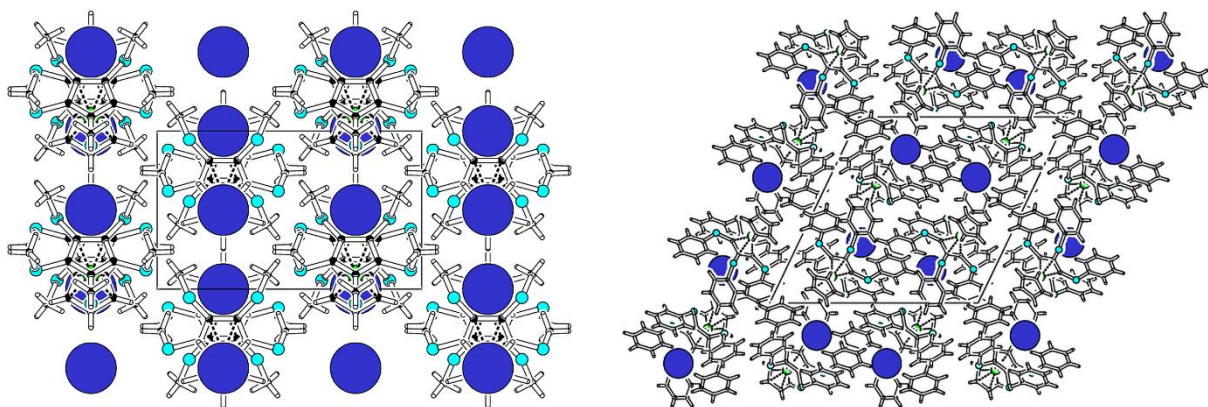


Abbildung 43: Kavitäts-Plot (PLATON); Hohlräume in dunkelblau dargestellt; Links: Blickrichtung entlang der a-Achse; Rechts: Blickrichtung entlang der b-Achse.

Vergleichende Diskussion der Kristallstrukturen von 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocen **5f** und 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(phenylthio)ferrocen **5d**

Multifunktionalisierte Ferrocene weisen durch den Austausch einzelner Cp-Protonen mit Halogensubstituenten deutliche Unterschiede in ihren Festkörperstrukturen auf.^{97,98} Vor diesem Hintergrund werden die beiden Strukturen der tetrakis(phenylthio)substituierten Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5f** und $[\text{C}_5\text{Br}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5d** miteinander verglichen.

Beide Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrischen Einheiten beider Moleküle sind in *Abbildung 44* dargestellt.

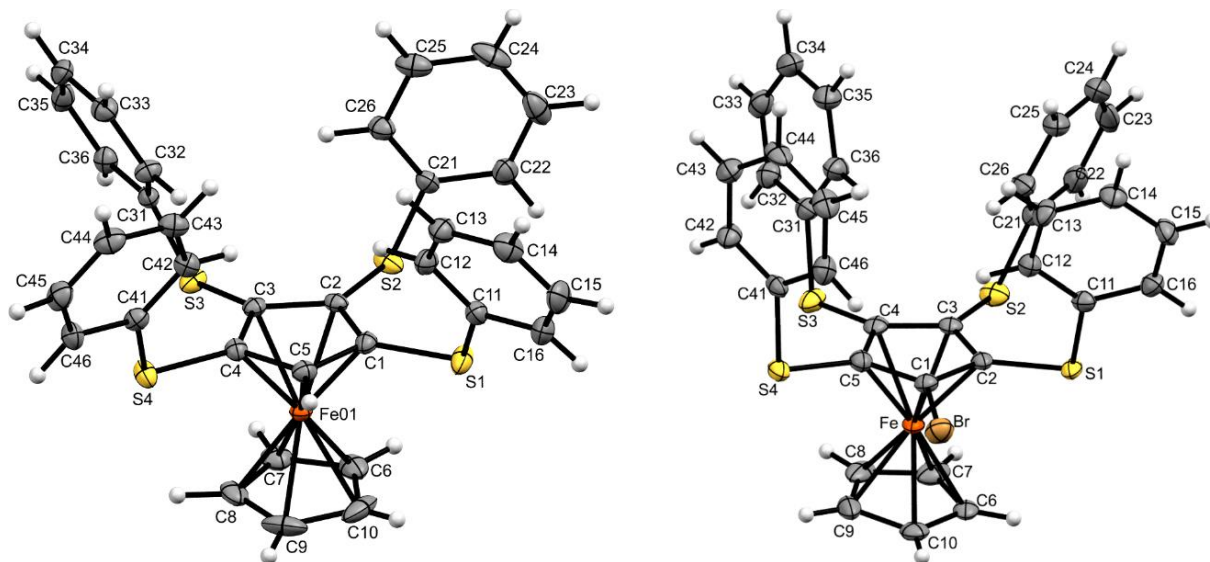


Abbildung 44: Links: Molekülstruktur im Festkörper von 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocen **5f**; Rechts: 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(phenylthio)ferrocen **5d**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bei beiden Verbindungen sind alle Phenylthiogruppen axial zur Cp-Ebene orientiert. Zwischen den $\text{Fe}\cdots\text{CTCp}^{\text{sub}}$ -Abständen bestehen nur geringe Unterschiede ($\text{Fe}\cdots\text{CT}(\text{C}_5(\text{SPh})_4\text{H})$: 1.621 Å; $\text{Fe}\cdots\text{CT}(\text{C}_5\text{Br}(\text{SPh})_4)$: 1.618 Å). Allerdings stehen die Cp-Liganden bei der Brom-Verbindung nahezu ekliptisch zueinander, während diese bei der nicht-bromierten Verbindung deutlich gegeneinander verdreht sind ($\delta = 18^\circ$).

Weitere Unterschiede bestehen in der Lokalisation der Schwefelatome in Bezug auf die Cp-Ebene. Während beim $[\text{C}_5\text{H}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5f** sämtliche Schwefel unterhalb der durch den Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen, beobachtet man bei der bromierten Verbindung, dass die in vicinaler Stellung zum Bromsubstituenten befindlichen Schwefelatome deutlich oberhalb, auf der distal zum Eisen liegenden Seite, lokalisiert sind. Der Bromsubstituent selbst liegt fast ideal in der Ebene während die beiden, oppositionellen Schwefelatome unterhalb der Ebene liegen. Drei Phenylringe besitzen eine annähernd orthogonale Orientierung zum Cp-Liganden mit einem Torsionswinkel nahe 0° . Dieser Befund lässt sich durch intramolekulare, nicht-klassische C-H Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Phenylprotonen und dem Cp-Ringsystem erklären, die deutlich unterhalb (> 20 pm) des van-der-Waals-Radius liegen (Tabelle 9).

Tabelle 9: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5f** und $[\text{C}_5\text{Br}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5d**.

$[\text{C}_5(\text{SPh})_4\text{H}]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$		$[\text{C}_5\text{Br}(\text{SPh})_4]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	
Bindungslängen und Abstände (Å)			
$\text{Fe}\cdots\text{CTCp}^{\text{sub}}$	1.621	$\text{Fe}\cdots\text{CT}^{\text{sub}}$	1.618
$\text{Fe}\cdots\text{Cp}^{\text{H}}$	1.666	$\text{Fe}\cdots\text{CTCp}^{\text{H}}$	1.668
$\text{S1}\cdots\text{ECp}$	0.111	$\text{S1}\cdots\text{ECp}$	0.157
$\text{S2}\cdots\text{ECp}$	0.104	$\text{S2}\cdots\text{ECp}$	0.126
$\text{S3}\cdots\text{ECp}$	0.288	$\text{S3}\cdots\text{ECp}$	0.251
$\text{S4}\cdots\text{ECp}$	0.036	$\text{S4}\cdots\text{ECp}$	0.118
$\text{H12}\cdots\text{C1}$	2.582	$\text{Br}\cdots\text{ECp}$	0.026
$\text{H32}\cdots\text{C3}$	2.667	$\text{H12}\cdots\text{C1}$	2.586
$\text{H42}\cdots\text{C4}$	2.579	$\text{H12}\cdots\text{C2}$	2.579
$\text{H5}\cdots\text{C23}$	2.777	$\text{H26}\cdots\text{C3}$	2.583
$\text{H34}\cdots\text{S2}$	2.894	$\text{H36}\cdots\text{C4}$	2.684
$\text{C31}\cdots\text{H8}$	2.725	$\text{C22}\cdots\text{C22}$	3.207
$\text{S3}\cdots\text{H8}$	2.862	$\text{C23}\cdots\text{C21}$	3.653

Bindungs- und Torsionswinkel (°)			
δ	18.3	δ	1.8°
C1-S1-C11	102.58(9)	C2-S1-C11	101.1(2)
C2-S2-C21	101.18(9)	C3-S2-C21	104.4(2)
C3-S3-C31	105.73(9)	C4-S3-C31	105.0(2)
C4-S4-C41	102.33(9)	C5-S4-C41	96.7(2)
C5-C1-S1-C11	66.5(2)	C1-C2-S1-C11	74.6(4)
C1-C2-S2-C21	73.6(2)	C2-C3-S2-C21	79.1(5)
C2-C3-S3-C31	109(2)	C3-C4-S3-C31	83.7(5)
C3-C4-S4-C41	112.0(2)	C4-C5-S4-C41	82.5(5)
C4-S4-C41-C42	7.9(2)	C4-S3-C31-C36	-12.5(5)
C3-S3-C31-C32	-15.9(2)	C3-S2-C21-C26	-3.6(5)
C1-S1-C11-C12	-13.7(2)	C2-S1-C11-C12	11.1(5)
C2-S2-C21-C26	-57.2(2)	C5-S4-C41-C46	-65.4(4)

Innerhalb der Elementarzelle sind bei beiden Verbindungen die phenylthiosubstituierten Cp-Liganden beider Moleküle zueinander gerichtet. (Abbildung 45; Elementarzelle des 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(phenylthio)ferrocens **5d** nicht separat dargestellt).

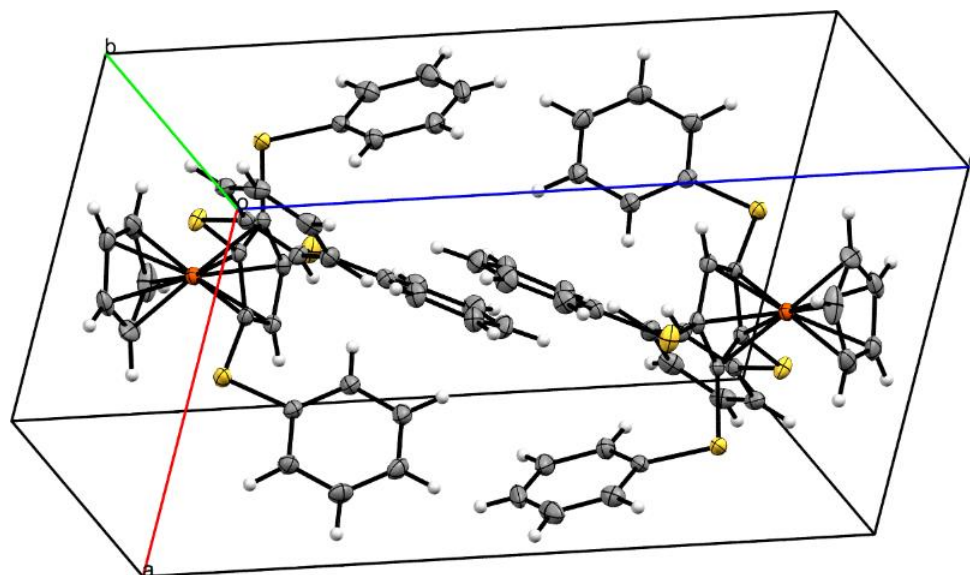


Abbildung 45: Elementarzelle des 1,2,3,4-Tetrakis(phenylthio)ferrocens **5f**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

In Bezug auf intermolekulare Kontakte liegen dagegen deutliche Unterschiede zwischen beiden Verbindungen vor. Während für die bromsubstituierte Verbindung nur für den S2Ph-Substituenten relevante intermolekulare Kontakte in Form von *offset- π -stacking*-Interaktionen

zur symmetrieäquivalenten Phenylthiogruppe des benachbarten Moleküls beobachtet werden, liegen mehrere schwache H-Brückenbindungen für die nicht-bromierte Verbindung vor (Tabelle 9).

2.1.4 Weitere Phenylthioferrocene

Das 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen **5i** und das 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen **5j** lassen sich, ausgehend von 1-Brom-2-(phenylthio)ferrocen **5a** bzw. von 1-Brom-2,5-Bis(phenylthio)ferrocen **5b** und ⁿButyllithium/S₂Ph₂, darstellen. Analog zu den Verbindungen mit Bromsubstituenten lassen sich Ferrocenverbindungen mit Fluor und Phenylthiosubstituenten darstellen. Die Einführung eines zweiten Phenylthiosubstituenten findet ebenfalls ausschließlich in vicinaler Position zum Fluorsubstituenten statt (Abbildung 46).

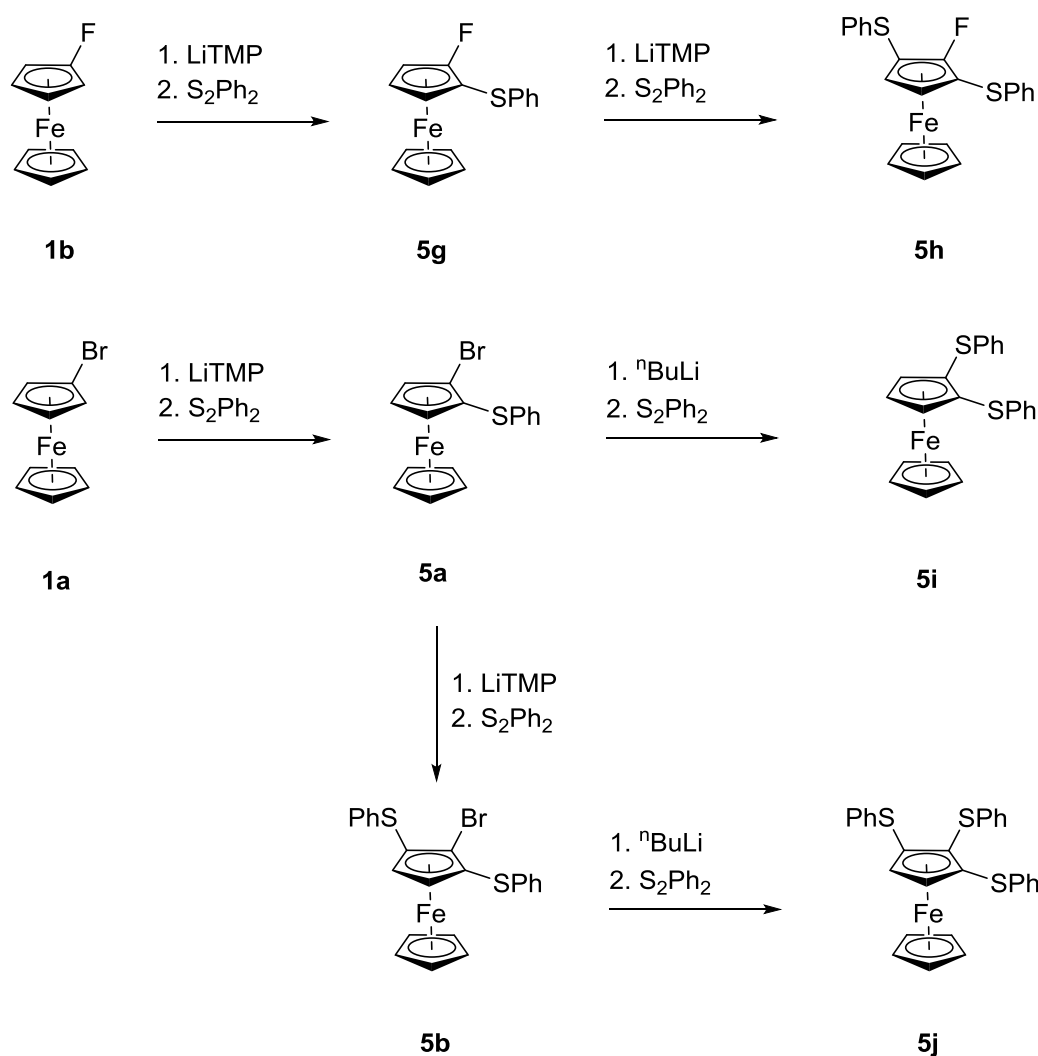


Abbildung 46: Darstellung von 1-Phenylthio-2-fluorferrocen **5g**, 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen **5i**, 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen **5j**.

Analog zu den tetra- bzw. pentafunktionalisierten Verbindungen liegt für die hier untersuchten Ferrocene eine axiale Orientierung der Phenylthiogruppen vor (Abbildung 47).

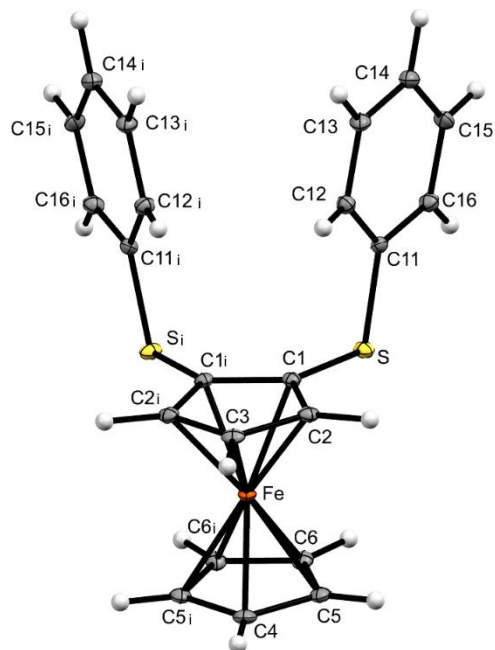


Abbildung 47: Molekülstruktur von 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen **5i**; Symmetrieeoperator: $I-x, y, z$; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

2.2 Heteroarylthioferrocene (4-Pyridinylthio)ferrocen

Die Frage, die sich angesichts der Synthese der perthioarylierten Verbindung stellt, ist, inwieweit dieser Syntheseweg auch auf Heteroarylverbindungen übertragbar ist. Den „Standard“-Heteroaromaten stellt hierbei Pyridin dar. Es existieren bereits literaturbekannte Pyridinylthioferrocene wie die 1,2-disubstituierten Verbindungen mit 2- bzw. 4-pyridinylthio-Substituenten. Bedingt durch die N-Donoratome dienen die Verbindungen als Bausteine für Koordinationspolymere mit unterschiedlichen Metallen.^[99] Bei einem höheren Substitutionsgrad, beispielsweise für das 1,2,3,4,5-Pentakis(4-pyridinylthio)ferrocen würde sich die Möglichkeit bieten, aufgrund der höheren Zahl an Koordinationsstellen, anstelle von Koordinationspolymeren auch Komplexe mit mehreren, auch unterschiedlichen Metallen darzustellen.

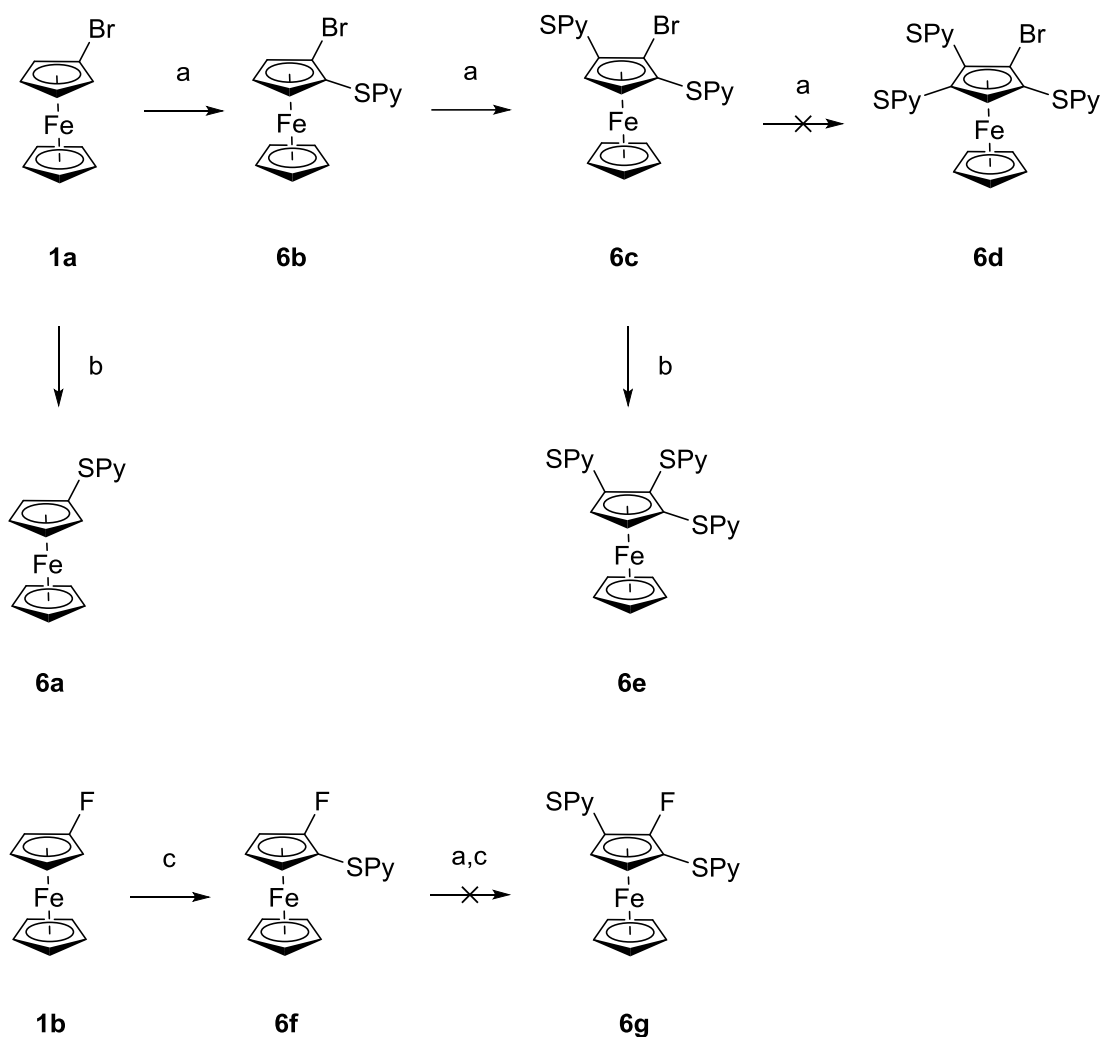


Abbildung 48: Einführung von 4-Pyridinylthiosubstituenten an Halogenferrocene; a: LiTMP/S₂Py₂, b: ⁿButyllithium/S₂Py₂, c: ^sButyllithium/S₂Py₂.

Basierend auf der bisherigen Syntheseroute kann 1-Brom-2,5-bis(4-pyridinylthio)ferrocen **6b** dargestellt werden. Die weitere Umsetzung mit LiTMP und S₂Py₂ führte nur zur quantitativen Rückgewinnung des Edukts. Die weitere Umsetzung mit ⁿButyllithium/S₂Py₂ ist möglich und liefert 1,2,3-Tris(4-pyridinylthio)ferrocen **6e** in 60% Ausbeute, wobei als Nebenprodukt 1,3-Bis(4-pyridinylthio)ferrocen entsteht.

Im Gegensatz zu bromierten Ferrocenen ist es bei Fluorferrocenen möglich, für die *ortho*-Funktionalisierung, anstelle der Umsetzung mit LiTMP, ^sButyllithium zu verwenden, was präparativ deutlich weniger zeitaufwendig ist.^[87] Ausgehend von Fluorferrocen **1b** kann 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen **6f** dargestellt werden.

Die weitere Umsetzung mit ^sButyllithium/S₂Py₂ führt zu keiner weiteren *ortho*-Funktionalisierung (Abbildung 48).

Die Tatsache, dass ausgehend von Fluorferrocen nur ein Pyridinylthiosubstituenten eingeführt werden kann und bei den analogen Bromverbindungen vom 1-Brom-2,5-bis(4-pyridinylthio)ferrocen **6c** aus keine weitere *ortho*-Funktionalisierung möglich ist, bedarf einer Erklärung. Der Grund liegt sehr wahrscheinlich im elektronischen Effekt der Substituenten. Der Hammett-Parameter des 4-SPy-Substituenten ist nicht literaturbekannt, allerdings legen die Ergebnisse nahe, dass ein stark elektronenschiebender Effekt vorliegt, der dazu führt, dass die Acidität der Cp-Protonen nicht mehr ausreichend für den folgenden Lithium-Wasserstoff-Austausch ist. Für die Halogene liegen folgende Substituentenkonstanten vor: Br, $\sigma_p = 0.23$; F, $\sigma_p = 0.06$.^[100] Eine Hypothese ist, dass für die Bromverbindung der elektronenziehende Effekt des Bromsubstituenten den elektronenschiebenden der 4-Pyridinylthiogruppe zu überkompensieren vermag, was bei der analogen Fluorverbindung nicht möglich ist.

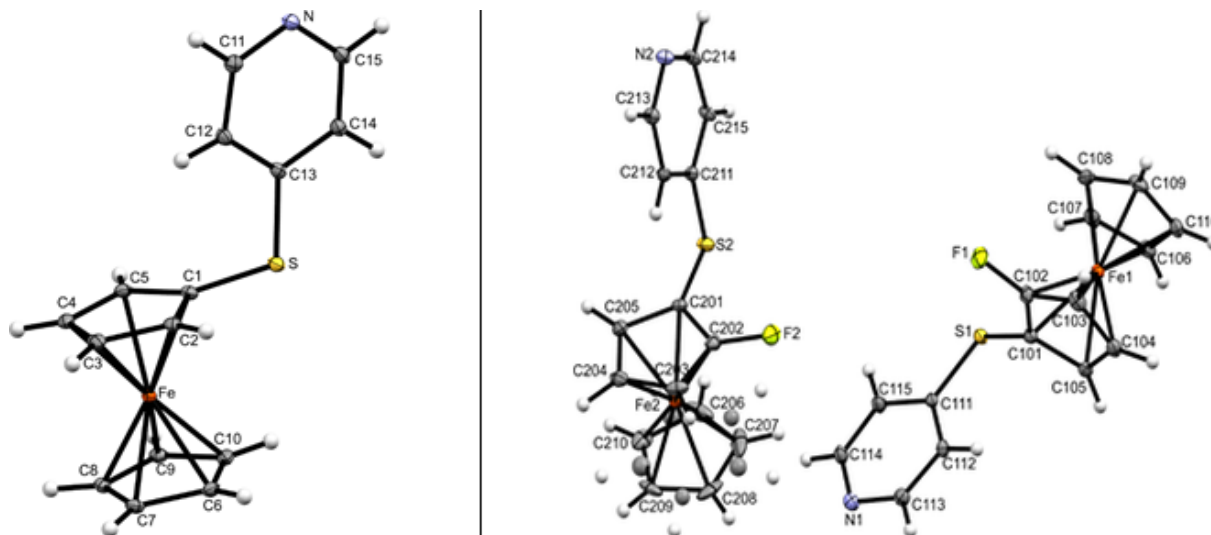


Abbildung 49: Rechts: Molekülstruktur des 4-Pyridinylthioferrocens **6a**; Links: Asymmetrische Einheit des 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocens **6f**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Verbindungen verhalten sich isostrukturell zu den entsprechenden Phenylthioverbindungen. Die Pyridinylthiogruppen sind für das (4-Pyridinylthio)ferrocen **6a** und das 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen **6f** analog zu den Phenylthiogruppen axial zum Cp-Ring orientiert (*Abbildung 49*).

Massenspektrometrische Untersuchung

Funktionalisierte Ferrocene stellen potentielle Kandidaten für die Anwendung im Bereich CVD dar.^[101] Vor diesem Hintergrund ist es von Interesse, Kenntnisse zu besitzen, welche Fragmentierungsreaktionen im hochenergetischen Bereich stattfinden. Das Zerfallsmuster in Folge der massenspektrometrischen Analyse des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** ist in *Abbildung 50* dargestellt. Bei der Verbindung kann man den Molekülpeak mit zugehörigem Isotopenmuster als intensivstes Massensignal über HRMS d-EI detektieren. Signale mit einem höherem m/z Verhältnis liegen nicht vor.

In Folge der massenspektrometrischen Zersetzung des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** wird zuerst ein Ethanmolekül eliminiert. Daran schließt sich die radikalische Abspaltung eines Schwefelatoms, gefolgt von einer Methylgruppe, an. Auf letzteren Abspaltungsprozess folgt die Eliminierung eines H-Radikals zu einer Verbindung mit der Summenformel $C_{12}H_{11}FeS_4$. Die vorgeschlagenen Strukturen sind in der *Abbildung 50* dargestellt. Der nächstliegende Molekülpeak mit niedrigeren m/z -Verhältnis liegt bei 97.1028 und kann C_7H_{13} zugeordnet werden, was eine Zerlegung der Cp-Ringe anzeigt. Weitere m/z -Peaks können niedermolekularen Alkanen zugeordnet werden: C_6H_{11} , C_5H_{11} , C_5H_9 , C_4H_7 .

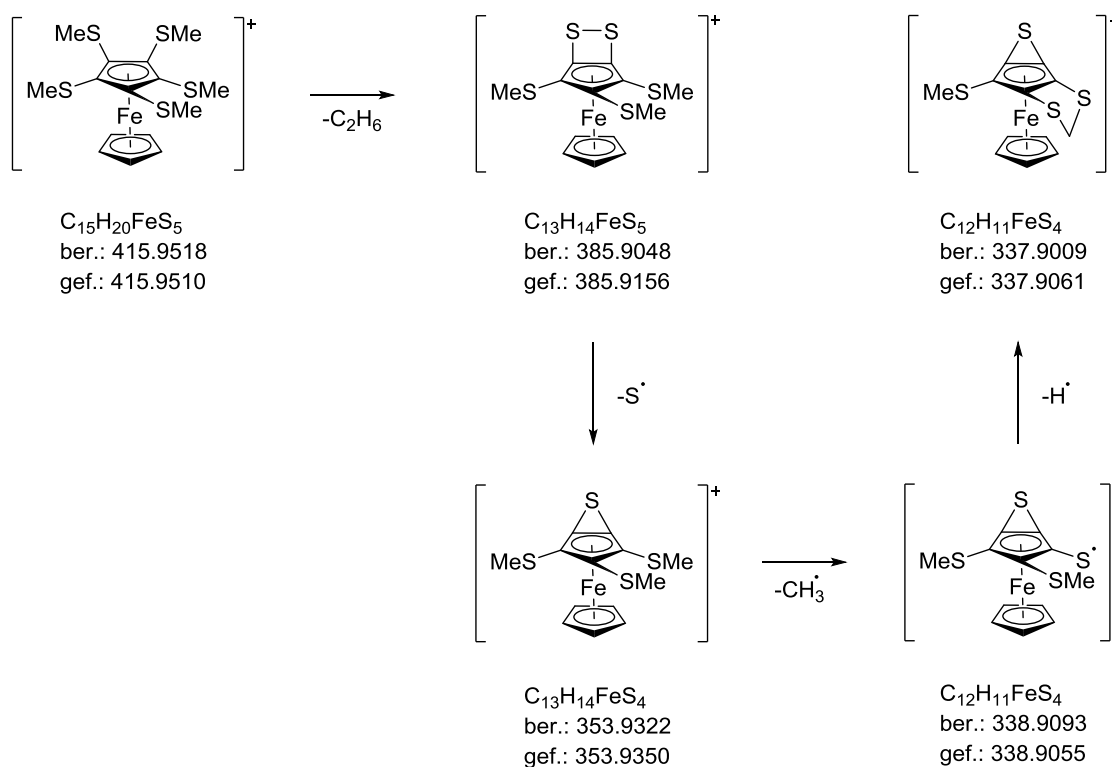


Abbildung 50: Postuliertes Fragmentierungsschema des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens **2e** während der Elektroionisation.

3 Elektrochemie sulfurierter Ferrocene

Zentrale Anwendungsgebiete von Ferrocenen sind im Fe(II)/Fe(III) Redoxpaar begründet.^[102]

Konkret erstrecken sich diese hierbei über einen sehr weiten Bereich von der molekularen Elektronik, bei der versucht wird, elektrische Leiter und Transistoren auf Molekularebene darzustellen,^[103,104] über elektrochemische Sensoren^[105] bis hin zum Thema Elektrochromismus^[106] und nicht-linearen optischen Materialien.^[107]

Die elektronische Struktur von aromatischen Verbindungen wie Ferrocen lässt sich hierbei durch Veränderung bzw. Vergrößerung oder Konjugation des π -Systems modulieren.

In den letzten 15 Jahren hat es zahlreiche Veröffentlichungen zu persulfurierten aromatischen Verbindungen gegeben, die sich insbesondere auf ihre elektronischen bzw. optoelektronischen Eigenschaften konzentrieren.^[94,108,109]

Die Persulfurierung der korrespondierenden Benzolverbindungen führte beispielweise zu Phosphoreszenz im festen Zustand mit einer Quantenausbeute nahe 100%.^[110] Die Einführung von Phenylthiogruppen verringert den HOMO-LUMO-*gap*, was sich in der starken bathochromen Verschiebung, zwischen 10 nm und 15 nm pro eingeführter Phenylthiogruppe, zeigt. Die Rotverschiebung geht hierbei mit einem niedrigeren Reduktionspotential einher.^[111]

Bislang beschränkten sich die Publikationen auf rein organische Verbindungen, was u.a. den bereits geschilderten Syntheseproblemen (s.o.) zugeordnet werden kann. Welche Effekte die Persulfurierung von aromatischen Verbindungen mit Metallkoordination haben, war bislang nicht bekannt.

Vor dem Hintergrund der potentiellen Anwendbarkeit dieser Verbindungen sind die Kenntnisse der elektronischen Strukturen von zentraler Bedeutung. Die Schlüsselparameter stellen hierbei die HOMO- und LUMO-Niveaus dar.

$[\text{C}_5(\text{SMe})_5]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **2e** und $[\text{C}_5(\text{SPh})_5]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **5e** wurden elektrochemisch, über UV/Vis-Spektroskopie und mittels DFT-Rechnungen untersucht und daraus die elektronische Bandlücke und die absoluten Molekülorbitalniveaus ermittelt.^[112]

3.1 Untersuchungen der elektronischen Struktur des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens $2e$

3.1.1 Cyclovoltammetrie

Da die Ag/Ag⁺-Elektrode, wie auch andere Referenzelektroden in organischen Lösungsmitteln, nicht verlässlich reproduzierbare Signale liefert, wurden die Messungen mit und ohne Ferrocen als internem Standard aufgenommen. Diese Vorgehensweise sollte sicherstellen, dass es keine Redoxprozesse des an der Arbeitselektrode gebildeten Ferroceniumions mit der zu messenden Substanz gibt, die zu einem anderen Spannungsverlauf führen würden.

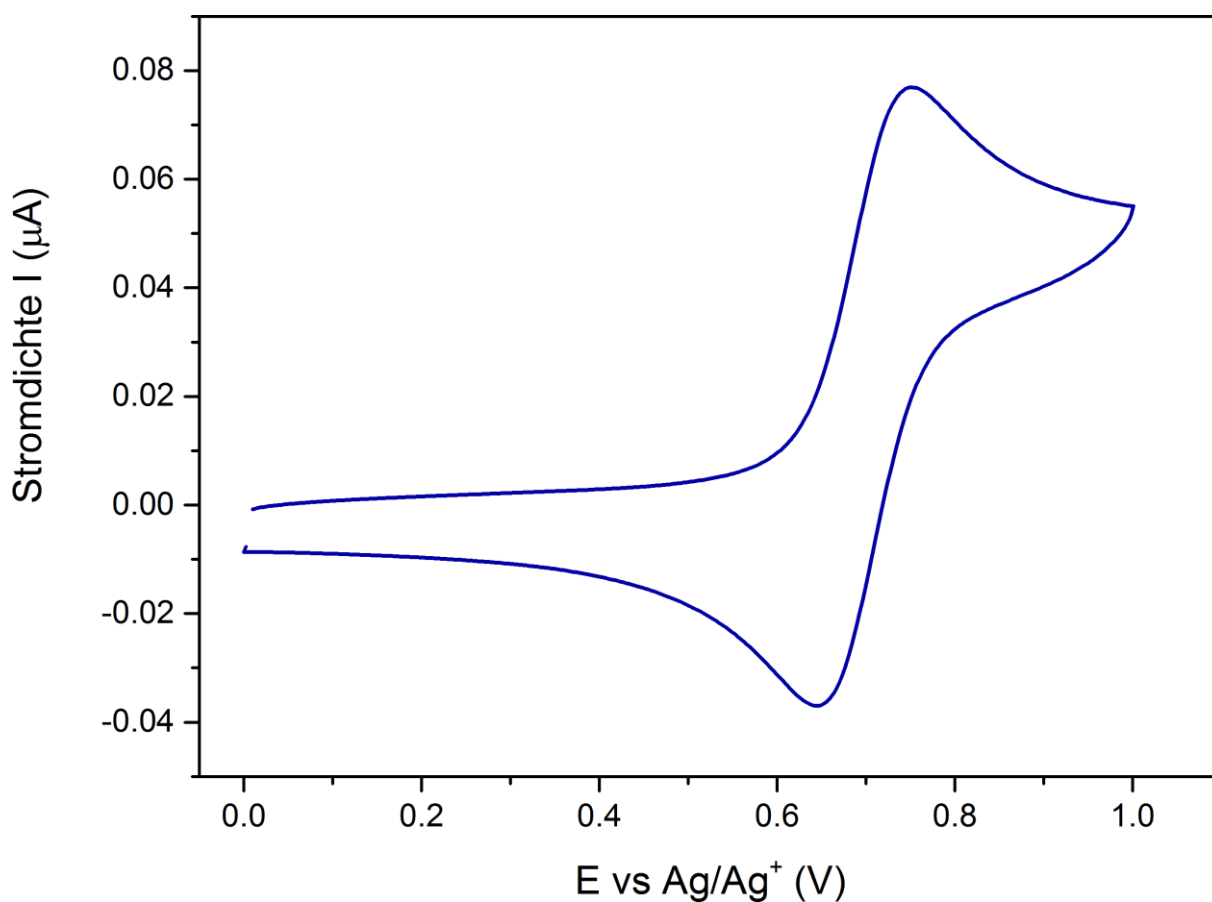


Abbildung 51: Cyclovoltammogramm von Fc(SMe)₅ $2e$ (1.0 mM); Potentialbereich 0°V-1°V; Vorschubgeschwindigkeit 50°mV/s; Ferrocen als interner Standard. Leitsalz: NEt₄PF₆ (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

Das Maximum auf der rechten Seite des Voltammogramms stellt den Oxidationspeak des [C₅(SMe)₅]Fe[C₅H₅] $2e$ dar (siehe *Abbildung 51*). Die CV-Messung zeigt, dass es sich um einen Ein-Elektronen-Übergang bei $E_{1/2} = 0.343$ V, relativ zu Ferrocen, handelt. Die Peaklage ändert sich bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten nicht. Da die Differenz der Maxima für Oxidation des 1,2,3,4,5-Fc(SMe)₅ $2e$ zum Ferrocenium-Ion und die Reduktion des Letzteren nur mässig auseinanderliegen (0.107 V) und die Flächen des Reduktions- und Oxidationspeaks annähernd gleich sind, lässt sich die Oxidation als quasireversibler Prozess definieren.

Um Kenntnisse in Bezug auf das Reduktionspotential zu gewinnen, wurde die Spannungskurve ebenfalls in negativer Potentialrichtung abgefahren (Abbildung 52).

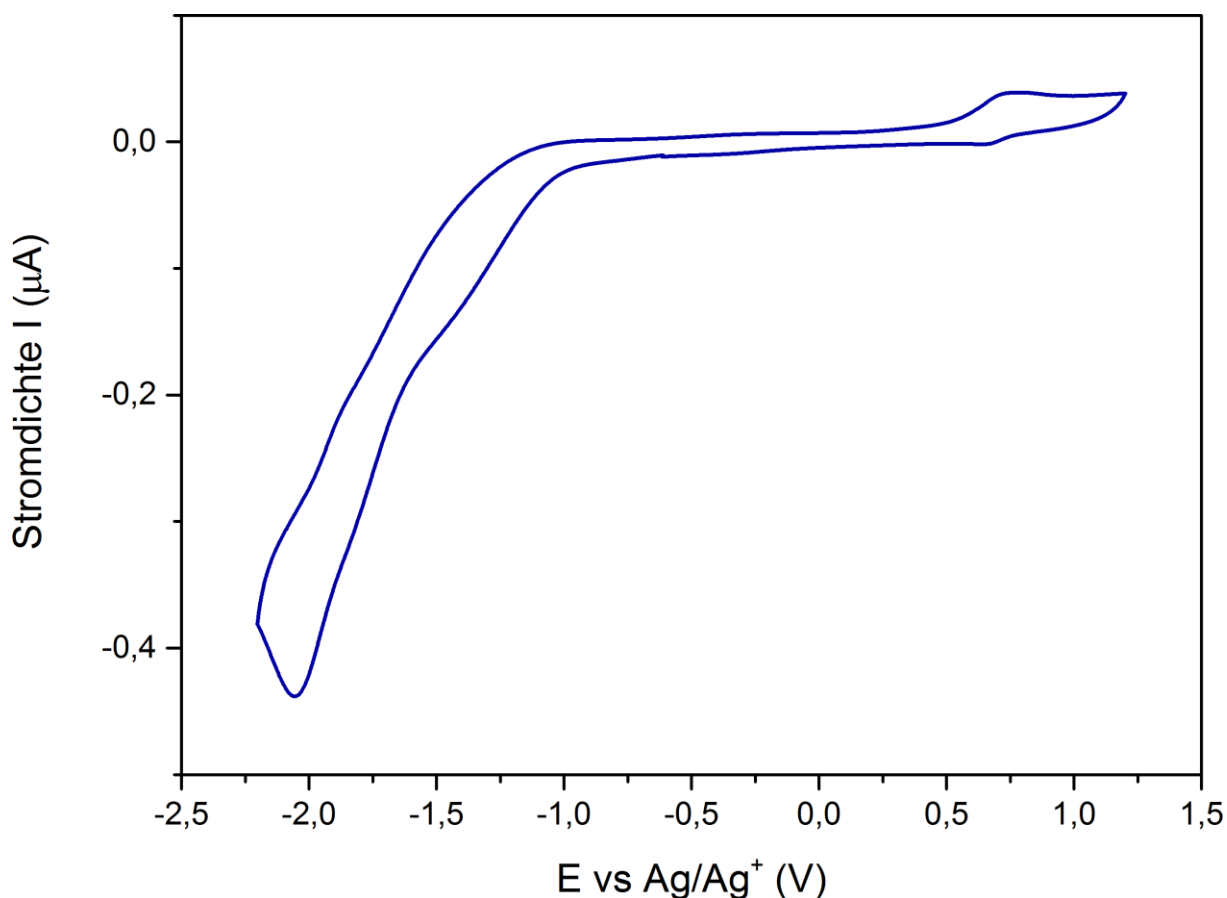


Abbildung 52: Cyclovoltammogramm von $[\text{C}_5(\text{SMe})_5\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]_2\text{e}$ (1.0 mM); Potentialbereich -2.3V-1.3V; Vorschubgeschwindigkeit 50mV/s, Ferrocen als interner Standard; Leitsalz: NEt_4PF_6 (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

Ein Reduktionspeak liegt bei ca. -1.90 V vor. Aufgrund des fehlenden korrespondierenden Oxidationspeaks ist die Reduktion irreversibel. Aufgrund dieser Irreversibilität ist, wie in den meisten Systemen, keine akkurate Bestimmung der Lage des LUMO möglich.

3.1.2 UV/Vis-Spektroskopie

In der Regel ergibt sich die Lage des LUMO dadurch, dass das HOMO-Niveau elektrochemisch bestimmt wird, und man anschließend indirekt über den UV/Vis-spektroskopisch bestimmten HOMO-LUMO-Abstand das LUMO ermittelt. Hierfür wird die Probe in Lösung mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt. Entspricht die Energie der *band gap*, werden Elektronen vom HOMO in das LUMO angehoben.

Die in DCM aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Methylthioverbindungen zeigen die beiden charakteristischen Peaks für Ferrocene. Das lokale Maximum im Bereich bei 440 nm

korrespondiert mit dem HOMO-LUMO-Abstand (${}^1A_{1g} \rightarrow a{}^1E_{1g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$, und ${}^1A_{1g} \rightarrow b{}^1E_{1g}$). Das globale Maximum bei 280 nm stellt einen LMCT-Übergang dar.^[113]

Die Bestimmung erfolgt dabei näherungsweise über einen *Tauc*-Plot, basierend auf der *Kubelka-Munk*-Theorie.^[114]

Näherungsweise meint in diesem Zusammenhang, dass Energiedifferenzen zwischen Grund- und elektronisch angeregten Zuständen aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkorrelation der Wellenfunktionen qua Definition nicht exakt identisch ist mit der Differenz zwischen dem höchst liegenden besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital. Außerdem legen DFT-Rechnungen von Ferrocenen nahe, dass sich mehrere Übergänge zu höher angeregten Zuständen im gleichen Bereich des UV/Vis-Spektrums überlagern und damit die exakte Bestimmung der *band gap* erschweren.^[115]

Die *band gap* ergibt sich aus der Tauc-Gleichung

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E)^n$$

Für eine direkte *band gap*, die bei Einzelmolekülen vorliegt, beträgt $n = 2$. Hierbei stellt α den Absorptionskoeffizienten dar, $h\nu$ die Photonenenergie und E die *band gap*-Energie.

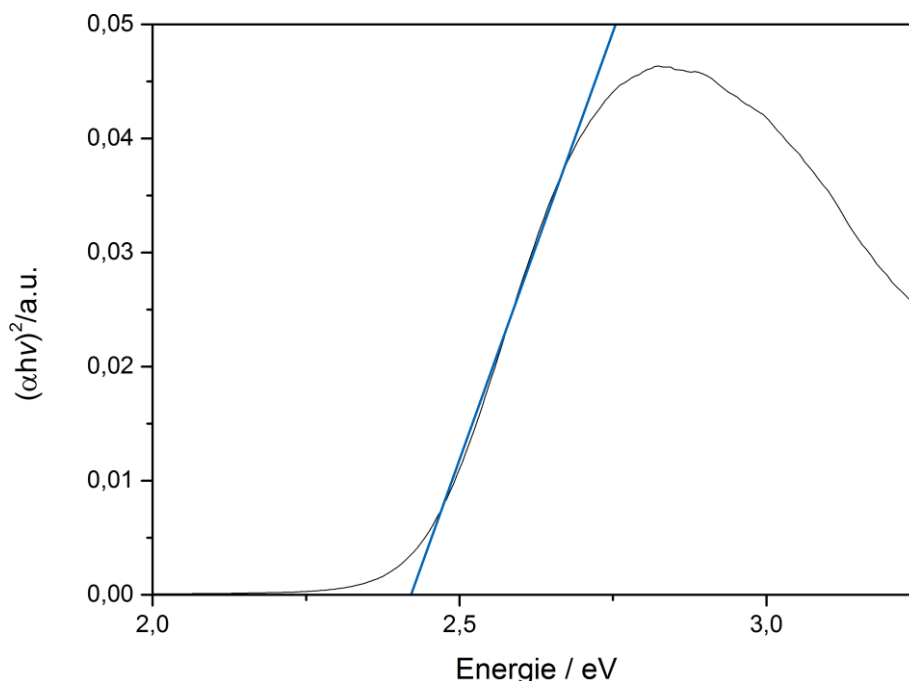


Abbildung 53: *Tauc*-Plot angewandt auf ein Absorptionsspektrum von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen 2e; Der Schnittpunkt des *linear fit* mit der Abszisse stellt die *band gap* dar; a.u. : *atomic unit*.

Trägt man $(\alpha h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie auf, lässt sich durch lineare Extrapolation der Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmen, der den Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ darstellt.

Für $[C_5(SMe)_5]Fe[C_5H_5]$ **2e** ergibt der *Tauc-Plot* eine Bandlücke von 2.43 eV. Da die optisch bestimmte Bandlücke in der Regel kleiner ist als der tatsächliche Abstand zwischen HOMO und LUMO, wird anschließend ein empirisch ermittelter Korrekturparameter auf die *band gap* angewendet, um eine genauere Bestimmung der Lage des LUMO zu erhalten.^[112]

$$\Delta^{EL} = E^{LUMO} - E^{HOMO} = 1.37 \Delta^{OPT}$$

Hieraus ergibt sich für den HOMO-LUMO-Abstand ein Wert von 3.33°eV. Es existieren mehrere Literaturwerte von Ferrocen für die HOMO-LUMO-Lagen.^[116] Die Tatsache, dass unterschiedliche Werte erhalten werden, hängt mit zwei Fragen zusammen. Zum einem mit der Frage, bei welcher Spannungsdifferenz die Oxidation von Ferrocen gegenüber der Normalwasserstoff-Elektrode stattfindet, zum anderen mit der Frage, inwieweit Solvationseffekte und Elektrolyteffekte eine Rolle spielen in Bezug auf die Differenz zum Fermi-Niveau im Vakuum. Im Rahmen dieser Arbeit wird von einem Absolutpotential für Ferrocen von -5.39 eV ausgegangen.^[116] Aus den cyclovoltammetrischen und photoelektronischen Messungen ergibt sich hieraus für die HOMO und LUMO Lagen:

$$E^{HOMO} = -((E_{1/2}(Fc(SMe)_5)_{(vs.(Fc/Fc^+))} + E(Fc)_{abs}) eV = -(0.343 + 5.39) eV$$

$$E^{HOMO} = - 5.733 eV$$

$$E^{LUMO} = E^{HOMO} + \Delta^{EL} = - 5.733 eV + 3.33°eV$$

$$E^{LUMO} = - 2.403 eV$$

3.2 Untersuchungen der elektronischen Struktur des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen 5e

3.2.1 Cyclovoltammetrie

Die Messungen verliefen unter den gleichen Bedingungen wie bei der per(methylthio)funktionalisierten Verbindung. Relativ zum Fc/Fc^+ Redoxpaar beträgt das Oxidationspotential 0.651 V. Zu beobachten ist ebenfalls ein quasireversibler Ein-Elektronenübergang mit einer Spitzenpotentialaufspaltung von 100 mV, wobei die Variation der Scangeschwindigkeit ebenfalls zu keiner nennenswerten Änderung der Peakabstände führt (*Abbildung 54*).

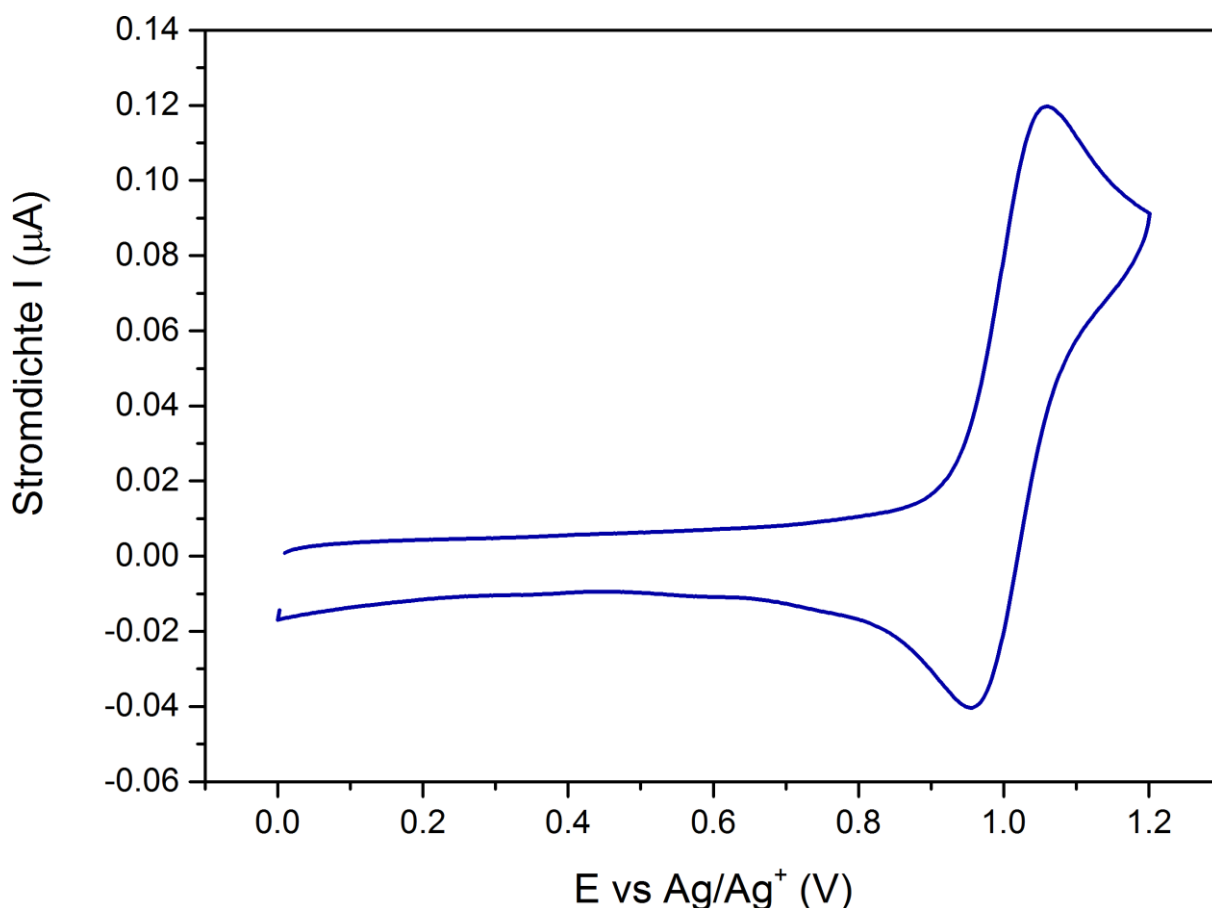


Abbildung 54: Cyclovoltammogramm von $\text{Fc}(\text{SPh})_5$ **5e** (1.0 mM); Potentialbereich 0V-1.4V; Vorschubgeschwindigkeit 100mV/s, Ferrocen als interner Standard; Leitsalz NEt_4PF_6 (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

Für Ferrocen selbst liegt diese Differenz bei 70 mV (25°C, MeCN). Der theoretische Wert für einen idealen reversiblen Einelektronenprozess unter Standardbedingungen liegt bei 59 mV.^[117] Die Abweichung der Spitzenpotentialaufspaltung für die Grundverbindung kann zum Teil der eher geringen Leitfähigkeit von Acetonitril zugeschrieben werden, zum anderen einer Änderung der Geometrie für das korrespondierende Ferroceniumion. Für Metallocensysteme kann dies der $\text{M}\cdots\text{Cp}$ -Abstand bzw. die Änderung der Konformation (*eclipsed/staggered*) sein.^[117] Da die Spitzenpotentialaufspaltung für Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e** deutlich ausgeprägt ist, liegt es nahe, dass eher eine Verlängerung des $\text{Fe}\cdots\text{Cp}$ -Abstands für die kationische Spezies vorliegt.

Da sich die Peaklage bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten nicht ändert und die Flächen des Reduktions- und Oxidationspeaks annähernd gleich sind, lässt sich die Oxidation analog zum Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** ebenfalls als quasireversiblen Prozess definieren.

Für $[\text{C}_5\text{H}_4(\text{SPh})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ liegt ein Oxidationspotential von 0.130 V relativ zu Ferrocen vor.^[118]

Die Tatsache, dass der gemessene Wert von 0.651 V für $[C_5(SPh)_5]Fe[C_5H_5]$ **5e** nahezu exakt dem Fünffachen des Werts entspricht, zeigt, dass der lineare Zusammenhang zwischen elektronischem Effekt des Substituenten und Oxidationspotential am Eisen auch bei höher funktionalisierten Verbindungen dieses Systems bestehen bleibt.

Das Oxidationspotential des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocens **5e** gehört zu den höchsten der elektrochemisch untersuchten Ferrocene. Des Weiteren gibt es bereits Anwendungsuntersuchungen für thiofunktionalisierte Ferroceniumsalze. Daher wurde versucht, die Verbindung auf chemischem Weg in das entsprechende Kation zu überführen. Die meist genutzten Oxidationsmittel für Ferrocenderivate mit elektronenziehenden Substituenten stellen Benzochinone dar, wobei das 2,3-Dichlor-5,6-Dicyanobenzochinon (DDQ) die breiteste Verwendung besitzt (Abbildung 55).^[118]

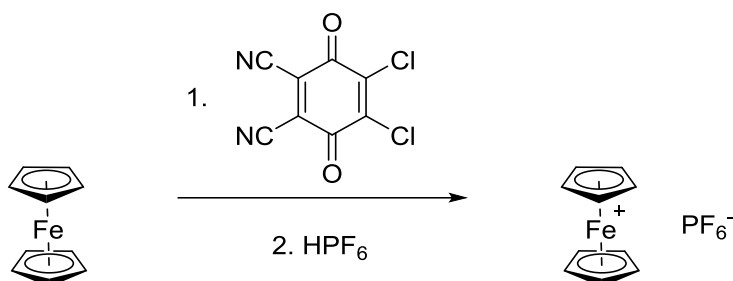


Abbildung 55: Oxidation von Ferrocen zum Ferroceniumsalz mittels DDQ/HPF₆.

Die Umsetzung mit 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e** führt allerdings zu keiner Reaktion und erbringt lediglich die quantitative Rückgewinnung des Edukts. Ebenso wird bei der Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure bzw. Xenondifluorid keine Reaktion und auch keine Zersetzung beobachtet. Basierend auf diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass das Oxidationspotential dieser Verbindung bereits zu hoch ist, um von den für Ferrocenderivate üblicherweise verwendeten Oxidationsmitteln oxidiert zu werden.

Die Reduktion der Verbindung wurde ebenfalls elektrochemisch untersucht und zeigte einen irreversiblen Reduktionsprozess an, bei dem der Potentialwert allerdings nicht hinreichend klar bestimmbar ist.

3.2.2 UV/Vis-Spektroskopie

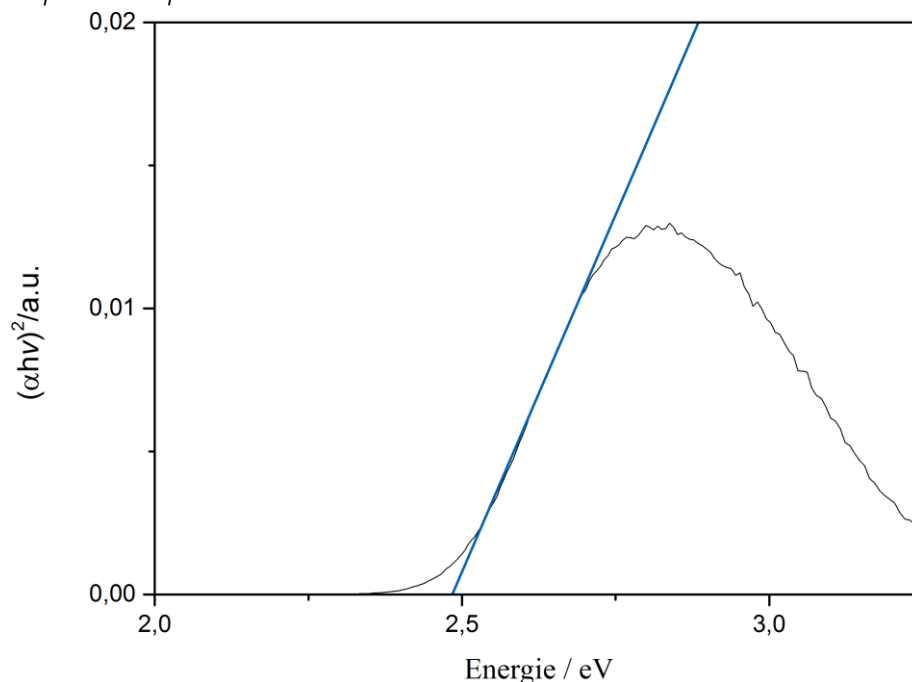


Abbildung 56: *Tauc-Plot* angewandt auf ein Absorptionsspektrum von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen **5e**; Der Schnittpunkt des *linear fit* mit der Abszisse stellt die *band gap* dar; a.u. : *atomic unit*.

Der *Tauc-Plot* (Abbildung 56) ergibt einen HOMO-LUMO-Abstand von 2.46 eV, optimiert von 3.37 eV und damit etwas größer als für die analoge Methylthioverbindung **2e**. Für die HOMO- und LUMO-Niveaus ergibt sich:

$$E^{\text{HOMO}} = -6.041 \text{ eV}$$

$$E^{\text{LUMO}} = -2.671 \text{ eV}$$

Bei beiden Verbindungen beobachtet man, dass sowohl die Energie des HOMO als auch des LUMO durch die Perfunktionalisierung herabgesetzt werden. Dies führt dazu, dass sich die Bandlücke der Verbindung, in Relation zur Grundverbindung, nur in geringem Masse verkleinert.

Der geringe Effekt von Substituenten auf die UV/Vis-Spektren steht in starkem Gegensatz zu den bislang photochemisch untersuchten, metallfreien Aromaten,^[94,108,109] bestätigt allerdings die Beobachtung bei Ferrocenen, dass die mit dem HOMO-LUMO-Abstand assoziierte Bande relativ insensitive gegenüber Substitutionseffekten ist.^[119]

3.3 DFT-Rechnungen

Aufgrund der mit den elektrochemischen als auch auf UV/Vis-Spektroskopie verbundenen Unzulänglichkeiten in Bezug auf Ferrocensysteme wurde die elektronische Struktur computerchemisch untersucht.

Eine der zentralen Fragen, die sich in Bezug auf die Oxidation von sulfurierten Ferrocenen stellt, ist, ob der Elektronentransfer am Eisenzentrum stattfindet oder an den Schwefelsubstituenten wie bei den metallfreien aromatischen Verbindungen. Die Darstellung des Pentakis(phenylthio)ferrocenium-Ions ist mit den untersuchten Oxidationsmitteln nicht möglich.

Daher wurden DFT Rechnungen auf dem (U)B3LYP^[120]-D3^[121] Niveau durchgeführt mit Def2SVP^[122] als korrelations-konsistenten Basissatz. Die Geometrie-Optimierungen wurden in der Gasphase durchgeführt. Thermochemische Korrekturen wurden mit dem gleichen Basissatz und Funktional für 298.15 K unter Zuhilfenahme des starren Rotator/harmonischen Oszillator-Modells durchgeführt. Für beide Verbindungen stellt der elektronische Singulett-Zustand die stabilste Konfiguration dar.

3.3.1 Ergebnisse der DFT-Rechnung zur Oxidation des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens 2e

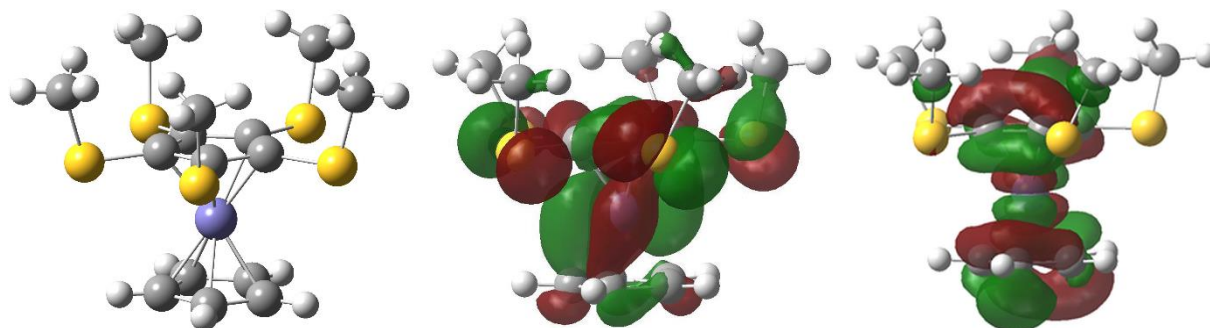


Abbildung 57: Molekülorbital-Rechnung vom HOMO (Mitte) und LUMO (rechts) des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocens 2e mit dem (U)B3LYP-D3 Funktional und Def2SVP als Basissatz.

Für die Methylthioverbindung liefert das Eisenion den größten Beitrag zum HOMO, was bedeutet, dass die Oxidation sehr wahrscheinlich am Metallzentrum stattfindet. Das LUMO der Verbindung ist dominant am π -System der Cp-Liganden lokalisiert (*Abbildung 57*). Das berechnete Energieniveau liefert für das HOMO -5.75 eV. Dieser Wert korrespondiert gut mit dem Wert, den man erhält,^[123] wenn man das berichtete Absolutpotential von Ferrocen (- 5.39 eV) mit der Potentialänderung durch die fünf Methylthiosubstituenten verrechnet (- 5.733 eV). Um die Frage zu beantworten, wo das ungepaarte Elektron der oxidierten Spezies lokalisiert ist, wurden Spindichte-Berechnungen mit eingefrorener Molekülstruktur durchgeführt.

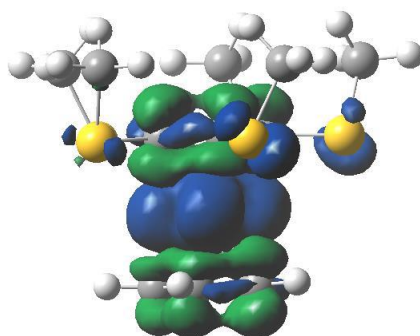


Abbildung 58: Spindichte-Mapping des 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferroceniums mit (U)B3LYP/Def2SVP mit eingefrorener Molekülstruktur.

Die Rechnungen zeigen, dass das ungepaarte Elektron praktisch ausschließlich an der $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ -Einheit lokalisiert ist.

3.3.2 Ergebnisse der DFT-Rechnung zur Oxidation des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen
 Für die phenylthiosubstituierte Verbindung **5e** wurden die Rechnungen mit dem gleichem Funktional und Basissatz wie mit der methylthiofunktionalisierten Verbindung **2e** durchgeführt. Im Gegensatz zum $\text{Fc}(\text{SMe})_5$ **2e** ist das HOMO stark geprägt von dem konjugierten π -System der Thiosubstituenten, so dass hier von der Oxidation und Radikalbildung am Schwefel ausgegangen werden kann. In Bezug auf das LUMO beobachtet man, dass dieses nicht mehr ausschließlich am Cp-Ring lokalisiert ist, sondern in Konjugation mit den Phenylgruppen steht (Abbildung 59).

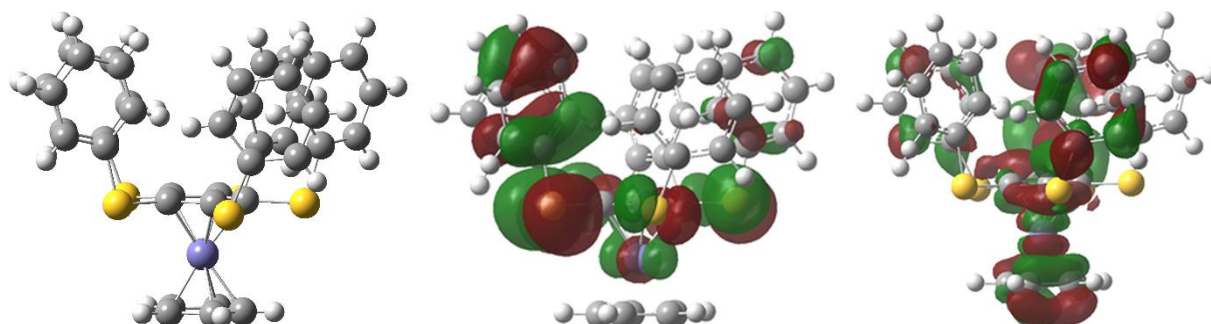


Abbildung 59: Molekülorbital-Rechnung vom HOMO (Mitte)/LUMO (rechts) Level des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocens **5e** mit dem (U)B3LYP-D3 Funktional und Def2SVP als Basissatz.

Spindichte-Berechnungen zeigen allerdings, dass obgleich die Oxidation wohl am Schwefel stattfindet, die Spindichte, analog zum $\text{Fc}(\text{SMe})_5$ **2e** praktisch ausschließlich an der FeCp_2 -Einheit lokalisiert ist. Dies bedeutet, dass nach der Radikalbildung an einem der Schwefelsubstituenten es anschließend zu einem Ladungstransfer kommt, bei der das ungepaarte Elektronen am Eisen lokalisiert ist.

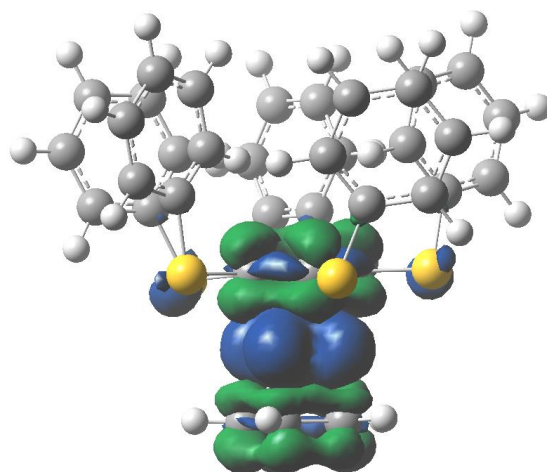


Abbildung 60: Spindichte-Mapping des 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferroceniums mit (U)B3LYP/Def2SVP mit eingefrorener Molekülstruktur.

3.3.3 HOMO-LUMO-gap der *per(methylthio)-2e* und *per(phenylthio)*funktionalisierten Verbindung *5e* im Vergleich zu Ferrocen

Eine zentrale Frage in Bezug auf die elektronische Struktur ist, ob, analog zu den metallfreien Aromaten, mit der Einführung von Thiophenylgruppen eine Reduktion des HOMO-LUMO-gaps stattfindet. Bei diesen wird das LUMO stabilisiert und das HOMO destabilisiert, was zu einer deutlichen Reduktion des Grenzoritalabstands führt. Typischerweise sinkt bei den untersuchten Aromaten pro eingeführter SPh-Gruppe dieser Abstand um 0.1 eV.^[109] Um den Effekt bei den dargestellten Verbindungen vergleichen zu können, wurden die Grenzoritallagen von Ferrocen selbst, mit dem gleichen Funktional/Basissatz berechnet. Die HOMO/LUMO Lagen sind in *Abbildung 61* grafisch dargestellt.

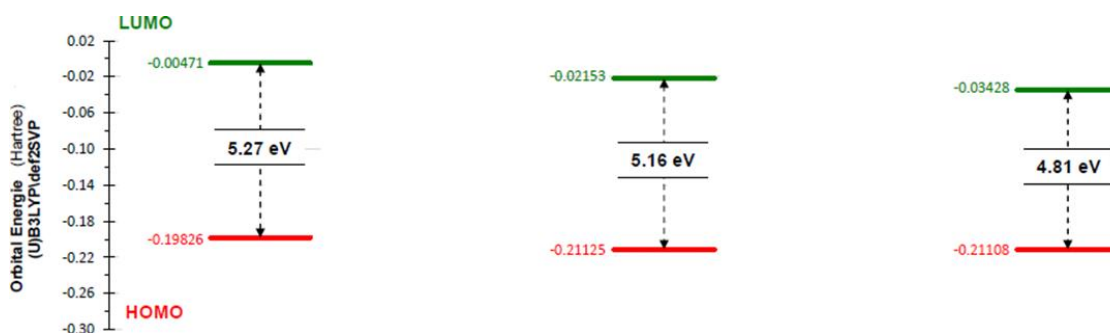


Abbildung 61: Veränderung der HOMO (rot) und LUMO (grün) Niveaus durch Einführung von Thiosubstituenten am Cp-Ring; Ferrocen (links), Pentakis(methylthio)ferrocen *2e* (Mitte), Pentakis(phenylthio)ferrocen *5e* (rechts).

Die Berechnungen zeigen, in Übereinstimmung mit den photo- und elektrochemischen Messungen, dass sowohl das HOMO als auch das LUMO durch die Einführung beider Thiosubstituenten stabilisiert wird. Der Effekt der Phenylthiogruppen ist auf die Lage beider Grenzorbitale stärker ausgeprägt als bei den Methylthiogruppen.

In Bezug auf das LUMO beobachtet man, analog zu den metallfreien Systemen ebenfalls eine deutliche Stabilisierung. Im starken Gegensatz zu diesen Aromaten wird das HOMO dagegen nicht destabilisiert, sondern liegt energetisch leicht tiefer. Dadurch ist die Reduktion der Grenzorbitallabstände etwas schwächer ausgeprägt als bei den rein organischen Systemen. Die Reduktion beträgt ca. 0.92 eV pro SPh-Substituenten bzw. 0.22 eV pro SMe-Substituent.^[124]

4 Cyanoferrocene

4.1 Nitrilfunktion

Nitrile stellen eine bedeutende Substanzklasse für die organische Synthese dar, wobei insbesondere Arylnitrile als Strukturmotiv und als Precursorverbindungen in zahlreichen Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Pharmazeutika und elektronischen Materialien hervorzuheben sind.^[125-128]

Die Nitrilfunktion bietet den Vorteil, dass sie sich in viele funktionelle Gruppen, wie Amine, Aldehyde, Amide und weitere Carbonsäurederivate, überführen bzw. auch als Synthone für Cycloadditionen nutzen lässt (Abbildung 62).^[129-133]

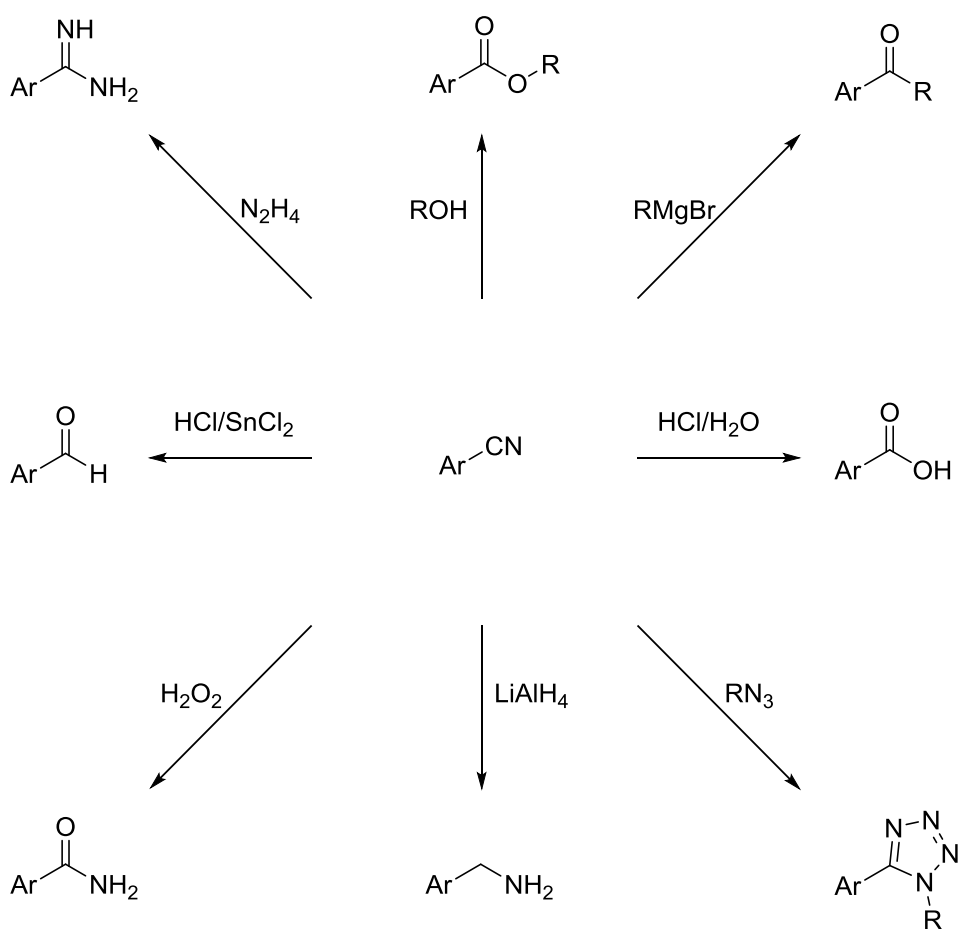


Abbildung 62: Arylnitrile als Precursorverbindungen.

Trotz der synthetischen Bedeutung stellen unter den cyaniierten Aromaten Ferrocene eine bislang noch wenig untersuchte Substanzklasse dar. Diese sind vor allem vor dem Aspekt interessant, dass diese Verbindungen als redoxaktive Metalloliganden für katalytische-aktive Übergangsmetallkomplexe bei Annelierungsreaktionen dienen können.^[128,134]

Von den rein nitrilfunktionalisierten Ferrocenen sind bisher lediglich die monosubstituierte, sowie drei disubstituierte Verbindungen, die 1,1'- bzw. seit 2015 die 1,3- und seit 2016 die 1,2-disubstituierte Verbindung literaturbekannt.^[29,135]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, eine höhere Zahl an Nitrilgruppen am Ferrocen Grundgerüst einzuführen. Das Interesse an diesem Thema entstand unter anderem dadurch, dass 2015 ein neues Cyanierungsreagenz von *Boehinger Ingelheim Pharmaceuticals* entwickelt wurde, das deutliche Vorteile gegenüber bisherigen Cyanierungsmitteln besitzen soll.^[74,125]

4.2 DMMN als neues Cyanierungsmittel

Die nukleophile aromatische Substitution ist im Bereich der Ferrocenchemie, im Gegensatz zur Umsetzung rein organischer Substrate, in der Regel schwieriger, da die gewünschten Reaktionsprodukte meistens thermisch nicht stabil genug für die bei den Reaktionen notwendigen Temperaturen sind. Aufgrund dessen werden hierbei allgemein Synthesen gewählt, bei der die Nitrilfunktion als Elektrophil übertragen wird.^[125] Die meisten elektrophilen Cyanierungsreagenzien sind allerdings schwierig zu handhaben (z.B. ClCN), übertragen bevorzugt die gewünschte Abgangsgruppe (z.B. BrCN), oder sind kommerziell nicht verfügbar bzw. sehr kostenintensiv.^[136]

Die Katalyse-unterstützten Methoden haben ebenfalls mehrere Nachteile, wie die Deaktivierung des Übergangsmetall-Katalysators durch während der Reaktion freigesetzte Cyanidionen oder die Katalyse von Nebenreaktionen.^[125]

Dimethylmalononitril (DMMN) stellt einen rein organischen, bei Raumtemperatur stabilen Feststoff dar, der die genannten Nachteile nicht besitzen soll.

Mit Lithium- oder Grignard-Arylen zur Reaktion gebracht, bildet sich als Zwischenstufe ein Thorpe-typisches Iminaddukt, das unter Abspaltung einer Cyanoisopropylgruppe zur Zielverbindung führt (*Abbildung 63*).

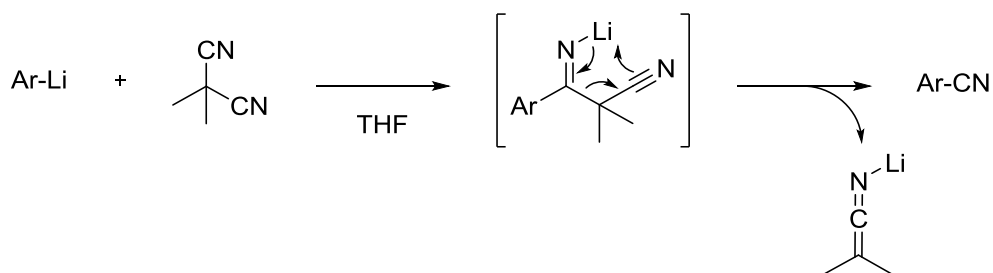


Abbildung 63: Cyanierung ausgehend von Lithiumarylen mit Dimethylmalononitril.^[74]

4.3 Syntheserouten zur Darstellung höhercyanierter Ferrocene

Im Rahmen dieser Arbeit werden fünf Syntheserouten zu höhercyanierten Ferrocenen und dem letztlichem Ziel, das 1,2,3,4,5-Pentacyanoferrrocen darzustellen, untersucht (*Abbildung 64*).

Zwei *top-down*-Ansätze, ausgehend von Pentabrom- **8a** respektive Pentachlorferrocen **3a**, werden experimentell erprobt.

Ebenfalls untersucht werden zwei *bottom-up*-Varianten. Ein Syntheseweg geht von Monocyanoferrrocen aus und setzt dieses mit verschiedenen, nicht-nukleophilen Basen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen um. Der zweite Syntheseweg erfolgt über die Darstellung höher formylierter Ferrocene mit anschließender Überführung der Aldehyd- in die Nitrilfunktion.

Darüber hinaus wird, analog zu den persulfurierten Verbindungen, ausgehend von Monobromferrocen versucht, höhercyanierte Ferrocene darzustellen.

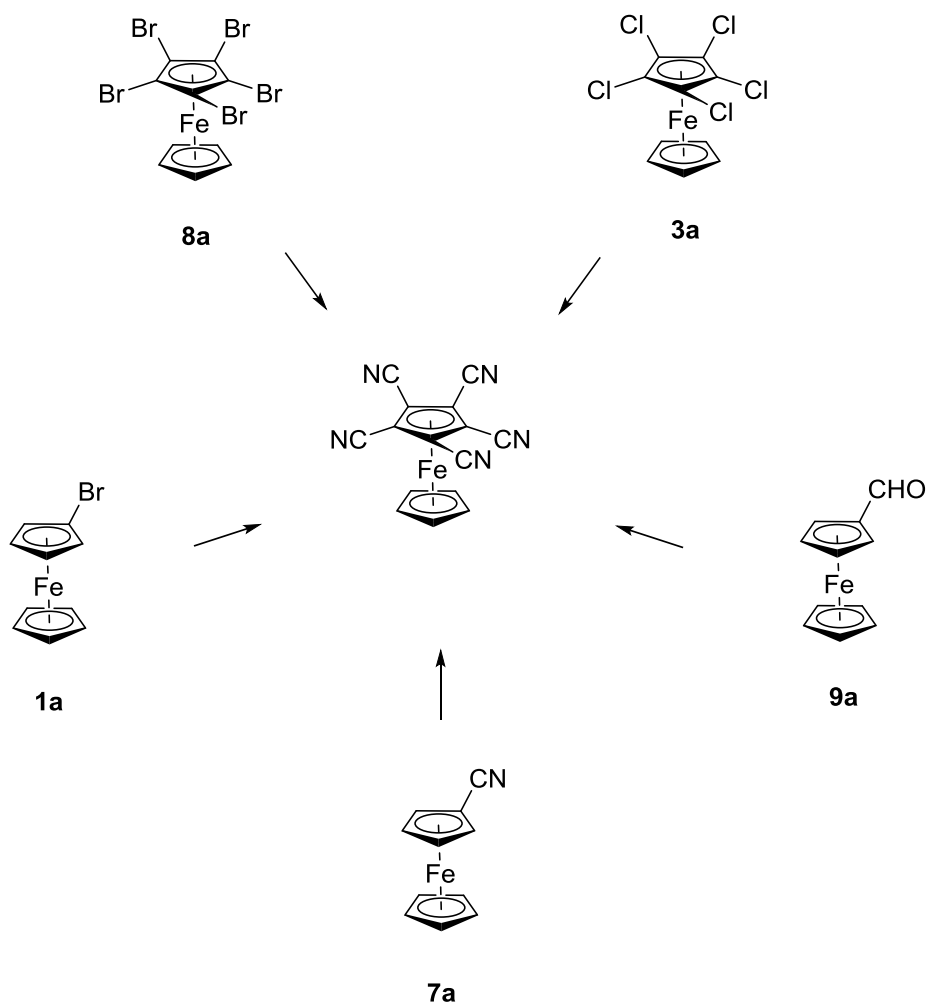


Abbildung 64: Untersuchte Synthesewege zur Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentacyanoferrrocens.

4.3.1 Synthese ausgehend von Monocyanoferrrocen 7a

4.3.1.1 Allgemeines

Die direkte Umsetzung von Arylnitrilen mit lithiierten Kohlenwasserstoffen führt anstelle eines Lithium-Wasserstoff-Austauschs zum nukleophilen Angriff der Nitrilfunktion unter Iminbildung. Die lithiierten Verbindungen sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass es in Folge der Aufreinigung zur Überführung in die „Wasserstoff“-Imin- bzw. in die Ketoverbindung kommt (Abbildung 65).^[137]

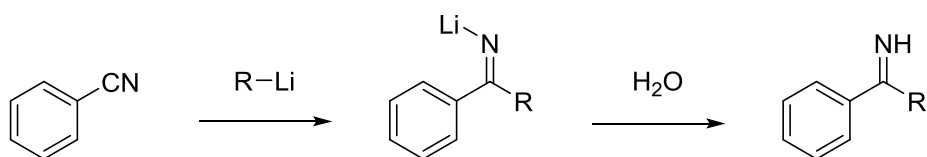


Abbildung 65: Reaktion von Benzonnitril mit Lithiumorganylanen und anschließender Hydrolyse.

Die Umsetzung von Arylnitrilen mit Lithiumamiden, anstelle von Lithiumalkylen, führt ebenfalls zur Addition an die Nitrilgruppe.^[138] Hierbei wird die Cyanofunktion in ein Amidin überführt (Abbildung 66). Der Nitrilstickstoff wird im ersten Schritt lithiiert und nach Zugabe des Elektrophils entsteht die *N*-substituierte Verbindung.

Die lithiierten Verbindungen sind stark hydrolyselabil, während dies für die *N*-substituierten Verbindungen substituentenabhängig ist. Daneben beobachtet man Trimerisierungsreaktionen.

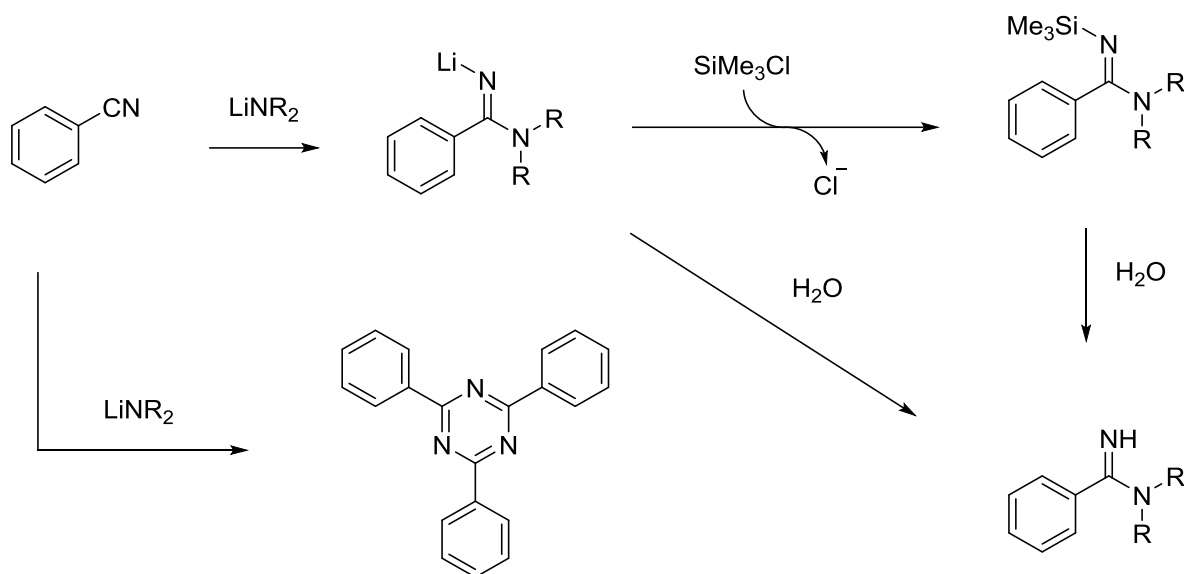


Abbildung 66: Reaktion von Benzonitril mit Lithiumamiden nach Sanger; R= Si(Me)₃.

Aufgrund dieser Reaktionen wird untersucht, ob es möglich ist, durch die Verwendung sterisch gehemmter, nicht nukleophiler Basen, statt der Addition an die Nitrilfunktion, eine Metallierung in *ortho*-Position und die Einführung weiterer Cyanogruppen zu erreichen. Hierzu werden Ansätze mit LDA, LiHMDS, LiTMP sowie *i*PrMgCl·LiCl und MgTMP·LiCl bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt (siehe Experimenteller Teil).

Die monocyanierte Verbindung **7a** wurde durch Umsetzung von Formylferrocen **9a** mit Hydroxylamin und KI/ZnO dargestellt (Abbildung 67).^[72]

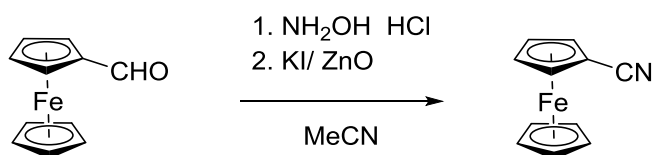


Abbildung 67: Darstellung von Cyanoferrocen **7a** ausgehend von Formylferrocen **9a**.

4.3.1.2 Umsetzung von FcCN mit LDA/DMMN

Die Umsetzung mit LDA und DMMN führt bei tiefer Temperatur (-78 °C) zur quantitativen Rückgewinnung des Edukts. Die Erhöhung der Lithiierungstemperatur führt zur Verringerung der Menge an zurückgewonnen Edukt. Aufgrund dieser Beobachtungen wird ein „Quenching“-Experiment durchgeführt.

Wird nach Auftauen auf Raumtemperatur, anstelle des Entfernens des Lösungsmittels im Hochvakuum, zum Reaktionsgemisch H₂O hinzugegeben, beobachtet man NMR-spektroskopisch Signale im Tieffeld-Bereich (10 ppm). Die Massenspektren (dEI) zeigen ein Signal bei $m/z = 312$, das der Konstitution C₁₇H₂₄FeN₂ mit korrespondierendem Isotopenmuster zugeordnet werden kann. Das zeigt, dass bei höherer Temperatur die analoge Reaktion von rein organischen Nitrilen mit Lithiumamiden stattfindet (Abbildung 68).

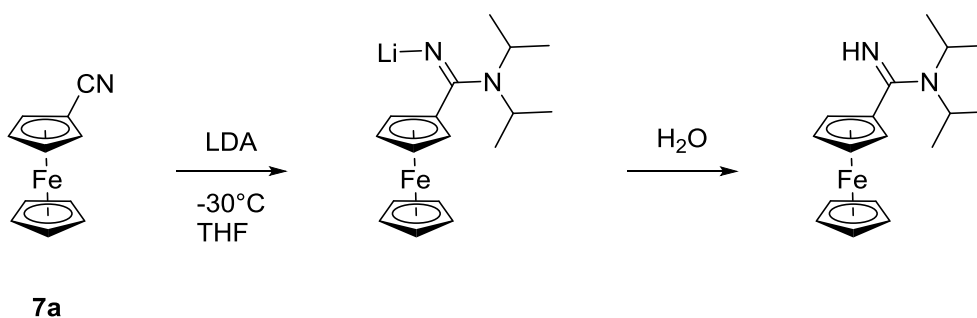


Abbildung 68: Reaktion von Cyanoferrocen **7a** mit LDA bei höherer Temperatur (-30°C) und Zugabe von H₂O.

4.3.1.3 Umsetzung von FcCN mit LiTMP/DMMN

Die Umsetzungen von Cyanoferrocen mit LiTMP und DMMN unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen lieferte als Ergebnis, dass die Lithiierungstemperatur einen wesentlichen Einfluss auf Produkte und Ausbeuten hat. Erfolgt die Lithiierung unterhalb von -50 °C, führt dies zur quantitativen Rückgewinnung des Edukts. Oberhalb von ca. -35 °C wird dagegen die Nitrilfunktion angegriffen und liefert komplexe Gemische. Durch massenspektrometrische Untersuchungen lassen sich eine Reihe von Verbindungen identifizieren (Abbildung 69), von denen die Konstitution eindeutig bestimmt ist, in Bezug auf die Konfiguration können andere Isomere aber nicht ausgeschlossen werden. Von den in der Abbildung 69 ganz links und ganz rechts dargestellten Verbindungen war es zudem möglich, Einkristalle, geeignet für eine Kristallstrukturanalyse zu erhalten, die klare Informationen über die Konfiguration liefern.

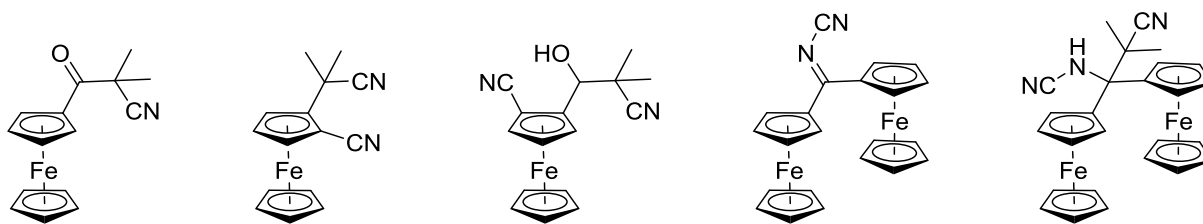


Abbildung 69: Einige identifizierte Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von LiTMP bei einer Temperatur oberhalb von ca. $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die erhaltenen Nebenprodukte zeigen, dass die Nitrilfunktion angegriffen wird und die lithiierten Zwischenstufen zu Dimeren bzw. zu Imin- und Keto-Verbindungen weiterreagieren. Das in Abbildung 69 ganz links dargestellte Keton **7b** stellt das Ferrocenanalogue der Verbindung, die bei der Cyanierung von Benzol mittels DMMN entsteht, dar.^[74] Zwei hypothetische Reaktionswege sind im Folgenden dargestellt.

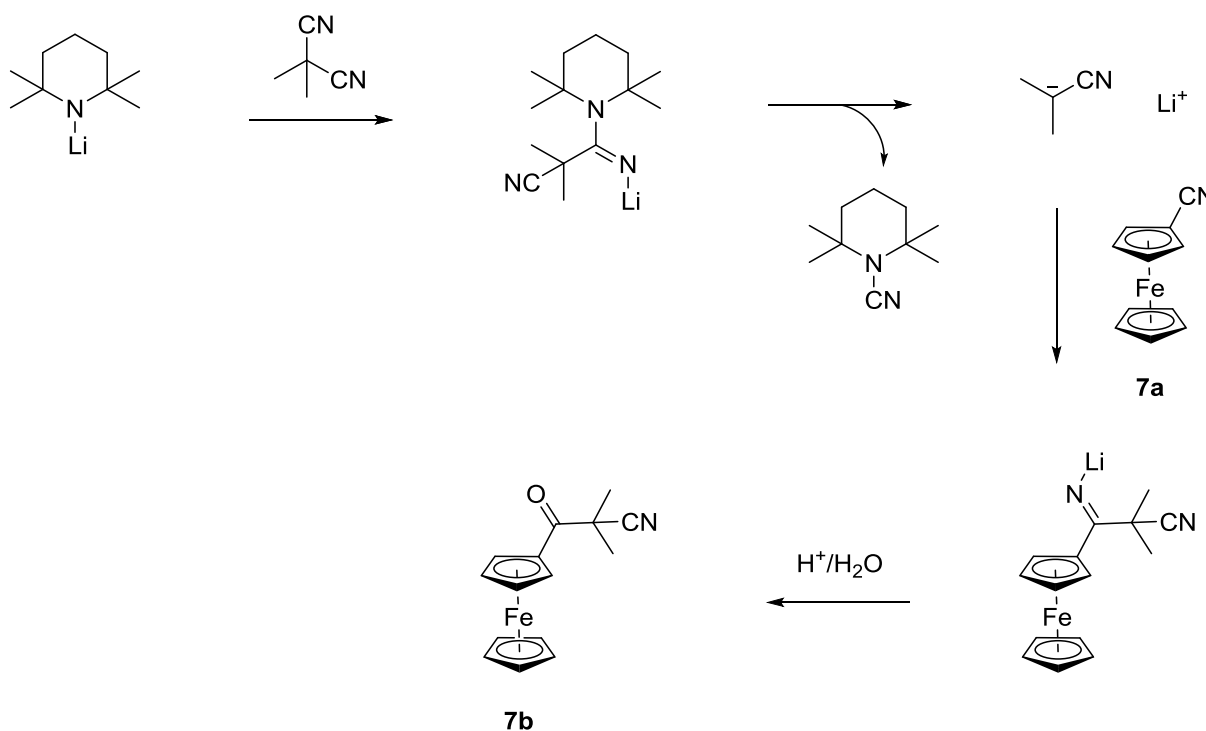


Abbildung 70: Erster, hypothetischer Reaktionsweg zur Entstehung des Nebenprodukts **7b** bei der Umsetzung von Cyanoferrocen **7a** mit LiTMP/DMMN bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Der erste, hypothetische Reaktionsweg (Abbildung 70) basiert darauf, dass LiTMP unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Cyanoferrocen **7a** reagiert, sondern nach Elektrophilzugabe mit DMMN. Das entstehende 2-Cyanopropanidation greift anschließend nukleophil die Nitrilfunktion des Cyanoferrocens **7a** an. Die anschließende wässrige Aufarbeitung führt zur Entstehung des korrespondierenden Ketons **7b**.

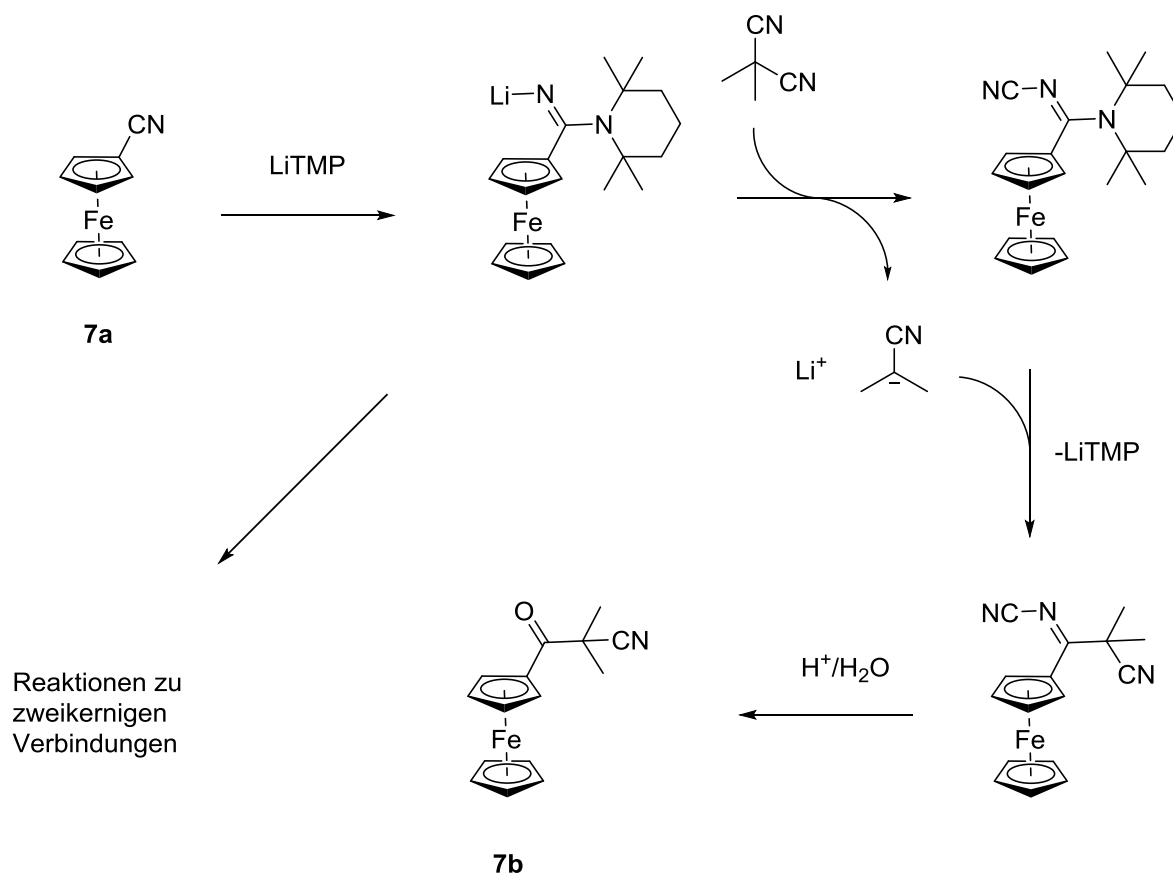


Abbildung 71: Zweiter, hypothetischer Reaktionsweg zur Entstehung des Nebenprodukts **7b** bei der Umsetzung von Cyanoferrocen **7a** mit LiTMP/DMMN bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im zweiten, dargestellten Reaktionsweg (Abbildung 71) reagiert Cyanoferrocen **7a** mit LiTMP unter Bildung des korrespondierenden Amidins. Nach DMMN-Zugabe und wässriger Aufarbeitung entsteht ebenfalls Verbindung **7b**. Neben der hohen Anzahl an entstehenden Verbindungen beobachtet man, dass die Wiederholung der Ansätze bei identischer Reaktionsdurchführung nicht zu den gleichen Produkt- bzw. Produktverteilungen führt. Die Tatsache, dass korrespondierende Beobachtungen, nämlich mäßige Reproduzierbarkeit, der nukleophile Angriff an der Nitrilfunktion und die Bildung von zweikernigen Komplexverbindungen analog für das Cymantrensystem vorliegen,^[139] führt zur Hypothese, dass es sich um einen radikalischen Mechanismus handelt.

Die Chemie von Amidinen ist vielfältig, da viele der Reaktionen Übergangsmetallkomplex-katalysiert, unter wahrscheinlicher Involvierung von SET-Mechanismen ablaufen.^[140,141] Daher ist eine Möglichkeit, die große Zahl an Produkten zu erklären, dass Ferrocen selbst autokatalytisch wirkt, da eine hohe Produktanzahl häufig ein wesentliches Problem in der Katalyse darstellt, bedingt dadurch, dass die Energieprofile ÜM-katalysierter Reaktionsmechanismen häufig sehr nah beieinanderliegen.^[131]

Die Umsetzung bei $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert neben der Rückgewinnung des Edukts ein Gemisch aus der 1,2-di- und 1,2,3-tricyanierten Verbindungen **9i** und **7c**. Die Entstehung letzterer kann entweder durch die Lithiierung beider *ortho*-Positionen erklärt werden oder, wahrscheinlicher, dass nach Entstehen des 1,2-Dicyanoferrocen durch überschüssiges LiTMP eine weitere Metallierung mit anschließender Cyanierung stattfindet. Versuche, die Reaktionsbedingungen durch Änderung der Lithiierungsdauer, der Temperatur bei der Elektrophilzugabe sowie der Äquivalentmenge an LiTMP zu optimieren, zeigen keinen eindeutigen Einfluss auf die Ausbeuten. Die höchste erzielte Ausbeute beträgt 23% für das 1,2-Dicyanoferrocen **9i** bzw. 12% für 1,2,3-Tricyanoferrocen **7c**.

Die mäßigen Ausbeuten lassen sich mit dem schwachen DoM-Effekt der Nitrilfunktion erklären, der zu einer generell niedrigen Metallierungsrate in *ortho*-Position führt.^[55] Neben den genannten Verbindungen entsteht in sehr geringen Mengen das 1,2-Dicyano-3-(2-cyanoisopropyl)ferrocen. Die weitere Umsetzung von 1,2,3-Tricyanoferrocen **7c** sowohl mit LDA als auch mit LiTMP und DMMN führte zur vollständigen Zersetzung der Verbindung.

4.3.1.4 Umsetzungen mit anderen Basen

Die Umsetzungen mit LiHDMS, MgTMP·LiCl und iPrMgCl·LiCl mit DMMN als Cyanierungsmittel führten bei allen Durchführungen nur zur Rückgewinnung des Edukts.

4.3.1.5 Diskussion der Kristallstrukturen

1,2,3-Tricyanoferrocen **7c**

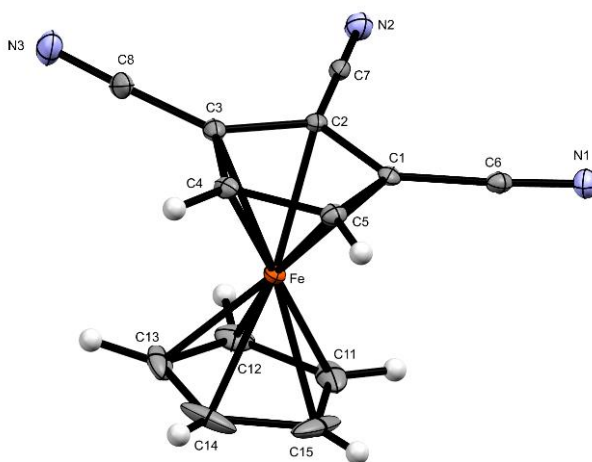


Abbildung 72: Molekülstruktur von 1,2,3-Tricyanoferrocen **7c**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Verbindung **7c** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 72 dargestellt. Die beiden Cp-Liganden stehen gestaffelt zueinander, mit einem deutlich verkürzten Fe-CT^{sub}-Abstand. Die drei Nitrilgruppen liegen näherungsweise in der Cp-Ebene mit für CN-Dreifachbindungen typischen Längen. Die Bindungslängen innerhalb des Cp-Liganden weichen deutlich von der ideal pentagonalen Symmetrie ab; die Bindungen der benachbarten, nitrilsubstituierten Kohlenstoffe sind in Vergleich zu den anderen C-C Bindungen deutlich verlängert (Tabelle 10).

Die 2016 veröffentlichte Molekülstruktur des 1,2-Dicyanoferrocens **9i** ist bei einer Temperatur von -163 °C gemessen worden und lässt sich daher nur bedingt für einen Vergleich heranziehen. Einige wichtige Unterschiede lassen sich dennoch hervorheben. Die bereits oben angesprochene Abnahme des Fe-CTCp^{sub} (vgl. 1,2-Fc(CN)₂ 1.646 Å) ist für die trisubstituierte Verbindung deutlich ausgeprägt. Daneben findet ein Wechsel der ekliptischen Konformation der Cp-Liganden zu einer gestaffelten statt.

Tabelle 10: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3-Tricyanoferrocen **7c**.

Bindungslängen (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
Fe-CT ^{sub}	1.636	δ	21.73
FeCT ^H	1.657	C1-C5-C4	108.4(2)
C1-C5	1.426(3)	C2-C3-C4	107.7(2)
C2-C3	1.442(3)	C2-C1-C5	108.0(2)
C3-C4	1.429(3)	C3-C2-C1	107.2(2)
C4-C5	1.415(3)	C3-C4-C5	108.5(2)
C1-C6	1.433(3)	Intermolekulare Abstände (Å)	
C2-C7	1.426(3)	N2...H11	2.602
C3-C8	1.428(3)	C4...C11	3.177
C1-C2	1.440(3)		

Es liegen intermolekulare NH-Kontakte zwischen der mittleren Nitrilfunktion und den unsubstituierten Cp-Liganden benachbarter Moleküle vor, die zu *zick-zack*-Ketten in a-Richtung führen. Darüber hinaus existieren *offset- π -stacking*-Wechselwirkungen zwischen den unsubstituierten Liganden benachbarter Moleküle, die parallel zur c-Achse liegen (Abbildung 73).

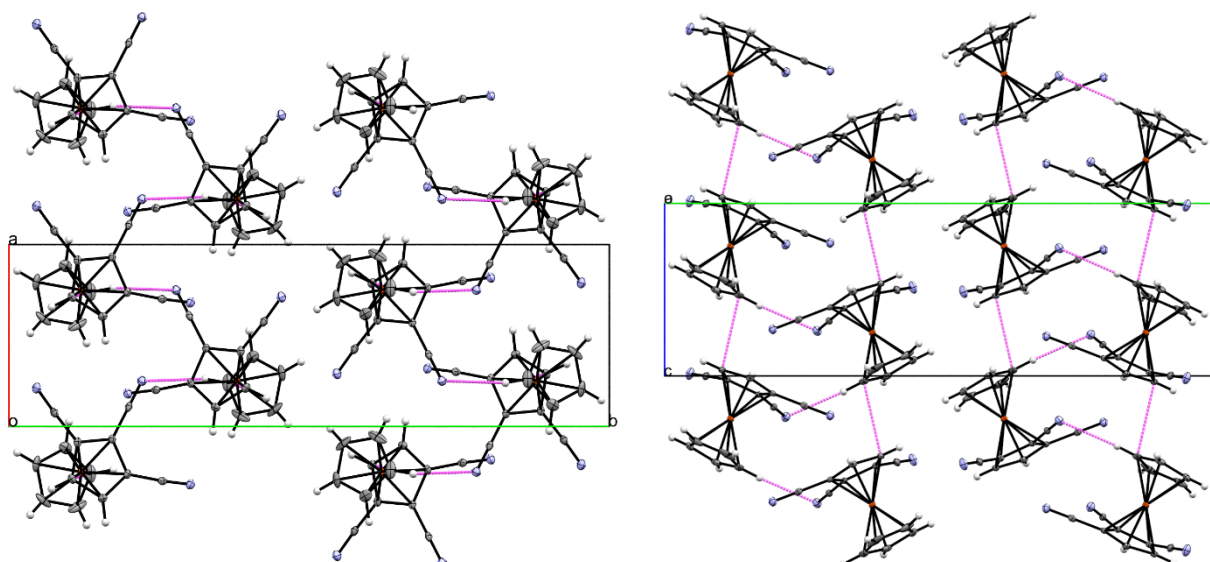


Abbildung 73: Festkörperstruktur des 1,2,3-Tricyanoferrocens **7c**; Intermolekulare Wechselwirkungen (magenta); links: Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse; rechts: Blickrichtung entlang der kristallographischen a-Achse; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

4.3.2 Top-down-Ansatz ausgehend von Pentachlorferrocen **3a**

4.3.2.1 Umsetzung mit Butyllithium

Durch Umsetzungen von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen **3a** mit ⁿButyllithium/DMMN (1.0 bzw. 2.0 eq) lassen sich 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7d** und 1,2,4-Trichlor-3,5-dicyanoferrocen **7e** darstellen. Als Nebenprodukt der Umsetzung zur dicyanierten Verbindung entsteht 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f** (Abbildung 74).

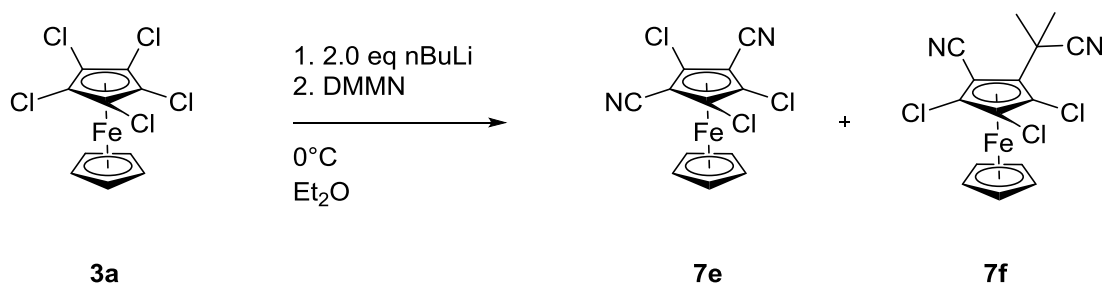


Abbildung 74: Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen mit 2.0 ⁿButyllithium/DMMN.

Auffällig für das Nebenprodukt ist, dass die 1,2-substituierte Verbindung entsteht und nicht wie zu erwarten, aus literaturbekannten Umsetzungen von Pentachlorferrocen **3a** mit zwei Äquivalenten ⁿButyllithium, die 1,3-substituierte Verbindung.^[82] Der Grund für die „normalerweise“ beobachtete 1,3-Selektivität liegt wohl in der starken elektrostatischen Abstoßung von lithiierten Kohlenstoffatomen in vicinaler Position (Abbildung 75).

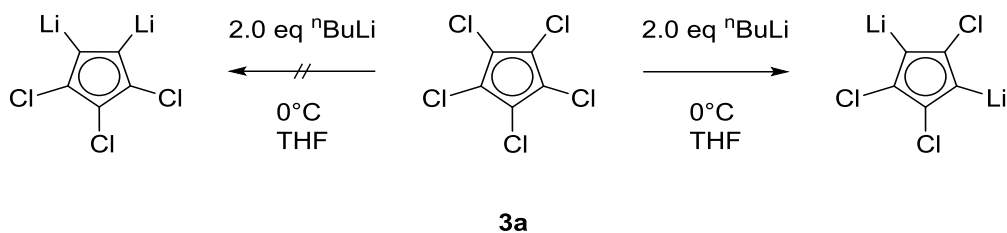
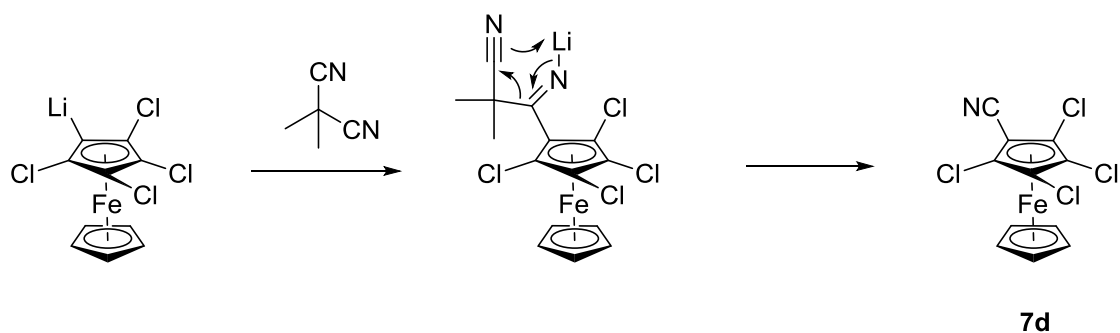


Abbildung 75: Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen **3a** mit 2.0 eq ⁿBuLi; FeCp-Einheit aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Anzumerken ist, dass das Vorliegen der dargestellten Kohlenstoff-Lithiumbindungen experimentell nicht nachgewiesen ist. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen zum Lithium-Halogen-Austausch führen zu einer Auffächerung der, in Abhängigkeit zum Halogen, Substrat und den Reaktionsbedingungen, jeweils vorliegenden Reaktionsmechanismen.^[142] Ebenfalls möglich ist, dass anstelle einer Kohlenstoff-Lithiumbindung eine Koordination des Lithiumorganyls an die Chlorsubstituenten stattfindet.^[143,144] Unabhängig von der genau vorliegenden Zwischenstufe beobachtet man allerdings die Substituion in 1,3-Position (s.o).

Die Übertragung nur einer Cyanoisopropylgruppe, die zur Bildung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(cyanoisopropyl)ferrocen führen würde und keine weitere Nitrilfunktion übertragen wird, beobachtet man nicht. Die Bildung dieser Produkte wäre leicht dadurch zu erklären, dass analog zu Fluorierungsmitteln, aufgrund der sehr polaren Bindung des Elektrophils teilweise die eigentlich intendierte Abgangsgruppe übertragen wird. Da dies nicht zu beobachten ist, lässt den Schluss zu, dass die Übertragung der Isoproylcyanogruppe von der Übertragung der Cyanogruppe abhängt, und möglicherweise über einen konzertierten Mechanismus verläuft. (*Abbildung 76*).

Vorherrschender Reaktionsmechanismus



Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus

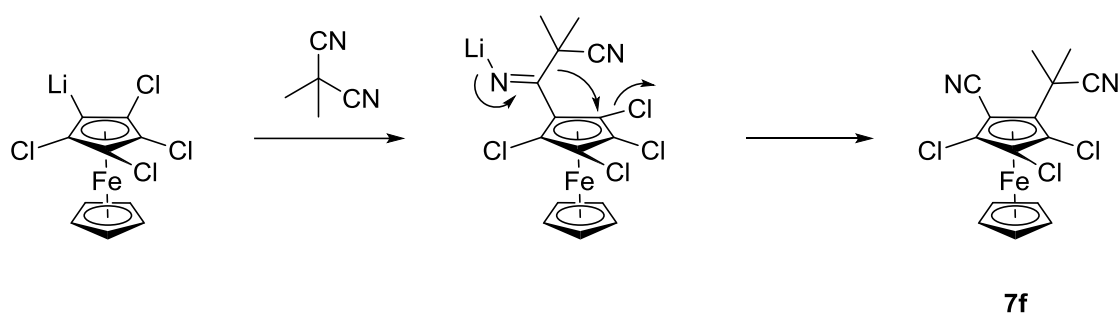


Abbildung 76: oben: dominierender Reaktionsmechanismus nach *Reeves et al.*^[74] unten: Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus zur Entstehung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f**.

Der obere Reaktionspfad entspricht dem von *Reeves et al.* aufgestellten Mechanismus mit einem 6-gliedrigen Übergangszustand, der zur Bildung der Zielverbindung führt.^[74] Der untere Reaktionspfad bildet eine Erklärung für die Bildung des 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocens **7f** als Nebenprodukt. Der Mechanismus verläuft zum oberen analog bis zu dem Punkt, wo anstelle der einfachen Abspaltung der Cyanoisopropylgruppe, eine nukleophile Substitution einer vicinalen Chlorfunktion stattfindet und das erhaltene Nebenprodukt entsteht.

Eine weitere Erklärung für dieses Nebenprodukt ist eine Eliminierungs-Additions-Reaktion. Hierbei entsteht durch die Eliminierung von LiCl eine Arin-Zwischenstufe, bei der eine C-C-Dreifachbindung im Cp-Ring vorliegt.^[145,146] Nachfolgend findet Addition des Dimethylmalononitrils statt. Dieser Mechanismus würde ebenfalls die regioselektive Einführung der Cyanoisopropylgruppe, benachbart zu einer Cyanofunktion, erklären.

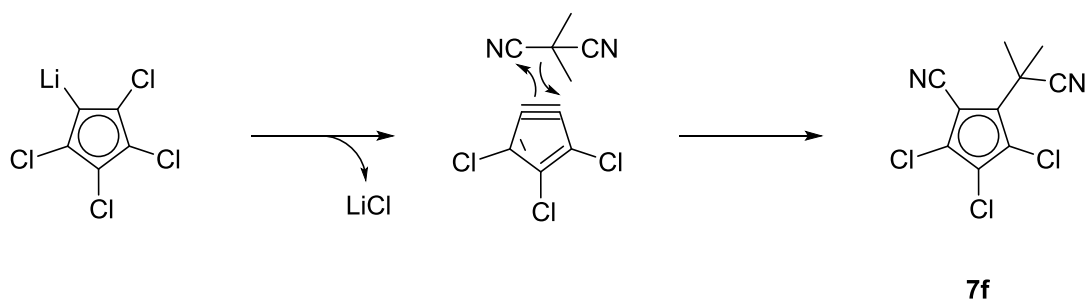


Abbildung 77: Bildung des 1,2,3,4-Tetrachlor-5-(cyanoisopropyl)ferrocens **7f** über eine Arin-Zwischenstufe; FeCp-Einheit aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Bei der weiteren Umsetzung mit ¹³Butyllithium bzw. ⁴Butyllithium von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7f** beobachtet man NMR-spektroskopisch die Bildung von Gemischen. Die massenspektrometrische Analyse zeigt keine Signale für das Dichlortricyanoferrocen ($m/z = 329$), dafür aber Signale für Produkte, bei der die Nitrilfunktion angegriffen wurde.

Analog zu den Umsetzungen von Monocyanoferrocen bei erhöhter Temperatur, entstehen Verbindungen, bei denen die Nitrilfunktion des Edukts in Keto- bzw. Iminfunktionen überführt wurde.

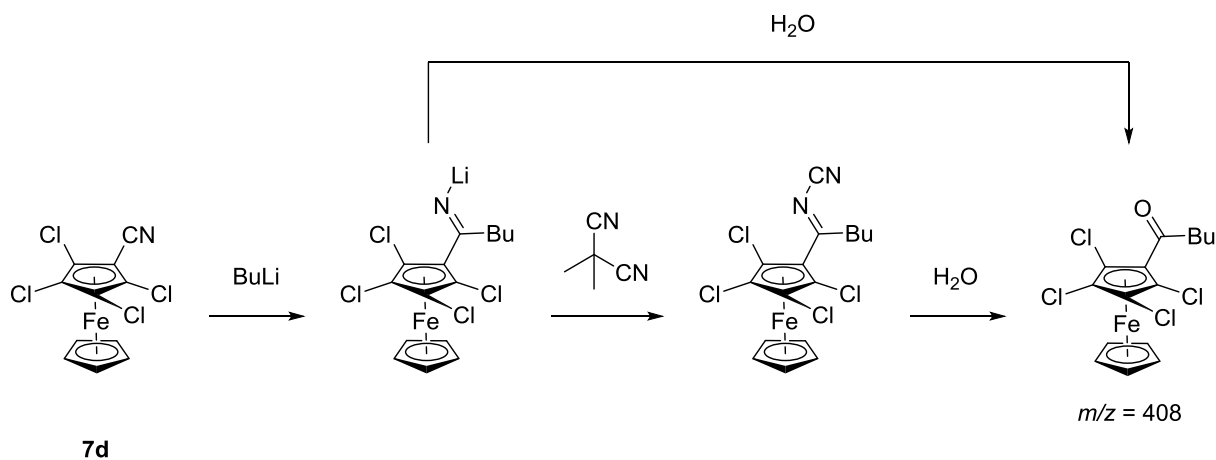


Abbildung 78: Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7d** mit Butyllithium/DMMN.

Durch die Zugabe des Lithierungsreagenzes wird wahrscheinlich die Nitrilfunktion hier erst zum entsprechenden Lithium-Imin reduziert. Nach Zugabe von DMMN bildet sich dann das cyanierte Imin, welches durch Kontakt mit H₂O zur Bildung von 1-Pentanon-1-(2,3,4,5-tetrachloroferrocen) führt. Daneben ist ebenfalls die direkte Überführung der lithiierten Spezies in die Ketoverbindung möglich (Abbildung 78).

4.3.2.2 Diskussion der Kristallstrukturen

1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7d**

Die Verbindung **7d** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Bedingt durch eine parallel zu Molekülachse verlaufende Spiegelebene, die durch die Atome C11, C14, N11, Fe und C21 verläuft, besteht die asymmetrische Einheit nur aus einer Molekülhälfte, mit ideal ekliptisch zueinander liegenden Cp-Liganden. Die Atome der Nitrilfunktion besitzen orthogonal zur Spiegelebene abgeflachte Schwingungsellipsoide, was zeigt, dass die „reale Molekülstruktur“ leicht von der durch Symmetrieansprüche bedingten Struktur abweicht, die die Kristallstrukturanalyse liefert (*Abbildung 79*).

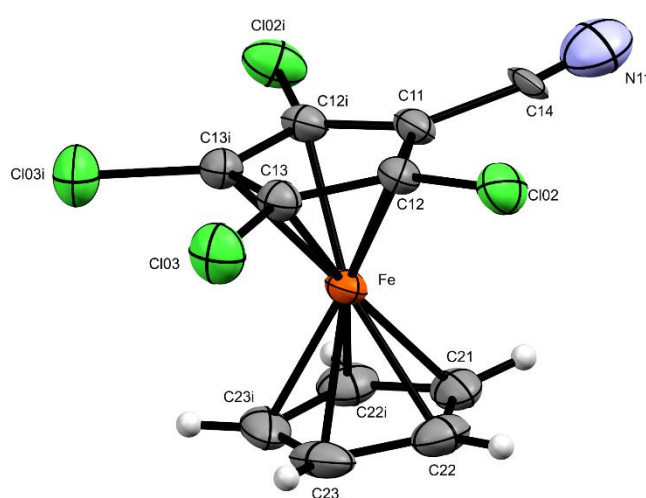


Abbildung 79: Molekülstruktur von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7d**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Abstände vom Eisen zum substituierten Cp-Liganden sind gegenüber dem unsubstituierten deutlich verkürzt. Die Bindungslängen liegen im typischen Bereich. Alle Substituenten befinden sich leicht *out-of-plane* auf der vom Eisen aus distalen Seite des Cp-Liganden. Die Struktur zeigt keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen.

Tabelle 11: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen **7d**.

Bindungslängen und Abstände (Å)			
C12-Cl02	1.706(4)	C11-C14	1.523
C13-Cl03	1.704(3)	Cl02 \cdots ECp	0.119
Fe \cdots CT ^{sub}	1.621	Cl03 \cdots ECp	0.078
Fe \cdots CT ^H	1.664	C14 \cdots ECp	0.045
N11 \cdots ECp	0.183		

1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f**

Die Verbindung **7f** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

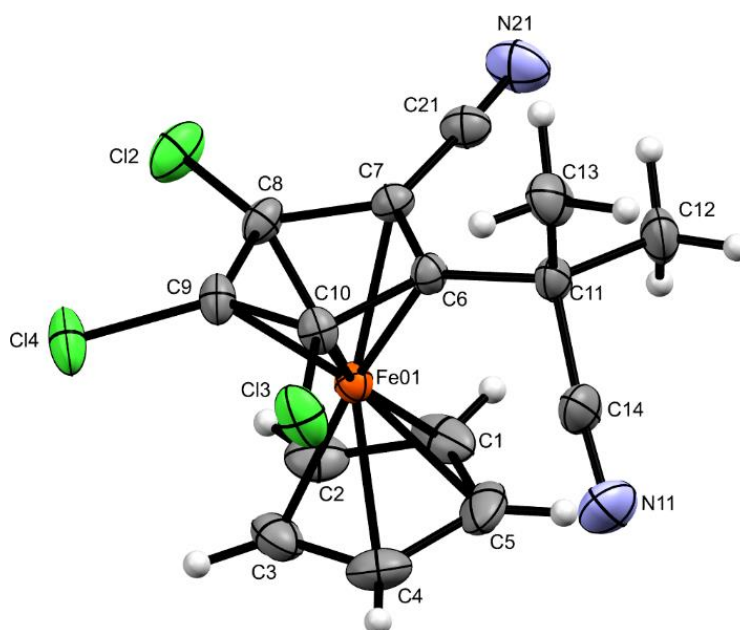


Abbildung 80: Molekülstruktur von 1,2,3-Trichlor-3-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Kristallstruktur zeigt, dass es sich um die 1,2-substituierte Verbindung handelt. Die Cp-Liganden sind ideal ekliptisch zueinander orientiert mit deutlich verkürztem $\text{Fe}\cdots\text{CT}^{\text{sub}}$ -Abstand. Während die am Cp-Liganden gebundene Nitrilfunktion exakt in der Cp-Ebene liegt, befinden sich die anderen vier Substituenten oberhalb dieser Ebene. Die Nitrilfunktion der Cyanoisopropylgruppe befindet sich unterhalb der Cp-Ebene, mit einem $\text{Fe}\cdots\text{CN}$ -Abstand von 4.142 Å, was auf lokale Interaktionen schließen lässt.^[147] Bedingt durch den sterischen Anspruch der Cyanoisopropylgruppe bestehen deutliche Unterschiede zwischen den C-C-Bindungslängen des substituierten Cp-Rings (Tabelle 12).

Tabelle 12: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f**.

Bindungslängen und Abstände (Å)			
Fe-CT ^{sub}	1.622	C11...ECp	0.088
Fe...CT ^H	1.662	N11...ECp	1.618
C12...ECp	0.066	N11...Fe01	4.142(3)
C13...ECp	0.132	C8-C12	1.712(2)
C14...ECp	0.085	C9-C14	1.706(2)
C10-C13	1.717(2)	C6-C7	1.455(2)
C7-C21	1.432(3)	C8-C9	1.402(3)
C21-N21	1.131(3)	C11-C14	1.488(3)
C14-N11	1.134(4)		
Bindungs- und Torsionswinkel (°)			
C6-C11-C12	112.7(3)	C7-C6-C11-C12	-20.4(3)
C6-C11-C13	109.8(2)	C7-C6-C11-C13	101.7(3)
C6-C11-C14	108.8(2)	C7-C6-C11-C14	-138.7(2)

4.3.3 Top-Down-Ansatz ausgehend von Pentabromferrocen **8a**

4.3.3.1 Umsetzung mit Butyllithium

Die C-Br-Bindungsenergie (285 kJ/mol) ist deutlich geringer als die einer C-Cl-Bindung (339 kJ/mol).^[148] Das heißt, dass im Gegensatz zu der von Pentachlorferrocen **3a** ausgehenden Synthese, bei Umsetzungen von Lithiumbasen mit Edukten, die sowohl brom- als auch nitrilsubstituiert sind, der Lithium-Brom-Austausch gegenüber dem nukleophilen Angriff der Nitrilfunktion bevorzugt sein kann.

Die Umsetzung von Pentabromferrocen **8a** mit ⁿButyllithium und DMMN als Cyanierungsreagenz liefert ein Gemisch an Verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad an Brom- bzw. Cyanofunktionen. Dies zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen *Halogentanz* auftritt. Neben der Übertragung von Nitrilfunktionen beobachtet man wieder die Übertragung von Cyanoisopropylgruppen. Alle Verbindungen zeigen ein hohes Maß an Lichtempfindlichkeit. Die tricyanierte Verbindung **7h** entsteht in beiden möglichen Konstitutionsisomeren, dem 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen und dem 1,2-Dibrom-3,4,5-tricyanoferrocen. Dies ist daran erkennbar, dass für alle Fraktionen die, massenspektrometrisch nachgewiesen, die tricyanierte Verbindung enthalten, im ¹H-NMR-Spektrum immer ein Doppelpeak bei einer chemischen Verschiebung von 4.81 ppm erscheint.

Die beiden Isomere lassen sich durch fraktionierte Kristallisation bzw. über HPLC (*i*hex/*i*PrOH: 80/20) trennen.

Die Verbindungen $[\text{C}_5\text{Br}_4(\text{CN})]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **7g** und $[\text{C}_5\text{Br}_2(\text{CN})_3]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$ **7h** lassen sich isolieren und charakterisieren. Vom 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen **7g** und 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen **7h** lassen sich Einkristalle durch Evaporation aus DCM erhalten, die geeignet für eine Kristallstrukturanalyse sind.

Die weitere Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrabromcyanoferrocen **7g** mit ${}^n\text{BuLi}/\text{MeOD}$ zeigt, dass im Gegensatz zum 1,2,3,4-Tetrachlorcyanoferrocen **7d** der Lithium-Brom-Austausch möglich ist.

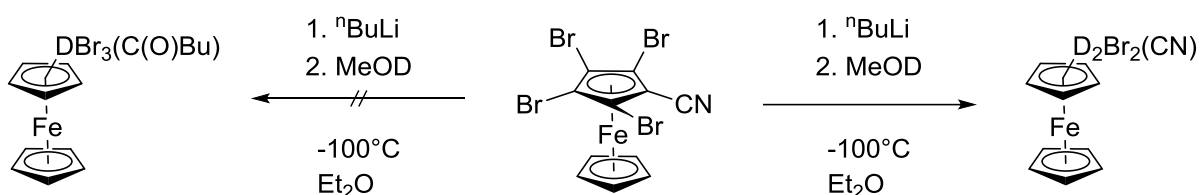


Abbildung 81: Umsetzung von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen **7g** mit 2.0 eq ${}^n\text{BuLi}$ und MeOD in Et_2O bei -100°C .

Die Bildung einer tetra- bzw. pentacyanofunktionalisierten Verbindung lässt sich nicht beobachten. Die Erklärung hängt wahrscheinlich mit der elektronischen Struktur dieser Cp-Liganden zusammen.

Elektronische Struktur von Cp-Liganden mit mehreren Akzeptorsubstituenten

Die Darstellung von Metallkomplexen mit tetra- und pentacyanierten Cp-Liganden als Anion über Salz-Metathese führt fast ausschließlich zu Verbindungen, bei der die Koordination des Cp-Liganden nicht über den Ring, sondern über die Nitrilgruppen erfolgt.^[149] Der Grund hierfür liegt darin, dass aufgrund des stark elektronenziehenden Effekts der Nitrilsubstituenten die Elektronendichte im Ring stark herabgesetzt wird (Abbildung 82).

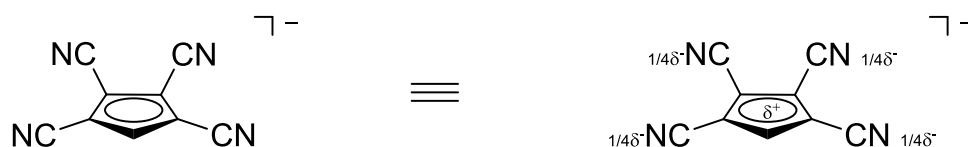


Abbildung 82: Elektronische Struktur von $\text{Cp}(\text{CN})_4$.

Dieser elektronenziehende Effekt führt dazu, dass das unkoordinierte Cp-Anion deutlich besser stabilisiert wird und die Koordination über die Cp-Substituenten favorisiert ist.^[150,152]

Darauf basierend lässt sich die These aufstellen, dass die tetracyanofunktionalisierte Verbindung thermisch nicht stabil ist und eine Konfigurationsänderung eintritt, bei der die η^5 -Bindung gebrochen wird.

4.3.3.2 Diskussion der Kristallstrukturen **1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen 7g**

Die Verbindung **7g** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen.

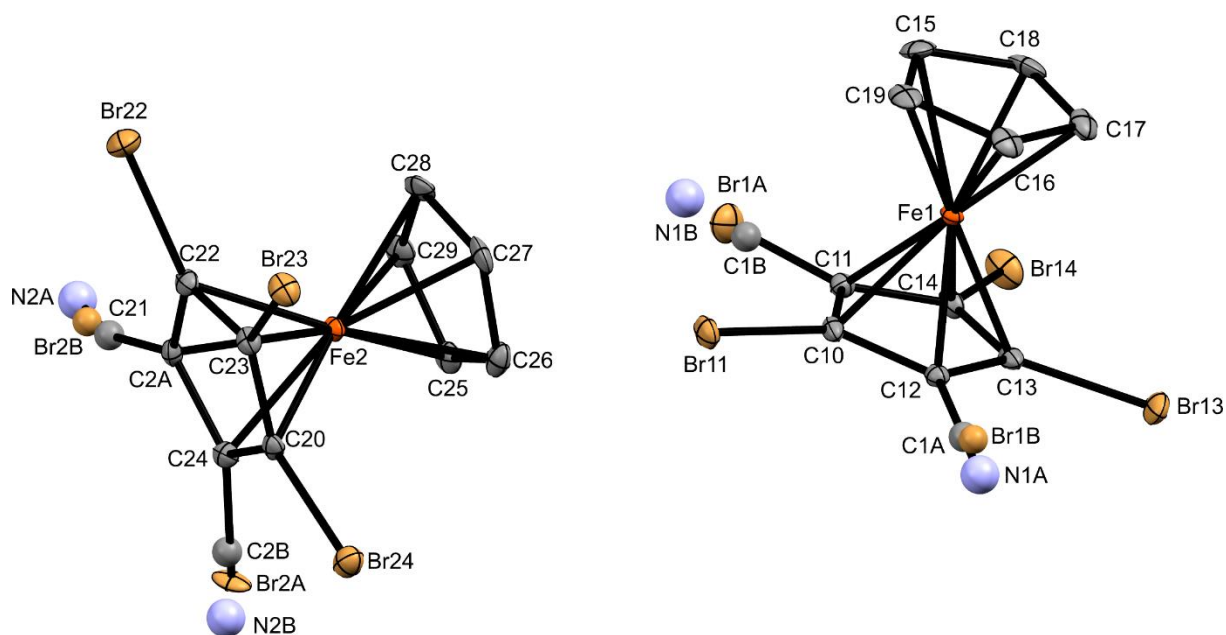


Abbildung 83: Asymmetrische Einheit von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen **7g**; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden liegen bei beiden Molekülen annähernd ekliptisch zueinander. In Bezug auf den substituierten Cp-Liganden ist bei einzelnen Brom- bzw. Cyanosubstituenten keine exakte Lagebestimmung möglich. Der Grund ist eine Fehlordnung im Kristall, bei der ein gemischtes Besetzungsverhältnis der Bromatome bzw. der Kohlenstoff-Stickstoffpositionen auftritt (Abbildung 83). Bei Molekül 1 tritt die Fehlordnung in 1,3-Position auf, bei der die Atomlage bei Br1A zu 87% brombesetzt und zu 13% nitrilbesetzt (C1B,N1B) ist (Abbildung 84). Für Br1B : (C1A;N1A) liegt das dementsprechend umgekehrte Verhältnis vor. In Bezug auf Molekül 2 tritt die Fehlordnung in 1,2-Position, mit einem jeweiligen Besetzungsverhältnis von 62% zu 38% (Br2A : C2B,N2B) bzw. umgekehrt, auf. Aufgrund der Fehlordnung lässt der erhaltene Datensatz nur bedingt strukturelle Aussagen über die betroffenen Atomlagen zu. Die $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abstände betrachtend, fällt auf, dass die Distanzen zu den substituierten Cp-Liganden

stark verkürzt sind. Zwischen den unsubstituierten Cp-Liganden benachbarter, symmetrieverwandter Moleküle (1) liegen *offset- π -stacking*-Wechselwirkungen vor. Die nicht fehlgeordneten Bromatome sind auf der distal zum Eisen liegenden Seite lokalisiert. Die Kohlenstoffbindungslängen liegen im typischen Bereich. Darüber hinaus liegen intermolekulare Brom-Kohlenstoffabstände in der Struktur vor, die deutlich unterhalb der Summe der van der Waals-Radien liegen (Tabelle 13).

Tabelle 13: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen **7g**.

Bindungslängen (Å)		Torsionswinkel (°)	
C11-Br11	1.872(6)	$\delta 1$	1.2
C13-Br13	1.874(7)	$\delta 2$	5.0
C14-Br14	1.867(6)		
C22-Br22	1.875(6)		
C23-Br23	1.878(5)		
C24-Br24	1.879(6)		
Abstände (Å)			
Br11 \cdots C25	3.242(7)	Br13 \cdots ECp	0.077
Br11 \cdots C26	3.266(7)	Br22 \cdots ECp	0.136
Br11 \cdots ECp	0.040	Br23 \cdots ECp	0.105
Br14 \cdots ECp	0.120	Br24 \cdots ECp	0.064
Fe1 \cdots CT ^{sub}	1.611	Fe2 \cdots CT ^{sub}	1.617
Fe1 \cdots CT ^H	1.657	Fe2 \cdots CT ^H	1.655

1,3-Dibrom-2,4,5-Tricyanoferrocen **7h**

Die Verbindung **7h** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Bedingt dadurch, dass die Atome C6, Fe, C3, C12 und N12 auf einer Spiegelebene liegen, beinhaltet die Verbindung nur eine Molekülhälfte in der asymmetrischen Einheit.

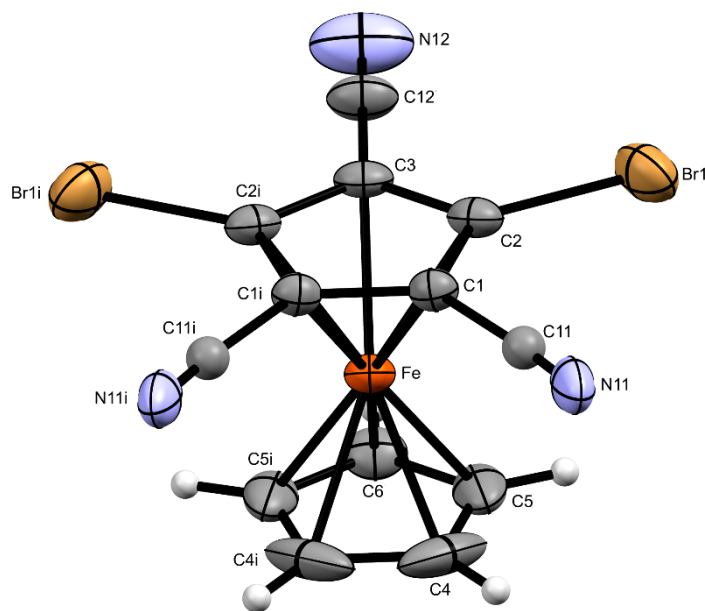


Abbildung 84: Molekülstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrrocen **7h**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; Symmetrieeoperator: $i = x, 3/2-y, z$.

Wie man anhand der abgeflachten Schwingungsellipsoide am C12-Kohlenstoff und N12-Stickstoff erkennen kann (*Abbildung 83*), weicht die „reale“ Molekülstruktur von der durch Symmetrie-Einschränkungen beeinflussten Struktur, die der Datensatz liefert, leicht ab.

Die Cp-Liganden nehmen eine ekliptische Konformation ein (δ : 0.1), wobei der Fe \cdots CT-Abstand zum substituierten Cp-Liganden deutlich verkleinert ist, während der Fe \cdots CT-Abstand zum unsubstituierten Liganden in Relation zur Ferrocengrundverbindung leicht verlängert vorliegt. Während die Nitrilfunktionen in der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen, sind die Bromatome oberhalb dieser Ebene, distal zum Eisen lokalisiert.

Tabelle 14 Ausgewählte Strukturparameter von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrrocen **7h**.

Bindungslängen und Abstände (Å)			
C2-Br1	1.87(1)	C2 \cdots C5	3.65(1)
C1-C11	1.53(1)	C1 \cdots C4	3.71(1)
C3-C12	1.50	C3 \cdots C6	3.62
N11 \cdots ECp	0.008	CT ^{sub} \cdots CT ^{H*}	3.667
C11 \cdots ECp	0.030	C12 \cdots C6	3.31
N11 \cdots H5	2.726	Fe \cdots CT ^{sub}	1.620
Br1 \cdots ECp	0.113	Fe \cdots CT ^H	1.668
C12 \cdots ECp	0.085		

*Bezieht sich auf den intermolekularen Abstand.

Es liegen schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den N11-Stickstoffatomen und dem unsubstituierten Cp-Liganden eines benachbarten Moleküls vor, die entlang der b-Achse verlaufen und zu eindimensionalen Strangstrukturen führen (Abbildung 85).

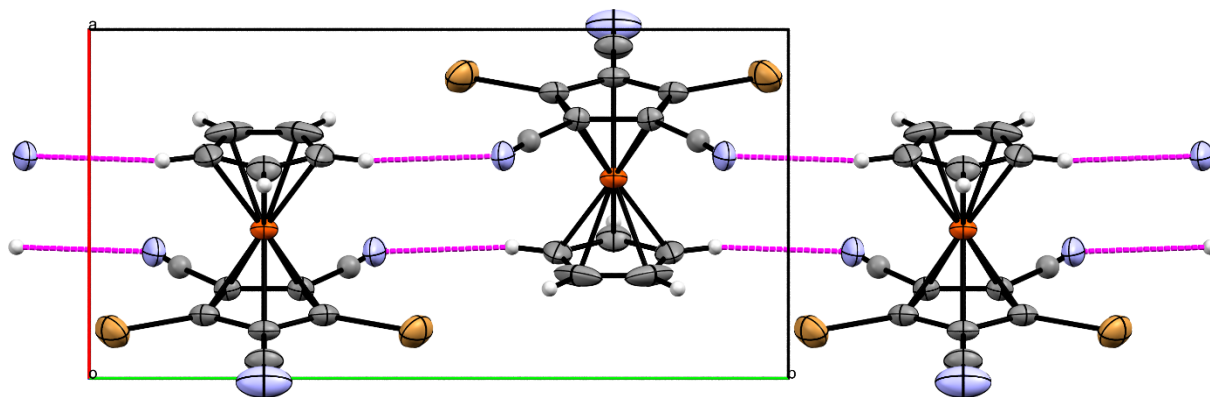


Abbildung 85: Festkörperstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen **7h**; Intermolekulare Wechselwirkungen (magenta); Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Darüber hinaus liegen *offset- π -stacking*-Wechselwirkungen zwischen dem substituierten Cp-Ring und dem unsubstituierten Cp-Liganden benachbarter Moleküle vor, die in Richtung der Nitrilfunktion (C12;N12) versetzt sind (Tabelle 14).

4.3.4 Darstellung höhercyanierter Ferrocene über formylsubstituierte Ferrocene

Aldehyde lassen sich über das korrespondierende Oxim als Zwischenprodukt zum Nitril reduzieren.^[72] Literaturbekannt ist die Synthese des 1,2-Diformyl- (**9d**) und 1,2,3-Triformylferrocens (**9g**).^[153] Des Weiteren gelang die 2016 publizierte Darstellung des 1,2-Dicyanoferrocens **9i** unter Verwendung des 1,2-Formylferrocens **9d** als Edukt.^[72] Vor diesem Hintergrund bietet es sich an zu untersuchen, ob über diesen Weg ebenfalls höhercyanierter Ferrocene dargestellt werden können bzw. ob es möglich ist, von di- und trifunktionalisierten Verbindungen größere Mengen herzustellen, um damit mehr Untersuchungen der Reaktivität durchführen zu können. Da Aldehyde durch Umsetzung mit Lithiumbasen zur Reduktion zu entsprechenden Alkoholen bzw. zur Polymerisation neigen, muss vor der Einführung einer weiteren Formylgruppe an die Aldehydfunktion eine Schutzgruppe eingeführt werden. In der Veröffentlichung der Synthese des Triformylferrocens wurde hierfür die Formyl- in eine 1,3-Dioxanylfunktion überführt und anschließend mit ^sButyllithium eine weitere Formylgruppe in *ortho*-Position eingeführt.^[153] Basierend darauf ergibt sich folgendes Syntheschema:

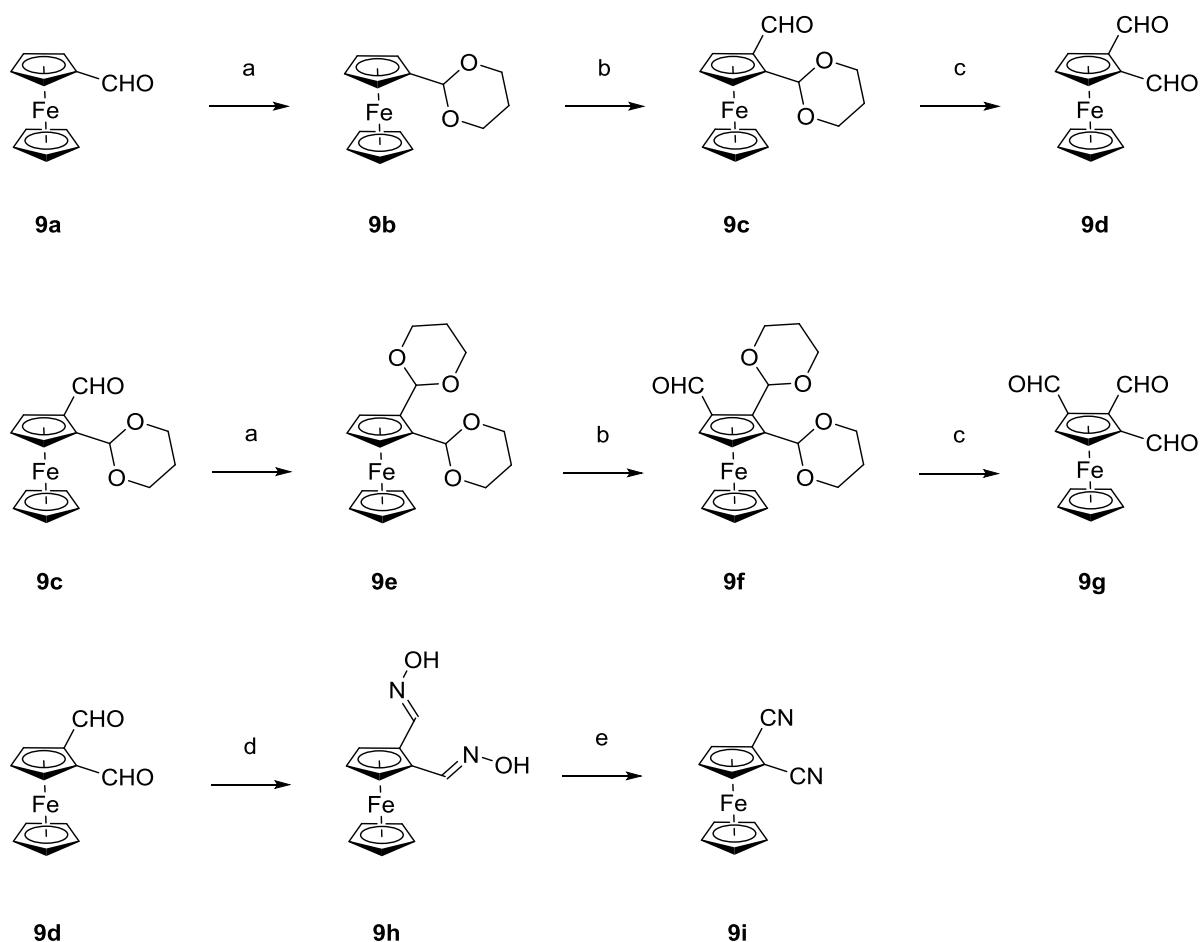


Abbildung 86: Synthese von höher formylierten Ferrocenen (oben); Darstellung des 1,2-Dicyanoferrrocen **9i** ausgehend von 1,2-Diformylferrocen **9d** (unten); a: 1,3-Propandiol, TsOH, C₆H₆; b: ^sButyllithium, DMF; c: TsOH, H₂O; d: NH₂OH · HCl, NaOAc; KO^tBu, 2,4-dinitrofluorbenzol.

Die Darstellung der formylierten Verbindungen wurde analog zur von *Bunz et al.* entwickelten Synthese durchgeführt. Die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen bis hin zum 1,2-Bis(2-(1,3)-dioxanyl)-3-formylferrocen **9e** sowie des 1,2-Formylferrocens **9d** kann NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den literaturbekannten Werten nachvollzogen werden. Im Gegensatz dazu können die Ausbeuten nicht reproduziert werden und liegen für alle drei Syntheseschritte, der Acetalisierung, der Formylierung und der Entfernung der Schutzgruppe, zwischen einem Drittel und der Hälfte der Literaturwerte. Darauf basierend ist eine Weiterführung über diesen Weg mit dem Ziel, größere Mengen an den di- und tricyanierten Verbindungen darzustellen, nicht realisierbar.

Während der Synthese werden Einkristalle von (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen **9b** und 1,2-Bis(2-(1,3)-dioxanyl)ferrocen **9e** erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. Da die

Molekülstrukturen der Verbindungen interessante Festkörpermotive aufweisen, wurden diese einem Strukturvergleich unterzogen.

Ebenfalls dargestellt werden 1-Fluor-(2-(1,3)-dioxanyl)ferrocen **9j** und 1-(2-(1,3)-Dioxanyl)-2-cyanoferrocen **9k** ausgehend von (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen **9b** und Umsetzung mit ^sButyllithium/NFSI bzw. ^sButyllithium/DMMN. Beide lassen sich effizient durch oxidative Purifizierung aufreinigen.^[154]

Vergleichende Diskussion der Molekülstrukturen von (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen **9b** und 1,2-Bis(2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen **9e**

Die Verbindung **9b** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$. Die disubstituierte Verbindung 1,2-Bis(2-1,3-Dioxanyl)ferrocen **9e** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$. Die asymmetrischen Einheiten der Verbindungen sind in Abbildung 87 dargestellt.

Bei beiden Verbindungen beobachtet man, dass sich der Fe...CT-Abstand zu beiden Cp-Liganden durch die Einführung des Substituenten leicht verkürzt. Für beide Verbindungen beobachtet man ebenfalls eine näherungsweise ekliptische Orientierung der Cp-Liganden zueinander.

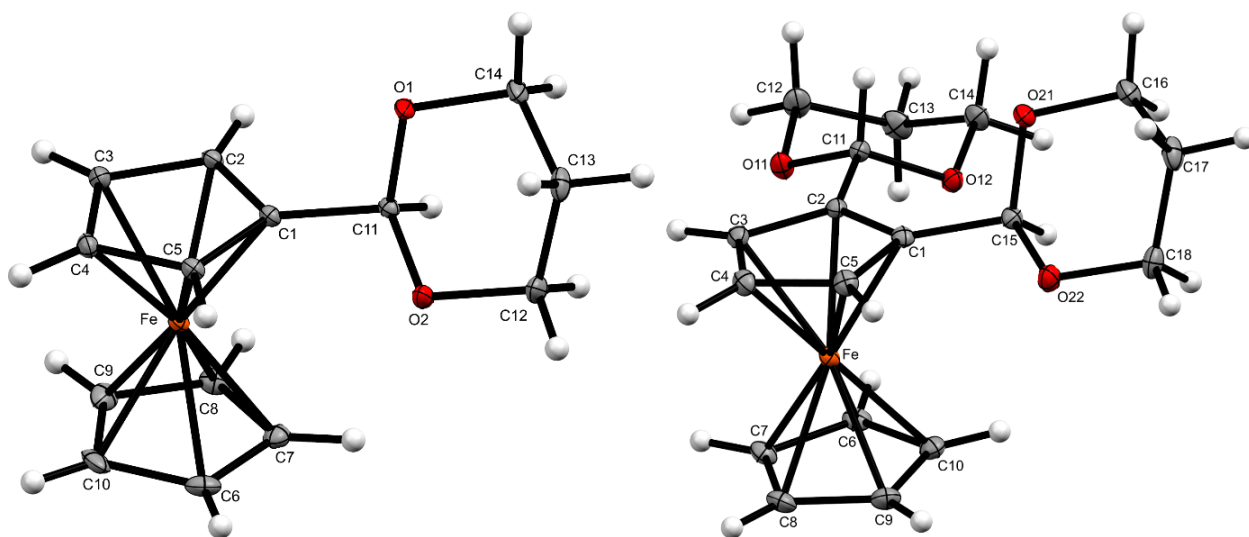


Abbildung 87: links: Molekülstruktur von (2-(1,3)-Dioxanyl)ferrocen **9b**; rechts: 1,2-Bis(1,3-dioxan-2-yl)ferrocen **9e**. Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Dioxanylgruppen nehmen in allen drei Fällen eine sesselförmige Konformation ein. Die O-C-O-Winkel der Acetalfunktion sind in allen drei Fällen leicht aufgeweitet (Tabelle 15).

Die C-C-Bindungen vom Cp-Ring zur Acetalfunktion sind ebenfalls verlängert. Für die monosubstituierte Verbindung befindet sich der Dioxanylring größtenteils oberhalb der Cp-Ebene, distal zum Eisen. Hierbei liegt der eine der Sauerstoffe (O2) annähernd in der Cp-Ebene, während das zweite Sauerstoffatom senkrecht zur Cp-Ebene (O1) lokalisiert ist (Tabelle 15). Die C-C- und C-O-Bindungslängen des Dioxanylrings liegen im typischen Bereich.

Für die disubstituierte Verbindung beobachtet man, dass der am C1 Kohlenstoff gebundene Dioxanylring (Abbildung 87) eine ähnliche räumliche Orientierung einnimmt wie im Falle der monosubstituierten Verbindung. Bedingt durch die Sterik nimmt der benachbarte Ring dagegen eine zum Cp-Liganden äquatoriale Orientierung ein. Der Winkel am Acetalkohlenstoff ist ebenfalls aufgeweitet.

Intermolekulare Wechselwirkungen betrachtend, bilden bei der monosubstituierten Verbindung **9b** die Sauerstoffatome Kontakte zum substituierten Cp-Ring wie auch zu Dioxanylringen benachbarter Moleküle aus, die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. OH-Kontakte sind auch bei der disubstituierten Verbindung zu beobachten, wobei zusätzliche nicht klassische CH-Wechselwirkungen in der Struktur vorliegen.

Tabelle 15: Ausgewählte Strukturparameter von 1- **9b** und 1,2-Bisdioxanylferrocen **9e**.

[C₅H₄(diox)]Fe[C₅H₅]		[C₅H₃(diox)₂]Fe[C₅H₅]	
Bindungslängen und intramolekulare Abstände (Å)			
Fe...CT ^{sub}	1.649	Fe...CT ^{sub}	1.640
Fe...CT ^H	1.649	Fe...CT ^H	1.644
C1-C11	1.489(2)	C1-C15	1.491(2)
C1-C2	1.429(3)	C2-C11	1.493(2)
C1-C5	1.427(2)	C1-C2	1.428(2)

Bindungs- und Torsionswinkel (°)			
δ	2.2	δ	6.0
C5-C1-C11-O1	-93.1(2)	C1-C2-C11-O11	161.8(2)
C5-C1-C11-O2	26.9(2)	C1-C2-C11-O12	39.1(2)
O1-C11-O2	111.3(1)	C5-C1-C15-O21	-103.0(2)
		C5-C1-C15-O22	16.8(2)
		O11-C11-O12	111.4(1)
		O22-C15-O21	111.6(1)
Intermolekulare Abstände (Å)			
H2...O2	2.526	C3-H18B	2.666
H11...O1	2.414	O11-H17B	2.556

4.3.5 Synthese ausgehend von Bromferrocen

Die mäßigen Ausbeuten bei der Umsetzung von Cyanoferrocen **7a** sind zum großem Teil darauf zurückzuführen, dass die Nitrilfunktion nur einen schwach *ortho*-dirigierenden Effekt besitzt und daher die lithiierte Zwischenstufe nicht hinreichend gut stabilisiert werden kann.

Daher ist eine Idee zur Darstellung höher cyanierter Produkte, von einem Edukt wie Bromferrocen **2a** auszugehen, das einen Substituenten mit deutlich stärker *ortho*-dirigierenden Effekt besitzt. In der Form würden sich theoretisch in hohen Ausbeuten erst zwei Nitrilfunktionen einführen lassen. Die Bromfunktion lässt sich im späteren Syntheseverlauf durch Lithium-Brom-Austausch substituieren. Von einer größeren Menge der tricyanierten Verbindung ließen sich anschließend vielleicht durch weitere Umsetzung doch höhercyanierte Verbindungen erhalten.

Die Umsetzung von Bromferrocen **1a** mit LiTMP/DMMN wird unter identischen Standardbedingungen mehrfach durchgeführt, wobei unterschiedliche Chargen an DMMN verwendet wurden. Sie lieferte allerdings nur bei einer Umsetzung 1-Brom-2-cyanoferrocen in einer Ausbeute von unter 5%. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrische Analysen zeigen, dass neben der Rückgewinnung des Edukts (<95%) zum kleinen Teil Dibromtricyanoferrocen **7h** (< 3%) entsteht. Darüber hinaus bildet sich als Nebenprodukt 2,2',3,3'-Tetracyanobutan von dem sich bei -28°C Einkristalle erhalten lassen.

4.4 Untersuchungen der elektronischen Struktur cyanierter Ferrocene

4.4.1 Cyclovoltammometrische Messungen des 1,2,3-Tricyanoferrocen 7c

Die Cyclovoltammometrie-Messungen wurden in Acetonitril mit Ferrocen als internen Standard aufgenommen.

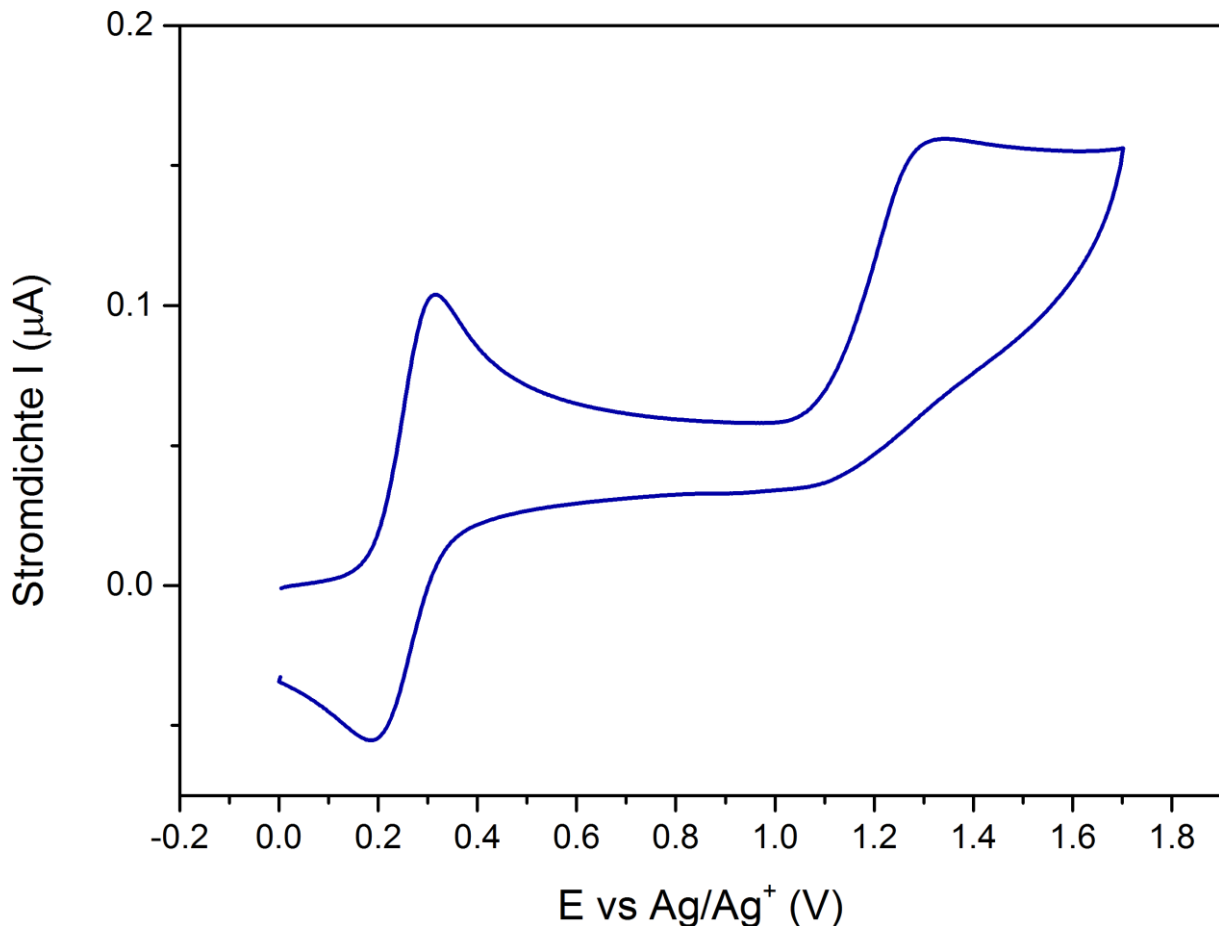


Abbildung 88: Cyclovoltammogramm von 1,2,3-Tricyanoferrocen 7c (0.1 M); Potentialbereich 0°V-1°V; Vorschubgeschwindigkeit 50°mV/s, Ferrocen als interner Standard; Leitsalz NEt₄PF₆ (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

Das lokale Maximum bei ca. 0.3 V stellt die Oxidation des verwendeten Standards zum Ferroceniumion dar. Der Oxidationspeak des 1,2,3-Tricyanoferrocens liegt bei $E_{1/2} = 1.343$ V (vs. Ag/Ag⁺) und stellt einen Ein-Elektronenübergang dar. Die Messung ohne internen Standard lieferte das identische Ergebnis. Es zeigt sich, dass der elektronenziehende Effekt der Nitrilgruppen die Ladungsdichte am Eisen deutlich verändert und das Oxidationspotential im Vergleich zur Ferrocen stark erhöht. Die tricyanierte Verbindung besitzt eines der höchsten Redoxpotentiale von Ferrocenderivaten. Aufgrund der nicht klar definierten Reduktion bei ca 1.2 V ist nicht eindeutig bestimmbar, ob ein quasireversibler Prozess vorliegt.

Die Monocyanoferrocenverbindung besitzt in Acetonitril ein Redoxpotential von 0.436 V vs. Fc/Fc⁺ und 1,2-Dicyanoferrocenverbindung eines von 0.860 V.^[72]

Bei weiterbestehendem linearen Zusammenhang zwischen Substituenten und dem Redoxpotential sollte für eine Ferrocenverbindung mit drei Cyanogruppen das Redoxpotential bei 1.280 V liegen.

Basierend auf dem kathodischen Peak (1.03 V vs Fc/Fc⁺) der untersuchten Verbindung und der Tatsache, dass $E_{1/2}$ leicht tiefer liegt, zeigt das für die tricyanierte Verbindung kein linearer Zusammenhang mehr besteht. Eine Möglichkeit ist, dass bei dieser Spannung eine Oxidation der Nitrilfunktion stattfindet.

4.4.2 Cyclovoltammometrische Messungen des 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen 7h

Vom 1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen wurde ebenfalls ein Cyclovoltammogramm aufgenommen, wobei zudem der reduktive Prozess zum korrespondierenden Anion aufgenommen wurde.

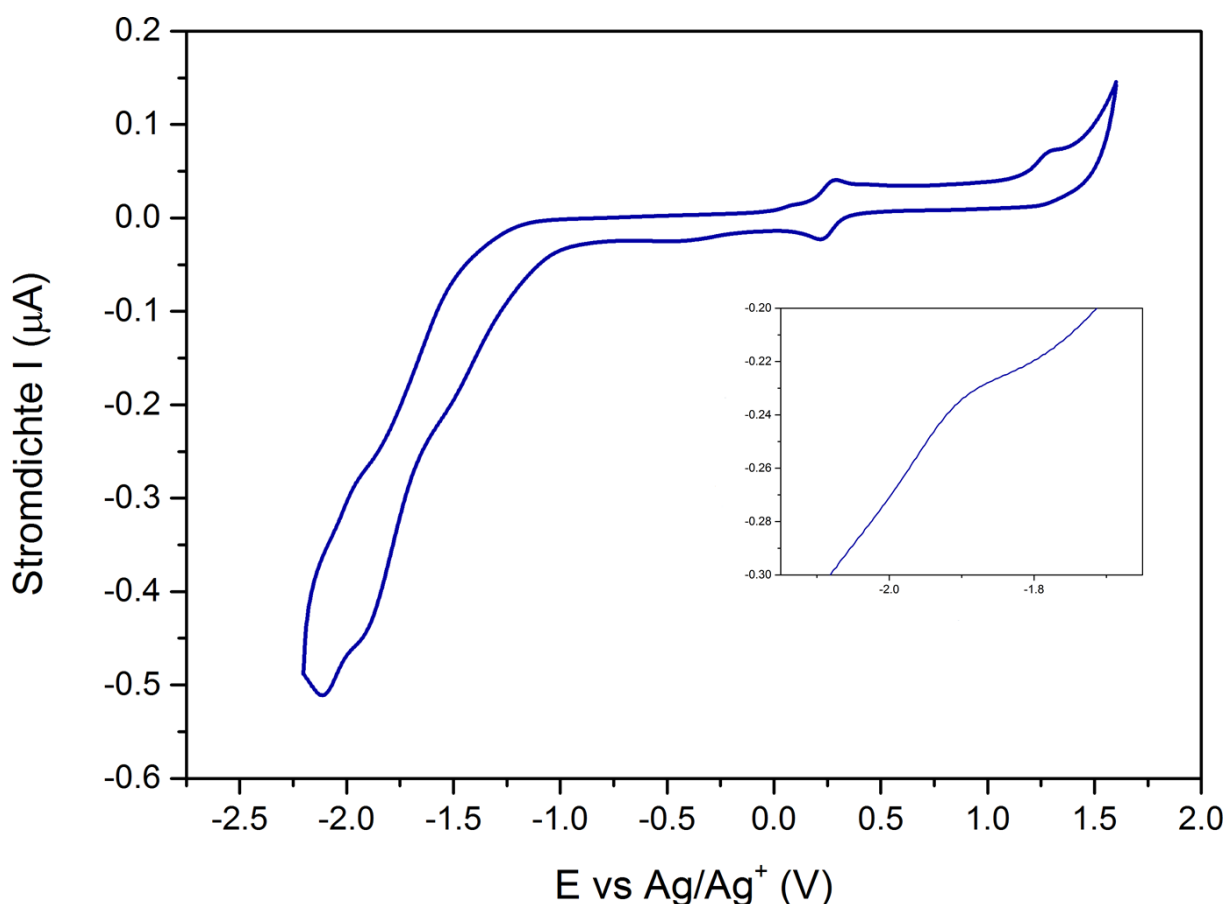


Abbildung 89: Cyclovoltammogramm von 1,3-Dibrom-2,4,5-Tricyanoferrocen (1 mM) **7h**; Potentialbereich -2.2°V-1.7°V; Vorschubgeschwindigkeit 50°mV/s, Ferrocen als interner Standard; Leitsalz NEt₄PF₆ (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

Der Oxidationspeak des Tribromdicyanoferrocen liegt ebenfalls bei ca. 1.03 V und damit im gleichen Bereich wie das 1,2,3-Tricyanoferrocen. Deutlich zu erkennen ist, dass bereits das

Lösungsmittel zum Teil oxidiert wird. Der Reduktionspeak, der die Reduktion der Neutralverbindung zum Ferrocenid-Ion darstellt, liegt bei -2.07 V. Anders als bei den untersuchten, thiofunktionalisierten Ferrocenverbindungen lässt sich für diese Reduktion ein korrespondierender Oxidationspeak zumindest grob zuordnen bei ca. -1.90 V (Vergrößerung in *Abbildung 20*, links). Die Reduktion von Ferrocenen ist im Allgemeinen irreversibel, da das korrespondierende Anion unter den Messbedingungen nicht stabil ist. Für die Ferrocen Grundverbindung stellt die Reduktion unter Standardbedingungen ebenfalls einen irreversiblen Prozess dar. Dagegen ist bei einer Messtemperatur von -45°C die reduzierte Verbindung hinreichend stabilisiert, um einen reversiblen Redoxprozess zu beobachten.^[155]

Als Hypothese lässt sich aufstellen, dass die reduzierte Form durch elektronenziehende Substituenten besser stabilisiert wird, was dazu führt, dass bei Ferrocenen mit mehreren Akzeptorsubstituenten, wie dem 1,3-Dibrom-2,4,5-Tricyanoferrocen **7h**, zunehmend ein quasireversibler Prozess vorliegt. Umgekehrt ist bei der Oxidation zum korrespondierenden Ferroceniumion für diese Verbindungen die kationische Form schlechter stabilisiert und als Konsequenz ein Übergang zu einem irreversiblen Redoxprozessen stattfindet.

Daneben ist ebenfalls die Reduktion der Nitrilfunktion möglich.

4.5 1,2-disubstituierte Cyanoferrocene

Neben den charakterisierten Ferrocenverbindungen wird ebenfalls das 1-Fluor-2-cyanoferrocen **7i**, ausgehend von Fluorferrocen **1b** in 36% Ausbeute dargestellt. Als Nebenprodukt erhält man 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen **7j** (20%).

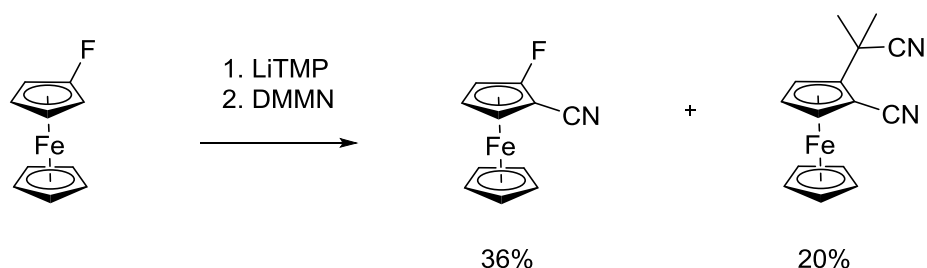


Abbildung 90: Umsetzung von Fluorferrocen mit LiTMP/DMMN.

Die Bildung dieses Nebenprodukts kann durch den analogen Mechanismus, wie beim 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7f**, erklärt werden.

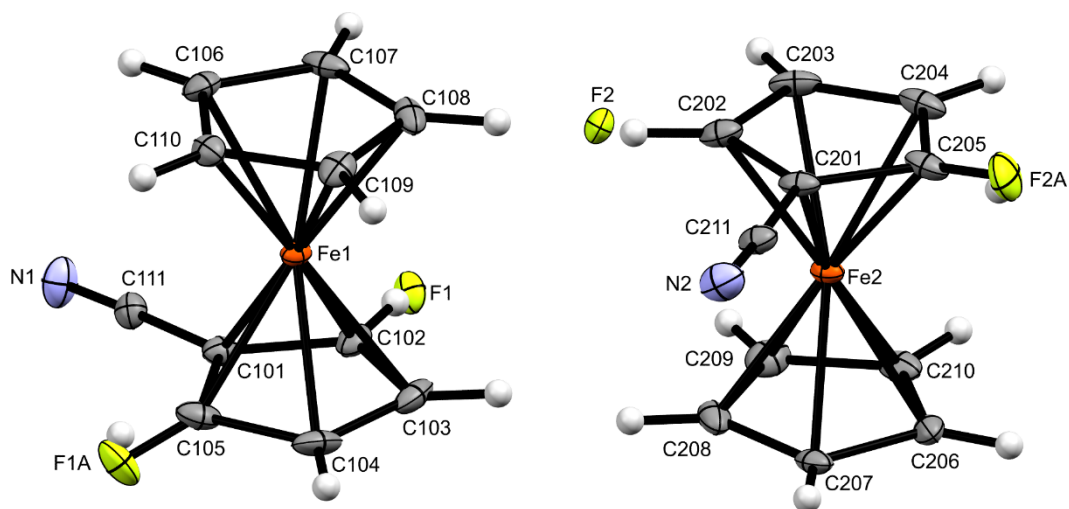


Abbildung 91: Asymmetrische Einheit von 1-Fluor-2-cyanoferrocen **7i**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1-Fluor-2-cyanoferrocen **7i**

Die Verbindung **7i** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen. Da es sich um die *Rac*-Verbindung handelt, sind von der Cyanogruppe aus gesehen, die *ortho*-Positionen im 1:1 Verhältnis fluorsubstituiert. In der Festkörperstruktur beobachtet man, dass bei beiden Molekülen die *ortho*-Positionen jeweils teilbesetzt sind.

Bei Molekül 1 ist die Atomlage bei F1 zu 84% fluorbesetzt und bei F1A zu 16% (Abbildung 91). In Bezug auf Molekül 2 ist die mit F2 gekennzeichnete Position zu 81% fluor- und zu 19% wasserstoffbesetzt. Bei der Position F2A liegt dementsprechend das umgekehrte Verhältnis vor.

Die Cp-Liganden stehen bei beiden Molekülen verdreht zueinander. Auffällig ist die Orientierung der Substituenten relativ zum Eisen. Während die Nitrilfunktion bei den anderen strukturchemisch charakterisierten Verbindungen sämtlich in der Cp-Ebene liegen, beobachtet man bei beiden Molekülen eine *out-of-plane*-Orientierung. Für die Fluorsubstituenten liegt ebenfalls eine Lokalisation distal zum Eisen vor (Tabelle 16).

Tabelle 16: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Fluor-2-cyanoferrocen **7i**.

Bindungslängen (Å)		Torsionswinkel (°)	
C201-C211	1.427(3)	$\delta 1$	13.1
C211-N2	1.144(3)	$\delta 2$	11.2
C101-C111	1.423(3)		
C111-N1	1.142(3)		
Abstände (Å)			
F1A...H108	2.309	N2...F2A	2.672
F2A...ECT2	0.188	N...ECT1	0.169
F1A...ECT1	0.251	N...ECT2	0.067
F1...ECT1	0.076	Fe2...CT ^{sub}	1.638
F2...ECT2	0.082	Fe1...CT ^H	1.652
Fe1...CT ^{sub}	1.639	Fe2...CT ^H	1.651

1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen **7j**

Die Verbindung **7j** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$.

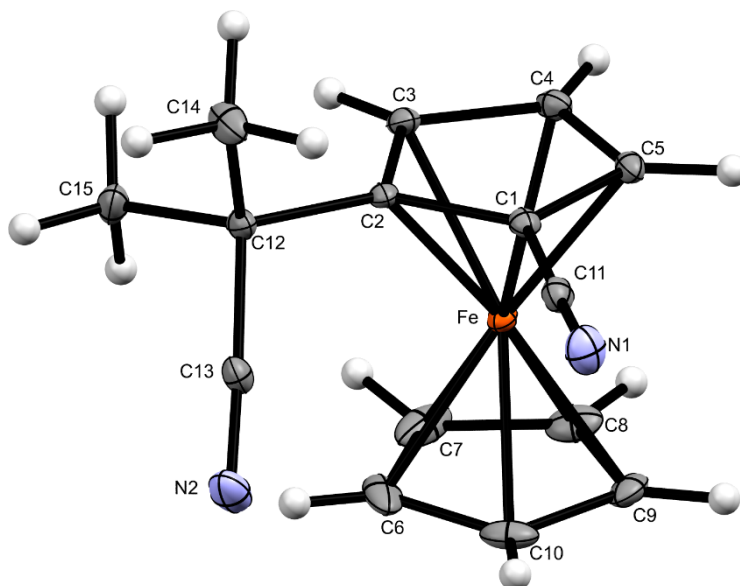


Abbildung 92: Molekülstruktur von 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen **7j**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden stehen verdreht zueinander mit einem leicht verkürzten Fe-CT-Abstand zum substituierten Cp-Ring in Relation zum unsubstituierten Ring. Analog zur Struktur des 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen **7j** ist die Cyanoisopropylgruppe so orientiert,

dass die Nitrilfunktion sich unterhalb der Cp-Ebene proximal zum Eisen befindet. Der Stickstoff-Eisen Abstand beträgt 4.108 Å. Während die ringgebundene Nitrilgruppe in der Cp-Ebene liegt, ist der ringgebundene Kohlenstoff der Cyanoisopropylgruppe oberhalb dieser lokalisiert. In Bezug auf intermolekulare Wechselwirkungen liegen nicht klassische C-H-Kontakte zwischen den substituierten und den unsubstituierten Cp-Liganden benachbarter Moleküle vor. Ebenso bestehen bei beiden Nitrilgruppen NH-Kontakte (Tabelle 17).

Tabelle 17: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen 7j.

Bindungslängen (Å)		Torsionswinkel (°)	
C11-N1	1.148(2)	δ	8.5
C13-N2	1.146(2)	C1-C2-C12-C13	-52.2(2)
C1-C2	1.442(2)	C1-C2-C12-C14	66.5(2)
C5-C4	1.417(2)	C1-C2-C12-C15	-171.0(1)
Intermolekulare Abstände (Å)			
C6...H5	2.651	Fe...CT ^{sub}	1.637
N1...H9	2.596	Fe...CT ^H	1.650
N2...H3	2.615	Fe...N2	4.108
C12...ECT	0.121		

4.6 Einfluss von Cyanosubstituenten auf die chemische Verschiebung δ

Mit dem Einführen einer steigenden Anzahl von Cyanogruppen am Ferrocensystem beobachtet man bei allen NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen dominant eine starke Tieffeldverschiebung des unsubstituierten Cp-Liganden in den ^1H -Spektren. Der analoge Tieffeldverschiebungstrend des unsubstituierten Cp-Rings ist für die nur cyanosubstituierten Ferrocene ebenso in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu beobachten. In Bezug auf die chlorierten und bromierten Verbindungen liegt die chemische Verschiebung des unsubstituierten Cp-Liganden bei ca. 80 ppm und ändert sich durch die Halogen-Nitril-Substitution nur marginal und ohne erkennbaren Trend.

Tabelle 18: Chemische Verschiebungen δ des C₅H₅-Rings von cyanosubstituierten Ferrocenen.

Verbindung	¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR{ ¹ H} (ppm)
Cyanoferrocene [C₅H_{5-x}(CN)_xFe[C₅H₅]		
[C ₅ H ₅]Fe[C ₅ H ₅]	4.16	
[C ₅ H ₄ (CN)]Fe[C ₅ H ₅]	4.34*	70.54*
[C ₅ H ₃ (CN) ₂]Fe[C ₅ H ₅]	4.49**	72.4**
[C ₅ H ₂ (CN) ₃]Fe[C ₅ H ₅]	4.77	76.4
Chlorcyanoferrocene [C₅Cl_{5-x}(CN)_xFe[C₅H₅]		
[C ₅ Cl ₄ (CN)]Fe[C ₅ H ₅]	4.53	79.6
[C ₅ Cl ₃ (CN) ₂]Fe[C ₅ H ₅]	4.43	77.8
[C ₅ Cl ₃ (CN)(C ₄ H ₆ N)]Fe[C ₅ H ₅]	4.61	78.7
Bromcyanoferrocene [C₅Br_{5-x}(CN)_xFe[C₅H₅]		
[C ₅ Br ₄ (CN)]Fe[C ₅ H ₅]	4.46	79.7
[C ₅ Br ₃ (CN) ₂]Fe[C ₅ H ₅]	4.46	80.7
[C ₅ Br ₂ (CN) ₃]Fe[C ₅ H ₅]	4.81	

*V. N. Nemkin, A. Y. Maximov, *Organometallics* **2007**, 26(13), 3138.

M. A. Abdulmalic, S. W. Lechrich, H. Lang, T. Ruffer, *Can. J. Chem.* **2016, 94, 547.

5 Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene

5.1 Allgemeines

Organosiliziumverbindungen sind aufgrund der geringen Polarität der Kohlenstoff-Siliziumbindung deutlich unreaktiver als andere Metall- bzw. Halbmetall-Kohlenstoffverbindungen und daher auch inert gegenüber einer großen Bandbreite an funktionellen Gruppen, weshalb sie in der organischen Synthese auch als Schutzgruppe verwendet werden.^[156,157] Gleichzeitig lässt sich die C-Si-Bindung nukleophil aktivieren, was diese Verbindungen zu sehr vielseitigen Reaktanden macht, die insbesondere die Möglichkeit bieten, C-C-Bindungen zu knüpfen.^[158,159] Ein entscheidender Vorteil in der organischen Synthese von Organosiliziumverbindungen ist zudem die sehr gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.^[160]

Des Weiteren besitzen siliziumfunktionalisierte Verbindungen im Vergleich zu ihren analogen, rein organischen Verbindungen einen erhöhten Dampfdruck, was sie für Anwendungen in Richtung OMCVD interessant macht.^[161,162]

Organosiliziumverbindungen, insbesondere mit sterisch anspruchsvollen Gruppen wie Trimethylsilylsubstituenten zeigen strukturelle Deformationen, die zu außergewöhnlichen molekularen Eigenschaften wie sehr niedrigen Ionisierungsenergien und Ladungsdelokalisation führen. Die Untersuchung der Darstellungsmöglichkeiten sowie die Kristallstrukturen von Verbindungen mit mehreren Trimethylsilylgruppen hat als Ziel ein besseres Verständnis zu entwickeln, welchen Effekt dieser Substituent auf die molekularen Eigenschaften der Verbindungen hat.^[163]

Einige literaturbekannte SiMe₃-substituierte Cp-Liganden und Cp-Komplexe

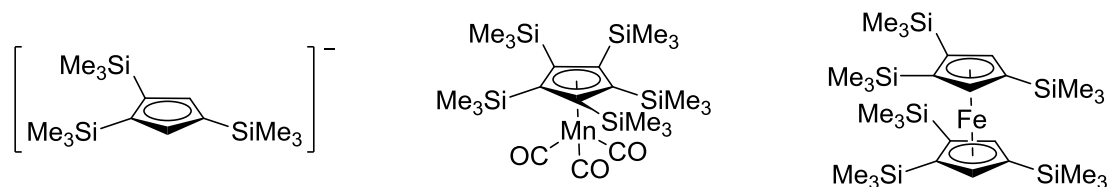


Abbildung 93: Ausgewählte Cp-Liganden-Verbindungen mit SiMe₃-Substituenten.

In Bezug auf Cp-Liganden mit SiMe₃-Substituenten ist u.a. die nicht metallkoordinierte 1,2,4-substituierte Verbindung literaturbekannt (*Abbildung 93*).^[164]

Wenn man zudem neutrale trimethylsilylsubstituierte Cyclopentadienylverbindungen betrachtet wurden von *Jutzi et al* die 1,3,5-tri- und die 2,3,5,5-tetrasubstituierte Verbindungen dargestellt.^[165] Darüber hinaus ist die Synthese der perfunktionalisierten Verbindung, ausgehend von Hexachlorcyclopentadien, in der Literatur beschrieben.^[166]

In Bezug auf Metallkomplexe mit trimethylsilylsubstituierten Cp-Liganden existieren einige 1,3-substituierte und 1,2,4-substituierte Verbindungen.^[164,167] Die Tatsache, dass nur sehr wenige höhersubstituierte Verbindungen literaturbekannt sind, liegt im großen sterischen Anspruch des SiMe₃-Substituenten begründet, der die Synthese dieser Verbindungen erschwert.

Für Komplexe mit *Piano-stool*-Geometrie wurde die Darstellung der persilylierten Cymantrenverbindung über HRMS nachgewiesen.^[168] Die Kristallstrukturen liegen bis zur tetrasilylierten Cymantrenverbindung mit diesem Substituenten vor.^[169,170]

Bislang existiert von silylierten Metallocenen die Struktur des 1,3-Bis(trimethylsilyl)-ruthenocens,^[171] sowie die Struktur des 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocens.^[172] Metallocenverbindungen mit mehr als drei SiMe₃-Gruppen an einem Cp-Liganden sind bislang nicht literaturbekannt. Vor diesem Hintergrund wurde untersucht, ob die Darstellung der Pentakis(trimethylsilyl)ferrocens **8e** möglich ist.

5.2 Syntheseroute zum 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen

Die Trimethylsilylfunktion besitzt keinen *ortho*-dirigierenden Effekt und wird stattdessen sogar eingesetzt, um mit Systemen, in denen *Halogentanz* auftreten kann, die vicinale Position zu blockieren.^[87] Aufgrund dessen scheidet ein *bottom-up*-Ansatz, ausgehend von Mono(trimethylsilyl)ferrocen, aus. Ein „*mixed*“-Ansatz, mit Monobromferrocen **1a** startend, der im Falle der Alkylthio- und Arylthiosubstituenten sehr erfolgreich war, scheidet ebenfalls aus. Der Grund liegt darin, dass vom 1-Brom-2,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen als Zwischenprodukt, bedingt durch die SiMe₃-Substituenten, die Basizität der Protonen in *ortho*-Position erhöht wird, so dass zumindest sehr wahrscheinlich keine weitere Lithiierung möglich ist.^[173]

Daher wird ein *top-down*-Ansatz gewählt, beim dem ausgehend von Pentabromferrocen durch sukzessiven Lithium-Brom-Austausch und elektrophiler Substitution, SiMe₃-Gruppen bis zur pentasilylierten Verbindung eingeführt werden.^[76]

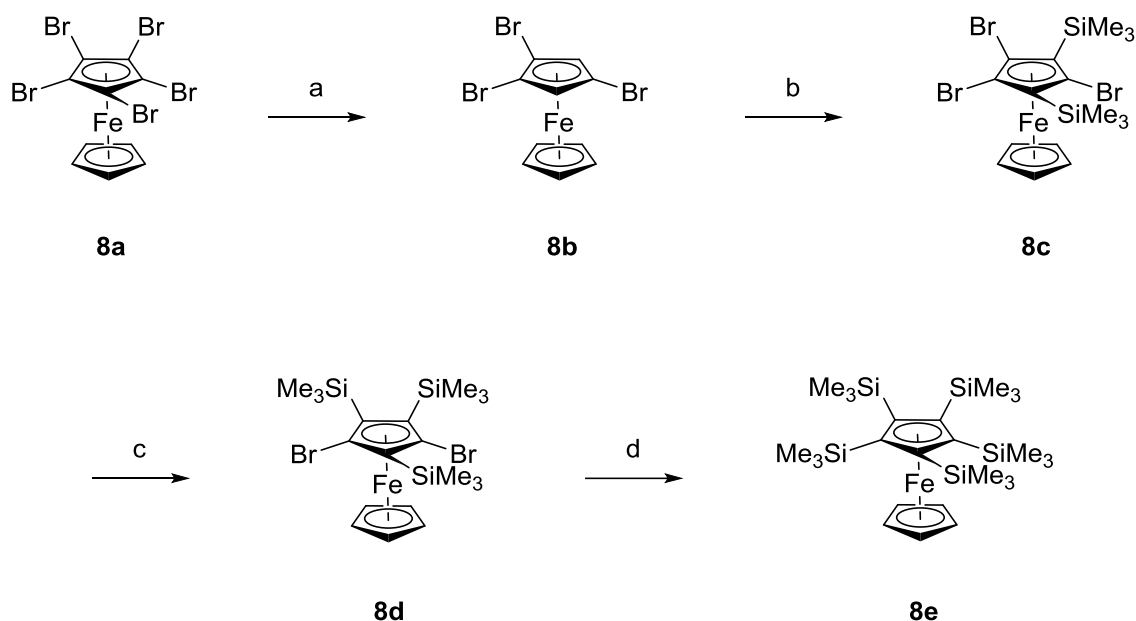


Abbildung 94: Syntheseroute zur Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen **8e**; a: 2.0 eq ⁿButyllithium/MeOH; b: 3.0 eq LDA/SiMe₃Cl; c: 1.0 eq ⁿButyllithium/SiMe₃Cl; d: 2.0 eq ⁿButyllithium/SiMe₃Cl.

Die chromatographische Auftrennung von Silylverbindungen ist schwierig, da Silylsubstituenten dazu führen, dass die R_f -Werte der Verbindungen fast identisch sind. Vor dem Hintergrund beginnt die Einführung von Silylsubstituenten vom 1,2,4-Tribromferrocen **8b** und nicht vom 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen **8a** (Abbildung 94). Der Vorteil besteht darin, dass die Umsetzung mit sterisch gehinderten Basen im leichten Überschuss deutlich sauberer zur gewünschten 1,3-disilylierten Verbindung führt, als die direkte Umsetzung mit ⁿButyllithium von der perbromierten Verbindung ausgehend.

Das 1,2,4-Tribrom-2,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen **8c** kann durch Umsetzung von 1,2,4-Tribromferrocen **8b** mit 3.0 eq LDA in 100% Ausbeute als kristalliner Feststoff erhalten werden. Die weitere Umsetzung mit 1.0 eq ⁿButyllithium und SiMe₃Cl liefert, neben niedriger silylierten Verbindungen, in 60% Ausbeute 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)-ferrocen **8d**. Mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (RP-8) lässt sich **8d** als Reinverbindung isolieren und kann in Form von Einkristallen, geeignet für eine Strukturanalyse, erhalten werden.

Die weitere Umsetzung mit 2.0 eq ⁿButyllithium/SiMe₃Cl führt zu einem Gemisch an Verbindungen mit unterschiedlichem Substitutionsgrad an Trimethylsilylgruppen. Mittels hochauflösender Massenspektrometrie kann die Zielverbindung 1,2,3,4,5-Pentakis(trimethylsilyl)ferrocen **8e** mit zutreffendem Isotopenmuster nachgewiesen werden. Die Verbindung lässt sich nicht von den als Hauptprodukt entstehenden tetrasilylierten Verbindungen abtrennen.

Daneben erhält man als Nebenprodukt 1-Brom-2,3,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8f**, welche sich als orangefarbene, viskose Flüssigkeit isolieren ließ. Von **8f** ausgehend, kann durch Lithium-Brom-Austausch und Methanol als Elektrophil, 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen **8h** synthetisiert werden, welches bei Raumtemperatur eine orangefarbene, viskose Flüssigkeit darstellt.

5.3 Diskussion der Kristallstrukturen

1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen **8c**

1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen **8c** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit besteht aus dem Einzelmolekül (*Abbildung 95*).

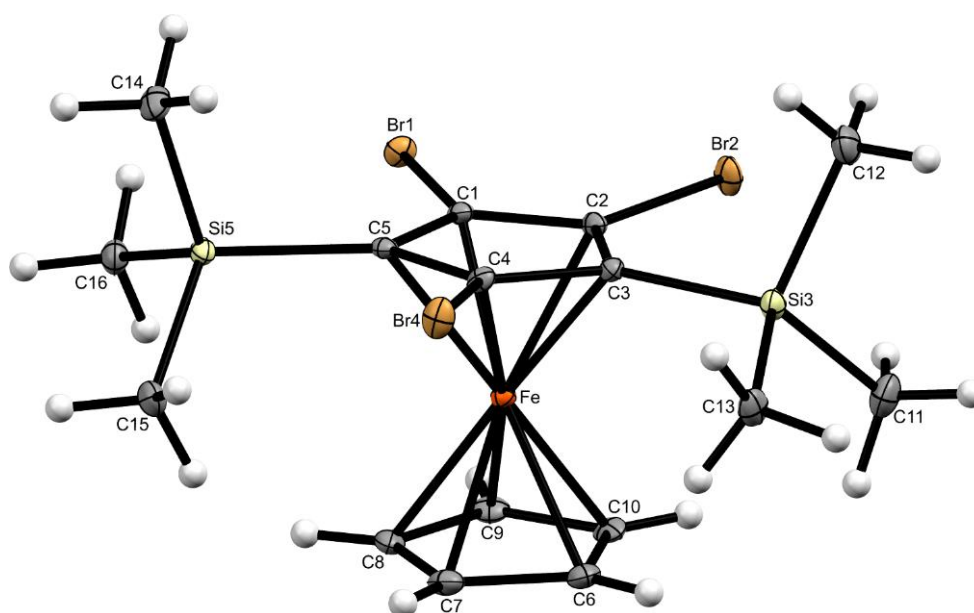


Abbildung 95: Molekülstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8c**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden sind zueinander verdreht orientiert (16.2°), wobei der $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abstand zum substituierten Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Ring deutlich verkürzt ist (1.629 \AA vs. 1.660 \AA). Der verkürzte $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ -Abstand indiziert, dass der $\text{CpBr}_3(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand ein deutlich besserer π -Elektronenakzeptor als ein unsubstituerter Cp-Ring ist, was zu einer stärkeren Metall-Rückbindung führt. Die Siliziumatome liegen in der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene ($\text{Si5}\cdots\text{ECp}$: 0.009 \AA) bzw. leicht darunter. ($\text{Si3}\cdots\text{ECp}$: -0.063 \AA). Die drei Bromsubstituenten befinden sich dagegen oberhalb dieser Ebene, distal zum Eisen. Hierbei ist insbesondere das „einzeln stehende“ Bromatom weit oberhalb der Ebene lokalisiert ($\text{Br4}\cdots\text{ECp}$:

0.187 Å), was zur Folge hat, dass die Wechselwirkungen mit den benachbarten Silylsubstituenten reduziert werden. Der sterische Anspruch der beiden SiMe₃-Substituenten führt ebenfalls zu einer Verlängerung der Kohlenstoff-Brom-Bindungslänge (Tabelle 19).

Tabelle 19: Ausgewählte Strukturparameter von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen **8c**.

Bindungslängen (Å)		Bindungs- und Torsionswinkel (°)	
C1-Br1	1.888(3)	C5-C4-Br4	122.4(2)
C2-Br2	1.887(3)	C4-C3-Si3	131.8(2)
C4-Br4	1.902(3)	C2-C3-Si3-C12	76.5(3)
Si5-C5	1.890(3)	C4-C5-Si5-C14	78.1(3)
Si3-C3	1.898(3)	δ	16.2
C1-C2	1.418(4)		
C4-C5	1.444(4)		
Abstände (Å)*			
Br4 \cdots ECp	0.187	Si5 \cdots ECp	0.009
Si3 \cdots ECp	0.063	Br2 \cdots H16	2.900
Br1 \cdots ECp	0.077	C1 \cdots H15C	2.775
Br2 \cdots ECp	0.158	C11 \cdots ECp	-1.280
C13 \cdots ECp	-0.602	C15 \cdots ECp	-1.174
C16 \cdots ECp	-0.584	C12 \cdots ECp	1.654
C14 \cdots ECp	1.726	Fe \cdots CTCp ^H	1.660
Fe \cdots CTCp ^{sub}	1.629		

*Abstände von Atomen die unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen sind mit negative Vorzeichen versehen.

Die C-C-Bindungslängen des substituierten Rings liegen zwischen 1.418(4) Å und 1.444(4) Å, wobei die kürzeste C-C-Bindung zwischen den benachbarten, bromsubstituierten Kohlenstoffen vorliegt. Bei beiden SiMe₃-Substituenten liegen jeweils zwei Methylsubstituenten unterhalb der Cp-Ebene, während sich die dritte Methylgruppe oberhalb dieser befindet.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen dem Br2-Substituenten und den Methylprotonen der SiMe₃-Gruppe eines benachbarten Moleküls (Br2 \cdots H16: 2.900 Å).

Darüber hinaus bestehen nicht-klassische Wechselwirkungen zwischen der Methylgruppe eines Trimethylsilylsubstituenten und dem substituierten Cp-Liganden ($C1 \cdots H15C$: 2.775 Å).

In der Festkörperstruktur existieren kleine, nicht lösungsmittelzugängliche Hohlräume entlang der kristallographischen c-Achse (*Abbildung 96*).

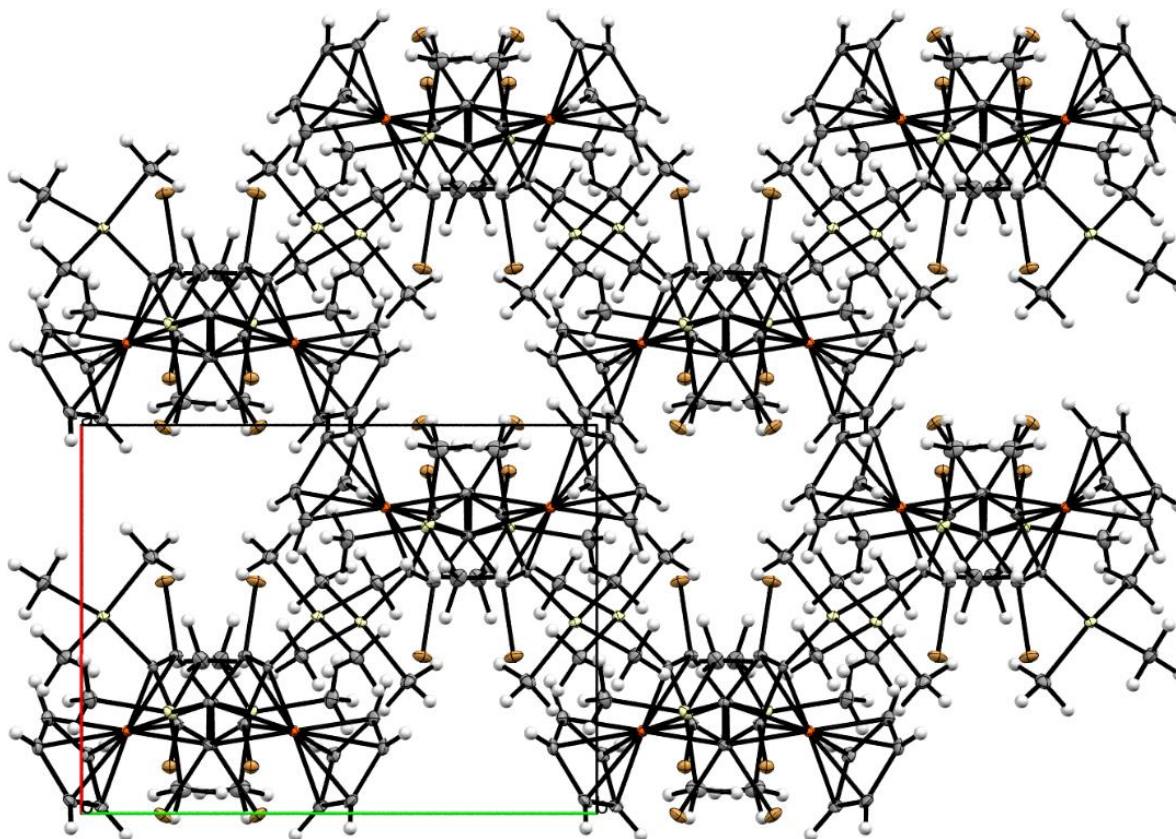


Abbildung 96: Kristallstruktur von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8c**; Blickrichtung entlang der kristallographischen c-Achse; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8d**

Die Verbindung **8d** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen (*Abbildung 97*).

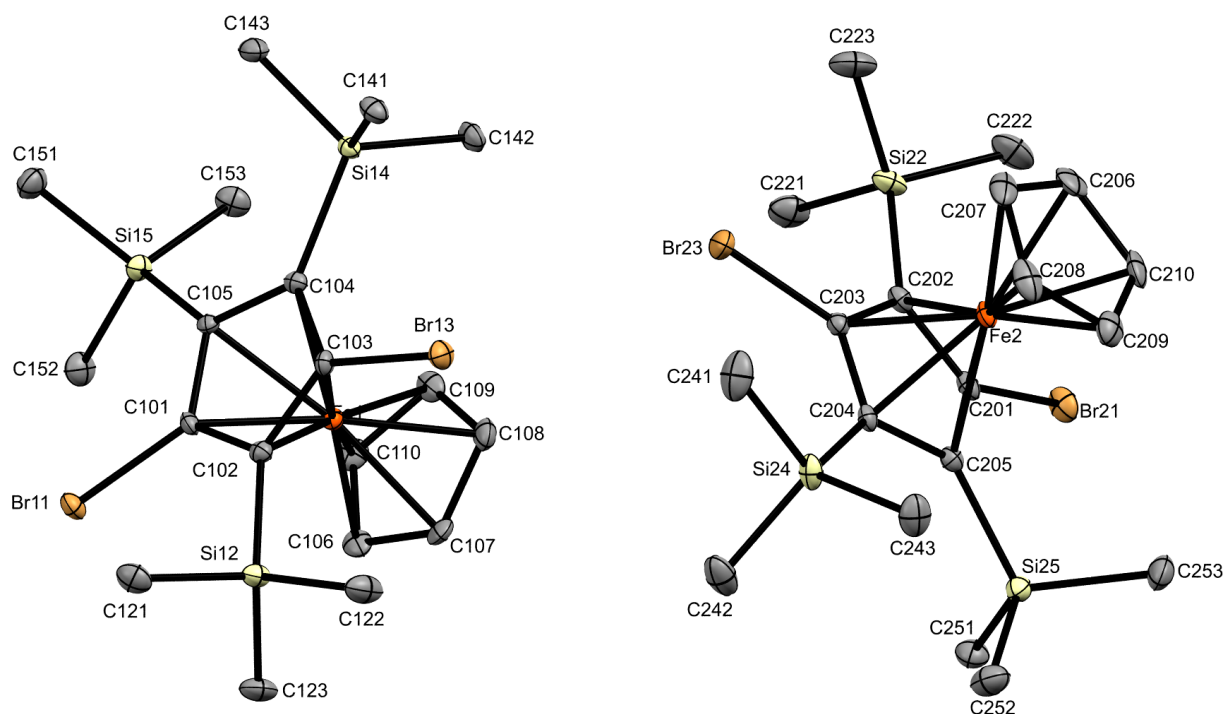


Abbildung 97: Asymmetrische Einheit von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8d**; links: Molekül 1; rechts: Molekül 2; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Cp-Liganden bei beiden Moleküle liegen jeweils verdreht zueinander (*Tabelle 20*). Bei beiden Molekülen ist der Fe \cdots CT-Abstand zum substituierten Cp-Liganden verkürzt (1.643/1.644 Å vs 1.668/1.669 Å), wenn auch nicht im gleichen Maße wie beim 1,2,4-Tribrom-3,4-bis(trimethylsilyl)ferrocen (1.629 Å/1.660 Å). Dies lässt sich auf den stärker elektronenziehenden Effekt des Bromsubstituenten im Vergleich zur SiMe₃-Gruppe zurückführen. Die Bindungsabstände zu den unsubstituierten Cp-Ringen sind dagegen, in Relation zur Ferrocengrundverbindung, leicht verlängert (*Tabelle 20*).

Der sterische Anspruch der SiMe₃-Substituenten wird in den stark unterschiedlichen C-C Bindungslängen der Cp-Liganden und der damit verbundenen Abweichung von einer ideal pentagonalen Symmetrie deutlich. Dies zeigt sich ebenfalls darin, dass die Bindungswinkel an den silylsubstituierten Kohlenstoffen aufgeweitet sind, in Richtung der sterisch weniger anspruchsvollen Bromsubstituenten.

Auffällig ist die Orientierung der Methyl-Gruppen der beiden Moleküle. Die benachbarten SiMe₃-Gruppen nehmen eine entgegengesetzte Konformation ein, bei der jeweils zwei

Methylgruppen einer Silylfunktion und eine Methylgruppe der benachbarten Silylfunktion auf der gleichen Seite des Cp-Rings lokalisiert sind. Die sterische Überfrachtung des Systems wird ebenfalls in der Position der Substituenten in Bezug auf die von den Cp-Ringen aufgespannten Ebenen deutlich.

Silylgruppen, die zu zwei Bromsubstituenten benachbart stehen, liegen annähernd in der Cp-Ebene. Bei den zwei vicinalen SiMe₃-Gruppen liegt jeweils eine unterhalb des Cp-Rings, proximal zum Eisen, der andere dagegen ist distal lokalisiert, was in sehr unterschiedlichen Fe···Si-Abständen resultiert.

In der Struktur liegen intermolekulare Wechselwirkungen vor. Diese existieren zum einen zwischen benachbarten symmetrieverwandten Molekülen (1) vom unsubstituierten Cp-Liganden zum Bromsubstituenten (Br11). Zum anderen innerhalb der Elementarzelle, zwischen einer Trimethylsilylgruppe von Molekül 1 und einem Bromatom von Molekül 2 (*Tabelle 20*).

Vergleich zum 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen

Die Struktur von **8d** weist mehrere Unterschiede zur literaturbekannten Struktur des 1,1',2,2',4,4'-Hexakis(trimethylsilyl)ferrocen auf.^[172] Während bei der gefundenen Struktur die Cp-Liganden zueinander verdreht sind, liegt bei der homoleptischen Verbindung eine ekliptische Konformation vor (s.o.). Darüber hinaus sind bei der hexasubstituierten Verbindung die Fe···CT-Abstände zu beiden Cp-Ringen verlängert, während bei der gemessenen Struktur der Abstand zum substituierten Cp-Liganden verkürzt ist.

Die beiden Strukturen weisen Gemeinsamkeiten in Bezug auf die Orientierung der Methylgruppen benachbarter SiMe₃-Substituenten auf. Jeweils zwei Methylgruppen einer Silylfunktion und eine Methylgruppe der benachbarten SiMe₃-Funktion sind auch bei der hexafunktionalisierten Verbindung auf der gleichen Seite des Cp-Rings lokalisiert.

Tabelle 20: Ausgewählte Strukturparameter von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen **8d**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel und Torsionswinkel (°)	
C101-Br11	1.911(3)	C102-C101-Br11	121.9(2)
C103-Br13	1.904(3)	C201-C205-Si25	120.5(2)
C203-Br23	1.896(3)	C103-C102-Si12	132.9(2)
C201-Br21	1.910(3)	C204-C205-Si25	133.2(2)
C101-C102	1.427(5)	C105-C104-Si14	130.7(2)
C101-C105	1.433(5)	C104-C105-Si15	129.0(2)
C104-C105	1.468(5)	C205-C204-Si24	128.3(2)
C103-C104	1.445(6)	δ_1	19.2
C102-C103	1.429(5)	δ_2	7.0
C203-C204	1.434(6)		
C205-C204	1.468(3)		
C205-C201	1.433(5)		
C202-C201	1.435(4)		
C203-C202	1.431(4)		
Abstände (Å)*			
Fe \cdots CT1Cp ^H	1.669	Fe2 \cdots Si25	3.690
Fe \cdots CT2Cp ^H	1.668	Fe1 \cdots Si12	3.598
Fe \cdots CT1sub	1.644	Fe1 \cdots Si14	3.698
Fe \cdots CT2sub	1.643	Fe1 \cdots Si15	3.449
Br23 \cdots ECp	+2.50	Br11 \cdots H106	3.036
Br21 \cdots ECp	+0.144	Br23 \cdots H14F	2.815
Si22 \cdots ECp	-0.011	Br11 \cdots ECp1	+0.239
Si24 \cdots ECp	-0.110	Si12 \cdots ECp1	+0.092
Si25 \cdots ECp	+0.288	Br13 \cdots ECp1	-0.104
Fe2 \cdots Si22	3.539	Si14 \cdots ECp1	0.318
Fe2 \cdots Si24	3.501	Si15 \cdots ECp1	-0.196

*Abstände von Atomen, die proximal zum Eisen, unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen, sind mit negative Vorzeichen versehen.

5.4 Einfluss von Trimethylsilylsubstituenten auf die chemische Verschiebung δ

Die NMR-Analytik zeigt, dass durch den zunehmenden Austausch von Bromsubstituenten durch Trimethylsilylgruppen sich die chemische Verschiebung δ deutlich ändert. Bei den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man eine zunehmende Hochfeldverschiebung des dem unsubstituierten Cp-Liganden zuzuordnenden Singulett. Die gleiche Tendenz beobachtet man im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -INEPT-NMR-Spektrum liegt ebenso mit höherer Anzahl an SiMe_3 -Gruppen eine Hochfeldverschiebung vor. Bei Verbindungen mit gleicher Anzahl an SiMe_3 -Gruppen ist die Verbindung die eine höhere Zahl an Bromsubstituenten besitzt ins Tieffeld verschoben (Tabelle 21).

Tabelle 21: Chemische Verschiebungen δ des C_5H_5 -Rings von trimethylsilylsubstituierten Ferrocenen in C_6D_6 .

Verbindung	^1H -NMR (ppm)	^{13}C -NMR $\{^1\text{H}\}$ (ppm)	$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ppm)
$[\text{C}_5\text{Br}_5]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	3.88	80.5	
$[\text{C}_5\text{Br}_3(\text{SiMe}_3)_2]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	4.21	75.8	1.95
$[\text{C}_5\text{Br}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	4.18	73.9	1.52, -0.29
$[\text{C}_5\text{HBr}_2(\text{SiMe}_3)_2]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	4.10	68.9	0.45, -2.01
$[\text{C}_5\text{HBr}(\text{SiMe}_3)_3]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	4.15	71.1	-1.52, -1.97, -2.25
$[\text{C}_5\text{H}_2(\text{SiMe}_3)_3]\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_5]$	4.11	68.9	-2.96, -4.05

5.5 Weitere Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene

Wie auch in den anderen Kapiteln, wurde aus bereits genannten Gründen die Fluorverbindung mit diesem Substituenten in *ortho*-Position dargestellt. Das 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen **8i** wurde hier durch Umsetzung von Fluorferrocen **1b** mit $\text{LiTMP}/\text{SiMe}_3\text{Cl}$ unter Standardbedingungen dargestellt.

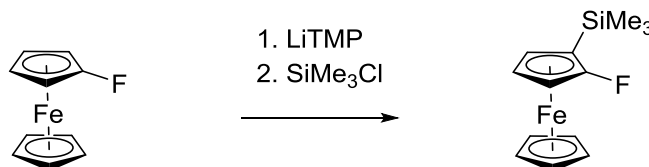


Abbildung 98: Umsetzung von Fluorferrocen mit $\text{LiTMP}/\text{SiMe}_3\text{Cl}$.

1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen **8i**

Die Verbindung **8i** kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

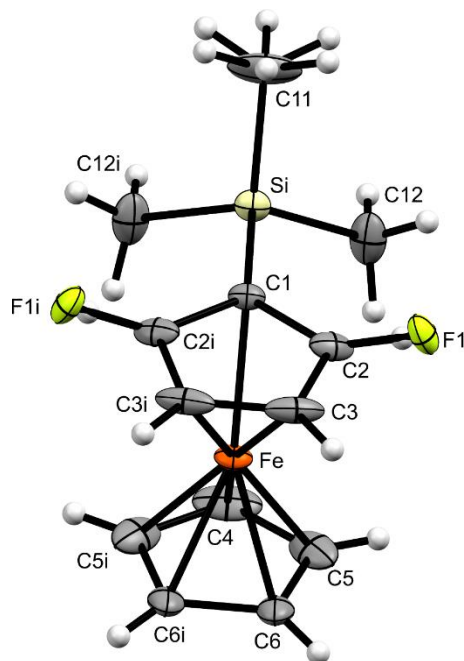


Abbildung 99: Molekülstruktur von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen **8i**; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Bedingt durch die parallel zur Molekülachse verlaufende Spiegelebene besteht die asymmetrische Einheit aus einer Molekülhälfte. Da es sich um die *rac*-Verbindung handelt, sind, von der SiMe_3 -Gruppe aus gesehen, die benachbarten Positionen im 1:1-Verhältnis besetzt (Abbildung 99). Die Cp-Liganden stehen ekliptisch zueinander, wobei der $\text{Fe}\cdots\text{CT}$ Abstand zum substituierten Cp-Liganden verkürzt ist ($\text{Fe}\cdots\text{CT}^{\text{sub}}$: 1.643 Å). Die SiMe_3 -Gruppe ist so angeordnet, dass zwei Methylgruppen unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene und eine Methylgruppe oberhalb dieser Ebene lokalisiert ist (Tabelle 22). Das Siliziumatom nimmt eine tetraedrische Geometrie ein und liegt ideal in der vom Cp-Liganden aufgespannten Ebene, während der Fluorsubstituent oberhalb, distal zum Eisen orientiert ist ($\text{F1}\cdots\text{ECp}$: 0.106 Å).

Tabelle 22: Ausgewählte Strukturparameter von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen **8i**.

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel und Torsionswinkel (°)	
C2-F1	1.192(3)	C1-Si-C11	108.9
C1-Si	1.863	C1-Si-C12	109.2
C2-C3	1.418(3)	C2-C1-Si-C11	89.7
C1-C2	1.424	C2-C1-Si-C12	30.0
		δ	0.0
Abstände (Å)*			
Si \cdots ECp	0.00	Fe \cdots CT ^{sub}	1.643
F1 \cdots ECp	0.106	C2 \cdots H122	2.786
C12 \cdots ECp	-0.876	F1 \cdots H6	2.657
C11 \cdots ECp	1.763		

*Abstände von Atomen die unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen sind mit negative Vorzeichen versehen.

6 Chirale Sulfinylferrocene

6.1 Allgemeines

Chirale Sulfinylsubstituenten sind in der organischen Chemie von großem Interesse, da sie als Intermediate bei der Synthese einer Vielzahl pharmazeutischer Wirkstoffe, wie auch als Hilfsliganden bei der asymmetrischen Synthese verwendet werden.^[174] Letzteres liegt an dem am Schwefel befindlichen Stereozentrum begründet, welches die Möglichkeit bietet, Chiralität an einem Grundkörper einzuführen.

Die Darstellung der an einem Ring vollständig alkyl- und arylthiofunktionalisierten Verbindungen führte zur Überlegung, ob es möglich ist, Verbindungen mit einer anderen Klasse an Schwefelsubstituenten darzustellen.

Wesentliche Beiträge zu sulfinylsubstituierten Ferrocenen wurden in der Vergangenheit von *Kagan et al.* unter Verwendung des *Andersen Reagenzes* bzw. von Sulfinaten mit ^tBu-Gruppe geleistet, die zur Synthese von enantiomerenreinen Verbindungen führt (Abbildung 100).^[175,176]

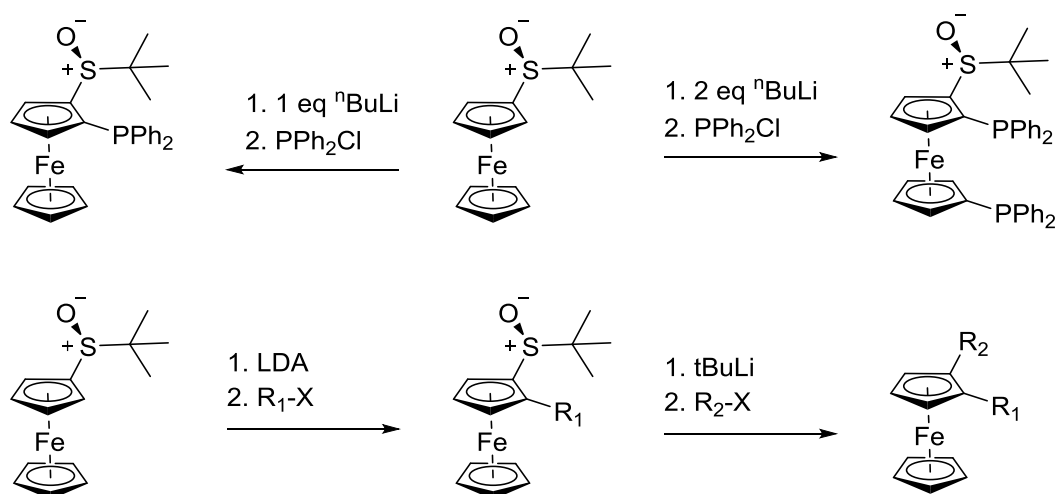


Abbildung 100: Einführung von planarer Chiralität ausgehend von Ferrocensulfinen; R₁ und R₂ stellen unterschiedliche Substituenten dar.^[176]

Sulfinylsubstituenten sind neben der diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung vor allem deshalb interessant, weil durch Umsetzung mit ^tButyllithium die Sulfinylgruppe substituiert werden kann, so dass die Darstellung fast jeder 1,2- bzw. 1,3-substituierter Ferrocenverbindung möglich ist. Bislang existieren aber noch keine Ferrocene mit mehreren Sulfinylgruppen und definierter Stereochemie.

6.2 Synthese

In Bezug auf Cp-Komplexe mit fünf Stereozentren in α -Position ergibt sich das in Abbildung 101 dargestellte Konfigurationsschema. Es existieren prinzipiell vier mögliche Diastereomerenformen, von denen jeweils zwei Enantiomerenformen vorliegen.

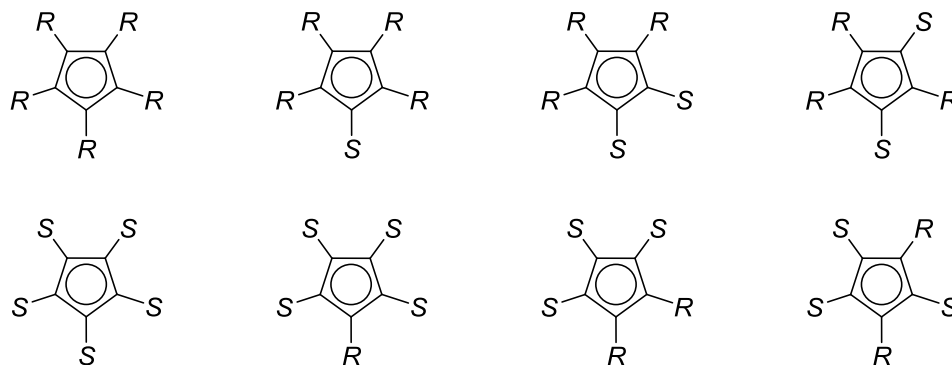


Abbildung 101: Mögliche Stereoisomere bei fünf Stereozentren an den α -Atomen.

Die Darstellung von Sulfinylgruppen mit definierter Stereokonfiguration betreffend, bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten an. Die erste Möglichkeit stellt die asymmetrische Oxidation vom entsprechenden prochiralen Thioether zum Sulfin dar. Die erste asymmetrische Oxidation von Thioethern ist 1984 von *Kagan* und *Modena* entwickelt worden.^[177,178] Seitdem sind weitere Methoden entwickelt worden, wobei vom organischen Rest am Schwefel abhängig, unterschiedlich hohe Enantiomerenüberschüsse erzielt werden.^[179]

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung einer pentasulfinylfunktionalisierten Verbindung, bei der alle fünf Stereozentren die gleiche Konfiguration besitzen, beginnt mit der Einführung einer chiralen, stereoselektiv dirigierenden Sulfinylgruppe am Ferrocengrundkörper. Anschließend werden durch sukzessiven Lithium-Wasserstoff-Austausch und Verwendung eines chiralen Sulfinylübertragungsreagenz weitere Gruppen mit identischer Konfiguration eingeführt.

Vor dem Hintergrund, dass die gleichzeitige Einführung von fünf Stereozentren wahrscheinlich nicht im notwendigen Isomerenüberschuss zu erzielen ist, wurde letztere Syntheseroute, mit dem *Andersen Reagenzes* als Elektrophil, gewählt (Abbildung 102).

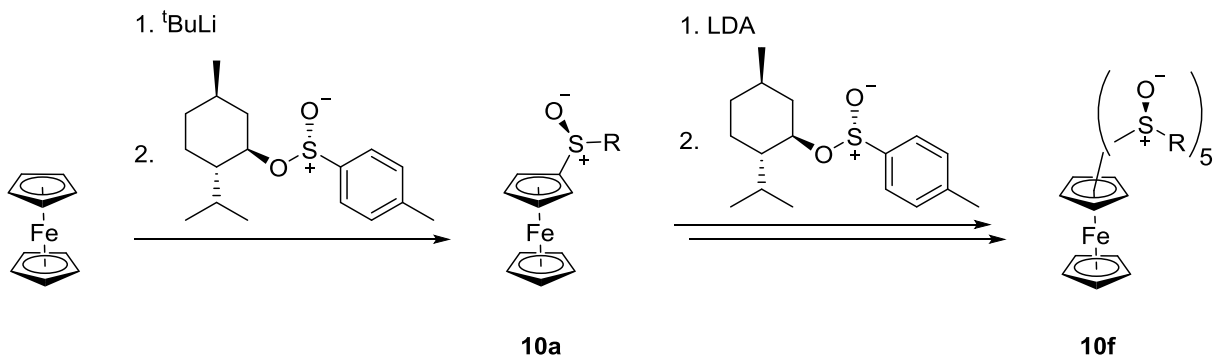


Abbildung 102: Synthesepfad zur Darstellung der pentafunktionalisierten Verbindung **10f**; R: *para*-tolyl.

Die monosubstituierte Verbindung wird mit 1.2 eq LDA und (-)-Menthol-(*S*)-*para*-toluolsulfonat unter Standardbedingungen zur Reaktion gebracht.^[180] Neben der Rückgewinnung des Edukts (31%) beobachtet man die Bildung der 1,2- **10b** und der 1,3-disubstituierten Verbindung **10c** sowie der 1,2,3-funktionalisierten Verbindung **10d**. Das Verhältnis der 1,2- disubstituierten **10b** zur 1,3-disubstituierten Verbindung **10c** beträgt nach $^1\text{H-NMR}$ -Integration 7:1. Die trisubstituierte Verbindung **10d** entsteht in geringen Mengen. Die durch Kristallisationsansätze aus DCM erhaltenen Einkristalle zeigen, dass bei allen Verbindungen sämtliche Stereozentren *S*-konfiguriert sind (Abbildung 103).

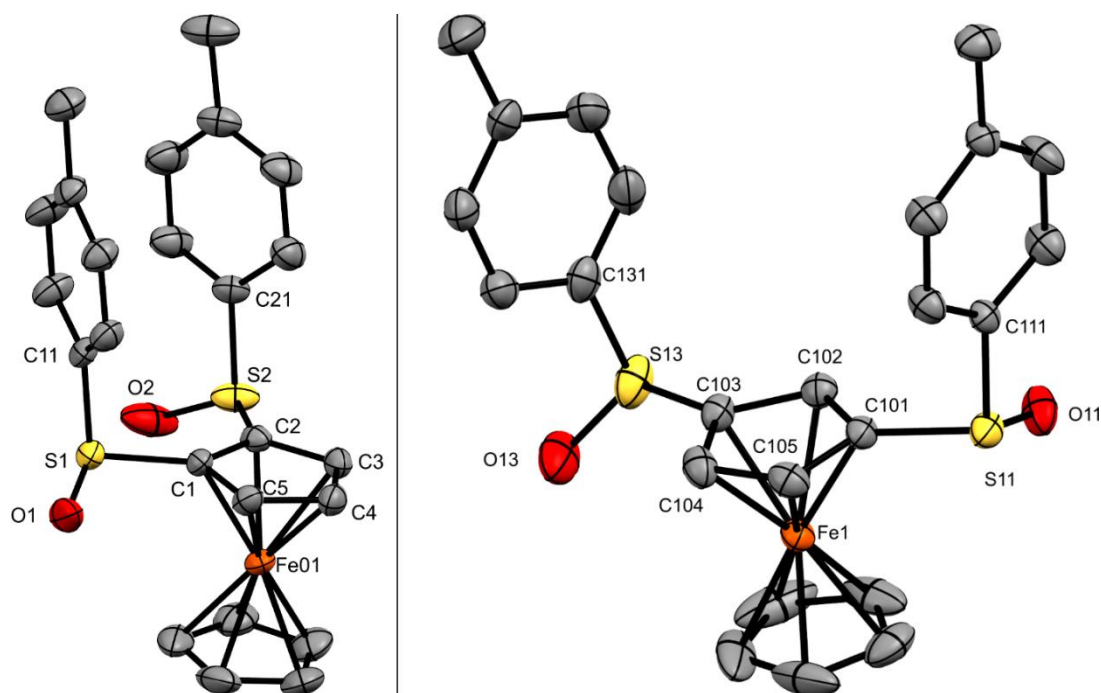


Abbildung 103: Links: Molekülstruktur des 1,2-(*Ss,Ss*)-Bis(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen **10b**; Rechts: Molekülstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle des 1,3-(*Ss,Ss*)-Bis(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen **10c**; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Da die Lithiierung mit Elektrophilen mit *ortho*-dirigierendem Substituenten in der Regel zur 1,2-substituierten Verbindungen führt, ist das Entstehen eines Produktgemischs erläuterungsbedürftig.

Die Entstehung der 1,3-disubstituierten Verbindung **10c** spricht dafür, dass das Proton in 3-Stellung beim Edukt, bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Sulfinylgruppe, acide genug für einen Lithium-Wasserstoff-Austausch mittels LDA ist. Da die lithiierte Zwischenstufe weniger gut stabilisiert ist als die 1,2-substituierte Spezies **10b**, entsteht diese im geringeren Ausmaß.

In Bezug auf die trifunktionalisierte Verbindung **10d** lässt sich die Entstehung dieser Verbindung dadurch erklären, dass aufgrund des elektronenziehenden Effekts der zwei Sulfinylsubstituenten des 1,2-substituierten Produkts der Wasserstoff in 3-Position stark „aktiviert“ ist und durch überschüssiges LDA es zu einem weiteren Lithium-Wasserstoff-Austausch und Reaktion mit dem Elektrophil kommt. Der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus ist im Folgenden dargestellt (Abbildung 104).

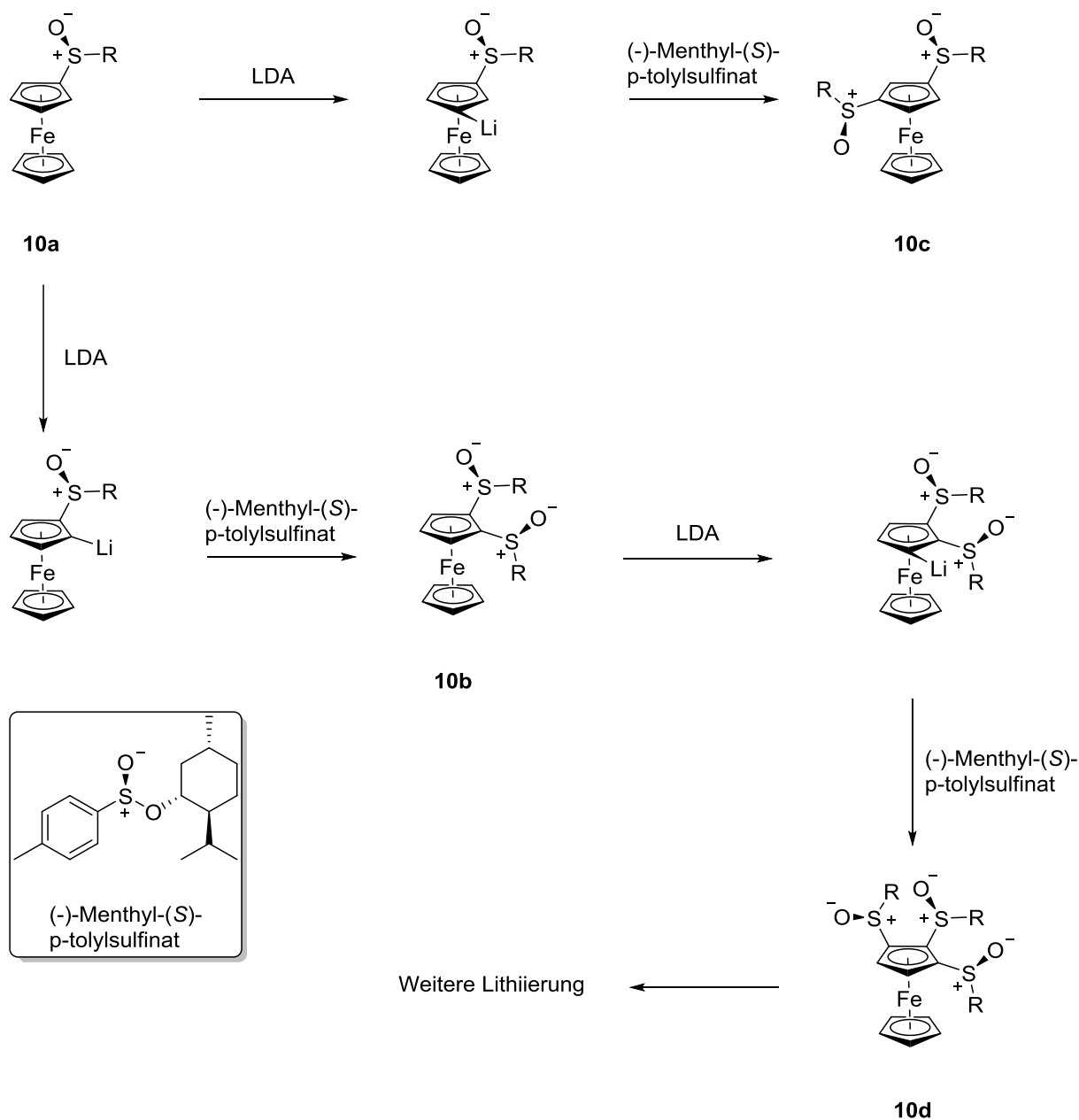


Abbildung 104: Wahrscheinlicher Reaktionsmechanismus zur Entstehung der 1,3- **10c**, sowie der 1,2,3-substituierten Verbindungen **10b**; R: *para*-tolyl.

Die Reaktion wurde ein weiteres Mal durchgeführt, wobei nach der Elektrophilzugabe die Zeitdauer für das Erwärmen von -78°C auf Raumtemperatur von 1 h auf 16 h erhöht wurde. Hierbei beobachtet man, NMR-spektroskopisch und über Massenspektrometrie, die Zunahme an höhersubstituierten Produkten, darunter auch der tetra- **10e** und pentafunktionalisierten Verbindungen **10f**. Letztere lässt sich durch HRMS (dEI) eindeutig nachweisen. Das Edukt wurde zu 50% zurückgewonnen, was ein Hinweis darauf ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Lithiierung der höherfunktionalisierten Produkte deutlich höher ist als die Lithiierung der einfach substituierten. Von der tetrafunktionalisierten Verbindung **10d** lassen sich durch

Evaporation aus Ethylacetat Einkristalle, geeignet für eine Kristallstrukturanalyse, erhalten. Die Molekülstruktur zeigt, dass bei allen vier Stereozentren eine *S*-Konfiguration vorliegt.

6.3 Diskussion der Kristallstrukturen

1,2,3-Tris(*S,S,S,S*)-(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen **10d**

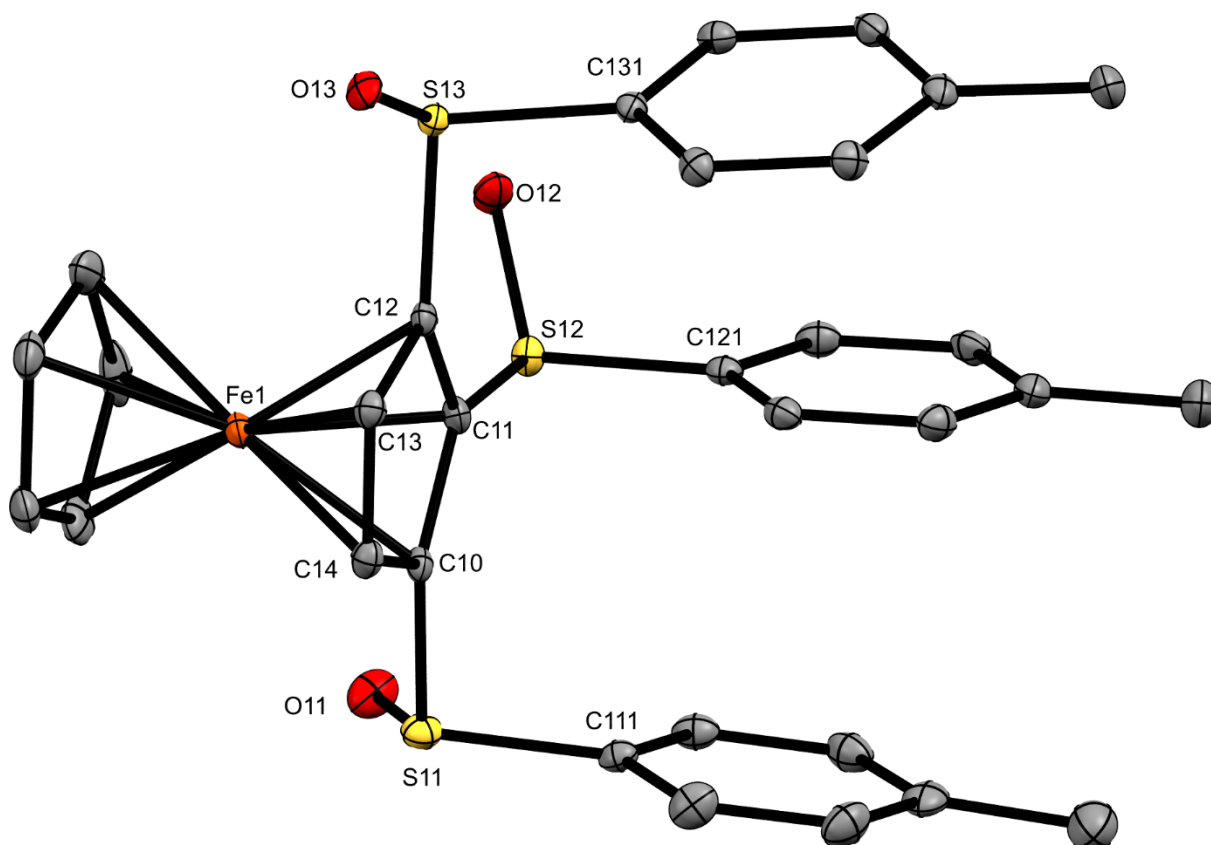


Abbildung 105: Molekülstruktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von 1,2,3-Tris(*S,S,S,S*)-(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen **10d**; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Verbindung **10d** kristallisiert in der Raumgruppe *P1* mit zwei symmetrieunabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur zeigt, dass die drei Stereozentren *S*-konfiguriert sind. Bei beiden Molekülen liegen die Cp-Liganden ekliptisch zueinander. Die Fe-CTCp^{sub}-Abstände sind jeweils stark verkürzt (Tabelle 23). Auffallend ist die Lokalisation der Schwefelatome in Bezug auf die vom Cp-Ring aufgespannte Ebene. Für beide Moleküle beobachtet man, dass die Schwefelatome der mittleren Sulfinylgruppe in bzw. oberhalb dieser liegen, während die äußeren Schwefelatome sich unter dieser Ebene befinden, was zur Reduktion der Wechselwirkungen zwischen den Substituenten beiträgt. Die Tolygruppen liegen axial zum Cp-Ring und sind bei beiden Molekülen alle drei parallel zueinander orientiert mit schwachen π -stacking-Wechselwirkungen. Die π -Centroiden Abstände liegen zwischen 3.702 Å und 3.901 Å.

Tabelle 23: Strukturparameter von 1,2,3-Tris(*Ss,Ss,Ss*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen **10d**.

Bindungslängen und Abstände (Å)*		Bindungswinkel und Torsionswinkel (°)	
Fe1-CTCp ^{sub}	1.630	δ_1	2.4
Fe2-CTCp ^{sub}	1.620	δ_2	0.24
Fe1-CTCp ^H	1.655	C12-S13-C131	96.9(2)
Fe2-CTCp ^H	1.660	C20-S21-C211	96.7(2)
S11-ECp	-0.112	C11-S12-C121	98.2(2)
S21-ECp	-0.186	C21-S22-C221	98.1(2)
S12-ECp	-0.106	C10-S11-C111	97.8(2)
S22-ECp	0.160	C22-S23-C231	97.0(2)
S13-ECp	0.018	C12-S13-O13	102.9(2)
S23-ECp	-0.149	C22-S23-O23	108.5(2)
O11-ECp	-1.024	C11-S12-O12	105.9(2)
O21-ECp	-1.087	C21-S22-O22	106.0(2)
O12-ECp	-0.496	C10-S11-O11	107.9(2)
O22-ECp	-0.656	C21-S22-O21	103.5(2)
O13-ECp	-0.279		
O23-ECp	-0.366		
C121C126,C131C136	3.780		
C111/C116,C121C126	3.702		
C211/C216,C221C226	3.901		
C231C236,C221C226	3.747		

*Abstände von Atomen die unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen sind mit negative Vorzeichen versehen.

1,2,3,4-Tetrakis(*S,S,S,S,S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen **10e**

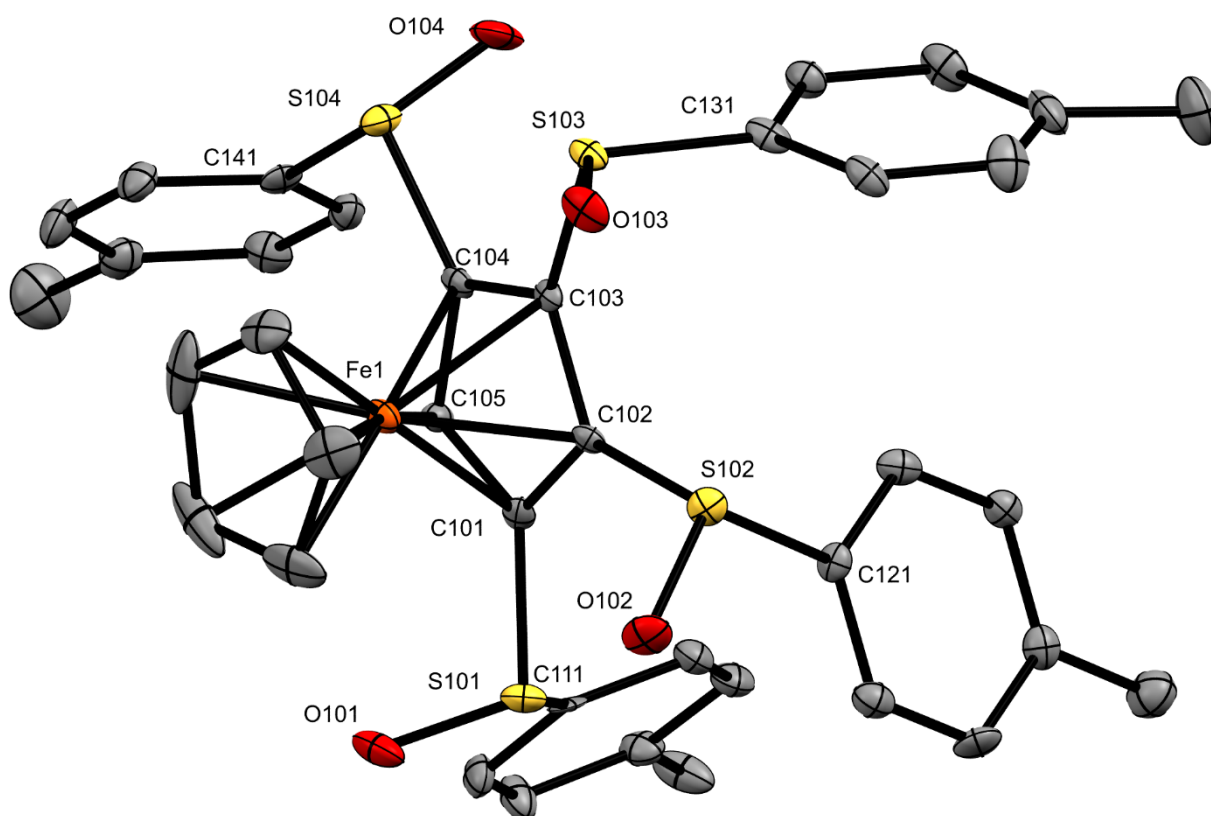


Abbildung 106: Molekülstruktur einer der zwei symmetrieunabhängigen Moleküle des 1,2,3,4-Tetrakis(*S,S,S,S,S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen **10e**; Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet; Die thermischen Auslenkungsellipsoide sind mit 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Verbindung **10e** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei symmetrieunabhängigen Molekülen **10e** und einem Molekül Ethylacetat. Bei beiden Molekülen sind die Fe-CTCp^{sub}-Abstände im Vergleich zu den Abständen zum jeweils unsubstituierten Cp-Ring deutlich verkürzt, und die Cp-Liganden zueinander verdreht. Alle vier Stereozentren besitzen eine *S*-Konfiguration. Die Schwefelatome befinden sich in der von den Cp-Ringen jeweils aufgespannten Ebene bzw. darunter, proximal zum Eisen. Bei beiden Molekülen beobachtet man, dass drei der vier Sauerstoffatome ebenfalls unterhalb der Ebene liegen. Der Grund dafür ist, dass die Sulfinyleinheiten in 4-Position, anders als die bei den anderen Sulfinylgruppen, äquatorial orientiert sind (Tabelle 24). Im Gegensatz zur trifunktionalisierten Verbindung liegen keine intramolekularen π -stacking-Wechselwirkungen vor.

Tabelle 24: Strukturparameter von 1,2,3,4-Tetrakis(*Ss,Ss,Ss,Ss*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen **10e**.

Bindungslängen und Abstände (Å)*		Bindungswinkel und Torsionswinkel (°)	
Fe1-CTCp ^{sub}	1.623	δ_1	21.5
Fe1-CTCp ^H	1.656	δ_2	9.3
Fe2-CTCp ^{sub}	1.617	C204-S204-C241	100.4(4)
Fe2-CTCp ^H	1.661	C203-S203-C231	95.9(4)
S101-ECp	0.140	C221-S202-C202	98.1(3)
S102-ECp	0.051	C211-S201-C201	99.5(4)
S103-ECp	0.155	C101-S101-C111	98.1(3)
S104-ECp	0.048	C102-S102-C121	95.4(3)
S201-ECp	0.158	C103-S103-C131	98.2(3)
S202-ECp	0.137	C141-S104-C104	98.1(3)
S203-ECp	0.003	C205-C204-S204-C241	67.6(8)
S204-ECp	0.247	C204-C203-S203-C231	65.7(8)
O201-ECp	+1.094	C203-C202-S202-C221	73.4(8)
O104-ECp	+1.279	C202-C201-S201-C211	177.7(6)
O101-ECp	-1.361	C201-S201-C211-C215	-76.8(7)
O102-ECp	-0.954	C105-C101-S101-C111	56.1(7)
O103-ECp	-1.106	C101-C102-S102-C121	61.4(7)
O202-ECp	-1.047	C102-C102-S103-C131	72.6(7)
O203-ECp	-1.007	C103-C104-S104-C141	-178.4(6)
O204-ECp	-1.330	C104-S104-C141-C146	-73.4(7)

*Abstände von Atomen die unterhalb der vom Cp-Ring aufgespannten Ebene liegen sind mit negative Vorzeichen versehen.

6.5 Elektrochemie

Von der 1,2,3-trifunktionalisierten Verbindung **10d** wurde ein Cyclovoltammogramm mit und ohne Ferrocen als interner Standard aufgenommen. Man beobachtet einen Ein-Elektronenübergang mit einem kathodischen Spitzenpotentialpeak bei 1.08 V. Der anodische Potentialpeak ist nur schwach definiert bei 0.87 V, wodurch sich ein Redoxpotential von $E_{1/2} = 0.98$ V ergibt.

Für die monofunktionalisierte Verbindung existieren leider keine Literaturwerte. Daher lassen sich nicht direkt Aussagen über einen (bestehenden) linearen Zusammenhang zwischen σ_p und $E_{1/2}$ treffen. Allerdings ist für vergleichbaren Phenylsulfinylsubstituenten der

Hammettparameter bekannt ($\sigma_p = 0.44$). Bedingt durch den elektronziehenden Effekt kann man erwarten, dass sich $E_{1/2}$ stark erhöht, allerdings geringer ausgeprägt, als für den Nitrilsubstituenten ($\sigma_p = 0.66$). Die trisulfinylsubstituierte Verbindung sollte damit ein ähnlich hohes Redoxpotential besitzen wie das 1,2-Dicyanoferrrocen (0.865 V) **9i**,^[135] was zumindest in groben Zügen übereinstimmt.

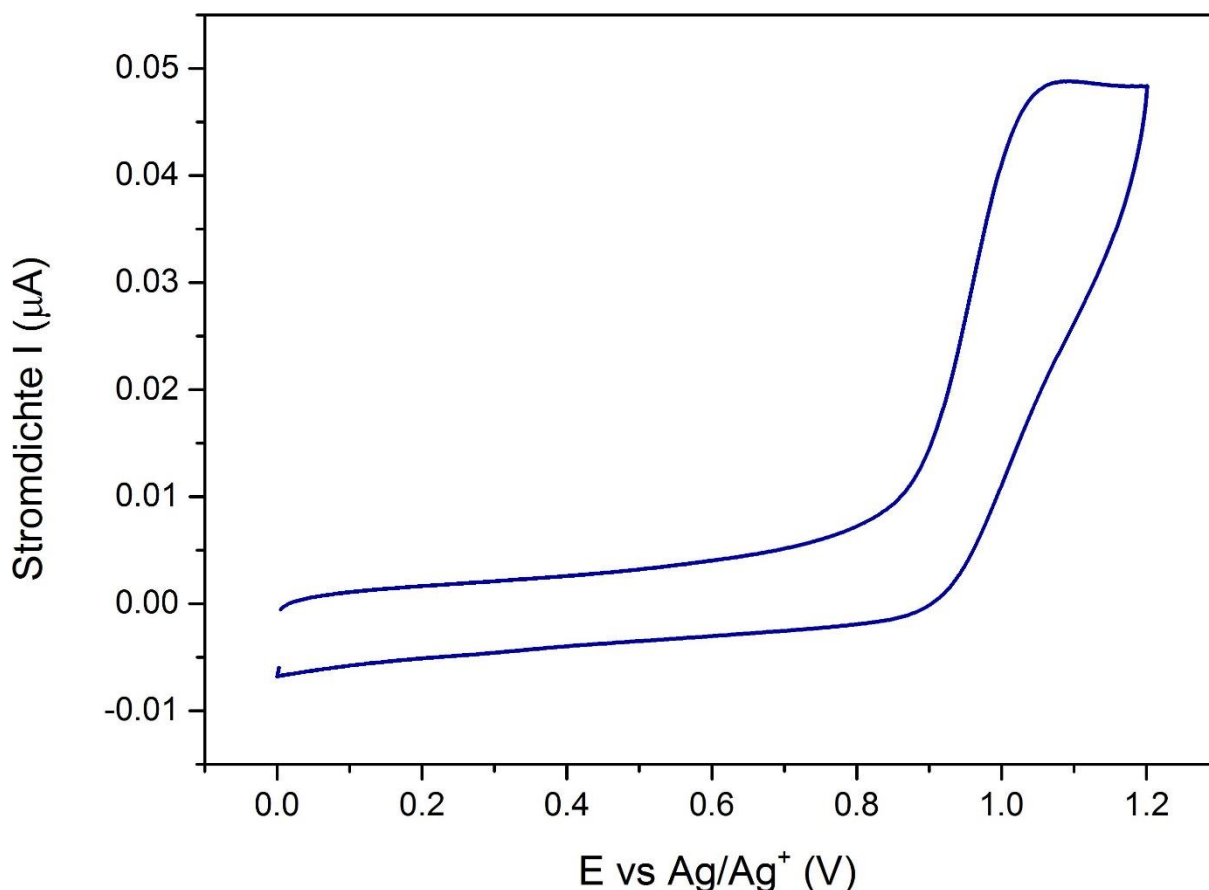


Abbildung 107: Cyclovoltammogramm von 1,2,3-Tris(*Ss,Ss,Ss*)-(*para*-tolylsulfinyl)ferrrocen **10c** (1 mM) in MeCN; Potentialbereich 0.0 V-1.2 V; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV/s; Leitsalz NEt₄PF₆ (0.1 M); Arbeits- und Gegenelektrode: Pt; Referenzelektrode: Ag.

6.6 Einfluss der *para*-Tolylsulfinylsubstituenten auf die chemische Verschiebung δ

Die ¹H-NMR-Signale zeigen mit zunehmenden Substitutionsgrad eine starke Tieffeldverschiebung des unsubstituierten Cp-Rings. Ob die Verbindungen in 1,2- oder 1,3-Position substituiert sind, hat praktisch keinen Einfluss auf die chemische Verschiebung. Die Werte sind im Folgenden dargestellt. Bei den ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen ist kein klarer Trend erkennbar.

Tabelle 25: Chemische Verschiebungen δ des C₅H₅-Rings von *para*-tolylsulfinylsubstituierten Ferrocenen.

Verbindung	¹ H (ppm)	¹³ C{ ¹ H} (ppm)
[C ₅ H ₄ (S(O)Tol)]Fe[C ₅ H ₅]*	4.35-4.38	70.0
1,2[C ₅ H ₃ (S(O)Tol) ₂]Fe[C ₅ H ₅]	4.55	72.1
1,3[C ₅ H ₃ (S(O)Tol) ₂]Fe[C ₅ H ₅]	4.54	
[C ₅ H ₂ (S(O)Tol) ₃]Fe[C ₅ H ₅]	4.78	68.2
[C ₅ H(S(O)Tol) ₄]Fe[C ₅ H ₅]	4.96	76.4

*G. Grach, J. Lohier, J. Sopkova-de Oliveira Santos, V. Reoul, P. Metzner, *Chem. Comm.* **2007**, 46, 4875.

7 Zusammenfassung

Diese Arbeit konnte Wege zur Darstellung mehrerer perfunktionalisierter bzw. multifunktionalisierter Ferrocene entwickeln und diese Verbindungen konnten spektroskopisch, struktur- und elektrochemisch charakterisiert werden. Die dargestellten Endverbindungen sind in Abbildung 108 zusammengefasst.

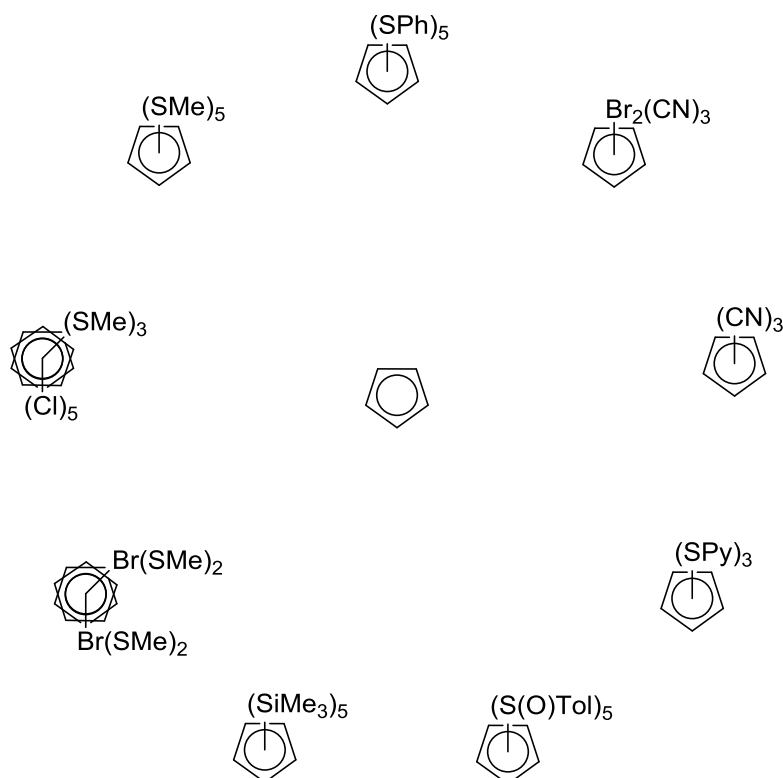


Abbildung 108: Synthetisierte Endverbindungen; FeCp-Einheiten aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Methylthiosubstituenten

Synthese

Das 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen **2e** liess sich erfolgreich darstellen. Dies gelingt dadurch, dass man im Gegensatz zu früheren Versuchen, eine „late stage“ Funktionalisierungsrouten wählt und erst am bereits koordinierten Cp-Liganden die Thioethersubstituenten eingeführt werden.

Durch die Einführung eines Bromsubstituenten lässt sich der p*K*_s-Wert der Cp-Protonen hinreichend erniedrigen, so dass der Lithium-Wasserstoff-Austausch mittels LiTMP möglich ist. In der Folge kann durch sukzessive Einführung von Methylthiosubstituenten das 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(methylthio)ferrocen **2d** dargestellt werden. Durch anschließende Umsetzung mit ⁿButyllithium bei -90 °C ist es möglich, dass selektiv die Bromfunktion und nicht die Methylthiogruppen substituiert werden und man somit zum 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)-

ferrocen **2e** gelangt. Bei - 78 °C oder höherer Temperatur wird dagegen die Methylthiofunktion ausgetauscht. Dieser Syntheseweg lässt sich analog auf die Phenylthiofunktion übertragen.

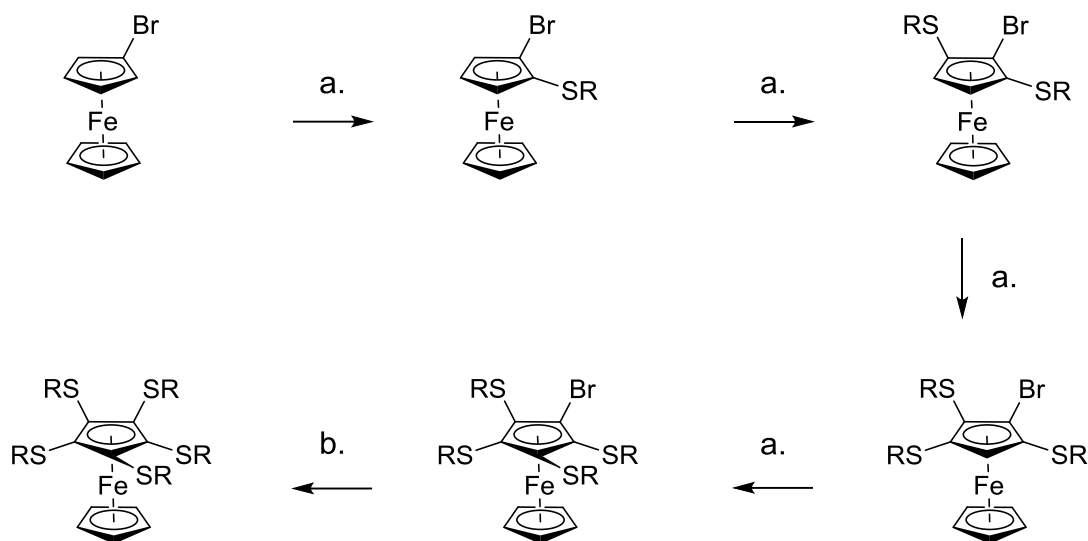


Abbildung 109: Entwickelte Syntheseroute zur Darstellung von perfunctionalisierten Alkylthio/ und Arylthioferrocenen; R = Me, Ph; a: LiTMP/S₂Me₂; b = ⁿButyllithium/S₂Me₂.

Die Syntheseroute lässt sich auf die Funktionalisierung beider Cp-Ringe übertragen. Ausgehend von 1,1'-Dibromferrocen kann man durch sukzessiven Lithium-Wasserstoff-Austausch sämtliche Wasserstoffe durch Methylthiosubstituenten austauschen. Die Isolation von Reinverbindungen aus den komplexen, bei den Umsetzungen entstehenden Produktgemischen ist bis zur sechsfach funktionalisierten Verbindung (1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen) möglich.

Ausgehend von Pentachlorferrocen lassen sich durch Umsetzung mit LiTMP und Elektrophil Substituenten am zweiten Cp-Ring einführen. Bei der Umsetzung von FcCl₅ oder FcCl₅SMe mit LiTMP/S₂Me₂ werden jeweils Produkte erhalten, die nur über *Halogentanz* entstanden sein können. Diese Art von Reaktion mit Chlor als Substituenten wird damit zum ersten Mal bei Ferrocenaromaten beobachtet.

Charakterisierung

Strukturchemisch beobachtet man für das 1,2,3,4,5-Methylthioferrocen, dass alle fünf SMe-Substituenten axial, distal zum Eisen orientiert sind. Dies steht im Gegensatz zur korrespondierenden Cymantrenverbindung, bei der zwei der Methylthiogruppen äquatorial orientiert sind, und zum Per(methylthio)benzol, das nach DFT-Rechnungen ein Energieminimum mit einer alternierenden Konformation (*ababab*) besitzt. Als Hypothese lässt sich aufgrund der deutlich unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien liegenden Fe...S-

Abstände, formulieren, dass aufgrund von Wechselwirkungen zwischen dem Metall und den Schwefelatomen die Konformation für diesen Liganden elementspezifisch ist.

Die cyclovoltammometrischen Messungen zeigen, dass die Zielverbindung eine reversible Ein-Elektron-Oxidation bei $E_{1/2} = 0.343$ V relativ zu Ferrocen besitzt.

Die Frage, ob die elektrochemische Oxidation der Verbindungen am Eisen stattfindet (Fe II/III) oder an den Schwefelsubstituenten, wurde durch DFT-Rechnungen beantwortet. Diese zeigen, dass für die Methylthioverbindung das Eisenion den größten Beitrag zum HOMO leistet, was bedeutet, dass die Oxidation zumindest sehr wahrscheinlich am Metall stattfindet. Berechnungen der Spindichte der oxidierten Spezies zeigen, dass das Radikal an der Fe(Cp)₂-Einheit und nicht an den SMe-Gruppen lokalisiert ist. Das HOMO-LUMO-*gap* beträgt 5.16 eV und ist hiermit im Vergleich zu Ferrocen verkleinert (ber.: $\Delta = 0.11$ eV). Die Verkleinerung wird dominant durch die Stabilisierung des LUMO (ber.: $\Delta = 0.07$ eV) verursacht (HOMO (ber.: $\Delta = 0.04$ eV)).

Phenylthiosubstituenten

Wie thematisiert (s.o.), ist der Syntheseweg ebenfalls mit Arylthiosubstituenten möglich. Analog zur Methylthioverbindung sind alle fünf Phenylthiosubstituenten axial orientiert mit stark unterhalb der Summe des van-der-Waals-Radien liegenden Fe...S-Abständen, was zur Ausbildung einer, analog zu Calixarenen, Kavität oberhalb des Cp-Rings führt.

Die perfunktionalisierte Verbindung besitzt einen reversiblen Ein-Elektronenübergang bei $E_{1/2} = 0.651$ V und stellt damit ein Ferrocenderivat mit einem der höchsten Redoxpotentiale dar. Der Literaturwert für die monophenylthiosubstituierte Verbindung beträgt $E_{1/2} = 0.130$ V, was sehr gut zu einem weiterhin linearen Trend passt (5×0.130 V = 0.650 V).

Die DFT-Rechnungen zeigen, dass das HOMO stark geprägt ist von dem konjugierten π -System der Thiosubstituenten, so dass hier von der Oxidation am Schwefel ausgegangen werden kann. Die Berechnung der Spindichte der oxidierten Spezies zeigt, dass das ungepaarte Elektron an der FeCp₂-Einheit und nicht an den SPh-Gruppen lokalisiert ist. Durch die Einführung der Phenylthiogruppen findet eine stärkere Reduktion des HOMO-LUMO-*gaps* (ber.: 4.81 eV) als bei der SMe-substituierten Verbindung statt. Auch hier werden beide Grenzorbitale stabilisiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Effekt durch die Perfunktionalisierung mit SPh-Substituenten nicht identisch ist mit dem beobachteten Effekt bei rein organischen Verbindungen. Man

beobachtet zwar analog zu diesen die Reduktion des HOMO-LUMO-*gaps*, allerdings im leicht geringeren Maße (0.092 eV pro SPh; vgl. Benzol 0.1 eV pro SPh). Dies liegt daran, dass das HOMO nicht destabilisiert ist, wie bei den literaturbekannten Verbindungen, sondern durch die Thiofunktionalisierung leicht tiefer liegt.

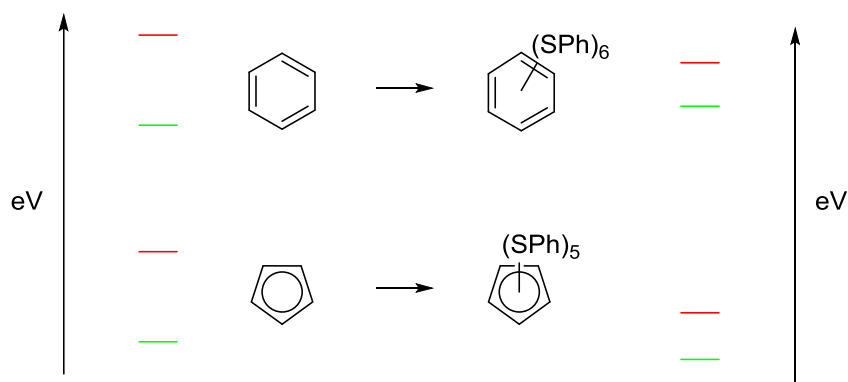


Abbildung 110: Änderung der HOMO (grün) und LUMO (rot) -Lagen durch die Einführung von Phenylthiosubstituenten bei metallfreien Aromaten (oben) und bei Ferrocen (unten). Die FeCp-Einheit ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Als Hypothese lässt sich formulieren, dass die negative Ladung des anionischen Cp-Rings durch die Einführung der Substituenten besser delocalisiert wird, was einen Effekt darstellt, der bei den bisher betrachteten neutralen aromatischen Verbindungen nicht auftreten kann.

Trimethylsilylsubstituenten

Ein weiteres Thema waren die silylierten Ferrocene, wobei es konkret um den Trimethylsilylsubstituenten ging. Da die Trimethylsilylgruppe keinerlei elektronenziehenden bzw. DoM-Effekt besitzt, sondern effektiv sogar verwendet wird, um bei Systemen, bei denen Halogentanz auftritt, unsubstituierte *ortho*-Positionen zu blockieren,^[87] scheidet hier ein *bottom-up* Ansatz generell aus.

Das 1,2,4-Tribromferrocen lässt sich quantitativ mit LDA im Überschuss, zum 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen umsetzen. Durch sukzessiven Lithium-Brom-Austausch gelingt es, das Fc(SiMe₃)₅ darzustellen. Vom 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen und dem 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen gelang es, neben der vollständigen Charakterisierung die Molekülstruktur aufzuklären.

Cyanosubstituenten

Durch Umsetzung von Cyanoferrocen mit LiTMP bei -45°C lässt sich das 1,2,3-Tricyanoferrocen darstellen, was laut Literatur das Ferrocen mit der bisher höchsten Anzahl an Nitrilfunktionen darstellt. Bei höherer Lithiierungstemperatur wird die Nitrilfunktion angegriffen, während bei tieferer Temperatur keine Reaktion mehr beobachtet wird. Bei den anderen eingeschlagenen Syntheserouten, ausgehend von den perhalogenierten Verbindungen, beobachtet man für Umsetzungen von Chlorcyanoferrocenen mit Lithiumbasen, dass die Nitrilfunktion angegriffen wird. Im Gegensatz dazu ist bei Bromcyanoferrocenen der Lithium-Brom-Austausch möglich.



Abbildung 111: Umsetzung von Halogenocyanoferrocenen mit ⁿButyllithium; FeCp-Einheit aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Weitere Umsetzungen des 1,2,3-Tricyanoferrocen mit Lithiumbasen und DMMN führen zur vollständigen Zersetzung des Edukts, was basierend auf dem bisherigen Literaturstand zu Ferrocenen mit mehreren Akzeptorsubstituenten zur These führt, dass aufgrund der Stabilisierung des korrespondierenden unkomplexierten, tetracyanofunktionalisiertem Cp-Anions die Ferrocenverbindung nicht thermostabil ist.

Die tricyanierte Verbindung besitzt ein sehr hohes Redoxpotential (1.03 V vs Fc/Fc^+). Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zu den literaturbekannten mono- und den zwei disubstituierten Cyanoferrocenen kein linearer Zusammenhang mehr zwischen dem *Hammett*-Parameter σ_p und $E_{1/2}$ vorliegt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei dieser Spannung die Oxidation der Cyanogruppe bereits erfolgt.

Chirale Sulfinylsubstituenten

Bei der Umsetzung der monosulfinylierten Verbindungen beobachtet neben 1,2-difunktionalisierten Zielverbindung ebenfalls die Bildung der 1,3-Diastereomers sowie höherfunktionalisierten Produkten. Die Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einem größeren Anteil der Produkte mit höheren Substitutionsgrad. Es ist möglich, durch *ortho*-Metallierung bis zur penta-funktionalisierten Verbindung zu gelangen.

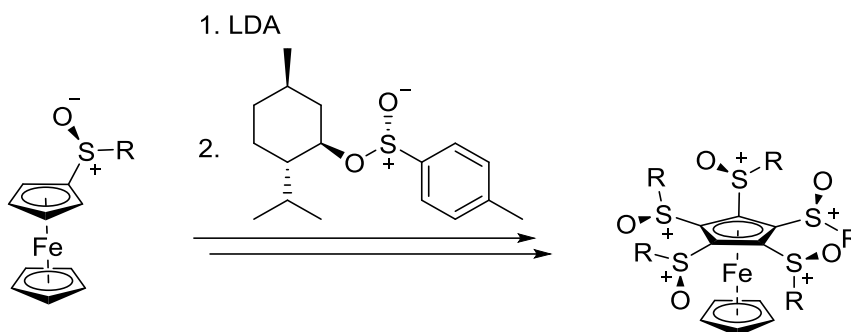


Abbildung 112: Darstellung des 1,2,3,4,5-Pentakis(*S,S,S,S,S,S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen.

Die elektrochemischen Messungen der trifunktionalisierten Verbindung zeigen, dass bedingt durch die drei Akzeptorsubstituenten eine starke kathodische Verschiebung mit einem Oxidationspotential (0.75 V vs Fc/Fc⁺) vergleichbar mit der Dicyanoverbindung vorliegt.

Elektrochemie

Die cyclovoltammometrischen Messungen zeigen, dass mit Ausnahme der Cyanoferrocene, die Oxidationspotentiale auch bei höherfunktionalisierten Ferrocenen, auch für den Fall, dass mehrere Akzeptorsubstituenten eingeführt werden, weiterhin in einem linearen Zusammenhang zum Hammettparameter σ_p stehen. In Bezug auf die Reversibilität des Elektronenübergangs lässt sich die These aufstellen, dass die Ferroceniumionen, die durch die funktionalisierten Cp-Liganden bereits eine sehr geringe Elektronenichte am Eisen haben, unter den Standardmessbedingungen instabiler werden und daher kein definierter Reduktionsprozess mehr vorliegt.

C Experimenteller Teil

1 Analytikmethoden

1.1 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammetrie-Messungen wurden bei Raumtemperatur in Acetonitril (*Sigma Aldrich*) durchgeführt. Als Arbeitsstation wurde ein Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT302N mit einem FRA32M Modul und das Nova 1.10.4 Software-Paket verwendet. Es wurde ein Drei-Elektrodensetup genutzt mit Pt-Draht als Arbeits- und Gegenelektrode und Silber-Draht als Referenzelektrode. Die Cyclovoltammogramme wurden zweifach aufgenommen, mit und ohne Ferrocen (1 mM) als interner Standard und einer Proben-Konzentration von 1 mM. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium Hexafluorophosphat ($c=0.1$ M) verwendet. Die Cyclovoltammogramme wurden mit Scanraten von 50 mV/s, 100 mV/s und 500 mV/s aufgenommen.

1.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur an folgenden Geräten aufgenommen:

JEOL:

Eclipse 270+ (^1H : 270 MHz, ^{19}F : 254 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 68 MHz, ^{29}Si : 54 MHz $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 109 MHz)

Eclipse 400+ (^1H : 400 MHz, ^{19}F : 377 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 101 MHz, ^{29}Si : 79 MHz; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$: 162 MHz)

Bruker:

AV400 (^1H : 400 MHz, ^{19}F : 377 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 101 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 80 MHz)

AV400TR (^1H : 400 MHz, ^{19}F : 377 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$: 101 MHz, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$: 80 MHz)

Standards

Für alle Messungen werden externe Standards verwendet. Zum Referenzieren dient das Lösungsmittelsignal, dem die chemische Verschiebung des Literaturwerts zugeordnet wurde.^[181,182] Die Zuordnung der ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale basiert, sofern nicht aus der chemischen Verschiebung und der Integrierung ersichtlich, auf zweidimensionalen ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC-NMR-Messungen. Sämtliche chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben.

1.3 Massenspektrometrie

Elektronenionisation Massenspektren (HR-MS) mit Hoch- und Niederauflösung wurden an einem *Finnigan MAT 95Q* Instrument aufgenommen. Die Elektronenionisation wurde mit einer Spannung von 70 eV durchgeführt. Elektrospray-Ionisations Spektren (ESI) wurden an einer *Finnigan LTY FTICR* Einheit aufgenommen.

1.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem *Jasco FT/IR-650* Spektrometer (Diamant-ATR) in einem Wellenzahlenbereich von 4500 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} aufgenommen. Sämtliche Proben wurden direkt auf der Diamant-ATR-Zelle vermessen. Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden sind in cm^{-1} angegeben.

1.5 Quantenchemische Berechnungen

Zur Ermittlung der elektronischen Struktur von Verbindungen wurden DFT-Rechnungen mit dem Gaussian 16W^[183] und Gauss View 6^[184] Programmsystem durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen wurden auf dem B3LYP^[120]-D3^[121]/Def2SVP^[122] Niveau in der Gasphase durchgeführt. Thermochemische Korrekturen auf 298.15 K wurden auf demselben Niveau mit dem starren Rotator/harmonischen Oszillator-Modell berechnet. Die Enthalpie (ΔH_{298}) auf dem B3LYP-D3/Def2SVP-Niveau wurde durch Addition von korrelierter ΔH und ΔE_{tot} erhalten. Die Spindichteberechnungen wurden mit eingefrorener Molekülgeometrie durchgeführt.

1.6 Kristallstrukturanalyse

Die Kristallauswahl fand an einem *Leica MZ6* mit Polarisationsseinheit statt. Die Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden unter Stickstoffatmosphäre an einem *Oxford Diffraction XCalibur 3* Diffraktometer mit Flächendetektion (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator oder Multilayer-Röntgenoptik) bzw. einem *Bruker D8 Venture TXS* System durchgeführt. Die Datensammlung erfolgte unter Nutzung der CRYVALIS CCD Software, die Datenreduktion wurde mit Hilfe der CRYVALIS RED Software durchgeführt.^[185] Die Kristallstrukturen wurden über direkte Methoden mit SHELXS-97,^[186] SHELXT,^[187] SUPERFLIP^[188] oder SIR-97,^[189] enthalten in dem Programm WinGX,^[190] gelöst und mit SHELXL-2014^[191] durch Differenz-Fourier-Rechnungen nach der Methode der kleinsten Fehlerrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert und mit PLATON überprüft.^[192]

Die Einzelheiten der jeweiligen Kristallstrukturbestimmungen sind im Anhang aufgeführt. Die dort zusammengefassten Güterwerte sind definiert als:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}$$

$$R_{int} = \frac{\sum |F_0^2 - \langle F_0 \rangle^2|}{\sum F_0^2}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2}}$$

$$S = \sqrt{\sum \frac{w(F_0^2 - F_c^2)^2}{N_{hkl} - N_{Parameter}}}$$

Die Wichtungsfaktoren w und P sind definiert als:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(f_0^2) + (xP)^2 + yP}$$

$$P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2 / F_0^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete, Reflexgruppen möglichst gering ist.

Definition des Koeffizient U_{eq} :

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right)$$

Die Abbildungen wurden mit Hilfe des Programms MERCURY erstellt.^[193] Die Berechnungen von lösungsmittelzugänglichen Kavitäten im Festkörper erfolgten über PLATON.^[192] Die Verfeinerung der Strukturparameter wurde mit dem Programm SQUEEZE durchgeführt.^[194]

1.7 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

HPLC-Auftrennungen wurden an einem UV/Vis-Detektor gekoppelten *Knauer Azura* durchgeführt. Zur Auftrennung wurde eine *Eurospher II 100-5 (250*4.6 mm)*-Säule mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 0.5 mL/min verwendet. Die mobile Phase besteht aus *i*hex/*i*PrOH-Mischung (9:1).

1.8 Elementaranalyse

Die C, H, N, S-Elementaranalysen wurden in dem mikroanalytischen Labor der zentralen Analytik der Chemie und Pharmazie der LMU München an einem *Elementar Vario el* und einem *Elementar Vario micro* über Verbrennungsanalyse durchgeführt.

2. Allgemeine Reaktionsdurchführung

2.1 Arbeiten unter Schutzgas und Lichtabschluss

Sämtliche Reaktionen wurden, soweit nicht anders angegeben, in ausgeheizten Schlenkapparaturen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Vor der Verwendung wurden Spritzen und Kanülen mehrfach mit Argon ausgespült. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit vieler Ferrocenverbindungen wurden die Synthesen und Aufreinigungen, soweit möglich, unter Lichtabschluss durchgeführt. Die erhaltenen Verbindungen wurden ebenfalls lichtgeschützt gelagert.

2.2 Chromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden mit Silicagel der Firmen *ACROS Organics* und *Merck* (Korngröße 0.035 – 0.070 mm, 60 A) bzw. Al_2O_3 90 *Merck* sowie Silica gel 100 C₁₈-*reversed phase Fluka* durchgeführt. Der Säulendurchmesser und die Mengen an Säulenmaterial orientierten sich an den empfohlenen Parametern von *Still*.^[195] Kieselgelplatten der Firma *Merck* (Kieselgel 60 F₂₅₄) wurden für die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendet. Spots wurden durch UV-Licht-Bestrahlung sichtbar gemacht. Für die präparative Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten RP-8 F₂₅₄S der Firma *Merck* verwendet.

2.3 Lösungsmittel

Für die Ausführung hydrolyseempfindlicher Reaktionen wurde wasserfreies Tetrahydrofuran ($\geq 99.9\%$) und wasserfreier Diethylether ($\geq 99.0\%$) verwendet, welche von der Firma *Sigma Aldrich* bezogen und unter Argon gelagert wurden. Für die Verwendung als Laufmittel wurden, sofern nicht anders angegeben, Lösungsmittel technischen Reinheitsgrades bezogen von *Staub & Co* bzw. *Brenntag* verwendet.

2.4 Reagenzien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei einem Reinheitsgrad über 97% ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Als Lithierungsreagenzien wurden ⁿButyllithium-Lösung (1.6 M bzw. 2.5 M in Hexan), ^sButyllithium-Lösung (1.4 M in Cyclohexan), ^tButyllithium-Lösung (1.7 M in Pentan) und LDA-Lösung (1.0 M in THF/Hexan) von *Sigma Aldrich* verwendet.

2.4.1 Herstellung von LiTMP

In einem ausgeheizten, mit Argon gefülltem Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde THF vorgelegt. Bei -30°C im Isopropanol-Kältebad wurde 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (1.5 eq bezogen auf das Edukt, sofern nicht anders angegeben) hinzugegeben und anschliessend die äquimolare Menge ⁿButyllithium (2.5 M in Hexan) im Argon-Gegenstrom zugetropft. Das Kältebad wurde durch ein Eisbad ersetzt und die entstehende hellgelbe Lösung bei 0°C für 30 min gerührt und *in situ* verwendet.

2.4.2 Herstellung von (-)-(1R,3R,4S)-Menthyl-(S_S)-p-toluolsulfinat

Die Herstellung erfolgt analog zur Literaturvorschrift von *Solladié et al.*^[196]

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV1 zur Darstellung monofunktionalisierter Ferrocene ausgehend von Ferrocen

In einem trockenem, argongefüllten Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde Ferrocen in THF gelöst und KO^tBu (0.12 eq) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78°C gekühlt und ^tButyllithium-Lösung (2.0 eq, 1.7 M in Pentan) langsam hinzugegeben wobei die Temperatur unter -70°C gehalten wurde. Nach 1.5 h wurde, sofern nicht anders angegeben, bei -78°C das Elektrophil (Flüssigkeiten) bzw. als Lösung in THF (Feststoffe und sehr visköse Flüssigkeiten) hinzugegeben. Nach weiterem Rühren für 30 min bei -78°C wurde das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. erwärmt und bis zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels evakuiert. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung des erhaltenen Rückstands wurden die Reinverbindungen isoliert.

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV2 zur Darstellung von Fluorferrocen ausgehend von Ferrocen

Die Darstellung verläuft bis auf zwei Modifikationen analog zu **AAV1**

-Die Elektrophilzugabe erfolgt bei -106°C statt bei -78°C unter Verwendung eines *ihex*-Kältebads und flüssigem Stickstoff.

-Die Elektrophilzugabe erfolgt sehr langsam über einen Zeitraum von 10 min.

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV3 zur *ortho*-Funktionalisierung mittels LiTMP ausgehend von substituierten Ferrocenen

In THF wurde zu frisch hergestelltem LiTMP das Substrat bei -30°C zugegeben und für 5 h bei konstanter Temperatur ($\pm 3^\circ\text{C}$) gerührt. Nach Kühlen auf -78°C wurde das Elektrophil

hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter Auftauen auf R.T. für 16 h gerührt und das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde anschließend säulenchromatographisch aufgereinigt.

2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV4 zur *ortho*-Funktionalisierung mittels ^sButyllithium ausgehend von substituierten Ferrocenen

In einem trockenem, argongefüllten Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde das Ferrocen in THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine ^sButyllithium-Lösung (1,20 eq; 1.4 M in Cyclohexan) wurde langsam hinzugegeben und die Temperatur für 1 h bei -78°C gehalten. Nach Zugabe des Elektrophils wurde das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. gebracht (2 - 16 h).

2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV5 zum Lithium-Halogen-Austausch mittels ^tButyllithium ausgehend von halogensubstituierten Ferrocenen

In einem trockenem, argongefüllten Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde das Ferrocen in Et₂O gelöst und, sofern nicht anders angegeben, auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 1.0 eq respektive 2.0 eq ^tButyllithium-Lösung (1.6 M in Hexan) wurde das Reaktionsgemisch unter Halten der Temperatur gerührt (15 min – 1 h) und anschließend das Elektrophil hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Auftauen für 16 h gerührt, das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV6 zur *ortho*-Funktionalisierung mittels LDA ausgehend von substituierten Ferrocenen

In einem trockenem argongefüllten Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde das Ferrocen in THF gelöst und, sofern nicht anders angegeben, auf -78°C gekühlt. Eine LDA-Lösung (1.0 M in THF/Hexan) wurde hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h unter Halten der Temperatur zugeben. Das Elektrophil wurde anschließend bei -78°C hinzugegeben und das Reaktionsgemisch unter Auftauen für 16 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde die Verbindung, sofern nicht anders angegeben, säulenchromatographisch aufgereinigt.

2.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV7 zur Synthese 1,1'-difunktionalisierter Ferrocene ausgehend von Ferrocen

In einem trockenem argongefüllten Schlenkrohr, bestückt mit einem Magnetrührstab, wurde Ferrocen in Et₂O gelöst und TMEDA zugegeben. Nach Zugabe von ^tButyllithium-Lsg (2.5 M in Hexan) wurde das Reaktionsgemisch für 12 h bei R.T. gerührt. Nach Kühlen auf -78°C wurde

das entsprechende Elektrophil zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Auftauen auf R.T. für 3 h gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels und anschließende säulenchromatographische Aufreinigung lieferte die Zielverbindung.

2.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV8 zur Acetalisierung von formylsubstituierten Ferrocenen

In einem Rundkolben wurde das formylsubstituierte Ferrocen in Benzol gelöst und mit 1,3-Propandiol und *para*-Toluolsulfonsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 8 h bei 80°C unter Verwendung eines Wasserabscheiders refluxiert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und der erhaltene Rückstand in DCM aufgenommen und mittels SiO₂+10% NEt₃ säulenchromatographisch aufgereinigt.

2.13 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV10 zur Darstellung von Phosphanoxiden ausgehend von diphenylphosphanylsubstituierten Ferrocenen

In einem Rundkolben wurde das Ferrocen in Et₂O gelöst und auf 0°C gekühlt. Carbamidperoxid wurde als Reinstoff hinzugegeben und der Reaktionsfortschritt *via* Dünnschichtchromatographie überwacht. Nach vollständiger Umsetzung wurde das Lösungsmittel in einen Scheidetrichter überführt, mit H₂O (3 x 100 mL) gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und die gewünschte Verbindung säulenchromatographisch mit Al₂O₃ als stationäre Phase und EtOAc als Laufmittel aufgereinigt.

2.14 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV12 zur oxidativen Aufreinigung ausgehend von substituierten Ferrocenen

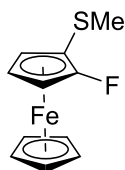
Das Ferrocen wurde in Isohexan gelöst und im Scheidetrichter mit FeCl₃-Lösung (0.2 M) versetzt (2 x 200 mL), anschließend mehrfach mit Wasser gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde die Zielverbindung als Reinstoff erhalten.

2.15 Allgemeine Arbeitsvorschrift AAV13 zur Darstellung formylierten Ferrocene und der Überführung der Formyl- in eine Nitrilfunktion

Sämtliche Arbeitsdurchführungen wurden analog zu den in der Literatur beschriebenen Methoden durchgeführt.^[153,135]

3 Methylthiosubstituierte Ferrocene

3.1 Darstellung von 1-Methylthio-2-fluorferrocen



Fluorferrocen (204 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (1.0 mmol, 1.0 eq) und Me₂S₂ (90 µL, 1.0 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) nach **AAV3** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, Et₂O) wurde 1-Methylthio-2-fluorferrocen als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten (190 mg, 0.76 mmol, 76%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.39 – 4.35 (m, 1H), 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 4.02 – 3.98 (m, 1H), 3.83 (td, *J* = 2.7, 1.8 Hz, 1H), 2.27 (s, 3H, CH₃).

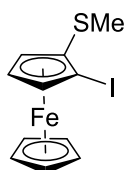
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 135.8 (d, *J* = 270.6 Hz), 70.6, 70.2 (d, *J* = 15.4 Hz), 66.1 (d, *J* = 1.3 Hz), 60.4 (d, *J* = 4.0 Hz), 56.5 (d, *J* = 15.2 Hz), 20.1.

¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃) δ -189.3.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 249.9915 für C₁₁H₁₁FFeS; gef.: 249.9913.

EA (CHNS) ber. für C₁₁H₁₁FFeS: C 52.82%, H 4.43%, S 12.82%; gef.: C 53.27%, H 4.64%, S 13.10%.

3.2 Darstellung von 1-Iod-2-methylthioferrocen



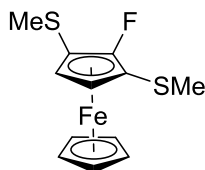
1-Brom-2-methylthioferrocen (100 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq) wurden in Et₂O (10 mL) gelöst und bei -90°C nach **AAV5** mit ⁿButyllithium (200 µL, 0.32 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Nach 15 min erfolgte die Zugabe von I₂ (80 mg, 0.32 mmol, 1.0 eq). Nach Rühren unter Auftauen auf R.T. wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung ausgeschüttelt (2x 50 mL). Die Et₂O-Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, eingengt und säulenchromatographisch (SiO₂, Et₂O) aufgereinigt. 1-Iod-2-methylthioferrocen wurde als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten (107 mg, 0.30 mmol, 93%).

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.51 (br, 1H, H5), 4.40 (br, 1H, H3), 4.26 (m, 1H, H4), 4.19 (s, 5H, C₅H₅), 2.25 (s, 3H, -S-CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 85.8, 75.8, 72.5, 71.5, 69.9, 50.9, 20.7.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 357.8976 für C₁₁H₁₁FeIS; gef.: 357.8974.

3.3 Darstellung von 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen



1-Methylthio-2-fluorferrocen (125 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq) wurde nach **AAV3** mit LiTMP (0.75 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (70 μL, 0.75 mmol, 1.5 eq) in THF (4 mL) umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, ihex/Et₂O Gradient) erbrachte 1,3-Bis(methylthio)-2-fluorferrocen als orangefarbenen kristallinen Feststoff (135 mg, 0.46 mmol, 91%).

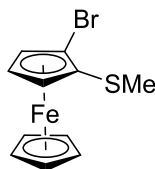
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.26 (s, 5H, C₅H₅), 4.05 (d, *J*_{HF} = 1.4 Hz, 2H), 2.30 (s, 6H).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 136.2 (d, *J* = 272.6 Hz), 72.1, 71.0 (d, *J* = 15.5 Hz), 65.3 (d, *J* = 1.6 Hz), 19.9.

¹⁹F-NMR (377 MHz, CDCl₃) δ -189.8.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 295.9792 für C₁₂H₁₃FFeS₂, gef.: 295.9777.

3.4 Darstellung von 1-Brom-2-methylthioferrocen



Bromferrocen (1.00 g 3.77 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (4.15 mmol, 1.1 eq) und Me₂S₂ (370 μL, 4.15 mmol, 1.1 eq) in THF (40 mL) nach **AAV3** zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, ihex/Et₂O Gradient) wurde 1-Brom-2-methylthioferrocen als orangefarbene Flüssigkeit erhalten (890 mg, 2.86 mmol, 76%).

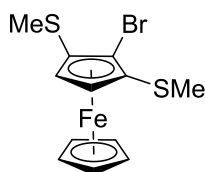
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.51 (dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 1H), 4.31 (dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 1H), 4.21 (s, 5H, C₅H₅), 4.15 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, H₄), 2.26 (s, 3H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 84.1, 82.7, 72.0, 71.2, 70.9, 67.1, 20.2.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 311.91 für C₁₁H₁₁FeBrS; gef.: 311.96 (M⁺, 72%).

UV/VIS (in CH₂Cl₂) λ_{max} = 439 nm.

3.5 Darstellung von 1-Brom-2,5-Bis(methylthio)ferrocen



Nach **AAV3** wurde 1-Brom-2-methylthioferrocen (400 mg, 1.29 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) gelöst und umgesetzt mit LiTMP (1.93 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (170 µl, 1.93 mmol, 1.5 eq). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O Gradient) konnte 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen als zähflüssige, orangefarbene Flüssigkeit erhalten werden (407 mg, 1.14 mmol, 89%).

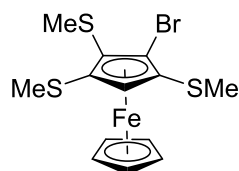
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.38 (s, 2H, H_{3,4}), 4.20 (s, 5H, C₅H₅), 2.28 (s, 6H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 89.5, 83.4, 73.0, 70.1, 19.4.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 357.90 für C₁₂H₁₃FeBrS₂; gef.: 357.90 (M⁺, 12%).

UV/VIS (in CH₂Cl₂) λ_{max} = 439 nm.

3.6 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(methylthio)ferrocen



1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen (407 mg, 1.14 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (1.71 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (150 µL, 1.71 mmol, 1.5 eq) nach **AAV3** in THF (10 mL) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) erbrachte zum Teil die Rückgewinnung des Edukts (50 mg, 0.14 mmol, 12%), 1-Brom-2,3,5-

tris(methylthio)ferrocen (160 mg, 0.40 mmol, 35%) und 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen (25 mg, 0.06 mmol, 6%).

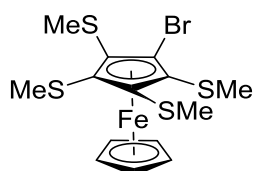
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.60 (s, 1H, H₄), 4.20 (s, 5H, C₅H₅), 2.33 (s, 3H, SCH₃), 2.34 (s, 3H, SCH₃), 2.28 (s, 3H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 91.1, 88.3, 84.2, 84.0, 74.8, 72.2, 20.0, 19.5, 19.4.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 401.8869 für C₁₃H₁₅BrFeS₃; gef.: 401.8873.

UV/VIS (in CH₂Cl₂) λ_{max} = 441 nm.

3.7 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen



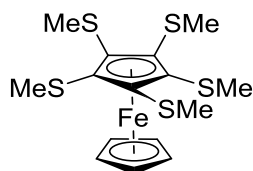
1-Brom-2,3,5-Tris(methylthio)ferrocen (157 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (0.59 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (55 μL, 0.59 mmol, 1.5 eq) in THF (5 mL) der AAV3 folgend umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) erbrachte in Teilen die Rückgewinnung des Edukts (13 mg, 0.04 mmol, 10%), 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen (0.14 mmol, 65 mg, 36%) und 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen (5 mg, 0.01 mmol, 3%).

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 2.39 (s, 6H, SCH₃), 2.37 (s, 6H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 93.4, 90.3, 87.6, 76.0, 21.2, 20.3.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 449.97 für C₁₄H₁₇FeBrS₄; gef.: 450.08 (M⁺, 100%).

3.8 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen



1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(methylthio)ferrocen (100 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst und AAV5 folgend bei -90°C mit ⁿButyllithium (0.14 mL, 0.22 mmol, 1.0 eq) und S₂Me₂ (50 μL, 0.48 mmol, 2.2 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische

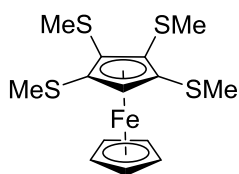
Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) erbrachte 1,2,3,4,5-Pentakis(methylthio)ferrocen (47 mg, 0.11 mmol, 50%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 2.43 (s, 15H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 92.0, 74.8, 21.0.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 415.9518 für C₁₅H₂₀FeS₅; gef.: 415.9510.

3.9 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrakis(methylthio)ferrocen



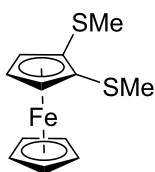
1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen (60 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst und **AAV5** folgend bei -90°C mit ⁿButyllithium (80.0 μL, 0.13 mmol, 1.0 eq) und S₂Me₂ im Überschuss zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) erbrachte 1,2,3,4-Tetrakis(methylthio)ferrocen (26 mg, 0.07 mmol, 54%) als dunklen, orangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.63 (s, 1H), 4.18 (s, 5H, C₅H₅), 2.37 (s, 6H, SCH₃), 2.32 (s, 6H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 90.4, 88.0, 73.7, 72.1, 20.9, 19.0.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 369.9641 für C₁₄H₁₈FeS₄; gef.: 369.9646.

3.10 Darstellung von 1,2-Bis(methylthio)ferrocen



1-Brom-2-methylthioferrocen (90 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst und **AAV5** folgend bei -90°C mit ⁿButyllithium (180.0 μL, 0.29 mmol, 1.0 eq) und S₂Me₂ im Überschuss zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) erbrachte 1,2-Bis(methylthio)ferrocen (80 mg, 0.28 mmol, 98%) als orangefarbenen Feststoff. Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[93]

4 Heteroleptische Verbindungen [C₅H_{5-x}(SMe)_x]Fe[C₅Cl₅]

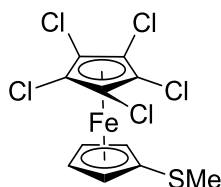
4.1 Umsetzung von Pentachlorferrocen mit LiTMP/S₂Me₂

Nach **AAV3** wurde 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (380 mg, 0.94 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) mit LiTMP (1.41 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (130 µL, 1.41 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) lieferte in Teilen Edukt (28 mg, 0.06 mmol, 7%) 1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen (250 mg, 0.62 mmol, 66%), 1,2,3,4-Tetrachlor-5-methylthioferrocen (17 mg, 0.05 mmol, 5%) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen (70 mg, 0.17 mmol, 18%).

4.2 Umsetzung von Pentachlorferrocen mit LDA/S₂Me₂

Nach **AAV6** wurde 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (450 mg, 1.26 mmol, 1.0 eq) in THF (15 mL) mit LDA (1.3 mL, 1.3 mmol, 1.05 eq) und S₂Me₂ (120 µL, 1.3 mmol, 1.05 eq) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) erbrachte neben der Rückgewinnung des Edukts (215 mg, 0.60 mmol, 48%), 1,2,3,4-Tetrachlor-5-methylthioferrocen (170 mg, 0.46 mmol, 36%) und 1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen (35 mg, 0.08 mmol, 7%).

1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen



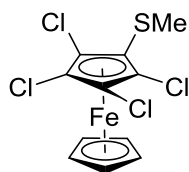
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.37 – 4.36 (m, 2H), 4.25 – 4.23 (m, 2H), 2.36 (s, 3H, -SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 96.2, 87.6, 79.6, 78.3, 76.5, 16.2.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 403.8031 für C₁₁H₉Cl₅FeS; gef.: 403.8023.

ber.: 111.0268 für C₅H₄(SMe); gef.: 111.0273.

1,2,3,4-Tetrachlor-5-methylthioferrocen

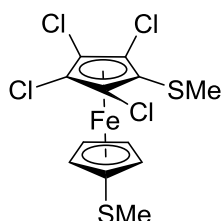


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.33 (s, 5H, C_5H_5), 2.26 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 92.9, 89.2, 79.6, 78.3, 19.4.

HRMS (EI) m/z ber.: 369.8421 für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{FeS}$; gef.: 369.8396.

1,2,3,4-Tetrachlor-1',5-bis(methylthio)ferrocen



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.30 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 4.20 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$), 2.25 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$).

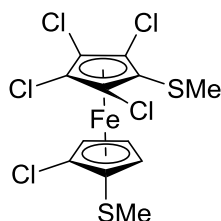
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.33 – 4.29 (m, 2H), 4.23 – 4.20 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.27 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 95.5, 93.1, 91.6, 89.4, 78.5, 75.8, 19.1, 16.4.

HRMS (EI) m/z ber.: 415.8298 für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{FeS}_2$; gef.: 415.8281;

ber.: 111.0268 für $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SMe})$; gef.: 111.0273.

1,2,3,4,1'-Pentachlor-2',5-bis(methylthio)ferrocen



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.40 (dd, $J = 2.7, 1.6$ Hz, 1H), 4.24 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 4.21 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H, -SCH₃), 2.28 (s, 3H, -SCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 96.2, 93.5, 93.4, 89.9, 89.9, 77.4, 75.8, 75.0, 18.8, 16.5.

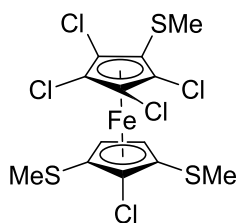
HRMS (EI) m/z ber.: 449.7908 für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{FeS}_2$, gef.: 449.7868.

ber.: 144.9879 für $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}(\text{SMe})$; gef.: 144.9868.

4.3 Umsetzung von 1,1,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen mit $\text{LiTMP}/\text{S}_2\text{Me}_2$

Nach **AAV3** wurde 1,2,3,4,5-Pentachlor-1'-methylthioferrocen (250 mg, 0.62 mmol) in THF (5 mL) mit LiTMP (0.68 mmol, 1.1 eq) und S_2Me_2 (70 μL , 0.70 mmol, 1.1 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , *i*hex/ Et_2O 95:5) lieferte ein Verbindungsgemisch. Die massenspektrometrische Analyse zeigte Verbindungen mit der generellen Summenformel $\text{FeC}_{10}\text{Cl}_x\text{SMey}$ ($x = 4-6$ $y = 1-5$, $x+y \leq 9$). Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , *i*hex/ Et_2O 95:5) lieferte 1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen in einer für eine NMR-Messung adäquaten Reinheit als orangefarbene, viskose Flüssigkeit.

1,1',2,3,4-Pentachlor-2',5,5'-tris(methylthio)ferrocen

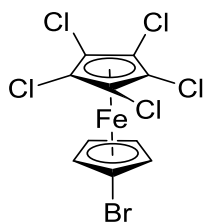


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.21 (s, 2H), 2.34 (s, 6H, -SCH₃), 2.27 (s, 3H, -SCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 74.0, 15.4, quarternäre C nicht zuordnungsbar.

HRMS (EI) m/z ber.: 495.7785 für $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{FeS}_3$; gef.: 495.7701.

4.4 Darstellung von 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen



Nach **AAV3** wurde 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (700 mg, 1.95 mmol, 1.0 eq) in THF (20 mL) mit LiTMP (2.93 mmol, 1.5 eq) und C₂H₂Br₄ (341 μ L, 2.93 mmol) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, ihex) lieferte 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen (728 mg, 1.66 mmol, 85%) als gelben Feststoff.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.41 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H), 4.31 (t, *J* = 2.0 Hz, 2H),

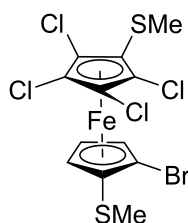
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 87.9, 82.2, 80.1, 79.0.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 435.73 für C₁₀H₄BrCl₅Fe; gef.: 435.79 (M⁺, 25%).

4.5 Umsetzung von 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen mit LiTMP/S₂Me₂

Nach **AAV3** wurde 1-Brom-1',2',3',4',5'-pentachlorferrocen (540 mg, 1.24 mmol, 1.0 eq) in THF (10 mL) mit LiTMP (1.85 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (165 μ L, 1.75 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, Et₂O) lieferte 1,2,3,4-Tetrachlor-1'-brom-2',5-bis(methylthio)ferrocen (235 mg, 0.47 mmol, 71%), welches während der Aufreinigung in Teilen zu 1,2,3,4-Tetrachlor-1'-brom-2'-methylthio-5-methylsulfinylferrocen (175 mg, 0.34 mmol, 30%) oxidiert wurde.

1,2,3,4-Tetrachlor-1'-brom-2',5-bis(methylthio)ferrocen

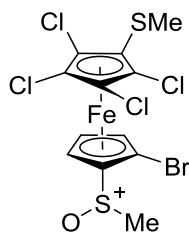


¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.43 (dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 1H), 4.28 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H), 4.24 (dd, *J* = 2.8, 1.5 Hz, 1H), 2.33 (s, 6H, -SCH₃), 2.27 (s, 3H, -SCH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 93.8, 93.51, 93.4, 89.9, 89.9, 83.5, 79.8, 77.1, 76.6, 75.3, 18.7, 16.6.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 493.74 für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrCl}_4\text{FeS}_2$; gef.: 494.23 (M^+ , 100%).

1,2,3,4-Tetrachlor-1'-brom-2'-methylthio-5-methylsulfinylferrocen



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.63 (dd, $J = 3.0, 1.4$ Hz, 1H), 4.61 (dd, $J = 2.7, 1.4$ Hz, 1H), 4.49 (t, $J = 2.9$ Hz, 1H), 3.04 (s, 3H), 2.28 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 93.9, 93.7, 92.8, 90.3, 90.2, 83.9, 83.6, 79.7, 77.6, 71.9, 37.5, 18.8.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 509.74 für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrCl}_4\text{FeS}_2$; gef.: 510.27 (M^+ , 30%).

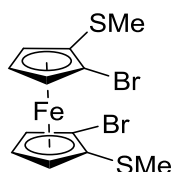
IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{SO}}$ 1356, 1309.

5 Homoleptische Verbindungen $[C_5H_4-xBr(SMe)_x]_2Fe$

5.1 Umsetzung von 1,1'-Dibromferrocen mit LiTMP/DMMN

1,1'-Dibromferrocen (100 mg, 2.91 mmol, 1.0 eq) wurde **AAV3** folgend, mit LiTMP (8.73 mmol, 3.0 eq) und S_2Me_2 (780 μ L, 8.73 mmol, 3.0 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , *i*hex/ Et_2O = 99:1, anschließend *i*hex/Cyclohexen = 1:1) erbrachte 1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen (701 mg, 1.61 mmol, 55%). Das Verhältnis der DL zur meso-Form beträgt nach NMR-Integration 10:1. Das konstitutionsisomere Nebenprodukt 1,1'-Dibrom-2,5-bis(methylthio)ferrocen wurde als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten (76 mg, 0.17 mmol, 6%).

1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen

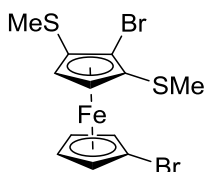


1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.49 (dd, $J = 2.7, 1.4$ Hz, 2H), 4.29 (dd, $J = 2.7, 1.4$ Hz, 2H), 4.17 (t, $J = 2.7$ Hz, 2H, H4,4'), 2.29 (s, 6H, SCH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 85.9, 83.9, 75.0, 73.7, 72.0, 19.3.

HRMS (EI) m/z ber.: 435.8191 für $C_{12}H_{12}FeBr_2S_2$; gef.: 435.8064.

1,1'-Dibrom-2,5-bis(methylthio)ferrocen

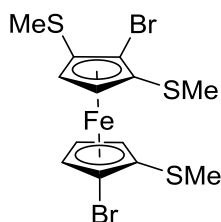


1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 4.33 (t, $J = 2.0$ Hz, 2H, H2,5'), 4.24 (s, 2H, H3,4), 4.16 (t, $J = 2$ Hz, 2H, H3',4'), 2.33 (s, 6H, $-SCH_3$).

5.2 Umsetzung von 1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen mit LiTMP/ S₂Me₂

1,1'-Dibrom-2,2'-bis(methylthio)ferrocen (436 mg, 1.84 mmol, 1.0 eq) wurde nach **AAV3** mit LiTMP (3.68 mmol, 2.0 eq) und S₂Me₂ (330 μL, 3.68 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) konnte 1,1'-Dibrom-2,2',5-tris(methylthio)ferrocen (168 mg, 0.35 mmol, 19%) als orangerötliche, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

1,1'-Dibrom-2,2',5-tris(methylthio)ferrocen

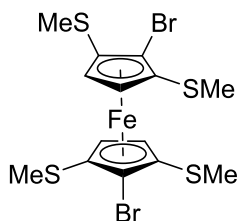


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.42 (dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 1H, H_{3'}), 4.30 (s, 2H, H_{3,4}), 4.22 (dd, *J* = 2.7, 1.5 Hz, 1H, H_{5'}), 4.12 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, H_{4'}), 2.32 – 2.29 (m, 6H, -S-CH₃), 2.28 (s, 3H, SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 87.7, 87.1, 87.1, 83.8, 76.0, 74.4, 73.5, 73.4, 73.2, 18.8, 18.7, 18.6.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 481.7953 für C₁₃H₁₄FeS₃; gef.: 481.7976.

5.3 Darstellung von 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen



1,1'-Dibrom-2,2',5-tris(methylthio)ferrocen (180 mg, 0.37 mmol, 1.0 eq) wurde gemäß **AAV3** mit LiTMP (0.56 mmol, 1.5 eq) und S₂Me₂ (100 μL, 0.56 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 49:1) erbrachte 1,1'-Dibrom-2,2',5,5'-tetrakis(methylthio)ferrocen (34 mg, 0.064 mmol, 17%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit.

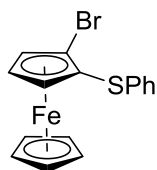
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.24 (s, 4H, H3,3',4,4'), 2.33 (s, 12H, -SCH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 88.4, 87.1, 73.9, 18.2.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 527.7831 für C₁₄H₁₆Br₂FeS₄; gef.: 527.7810.

6 Phenylthiosubstituierte Ferrocene

6.1 Darstellung von 1-Brom-2-phenylthioferrocen



Bromferrocen (1.88 g, 7.12 mmol, 1.0 eq) wurde nach **AAV3** mit LiTMP (10.7 mmol, 1.5 eq) und S_2Ph_2 (2.34 g, 10.7 mmol, 1.5 eq) in THF (50 mL) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *ihex*) konnte 1-Brom-2-phenylthioferrocen (1.65 g, 4.42 mmol, 62%) als orangefarbener Feststoff isoliert werden.

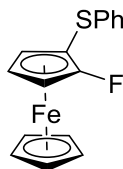
1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 4.30 (s, 5H, C_5H_5), 4.35 (t, 1H, $J = 2.7$ Hz), 4.46 (dd, 1H, $J = 2.7, 1.5$ Hz), 4.69 (dd, 1H, $J = 2.7, 1.5$ Hz), 7.06-7.12 (m, 3H), 7.17-7.22 (m, 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 69.2, 72.8, 72.9, 74.2, 75.4, 86.0, 125.9, 126.9, 129.3, 139.9.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 371.93 für $C_{16}H_{13}FeBrS$; gef.: 372.02 (M^+ , 100%).

UV/VIS (in CH_2Cl_2) $\lambda_{max} = 433$ nm.

6.2 Darstellung von 1-Phenylthio-2-fluorferrocen



Fluorferrocen (204 mg, 1.0 mmol) wurde mit LiTMP (1.5 mmol, 1.5 eq) und Ph_2S_2 (330 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) in THF (10 mL) nach **AAV3** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *ihex*/ Et_2O Gradient) wurde 1-Phenylthio-2-fluorferrocen als orangefarbener kristalliner Feststoff erhalten (251 mg, 0.81 mmol, 81%).

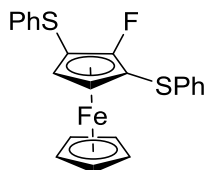
1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.25 – 7.18 (m, 2H, Ph), 7.17 – 7.08 (m, 3H, Ph), 4.56 (ddd, $J = 3.5, 2.9, 1.5$ Hz, 1H), 4.35 (s, 5H, C_5H_5), 4.15 (ddd, $J = 2.7, 1.5, 1.0$ Hz, 1H), 4.05 (td, $J = 2.8, 1.7$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.8, 137.1 (d, $J = 271.6$ Hz), 129.4, 127.1, 126.1, 71.5, 69.0, 65.0 (d, $J = 15.8$ Hz), 62.5 (d, $J = 3.9$ Hz), 58.1 (d, $J = 15.0$ Hz).

^{19}F -NMR (377 MHz, CD_2Cl_2) δ -189.1.

HRMS (EI) m/z ber.: 312.0071 für $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{FFeS}$; gef.: 312.0068.

6.3 Darstellung von 1,3-Bis(phenylthio)-2-fluorferrocen



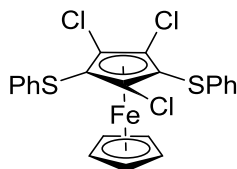
1-Phenylthio-2-fluorferrocen (90 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (0.32 mmol, 1.1 eq) und Ph_2S_2 (70 mg, 0.32 mmol, 1.1 eq) in THF (5 mL) nach **AAV3** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , Et_2O) wurde 1,3-Bis(phenylthio)-2-fluorferrocen als orangefarbener Feststoff erhalten (108 mg, 0.26 mmol, 89%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26 – 7.20 (m, 4H, PhH-meta), 7.19 – 7.11 (m, PhH-ortho, 6H), 4.40 (s, 5H, C_5H_5), 4.32 (d, $J_{\text{HF}} = 1.4$ Hz, 2H).

^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3) δ -188.9.

HRMS (EI) m/z ber.: 420.0105 für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{FFeS}_2$; gef.: 420.0099.

6.4 Darstellung von 1,2,4-Trichlor-2,5-bis(phenylthio)ferrocen



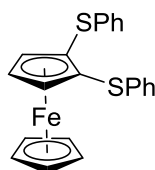
1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (180 mg, 0.5 mmol, 1.0 eq) wurden in Et_2O (5 mL) gelöst und nach **AAV5** mit $^n\text{Butyllithium}$ -Lösung (630 μL , 1.0 mmol, 2.0 eq) und S_2Ph_2 (230 mg, 1.0 mmol, 2.0 eq) zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *ihex*/ Et_2O Gradient) wurde 1,2,4-Trichlor-2,5-bis(phenylthio)ferrocen (140 mg; 55%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (270 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.37 – 7.12 (m, 10H, Ph), 4.42 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 136.6, 129.7, 129.6, 129.4, 129.2, 128.7, 128.1, 127.8, 127.4, 126.1, 94.0, 90.0, 79.1, 73.2.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 505.90 für C₂₂H₁₅FeCl₃S₂; gef.: 506.53 (M⁺, 73%).

6.5 Darstellung von 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen



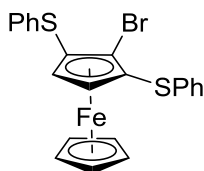
1-Brom-2-phenylthioferrocen (90 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (3 mL) gelöst und nach **AAV5** mit ⁿButyllithium-Lösung (150 μL, 0.24 mmol, 1.0 eq.) und S₂Ph₂ (53 mg, 0.24 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) lieferte 1,2-Bis(phenylthio)ferrocen als gelborangefarbener Feststoff (82 mg, 0.20 mmol, 85%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.03 – 6.94 (m, 10H, Ph), 4.67 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 4.51 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 4.32 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 139.6, 128.9, 128.0, 125.9, 82.8, 77.5, 71.9, 71.3.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 402.0199 für C₂₂H₁₈FeS₂; gef.: 402.0197.

6.6 Darstellung von 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen



1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen (1.56 g, 4.18 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (40 mL) gelöst und nach **AAV3** mit LiTMP (6.25 mmol, 1.5 eq) und S₂Ph₂ (1.36 g, 6.25 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O Gradient)

fürhte zum Teil zur Rückgewinnung des Edukts (220 mg, 0.58 mmol, 14%) und 1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen (1.70 g, 3.53 mmol, 85%) als orangefarbenes Pulver.

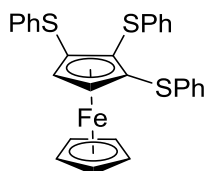
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.22-7.28 (m, 2H, Ph), 7.12-7.18 (m, 3H, Ph), 4.68 (s, 2H, H_{3,4}), 4.36 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 74.4, 75.3, 80.1, 93.2, 126.3, 127.3, 129.5, 139.0.

HRMS (EI) m/z ber.: 481.9284 für $\text{C}_{22}\text{H}_{17}^{81}\text{BrFeS}_2$; gef.: 481.9286.

UV/VIS (in CH_2Cl_2) λ_{max} = 435 nm.

6.7 Darstellung von 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen



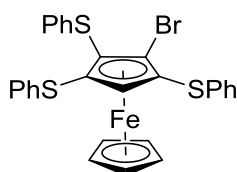
1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen (50 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq) wurde in Et_2O (2 mL) gelöst und nach **AAV5** umgesetzt mit $^n\text{Butyllithium}$ -Lösung (60 μL , 0.1 mmol, 1.0 eq) und S_2Ph_2 (22 mg, 0.1 mmol, 1.0 eq). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $i\text{hex}/\text{Et}_2\text{O}$ = 95:5) wurde 1,2,3-Tris(phenylthio)ferrocen (29 mg, 0.06 mmol, 56%) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.07 – 7.03 (m, 10H, Ph), 6.84 – 6.76 (m, 3H, Ph), 6.74 – 6.68 (m, 2H, Ph), 4.78 (s, 2H, H_{4,5}), 4.37 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 137.9, 137.5, 128.8, 128.7, 128.1, 126.1, 125.7, 86.1, 76.8, 75.7, 73.3.

HRMS (EI) m/z ber.: 510.0233 für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{FeS}_3$ gef.: 510.0224.

6.8 Darstellung von 1-Brom-2,3,5-tris(phenylthio)ferrocen



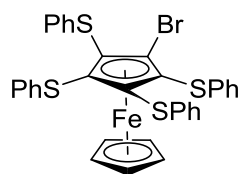
1-Brom-2,5-bis(phenylthio)ferrocen (1.70 g, 3.53 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (35 mL) gelöst und nach **AAV3** mit LiTMP (5.3 mmol, 1.5 eq) und S₂Ph₂ (1.60 g, 5.3 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 99:1) führte zur Rückgewinnung des Edukts (450 mg, 0.94 mmol, 27%) und 1-Brom-2,3,5-bis(phenylthio)ferrocen (955 mg, 1.62 mmol, 46%) als orangefarbenene, viskose Flüssigkeit und 1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(phenylthio)ferrocen (45 mg, 0.06 mmol, 2%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.27-7.33 (m, 2H, Ph), 7.19-7.24 (m, 3H, Ph), 7.09-7.03 (m, 10H, Ph), 4.94 (s, 1H, H4), 4.40 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂) δ 76.0, 78.3, 80.0, 81.9, 85.9, 93.9, 126.5, 126.8, 126.9, 128.15, 128.19, 129.17, 129.24, 129.4, 129.6, 137.4, 137.8, 137.9.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 589.93 für C₂₈H₂₁FeBrS₃; gef.: 590.50 (M⁺, 100%).

6.9 Darstellung von 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(phenylthio)ferrocen



1-Brom-2,3,5-Tris(phenylthio)ferrocen (760 mg, 1.29 mmol) wurde nach **AAV5** umgesetzt mit LiTMP (1.4 mmol, 1.1 eq) und S₂Ph₂ (310 mg, 1.4 mmol). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, *i*hex/Et₂O = 99:1) und erbrachte zum Teil das Edukt (127 mg, 0.22 mmol, 17%) und 1-Brom-2,3,4,5-tetrakis(phenylthio)ferrocen (560 mg, 0.8 mmol, 62%) als gelber Feststoff.

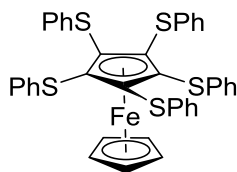
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.02-7.10 (m, 10H, Ph), 6.78-6.84 (m, 2H, Ph), 6.64-6.73 (m, 8H, Ph), 4.41 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 77.2, 87.5, 89.9, 95.9, 126.2, 126.2, 128.1, 128.2, 128.7, 129.5, 136.3, 137.0.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 697.9351 für C₃₄H₂₅BrFeS₄; gef.: 697.9494.

UV/VIS (in CH₂Cl₂) λ_{max} = 251 nm (ε= 699 M⁻¹cm⁻¹), 315 nm (ε= 850 M⁻¹cm⁻¹), 436 nm (ε= 199 M⁻¹cm⁻¹)

6.10 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen



1-Brom-2,3,4,5-Tetrakis(phenylthio)ferrocen (430 mg, 0.62 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (12 mL) gelöst, und **AAV5** folgend mit ⁿButyllithium-Lösung (370 µL, 0.59 mmol, 1.0 eq) und S₂Ph₂ (130 mg, 0.59 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO₂, *ihex*/Et₂O = 49:1) wurde 1-2,3,4,5-Pentakis(phenylthio)ferrocen (185 mg, 0.25 mmol, 43%) isoliert als orangefarbener Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.41 (s, 5H, C₅H₅), 6.79-6.94 (m, 25H, Ph),

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 76.7, 93.0, 126.3, 128.3, 130.0, 137.0, 136.7.

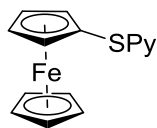
HRMS (EI) *m/z* ber.: 726.0300 für C₄₀H₃₀FeS₅; gef.: 726.0298.

EA (CHNS) ber. für C₄₀H₃₀FeS₅: C 66.10%, H 4.16%, S 22.05%; gef.: C 65.73%, H 4.33%, S 22.11%.

UV/VIS (0.59 mmol/L. in CH₂Cl₂) λ_{max} = 250 nm (ε= 18717 M⁻¹cm⁻¹), 439 nm (ε= 194 M⁻¹cm⁻¹).

7 (4-Pyridinylthio)substituierte Ferrocene

7.1 Darstellung von (4-Pyridinylthio)ferrocen



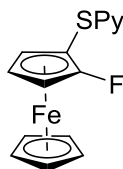
Nach **AAV5** wurde Bromferrocen (263 mg, 1,03 mmol) in Et₂O (10 mL) gelöst und mit ⁿButyllithium-Lösung (0,64 mL, 1,03 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Nach 15 min wurde S₂Py₂ (227 mg, 1,03 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben. Die säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts (SiO₂, EtOAc) erbrachte (4-Pyridinylthio)ferrocen als orangefarbener Feststoff (340 mg, 1.0 mmol, 98%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.31 (s, 2H, Py), 6.90 (s, 2H, Py), 4.43-4.45 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H H1,4), 4.42-4.40 (m, 2H, H2,3), 4.31 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 159,9, 149.5-149.2 (br), 120.1-119.6 (br), 74.9, 72.1, 70.7, 69.8.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 295.0118 für C₁₅H₁₃FeNS, gef.: 295.0024.

7.2 Darstellung von 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen



Fluorferrocen (240 mg, 1.41 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (6 mL) gelöst und nach **AAV4** mit ^sButyllithium (1.01 mL, 1.41 mmol, 1.0 eq) bei -78°C und S₂Py₂ (311 mg, 1.41 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/EtOAc Gradient) erbrachte 1-(4-Pyridinylthio)-2-fluorferrocen als orangefarbener Feststoff (282 mg, 1.28 mmol, 90%).

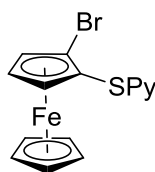
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H, H7,11), 6.91 (d, *J* = 5.0 Hz, 2H, H8,10), ddd, *J* = 3.5, 2.8, 1.6 Hz, 1H), 4.33 (s, 5H, C₅H₅), 4.11 (ddd, *J* = 2.5, 1.5, 0.9 Hz, 1H), 4.09 (td, *J* = 2.8, 1.6 Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.0, 149.3, 136.4 (d, $J = 273.8$ Hz), 119.8, 71.2, 68.3 (d, $J = 0.6$ Hz), 62.6 (d, $J = 3.7$ Hz), 60.9 (d, $J = 15.8$ Hz), 58.0 (d, $J = 14.5$ Hz).

^{19}F -NMR (377 MHz, CD_2Cl_2) δ -188.6.

HRMS (EI) m/z ber.: 313.0024 für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FFeNS}$; gef.: 312.9997.

7.3 Darstellung von 1-Brom-2-(4-pyridinylthio)ferrocen



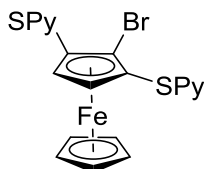
Bromferrocen (1.07 g 4.05 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (4.46 mmol, 1.1 eq) und S_2Py_2 (980 mg, 4.46 mmol, 1.1 eq) in THF (40 mL) nach **AAV3** zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ Gradient) wurde 1-Brom-2-(4-pyridinylthio)ferrocen als orangefarbene Flüssigkeit erhalten (1.02 g, 2.73 mmol, 67%).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.31 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, -N-CH-), 6.88 – 6.85 (m, 2H, -C-CH-CH), 4.44 (dd, $J = 2.7, 1.5$ Hz, 1H, H5), 4.40 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H, H4), 4.32 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 151.1, 149.4, 119.9, 85.4, 73.8, 73.6, 72.9, 72.6, 69.3.

HRMS (EI) m/z ber.: 372.9223 für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrFeNS}$; gef.: 372.9215.

7.4 Darstellung von 1-Brom-2,5-Bis(4-pyridinylthio)ferrocen



1-Brom-2-methylthioferrocen (200 mg 0.53 mmol, 1.0 eq) wurde mit LiTMP (0.56 mmol, 1.05 eq) und S_2Py_2 (117 mg, 0.56 mmol, 1.05 eq) in THF (10 mL) nach **AAV3** zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$ Gradient)

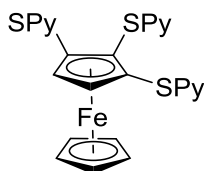
wurde 1-Brom-2,5-bis(methylthio)ferrocen als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten (185 mg, 0.38 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.36 (br, 4H, Py), 6.88 (s, 4H, Py), 4.68 (s, 2H, H_{3,4}), 4.32 (s, 5H, C₅H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.2, 146.3, 119.9, 92.9, 76.2, 75.4, 74.1.

HRMS (EI) m/z ber.: 481.9209 für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Fe}^{79}\text{BrS}_2$; gef.: 481.9205.

7.5 Darstellung von 1,2,3-Tris(4-pyridinylthio)ferrocen



Nach **AAV5** wurde 1-Brom-2,5-bis(4-pyridinylthio)ferrocen (140 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (10 mL) gelöst, und mit 180 μL ⁿButyllithium-Lösung (0.29 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Nach einer Lithiierungsdauer von 1 h wurde und S₂Py₂ (65 mg, 0.29 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (SiO₂, EtOAc/EtOH 1:1) wurde 1,2,3-Tris(4-pyridinylthio)ferrocen (109 mg, 0.21 mmol, 73%) als orangefarbener Feststoff isoliert.

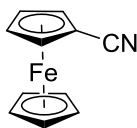
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 8.28 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, Py), 7.91 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, Py), 6.93 (d, $J = 5.8$ Hz, 4H, Py), 6.60 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H, Py), 5.10 (s, 2H, H_{3,4}), 4.45 (s, 5H, C₅H₅).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.2, 149.5, 149.0, 148.7, 121.1, 120.7, 84.5, 82.3, 79.2, 74.0.

HRMS (EI) m/z ber.: 513.0091 für $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{FeN}_3\text{S}_3$; gef.: 513.0084.

8 Cyanosubstituierte Ferrocene

8.1 Darstellung von Cyanoferrocen

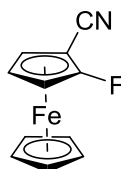


Gemäß **AAV1** wurde Ferrocen (1.00 g, 5.38 mmol, 1.0 eq) und KO^tBu (75 mg, 0.67 mmol, 0.1 eq.) in THF (50 mL) mit ^tButyllithium-Lösung (6.33 mL, 10.8 mmol, 2.0 eq) und DMMN (790 mg, 8.07 mmol, 2.0 eq.) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex/Et₂O Gradient) konnte Cyanoferrocen in 98% Ausbeute erhalten werden. Die Analytikdaten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[197]

8.2 Umsetzung von Fluorferrocen mit LiTMP und DMMN

Fluorferrocen (204 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq) wurden mit LiTMP (1.5 mmol, 1.5 eq) und DMMN (145 mg, 1.5 mmol, 1.5 eq) in THF (10 mL) nach **AAV3** umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Al₂O₃, *i*hex/Et₂O 4:1) wurden 1-Fluor-2-cyanoferrocen (82 mg, 0.36 mmol, 36%) und 1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen (55 mg, 0.20 mmol, 20%) jeweils als orangefarbener, kristalline Feststoffe erhalten.

1-Fluor-2-cyanoferrocen



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 3.92 – 3.91 (br, 5H, C₅H₅), 3.85 (dt, $J = 4.5, 2.9, 1.5$ Hz, H4), 3.65 (dddq, $J = 4.5, 3.0, 1.5, 0.8$ Hz, H3), 3.23 (dt, $J = 5.9, 2.9, 1.6$ Hz, H5).

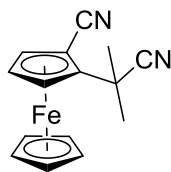
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 135.7 (d, $J = 279.5$ Hz), 116.7, 72.0, 64.7 (d, $J = 4.7$ Hz), 63.1 (d, $J = 6.9$ Hz), 58.0 (d, $J = 12.7$ Hz), 43.3 (d, $J = 12.3$ Hz).

¹⁹F-NMR (377 MHz, C₆D₆) δ -185.6.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 229.00 für C₁₁H₈FeFN; gef.: 228.97 (M⁺, 25%).

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2230.

1-Cyano-2-(cyanoisopropyl)ferrocen



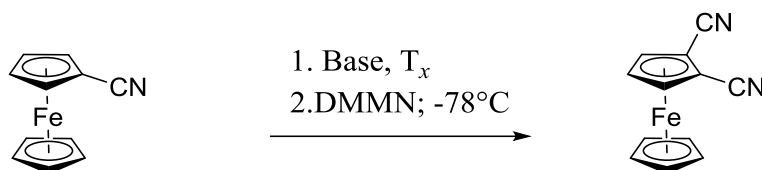
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 4.06 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H), 4.04 – 4.02 (br, 5H, C_5H_5), 3.92 (dd, $J = 2.7, 1.5$ Hz, 1H), 3.62 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.48 (s, 4H), 1.14 (d, $J = 0.8$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 123.2, 119.0, 93.7, 73.3 – 72.7, 71.7, 69.5 (dd, $J = 4.0, 2.3$ Hz), 69.2, 50.9, 33.3, 28.9, 27.7.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 278.14 für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{FeN}_2$; gef.: 278.04 (M^+ , 100%).

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2226.

8.3 Umsetzungen von Cyanoferrocen mit sterisch gehinderten Basen (HMDS, LDA und $\text{MgTMPCl}\cdot\text{LiCl}$) und DMMN

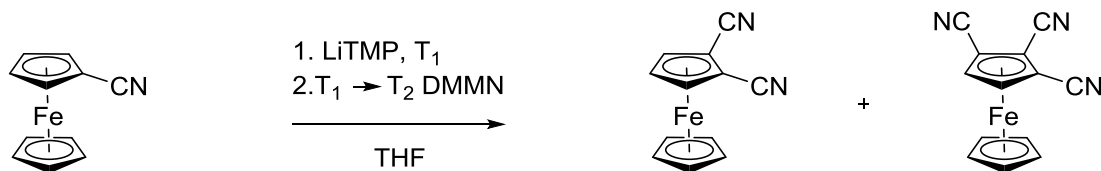


Die Umsetzungen mit LDA und LiHMDS wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einer Ansatzgröße von 100 mg (0.47 mmol, 1.0 eq) Edukt und 1.1 eq Lithiumbase durchgeführt und folgten, bis auf die Durchführung der Lithierung bei unterschiedlichen Temperaturen (Tabelle 26), der **AAV6**. In Bezug auf Ansatz 9 wurde sich an den literaturbekannten Reaktionsdurchführungen mit $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ orientiert.¹⁵² Cyanoferrocen wurde in einem mit Magnetrührstab und Septum versehenen Schlenk-Rohr vorgelegt und in einer Mischung aus THF/Dioxan (9:1) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die tropfenweise Zugabe von $\text{TMPMgCl}\cdot\text{LiCl}$ (1.3 eq, ca. 1.35 M in THF). Nachdem 67 h bei 0 °C gerührt wurde, wurde die Temperatur auf –30 °C abgesenkt und DMMN (62 mg, 0.65 mmol, 1.35 eq) zugegeben.

Tabelle 26: Umsetzungen von Cyanoferrocen mit sterisch gehemmten Basen unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Ansatz	T _x (°C)	LiHMDS	LDA	MgTMP	Rückgewinnung des Edukts(%)
1	-78	x			100
2	-50	x			100
3	-30	x			100
4	0	x			100
5	20	x			100
6	-78		x		100
7	-50		x		92
8	-30		x		40
9	0			x	100

8.4 Umsetzung von Cyanoferrocen mit LiTMP und DMMN



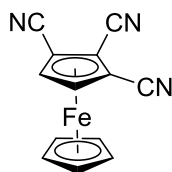
Die Umsetzungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einer Lithiierungstemperatur von -45°C und einer Elektrophilzugabe bei -100°C durchgeführt und folgten der AAV3.

Tabelle 27: Umsetzungen von Cyanoferrocen mit LiTMP unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen.

Ansatz	Menge	LiTMP	t ₁ (h)	Ausbeute/Rückgewinnung [mg]		
				FcCN	Fc(CN) ₂ ^c	Fc(CN) ₃
1 ^a	300	1.5	5	136 (45%)	77 (23%)	44 (12%)
2	300	1.5	8	190 (63%)	-	18 (5%)
3	100	1.5	4	77 (78%)	6 (5%)	-
4	100	2.2	8	35 (35%)	26 (23%)	4 (3%)
5 ^b	100	1.5	4	36 (36%)		6 (5%)

a: Elektrophilzugabe bei -78°C; b 42°C Lithiierungstemperatur, c: Analytikwerte des 1,2-Dicyanoferrocens stimmten mit Literaturwerten überein^[72]

1,2,3-Tricyanoferrocen



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 5.09 (s, 2H), 4.78 (s, 5H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 114.6, 113.7, 76.4, 75.7, 59.1, 59.0.

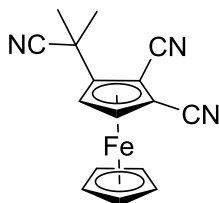
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{C}(\text{O})-d_6$) δ 5.56 (s, 2H, H4,5), 4.88 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{C}(\text{O})-d_6$) δ 116.58, 115.76, 115.12, 77.45, 77.03, 59.6, 59.5.

HRMS (EI) m/z ber.: 260.9984 für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{FeN}_3$; gef.: 260.9984.

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2230.

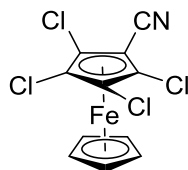
1,2-Dicyano-3-(cyanoisopropyl)ferrocen als Nebenprodukt der Umsetzung von $\text{FcCN}/\text{LiTMP}/\text{DMMN}$



$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3) δ 5.50 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 5.25 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 4.70 (s, 5H, C_5H_5), 1.71 (s, 3H), 1.64 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 122.2, 115.6, 77.2, 74.5, 26.2, 24.1.

8.5 Darstellung von 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen



1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (140 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq) wurden in Et_2O (5 mL) gelöst und nach AAV5 mit $^n\text{Butyllithium-Lösung}$ (240 μL , 0.39 mmol; 1.0 eq) und DMMN (40 mg,

0.39 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) wurde 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyanoferrocen (95 mg, 70%) als orangefarbener Feststoff erhalten.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.53 (s, 5H, C₅H₅).

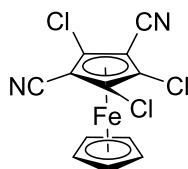
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 114.6, 90.1, 89.5, 79.6, 51.0.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 348.85 für C₁₁H₅Cl₄FeN; gef.: 349.06 (M⁺, 88%).

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2234.

8.6 Umsetzung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen mit 2.0 eq ⁿButyllithium und DMMN
1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen (140 mg, 0.39 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (5 mL) gelöst und nach AAV5 mit ⁿButyllithium-Lösung (480 μL, 0.78 mmol, 2.0 eq) und DMMN (100 mg, 1.1 mmol, 2.7 eq) bei 0°C zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) wurde 1,2,4-Trichlor-3,5-dicyanoferrocen (50 mg, 0.15 mmol, 38%) und 1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen (37 mg, 0.10 mmol, 25%) als orangefarbene Feststoffe erhalten.

1,2,4-Trichlor-3,5-dicyanoferrocen



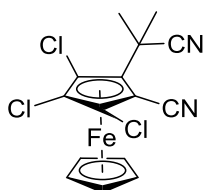
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.72 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 118.0, 93.1, 85.0, 77.8.

MS (EI, 70 eV) *m/z* ber.: 337.89 für C₁₂H₅FeCl₃N₂; gef.: 338.09 (M⁺, 70%).

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2230.

1,2,3-Trichlor-4-cyano-5-(cyanoisopropyl)ferrocen



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.61 (s, 5H, C_5H_5), 2.04 (s, 3H), 1.71 (s, 3H).

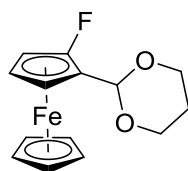
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 122.5, 116.4, 92.4, 92.0, 90.5, 83.6, 78.7, 48.7, 33.6, 28.1, 27.5.

HRMS (EI) m/z ber.: 379.9377 für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Fe}$; gef.: = 379.9313.

EA (CHNS) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{FeCl}_3\text{N}_2$: C 47.23%, H 2.91%, N 7.34%; gef.: C 47.23%, H 3.25%, N 7.09%.

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2228.

8.7 Darstellung von 1-Fluor-2-dioxanylferrocen



Dioxanylferrocen (200 mg, 0.73 mmol) wurde in THF (10 mL) gelöst und nach **AAV4** mit $^s\text{Butyllithium}$ (580 μL , 0.8 mmol, 1.1 eq) und NFSI, (255 mg, 0.8 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Anschließende oxidative Purifikation nach **AAV12** mittels FeCl_3 -Lösung (0.2 M, 2 x 100 mL) lieferte 1-Fluor-2-dioxanylferrocen (140 mg, 0.48 mmol, 66%) als orangen Feststoff.

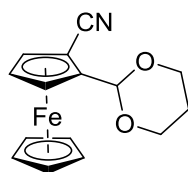
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 5.55 (s, 1H, CH-acetal), 4.29 (td, $J = 2.8, 1.6$ Hz, 1H), 4.25 – 4.24 (m, 1H), 4.20 (dt, $J = 5.0, 1.7$ Hz, 1H), 4.17 (dt, $J = 5.0, 1.7$ Hz, 1H), 4.05 – 4.03 (m, 5H, C_5H_5), 4.01 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 3.99 – 3.96 (m, 1H), 3.96 – 3.93 (m, 1H), 3.91 (d, $J = 2.6$ Hz, 1H), 3.78 (td, $J = 2.8, 1.5$ Hz, 1H, Cp-H), 2.18 (dtt, $J = 13.4, 12.4, 5.0$ Hz, 1H, CH-acetal), 1.41 (dtt, $J = 13.5, 2.6, 1.5$ Hz, CH-acetal).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 133.8 (d, $J = 271.4$ Hz), 98.8 (d, $J = 3.4$ Hz), 73.6 (d, $J = 10.4$ Hz), 70.3, 67.6 (d, $J = 8.8$ Hz), 60.3 (d, $J = 2.1$ Hz), 60.0 (d, $J = 4.2$ Hz), 56.5 (d, $J = 14.6$ Hz), 25.8.

^{19}F -NMR (377 MHz, CDCl_3) δ -191.72 (dt, $J = 2.8, 1.3$ Hz).

HRMS (ESI⁺, MeOH/H₂O) m/z ber.: 291.0484 für $(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FFeO}_2+\text{H})^+$; gef.: 291.0488 $(\text{M}+\text{H})^+$.

8.8 Darstellung von 1-Cyano-2-dioxanylferrocen



Dioxanylferrocen (0.73 mmol, 200 mg) wurde in THF (10 mL) gelöst und gemäß **AAV4** mit s Butyllithium-Lösung (1.1 eq, 0.8 mmol, 580 μL) zugegeben und mit 80 mg DMMN umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (SiO_2 , ihex/Et₂O 1:1) erbrachte 140 mg 1-Cyano-2-dioxanylferrocen als orangefarbenen, sehr lichtempfindlichen Feststoff in 65% Ausbeute.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.47 – 5.45 (m, 1H), 4.61 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.58 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, H3), 4.35 (s, 5H, C_5H_5), 4.34 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H, H4), 4.24 (dddd, $J = 27.7, 11.4, 5.0, 1.7$ Hz, 2H), 3.96 (qd, $J = 11.3, 2.5$ Hz, 2H), 2.18 (dt, $J = 13.5, 12.5, 5.0$ Hz, 1H), 1.43 (dt, $J = 13.5, 2.6, 1.4$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 119.5, 98.6, 89.2, 72.2, 71.6, 70.1, 69.3, 67.6, 51.1, 25.8.

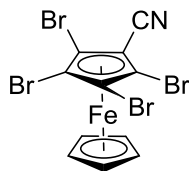
HRMS (EI) m/z ber.: 297.0452 für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{FeNO}_2$; gef.: 297.0448.

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2224.

8.9 Umsetzung von Pentabromferrocen mit n Butyllithium und DMMN

1,2,3,4,5-Pentabromferrocen (200 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) wurden in Et₂O (10 mL) gelöst und nach **AAV5** mit n Buthyllithium-Lösung (210 μL , 0.34 mmol, 1.0 eq) und DMMN (33 mg, 0.34 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde das Rohprodukt (120 mg) säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO_2 , ihex/Et₂O/EtOAc Gradient).

1,2,3,4-Tetrabrom-5-cyanoferrocen



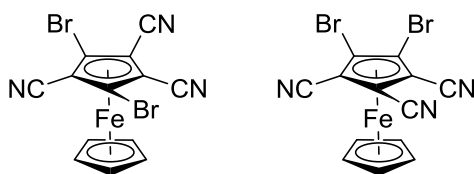
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.46 (s, 5H, C_5H_5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ 116.2, 82.7, 80.7, 80.4, 79.7.

HRMS (EI): m/z ber.: 526.6464 für $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{FeBr}_4\text{N}$; gef.: 526.6433.

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2234.

1,3-Dibrom-2,4,5-tricyanoferrocen und 1,2-Dibrom-3,4,5-tricyanoferrocen



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 4.82 (s, 5H, C_5H_5), 4.81 (s, 5H, C_5H_5).

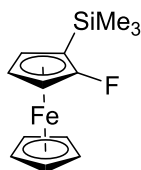
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 113.6, 113.2, 113.0, 112.6, 83.0, 80.9, 80.8, 80.2, 71.4, 70.8, 70.2, 69.3.

HRMS (EI) m/z ber.: 418.8179 für $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{FeBr}_2\text{N}_3$; gef.: 418.8174.

IR (ATR, cm^{-1}) $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ 2238.

9 Trimethylsilylsubstituierte Ferrocene

9.1 Darstellung von 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen



Nach **AAV3** wurde Fluorferrocen (150 mg, 0.74 mmol, 1.0 eq) in THF (8 mL), mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq), und SiMe₃Cl (0.14 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) konnte 1-Trimethylsilyl-2-fluorferrocen (60 mg, 0.22 mmol, 30%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 4.22 (ddd, $J = 3.2, 2.5, 1.5$ Hz, 1H, H3), 4.08 (s, 5H, C₅H₅), 3.64 (td, $J = 2.6, 1.1$ Hz, 1H, H4), 3.50 (dt, $J = 2.8, 1.5$ Hz, 1H, H5), 0.31 (s, 9H, CH₃).

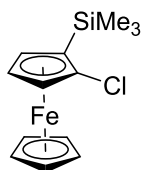
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 140.0 (d, $J = 266$ Hz, C2), 69.3 (5C, C6), 65.9 (d, $J = 6.4$ Hz, C4), 63.6 (d, $J = 3.5$ Hz, C3), 59.1 (d, $J = 20.5$ Hz, C1), 58.2 (d, $J = 17.7$ Hz, C5), - 0.56 (d, $J = 0.8$ Hz, 3C, C7).

¹⁹F-NMR (377 MHz, C₆D₆) δ -182.9

²⁹Si{¹H}-NMR (54 MHz, C₆D₆) δ -3.63

MS (EI, 70 eV): m/z ber.: 297.04 für C₁₃H₁₇FeFSi; gef.: 276.10 (M⁺, 100%).

9.2 Darstellung von 1-Chlor-2-trimethylsilylferrocen



Nach **AAV3** wurde Chlorferrocen (162 mg, 0.74 mmol, 1.0 eq) mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq), und SiMe₃Cl (0.14 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) unter Schutzgas konnte 1-Chlor-2-trimethylsilylferrocen (215 mg, 0.531 mmol, 47%) als gelber Feststoff erhalten werden.

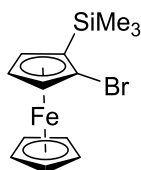
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6) δ 4.36 (dd, $J = 2.4, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.03 (s, 5H, C_5H_5), 3.85 (td, $J = 2.5, 0.3$ Hz, 1H, H4), 3.76 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, H3), 0.35 (s, 9H, H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 98.5, 73.0, 72.1, 71.6, 70.8, 68.7, 0.22.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (54 MHz, C_6D_6) δ - 2.30.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 292.66 für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{FeClSi}$; gef.: 292.00 (M^+ , 17%).

9.3 Darstellung von 1-Brom-2-trimethylsilylferrocen



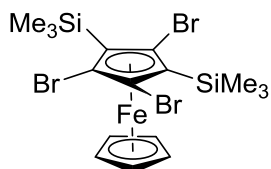
Nach **AAV3** wurde Bromferrocen (195 mg, 0.74 mmol, 1.0 eq) mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq), und SiMe_3Cl (0.14 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *ihex*) konnte eine orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden, das ein Gemisch aus vier Ferrocenen darstellt. Nach NMR-Integration ist auch 1-Brom-2-trimethylsilylferrocen (59 mg, 0.175 mmol, 24%) entstanden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 4.40 (dd, $J = 2.1, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.03 (s, 5H, C_5H_5), 3.88 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, H4), 3.80 (dd, $J = 2.4, 1.3$ Hz, 1H, H3), 0.36 (s, 9H, H7).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (54 MHz, C_6D_6) δ -1.66.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 335.96 für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{FeBrSi}$; gef.: 336.10 (M^+ , 90%).

9.4 Darstellung von 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen



1,2,4-Tribromferrocen (106 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) wurde der **AAV6** folgend in THF (5 mL) mit LDA-Lösung (750 μL , 3.0 eq, 0.75 mmol) und SiMe_3Cl (90 μL , 0.8 mmol, 1.1 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Filtration (SiO_2 , Et_2O) wurde 1,2,4-Tribrom-3,5-

bis(trimethylsilyl)ferrocen (145 mg, 100%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten. Ein Kristallisationsansatz in MeOH erbrachte 1,2,4-Tribrom-3,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen in kristalliner Form.

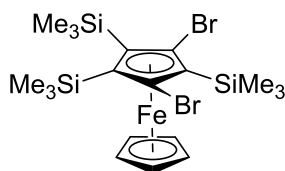
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 4.21 (s, 5H, C_5H_5), 0.57 (s, 18H, -SiMe₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 90.3, 89.4, 75.8, 73.0, 1.92.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (54 MHz, C_6D_6) δ 1.95.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 567.82 für $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{FeBr}_3\text{Si}_2$; gef.: 567.79 (M^+ , 30%).

9.5 Darstellung von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen



1,2,4-Tribrom-2,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen (145 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq) wurde in Et₂O (3 mL) gelöst und der **AAV5** folgend, mit ⁿButyllithium-Lösung (160 μL , 0.25 mmol, 1.0 eq) und SiMe₃Cl (30 μL , 0.26 mmol, 1.0 eq) als Elektrophil zur Reaktion gebracht. Nach Filtration (SiO₂, *ihex*) wurde das Rohprodukt (122 mg) erhalten. Die Aufreinigung mittels präparativer *reversed-phase* Dünnschicht-Chromatographie (RP8, MeOH) lieferte 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)-ferrocen in einem für NMR-Messungen adäquaten Reinheitsgrad.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, C_6D_6) δ 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 0.57 (s, 9H, C2-SiMe₃), 0.46 (s, 18H, C4,5-SiMe₃).

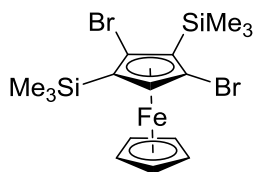
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101MHz, C_6D_6) δ 94.5, 79.5, 75.8, 73.9, 4.5, 2.6.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79MHz, C_6D_6) δ 1.52, -0.29.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 559.95 für $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{FeBr}_2\text{Si}_3$; gef.: 560.22 (M^+ , 100%).

9.6 Umsetzung von 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen mit ⁿButyllithium und SiMe₃Cl
 Ein Gemisch (70 mg) aus 1,3-Dibrom-2,4,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen (ca. 40%) und geringer
 silylsubstituierten [C₅Br_x(SMe₃)_y]Fe[C₅H₅] (ca. 60%, x+y ≤5) wurde, der **AAV5** folgend, mit
ⁿButyllithium-Lösung (170 μL, 0.28 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach einer
 Lithiierungsdauer von 2 wurde SiMe₃Cl (35 μL, 0.275 mmol) als Elektrophil hinzugegeben.
 Nach Filtration (SiO₂, Et₂O) wurde das Rohprodukt (80 mg) erhalten. Die Aufreinigung mittels
reversed-phase-Chromatographie (RP18, MeOH) lieferte 1,3-Dibrom-2,5-bis(trimethylsilyl)-
 ferrocen und 1-Brom-2,3,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen.

1,3-Dibrom-2,5-bis(trimethylsilyl)ferrocen*



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 4.36 (s, 1H), 4.10 (s, 5H, C₅H₅), 0.54 (s, 9H, -SiMe₃), 0.25 (s, 9H, -SiMe₃).

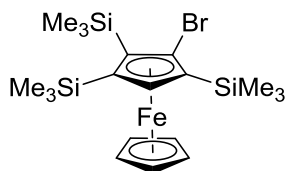
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 89.8, 85.4, 78.7, 75.6, 73.4, 68.9, 1.8, -0.1.

²⁹Si{¹H}-NMR (79 MHz, C₆D₆) δ 0.45, -2.01.

HRMS (EI) *m/z* ber.: 487.9112 für C₁₆H₂₄Br₂FeSi₂; gef.: 487.9062.

*1,2-Dibrom-3,4-bis(trimethylsilyl)ferrocen theoretisch ebenfalls möglich.

1-Brom-2,3,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen*



¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 4.26 (s, 1H), 4.15 (s, 5H, C₅H₅), 0.49 (s, 9H, -SiMe₃), 0.38 (s, 9H, -SiMe₃), 0.27 (s, 9H, -SiMe₃).

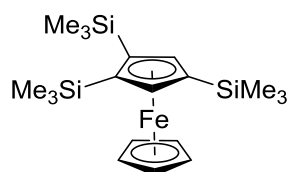
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 95.0, 83.5, 78.8, 78.7, 77.9, 71.1, 2.8, 2.2, 0.2.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, C_6D_6) δ -1.52, -1.97, -2.25.

HRMS (EI) m/z ber.: 480.0423 für $\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{BrFeSi}_3$; gef.: 480.0407.

*1-Brom-2,3,4-tris(trimethylsilyl)ferrocen theoretisch ebenfalls möglich.

9.7 Darstellung von 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen*



1-Brom-2,3,5-tris(trimethylsilyl)ferrocen (20 mg, 0.042 mmol, 1.0 eq) wurde in THF (2 mL), der **AAV5** folgend, mit 30 μL $^n\text{Butyllithium}$ -Lösung (1.15 eq, 0.48 mmol) bei einer Lithiierungsdauer von $\frac{1}{2}$ h und MeOH im Überschuß zur Reaktion gebracht. Nach Filtration (SiO_2 , *ihex*) wurde das Rohprodukt (20 mg) erhalten und säulenchromatographisch (RP-18, MeOH) aufgereinigt. 1,2,4-Tris(trimethylsilyl)ferrocen (15 mg, 0.037 mmol, 88%) wurde als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ 4.37 (s, 2H), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 0.33 (s, 18H), 0.25 (s, 9H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 83.8, 79.5, 76.7, 68.9, 1.8, 0.1.

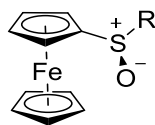
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (79 MHz, C_6D_6) δ -2.96, -4.05.

HRMS (EI) m/z ber.: 402.1318 für $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{FeSi}_3$; gef.: 402.1308.

*1,2,3-tris(trimethylsilyl)ferrocen theoretisch ebenfalls möglich.

10 (*p*-Tolylsulfinyl)substituierte Ferrocene

10.1 *S_S*-(*p*-Tolylsulfinyl)ferrocen



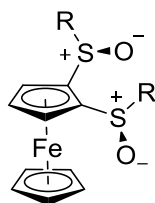
Ferrocen (6.52 g, 35.05 mmol, 1.0 eq) und KO^tBu (0.47 g, 4.21 mmol, 0.12 eq) wurden in THF (102 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Eine ^tButyllithium-Lösung (22 mL, 37.4 mmol, 1.0 eq) wurde langsam hinzugegeben und für 30 min bei -78 °C und weitere 30 min bei R.T. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt und (-)-*S*-Menthyl-*p*-tolylsulfinat (10.32 g, 35.05 mmol, 1.0 eq) hinzugegeben und für 18 h gerührt. Die Lösungsmittel wurden im Hochdruckvakuum entfernt und der Rückstand über SiO₂ mit DCM (5 x 100 mL) gefiltert. Alle Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *n*hex/Et₂O = 1:1) isoliert (6.56 g, 20.25 mmol, 58%). Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[198]

10.2 Umsetzung von *S_S*-(*p*-Tolylsulfinyl)ferrocen mit LDA und (-)-*S*-Menthyl-*p*-tolylsulfinat

In einem ausgeheizten, argongefüllten Schlenkcolben wurde *S_S*-(*p*-Tolylsulfinyl)ferrocen (3.25 g, 10.0 mmol, 1.0 eq) in THF (90 mL) gelöst und auf -78°C gekühlt. Eine LDA-Lösung (23.3 mL, 11.6 mmol, 1.1 eq) wurde langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für 45 min gerührt. Anschließend wurde (-)-*S*-Menthyl-*p*-tolylsulfinat (3.35 g, 11.6 mmol, 1.1 eq) zugegeben und 10 min gerührt. Nach Aufwärmen auf R.T. innerhalb von 2 h (bzw. 16 wurde das Reaktionsgemisch weitere 90 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgearbeitet (SiO₂, *n*hex/EtOAc Gradient). Die Aufarbeitung erbrachte *p*-(tolylsulfinyl)substituierte Ferrocenederivate. Die Verlängerung der Aufwärmdauer auf R.T. führte zu einer Zunahme an höhersubstituierten Produkten.

Der Substituent R stellt bei allen sulfinylsubstituierten Ferrocenderivaten eine *p*-Tolylgruppe dar.

1,2-Bis(*S,S,S*)-(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen



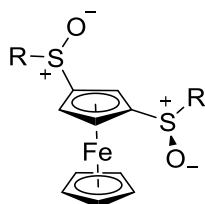
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.46 (d, 4H, $J = 7.5$ Hz, Ph), 7.22 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, Ph), 7.10 (d, 2H, $J = 7.9$ Hz, Ph), 4.91 (dd, 1H, $J = 2.5$ Hz, 1.4 Hz, H₃), 4.55 (s, 5H, C₅H₅), 4.47 (t, 1H, $J = 2.4$ Hz, H₄), 4.21 (dd, 1H, $J = 2.4$ Hz, 1.3 Hz, H₅), 2.40 (s, 3H, -CH₃), 2.31 (s, 3H, -CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.61, 140.95, 129.55, 125.20, 124.99, 77.07, 77.36, 76.69, 72.06, 21.43, 21.35.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 462.04 für C₂₄H₂₂FeO₂S₂; gef.: 462.36 (M⁺, 45%).

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{SO}$ 1733, 1714.

1,3-Bis(*S,S,S*)-(*para*-tolylsulfinyl)ferrocen



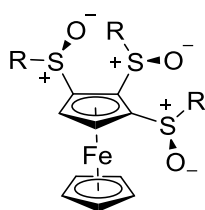
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.50 (s, 2H, Ph), 7.47 (s, 2H, Ph), 7.27 (s, 2H, Ph), 7.25 (s, 2H, Ph), 4.80 (s, 1H, CpH), 4.77 (s, 1H, CpH), 4.54 (s, 5H, C₅H₅), 4.50 (s, 1H, CpH), 2.39 (s, 6H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 142.0, 141.9, 141.8, 130.0, 130.0, 124.6, 124.6, 96.4, 96.3, 72.0, 69.3, 67.5, 65.2, 21.6, 21.6.

HRMS (ESI⁺, MeOH/H₂O) m/z ber.: 463.0489 für (C₂₄H₂₂FeS₂O₂+H)⁺; gef.: 463.0487.

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{SO}$ 1736, 1718.

1,2,3-Tris(*S,S,S,S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen



¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) 7.43 (m, 6H, Ph), 7.22 (d, 2H, *J* = 7.4 Hz, -Ph), 7.10 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, Ph), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ph), 6.87 (d, 2H, Ph), 5.32 (s, 1H, H₄), 5.31 (s, 1H, H₅), 4.78 (s, 5H, C₅H₅), 2.38 (s, 3H, CH₃), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.02 (3H, s, CH₃)

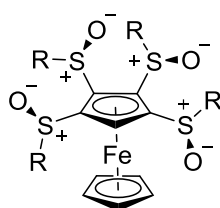
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.47 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ph), 7.26 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, Ph), 7.10 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ph), 6.97 – 6.83 (m, 6H, Ph), 5.06 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, CpH), 4.78 (s, 5H, C₅H₅), 4.37 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H, CpH), 2.40 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H), 2.26 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) 142.8, 141.8, 141.5, 140.0, 130.3, 129.9, 129.8, 125.6, 125.5, 74.7, 71.0, 68.2, C21.7, 21.6, 21.6.

HRMS (ESI⁺, MeOH/H₂O) *m/z* ber.: 601.0628 für (C₃₁H₂₈FeO₃S₃+H)⁺; gef.: 601.0626 ((M+H)⁺, 100%).

IR (ATR, cm⁻¹) $\tilde{\nu}_{SO}$ 1736.

1,2,3,4-Tetrakis(*S,S,S,S*)-(para-tolylsulfinyl)ferrocen



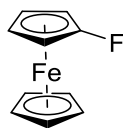
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.72 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ph), 7.17 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ph), 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ph), 6.80 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, Ph), 6.51 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, Ph), 6.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ph), 5.16 (s, 1H, H₅), 4.96 (s, 5H, C₅H₅), 2.50 (s, 3H, CH₃), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃), 2.16 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.5, 142.8, 141.8, 141.3, 141.0, 140.8, 130.4, 129.7, 129.5, 129.5, 126.3, 126.3, 125.8, 125.5, 125.0, 76.4, 71.9.

HRMS (ESI⁺, MeOH/H₂O) *m/z* ber.: 739.0768 für (C₃₈H₃₄O₄S₄+H)⁺; gef.: 739.07683.

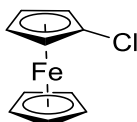
11 Weitere Ferrocenderivate

11.1 Darstellung von Fluorferrocen



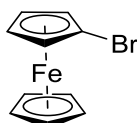
Gemäß **AAV2** wurden Ferrocen (663 mg, 3.56 mmol) mit KO^tBu (49 mg, 0.44 mmol, 0.1 eq.) in THF (6 mL) zur Reaktion gebracht mit ^tButyllithium-Lösung (4.21 mL, 7.16 mmol, 2.0 eq) und NFSI (2.25 g, 7.16 mmol, 2.0 eq.) als Elektrophil. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) konnte Fluorferrocen (516 mg, 2.53 mmol, 71%) erhalten werden. Die Analytikdaten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[92]

11.2 Darstellung von Chlorferrocen



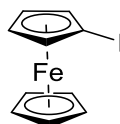
Nach **AAV1** wurde Ferrocen (1000 mg, 5.38 mmol, 1.0 eq.) und KO^tBu (75 mg, 0.67 mmol, 0.12 eq.) in THF (50 mL) mit ^tButyllithium-Lösung (6.33 mL, 10.8 mmol, 2.0 eq) und C₂Cl₆ (1.91 g, 8.07 mmol, 2.0 eq.) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) konnte Chlorferrocen in 98% Ausbeute erhalten werden. Die Analytikdaten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[92]

11.3 Darstellung von Bromferrocen



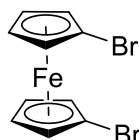
Gemäß **AAV1** wurde Ferrocen (1000 mg, 5.38 mmol, 1.0 eq.) und KO^tBu (75 mg, 0.67 mmol, 0.12 eq.) in THF (50 mL) mit ^tButyllithium-Lösung (6.33 mL, 10.8 mmol, 2.0 eq) und C₂H₂Br₄ (940 μL, 8.07 mmol, 2.0 eq.) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) konnte Bromferrocen in 98% Ausbeute erhalten werden. Die Analytikdaten stimmen mit den Literaturwerten überein.^[92]

11.4 Darstellung von Iodferrocen



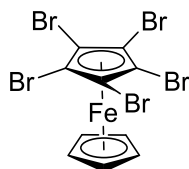
Gemäß **AAV1** wurden Ferrocen (663 mg, 3.56 mmol, 1.0 eq.) und KO^tBu (49 mg, 0.44 mmol, 0.1 eq.) in THF (24 mL) zur Reaktion gebracht mit ⁿButyllithium-Lösung (4.21 mL, 7.16 mmol, 2.0 eq) und I₂ (909 mg, 7.16 mmol, 2.0 eq.) als Elektrophil. Nach säulenchromatographischer Filtration (Al₂O₃, *ihex*) und oxidativer Purifikation nach **AAV12** konnte Iodferrocen (701 mg, 2.25 mmol, 63%) als orangefarbener, kristalliner Feststoff erhalten werden. Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[92]

11.5 Darstellung von 1,1'-Dibromferrocen



Nach **AAV7** wurde Ferrocen (5.58 g, 30.0 mmol) und TMEDA (9.83 mL, 66.0 mmol) in trockenem Et₂O (50 mL) langsam bei 0°C ⁿButyllithium-Lösung (26.4 mL, 66.0 mmol, 2.2 eq) zugetropft. Nach Rühren für 12 h wurde das Rkt,-Gemisch auf -78°C gekühlt und 1,1,2,2-Tetrabrommethan (7,7 mL, 66.0 mmol) als Elektrophil zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Auftauen auf R.T. für 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO₂, *ihex*) aufgereinigt und lieferte die Zielverbindung als orangefarbenes Pulver (6.70 g, 19.5 mmol 65%). Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.

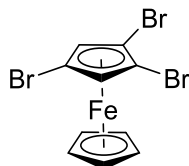
11.6 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen



Nach **AAV3** wurde Bromferrocen (400 mg, 1.29 mmol) in THF (12 mL) gelöst und umgesetzt mit LiTMP (12.9 mmol, 10.0 eq) und MeOH im Überschuß. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) konnte 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen, durch fraktionelle

Kristallisation, als orangefarbener Feststoff erhalten werden (75 mg, 0.13 mmol, 10%). Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[91]

11.7 Darstellung von 1,2,4-Tribromferrocen



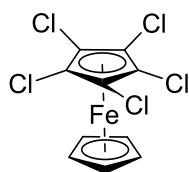
Nach **AAV5** wurde 1,2,3,4,5-Pentabromferrocen (500 mg, 0.86 mmol) in Et₂O (20 mL) gelöst und mit ⁿButyllithium (1075 μ L, 1.72 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Nach einer Lithiierungsdauer von $\frac{1}{2}$ h wurde MeOH im Überschuß zugegeben. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *ihex*) konnte 1,2,4-Tribromferrocen als orangefarbener Feststoff erhalten werden (330 mg, 0.78 mmol, 91%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 4.81 (s, 2H, H_{3,5}), 4.37 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C{¹H}-NMR, (101 MHz, CDCl₃) δ 79.3, 76.1, 75.3, 71.2.

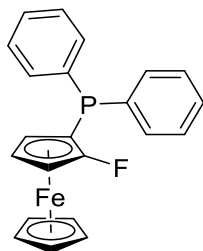
HRMS (EI): *m/z* ber.: 421.7427 für C₁₀H₇FeBr₃; gef.: 421.7422.

11.8 Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen



Ausgehend von Chlorferrocen wurden die entsprechenden Chlorferrocene (bzw. ein Gemisch an Chlorferrocenen) sukzessive, nach **AAV4**, mit ^sButyllithium und C₂Cl₆ umgesetzt. Bei den Umsetzungen entstandenes 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen wurde säulenchromatographisch (SiO₂, *ihex*) abgetrennt und niedriger chlorierte Ferrocene erneut umgesetzt. Nach vier Umsetzungen konnte 1,2,3,4,5-Pentachlorferrocen, ausgehend von Chlorferrocen in einer Gesamtausbeute von 82% erhalten werden. Die Analytikdaten stimmten mit den Literaturwerten überein.^[90]

11.9 Darstellung von 1-Diphenylphosphanyl-2-fluorferrocen



Fluorferrocen (231 mg, 1.13 mmol, 1.0 eq) wurde nach **AAV3** mit LiTMP (0.22 mmol, 1.2 eq) und PPh₂Cl (0.30 mL, 1.7 mmol, 1.5 eq) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Al₂O₃, Et₂O) unter Schutzgasatmosphäre konnte 1-Diphenylphosphanyl-2-fluorferrocen als orangefarbener Feststoff (0.248 g, 0.639 mmol, 57%) isoliert werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7.57 (tdd, $J = 8.1, 3.1, 1.2$ Hz, 2H, PhH), 7.51 - 7.45 (m, 2H, PhH), 7.07 (ddd, $J = 8.1, 3.7, 1.2$ Hz, 5H, PhH), 7.04 - 7.02 (m, 1H, PhH), 4.23 (ddt, $J = 3.3, 2.5, 1.5$ Hz, 1H, H3), 4.02 (d, $J = 1.1$ Hz, 5H, C₅H₅), 3.57 (dq, $J = 2.5, 1.4$ Hz, 1H, H4), 3.43 (dq, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 1H, H5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 139.2 (d, $J = 11.8$ Hz), 138.9 (dd, $J = 271, 15.7$ Hz), 137.6 (d, $J = 10.5$ Hz), 134.6 (d, $J = 22.2$ Hz), 132.9 (d, $J = 19.9$ Hz), 128.9, 128.7 - 127.9 (m), 70.4, 66.4 (d, $J = 3.7$ Hz), 65.5, 62.7, 58.4 (d, $J = 15.6$ Hz).

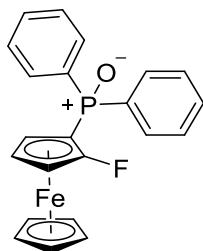
¹⁹F-NMR (377 MHz, C₆D₆) δ -185.6 (d, $J = 11.9$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆) δ -23.0 (d, $J = 11.8$ Hz).

MS (EI, 70 eV): m/z ber.: 388.05 für C₂₂H₁₈FeFP; gef.: 388.1 (M⁺, 63%).

EA (CHNS): ber. für C₂₂H₁₈FPFe: C 68.07%, H 4.67%; gef.: C 68.41%, H 5.16%.

11.10 Darstellung von 1-Diphenylphosphanyloxid-2-fluorferrocen



Nach **AAV10** wurde 1-Diphenylphosphanyl-2-fluorferrocen (39 mg, 0.10 mmol) in Et₂O (20 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde Carbamidperoxid (28 mg, 0.30 mmol, 3.0 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h unter Halten der Temperatur gerührt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Al₂O₃, EtOAc) konnte 1-Diphenylphosphanyloxid-2-fluorferrocen als orangefarbener Feststoff gewonnen werden (36 mg, 0.089 mmol, 89%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.92 - 7.79 (m, 2H, Ph), 7.71 - 7.61 (m, 2H, Ph),

7.60 - 7.37 (m, 6H, Ph), 4.59 - 4.56 (m, 1H, H3), 4.27 (s, 5H, C₅H₅), 4.10 - 4.07 (m, 1H, H4),
4.06 - 4.03 (m, 1H, H5).

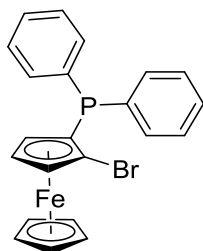
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 137.8 (d, *J* = 95.3 Hz), 134.3 (d, *J* = 49.9 Hz), 133.3 (d, *J* = 52.4 Hz), 132.1 - 131.7, 131.6 - 131.3, 128.7 - 128.2, 71.0 (d, *J* = 7.6 Hz), 67.1 (d, *J* = 8.5 Hz), 63.6 (d, *J* = 12.8 Hz), 61.8 (d, *J* = 115 Hz), 59.7 - 59.3.

¹⁹F-NMR (254 MHz, CDCl₃) δ -183.1 (d, *J* = 9.8 Hz).

³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃) δ 27.1 (d, *J* = 9.7 Hz).

MS (EI, 70 eV): *m/z* ber.: 404.04 für C₂₂H₁₈FFeOP; gef.: 404.1 (M⁺, 100%).

11.11 Darstellung von 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen



Nach **AAV3** wurde Bromferrocen (359 mg, 1.13 mmol) mit LiTMP (1.3 mmol, 1.2 eq) und PPh₂Cl (0.30 mL, 1.7 mmol, 1.5 eq) in THF (12 mL) zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Al₂O₃, Et₂O) unter Schutzgasatmosphäre konnte 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen (182 mg, 0.405 mmol, 36%) als orangefarbener Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆) δ 7.51 - 7.59 (m, 2H, Ph), 7.36 - 7.43 (m, 3H, Ph), 7.23 - 7.30 (m, 3H, Ph), 7.14 - 7.22 (m, 2H, Ph), 4.66 - 4.69 (m, 1H, H₅), 4.24 (t, J = 2.5 Hz, 1H, H₄), 4.16 (s, 5H, C₃H₅), 3.64 (dd, J = 2.5, 1.5 Hz, 1H, H₃).

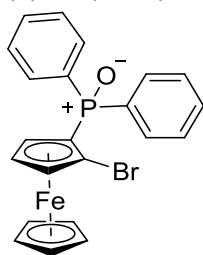
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 139.3 (d, J = 12.8 Hz), 137.7 (d, J = 11.4 Hz), 135.2 (d, J = 20.8 Hz), 132.3 (d, J = 18.5 Hz), 129.1, 128.7 - 128.5 (m), 128.0, 85.2 (d, J = 30.3 Hz), 73.1 (d, J = 4.8 Hz), 72.4, 71.8, 70.1 (d, J = 3.7 Hz), 68.6.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, C₆D₆) δ -19.4.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 447.97 für C₂₂H₁₈BrFeP; gef.: 450.1 (M⁺, 97%).

EA (CHNS): ber. für C₂₂H₁₈BrPFe: C 58.84%, H 4.04%; gef.: C 58.62%, H 5.36%.

11.12 Darstellung von 1-Brom-2-diphenylphosphanyloxidferrocen



Nach **AAV10** wurde 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen (45 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (20 mL) mit Carbamidperoxid (28 mg, 0.30 mmol, 3.0 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Al₂O₃, EtOAc) liefere 1-Brom-2-diphenylphosphanyloxidferrocen (41 mg, 0.088 mmol, 88%) als gelben Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.84 - 7.76 (m, 2H, Ph), 7.75 - 7.63 (m, 2H, Ph), 7.55 - 7.38 (m, 6H, Ph), 4.71 (dt, J = 2.7, 1.4 Hz, 1H, H₅), 4.40 (s, 5H, C₃H₅), 4.28 (dt, J = 4.5, 2.2 Hz, 1H, H₄), 3.89 - 3.80 (m, 1H, H₃).

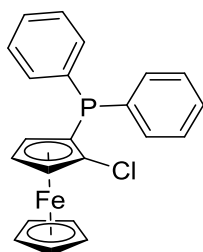
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 134.1 (d, $J = 11.4$ Hz), 132.5 (d, $J = 12.8$ Hz), 132.0 (d, $J = 10.1$ Hz), 131.8 - 131.5 (m), 128.7, 128.4 (d, $J = 7.1$ Hz), 128.2 (d, $J = 6.8$ Hz), 79.9 (d, $J = 9.4$ Hz), 75.0 (d, $J = 7.8$ Hz), 73.9 (d, $J = 13.7$ Hz), 73.5 (d, $J = 116$ Hz), 72.3, 69.5 (d, $J = 10.0$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CDCl_3) δ 28.2.

MS (EI, 70 eV): m/z ber.: 463.96 für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrFeOP}$; gef.: 464.0 (M^+ , 26%).

EA (CHNS): ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrPOFe}$: C 56.81%, H 3.90%; gef.: C 56.36%, H 4.26%.

11.13 Darstellung von 1-Chlor-2-diphenylphosphanylferrocen



Nach AAV3 wurde Chlorferrocen (250 mg, 1.13 mmol) mit LiTMP (1.4 mmol, 1.2 eq), und PPh_2Cl (0.30 mL, 1.7 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Al_2O_3 , Et_2O) unter Schutzgas konnte 1-Chlor-2-diphenylphosphanylferrocen (215 mg, 0.531 mmol, 47%) als gelber Feststoff erhalten werden.

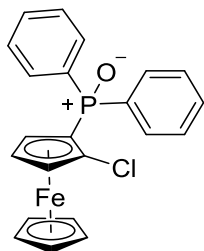
^1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.59-7.50 (m, 2H, Ph), 7.44-7.39 (m, 3H, Ph), 7.32-7.25 (m, 3H, Ph), 7.23-7.14 (m, 2H, Ph), 4.66 (dt, $J = 2.5, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.22 (td, $J = 2.6, 0.8$ Hz, 1H, H4), 4.16 (s, 5H, C_5H_5), 3.62 (ddd, $J = 2.7, 1.5, 0.4$ Hz, 1H, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.2 (d, $J = 12.8$ Hz), 137.6 (d, $J = 11.1$ Hz), 135.2 (d, $J = 21.8$ Hz), 132.3 (d, $J = 18.5$ Hz), 129.1, 128.5-127.8 (br), 98.5 (d, $J = 26.8$ Hz), 76.0 (d, $J = 9.2$ Hz), 71.4, 70.7 (d, $J = 4.0$ Hz), 69.3, 67.5.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2) δ -22.1.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 404.02 für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FeClP}$; gef.: 406.1 (M^+ , 32%).

11.14 Darstellung von 1-Chlor-2-diphenylphosphanyloxidferrocen



AAV10 folgend wurde 1-Chlor-2-diphenylphosphanylferrocen (40 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq) in Et₂O (20 mL) mit Carbamidperoxid (28 mg, 0.30 mmol, 3.0 eq) zur Reaktion gebracht. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Al₂O₃, EtOAc) liefere 1-Chlor-2-diphenylphosphanyloxidferrocen (20 mg, 0.048 mmol, 48%) als gelborangefarbenen Feststoff.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.77 - 7.66 (m, 4H, Ph), 7.57 - 7.40 (m, 6H, Ph), 4.69 (dq, $J = 2.5, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.40 (s, 5H, C₅H₅), 4.26 (td, $J = 2.6, 1.8$ Hz, 1H, H4), 3.91 - 3.88 (m, 1H, H3).

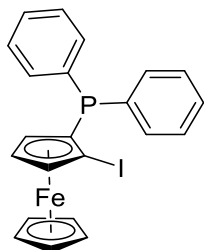
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 133.4 (d, $J = 21.0$ Hz), 132.8 (d, $J = 22.4$ Hz), 132.0 (d, $J = 9.9$ Hz), 131.8 - 131.5 (br), 128.5 - 128.1 (br), 94.9 (d, $J = 8.5$ Hz), 72.9 (d, $J = 13.0$ Hz), 72.3 (d, $J = 7.9$ Hz), 72.2 (d, $J = 11.5$ Hz), 72.1 - 71.9 (br), 68.2 (d, $J = 4.0$ Hz).

³¹P{¹H}-NMR (109 MHz, CDCl₃) δ 27.8.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 420.01 für C₂₂H₁₈FeClOP; gef.: 422.1 (M⁺, 17%).

EA (CHNS): ber. für C₂₂H₁₈ClPOFe: C 62.82%, H 4.31%; gef.: C 60.87%, H 4.51%.

11.15 Darstellung von 1-Iod-2-diphenylphosphanylferrocen



Nach **AAV5** wurde 1-Brom-2-diphenylphosphanylferrocen (61 mg, 0.14 mmol, 1.0 eq) in THF (6 mL) mit ⁿButyllithium (55 μ L, 0.14 mmol, 1.0 eq) zur Reaktion gebracht. Nach 15 min erfolgte die Zugabe von I₂ (41 mg, 0.16 mmol, 1.2 eq). Das Reaktionsgemisch wurde mit gesättigter Na₂S₂O₃-Lösung (2x20 mL) behandelt und die organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde das Rohprodukt

säulenchromatographisch (Al_2O_3 , Et_2O) aufgereinigt und lieferte 1-Iod-2-diphenylphosphanylferrocen (24 mg, 0.049 mmol, 36%) als gelborangefarbenen Feststoff erhalten.

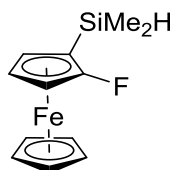
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.61 - 7.49 (m, 2H, Ph), 7.46 - 7.38 (m, 3H, Ph), 7.33 - 7.23 (m, 3H, Ph), 7.19 - 7.10 (m, 2H, Ph), 4.70 (ddd, $J = 2.7, 1.6, 1.1$ Hz, 1H, H5), 4.36 (td, $J = 2.5, 0.7$ Hz, 1H, H4), 4.11 (s, 5H, C_5H_5), 3.73 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, H3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ 139.1 (d, $J = 11.7$ Hz), 137.2 (d, $J = 10.2$ Hz), 135.0 (d, $J = 21.5$ Hz), 132.2 (d, $J = 18.2$ Hz), 129.3, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 128.0, 77.9 (d, $J = 3.2$ Hz), 73.0, 72.1, 71.1 (d, $J = 0.8$ Hz), 70.8 (d, $J = 4.3$ Hz), 50.0 (d, $J = 37.2$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109 MHz, CD_2Cl_2) δ -15.2.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 495.95 für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{FeIP}$; gef.: 497.0 (M^+ , 78%).

11.16 Darstellung von 1-Dimethylsilyl-2-fluorferrocen



Nach **AAV3** wurde Fluorferrocen (150 mg, 0.74 mmol) in THF (8 mL) mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq), und SiMe_2HCl (0.12 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO_2 , *ihex*) konnte 1-Dimethylsilyl-2-fluorferrocen (57 mg, 0.22 mmol, 29%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ 4.75 (hept, $J = 3.7$ Hz, 1H, H8), 4.23 (ddd, $J = 3.2, 2.5, 1.5$ Hz, 1H, H3), 4.07 (s, 5H, C_5H_5), 3.64 (td, $J = 2.6, 1.2$ Hz, 1H, H4), 3.54 (dt, $J = 2.8, 1.5$ Hz, 1H, H5), 0.32 (dd, $J = 4.4, 3.7$ Hz, 6H, CH_3).

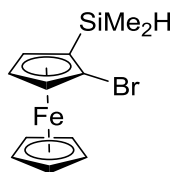
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 140.2 (d, $J = 267$ Hz), 69.5, 66.3 (d, $J = 6.0$ Hz), 64.0 (d, $J = 3.5$ Hz), 58.4 (d, $J = 17.3$ Hz), 55.5 (d, $J = 20.4$ Hz), -3.54 (dd, $J = 17.0, 0.7$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (377 MHz, C_6D_6) δ -183.5 (d, $J = 2.7$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (54 MHz, C_6D_6) δ -20.1 (d, $J = 1.6$ Hz).

MS (EI, 70 eV): m/z ber.: 262.03 für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeFSi}$; gef.: 262.1 (M^+ , 100%).

11.17 Synthese von 1-Brom-2-dimethylsilylferrocen



Nach **AAV3** wurde Bromferrocen (195 mg, 0.74 mmol) mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq), und SiMe₂HCl (0.12 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) konnte 1-Chlor-2-dimethylsilylferrocen (143 mg, 0.44 mmol, 60%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

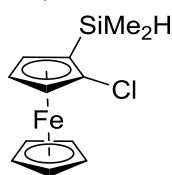
¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆) δ 4.80 (sept, $J = 3.7$ Hz, 1H, H8), 4.41 (dd, $J = 2.3, 1.3$ Hz, 1H, H5), 4.01 (s, 5H, C₅H₅), 3.88 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, H4), 3.82 (dd, $J = 2.6, 1.3$ Hz, 1H, H3), 0.34 (dd, $J = 9.3, 3.7$ Hz, 6H, H7).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆) δ 84.2, 73.6, 72.9, 70.8, 69.4, 68.7, -3.36 (d, $J = 110$ Hz).

²⁹Si{¹H}-NMR (80 MHz, C₆D₆) δ -18.0.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 321.98 für C₁₂H₁₅FeBrSi; gef.: 322.0 (M⁺, 79%).

11.18 Darstellung von 1-Chlor-2-dimethylsilylferrocen



Nach **AAV3** wurde Chlorferrocen (162 mg, 0.74 mmol, 1.0 eq) mit LiTMP (0.88 mmol, 1.2 eq) und SiMe₂HCl (0.12 mL, 1.1 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, *i*hex) konnte 1-Chlor-2-dimethylsilylferrocen (181 mg, 0.65 mmol, 88%) als orangefarbene, viskose Flüssigkeit erhalten werden.

¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆) δ 4.80 (sept, $J = 3.7$ Hz, 1H, H8), 4.37 (dd, $J = 2.4, 1.4$ Hz, 1H, H5), 4.02 (s, 5H, C₅H₅), 3.85 (td, $J = 2.4, 0.5$ Hz, 1H, H4), 3.78 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 1H, H3), 0.34 (dd, $J = 5.8, 3.7$ Hz, 6H, H7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6) δ 98.2, 71.8, 71.0, 70.5, 68.4, 66.9, - 3.40 (d, $J = 89.6$ Hz).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (54 MHz, C_6D_6) δ -18.5.

MS (EI, 70 eV) m/z ber.: 278.00 für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{FeBrSi}$; gef.: 278.0 (M^+ , 43%).

12. Anhang

12.1 Kristallstrukturdaten

Identification code	2e	2g	3f	3j	3k
Empirical formula	$C_{15}H_{20}FeS_5$	$C_{12}H_{13}FFeS_2$	$C_{13}H_{11}Cl_5FeS_3$	$C_{12}H_9BrCl_4FeS_2$	$C_{12}H_9BrCl_4FeOS_2$
Formula weight	416.46	296.19	496.50	989.74	510.87
Temperature [K]	143(2)	299(2)	113(2)	297	143(2)
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	Pnma	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P -1	P -1	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions					
a [Å]	16.1713(4)	7.3285(6)	8.5081(3)	7.5018(2)	14.6157(3)
b	13.6599(3)	9.2495(7)	8.6400(3)	13.8212(4)	10.5122(2)
c	8.1314(2)	18.6998(17)	12.7775(5)	16.2736(4)	10.6456(2)
α [°]			74.9050(10).	86.4650(10).	
β			82.2370(10).	77.8140(10).	92.476(2)
γ			82.6960(10).	88.1150(10).	
Volume [Å ³]	1796.21(7)	1267.56(18)	894.39(6)	1645.81(8)	1634.10(6)
Z	4	4	2	2x2	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.540	1.552	1.844	1.997	2.077
μ [mm ⁻¹]	1.411	1.499	1.930	4.231	4.270
F(000)	864	608	496	968	1000
Crystal size [mm ³]	0.40 x 0.18 x 0.02	0.080 x 0.050 x 0.040	0.09 x 0.03 x 0.02	0.09 x 0.04 x 0.03	0.34 x 0.26 x 0.25
Θ range	4.537 to 28.277°	2.985 to 26.649°	2.427 to 28.299°	2.565 to 28.318°	3.39 to 25.24°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, - 10 ≤ l ≤ 10	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, - 23 ≤ l ≤ 23	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, - 17 ≤ l ≤ 17	-9 ≤ h ≤ 10, -18 ≤ k ≤ 18, - 21 ≤ l ≤ 21	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 15, - 15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	29329	20800	23764	18315	32211
Independent reflections [R _{int}]	2299	2641 [0.0710]	4440 [0.0478]	8134 [0.0230]	4973
Absorption correction	Multi-Scan	Semi-empirical from equivalents			Multi-Scan
Max. and min. transmission	1.000 and 0.761	0.7454 and 0.5375	0.7457 and 0.6938	0.7457 and 0.6408	
Data / parameters	2299/ 110	2641 / 147	4440 / 202	8134 / 360	
GOOF	1.086	1.164	1.152	0.857	1.036
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0268/ 0.0661	0.0333/ 0.0894	0.0277/ 0.0742	0.0785/ 0.2435	0.0275, 0.0650
R1/wR2 (all data)	0.0321/ 0.0699	0.0414/ 0.0954	0.0381/ 0.0988	0.0953/ 0.2625	0.0351, 0.0694
Absolute structure parameter	n/a	0.028(12)	n/a	n/a	n/a
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.570/ -0.481	0.554/ -0.805	0.692 and -0.632	4.956 and -1.833	0.782 / -0.670

Identification code	4b	4f	5d	5e	5f	5j
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₂ Br ₂ FeS ₂	C ₁₄ H ₁₆ Br ₂ FeS ₄	C ₃₄ H ₂₅ BrFeS ₄	C ₄₀ H ₃₀ FeS ₅	C ₃₄ H ₂₆ FeS ₄	C ₂₂ H ₁₈ FeS ₂
Formula weight	436.01	528.18	697.54	726.79	618.64	201.17
Temperature [K]	143(3)	293(2)	109(2)	109(2)	110(2)	110(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	C 2/c	P 2 ₁ /c	P -1	P 2 ₁ /c	P -1	P m n 2 ₁
Unit cell dimensions						
a [Å]	16.7957(9)	9.0685(3)	9.4565(6)	19.4104(11)	8.4836(4)	14.0977(11)
b	7.0170(3)	19.2176(5)	10.1841(6)	10.1790(5)	10.3028(5)	7.1607(5)
c	12.3636(5)	10.5323(3)	15.7886(10)	19.1592(11)	16.7210(8)	8.8504(5)
α [°]			89.710(2).		90.730(2).	
β	100.828(4).	102.668(3).	84.610(2)	115.672(2)	103.948(2)	
γ			71.515(2).		94.999(2)	
Volume [Å ³]	1431.17(12)	1790.83(9)	1435.22(15)	3411.8(3)	1412.15(12)	893.44(11)
Z	4	4	2	4	2	0.5x4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.024	1.959	1.614	1.415	1.455	1.496
μ [mm ⁻¹]	6.903	5.760	2.233	0.777	0.853	1.079
F(000)	848	1040	708	1504	640	416
Crystal size [mm ³]	0.325 x 0.258 x 0.089	0.40 x 0.30 x 0.10	0.1 x 0.03 x 0.02	0.07 x 0.05 x 0.04	0.06 x 0.05 x 0.02	0.1 x 0.08 x 0.05
Θ range	4.435 to 27.476°.	4.166 to 32.305°.	2.282 to 26.346°.	2.315 to 27.125°.	2.497 to 28.309°.	2.717 to 29.577°.
Index ranges	- 21 ≤ h ≤ 21, - 8 ≤ k ≤ 9, - 16 ≤ l ≤ 12	- 13 ≤ h ≤ 13, - 28 ≤ k ≤ 28, - 15 ≤ l ≤ 15	- 11 ≤ h ≤ 11, - 12 ≤ k ≤ 12, - 19 ≤ l ≤ 18	- 24 ≤ h ≤ 24, - 13 ≤ k ≤ 13, - 24 ≤ l ≤ 24	- 11 ≤ h ≤ 11, - 13 ≤ k ≤ 13, - 22 ≤ l ≤ 22	- 19 ≤ h ≤ 19, - 9 ≤ k ≤ 9, - 11 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	4504	20135	13475	53010	23500	9837
Independent reflections [R _{int}]	1637 [0.0199]	5963 [0.0266]	5792 [0.0394]	7526 [0.0400]	7024 [0.0459]	2565 [≤ 0.0405]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents					
Max. and min. transmission	1 and 0.57893	1 and 0.49634	0.7454 and 0.5731	0.7455 and 0.7065	0.7457 and 0.6907	0.7459 and 0.682
Data / parameters	1637 / 0 / 91	5963 / 0 / 194	5792 / 0 / 361	7526 / 10 / 412	7024 / 0 / 456	2565 / 1 / 154
GOOF	1.055	1.039	1.093	1.018	0.992	1.278
R1/wR2 [I > 2σ(I)]	0.0218/ 0.0544	0.0260/ 0.0539	0.0447/ 0.1127	0.0312/ 0.0910	0.0343/ 0.0998	0.0284/ 0.0878
R1/wR2 (all data)	0.0257/ 0.0557	0.0362/ 0.0574	0.0728/ 0.1421	0.0420/ 0.1017	0.0452/ 0.1138	0.0337/ 0.1097
Absolute structure parameter	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	0.018(9)
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.590 and -0.324	0.611 and -0.655	0.701 and -0.825	0.497 and -0.372	0.381 and -0.424	0.639 and -0.767

Identification code	6a	6f	7c	7d	7f	7g
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₃ FeNS	C ₁₅ H ₁₂ FFeNS	C ₁₃ H ₇ FeN ₃	C ₁₁ H ₅ Cl ₄ FeN	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₃ FeN ₂	C ₁₁ H ₅ Br ₄ FeN
Formula weight	295.17	626.33	261.07	348.81	381.46	1053.30
Temperature [K]	107(2)	112(2)	108(2)	298(2)	298(2)	100(2)
Crystal system	monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ /c	P -1	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /m	P -1	P -1
Unit cell dimensions						
a [Å]	9.9548(2)	10.9391(5)	6.8449(6) Å	6.7609(6)	6.8299(2)	8.2829(2)
b	9.2386(2)	11.5789(5)	22.568(3)	12.6905(13)	8.5579(2)	12.1847(3)
c	13.8713(3)	12.4023(5)	7.1076(8)	7.6014(8)	13.6355(3)	14.1766(4)
α [°]		65.5350(10).			102.8420(10)°.	106.7350(10)
β	101.2880(10).	89.342(2).	93.662(3)	101.770(3)	92.4660(10).	97.9780(10).
γ		68.589(2).			92.6410(10)°.	96.4590(10)
Volume [Å ³]	1251.04(5)	1312.97(10)	1095.7(2)	638.48(11)	775.07(3)	1339.26(6)
Z	4	2x2	4	2	2	2x2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.567	1.584	1.583	1.814	1.635	2.612
μ [mm ⁻¹]	1.350	1.302	1.352	1.989	1.482	13.034
F(000)	608	640	528	344	384	976
Crystal size [mm ³]	0.04 x 0.03 x 0.02	0.08 x 0.06 x 0.05	0.1 x 0.02 x 0.02	0.06 x 0.04 x 0.02	0.09 x 0.06 x 0.05	0.03 x 0.03 x 0.01
Θ range	2.665 to 28.299°.	2.272 to 29.599°.	3.116 to 26.398°.	3.173 to 26.368°.	2.990 to 27.509°.	2.516 to 27.110°.
Index ranges	- 13≤h≤13, - 12≤k≤12, - 18≤l≤18	- 15≤h≤15, - 16≤k≤16, - 17≤l≤17	- 8≤h≤8, 0≤k≤28, 0≤l≤8	- 8≤h≤8, - 15≤k≤15, - 9≤l≤9	- 8≤h≤8, - 11≤k≤11, - 17≤l≤17	- 10≤h≤10, - 15≤k≤15, - 18≤l≤16
Reflections collected	19970	22813	2243	7617	14169	14520
Independent reflections [R _{int}]	3108 [0.0338]	7360 [0.0368]	2243	1366 [0.0272]	3549 [0.0258]	5845 [0.0320]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents					
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6956	0.7459 and 0.6977	0.7454 and 0.6692	0.7454 and 0.6743	0.7456 and 0.706	0.5628 and 0.4631
Data / parameters	3108 / 0 / 215	7360 / 0 / 429	2243 / 0 / 183	1366 / 0 / 96	3549 / 0 / 192	5845 / 32 / 306
GOOF	1.095	1.013	1.113	1.005	1.074	1.040
R1/wR2 [I>2σ(I)]	0.0243/ 0.0730	0.0321/ 0.0762	0.0309/ 0.0731	0.0391/ 0.1131	0.0299/ 0.0891	0.0393/ 0.0866
R1/wR2 (all data)	0.0305/ 0.0782	0.0436/ 0.0850	0.0376/ 0.0760	0.0476/ 0.1240	0.0382/ 0.0989	0.0574/ 0.0946
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.518 and -0.420	0.628 and -0.448	0.360 and -0.277	0.853 and -0.342	0.262 and -0.414	1.841 and -1.277

Identification code	7h	7i	7j	8c	8d	8i
Empirical formula	C ₁₃ H ₅ Br ₂ FeN ₃	C ₁₁ H ₈ FFeN	C ₁₅ H ₁₄ FeN ₂	C ₁₆ H ₂₃ Br ₃ FeSi ₂	C ₁₉ H ₃₂ Br ₂ FeSi ₃	C ₁₃ H ₁₇ FFeSi
Formula weight	209.43	229.03	278.13	567.10	1120.77	276.20
Temperature [K]	293(2)	103(2)	103(2)	103(2)	100(2)	100(2)
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P 2 ₁ /m	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P -1	P n m a
Unit cell dimensions						
a [Å]	6.8221(6) Å	11.7069(5)	9.7868(4)	8.7522(5)	11.4343(4)	11.0829(4)
b	13.5052(12)	7.5701(3)	11.2426(4)	11.5487(8)	14.7364(6)	11.1316(6)
c	7.4465(6) Å	20.4172(11)	11.9232(5)	20.1992(13)	16.7180(7)	10.5762(4)
α [°]					94.226(2).	
β	99.406(2)	90.357(2)	97.387(1)	93.828(2)	108.603(1)	
γ					111.147(2)	
Volume [Å ³]	676.85(10)	1809.39(14)	1301.01(9)	2037.1(2)	2432.57(17)	1304.79(10)
Z	0.5x4	8	4	4	2x2	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.055	1.682	1.420	1.849	1.530	1.406
μ [mm ⁻¹]	7.003	1.633	1.141	6.737	4.055	1.230
F(000)	400	928	576	1112	1136	576
Crystal size [mm ³]	0.03 x 0.02 x 0.01	0.05 x 0.05 x 0.04	0.06 x 0.05 x 0.04	0.04 x 0.03 x 0.03	0.04 x 0.03 x 0.03	0.05 x 0.04 x 0.02
Θ range	3.017 to 25.084°	2.870 to 27.499°	3.119 to 27.512°	2.924 to 26.389°	2.210 to 27.492°	3.231 to 26.372°
Index ranges	- 8≤h≤8, 0≤k≤16, 0≤l≤8	- 14≤h≤15, - 9≤k≤9, - 22≤l≤26	- 12≤h≤12, - 14≤k≤14, - 15≤l≤15	- 10≤h≤10, - 14≤k≤14, - 25≤l≤25	- 14≤h≤14, - 19≤k≤19, - 21≤l≤21	- 13≤h≤13, - 13≤k≤13, - 13≤l≤12
Reflections collected	1241	18999	20464	22467	26254	12820
Independent reflections [R _{int}]	1241	4151 [0.0415]	2986 [0.0339]	4160 [0.0466]	11065 [0.0369]	1400 [0.0463]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents					
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6329	0.7456 and 0.6776	0.7456 and 0.7026	0.6465 and 0.5818	0.7456 and 0.665	0.7454 and 0.706
Data / parameters	1241 / 2 / 91	4151 / 0 / 330	2986 / 0 / 219	4160 / 0 / 221	11065 / 0 / 469	1400 / 0 / 112
GOOF	1.104	0.942	1.035	1.026	1.012	1.026
R1/wR2 [I>2σ(I)]	0.0624/ 0.1544	0.0302/ 0.0806	0.0246/ 0.0739	0.0260/ 0.0497	0.0358/ 0.0807	0.0322/ 0.0806
R1/wR2 (all data)	0.0860/ 0.1670	0.0412/ 0.0899	0.0298/ 0.0804	0.0421/ 0.0567	0.0588/ 0.0894	0.0406/ 0.0850
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	1.285 and -0.616	0.559 and -0.500	0.346 and -0.324	0.498 and -0.490	1.272 and -0.738	0.305 and -0.324

Identification code	9b	9e	10b	10c	10d	10e
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ FeO ₂	C ₁₈ H ₂₂ FeO ₄	C ₂₄ H ₂₂ FeO ₂ S ₂	C ₂₄ H ₂₂ FeO ₂ S ₂	C ₃₁ H ₂₈ FeO ₃ S ₃	C ₄₀ H ₃₇ FeO ₅ S ₄
Formula weight	272.12	358.20	462.38	462.38	600.56	781.78
Temperature [K]	100(2)	100(2)	297(2)	296(2)	110(2)	107(2)
Crystal system	monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 2 ₁	P b c a	P 2 ₁	P 2 ₁	P 1	P 2 ₁
Unit cell dimensions						
a [Å]	5.7797 (1)	15.5831(3)	7.8964(2)	17.1882(10)	7.8298(5)	12.8893(7)
b	7.8228(2)	10.1613(2)	12.9064(3)	6.0383(4)	9.8573(6)	8.2225(4)
c	13.0453(3)	20.1692(5)	11.0124(3)	20.4271(12)	17.4937(11)	36.500(2)
α [°]					93.379(2)	
β	98.169(1)		109.467(1)	95.995(2)	91.120(2)	97.106(2)
γ					98.051(2)	
Volume [Å ³]	583.84(2)	3193.68(12)	1058.16(5)	2108.5(2)	1334.02(14)	3838.6(4)
Z	2	8	2	4	2	4
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	1.548	1.490	1.451	1.457	1.495	1.353
μ [mm ⁻¹]	1.276	0.962	0.928	0.931	0.833	0.653
F(000)	284	1504	480	960	624	1628
Crystal size [mm ³]	0.09 x 0.06 x 0.04	0.09 x 0.07 x 0.04	0.07 x 0.05 x 0.04	0.1 x 0.02 x 0.02	0.1 x 0.03 x 0.02	0.07 x 0.02 x 0.02
Θ range	3.045 to 30.596°.	3.132 to 27.120°.	3.157 to 27.490°.	2.223 to 28.311°.	2.846 to 26.761°.	2.172 to 26.386°.
Index ranges	-8≤h≤8, -11≤k≤11, -18≤l≤17	-19≤h≤19, -13≤k≤12, -25≤l≤25	-10≤h≤10, -16≤k≤16, -13≤l≤14	-22≤h≤22, -7≤k≤8, -27≤l≤27	-9≤h≤9, -12≤k≤12, -22≤l≤22	-16≤h≤16, -10≤k≤10, -45≤l≤45
Reflections collected	10429	32187	11283	34864	21019	60021
Independent reflections [R _{int}]	3542 [0.0230]	3511 [0.0319]	4816 [0.0199]	10427 [0.0315]	10961 [0.0301]	15639 [≤ 0.0742]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents					
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6974	0.8372 and 0.7685	0.7456 and 0.6791	0.7457 and 0.6483	0.862 and 0.8093	0.8620 and 0.8106
Data / parameters	3542 / 1 / 218	3511 / 0 / 296	4816 / 1 / 264	10427 / 1 / 543	10961 / 3 / 691	15639 / 1 / 881
GOOF	0.834	1.063	1.053	1.030	1.030	1.006
R1/wR2 [I>2σ(I)]	0.0195/ 0.0552	0.0268/ 0.0894	0.0312/ 0.0849	0.0454/ 0.1119	0.0340/ 0.0755	0.0632/ 0.1509
R1/wR2 (all data)	0.0207/ 0.0562	0.0339/ 0.0984	0.0358/ 0.0880	0.0616/ 0.1229	0.0405/ 0.0782	0.0757/ 0.1630
Absolute structure parameter	0.012(5)	n/a	0.014(6)	0.020(7)	0.014(8)	0.054(8)
Largest diff. peak and hole [eÅ ⁻³]	0.371 and -0.426	0.339 and -0.443	0.309 and -0.298	0.518 and -0.313	0.402 and -0.297	0.790 and -0.632

12.2 Literaturverzeichnis

- [1] P. J. Ramberg, *Ambix* **2000**, 47(3), 170.
- [2] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442.
- [3] J. H. Gross, *Mass Spectrometry*, Spektrum: Heidelberg, **2011**.
- [4] P. J. Hore, *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press: Oxford, **1995**.
- [5] V. Grignard, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **1900**, 130, 1322.
- [6] A. K. Ziegler, H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.* **1930**, 479, 135.
- [7] G. Wittig, G. Pieper, G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 1193.
- [8] H. Gilman, W. Langham, A. L. Jacoby, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 106.
- [9] L. Dai, X. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Synthesis* Wiley-VCH: Weinheim, **2010**.
- [10] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, 168, 1039.
- [11] S. A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632.
- [12] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [13] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 377.
- [14] A. Nesmeyanov, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1958**, 246(1247), 495.
- [15] P. Laszlo, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 123.
- [16] K. Heinze, H. Lang, *Organometallics* **2013**, 32, 5623.
- [17] D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, 32, 5668.
- [18] P. Štěpnička, *Ferrocenes*, John Wiley & Sons. Inc.: West Sussex, **2008**.
- [19] A. Torriero, M. Shiddiky, I. Burgar, A. Bond, *Organometallics* **2013**, 32, 5731.
- [20] P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry*, RSC: Cambridge, **2011**.
- [21] T. Sørensen, M. Nielsen, *Cent. Eur. J. Chem.* **2011**, 9, 610.
- [22] M. Emilia, N. Silva, A. J. L. Pombeiro, J. J. R. Fraústo da Silva, R. Herrmann, N. Deus, R. E. Bozak, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 480, 81.
- [23] Z. I. Niazimbetova, D. H. Evans, I. A. Guzei, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1492.
- [24] L. Engman, J. Persson, C. M. Andersson, M. Berglund, *Perkin Transactions* **1992**, 2, 1309.
- [25] P. Zehetmaier, *mündliche Korrespondenz*.
- [26] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mat.* **2011**, 23, 2367.
- [27] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458.
- [28] H. Butenschön, *Synthesis* **2018**, 50, 3787.
- [29] A. Zirakzadeh, A. Herlein, M. A. Groß, K. Mereiter, Y. Wang, W. Weissensteiner, *Organometallics* **2015**, 34, 3820.
- [30] A. Togni, T. Hayashi, *Ferrocene*, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, **1995**.
- [31] K. J. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 219.
- [32] P. Knochel, *Handbook of Functionalized Organometallics Vol. 1 and 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA: Weinheim **2005**.
- [33] D. Hauk, S. Lang, A. Murso, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 733.
- [34] G. Wittig; G. Fuhrmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1940**, 73, 1197.
- [35] R. G. Jones, H. Gilman, *Org. React.* **1951**, 6, 339.
- [36] K. Ziegler, *Adv. Organomet. Chem.* **1968**, 6, 1.
- [37] C. Nájera, J. M. Sansano, M. Yus, *Tetrahedron* **2003**, 59, 9255.
- [38] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter: Berlin, **2018**.
- [39] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford **2015**.
- [40] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 1.
- [41] J. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1603.
- [42] H. R. Ward, R. G. Lawler, H. Y. Loken, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7359.
- [43] A. J. Bard, A. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2959.
- [44] M. C. R. Symons, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 223.
- [45] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 65.
- [46] P. J. Johncock, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 257.
- [47] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2450.
- [48] T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, 33, 6696.
- [49] H. J. Reich, B. Ö. Gudmundsson, D. P. Green, M. J. Bevan, I. L. Reich, *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 3748.
- [50] F. Foubelo, M. Yus, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2620.
- [51] M. Schlosser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 380.
- [52] R. E. Mulvey, F. Mongin, M. Uchiyama, Y. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3802.
- [53] H. Gilman, R. L. Bebb, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 109.

-
- [54] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879.
- [55] M. C. Whisler, S. MacNeil, P. Beak, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2206.
- [56] D. Roberts, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1658.
- [57] L. Melzig, *Dissertation*, LMU München, **2011**.
- [58] A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414.
- [59] P. Beak, V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 306.
- [60] R. J. Mattson, C. P. Sloan, C. C. Lockhardt, J. D. Catt, Q. Gao, S. Huang, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8004.
- [61] D. Ziegler, *Dissertation*, LMU München, **2018**.
- [62] D. Price; N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6135.
- [63] M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685.
- [64] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- [65] K. K. Andersen, *Tetrahedron Lett.* **1962**, *3*, 93.
- [66] A. Hassner, *Advances in Asymmetric Synthesis*, **2**, **1997**.
- [67] F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 568.
- [68] B. Ferber, H. B. Kagan, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 493.
- [69] V. Vásquez, E. Perozo, *Nature* **2009**, *461*, 47.
- [70] V. Campagna-Slater, D. F. Weaver, *J. Mol. Graphics Modell.* **2007**, *25*, 72.
- [71] M. Gingras, J-M. Raimundo, Y. M. Chabre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1686.
- [72] M. A. Abdulmalic, S. W. Lehrich, H. Lang, T. Rüffer, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 547.
- [73] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 6th ed. Wiley-Interscience. John Wiley & Sons, Inc, **2007**.
- [74] J. T. Reeves, C. A. Malapit, F. C. Buono, K. P. Sidhu, M. A. Marsini, C. A. Sader, K. R. Fandrick, C. A. Busacca, C. H. Senanayake, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9481.
- [75] F. Wudl, D. Nalewajek, F. J. Rotella, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5885.
- [76] K. Sünkel, D. Motz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 934.
- [77] K. N. Senerivatne, Ch. H. Winter, *Organometallics* **1997**, *16*, 2498.
- [78] E. Greul, Bachelorarbeit, LMU München, **2010**.
- [79] S. Bernhartzeder, W. Kempinger, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *752*, 147.
- [80] P. Fleurat-Lessard, F. Volatron, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *477*, 32.
- [81] C. Kopylova, F-Praktikumsbericht, LMU München, **2019**.
- [82] W. Kempinger, *Dissertation*, LMU München, **1994**.
- [83] T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics* **2014**, *33*, 6696.
- [84] A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold, *Organometallics* **2000**, *19*, 3978.
- [85] S. Bernhartzeder, W. Kempinger, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *752*, 147.
- [86] I. R. Butler, *Inorg. Chem. Comm.* **2008**, *11*, 15.
- [87] M. Tazi, M. Hedidi, W. Erb, Y. S. Halauko, O. A. Ivashkevich, V. E. Matulis, T. Roisnel, V. Dorcet, G. Bentabed-Ababsa, F. Mongin, *Organometallics* **2018**, *37*, 2207.
- [88] K. Sünkel, S. Weigand, *Inorg. Chem. Acta* **2011**, *370*, 224.
- [89] S. Weigand, *mündliche Korrespondenz*.
- [90] S. Bernhartzeder, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *716*, 146.
- [91] S. Bernhartzeder, K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1536.
- [92] M. S. Inkpen, S. Du, M. Hildebrand, A. J. P. White, N. M. Harrison, T. Albrecht, N. J. Long; *Organometallics* **2015**, *34*, 5461.
- [93] M. Hiroki, O. Satoshi, N. Noriyoshi, K. Yasushi, S. Ryu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 2026.
- [94] M. Gingras, J-M. Raimundo, Y. M. Chabre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1686.
- [95] K. Hartke, K-H. Lee, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, *4*, 413.
- [96] K. Hartke, K-H. Lee, W. Massa, B. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, *3*, 243.
- [97] K. Sünkel, J. Hofmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 3923.
- [98] K. Sünkel, J. Hofmann, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 261.
- [99] R. Horikoshi, T. Tominaga, T. Mochida, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 5089.
- [100] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [101] N. L. Fainer, R. V. Pushkarev, A. N. Golubenko, Y. M. Rumyanstev, E. A. Maksimovskii, V. V. Kaichev, *Glass Phys. Chem.* **2015**, *6*, 630.
- [102] P. Štěpnička, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 215.
- [103] I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1076.
- [104] N. Krauß, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *30*, 6686.
- [105] R. Sun, L. Wang, H. Yu, Z. Abdin, Y. Chen, J. Huang, R. Tong, *Organometallics* **2014**, *33*, 4560.
- [106] H. Tahara, K. Uranaka, M. Hirano, T. Ikeda, T. Sagara, H. Murakami, *ACS App. Mat. Interfaces* **2019**, *11*, 1.

- [107] S. Kaur, S. Dhoun, G. Depotter, P. Kaur, K. Clays, K. Singh, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84643.
- [108] Y. Deng, B. Xu, E. Castro, O. Fernandez-Delgado, L. Echegoyen, K. K. Baldrige, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *29*, 4338.
- [109] A. Steinauer, A. M. Butterfield, A. Linden, A. Molina-Ontario, D. C. Buck, R. W. Cotta, L. Echegoyen, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 1866.
- [110] A. Fermi, G. Bergamini, R. Peresutti, E. Marchi, M. Roy, P. Ceroni, M. Gingras, *Dyes Pigm.* **2014**, *110*, 113.
- [111] G. Bergamini, A. Fermi, C. Botta, U. Giovanella, S. Di Motta, F. Negri, R. Peresutti, M. Gingras, P. Ceroni, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2717.
- [112] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125.
- [113] Y. Yamaguchi, W. Ding, C.T. Sanderson, M.L. Borden, M.J. Morgan, C. Kotal, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 515.
- [114] P. Kubelka, F. Munk, *Zeitschrift für technische Physik* **1931**, *12*, 593.
- [115] U. Salzner, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4064.
- [116] C.M. Cardona, W. Li, A.E. Kaifer, D. Stockdale, G.C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367.
- [117] P. Zanello, C. Nervi, F. de Biani, *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application: Edition 2*, Cambridge, **2011**.
- [118] D. A. Khobragade, S. G. Mahamulkar, L. Pospíšil, I. Cisařová, L. Rulišek, U. Jahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12267.
- [119] A.T. Armstrong, F. Smith, E. Elder, S.P. McGlynn, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 4321.
- [120] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [121] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [122] F. Weigend, R. Ahlrichs, *PCCP* **2005**, *7*, 3297.
- [123] B.W. D'Andrade, S. Datta, S.R. Forrest, P. Djurovich, E. Polikarpov, M.E. Thompson, *Organ. Electr.* **2005**, *6*, 11.
- [124] T. Blockhaus, C. Klein-Hessling, P. Zehetmaier, F. Zott, H. Jangra, K. Karaghiosoff, K. Sünkel, *Chemistry - A European Journal* **2019**, *25*, 12684.
- [125] J. Kim, H. J. Kim, S. Chang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12114.
- [126] J. S. Miller, J. L. Manson, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 563.
- [127] A. Kleemann, J. Engel, B. Kutscher, D. Reichert, *Pharmaceutical Substance: Synthesis Patents, Applications*, 4. Aufl., Georg Thieme, Stuttgart, **2001**.
- [128] L. A. Wilkinson, T. T. C. Yue, E. Massey, A. J. P. White, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 72.
- [129] S. Patai, Z. Rappoport, *Chemistry of the cyano group*, Wiley: London, **1970**.
- [130] R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations: A Guide to Functional Group Preparations*, VCH, New York, **1989**.
- [131] B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [132] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6401.
- [133] M. Prangerl, *Dissertation*, LMU München, **2013**.
- [134] K. Škoch, I. Cisařová, P. Štěpnička, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15998.
- [135] M. A. Abdulmalic, S. W. Lehigh, H. Lang, T. Ruffer, *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 547.
- [136] I. Klement, K. Lennick, C. E. Tucker, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4623.
- [137] F. Strehler, A. Hildebrandt, M. Korb, T. Ruffer, H. Lang, *Organometallics* **2014**, *33*, 4279.
- [138] A. R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 351.
- [139] C. Klein-Heßling, *Dissertation* LMU München, **2019**.
- [140] C. L. Allen, A. A. Lapkin, J. M. J. Williams, *Sci. Synth.* **2009**, *50*, 4262.
- [141] H. Huang, W. Guo, W. Wu, C. Li, H. Jiang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2894.
- [142] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557.
- [143] H. J. Reich, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7130.
- [144] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1967**, *6*, 41.
- [145] J. W. Huffman, L. H. Keith, R. L. Abury, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1600.
- [146] G. Werner, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2*, 378.
- [147] T. Mochida, T. Akasaka, Y. Funasako, Y. Nishio, H. Mori, *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4460.
- [148] Y. L. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRS Press: Boca Raton, **2007**.
- [149] R. J. Less, T. C. Wilson, M. McPartlin, D. S. Wright, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 10007.
- [150] D. Chambers, W. K. Gray, J. F. S. Vaughan, S. R. Korn, M. Medebielle, A. S. Batsanov, C. W. Lehmann, J. A. K. Howard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, *1*, 135.
- [151] E. D. Laganis, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6633.
- [152] A. H. Stoll, *Dissertation*, LMU München, **2007**.
- [153] W. Steffen, M. Laskoski, G. Collins, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 132.

- [154] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2813.
- [155] N. Ito, T. Saji, S. Aoyagui, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 247, 301.
- [156] Handbook of Functionalized Organometallics Vol. 1 and 2 (Ed.: P. Knochel), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2005**.
- [157] I. Fleming, *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Eds. B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford **1991**.
- [158] C. E. Masse, J. S. Panek, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1293.
- [159] L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173.
- [160] S. Schubert, *Dissertation*, LMU München **1995**.
- [161] P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 400, 1.
- [162] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2000**.
- [163] *Silicon chemistry Vol. 1* (Ed.: P. Jutzi, U. Schubert), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, **2007**.
- [164] H. Chen, P. Jutzi, W. Leffers, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1991**, 10, 1282.
- [165] P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 50, 29.
- [166] M. S. Miftakhov, G. A. Tolstikov, S. I. Lomakina, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1976**, 46, 2754.
- [167] F. Ortu, D. Packer, J. Liu, M. Burton, A. Formanuik, *J. Organomet Chem.* **2018**, 857, 45.
- [168] K. Sünkel, J. Hofmann, S. Schubert, *J. Chem. Sci.* **2014**, 69, 1221.
- [169] K. Sünkel, J. Hofmann, *J. Coord. Chem.* **1993**, 30, 261.
- [170] K. Sünkel, C. Stramm, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 298, 33.
- [171] D. V. Muratov, A. S. Romanov, A. R. Kudinov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, 2485.
- [172] J. Okuda, E. Herdtweck, *Chem. Berichte* **1988**, 121, 1899.
- [173] C. Heiss, T. Rausis, M. Schlosser, *Synthesis* **2005**, 4, 617.
- [174] Z. Li, S. Yao, B. Ye, *Angew. Chem.* **2015**, 80, 141.
- [175] B. Ferber, H. B. Kagan, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 493.
- [176] H. B. Kagan, P. Diter, A. Gref, D. Guillaneux, A. Masson-Szymczak, F. Rebiere, O. Riant, O. Samuel, S. Taudien, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 29.
- [177] P. Pitchen, E. Duñach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8188.
- [178] F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* **1984**, 4, 325.
- [179] I. Fernández, N. Khair, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 3651.
- [180] M. Mato, C. Pérez-Caaveiro, L. A. Sarandeses, J. Pérez-Sestelo, *Adv. Synth. & Cat.* **2017**, 359, 1388.
- [181] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.
- [182] S. Budavari, M. J. O'Neil, A. Smith, P. E. Heckelman, *The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals - Eleventh Edition*, Merck Co., Inc. Rahway, NJ, **1989**.
- [183] Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [184] GaussView, Version 6, Roy Dennington, Todd A. Keith, John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, **2016**.
- [185] O. D. A. T. U. Ltd in CrysAlisPRO, Vol. Yarnton, England.
- [186] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2008**, 64, 112.
- [187] G. Sheldrick, *Acta Cryst. Section A* **2015**, 71, 3.
- [188] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, 40, 786.
- [189] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.
- [190] L. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, 849.
- [191] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Section C* **2015**, 71, 3.
- [192] A. Spek, *Acta Cryst. Section D* **2009**, 65, 148.
- [193] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453.
- [194] A. L. Spek, *Acta Cryst Section C* **2015**, 71, 9.
- [195] W. C. Still, M. Khan, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923.

-
- [196] G. Solladié, J. Hutt, A. Girardin, *Synthesis* **1987**, 2, 173.
[197] A. Kivrak, M. Zora, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2346.
[198] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2502.