

**Synthese und Charakterisierung von mono- und 1,1'-di-  
substituierten Ferrocenen sowie [3]- und [4]Ferrocenophanen  
und ihre  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der  
Universität Bayreuth

vorgelegt von  
Anahid Ayazi

geboren in Teheran

Bayreuth 2004

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

- Dr. rer. nat. -

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 02. April 2004

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. M. Herberhold	Vorsitzender
Prof. Dr. B. Wrackmeyer	Erster Gutachter
Prof. Dr. J. Breu	Zweiter Gutachter
Prof. Dr. R. Schobert	
PD Dr. M. Gradzielski	

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis Juni 2003 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Max Herberhold und Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinen verehrten akademischen Lehrern

**Herrn Professor Dr. Max Herberhold**

und

**Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer**

für die Überlassung des interessanten Themas sowie für ihre stete persönliche Unterstützung bei allen Problemen. Ihre wohlwollende und freundschaftliche Betreuung hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Dem DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) danke ich für ein Stipendium zur Promotion in Deutschland und für die freundliche Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Frau Bettina Ullmann, Frau Dr. Barbara Kenner-Hofmann, Frau Anna-Maria Dietel und Herrn Dr. Oleg Tok für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und Ihre große Hilfe bei Problemen.

Mein herzlicher Dank gilt auch Herrn Dr. Wolfgang Milius für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und für seine Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Heidi Maisel für ihre Hilfsbereitschaft sowie bei allen Mitarbeitern am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II für die gute Zusammenarbeit bedanken.

Außerdem möchte ich den Herren Michael Glaeßner und Dr. Josef Reiner sowie den Mitarbeitern der Zentralen Analytik der Universität Regensburg für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren danken.

Für die große Hilfsbereitschaft bei organisatorischen Aufgaben möchte ich mich bei Frau Marlies Schilling und Herrn Walter Kremnitz bedanken.

Schließlich gilt mein größter Dank meinen Eltern, die mich immer unterstützt und mir diesen Weg ermöglicht haben.

Für  
meine Familie und Matthias



## Verwendete Abkürzungen

[1], [2]	Literaturangaben
<b>1, 2, 3</b>	synthetisierte Verbindungen (laufend nummeriert)
Å	Angström
Abb.	Abbildung
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl, C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> B-
Bu	Butyl
<i>i</i> Bu	Isobutyl
<i>t</i> Bu	tert.-Butyl
°C	Grad Celsius
COSY	Correlated Spectroscopy
C <sup>i</sup>	quartäres Kohlenstoffatom
Cp	Cyclopentadienyl
cHx	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung in ppm
2D	zweidimensional
D <sub>5</sub> , D <sub>5h</sub>	Punktgruppen
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
Fc	Ferrocenyl
fc	1,1'-Ferrocendiyl
FD	Feld-Desorption
Flu	9-Fluorenyl
h	Stunde
HETCOR	heteronukleare Verschiebungskorrelation
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarisation Transfer
Ind	1-Indenyl
IR	Infrarot

$^nJ$	Spin-Spin Kopplung über n Bindungen
K	Grad Kelvin
LM	Lösungsmittel
m/e	Masse/Elementarladung
$M^+$	Molekülion
Me	Methyl
Mes	Mesitylen
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
n.b.	nicht beobachtet
n.g.	nicht gemessen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
Ph	Phenyl
pm	Picometer
ppm	parts per million
Pr	Propyl
<i>i</i> Pr	Isopropyl
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TMS	Tetramethylsilan
Zers.	Zersetzung



# Inhaltsverzeichnis

	<b>Einleitung</b>	1
<b>1.</b>	<b>Ferrocen</b>	1
<b>2.</b>	<b>Reaktionen des Ferrocens</b>	1
<b>3.</b>	<b>[1]Ferrocenophane</b>	3
<b>4.</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	4
	<b>Allgemeiner Teil</b>	5
<b>1.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von monosubstituierten Ferrocen-derivaten und 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocenen mit sperrigen Substituenten am Silicium</b>	5
1.1	Darstellung von Silylferrocenen	5
1.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	7
1.2	Monosilyl-substituierte Ferrocene mit sperrigen 1-Indenyl- oder 9-Fluorenyl-Substituenten am Siliciumatom	10
1.2.1	Darstellung der Verbindungen <b>10-18</b>	10
1.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung	11
1.2.3	Röntgenstrukturanalyse von Di-9-fluorenyl(methyl)silylferrocen ( <b>12</b> ) und Di-9-fluorenyl(chloro)silylferrocen ( <b>13</b> )	19
1.3	Synthese und Charakterisierung des zweikernigen Komplexes $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]$ ( <b>19</b> )	24
1.3.1	Darstellung von $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]$ ( <b>19</b> )	25
1.3.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung	25
1.3.3	Röntgenstrukturanalyse	26
1.4	Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen ( <b>20</b> )	27
1.5	Darstellung und Charakterisierung der 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene <b>21</b> und <b>22</b> mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom	28
1.5.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	29
1.6	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$ ( <b>23</b> )	31
1.6.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	31
1.6.2	Massenspektrometrie	32

<b>2.</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von 1-Sila-[1]ferrocenophanen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom</b>	34
2.1	Darstellung und Charakterisierung der 1-Sila-[1]ferrocenophane <b>24-28</b>	34
2.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	34
2.2	Darstellung und Charakterisierung der 1-Sila-[1]ferrocenophane <b>29-31</b> mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom	37
2.2.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	38
2.2.2	Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen <b>29-31</b>	40
<b>3.</b>	<b>Ringöffnung der 1-Sila-[1]ferrocenophane zur Darstellung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position</b>	49
3.1	Selektive Ringöffnung der 1-Sila-[1]Ferrocenophane mit Borhalogeniden	49
3.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	52
3.1.2	IR-Spektroskopie der Verbindungen <b>43-47</b>	62
3.1.3	Massenspektrometrie der Verbindungen <b>38</b> und <b>39</b>	62
<b>4.</b>	<b>Intramolekularer Ringschluss der 1,1'-disubstituierten Ferrocene zur Darstellung von [3]- und [4]Ferrocenophanen mit unterschiedlichen Heteroelementen in der Brücke</b>	64
4.1	Umsetzung von $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{BCl}_2)$ [22], $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{BCl}_2)$ ( <b>34</b> ), $\text{fc}(\text{SiPhCl}_2)(\text{BCl}_2)$ ( <b>36</b> ) mit Lithiumdiethylamid	64
4.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	65
4.2	Synthese und Charakterisierung von 6-(1H-3-indenyl)-1-hexanamin ( <b>51</b> ) und 4-(9H-9-fluorenyl)-1-butanamin ( <b>52</b> )	67
4.3	Darstellung und Charakterisierung der [3]Ferrocenophane	70
4.3.1	NMR-Spektroskopie	72
4.3.1.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen <b>53-55</b>	72
4.3.1.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen <b>56-66</b>	74
4.3.2	Massenspektrometrie	82
4.4	Darstellung und Charakterisierung des [4]Ferrocenophans <b>67</b>	84
4.4.1	NMR-spektroskopische Charakterisierung	85
4.4.2	Massenspektrometrie	87

<b>5.</b>	<b><math>^{57}\text{Fe}</math>-NMR-Spektroskopie</b>	88
5.1	$^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie bekannter mono- und disubstituierter Ferrocene - Vergleich mit $^{55}\text{Mn}$ -NMR-Spektren von Mangan-Sandwich-Komplexen	89
5.2	$\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivate mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position	92
5.3	$\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von 1-Sila-[1]ferrocenophanen	94
5.4	$\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von [3]- und [4]Ferrocenophanen mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in der Brücke	97
	<b>Experimenteller Teil</b>	101
<b>1.</b>	<b>Arbeitstechniken und Lösungsmittel</b>	101
<b>2.</b>	<b>Physikalisch-Chemische Messungen</b>	101
2.1	NMR-Spektroskopie	101
2.2	Massenspektrometrie	102
2.3	Röntgenstrukturanalysen	102
2.4	IR-Spektroskopie	103
<b>3.</b>	<b>Ausgangsmaterialien</b>	103
<b>4.</b>	<b>Beschreibung der Versuche</b>	104
4.1	Darstellung der Silyl-Ferrocene <b>6, 7</b> und <b>9</b>	104
4.2	Synthese der monosilyl-substituierten Ferrocene <b>10-18</b>	104
4.2.1	Darstellung der Fluorenylsilyl-Ferrocenderivate <b>10, 12-15, 17</b> und <b>18</b>	104
4.2.2	Darstellung der Indenylsilyl-Ferrocenderivate <b>11</b> und <b>16</b>	105
4.3	Darstellung von $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6) \text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]$ ( <b>19</b> )	105
4.4	Darstellung von 1,1'-Bis[fluorenyl(dimethyl)silyl]ferrocen ( <b>21</b> ) und 1,1'-Bis[indenyl(dimethyl)silyl]ferrocen ( <b>22</b> )	105
4.5	Darstellung von $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6) \text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$ ( <b>23</b> )	106
4.6	Darstellung von 1,1-Chloro(phenyl)-1-sila-[1]ferrocenophan ( <b>28</b> )	106
4.7	Darstellung der 1-Sila-[1]ferrocenophane <b>29-31</b>	106
4.7.1	Darstellung der 1-Sila-[1]ferrocenophane <b>29</b> und <b>30</b>	106
4.7.2	Darstellung von $(\text{fc}[\text{SiMe}]_2\text{O})$ ( <b>31</b> )	107
4.8	Darstellung der 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocene <b>32-39</b>	107
4.9	Darstellung der 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Ferrocene <b>40-42</b>	108
4.10	Darstellung der 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocene <b>43-47</b>	108

4.11	Intramolekularer Ringschluss der 1,1'-disubstituierten Ferrocene zur Darstellung der [3]Ferrocenophane <b>53-65</b>	108
4.11.1	Umsetzung von 1-[Chloro(dimethyl)silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen [21], 1-[Dichloro(methyl)silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen ( <b>34</b> ) und 1-[Dichloro(phenyl)-silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen ( <b>36</b> ) mit Lithiumdiethylamid	108
4.11.2	Darstellung der [3]Ferrocenophane <b>53-54</b>	109
4.11.3	Darstellung des [3]Ferrocenophans <b>55</b>	109
4.11.4	Synthesevorschrift für die Amine <b>51</b> und <b>52</b>	109
4.11.5	Darstellung der [3]Ferrocenophane <b>56-65</b> und von 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[propylamino(chloro)boryl]ferrocen ( <b>66</b> )	110
4.12	Darstellung der [3]Ferrocenophane <b>70, 71</b> und <b>72</b>	111
4.12.1	Darstellung von 1,3-Dicarbonyl-2-methyl-2-aza-[3]ferrocenophan ( <b>68</b> )	111
4.12.2	Darstellung der 1,3,2-Disilaaza-[3]ferrocenophane <b>71</b> und <b>72</b>	111
4.13	Darstellung des [4]Ferrocenophans <b>67</b>	112
	<b>Zusammenfassung</b>	113
	<b>Summary</b>	122
	<b>Literatur</b>	131

---

## Einleitung

### 1. Ferrocen

Die metallorganische Verbindung mit der Summenformel  $C_{10}H_{10}Fe$  wurde im Jahr 1951 unabhängig voneinander von Kealy und Pauson durch die Umsetzung von  $C_5H_5MgBr$  in Benzol mit  $FeCl_3$  sowie von Miller, Tebboth und Tremaine durch die Reaktion von Cyclopentadien mit Eisen bei  $300^\circ C$  entdeckt [1, 2]. Es handelte sich dabei um Dicyclopentadienyleisen, das einen ganz neuen Bereich der metallorganischen Chemie begründete. Später wurde diese Verbindung  $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$  wegen ihres aromatischen Charakters in Analogie zu Benzol (engl. benzene) als Ferrocen (engl. ferrocene) bezeichnet.

Dem Ferrocen wurde anfangs eine ionische Struktur gemäß  $(C_5H_5^-)Fe^{2+}(C_5H_5^-)$  zugeschrieben [2]. Diese Struktur stand aber nicht mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Ferrocens in Einklang, wie etwa der guten Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan oder der relativ hohen Flüchtigkeit des Ferrocens sowie seiner beachtlichen Stabilität. Im Jahr 1952 wurde von Fischer und Pfab durch röntgenographische Messungen eine Sandwichstruktur für Ferrocen abgeleitet, in der das zentrale Eisenatom zwischen den beiden sich parallel gegenüberstehenden aromatischen Cyclopentadienyl-Ringen eingebettet war [3]. J. D. Dunitz und Mitarbeiter haben 1979 nochmals die Struktur des Ferrocens durch Röntgenstrukturanalyse überprüft und nachgewiesen, dass Ferrocen bei RT eine Konformation besitzt, in der die Cyclopentadienyl-Ringe um  $9^\circ$  von der ideal ekliptischen Anordnung abweichen und das Molekül die Symmetrie von  $D_5$  hat [4]. Bei Temperaturen unter 110 K liegt eine exakt ekliptische Konformation (Punktgruppe  $D_{5h}$ ) vor. In Lösung rotieren die Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocens sehr schnell um die Molekülachse. Die Übergangsenergie von der  $D_{5h}$  in die  $D_{5d}$  Konformation beträgt 4-10 kJ/mol. Der Abstand zwischen den beiden Cyclopentadienyl-Ringen des Ferrocens beträgt 332 pm, der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abstand liegt bei 141 pm und der Eisen-Kohlenstoff-Abstand bei 204 pm.

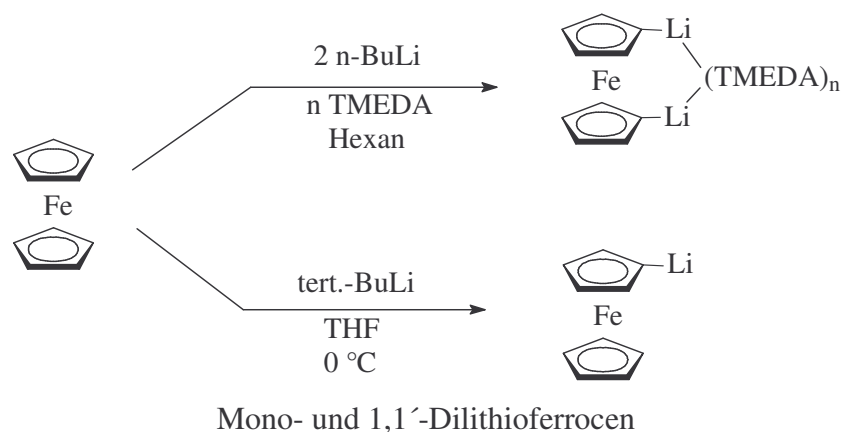
### 2. Reaktionen des Ferrocens

Mögliche Reaktionen des Ferrocens werden zu einem großen Teil vom aromatischen System der Cyclopentadienylliganden beeinflusst. Die charakteristischen elektrophilen Substitutionsreaktionen am Aromaten verlaufen bei Ferrocen sogar schneller als bei Benzol [5]. Da sich durch Oxidation des Eisenzentrums ein Ferroceniumkation bildet, verläuft die Halogenierung

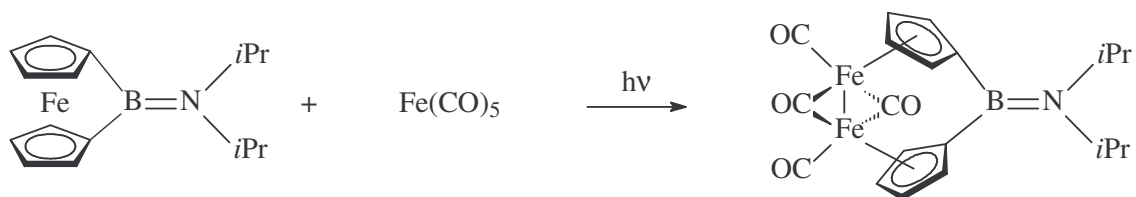
des Ferrocens im Gegensatz zu der des Benzols unübersichtlich zu mehreren Produkten [6]. Substitutionsreaktionen am Ferrocen können deshalb nur unter nicht-oxidierenden oder radikalischen Bedingungen durchgeführt werden. Mono- und Dilithioferrocen sind daher wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese vieler Ferrocenderivate.

Die Dilithierung des Ferrocens gelang bereits im Jahr 1954 [7]. Das Ferrocen wurde dabei jedoch sowohl einfach als auch zweifach lithiiert, was zu einem Gemisch aus beiden Produkten führte. Rausch und Ciappenelli berichteten im Jahr 1967 über eine Synthesemethode, die bis zum heutigen Tag angewendet wird [8]. Die Darstellung von Dilithioferrocen nach dieser Methode erfolgt durch Metallierung des Ferrocens mit *n*-BuLi in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in Hexan.

Der Versuch, Monolithioferrocen mit *n*-BuLi herzustellen, führte neben der Bildung von monolithiiertem Ferrocen auch zu dilithiiertem Ferrocen als Nebenprodukt. Eine bessere Methode, Monolithioferrocen ohne das Nebenprodukt Dilithioferrocen herzustellen, ist die Verwendung von *tert.*-BuLi als Metallierungsreagenz bei niedriger Temperatur (0°C) [9]. Lithiiertes Ferrocen kann für weitere Umsetzungen verwendet werden.

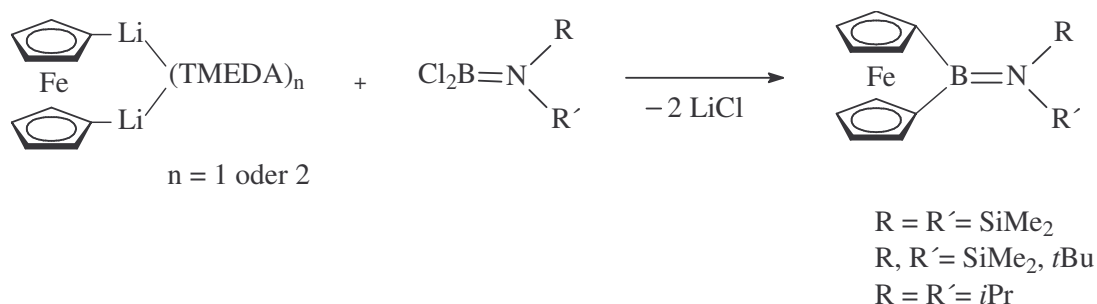


Ferrocen kann nicht nur an den Cyclopentadienyl-Ringen sondern auch am Eisenzentrum Reaktionen eingehen. Als Beispiel sind die Protonierung des Eisenatoms durch nicht oxidierende Säuren [10] oder photochemische Reaktion von  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{BNiPr}_2$  mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zu nennen [11]:



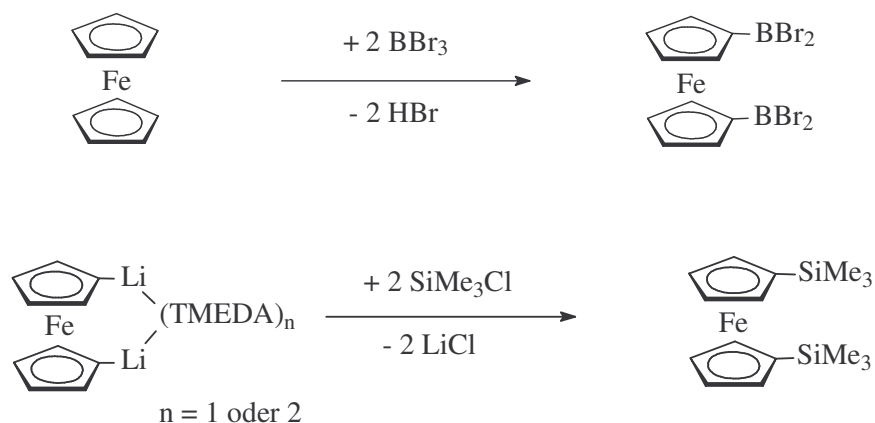
### 3. [1]Ferrocenophane

[1]Ferrocenophane sind gespannte Ferrocenderivate. Sie besitzen eine einatomige Brücke, welche die Cyclopentadienyl-Ringe der Ferrocenophaneinheit miteinander verbindet. Seit 1975, als das erste 1-Sila-[1]ferrocenophan (1,1-Diphenyl-1-sila-[1]ferrocenophan) hergestellt wurde [12], sind viele weitere [1]Ferrocenophane mit Hauptgruppen-Elementen wie  $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{ERR}'$  ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{P}, \text{As}, \text{S}$  und  $\text{Se}$ ) sowie mit Übergangsmetallen ( $\text{E} = \text{Ti}, \text{Zr}$  und  $\text{Hf}$ ) als Brücken-Element dargestellt worden [13-18]. Vor wenigen Jahren gelang es auch Bor in die Brücke der [1]Ferrocenophane einzubauen [11]:

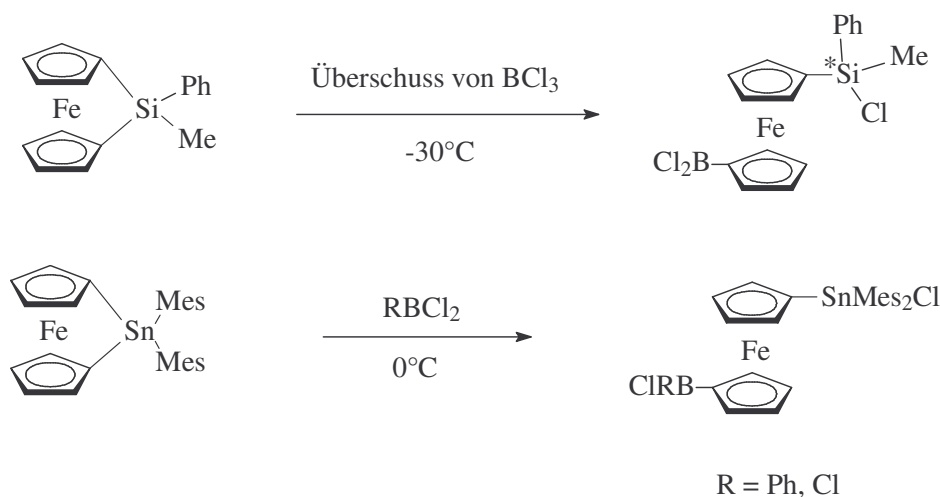


Die Brückenspannung in [1]Ferrocenophanen ermöglicht eine Ringöffnung der Brücke und somit eine Reihe von Reaktionen, die zur Darstellung von disubstituierten und monosubstituierten Ferrocenen sowie von Poly(ferrocenen) verwendet werden können. [1]Ferrocenophane können in der thermischen, anionischen, kationischen und Übergangsmetall-katalysierten Ringöffnungspolymerisation (ROP) eingesetzt werden [19-25].

Viele 1,1'-disubstituierte Ferrocenverbindungen mit gleichen Substituenten in 1,1'-Position sind bekannt [26-30].



Über 1,1'-disubstituierte Ferrocenverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in 1,1'-Position wurde seltener in der Literatur berichtet [21, 31, 32], da sie nicht direkt aus Ferrocen oder Dilithioferrocen erhalten werden können, sondern nur über Umwege, z.B. durch eine selektive Öffnung der Brücke der [1]Ferrocenophane mit Hilfe von geeigneten Lewis Säuren wie  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{RBCl}_2$  [21].



#### 4. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit sollte einem Beitrag zur Chemie der Ferrocenderivate und Ferrocenophane leisten. Dabei stehen die Synthese von neuen Ferrocenderivaten und ihre anschließende Charakterisierung durch Multikern-NMR-Spektroskopie im Vordergrund; insbesondere werden die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie und spezielle NMR-spektroskopische Experimente wie INEPT,  $2\text{D-}^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY,  $2\text{D-}^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45 und  $2\text{D-}^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR aber auch Röntgenstrukturanalyse und Massenspektrometrie eingesetzt.

Der erste Teil der Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung von monosilyl- und disilyl-substituierten Ferrocenderivaten sowie von 1-Sila-[1]ferrocenophanen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom.

Der Schwerpunkt des zweiten Teils liegt auf Ringöffnungsreaktionen der 1-Sila-[1]ferrocenophane und der Synthese und Charakterisierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit unterschiedlichen Substituenten in 1,1'-Positionen.

Der dritte Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese neuer und bekannter [m]Ferrocenophane ( $m = 3$  und  $4$ ) und NMR-spektroskopischen Untersuchung dieser Verbindungen.

Das abschließende Kapitel setzt sich mit der  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie der dargestellten Ferrocenderivate auseinander. Die bisher noch nicht bestimmten  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte bekannter Ferrocenderivate dienen dabei zum Vergleich mit den  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werten der neu synthetisierten Verbindungen.



## Allgemeiner Teil

### 1. Synthese und Charakterisierung von monosubstituierten Ferrocen-derivaten und 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocenen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom

#### 1.1 Darstellung von Silylferrocenen

Monosilyl-substituierte Ferrocene sind ein ausführlich untersuchtes Themengebiet. Ihre vielfältige Chemie ist in den letzten Jahren anhand zahlreicher Beispiele aufgezeigt worden [33-43]. Hauptsächlich werden sie zur Darstellung von Poly(ferrocenylsilanen) [35, 39] oder als Ausgangsverbindungen für andere Ferrocenderivate benutzt [33, 38, 40, 44]. Die monosilyl-substituierten Ferrocene lassen sich ausgehend von  $\text{FcLi}$  [9] durch eine Substitutionsreaktion unter Salzeliminierung darstellen, z.B.:

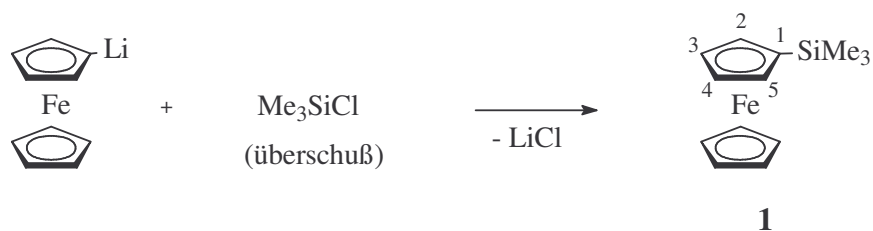


Tabelle 1 zeigt die Reaktionsbedingungen bei der Synthese und andere ausgewählte Daten für die monosilyl-substituierten Ferrocene **1-9**, die als Ausgangsverbindungen für die Darstellung weiterer monosilyl-substituierter Ferrocene mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom verwendet werden.

Tabelle 1: Übersicht über die Verbindungen **1-9**

Verbindung	Farbe	Synthese- bedingungen	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Siedep. [°C]	Masse g/mol	Ref.
<b>1</b> Fc-SiMe <sub>3</sub>	rot	Hexan, RT	60	—	64-65	258	[45, 46]
<b>2</b> Fc-SiMe <sub>2</sub> Cl	dunkel- orange	THF, -30°C	71	—	98-100	278.5	[33]
<b>3</b> Fc-SiMeCl <sub>2</sub>	dunkel-rot	THF, -30°C	69	130	—	299	[35]
<b>4</b> Fc-SiCl <sub>3</sub>	gelb	DME, RT	64	75-77	—	291.5	[36]
<b>5</b> Fc-SiMe(Ph)Cl	gelb	THF, -30°C	67	n.b. <sup>a)</sup>	—	340.5	[47]
<b>6</b> Fc-SiEt <sub>2</sub> Cl	gelb	THF, -30°C	49	n.b.	—	306.5	—
<b>7</b> Fc-SiMe(CH=CH <sub>2</sub> )Cl	gelb	THF, -30°C	77	n.b.	—	291	—
<b>8</b> Fc-Si(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	gelb	THF, -30°C	87	n.b.	—	325	[40]
<b>9</b> Fc-SiMe(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )Cl	gelb	THF, -78°C	83	n.b.	—	304.5	—

<sup>a)</sup> n.b. = nicht bestimmt.

### 1.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopische Charakterisierung der Silylferrocene **1-9** erfolgte mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie. Die NMR-Daten der Verbindungen **1-9** finden sich in den Tabellen 2 und 3. Auf eine eingehende Diskussion die NMR-Werte der Verbindungen **1-5** (Tabelle 2) kann im Hinblick auf die vorliegende Literatur [45-47] verzichtet werden.

Tabelle 2:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **1-6**

Verbindung	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{29}\text{Si}$
	Cp	H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	SiMe	Cp	C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	SiMe	
<b>1</b> Fc-SiMe <sub>3</sub>	4.18	4.15	4.38	0.28 <sup>b)</sup>	68.0	69.1	72.7	70.6	-0.15 <sup>c)</sup>	-3.3
<b>2</b> Fc-SiMe <sub>2</sub> Cl	4.16	4.21	4.42	0.65	68.0	68.3	72.9	71.7	2.9	22.7
<b>3</b> Fc-SiMeCl <sub>2</sub>	4.23	4.32	4.48	0.98	69.3	66.0	73.0	72.3	6.5	22.3
<b>4</b> Fc-SiCl <sub>3</sub>	4.27	4.41	4.57		69.4	69.8	73.7	72.9		2.1
<b>5</b> Fc-SiMe(Ph)Cl <sup>d)</sup>	4.16	4.30 4.23	4.44	0.92	68.8	66.9	73.4 73.5	71.7 71.8	1.5	13.5
<b>6</b> Fc-SiEt <sub>2</sub> Cl <sup>e)</sup>	4.22	4.24	4.43		68.7	66.9	73.1	71.2		27.4

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 120.5$  Hz.

c)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 53.0$  Hz.

d)  $\delta^1\text{H}(\text{Ph})$ : 7.70-7.67 (2H), 7.43-7.40 (3H);  $\delta^{13}\text{C}(\text{Ph})$ : 136.0 (i), 133.5 (o), 130.2 (p), 127.9 (m).

e)  $\delta^1\text{H}(-\text{CH}_2\text{CH}_3) = 1.03$ -1.18 (10H);  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2) = 8.9$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) = 7.0$ .

Bei allen dargestellten Verbindungen macht sich der Einfluss der Substituenten des Cyclopentadienyl-Rings auf die chemische Verschiebung  $\delta$  der  $^{13}\text{C}$ -Atome bemerkbar. Die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der silyl-substituierten Ferrocene werden im Vergleich zum Ferrocen ( $\delta^{13}\text{C} = 69.3$  ppm) entschirmt und die Signale zu tieferem Feld verschoben.

Die Protonen der jeweiligen CH<sub>2</sub>-Gruppe der Verbindung Fc-SiEt<sub>2</sub>Cl (**6**) sind diastereotop (Abb. 1). Deswegen zeigen die Protonen der Ethyl-Gruppe eine Multipllett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum.

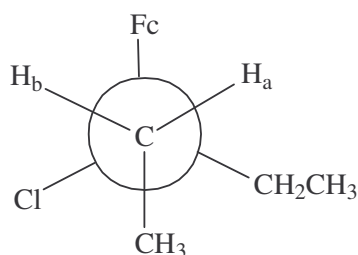


Abb. 1:  $H_a$  und  $H_b$  sind chemisch nicht äquivalent, Projektion mit Blick von einer  $CH_2CH_3$ -Gruppe auf das Si-Atom

Die Verbindungen  $Fc-SiMe(CH=CH_2)Cl$  (**7**) und  $Fc-SiMe(CH_2CH=CH_2)Cl$  (**9**) besitzen ein Chiralitätszentrum am Siliciumatom. Deshalb sind die  $C^{2,5}$ - und  $C^{3,4}$ -Kohlenstoffe der substituierten Cyclopentadienyl-Ringe chemisch nicht identisch. Es sind jeweils vier  $^{13}C(CH)$ -Signale der substituierten Cyclopentadienyl-Ringe im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zu beobachten (Tabelle 3). Das J-modulierte  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ermöglicht die Zuordnung der Signale zu den Kohlenstoffatomen der endständigen Doppelbindung und den quartären Kohlenstoffatomen  $C^1$  (Tabelle 3). In der Verbindung  $Fc-SiMe(CH=CH_2)Cl$  (**7**) zeigen die Protonen der vinylicischen Doppelbindung im  $^1H$ -NMR-Spektrum drei Multipletts (dd), gemäß eines AMX-Spinsystems, bei  $\delta^1H = 6.05$  ppm [Proton in trans-Position von  $(=CH^-)$ ],  $\delta^1H = 6.21$  ppm [Proton in cis-Position von  $(=CH^-)$ ],  $\delta^1H = 6.41$  ppm [Proton der  $(=CH^-)$ -Gruppe]. Mittels 2D- $^{13}C/^1H$ -Korrelationsspektroskopie gelang die Zuordnung der  $^{13}C$ -NMR-Signale der Verbindung  $Fc-SiMe(CH_2CH=CH_2)Cl$  (**9**) zu den  $^1H$ -NMR-Signalen. Die räumliche Anordnung der  $H^{2,5}$ - und  $H^{3,4}$ -Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Rings dieser Verbindung wurden über 2D- $^1H/^1H$ -NOESY-Experimente eindeutig festgelegt. Die Zuordnung der  $^1H$ -,  $^{13}C$ - NMR-Signale der Verbindungen **7** und **8** wurden analog zur Zuordnung der Signale in Verbindung **9** getroffen (Tabelle 3). Die Allyl-Gruppe der Verbindung **9** weist im  $^1H$ -NMR-Spektrum ein ABMXY-Spinsystem auf. Nach der Entkopplung der aliphatischen Methylen-Gruppe des Allyl-Rests konnten die Kopplungen zwischen cis- bzw. trans-Proton der  $(=CH_2)$ -Gruppe und dem Proton der  $(=CH^-)$ -Gruppe bestimmt werden ( $^3J[^1H(cis),^1H(=CH^-)] = 9.6$  Hz;  $^3J[^1H(trans),^1H(=CH^-)] = 17.6$  Hz). Für den monosubstituierten Cyclopentadienyl-Ring der Verbindung  $Fc-Si(CH_2CH=CH_2)Cl_2$  (**8**) zeigt das  $^1H$ -NMR-Spektrum für die  $H^{2,5}$ - und  $H^{3,4}$ -Protonen zwei virtuelle Triplets, gemäß eines  $AA'BB'$ -Spinsystems. Die aliphatische Methylen-Gruppe des Allyl-Rests, die im  $^1H$ -NMR-Spektrum den X-Teil eines ABMX-Spinsystems darstellt, zeigt aufgrund dreier Kopplungspartner  $(-CH=CH_2)$  bei  $\delta^1H = 2.28$  ppm ein Multiplett (ddd). Der AB-Teil ist als ein Multiplett bei  $\delta^1H = 5.09-5.22$  ppm [ $(=CH_2)$ -Gruppe] und der M-Teil ebenfalls als ein Multiplett bei  $\delta^1H = 5.82-5.90$  ppm [ $(=CH^-)$ -Gruppe] erkennbar.

Tabelle 3:  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen 7-9

Verbindung	$\delta^1\text{H}$					$\delta^{13}\text{C}$					$\delta^{29}\text{Si}$				
	Cp	H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	CH <sub>3</sub> (Si)	CH <sub>2</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	Cp	C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>		CH <sub>3</sub> (Si)	CH <sub>2</sub>	=CH <sub>2</sub>	=CH-
<b>7</b> Fc-SiMe(CH=CH <sub>2</sub> )Cl	4.23	4.26	4.47	0.76 <sup>b)</sup>		6.05dd <sup>c)</sup> 6.21dd <sup>d)</sup> 6.41dd <sup>e)</sup>	68.7	66.3	73.0 73.1	71.7 71.8	0.97		134.7	135.1	5.5 <sup>f)</sup>
<b>8</b> Fc-Si(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	4.27	4.36	4.50		2.28 ddd	5.09-5.22, 5.82-5.90	69.3	65.2		72.2 73.4		28.9	117.5	129.7	18.9
<b>9</b> Fc-SiMe(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )Cl	4.23	4.28, 4.24	4.46	0.68	2.04- 2.09	5.85-5.96, 5.03-5.11	68.6	67.0	73.0	71.6 71.4	0.48	26.4	115.4	132.2	15.4 <sup>g)</sup>

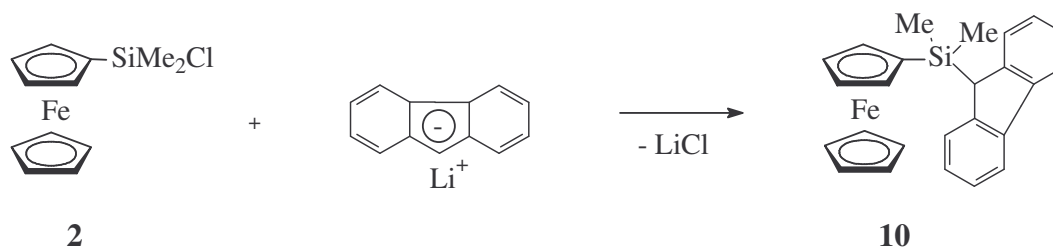
a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.b)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 123$  Hz.c)  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.8$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 19.5$  Hz.d)  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.8$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.6$  Hz.e)  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 19.5$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.6$  Hz.f)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 63.0$  Hz.g)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 61.0$  Hz.

## 1.2 Monosilyl-substituierte Ferrocene mit sperrigen 1-Indenyl- oder 9-Fluorenyl-Substituenten am Siliciumatom

Um den strukturellen und elektronischen Einfluss der sterisch anspruchsvollen 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Substituenten auf organosilicium-substituierte Ferrocene zu untersuchen, wird über die Darstellung und Charakterisierung der monosubstituierten Ferrocene **10-18** berichtet. Diese Verbindungen können als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von neuen bimetallicen Verbindungen z.B. Verbindung **19** benutzt werden.

### 1.2.1 Darstellung der Verbindungen 10-18

Die Reaktion von 1-[Chloro(dimethyl)silyl]ferrocen (**2**) mit Fluorenyllithium [48] ermöglicht die Synthese von 1-[Fluorenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**10**).



Die Darstellung der Verbindungen **11-18** erfolgt analog durch Austausch der Chlor-Substituenten in den Verbindungen **3-7** und **9** gegen einen oder zwei Fluorenyl- bzw. Indenyl-Substituenten. Bei (Chlorodifluorenylsilyl)ferrocen (**13**) konnte das dritte Chloratom nicht gegen einen Fluorenyl-Rest ausgetauscht werden. Ursache dafür ist vermutlich der hohe sterische Anspruch der beiden bereits vorhandenen Fluorenyl-Gruppen. Die Verbindungen **10-18** wurden mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch charakterisiert. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **12** und **13** konnten mit Hilfe von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt werden.

	R = SiMe <sub>2</sub> (Flu)	<b>10</b>
	SiMe <sub>2</sub> (Ind)	<b>11</b>
	SiMe(Flu) <sub>2</sub>	<b>12</b>
	SiCl(Flu) <sub>2</sub>	<b>13</b>
	SiMe(Ph)(Flu)	<b>14</b>
	SiEt <sub>2</sub> (Flu)	<b>15</b>
	SiEt <sub>2</sub> (Ind)	<b>16</b>
	SiMe(CH=CH <sub>2</sub> )(Flu)	<b>17</b>
	SiMe(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> )(Flu)	<b>18</b>

### 1.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Daten der 1-Indenyl- und 9-Fluorenylkomplexe **10-18** sind in den Tabellen 4-9 wiedergegeben. Folgende Nummerierung wurde für den Ferrocenyl-, 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Substituenten verwendet.

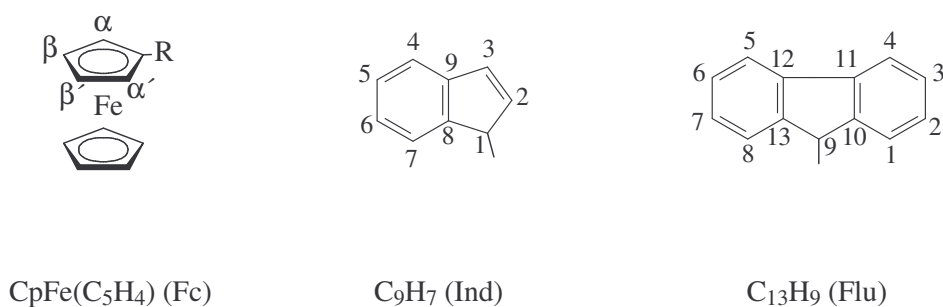


Abb. 2: Nummerierung der Ferrocenyl-, 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Substituenten der Verbindungen **10-18**

Die räumliche Anordnung der  $\text{H}^\alpha$ - und  $\text{H}^\beta$ -Protonen des substituierten Cyclopentadienyl-Rings der Verbindungen **10-12**, **15** und **16** wurde über 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente eindeutig festgelegt. Die Zuordnung der restlichen Protonen gelang durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimente. Für die Zuordnung der  $\text{C}^\alpha$ - und  $\text{C}^\beta$ -Kohlenstoffe des substituierten Cyclopentadienyl-Rings dieser Verbindungen wurden 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimente verwendet. Das 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und das 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -heteronukleare Verschiebungskorrelations-Spektrum der Verbindung **12** sind in Abbildung 3 gezeigt. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären Kohlenstoffatoms ( $\text{C}^i$ ) konnte eindeutig durch seine geringe Intensität im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie im J-modulierten  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment bestimmt werden.

Während die Verbindungen **10** und **15** im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier Signale im Intensitätsverhältnis 1:1:1:1 für die aromatischen Kohlenstoffatome des 9-Fluorenyl-Substituenten zeigen, sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **12-14**, **17** und **18** komplexer. Durch die Prochiralität der Kohlenstoffatome  $\text{C}^{9,9'}$  des 9-Fluorenyl-Substituenten der Verbindungen **12** und **13** werden die C-Atome dieser Substituenten diastereotop. Folglich sollten acht Resonanzen für die aromatischen Kohlenstoffatome des 9-Fluorenyl-Substituenten im gleichen Intensitätsverhältnis zu beobachten sein. Die Signale überlagern sich jedoch zum Teil, deshalb werden nicht in allen Fällen acht getrennte Signale erhalten (Tabelle 5).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen die quartären Kohlenstoffatome dieser Verbindungen vier Signale, was ebenfalls auf die Diastereotopie der Kohlenstoffatome  $\text{C}^{10}$ ,  $\text{C}^{11}$ ,  $\text{C}^{12}$  und  $\text{C}^{13}$  (Tabelle 5) zurückzuführen ist. In den Verbindung **12-14**, **17** und **18** ist das Siliciumatom chiral. Die Prochiralität der Kohlenstoffatome  $\text{C}^9$  bzw.  $\text{C}^{9'}$  ist in den Verbindungen **12** und **13** für die Chiralität des Siliciumatoms mitverantwortlich.

Die Lage der Doppelbindung in Position  $\text{C}^2$ - $\text{C}^3$  der 1-Indenyl-Gruppe (Abb. 2) bedingt bei den Verbindungen **11** und **16** die Entstehung eines chiralen Zentrums. Bei den Verbindungen **11** und **16** wurde die Bildung möglicher Doppelbindungsisomere nicht beobachtet. Die beiden Methyl-Gruppen der Verbindung **11** zeigen aufgrund der Chiralität des  $\text{C}^1$ -Atoms des 1-Indenyl-Substituenten sowohl im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche Resonanzen, während bei der Ausgangsverbindung **2** nur ein Signal für beide Methyl-Gruppen zu beobachten ist. Die Verbindung **16** zeigt ebenfalls zwei  $^1\text{H}$ -NMR-Signale für die Methyl-Gruppen der Ethyl-Substituenten bei  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 1.12$  ppm und  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 0.98$  ppm sowie ein Multiplett für die Methylen-Gruppen bei  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2) = 0.57$ - $0.95$  ppm. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum treten die Resonanzen für die chemisch nicht äquivalenten C-Atome der Ethyl-Gruppen doppelt auf (Tabelle 7).



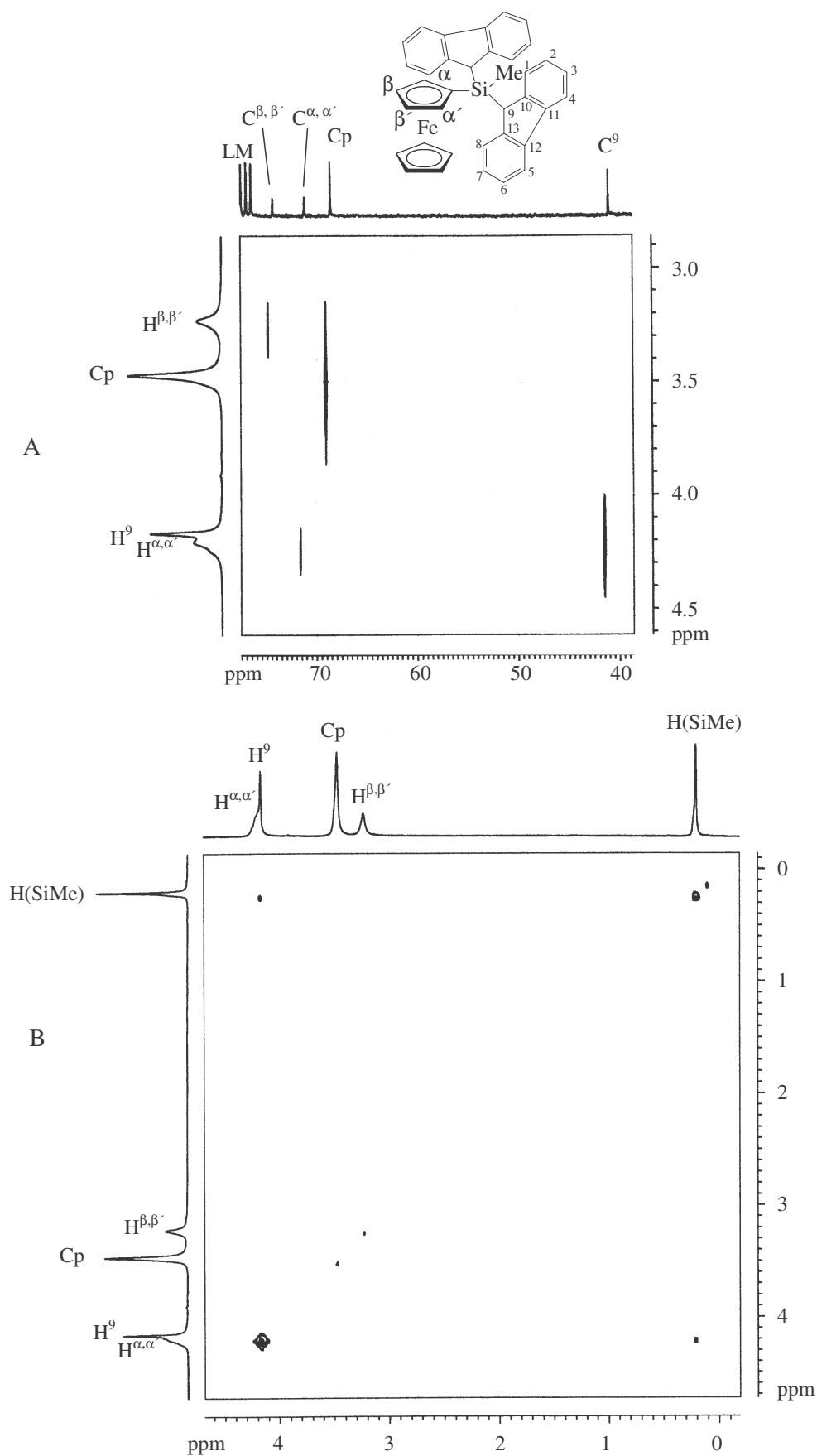


Abb. 3: A) 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experiment von **12**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K  
B) 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von **12**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K

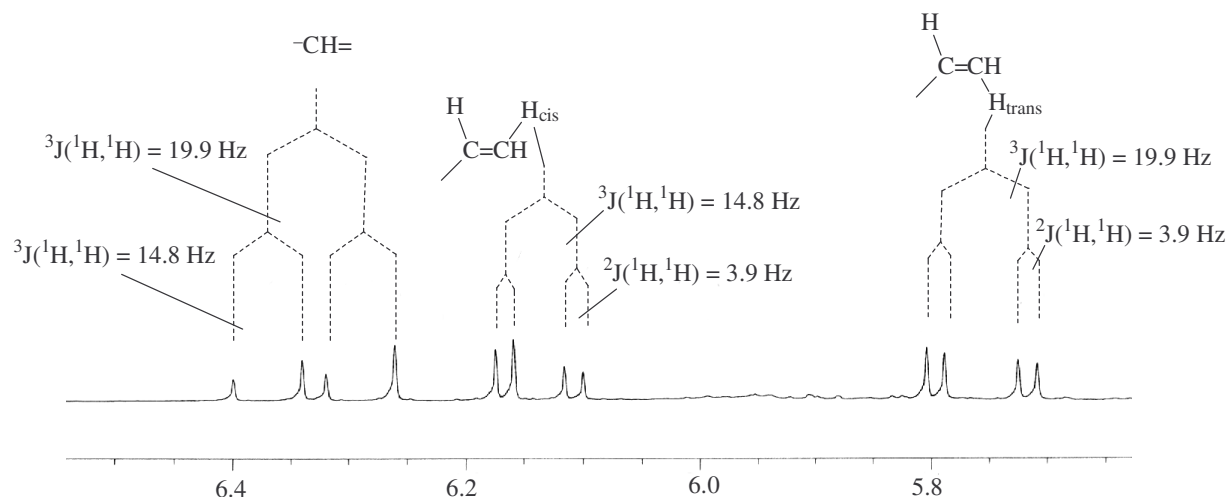


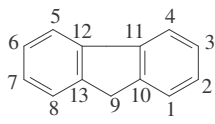
Abb. 4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Vinyl-Gruppe der  $\text{Fc-SiMe(Flu)(CH=CH}_2\text{)}$  (**17**)

Die Verbindung **17** zeigt aufgrund der Chiralität des Siliciumatoms acht unterschiedliche  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -NMR-Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome des 9-Fluorenyl-Substituenten. Die vinylische Doppelbindung weist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wie die Ausgangsverbindung **7** das typische Muster eines AMX-Spinsystems und einen deutlichen Dacheffekt [49] auf (Abb. 4). Versuche die Ausgangsverbindung **8** mit 9-Fluorenyllithium umzusetzen, führten zu einem Produktgemisch.

Bei der Verbindung **18** ist ebenfalls ein chirales Siliciumatom vorhanden. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale überlagern sich zum Teil, was dazu führt, dass die 8 erwarteten unterschiedlichen  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome des 9-Fluorenyl-Substituenten sowie die vier unterschiedlichen Signale für den substituierten Cyclopentadienyl-Ring (Tabelle 9) nicht alle beobachtet wurden. Auch hier ist wie bei der Ausgangsverbindung **9** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein ABMXY-Spinsystem für die Allyl-Gruppe zu sehen.

Die chemischen Verschiebungen der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Verbindungen **10-18** werden durch die unterschiedlichen Substituenten beeinflusst und liegen im erwarteten Bereich [50]. Der Einfluss der 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Gruppen auf die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der Verbindungen **10** und **11** sowie **15** und **16** sind ähnlich.

Tabelle 4:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **10**, **12-14** und **15**

Verbindung	$\delta^1\text{H}^{\text{b)}$									$\delta^{29}\text{Si}$
	Fc				Flu					
	Cp	H $^{\alpha}$	H $^{\beta}$	SiMe	H $^1$ ,H $^8$	H $^2$ ,H $^7$	H $^3$ ,H $^6$	H $^4$ ,H $^5$	H $^9$	
 [51]					7.55	7.28	7.38	7.84	3.87	
<b>10</b> Fc-SiMe $_2$ (Flu)	4.04	3.93	4.36	0.12	7.18-7.34			7.80 7.83	3.86	0.6
<b>12</b> Fc-SiMe(Flu) $_2$	3.46	4.14	3.22	0.21	7.05-7.41			7.90 7.93	4.16	2.3
<b>13</b> Fc-SiCl(Flu) $_2$	3.57	4.27	3.39		7.11 6.86	7.22	7.36	7.86	3.91	18.3
<b>14</b> Fc-SiMePh(Flu) <sup>c)</sup>	3.74	4.21 4.15	4.31 4.41	0.08	6.88-7.33			7.81 7.84	3.64	-4.7
<b>15</b> Fc-SiEt $_2$ (Flu) <sup>d)</sup>	3.99	3.79	4.28		7.17-7.36			7.80 7.83	4.00	-1.3

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl $_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **10**, **12** und **15**.

c)  $\delta^1\text{H}(\text{Ph}) = 7.66$  (2H), 7.47 (3H).

d) Ethyl-Substituenten:  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2) = 0.66$ -0.89 (m, 4H);  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 1.08$  (t, 6H),  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.9$  Hz.

Tabelle 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **10**, **12-14** und **15**

Verbindung	Fc					Flu						
	Cp	C <sup>i</sup>	C <sup>α</sup>	C <sup>β</sup>	SiMe	C <sup>1</sup> ,C <sup>8</sup>	C <sup>2</sup> ,C <sup>7</sup>	C <sup>3</sup> ,C <sup>6</sup>	C <sup>4</sup> ,C <sup>5</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup> ,C <sup>13</sup>	C <sup>11</sup> ,C <sup>12</sup>
SiMe <sub>3</sub> (Flu) [52]					-2.5	124.6	126.6	125.95	120.6	43.3	146.4	141.3
<b>10</b> Fc- SiMe <sub>2</sub> (flu)	68.17	68.24	73.7 <sup>b)</sup>	70.9	-4.2	124.5	125.6	125.1	119.7	43.5	145.4	140.5
<b>12</b> Fc- SiMe(Flu) <sub>2</sub>	68.1	65.5	70.7 <sup>b)</sup>	73.9	-4.3	124.9	125.9 126.1	125.6 125.7	119.8 120.1	41.0	144.9 145.2	140.8 141.1
<b>13</b> Fc- SiCl(Flu) <sub>2</sub>	68.8	64.4	71.6 <sup>b)</sup>	74.1		125.1	126.3 126.4	126.0	119.8 119.9	42.2	142.7 142.8	141.1 141.3
<b>14</b> Fc- SiMePh(Flu) <sup>c)</sup>	68.3	66.3	73.9 <sup>b)</sup> 74.4	70.8 71.5	-7.8	124.9 124.4	125.6 125.8	125.3	119.5 119.7	42.0	144.8 145.0	140.5 140.7
<b>15</b> Fc- SiEt <sub>2</sub> (Flu) <sup>d)</sup>	68.2	67.5	73.9 <sup>b)</sup>	70.5		124.4	125.7	125.1	119.7	40.3 <sup>e)</sup>	145.5	140.6

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D-<sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NOESY- und 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **10**, **12** und **15**.

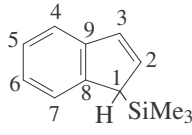
c)  $\delta^{13}\text{C}(\text{Ph}) = 136.8$  (i), 134.3 (o), 129.4 (p), 127.8 (m)<sup>f)</sup>.

d) Ethyl-Substituenten:  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2) = 3.7$ ,  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 55.5$  Hz;  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) = 7.8$ .

e)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 39.8$  Hz

f) Ph-SiMe<sub>3</sub>:  $\delta^{13}\text{C}(\text{Ph}) = 140.1$  (i), 133.4 (o), 128.9 (p), 127.8 (m) [51].

Tabelle 6:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **11** und **16**

Verbindung	$\delta^1\text{H}^{\text{b)}$								$\delta^{29}\text{Si}$
	Fc				Ind				
	Cp	H $^\alpha$	H $^\beta$	SiMe	H $^1$	H $^2$	H $^3$	H $^4$ -H $^7$	
 [53]				0.24	3.32	6.49	6.79	7.2	
<b>11</b> Fc-SiMe $_2$ (Ind)	4.10	4.15	4.44	0.17 0.22	3.63 dd <sup>e)</sup>	6.68 dd <sup>c)</sup>	6.95 ddd <sup>e)</sup>	7.19-7.37	-0.5 <sup>d)</sup>
<b>16</b> Fc-SiEt $_2$ (Ind) <sup>e)</sup>	4.12	4.03 4.05	4.36		3.77	6.75 dd <sup>f)</sup>	6.92	7.12-7.55	-2.2

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **11** und **16**.

c)  $^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 1.6 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^1) = 1.9 \text{ Hz}$ ;  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.3 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^1) = 1.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 0.7 \text{ Hz}$ .

d)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 55.6 \text{ Hz}$ .

e) Ethyl-Substituenten:  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_2) = 0.57\text{-}0.95 \text{ (m, 4H)}$ ;  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 1.12 \text{ (t, 3H)}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.7 \text{ Hz}$  und  $\delta^1\text{H}(\text{CH}_3) = 0.98 \text{ (t, 3H)}$ ,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7.8 \text{ Hz}$ .

f)  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.22 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^1) = 1.64 \text{ Hz}$ .

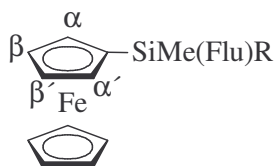
Tabelle 7:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> der Verbindungen **11** und **16**

Verbindung	Fc					Ind								
	Cp	C $^i$	C $^\alpha$	C $^\beta$	SiMe	C $^1$	C $^2$	C $^3$	C $^4$	C $^5$	C $^6$	C $^7$	C $^8$	C $^9$
SiMe $_3$ (Ind) [53]					-2.2	46.8	135.5	129.4	121.4	125.2	124.1	122.9	145.6	144.5
<b>11</b> Fc-SiMe $_2$ (Ind)	68.2	69.0	73.1 73.5	70.9 71.1	-3.9 -4.5	47.2	135.8	128.7	120.8	124.6	123.3	122.9	144.8	144.0
<b>16</b> Fc-SiEt $_2$ (Ind) <sup>c)</sup>	68.3	67.8	73.5 73.7	70.5 70.6		44.4	136.1	128.8	120.9	124.7	123.3	123.1	145.1	144.4

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **11** und **16**.

c) Ethyl-Substituenten:  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_2) = 4.2$  und  $4.5$ ;  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3) = 7.8$  und  $8.0$ .

Tabelle 8:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **17** und **18**

Verbindung		$\delta^1\text{H}^b)$									$\delta^{29}\text{Si}$	
		Fc			Sonstige		Flu					
Nr.	R	Cp	$\text{H}^\alpha$	$\text{H}^\beta$	SiMe	R	$\text{H}^1, \text{H}^8$	$\text{H}^2, \text{H}^7$	$\text{H}^3, \text{H}^6$	$\text{H}^4, \text{H}^5$	$\text{H}^9$	
<b>17</b>	CH=CH <sub>2</sub>	3.99	3.76	4.32	0.10 <sup>c)</sup>	5.75dd <sup>d)</sup>	7.19-7.76			7.84	3.92	-12.7
			4.00	4.36		6.14dd <sup>e)</sup>						
<b>18</b>	CH <sub>2</sub> CH=C H <sub>2</sub>	4.09	3.97	4.38	0.46	1.58-1.73	7.32-7.51			7.93	3.84	-5.1
			4.06			4.95-5.1 <sup>g)</sup>						

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **7**, **8** und **9**.

c)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 121.1$  Hz.

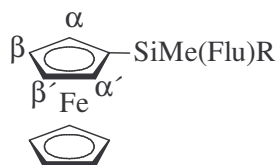
d)  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 19.9$  Hz.

e)  $^2J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 3.9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.8$  Hz.

f)  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 19.9$  Hz,  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 14.8$  Hz.

g)  $\delta^1\text{H}(=\text{CH}_2)$ .

h)  $\delta^1\text{H}(-\text{CH}=\text{)}$ .

Tabelle 9:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a), b)</sup> der Verbindungen **17** und **18**

Verbindung		Fc				Sonstige		Flu						
		C <sub>p</sub>	C <sup>i</sup>	C <sup>α</sup>	C <sup>β</sup>	SiMe	R	C <sup>1</sup> ,C <sup>8</sup>	C <sup>2</sup> ,C <sup>7</sup>	C <sup>3</sup> ,C <sup>6</sup>	C <sup>4</sup> ,C <sup>5</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup> ,C <sup>13</sup>	C <sup>11</sup> ,C <sup>12</sup>
Nr.	R	68.3	66.1	73.6	70.8	-7.0	133.5 <sup>c)</sup>	124.7	125.58	125.19	119.6	42.3	144.9	140.57
<b>17</b>	CH=CH <sub>2</sub>			73.7	71.1		135.5 <sup>d)</sup>	124.8	125.6	125.2	119.7		145.0	140.6
<b>18</b>	CH <sub>2</sub> CH=	68.1	67.5	73.3	70.7	-4.8	20.3	124.4	125.66	125.2	119.68	42.0	145.0	140.5
	CH <sub>2</sub>			73.8			113.9 <sup>c)</sup> 134.3 <sup>d)</sup>	124.5	125.7		119.7			

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **7**, **8** und **9**.

c)  $\delta^{13}\text{C}(=\text{CH}_2)$ .

d)  $\delta^{13}\text{C}(-\text{CH}=\text{)}$ .

### 1.2.3 Röntgenstrukturanalyse von Di-9-fluorenyl(methyl)silylferrocen (**12**) und Di-9-fluorenyl(chloro)silylferrocen (**13**)

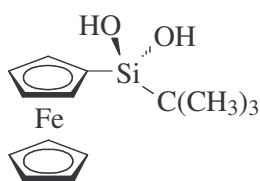
Aus einer konzentrierten Chloroform-Lösung konnten bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die experimentellen Daten sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 10 und 11 angegeben. Die Molekülstrukturen von Fc-SiMe(Flu)<sub>2</sub> (**12**) und Fc-SiCl(Flu)<sub>2</sub> (**13**) sind in den Abbildungen 5 und 6 wiedergegeben.

Die Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocenyl-Rests besitzen in den Verbindungen **12** und **13** eine nahezu ekliptische Anordnung ( $\tau = 2.5^\circ$  für die Verbindung **12** und  $\tau = 1.4^\circ$  für die Verbindung **13**, siehe Tabelle 12) und sind zueinander parallel ( $\alpha = 2.6^\circ$  für die Verbindung **12** und  $\alpha = 0.7^\circ$  für die Verbindung **13**; siehe Tabelle 12). In beiden Molekülen treten keine Symmetrie-Ebenen auf. Wie erwartet sind die Diederwinkel zwischen der Ebene des substituierten Cyclopentadienyl-Rings und des jeweiligen Fluorenyl-System unterschiedlich. Bei der Verbindung **12** betragen diese Diederwinkel  $85.0^\circ$  und  $48.3^\circ$ , bei der Verbindung **13**

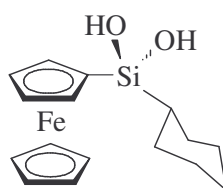
betragen sie  $86.5^\circ$  und  $112.8^\circ$ . Dies bedeutet, dass in den Komplexen einer der beiden Fluorenyl-Substituenten eine orthogonale Anordnung zum substituierten Cyclopentadienyl-Ring des Ferrocens annimmt. Die Diederwinkel zwischen den beiden Fluorenyl-Ebenen betragen  $117.6^\circ$  bei der Verbindung **12** und  $122.3^\circ$  bei der Verbindung **13**. Die entsprechenden Winkel haben in der Verbindung  $\text{SiMe}_2(\text{Flu})_2$  [54] Werte von  $80.1^\circ$  und  $96.8^\circ$ .

Die Winkel am pseudo-tetraedrischen Siliciumzentrum betragen zwischen  $105^\circ$  und  $115^\circ$  für die Verbindung **12** und zwischen  $103^\circ$  und  $116^\circ$  für die Verbindung **13**. Die Bindungsvektoren Si-C(9) und Si-(9') schließen zwei Winkel mit der jeweiligen Fluorenyl-Ebene ein. Die Winkel betragen  $137.2^\circ$  (Flu) und  $146.6^\circ$  (Flu') für  $\text{Fc-SiMe}(\text{Flu})_2$  (**12**) und  $145.4^\circ$  und  $131.3^\circ$  für  $\text{Fc-SiCl}(\text{Flu})_2$  (**13**). Deshalb ist der Valenzbindungswinkel C(9)-Si-C(9') nur geringfügig größer als der ideale Tetraederwinkel ( $109.5^\circ$ ). Eine tetraedrische Anordnung der Substituenten um das Siliciumatom von ferrocenyl-substituierten Silanen ist vielfach bestätigt worden z.B. bei:  $\text{SiFc}_4$  [55],  $\text{Si}(\text{Fc})_2(\text{OH})_2$  [37],  $\text{Fc-SiMe}_2\text{SiMe}_2\text{-Fc}$  [56] und  $\text{fc}[\text{SiMe}_2\text{Fc}]_2$  [57].

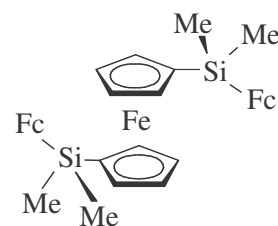
Die sperrigen Di-9-fluorenylsilyl-Substituenten ragen kaum aus der Ebene des jeweiligen Cyclopentadienyl-Rings heraus. Der entsprechende Neigungswinkel beträgt  $\beta = 9.8^\circ$  für **12** und  $\beta = 11.8^\circ$  für **13** (Tabelle 12). Die Abstände der Kohlenstoffatome des substituierten Cyclopentadienyl-Rings liegen zwischen 140.5 und 145.2 pm für **12** und zwischen 141.1 und 144.1 pm für **13**. Die Si-C Abstände liegen im erwarteten Bereich (vgl.  $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Fc})_2$  [57a],  $\text{Fc-Si}(\text{OH})_2t\text{Bu}$  und  $\text{Fc-Si}(\text{OH})_2c\text{Hx}$  [40]).



C-Si = 167.8, 185.9 pm  
O-Si = 161.8, 165.0 pm



C-Si = 183.4, 187.0 pm  
O-Si = 164.2, 164.5 pm



C-Si = 183.5 - 188.3 pm



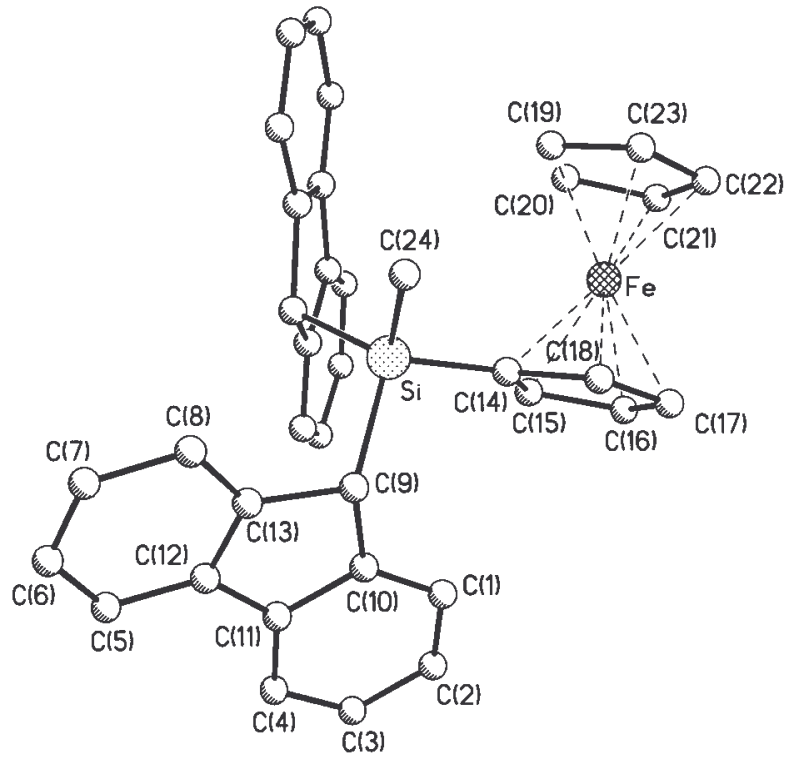
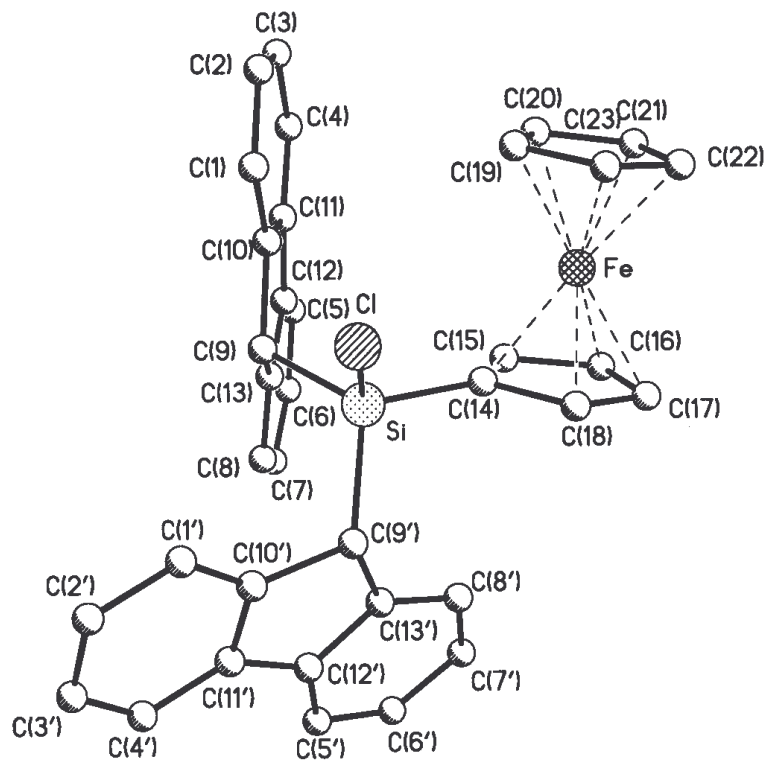
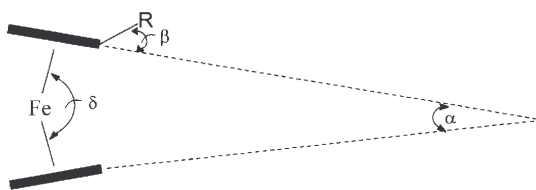
Abb. 5: Molekülstruktur von  $\text{Fc-SiMe(Flu)}_2$  (**12**)Abb. 6: Molekülstruktur von  $\text{Fc-SiCl(Flu)}_2$  (**13**)

Tabelle 10: Kristalldaten der Verbindungen **12** und **13**

Kristalldaten	<b>12</b>	<b>13</b>
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Fe Si	C <sub>36</sub> H <sub>27</sub> Cl Fe Si
Molekulargewicht	643.48	578.97
Messtemperatur [K]	293(2)	296(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Elementarzellengröße		
a, b, c [Å]	10.6640(12),12.2043(11),14.1828(19)	9.9345(14),10.6423(17),13.4753(14)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ [°]	65.448(7), 70.113(9), 77.647(7)	77.240(9), 84.402(9), 82.753(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	1573.1(3)	1374.8(3)
Z	2	2
Dichte D <sub>calc</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.358	1.339
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.714	0.714
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.18×0.14×0.12	0.25×0.18×0.12
Thetabereich [°]	1.65 bis 24.99	1.97 bis 27.50
Indexbereich	-1≤h≤12, -13≤k≤13, -16≤l≤16	-12≤h≤1, -13≤k≤13, -17≤l≤17
Reflexe (beobachtet)	6309	7314
Reflexe (unabhängig)	5371	6238
R(int)	0.0271	0.0583
Absorptionskorrektur	empirisch( $\psi$ -scans)	empirisch( $\psi$ -scans)
Max./Min.	0.4657 / 0.3781	0.4124 / 0.3667
Transmissionsfaktoren		
R [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0618	R1 = 0.0440
wR2	0.1815	0.0980

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindungen **12** und **13**

Bindungslängen	<b>12</b>	<b>13</b>	Winkel	<b>12</b>	<b>13</b>
Si-C(9)	192.4(4)	189.1(2)	C(9)-Si-C(14)	105.50(19)	115.32(11)
Si-C(9')	191.0(5)	189.1(2)	C(9')-Si-C(14)	114.8(2)	106.98(11)
Si-C(14)	184.6(5)	183.6(2)	C(9)-Si-C(24)	106.4(2)	
Si-C(24)	187.3(5)		C(9')-Si-C(24)	111.6(2)	
Si-Cl		206.91(10)	C(9)-Si-C(9')	110.2(2)	114.69(11)
Fe-C(14)	205.4(4)	204.7(2)	C(14)-Si-C(24)	107.9(2)	
Fe-C(15)	203.4(4)	204.2(2)	C(9)-Si-Cl		107.68(8)
Fe-C(16)	203.7(5)	205.4(2)	C(9')-Si-Cl		103.04(8)
Fe-C(17)	206.6(5)	205.3(2)	C(14)-Si-Cl		108.28(8)
Fe-C(18)	204.2(4)	203.2(2)	Si-C(9)-C(10)	117.1(3)	113.32(16)
Fe-C(19)	205.5(5)	204.1(3)	Si-C(9)-C(13)	116.5(3)	112.23(16)
Fe-C(20)	203.1(5)	203.4(3)	Si-C(14)-C(15)	132.0(3)	129.05(17)
Fe-C(21)	204.1(5)	204.0(3)	Si-C(14)-C(18)	122.2(3)	124.00(19)
Fe-C(22)	204.2(5)	204.1(3)			
Fe-C(23)	204.0(5)	204.7(3)			
C(1)-C(2)	137.8(7)	139.6(5)			
C(1)-C(10)	138.6(7)	135.8(4)			
C(2)-C(3)	135.7(10)	137.9(6)			
C(3)-C(4)	137.3(10)	137.0(5)			
C(4)-C(11)	141.7(8)	138.6(4)			
C(5)-C(6)	136.4(12)	137.5(4)			
C(5)-C(12)	139.8(8)	139.4(4)			
C(6)-C(7)	135.4(13)	135.7(5)			
C(7)-C(8)	142.7(11)	139.4(4)			
C(8)-C(13)	138.3(8)	137.8(4)			
C(9)-C(10)	151.0(6)	151.4(3)			
C(9)-C(13)	151.4(7)	152.2(3)			
C(10)-C(11)	140.3(7)	140.1(4)			
C(11)-C(12)	142.9(8)	146.1(4)			
C(12)-C(13)	139.9(8)	138.9(3)			

Tabelle 12: Geometrie des Ferrocen-Bausteins der Verbindungen **12** und **13**

Verbindung	<b>12</b>	<b>13</b>
$\alpha$ [°] <sup>a)</sup>	2.6	0.7
$\beta$ [°] <sup>b)</sup>	9.8 (nach oben)	11.8 (nach oben)
$\delta$ [°] <sup>c)</sup>	177.6	178.9
$\tau$ [°] <sup>d)</sup>	2.5	1.4

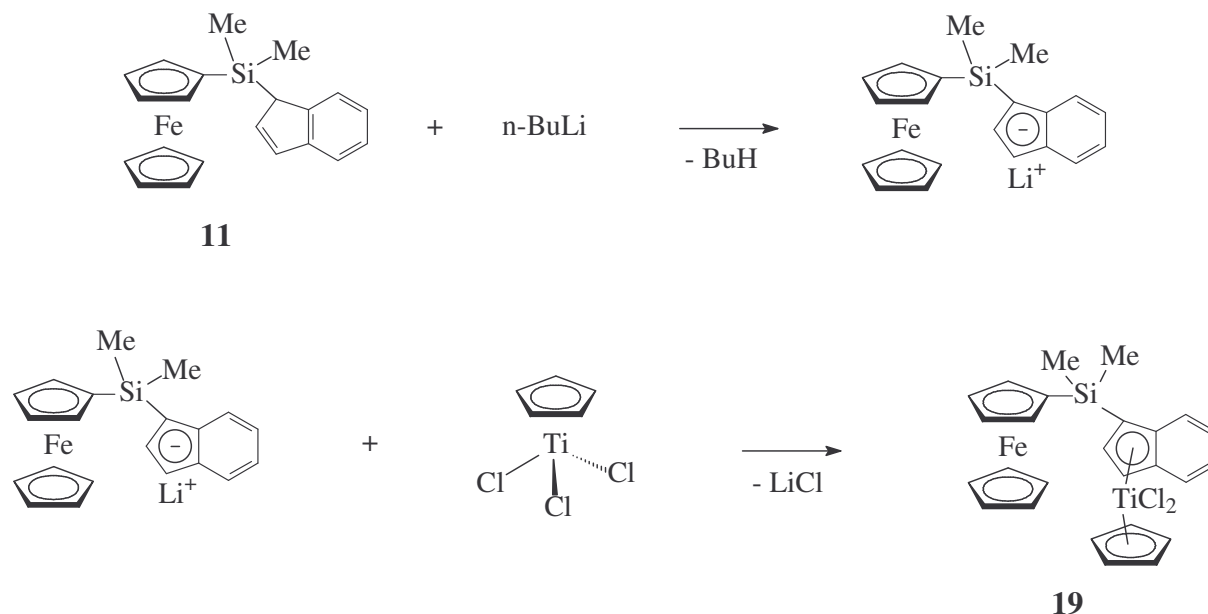
- a) Neigungswinkel der Ringebenen gegeneinander (tilt angle)  
 b) Abweichung von R aus der jeweiligen Cyclopentadienyl-Ringebene  
 c) Winkel am Eisenatom zwischen beiden Zentren der Cyclopentadienyl-Ringe ( $Z^1$ -Fe- $Z^2$ )  
 d) Konformative Abweichung der Cyclopentadienyl-Ringe von der ekliptischen Form (twist angle)

### 1.3 Synthese und Charakterisierung des zweikernigen Komplexes $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]$ (**19**)

Bimetallische Komplexe haben in letzter Zeit großes Interesse auf sich gezogen, weil möglicherweise kooperative Effekte der (eng) benachbarten Metallatome für stöchiometrische Synthesen und in der Katalyse nützlich sein könnten [58, 59-61]. Im vorherigen Abschnitt wurde deshalb die Synthese von Ferrocenen mit planaren Substituenten wie 1-Indenyl (Ind) oder 9-Fluorenyl (Flu) am Siliciumatom des silyl-substituenten beschrieben, da diese Gruppen als funktionelle Liganden für den Aufbau di- oder trinuklearer Komplexe dienen können.

### 1.3.1 Darstellung von $[\text{CpFe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]$ (**19**)

Die Darstellung der Verbindung **19** erfolgt durch die Lithiierung von  $\text{Fc-SiMe}_2(\text{Ind})$  (**11**) in Toluol und anschließender Umsetzung des Lithiumsalzes mit  $\text{CpTiCl}_3$  bei  $-78^\circ\text{C}$ .



### 1.3.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Daten der Verbindung **19** sind in den Tabellen 13 und 14 zusammengestellt. Mit Hilfe der 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektroskopie der Verbindung **11** und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation- und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-NMR-Spektroskopie der Verbindung **19** ist die Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffatome der Verbindung **19** möglich.

Es wurden sowohl zwei Signale für die Methyl-Gruppen am Siliciumatom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Dies kann auf die Chiralität des  $\text{C}^1$ -Atoms des 1-Indenyl-Substituenten der Verbindung **19** zurückgeführt werden. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal ist im Vergleich mit dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal der Ausgangsverbindung **11** zu hohem Feld verschoben (Tabelle 13). Die restlichen Signale der Protonen und Kohlenstoffatome im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen im erwarteten Bereich [62].

Tabelle 13:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> der Verbindung **19**

Verbindung	$\delta^1\text{H}$						$\delta^{29}\text{Si}$	
	Fc			Ind				Sonstige
	Cp	H $^\alpha$	H $^\beta$	H $^2$ , H $^3$	H $^4$ , H $^7$	H $^5$ , H $^6$		CpTiCl $_2$ : 5.82
<b>19</b> Fc-SiMe $_2$ [Ind(Cp)TiCl $_2$ ]	4.21	4.16	4.33	6.58, 7.14, 7.58, 7.80,			SiMe:	-9.4
		4.08	4.39	7.45, 7.27, 7.11-7.30			0.66	
		4.12	4.53				0.68	
		4.14						

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl $_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimenten für die Verbindung **11** und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimenten für die Verbindung **19**.

Tabelle 14:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> der Verbindung **19**

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$								Sonstige
	Fc				Ind				
<b>19</b> Fc-SiMe $_2$ [Ind(Cp)TiCl $_2$ ]	Cp	C $^i$	C $^\alpha$	C $^\beta$	C $^1$ , C $^8$ , C $^9$	C $^2$ , C $^3$	C $^4$ , C $^7$	C $^6$ , C $^5$	CpTiCl $_2$ : 122.0
		68.5	69.1	67.9	73.8	117.9	118.7, 119.1, 119.4,		SiMe:
			68.2	73.6	129.0	119.5, 120.1, 120.8,		-1.55	
				71.7	133.1	120.6, 126.7, 127.6,		-0.66	
				71.6		126.6, 128.3, 128.1			
						128.9			

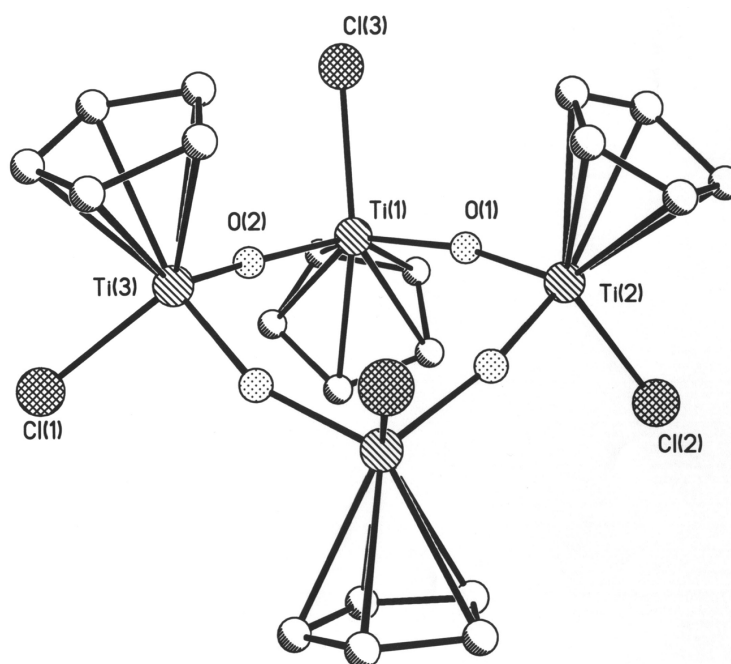
a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl $_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimenten für die Verbindung **11** und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR- und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimenten der Verbindung **19**.

### 1.3.3 Röntgenstrukturanalyse

An Einkristallen, gewonnen mittels Kristallisation aus CDCl $_3$ , wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die erhaltene Kristallstruktur stellt die bereits bekannte Verbindung [(C $_5$ H $_5$ )TiClO] $_4$  [63] dar. Vermutlich fanden während der Kristallisation Hydrolyseprozesse statt. Die Struktur und ausgewählte experimentelle Daten sind aus

Abbildung 7 ersichtlich. Auf eine eingehende Diskussion der Struktur-Werte wie Bindungslängen und Winkel wird im Hinblick auf die vorliegende Publikation verzichtet [63].

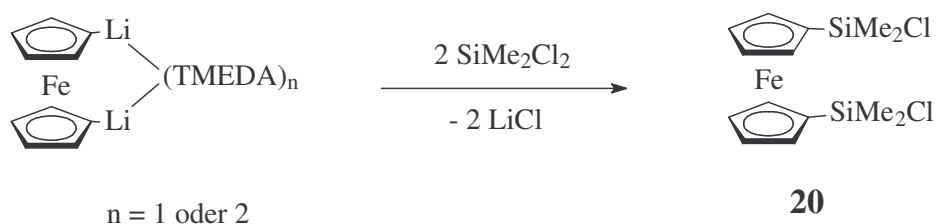


Summenformel:  $C_{20}H_{20}Cl_4O_4Ti_4$ ; Molekulargewicht: 657.8; Messtemperatur: 293 K;  
 Kristallsystem: Orthorhombisch; Raumgruppe:  $Cmc2(1)$ ; Elementarzellgröße:  
 a, b, c [Å]: 15.3293(10), 11.7241(9), 14.5580(13)  
 $\alpha, \beta, \gamma$  [°]: 90, 90, 90  
 V [Å<sup>3</sup>]; Z: 2616.4(4); 4  
 Kristallgröße [mm<sup>3</sup>]: 0.22×0.17×0.12

Abb. 7: Molekülstruktur und ausgewählte Kristalldaten von  $[(C_5H_5)Ti(Cl)O]_4$

#### 1.4 Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen (20)

Die Verbindung 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen (**20**) wurde dargestellt, um den additiven Einfluss zusätzlicher Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring auf NMR-spektroskopische Daten, insbesondere die <sup>57</sup>Fe-NMR-Werte (Kapitel 5), im Vergleich zu den monosilyl-substituierten Ferrocenverbindungen zu untersuchen. 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen (**20**) erhält man durch mehrfaches Umkristallisieren der Reaktionsprodukte [64-66].



Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen wurden in Tabelle 15 zusammengestellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten sind in der Literatur berichtet [64, 65]. Die Diskussion der  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Daten erfolgt in Kapitel 5.

Tabelle 15:  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> von 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$				$\delta^{29}\text{Si}$
	$\text{C}^1$	$\text{C}^{2,5}$	$\text{C}^{3,4}$	SiMe	
<b>20</b> fc(SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	69.0 [83.1] <sup>b)</sup> [5.2] <sup>c)</sup>	73.1 [6.7] <sup>b)</sup> [4.2] <sup>c)</sup>	72.3 [5.2] <sup>c)</sup>	2.7 [60.3] <sup>b)</sup>	23.2

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

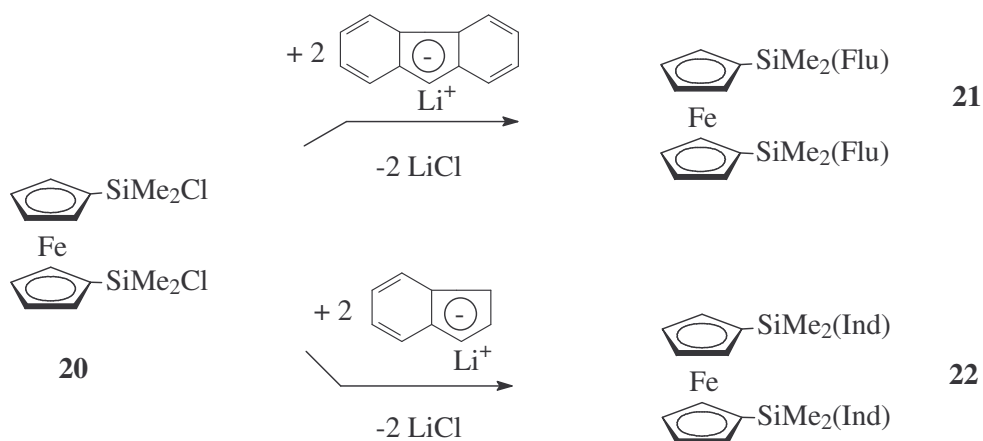
b)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

c)  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C})$ .

### 1.5 Darstellung und Charakterisierung der 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocene **21** und **22** mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom

1,1'-Bis[1-indenyl(dimethyl)methyl]ferrocen  $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2(\text{Ind})]_2$  und 1,1'-Bis[9-fluorenyl(dimethyl)methyl]ferrocen  $\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{-CMe}_2(\text{Flu})]_2$  sind aus der Literatur bekannt [59, 61, 67]. In der vorgelegten Arbeit wird über die Darstellung und Charakterisierung der silylsubstituierten Ferrocenderivate mit 9-Fluorenyl- und 1-Indenyl-Substituenten am Siliciumatom berichtet. Die NMR-Werte dieser Verbindungen wurden mit denen der monosubstituierten Ferrocenverbindungen **10** und **11** verglichen. Zur Synthese von 1,1'-Bis(1-indenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**21**) bzw. 1,1'-Bis[9-fluorenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**22**) wurde 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen (**20**) mit zwei Äquivalenten 1-Indenyl- bzw. 9-Fluorenyllithium umgesetzt.





### 1.5.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 16 und 17 enthalten die <sup>1</sup>H-, <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **21** und **22**. Die Zuordnung der H<sup>α</sup>- und H<sup>β</sup>-Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe der Verbindungen **21** und **22** wurde über 2D-<sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NOESY-Spektroskopie eindeutig festgelegt. Für die Zuordnung der C<sup>α</sup>- und C<sup>β</sup>-Kohlenstoffe der substituierten Cyclopentadienyl-Ringe dieser Verbindungen wurden 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experimente eingesetzt.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen fc[SiMe<sub>2</sub>(Flu)]<sub>2</sub> (**21**) und fc[SiMe<sub>2</sub>(Ind)]<sub>2</sub> (**22**) zeigen für die H<sup>α</sup>- und H<sup>β</sup>-Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe je zwei virtuelle Triplets. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum der Verbindung **22** beobachtet man im Bereich der Cyclopentadienyl-Ringe vier verschiedene Signale aufgrund von Überlappungen der Signale. Theoretisch wären acht Signale zu erwarten. Es können vier unterschiedliche Methyl-Gruppen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum festgestellt werden, was auf eine Chiralität der C<sup>1</sup>-Atome der 1-Indenyl-Substituenten und auf eine Existenz von Diastereomeren hinweist. Die <sup>29</sup>Si-Signale der Verbindungen **21** und **22** sind durch den Austausch der elektronegativen Chlor-Substituenten gegen 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Substituenten zu hohem Feld verschoben. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum macht sich dieser Austausch im Bereich der Methyl-Gruppen bemerkbar. Bei **22** sind zwei <sup>29</sup>Si-Signale zu beobachten.

Die zusätzlichen Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring haben im Vergleich mit den monosubstituierten Verbindungen **10** und **11** keinen wesentlichen Einfluss auf die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Werte der disubstituierten Verbindungen **21** und **22**.

Tabelle 16:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> der Verbindungen **21** und **22**

Verbindung	$\delta^1\text{H}$						$\delta^1\text{Si}$	
	fc		Sonstige					
	$\text{H}^\alpha$	$\text{H}^\beta$	SiMe	Flu				
			$\text{H}^1, \text{H}^8; \text{H}^2, \text{H}^7; \text{H}^3, \text{H}^6$	$\text{H}^4, \text{H}^5$	$\text{H}^9$			
<b>21</b> fc[SiMe <sub>2</sub> (Flu)] <sub>2</sub>	3.86	4.21	0.10 <sup>c)</sup>	7.22-7.36		7.84 7.81	3.84	0.8 <sup>d)</sup>
	Ind							
				$\text{H}^1$	$\text{H}^2$	$\text{H}^3$	$\text{H}^4\text{-H}^7$	-5.2
<b>22</b> fc[SiMe <sub>2</sub> (Ind)] <sub>2</sub>	4.17	4.43	0.10, 0.11, 0.12,	3.50	6.58	6.87	7.08-7.44	
	4.38	4.47	0.13	dd <sup>e)</sup>	dd <sup>e)</sup>	ddd <sup>e)</sup>		

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) Die Zuordnung von  $\text{H}^\alpha$  erfolgte durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente.

c)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 120.7$  Hz.

d)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 59.6$  Hz.

e)  $^3J(\text{H}^1, \text{H}^2) = 1.9$  Hz,  $^4J(\text{H}^1, \text{H}^3) = 1.6$  Hz;  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.3$  Hz,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^1) = 1.9$  Hz;  
 $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.3$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^1) = 1.6$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 0.7$  Hz.

Tabelle 17:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> der Verbindungen **21** und **22**

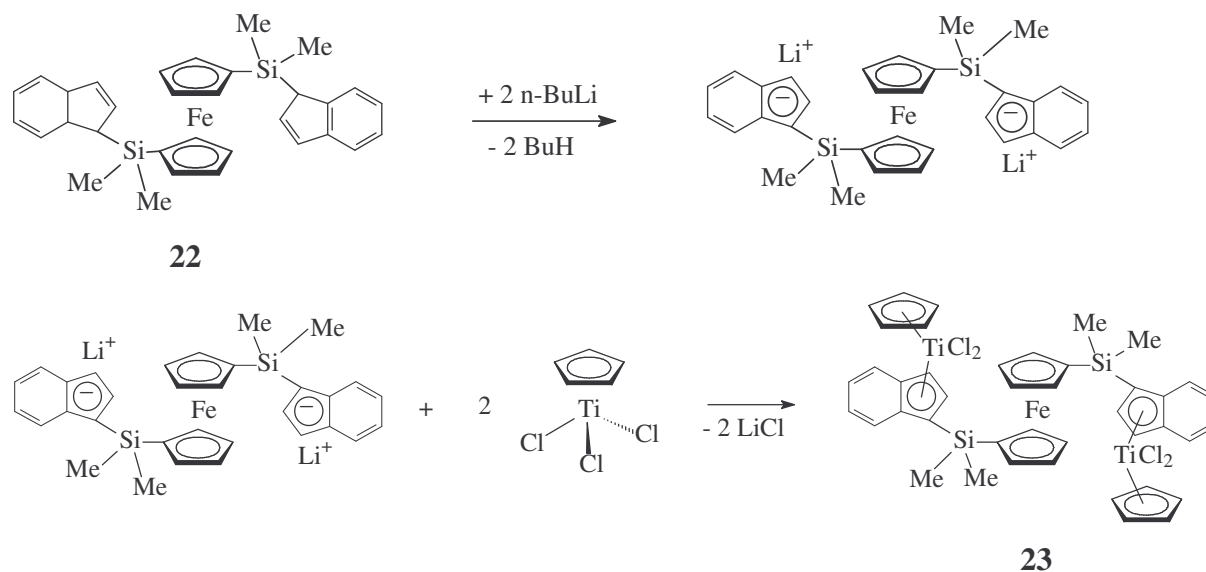
Verbindung	fc				Flu							
	$\text{C}^i$	$\text{C}^\alpha$	$\text{C}^\beta$	SiMe	$\text{C}^1, \text{C}^8$	$\text{C}^2, \text{C}^7$	$\text{C}^3, \text{C}^6$	$\text{C}^4, \text{C}^5$	$\text{C}^9$	$\text{C}^{10}, \text{C}^{13}$	$\text{C}^{11}, \text{C}^{12}$	
<b>21</b> fc[SiMe <sub>2</sub> (Flu)] <sub>2</sub>	69.1	73.8	71.6	-4.2	124.4	125.6	125.1	119.7	43.4	145.2	140.4	
	Ind											
					$\text{C}^1$	$\text{C}^2, \text{C}^3$	$\text{C}^4, \text{C}^5$	$\text{C}^6, \text{C}^7$	$\text{C}^8, \text{C}^9$			
<b>22</b> fc[SiMe <sub>2</sub> (Ind)] <sub>2</sub>	69.5	73.1	71.1	-3.86	47.2	135.7, 134.0,	120.8, 120.9,	123.4, 124.5,	144.9, 144.1			
		73.3	71.3	-3.91		128.9, 132.0	124.7, 126.1	123.0, 123.6				
		73.6	71.6	-4.46								
				-4.51								

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) Die Zuordnung von  $\text{C}^\alpha$  erfolgte durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimente.

## 1.6 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$ (**23**)

Die Darstellung der 1,1'-disubstituierten Ferrocenverbindung **23** erfolgt analog zu dem in Kap. 1.3 beschriebenen Syntheseweg von **19** durch Reaktion von 1,1'-Bis[1-indenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**22**) mit zwei Äquivalenten n-BuLi und anschließender Reaktion des Lithiumsalzes mit zwei Äquivalenten CpTiCl<sub>3</sub>.



### 1.6.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Wie bei der Ausgangsverbindung **22** sind die beiden C<sup>1</sup>-Atome der 1-Indenyl-Substituenten chiral, somit liegen Diastereomere vor. Deshalb sind im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Verbindung **23** zwei Signale und in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vier unterschiedliche Signale für die Methyl-Gruppen zu beobachten (Tabellen 18 und 19). Auch im Bereich der 1-Indenyl-Substituenten sind in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zwei unterschiedliche Gruppen für die Protonen und Kohlenstoffatome der beiden 1-Indenyl-Reste zu erkennen.

Tabelle 18:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> von  $\text{fc}\{\text{SiMe}_2[\text{IndTi}(\text{Cp})\text{Cl}_2]\}_2$  (**23**)

Verbindung	$\delta^1\text{H}$						$\delta^{29}\text{Si}$
	fc		Ind			Sonstige	
	$\text{H}^\alpha$	$\text{H}^\beta$	$\text{H}^2, \text{H}^{2'}$ $\text{H}^3, \text{H}^{3'}$	$\text{H}^4, \text{H}^{4'}$ $\text{H}^7, \text{H}^{7'}$	$\text{H}^5, \text{H}^{5'}$ $\text{H}^6, \text{H}^{6'}$	$\text{CpTiCl}_2$ : 5.79, 5.81	
<b>23</b> $\text{fc}\{\text{SiMe}_2[\text{IndTi}(\text{Cp})\text{Cl}_2]\}_2$	4.31 4.36	4.49	6.00,6.50 7.08,7.12	7.55,7.58 7.74,7.78	7.28,7.30 7.41,7.44	SiMe: 0.65, 0.66, 0.68, 0.69	-9.21 -9.16

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Die Zuordnung von  $\text{H}^\alpha$  und  $\text{H}^\beta$  erfolgte durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente für die Verbindung **11** und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimente für die Verbindung **19**.

Tabelle 19:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> von  $\text{fc}\{\text{SiMe}_2[\text{IndTi}(\text{Cp})\text{Cl}_2]\}_2$  (**23**)

Verbindung	fc			Ind				Sonstige
	$\text{C}^i$	$\text{C}^\alpha$	$\text{C}^\beta$	$\text{C}^1, \text{C}^{1'}$ $\text{C}^8, \text{C}^{8'}$ $\text{C}^9, \text{C}^{9'}$	$\text{C}^2, \text{C}^{2'}$ $\text{C}^3, \text{C}^{3'}$	$\text{C}^4, \text{C}^{4'}$ $\text{C}^5, \text{C}^{5'}$	$\text{C}^6, \text{C}^{6'}$ $\text{C}^7, \text{C}^{7'}$	$\text{CpTiCl}_2$ : 122.1 122.2
<b>23</b> $\text{fc}\{\text{SiMe}_2$ - $[\text{IndTi}(\text{Cp})\text{Cl}_2]\}_2$	70.2	72.5 72.6	74.0 74.2	118.0 129.2 133.1	128.36, 128.4, 127.6, 127.65	119.0, 119.3, 127.0, 127.1	120.0, 120.4, 126.8, 126.9	SiMe <sub>2</sub> : -1.3 -1.2 -0.5

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Die Zuordnung von  $\text{C}^\alpha$  und  $\text{C}^\beta$  erfolgte durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente für die Verbindung **11** und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR- und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimente für die Verbindung **19**.

## 1.6.2 Massenspektrometrie

Im Massenspektrum der Verbindung **23** tritt der Molekülpeak ( $M^+ = 896.4$ ) mit 60% Intensität auf. Als erste Fragmentierungen können die schrittweise Eliminierung der Chloro-Liganden am Titan beobachtet werden. Das FD-Massenspektrum der Verbindung **23** ist in Abbildung 8 dargestellt. Das experimentell bestimmte Isotopenmuster (896.4) stimmt gut mit dem simulierten Isotopenmuster ( $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{C}_{14}\text{FeSi}_2\text{Ti}_2$ ) überein.

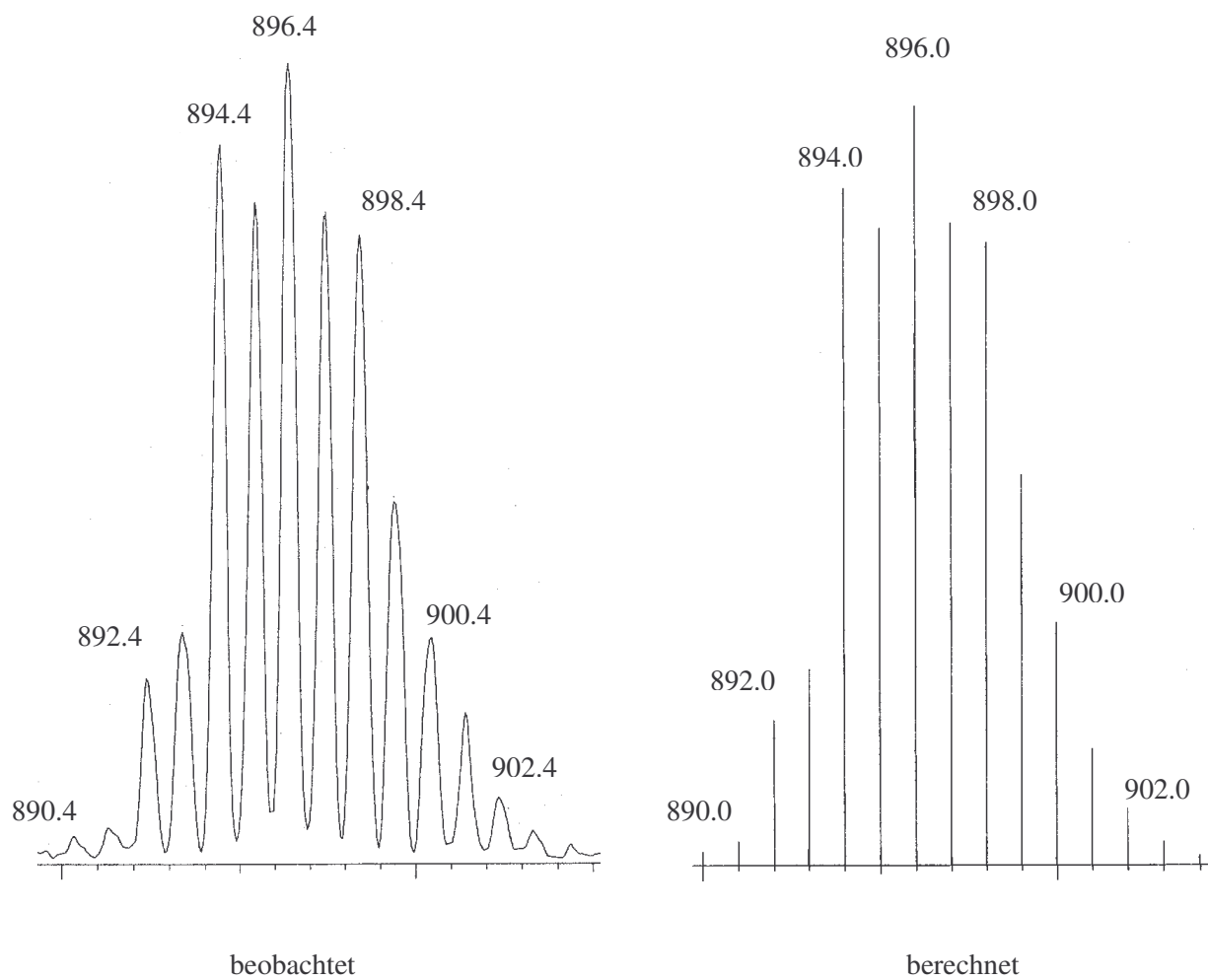


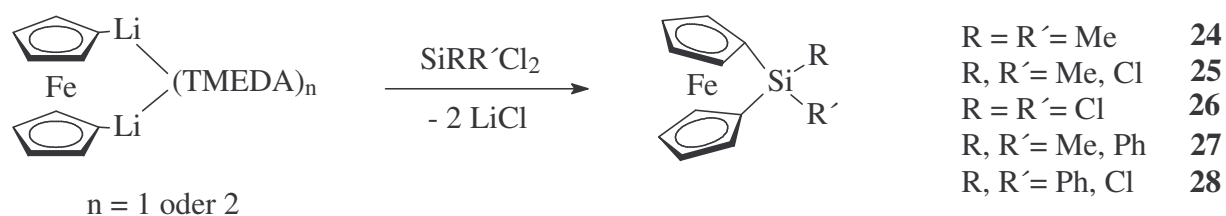
Abb. 8: Isotopenmuster des Molekülpeaks von  $\text{Fe}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta\text{-C}_9\text{H}_6)\text{Ti}(\text{Cp})\text{Cl}_2]_2$  (**23**)

## 2. Synthese und Charakterisierung von 1-Sila-[1]ferrocenophanen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom

### 2.1 Darstellung und Charakterisierung der 1-Sila-[1]ferrocenophane 24-28

1-Sila-[1]ferrocenophane sind vielfach untersucht worden, da sie unter anderem für die Synthese von Poly(ferrocenylsilanen) geeignet sind [68, 69]. Sie können auch als Ausgangsverbindungen für die Darstellung anderer Ferrocenophane oder Ferrocen-Verbindungen verwendet werden [70-74]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die dargestellten 1-Sila-[1]ferrocenophane als Edukte für die Synthese von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in 1,1'-Position eingesetzt (siehe Kapitel 3) und u. a.  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopisch untersucht (siehe Kapitel 5).

Bei der Umsetzung von verschiedenen Chlorosilanderivaten mit Dilithioferrocen [ $\text{fcLi}_2(\text{TMEDA})$ ] erhält man durch Substitutionsreaktion, unter Abspaltung von  $\text{LiCl}$ , 1-Sila-[1]ferrocenophane. Die Darstellung der Ferrocenophane **24-27** ist in der Literatur beschrieben [35, 69, 75]. Die Synthese von 1,1-Chloro(phenyl)-1-sila-[1]ferrocenophan (**28**) war bisher nicht bekannt. Sie erfolgt durch die Umsetzung von einem Äquivalent  $\text{fcLi}_2(\text{TMEDA})$  mit 1.1 Äquivalenten Trichlor(phenyl)silan bei  $-78^\circ\text{C}$ .



#### 2.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Tabelle 20 enthält die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Verbindungen **24-28**. Auf eine Diskussion der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten wird verzichtet [vgl. Literatur 69, 35, 75, 64]. Aufgrund der langen Relaxationszeit des  $^{13}\text{C}$ -Kernes, ist es schwierig, mit herkömmlichen Aufnahmetechniken die gewünschten Satellitensignale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Die Verwendung der refokussierten INEPT Pulsfolge basierend auf der Kopplungskonstante  $^nJ(^{13}\text{C}^1, ^1\text{H})$  ( $n = 2, 3$ ), löst das Signal/Rausch Problem [76, 77]. Somit kann man verschiedene Kopplungskonstanten, einschließlich  $^1J(^{13}\text{C}, ^{13}\text{C})$ , innerhalb akzeptabler Messzeit beobachten. Die refokussierte INEPT Pulsfolge, basierend auf  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ , kann ebenfalls erfolgreich zur

Erhöhung der Intensität der  $^{13}\text{C}^{2,3,4,5}$ -NMR-Signale verwendet werden, um den Nachweis der Satelliten zu erleichtern (siehe Abbildung 9). Im Gegensatz zu  $^1J(^{13}\text{C}^2, ^{13}\text{C}^3)$  ist die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J(^{13}\text{C}^1, ^{13}\text{C}^{2,5})$  in den Verbindungen **24** und **25** (31.8 und 32.1 Hz) im Vergleich zur offenkettigen Verbindung **20** (36.3 Hz [78]) deutlich kleiner. Bei der Verbindung **25** sind alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen im Cyclopentadienylbereich unterschiedlich. Die Größe von  $^1J(^{13}\text{C}^3, ^{13}\text{C}^4)$  konnte bestimmt werden (46.0 Hz) und ist nahezu identisch mit  $^1J(^{13}\text{C}^2, ^{13}\text{C}^3)$  (45.0 Hz) und  $^1J(^{13}\text{C}^4, ^{13}\text{C}^5)$  (45.2 Hz). Da die Größe von  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^1)$  (57.8 Hz) in der Verbindung **24** kleiner als in der offenkettigen Verbindung **20** (70.5 Hz; siehe Tabelle 15) ist, muss die Elektronenverteilung am Kohlenstoff  $\text{C}^1$  ähnlich wie die für  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome sein. Auch aus der chemischen Verschiebung des  $\text{C}^1$ -Atoms folgt, dass im Vergleich mit anderen Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienyl-Rings das  $\text{C}^1$ -Atom andere Bindungseigenschaften zeigt.

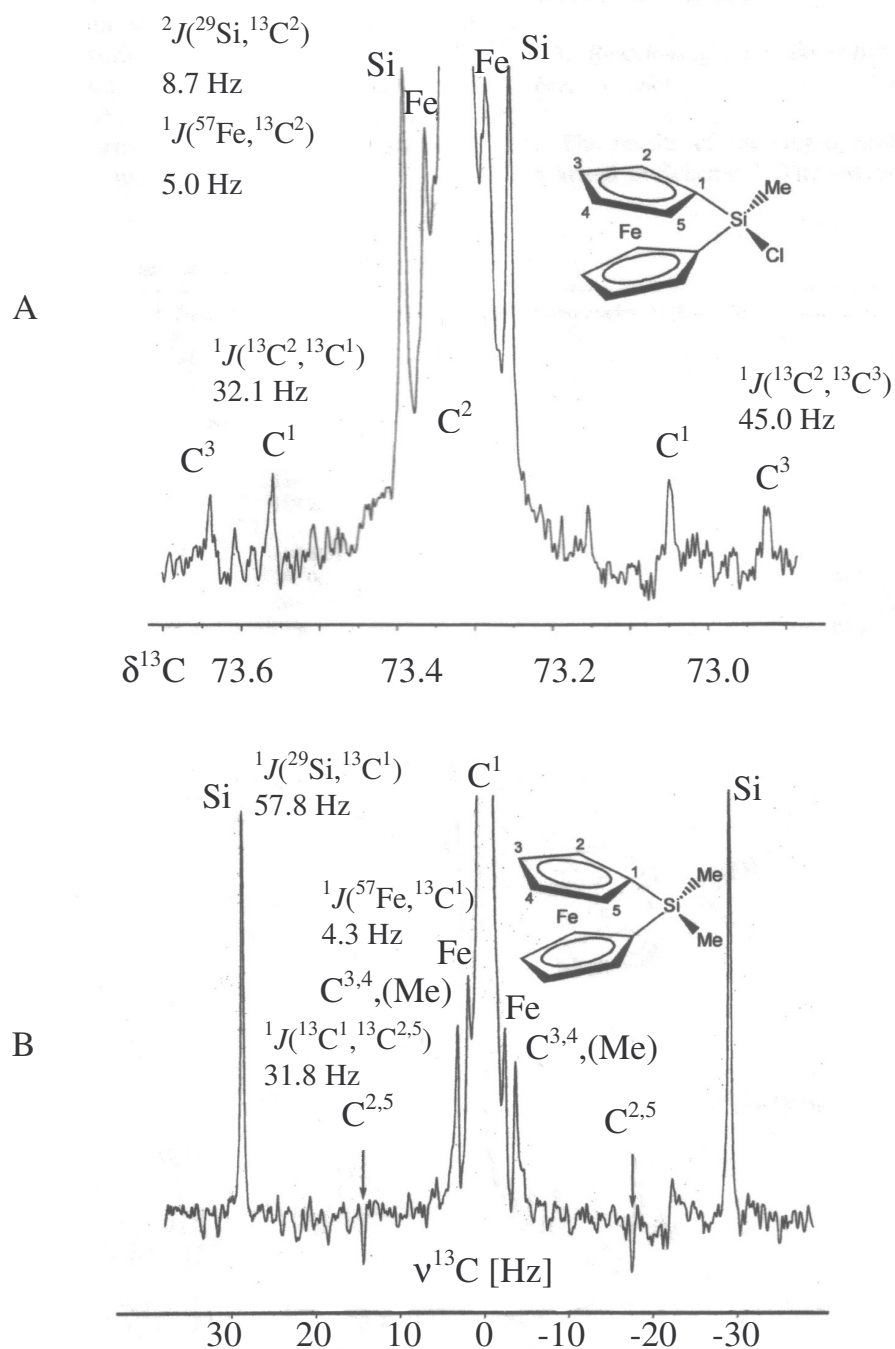


Abb. 9: 62.9 MHz  ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: A)  $\text{C}^2$ -Kohlenstoffatom von **25**, bei 298K, in  $\text{CDCl}_3$ , aufgenommen mit Hilfe der refokussierten INEPT-Pulsfolge, basierend auf  ${}^1J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}) = 175$  Hz;  ${}^{29}\text{Si}$ -,  ${}^{57}\text{Fe}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten sind gezeigt. B)  $\text{C}^1$ -Kohlenstoffatom von **24**, bei 298K, in  $\text{CDCl}_3$ , aufgenommen mit Hilfe der refokussierten INEPT-Pulsfolge, basierend auf  ${}^{2,3}J({}^{13}\text{C}, {}^1\text{H}) = 7.5$  Hz;  ${}^{29}\text{Si}$ -,  ${}^{57}\text{Fe}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten sind gezeigt; Die Verdrehung der Phase und die abweichende Intensitäten der  ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten treten auf, da die Effekte der homonuklearen Entkopplung in der INEPT Pulsfolge nicht refokussiert sind.



Tabelle 20 :  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der 1-Sila-[1]ferrocenophane **24-28**

Verbindung	$\text{C}^1$	$\text{C}^{2,5}$	$\text{C}^{3,4}$	$\text{C}(\text{SiR})$	$\delta^{29}\text{Si}$
<b>24</b> fc[SiMe <sub>2</sub> ]	32.9 [57.8] <sup>b)</sup> [4.3] <sup>c)</sup> [31.8] <sup>d)</sup>	74.9 [5.0] <sup>c)</sup>	77.0 [3.9] <sup>c)</sup>	-3.5 [56.0] <sup>b)</sup>	-4.7
<b>25</b> fc[SiMeCl]	33.2 [73.4] <sup>b)</sup> [3.5] <sup>c)</sup>	73.3, 75.4 [8.7] <sup>b)</sup> [5.4] <sup>c)</sup> [4.8] <sup>c)</sup>	78.0, 78.3 [5.4] <sup>c)</sup> [4.8] <sup>c)</sup>	0.1 [62.3] <sup>b)</sup>	5.6
<b>26</b> fc[SiCl <sub>2</sub> ]	36.1 [99.1] <sup>b)</sup> [3.9] <sup>c)</sup>	74.8 [8.6] <sup>b)</sup> [4.9] <sup>c)</sup>	79.5 [6.7] <sup>b)</sup> [3.6] <sup>c)</sup>	--	-4.8
<b>27</b> fc[SiMe(Ph)]	32.1 [50.6] <sup>b)</sup> [4.4] <sup>c)</sup> 33.9	75.9, 76.0 [5.2] <sup>c)</sup> [5.2] <sup>c)</sup>	77.9, 78.0 [4.0] <sup>c)</sup> [4.0] <sup>c)</sup>	SiMe: -2.5 [56.4] <sup>b)</sup> SiPh: 135.7 (i) [73.7] <sup>b)</sup> , 134.4 (o), 128.8(m), 131.5 (p)	-7.7
<b>28</b> fc[SiCl(Ph)]	32.4 [77.0] <sup>b)</sup> [4.4] <sup>c)</sup>	74.6, 76.1 [8.2] <sup>b)</sup> [8.5] <sup>b)</sup> [4.9] <sup>c)</sup> [5.0] <sup>c)</sup>	78.2, 78.7 [5.4] <sup>c)</sup> [4.7] <sup>c)</sup>	132.1 (i), 133.9 (o), 128.5 (m), 131.9 (p)	- 13.9

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

c)  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C})$ .

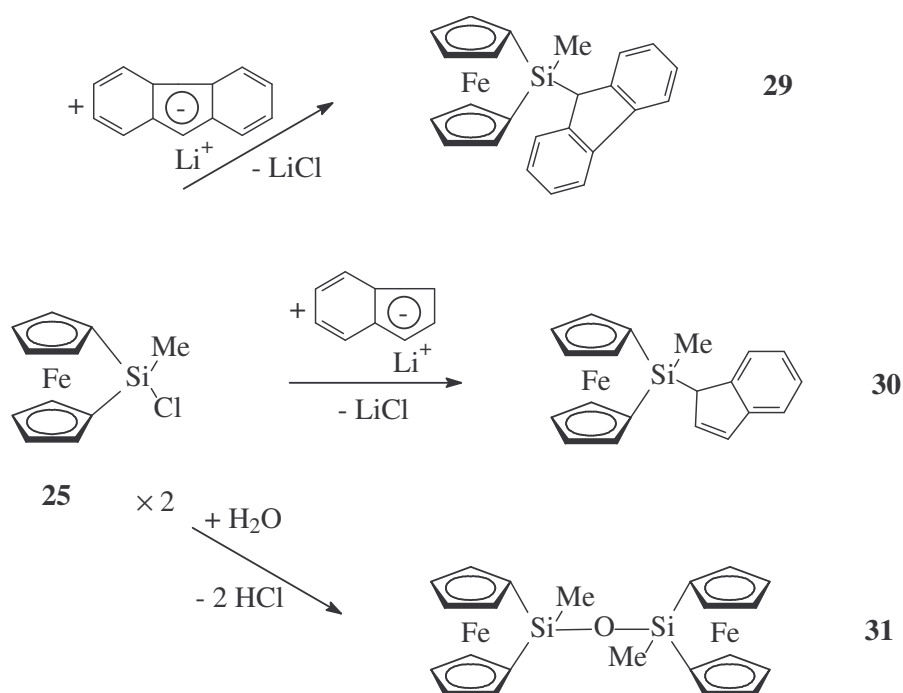
d)  $^1J(^{13}\text{C}^1, ^{13}\text{C}^{2,5})$ .

## 2.2 Darstellung und Charakterisierung der 1-Sila-[1]ferrocenophane 29-31 mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom

Mit der Einführung sperriger Substituenten in 1-Sila-[1]ferrocenophane sollte eine mögliche Veränderung der Geometrie und NMR-spektroskopischen Daten näher untersucht werden.

Für die Synthese der Verbindungen **26-28** wurde 1-Chloro-1-methyl-1-sila-[1]ferrocenophan (**25**) als Ausgangsverbindung gewählt. Die Darstellung der 1-Sila-[1]ferrocenophane mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom erfolgt durch Substitution von Chlor mit einer Fluorenyl- oder Indenyl-Gruppe sowie durch Hydrolyse (durch Wasserspuren in der Chloroformlösung) der Verbindung **25**. Die Verwendung eines im Vergleich zu Fluorenyl-

oder Indenyllithium weniger sperrigen Nucleophils wie n-Butyllithium kann zu einer Öffnung der Ferrocenophanbrücke und zur Entstehung von Poly(ferrocenylsilane) führen [79].



### 2.2.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten der Verbindungen **29-31** sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengefasst. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale gelang durch 2D-<sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-NOESY-, 2D-<sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-COSY45- und 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experimente. Bei den 1-Sila-[1]ferrocenophanen **29-31** sowie bei der Ausgangsverbindung **25** beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum vier verschiedene Signale für die Protonen der Cyclopentadienyl-Ringe. Für die Protonen der Doppelbindung im Fünfring der Indenyl-Gruppe der Verbindung **30** erkennt man eine Aufspaltung, die charakteristisch für ein AM-Spinsystem ist. Die <sup>29</sup>Si-NMR-Signale der 1-Sila-[1]ferrocenophane **29-31** liegen im erwarteten Bereich [50]. Während der Einfluss der Indenyl- und Fluorenyl-Gruppen auf die δ<sup>29</sup>Si-Werte der offenkettigen 1,1'-silyl-substituierten Ferrocene **21** und **22** (vgl. Tabelle 16) sowie auf die δ<sup>29</sup>Si-Werte der monosilyl-substituierten Ferrocene **10** und **11** (vgl. Tabelle 4 und 6) sehr ähnlich ist, sind die <sup>29</sup>Si-Kerne des [1]Ferrocenophans **30** um 3.4 ppm besser abgeschirmt als im 9-Fluorenyl-Derivat **29**. Das <sup>29</sup>Si-NMR-Signal von **31** zeigt, wegen des Sauerstoffatoms, eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu der Ausgangsverbindung **25** und den 1-Sila-[1]ferrocenophanen **29** und **30**. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum weist für die Verbindung **30** zwei <sup>13</sup>C<sup>i</sup>-NMR-Signale für die Cyclopentadienyl-Ringe auf im Gegensatz zu den Verbindungen **25**, **29** und **31**, die nur ein

$^{13}\text{C}^i$ -NMR-Signal für das  $\text{C}^i$ -Kohlenstoffatom (**25**:  $\delta^{13}\text{C}^i = 33.2$  ppm, **29**:  $\delta^{13}\text{C}^i = 33.3$  ppm, **31**:  $\delta^{13}\text{C}^i = 38.4$  ppm) zeigen. Bei Verbindung **30** ist das Kohlenstoffatom  $\text{C}^1$  am 1-Indenyl chiral (Abb. 10).

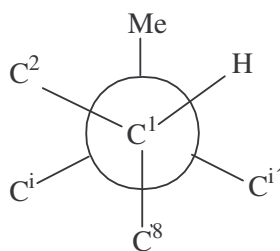


Abb. 10:  $\text{C}^i$  und  $\text{C}^{i'}$  sind chemisch nicht äquivalent, Projektion mit Blick vom  $\text{C}^1$ -Atom auf das Si-Atom

Tabelle 21:  $^1\text{H}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> von  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$ ,  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  und  $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$  (**29-31**)

Verbindung	$\delta^1\text{H}$								$\delta^{29}\text{Si}$
	fc		Sonstige						
	$\text{H}^\alpha$	$\text{H}^\beta$	SiMe	Flu					
				$\text{H}^1, \text{H}^8$	$\text{H}^2, \text{H}^7$	$\text{H}^3, \text{H}^6$	$\text{H}^4, \text{H}^5$	$\text{H}^9$	
<b>29</b> $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$	4.56 4.08	4.66 4.56	-0.45 <sup>c)</sup>	7.80, 7.77	7.34, 7.31	7.41, 7.38	7.95, 7.92	4.31	-1.4
Verbindung	fc		SiMe	Ind					
	$\text{H}^\alpha$	$\text{H}^\beta$		$\text{H}^1$	$\text{H}^2$	$\text{H}^3$	$\text{H}^4\text{-H}^7$		
<b>30</b> $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$	4.43 4.07	4.62 4.59	-0.22 <sup>d)</sup>	4.06	6.87 dd <sup>e)</sup>	7.10 ddd <sup>f)</sup>	7.19-7.33 7.55-7.70		-4.8
<b>31</b> $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$	4.32 4.03	4.56 4.52	0.68						-13.4

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D-NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **29** und **30**.

c)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 122.1$  Hz.

d)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H}) = 120.7$  Hz.

e)  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^3) = 5.3$  Hz,  $^3J(\text{H}^2, \text{H}^1) = 1.9$  Hz.

f)  $^3J(\text{H}^3, \text{H}^2) = 5.3$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^1) = 1.6$  Hz,  $^4J(\text{H}^3, \text{H}^4) = 0.7$  Hz.

Tabelle 22:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a),b)</sup> von  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$ ,  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  und  $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$  (**29-31**)

Verbindung	fc			SiMe	Flu							
	C <sup>i</sup>	C <sup><math>\alpha</math></sup>	C <sup><math>\beta</math></sup>		C <sup>1</sup> ,C <sup>8</sup>	C <sup>2</sup> ,C <sup>7</sup>	C <sup>3</sup> ,C <sup>6</sup>	C <sup>4</sup> ,C <sup>5</sup>	C <sup>9</sup>	C <sup>10</sup> ,C <sup>13</sup>	C <sup>11</sup> ,C <sup>12</sup>	
<b>29</b> $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$	33.3	75.3 75.2	77.6 77.5	-9.9 <sup>c)</sup>	124.7	126.3	125.7	119.7	37.7	143.0		140.6
<b>30</b> $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$	32.9	75.2	77.71	-9.4	C <sup>1</sup>	C <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	C <sup>4</sup>	C <sup>5</sup>	C <sup>6</sup>	C <sup>7</sup>	C <sup>8</sup> ,C <sup>9</sup>
	32.3	75.1 75.5	77.68 77.6		42.3	133.4	130.7	121.5	125.5	142.2	123.6	144.4 144.3
<b>31</b> $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$	38.4	74.0 75.5	77.3 77.9	-0.7	--							

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b) Zugeordnet nach 2D-NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten für die Verbindungen **29** und **30**.

c)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 60.0$  Hz.

## 2.2.2 Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen 29-31

Durch Umkristallisation aus einer konzentrierten Chloroform-Lösung konnten von den Verbindungen **29** und **30** Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Einkristalle der Verbindung **31** entstanden durch Hydrolyse der Verbindung **25** (Wasserspuren in  $\text{CDCl}_3$ ) in geringer Ausbeute. Die Komplexe **29-31** kristallisieren in verschiedenen Raumgruppen. Die Verbindungen **30** und **31** haben das gleiche Kristallsystem (**29**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ; **30**: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$ ; **31**: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pccn$ ). Die experimentellen Daten zu den Röntgenstrukturanalysen sind aus der Tabelle 23 ersichtlich, ausgewählte Bindungslängen und -winkel können den Tabellen 24, 25 und 26 entnommen werden. Die Molekülstrukturen der Verbindungen **29-31** sind in den Abbildungen 11-13 dargestellt.

Der 1-Indenyl-Substituent der Verbindung **30** weist offenbar kleinere Abweichungswinkel ( $\beta = 37.0^\circ$  Mittelwert, Tabelle 27) auf als die größeren 9-Fluorenyl- und  $\text{fc}[\text{SiMeO}]$ -Substituenten in den Verbindungen **29** und **31** (**29**:  $\beta = 38.2^\circ$  Mittelwert; **31**:  $44.0^\circ$  Mittelwert). Dies bedeutet, dass der Fe...Si Abstand in der Verbindung **30** (272.5 pm) länger als in den Verbindungen **29** und **31** (269.2 pm für die Verbindung **29** und 270.0 pm für die Verbindung **31**) ist. Ähnliche nicht-bindende Fe...Si Abstände wurden auch in den Verbindungen

fc[SiMe<sub>2</sub>] (**24**) (269.0 pm [69]) und fc[SiMe(Fc)] (270.8 pm [57]) beobachtet. Der kürzeste Abstand wurde bei der Verbindung fc[SiPh<sub>2</sub>] (268.0 pm [80]) berichtet. Für die Verbindung **31** ist der Winkel  $\beta$  viel größer als erwartet (fc[SiMe<sub>2</sub>] (**24**):  $\beta = 37.0^\circ$  [69]; fc[SiCl<sub>2</sub>] (**26**):  $\beta = 40.7^\circ$  [75]; fc[SiPh<sub>2</sub>]:  $\beta = 40.0^\circ$  [80]; fc[Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]:  $\beta = 37.4^\circ$ ; [Fe( $\eta$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Si:  $\beta = 39.5^\circ$  [55]). Der Ferrocenophan-Rest [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si] der Verbindungen **29** und **30** ist symmetrisch. Die Cyclopentadienyl-Ringe besitzen in beiden Verbindungen eine ekliptische Anordnung ( $\tau = 0^\circ$ , Tabelle 27) und das Siliciumatom befindet sich in der Ebene, die durch das Eisenatom und die Mittelpunkte der Cyclopentadienyl-Ringe definiert ist. Bei der Verbindung **31** ist das Sauerstoffatom ein Inversionszentrum. Es ist hervorzuheben, dass die Ebene der 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Substituenten nahezu senkrecht zu der Ebene steht, welche die Fe-, Si- und C-Atome der Methyl-Gruppe enthält, und den Ferrocenophan-Rest [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si] halbiert. Der Diederwinkel zwischen Si-C(11) Vektor und der Indenylebene beträgt  $146.9^\circ$  in Verbindung **30** und der entsprechende Winkel zwischen Si-C(9) Vektor und der Fluorenylebene beträgt  $147.2^\circ$  in Verbindung **29**. Die Winkel am pseudo-tetraedrischen Siliciumzentrum sind in den Verbindungen **29**, **30** und **31** vergleichbar. Während die intra-Ferrocenophan-Winkel ( $\vartheta$ ) (C(14)-Si-C(19) =  $96.8^\circ$  in Verbindung **29**, C(1)-Si-C(6) =  $95.3^\circ$  in Verbindung **30** und C(1)-Si-C(6) =  $95.8^\circ$  in Verbindung **31**) klein sind, belaufen sich alle anderen C-Si-C Winkel (bis auf den Winkel O-Si-C(6) =  $109.5^\circ$  in Verbindung **31**) auf Werte zwischen  $110$  und  $115^\circ$  (größer als der ideale Tetraeder-Winkel von  $109.5^\circ$ ). Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe gegeneinander (tilt angle  $\alpha$ ) betragen  $20.2^\circ$  in Verbindung **29**,  $21.2^\circ$  in Verbindung **30** und  $21.5^\circ$  in Verbindung **31**. Die Werte für die Winkel  $\alpha$  liegen bei diesen Verbindungen im typischen Bereich für 1-Sila-[1]ferrocenophane [55, 81]. Die Neigung zweier Cyclopentadienyl-Ringe zueinander kann auch durch dem Winkel  $\delta$  (Winkel am Eisenatom zwischen den beiden Zentren der Cyclopentadienyl-Ringe) charakterisiert werden (Tabelle 27).

Es zeigt sich, dass sperrige Substituenten die Geometrie des Ferrocens in [1]Ferrocenophanen nicht wesentlich verändern. Über die Struktur der Verbindung **31** wurde berichtet, dass der Winkel Si-O-Si  $143.2^\circ$  beträgt [82], obwohl in der vorliegenden Arbeit ein Si-O-Si-Winkel von  $180^\circ$  beobachtet wurde. Dies kann möglicherweise auf unterschiedliche Lösungsmittel, aus denen die Einkristalle erhalten wurden (Hexan bzw. Chloroform), zurückgeführt werden, da bekannt ist, dass der Winkel (Si-O-Si) stark von den Kristallisationsbedingungen abhängt [83, 84]. Allerdings ist der Unterschied zwischen den beobachteten Si-O-Si Winkeln in den beiden Strukturen relativ groß [85]. Bis auf den Winkel Si-O-Si sind die Bindungslängen und -winkel von der berichteten und im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Struktur ähnlich groß

(vgl. Tabelle 26 und [82]). Die Unterschiede im (Si-O-Si)-Winkel sind das Thema zahlreicher theoretischer und experimenteller Arbeiten [86, 87]. Im Normalfall beträgt der Winkel Si-O-Si in Disiloxanen zwischen  $140$  und  $156^\circ$  [88, 89]. Es wurde jedoch auch von anderen linearen Disiloxanen (Si-O-Si =  $180^\circ$ ) berichtet [90].

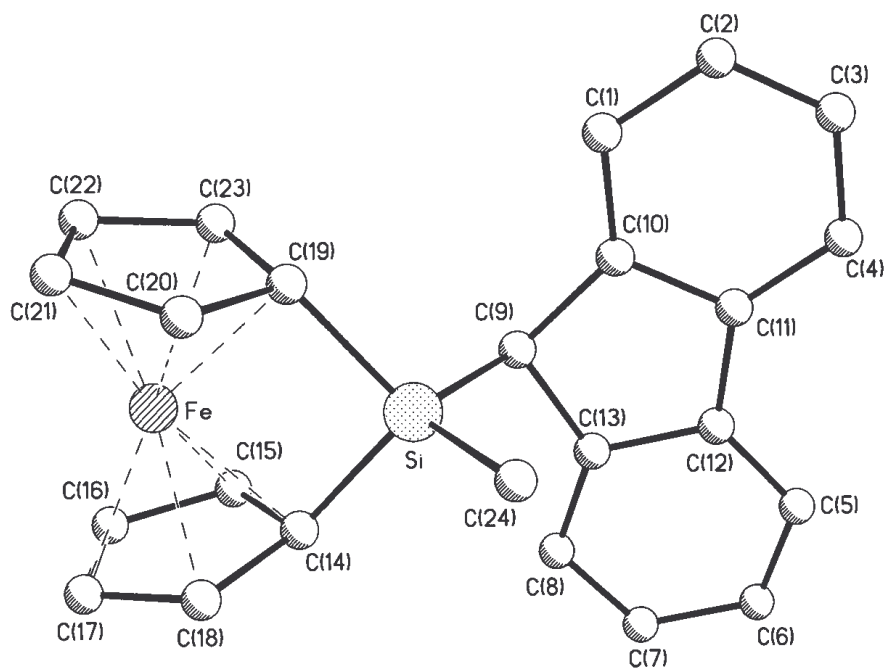


Abb. 11: Molekülstruktur von  $fc[SiMe(Flu)]$  (**29**)

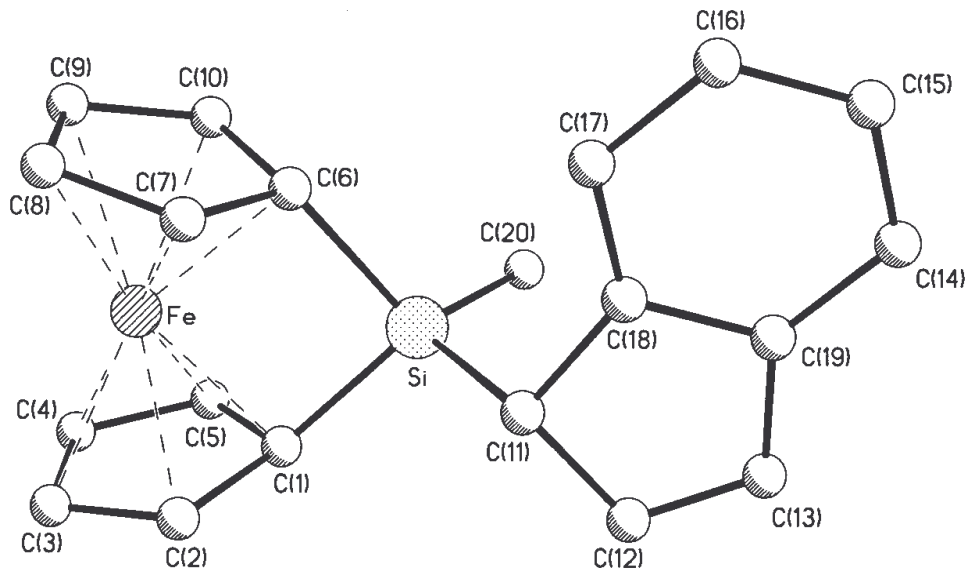
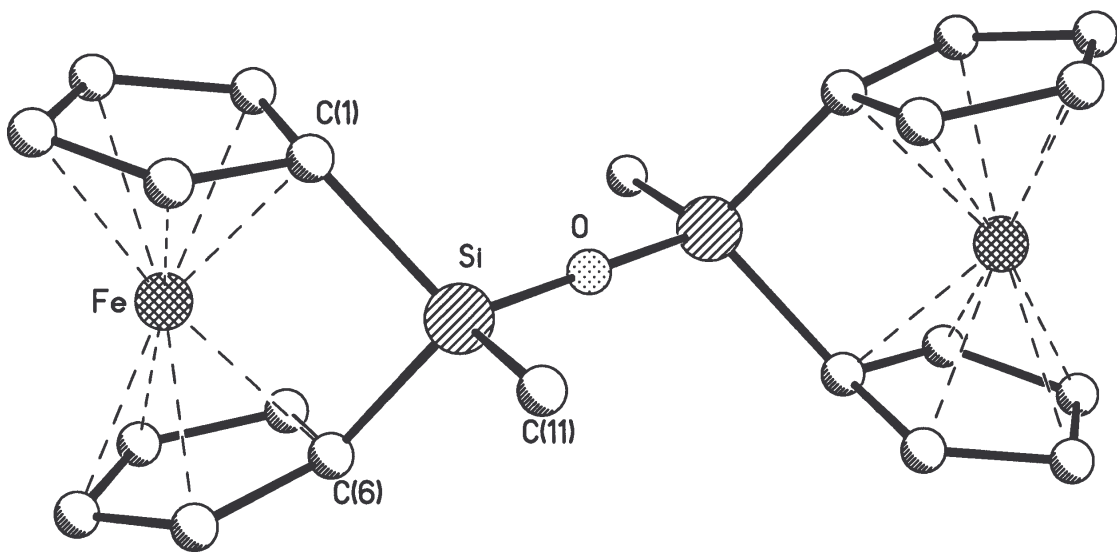
Abb. 12: Molekülstruktur von  $fc[SiMe(Ind)]$  (30)Abb. 13: Molekülstruktur von  $(fc[SiMe])_2O$  (31)

Tabelle 23: Kristalldaten der Verbindungen **29-31**

Kristalldaten	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> FeSi	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> FeSi	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Fe <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub>
Molekulargewicht	392.34	341.28	470.28
Diffraktometer	Siemens P4	STOE IPDS	Siemens P4
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	Pbca	Pccn
Elementarzellengröße [Å]			
a	7.943(2)	19.350(4)	11.2485(7)
b	13.192(3)	7.6250(15)	24.1939(14)
c	18.230(6)	21.579(4)	7.2724(5)
α, β, γ [°]	101.87(2)		90
V [Å <sup>3</sup> ]	1869.4(9)	3183.9(11)	1979.1(2)
Z	4	8	4
Dichte D <sub>calc</sub> [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.394	1.424	1.578
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.875	1.015	1.596
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.25×0.16×0.12	0.20×0.16×0.06	0.18×0.15×0.08
Thetabereich [°]	1.92 bis 25.00	2.16 bis 28.08	1.68 bis 25.00
Indexbereich	-9≤h≤1 -1≤k≤15 -21≤l≤21	-25≤h≤25 -10≤k≤9 -28≤l≤28	-13≤h≤1 -1≤k≤28 -8≤l≤1
Reflexe (beobachtet)	4389	28065	2333
Reflexe (unabhängig)	3266	3848	1732
R(int)	0.0692	0.1259	0.0377
Absorptionskorrektur	empirisch(ψ-scans)	numerisch	empirisch
Max./Min.	0.4466 / 0.3254	–	0.4620 / 0.3880
Transmissionsfaktoren			
R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0622	R1 = 0.0471	R1 = 0.0387
wR2	0.1495	0.0985	0.0876



Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen [pm] der Verbindungen **29** und **30**

Bindungslängen	<b>29</b>	Bindungslängen	<b>30</b>
Si-C(9)	189.1(5)	Si-C(1)	189.5(4)
Si-C(14)	187.9(5)	Si-C(6)	188.3(4)
Si-C(19)	187.8(5)	Si-C(11)	187.8(4)
Si-C(24)	184.3(6)	Si-C(20)	184.9(5)
Fe-C(14)	202.2(5)	Si...Fe	272.5
Fe-C(15)	202.0(5)	Fe-C(1)	200.9(4)
Fe-C(16)	207.2(6)	Fe-C(2)	202.9(4)
Fe-C(17)	206.9(6)	Fe-C(3)	208.0(4)
Fe-C(18)	202.2(6)	Fe-C(4)	209.0(4)
Fe-C(19)	200.7(5)	Fe-C(5)	202.8(5)
Fe-C(20)	202.9(5)	Fe-C(6)	202.1(4)
Fe-C(21)	206.7(5)	Fe-C(7)	203.2(4)
Fe-C(22)	206.7(6)	Fe-C(8)	208.1(4)
Fe-C(23)	203.0(5)	Fe-C(9)	207.9(4)
Fe...Si	269.2	Fe-C(10)	203.6(4)
C(1)-C(2)	138.8(9)	C(11)-C(12)	150.5(6)
C(1)-C(10)	138.9(8)	C(11)-C(18)	150.7(5)
C(2)-C(3)	138.1(10)	C(12)-C(13)	132.8(6)
C(3)-C(4)	136.9(9)	C(13)-C(19)	146.5(7)
C(4)-C(11)	138.7(8)	C(14)-C(15)	138.8(7)
C(5)-C(6)	135.3(10)	C(14)-C(19)	139.6(6)
C(5)-C(12)	139.6(8)	C(15)-C(16)	137.6(7)
C(6)-C(7)	138.3(11)	C(16)-C(17)	138.7(6)
C(7)-C(8)	139.0(9)	C(17)-C(18)	139.0(6)
C(8)-C(13)	138.0(8)	C(18)-C(19)	140.0(6)
C(9)-C(10)	150.5(7)		
C(9)-C(13)	151.1(7)		
C(10)-C(11)	140.3(7)		
C(11)-C(12)	145.1(8)		
C(12)-C(13)	140.4(8)		

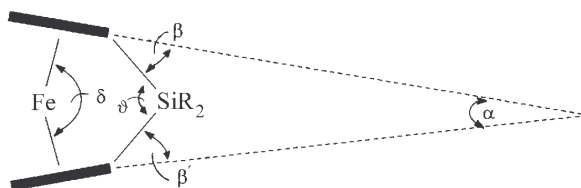
Tabelle 25: Ausgewählte Winkel [°] der Verbindungen **29** und **30**

Winkel	<b>29</b>	Winkel	<b>30</b>
C(9)-Si-C(14)	109.9(2)	C(1)-Si-C(6)	95.34(18)
C(9)-Si-C(24)	111.2(3)	C(1)-Si-C(11)	111.34(18)
C(9)-Si-C(19)	111.5(2)	C(1)-Si-C(20)	112.1(2)
C(9)-Si-Fe	122.49(17)	C(6)-Si-C(11)	110.28(19)
C(14)-Si-C(19)	96.8(2)	C(6)-Si-C(20)	114.5(2)
C(14)-Si-C(24)	114.3(3)	C(11)-Si-C(20)	112.2(2)
C(19)-Si-C(24)	112.4(3)	C(11)- Si-Fe	122.67(14)
Si-C(9)-C(10)	111.5(3)	C(20)-Si-Fe	125.10(18)
Si-C(9)-C(13)	110.0(4)	Si-C(1)-C(2)	120.8(3)
Si-C(14)-C(15)	119.0(4)	Si-C(1)-C(5)	118.3(3)
Si-C(14)-C(18)	118.7(4)	Si-C(11)-C(12)	112.3(3)
Si-C(14)-Fe	87.2(2)	Si-C(11)-C(18)	111.7(3)
Si-C(19)-Fe	87.7(2)	Si-Fe-C(1)	44.05(12)
		Si-Fe-C(6)	43.71(12)

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°] der Verbindung **31**<sup>a)</sup>

Bindungslängen	<b>31</b>	Winkel	<b>31</b>
Fe-C(6)	200.2(4)	O-Si-C(6)	109.47(14)
Fe-C(1)	200.5(4)	O-Si-C(1)	111.78(13)
Fe-C(5)	202.2(4)	O-Si-C(11)	111.52(18)
Fe-C(10)	202.4(4)	C(11)-Si-C(6)	114.7(2)
Fe-C(7)	202.6(4)	C(11)-Si-C(1)	112.6(2)
Fe-C(2)	202.9(4)	C(1)-Si-C(6)	95.78(17)
Fe-C(4)	206.7(4)	O-Si-Fe	121.89
Fe-C(9)	206.9(4)	Si-O-Si	180.00(5)
Fe-C(3)	207.1(4)		
Fe-C(8)	207.8(4)		
Fe...Si	269.99(12)		
Si-O	160.59(11)		
Si-C(11)	184.7(4)		
Si-C(6)	186.2(4)		
Si-C81)	186.9(4)		
O-Si	160.59(11)		

a) Die Erzeugung der identischen Atome erfolgte durch Symmetrie-Transformation

Tabelle 27: Geometrie des Ferrocen-Bausteins der Verbindungen **29-31**

Verbindung	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>
$\alpha$ [°] <sup>a)</sup>	20.2	21.2	21.5
$\beta$ [°] <sup>b)</sup>	38.4 38.0	36.8 37.2	45.5 42.6
$\delta$ [°] <sup>c)</sup>	164.6	164.2	164.1 163.7
$\tau$ [°] <sup>d)</sup>	0	0	0.7
$\vartheta$ [°] <sup>e)</sup>	96.8	95.3	95.8

- a) Neigungswinkel der Ringebenen gegeneinander (tilt angle)
- b) Abweichung von R bzw. R' aus der jeweiligen Cyclopentadienyl-Ringebene
- c) Winkel am Eisenatom zwischen den beiden Zentren der Cyclopentadienyl-Ringe ( $Z^1$ -Fe- $Z^2$ )
- d) Konformative Abweichung der Cyclopentadienyl-Ringe von der ekliptischen Form (twist angle)
- e) Winkel C(1)-Si-C(6) in Verbindungen **30** und **31**; Winkel C(19)-Si-C(14) in Verbindung **29**

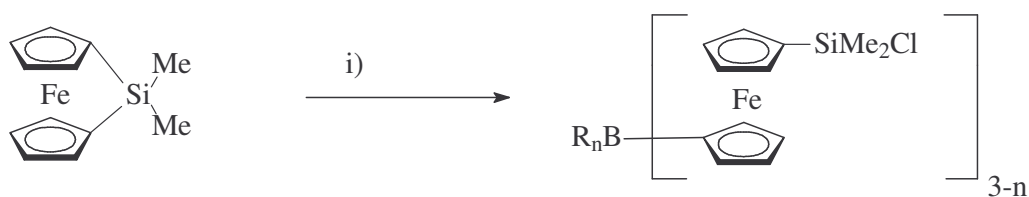
### 3. Ringöffnung der 1-Sila-[1]ferrocenophane zur Darstellung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position

Um durch intramolekularen Ringschluss [3]Ferrocenophane mit drei unterschiedlichen Heteroatomen in der Brücke zu erhalten, wurden zunächst 1,1'-disubstituierte Ferrocenverbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in 1,1'-Position synthetisiert.

#### 3.1 Selektive Ringöffnung der 1-Sila-[1]Ferrocenophane mit Borhalogeniden

Mit Hilfe geeigneter Lewis-Säuren wie HCl, Wasser, Alkohol, Silanolen oder Borhalogeniden kann die Brücke der 1-Sila-[1]ferrocenophane selektiv geöffnet werden [37, 91]. Dadurch erhält man 1,1'-disubstituierte Ferrocene mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position.

Manners berichtete erstmals über die Reaktivität der [1]Ferrocenophane mit Borhalogeniden und die Darstellung, Struktur und Eigenschaften der entstandenen Ferrocenylborane. Abhängig von der Stöchiometrie der Reaktanten erhält man Mono- oder Diferrocenylborane. Ein Überschuss von  $\text{BCl}_3$  gegenüber Dimethyl-1-sila-[1]ferrocenophan führt zur Bildung von 1-Dichloroboryl-1'-dimethylchlorosilylferrocen als dunkelrotes Öl. Das Diferrocenylboran mit zwei Eisen-Zentren erhält man durch die Reaktion von Dimethyl-1-sila-[1]ferrocenophan mit einem halben Äquivalent  $\text{BCl}_3$ . Analog läuft die Reaktion mit einem halben Äquivalent  $\text{PhBCl}_2$  [21]:



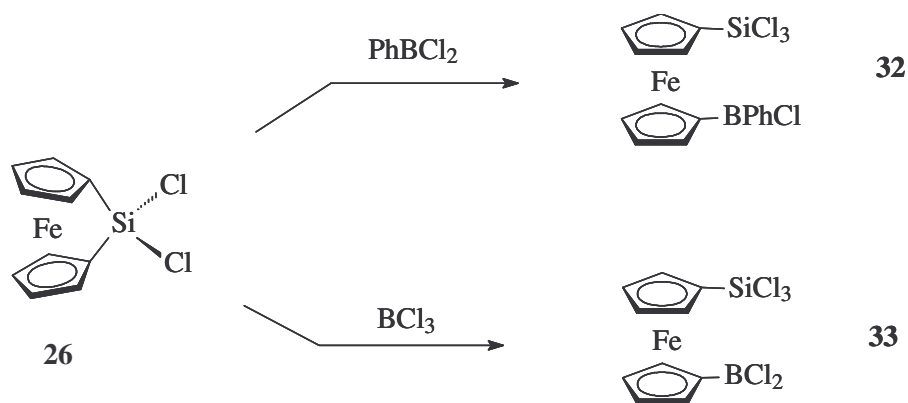
i) Produkt 1: Überschuss von  $\text{BCl}_3$ ,  $0^\circ\text{C}$ , Hexan  $\Rightarrow$   $n = 2$ ;  $\text{R} = \text{Cl}$

Produkt 2: 0.5 Äqu. von  $\text{BCl}_3$ ,  $-30^\circ\text{C}$ , Hexan  $\Rightarrow$   $n = 1$ ;  $\text{R} = \text{Cl}$

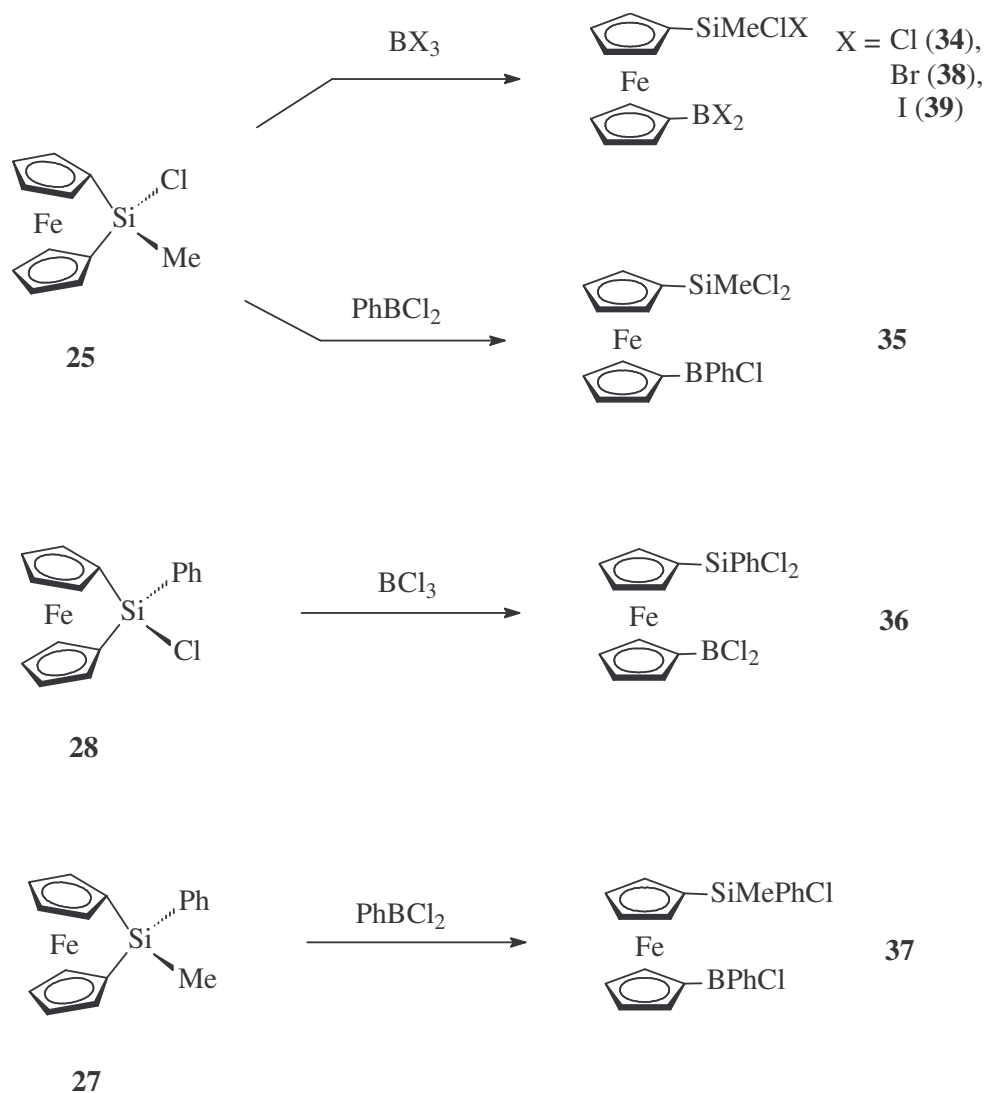
Produkt 3: 0.5 Äqu. von  $\text{PhBCl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , Hexan  $\Rightarrow$   $n = 1$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene 1-Sila-[1]ferrocenophane (**24-28**) durch selektive Ringöffnungsreaktionen mit Borhalogeniden wie  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PhBCl}_2$ ,  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{BI}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$

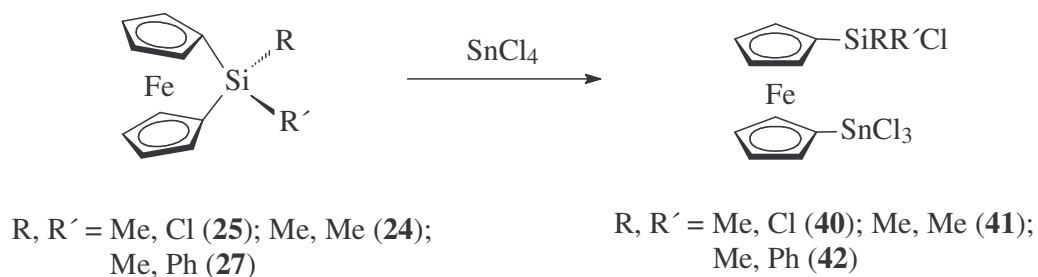
und 9-BBN umgesetzt. Die Selektivität der Reaktionen von 1-Sila-[1]ferrocenophanen mit Borhalogeniden hängt, wie bereits erläutert, von der Stöchiometrie der Reaktanten ab. Deshalb wurde ein Überschuss von Borhalogeniden verwendet, um die Bildung der Diferrocenylborane zu verhindern.



Bei der Reaktion von  $\text{BBr}_3$  bzw.  $\text{BI}_3$  mit 1-Sila-[1]ferrocenophanen wurde das Bortrihalogenid auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt und anschließend bei tiefer Temperatur zu den 1-Sila-[1]ferrocenophanen langsam zugetropft, um Nebenreaktionen zu verhindern.

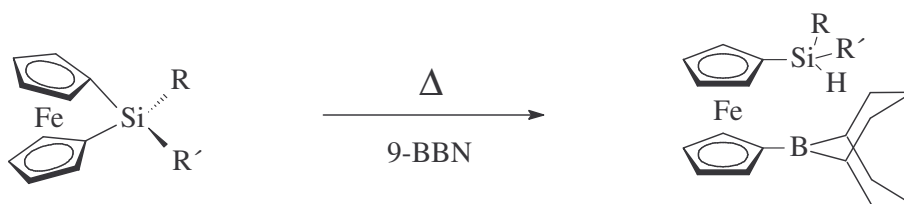


Analog läuft die Reaktion der 1-Sila-[1]ferrocenophane **24**, **25** und **27** mit einem Überschuss von  $\text{SnCl}_4$  ab. Die entstehenden 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Ferrocene sind luft- und lichtempfindlich.



9-BBN ist im Vergleich zu den Borhalogeniden weniger reaktiv. Zur Darstellung der 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocenverbindungen **43-47** wurden die 1-Sila-[1]ferrocenophane **24-28** bei RT mit einer äquimolaren Menge an 9-BBN versetzt und anschließend kurz auf ca.

100°C erhitzt. Dabei wird die Si-Cp-Bindung der 1-Sila-[1]ferrocenophane durch eine elektrophile Additionsreaktion mit 9-BBN gebrochen.



R, R' = Cl, Cl (**26**); Me, Cl (**25**);  
Me, Me (**24**); Ph, Me (**27**);  
Cl, Ph (**28**)

R, R' = Cl, Cl (**43**); Me, Cl (**44**);  
Me, Me (**45**); Ph, Me (**46**);  
Cl, Ph (**47**)

### 3.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Charakterisierung der entstandenen Verbindungen (**32-47**) erfolgte, unter Beachtung der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen gegen Feuchtigkeit, durch  $^1\text{H}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. In allen Fällen ergeben die  $^{119}\text{Sn}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren die gewünschte Informationen über den Verlauf der Reaktionen und die Zahl der Produkte. Bei einigen Verbindungen (**37**, **39**, **40**) ergab sich die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente [92] (Tabelle 28; Abb. 14).

Der schrittweise Austausch von elektronegativen Chlor- gegen Methyl-Substituenten bei den Verbindungen **43-45** führt zu einer Abnahme der s-Elektronendichte der Si-C-Bindungen. Dieser Effekt wird durch die stetige Verkleinerung der Kopplungskonstanten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigt. In der Reihe der Verbindungen **43** bis **45** werden die Kopplungen  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  293.7 (**43**), 233.0 (**44**), 187.0 (**45**) stetig kleiner (Tabelle 28).

Bei der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie ist zu beachten, dass zur magnetischen Abschirmung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne mehrere Effekte beitragen, die nicht eindeutig separiert werden können. Bei Boranen mit Halogenatomen als Substituenten sind neben den  $\text{BX}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen auch  $\sigma$ -Bindungseffekte für die Abschirmung der  $^{11}\text{B}$ -Atome verantwortlich.

Die bessere  $^{11}\text{B}$ -Abschirmung im Brom- und besonders Iodboranen ist als Folge des Schweratomeffekts zu verstehen [93]. Dieser Effekt macht sich auch in den  $^{29}\text{Si}$ -Spektren der Verbindungen **34**, **38** und **39** beim Übergang von Chlor zu Iod bemerkbar (**34**:  $\delta^{29}\text{Si} = 22.2$ ; **38**:  $\delta^{29}\text{Si} = 16.9$ ; **39**:  $\delta^{29}\text{Si} = -4.2$ ). Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Verbindungen **43-47** liegen im erwarteten Bereich ( $\delta^{11}\text{B}$  (FcBBN) = 76.3 ppm [94]). Da unterschiedliche Effekte zur magnetischen Abschirmung der  $^{29}\text{Si}$ -Kerne beitragen, sind keine eindeutigen Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Systemen und den Siliciumatomen der Verbindungen



**43-47** möglich. Trotzdem soll versucht werden die  $^{29}\text{Si}$ -Daten der Verbindungen **43-47** zu interpretieren. Der  $\delta^{29}\text{Si}$ -Wert der Verbindung **44** zeigt im Vergleich zur Verbindungen **45** und **46** eine geringere Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des Cyclopentadienyl-Ringes mit dem Si-Atom. Der Austausch von einem Chloratom gegen eine Phenyl-Gruppe in Verbindung **43** führt zu einer Hochfeldverschiebung (Verbindung **47**). Der gleiche Effekt ist bei den 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Verbindungen **40** und **42** festzustellen. Die  $^{29}\text{Si}$ -Werte der Verbindungen **43-47** liegen aber im erwarteten Bereich ( $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{H})_2$ :  $\delta^{29}\text{Si} = -18.6$  [95];  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ :  $\delta^{29}\text{Si} = -17.5$ ;  $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiH}$ :  $\delta^{29}\text{Si} = -17.3$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiHCl}_2$ :  $\delta^{29}\text{Si} = -2.2$  [50a]).

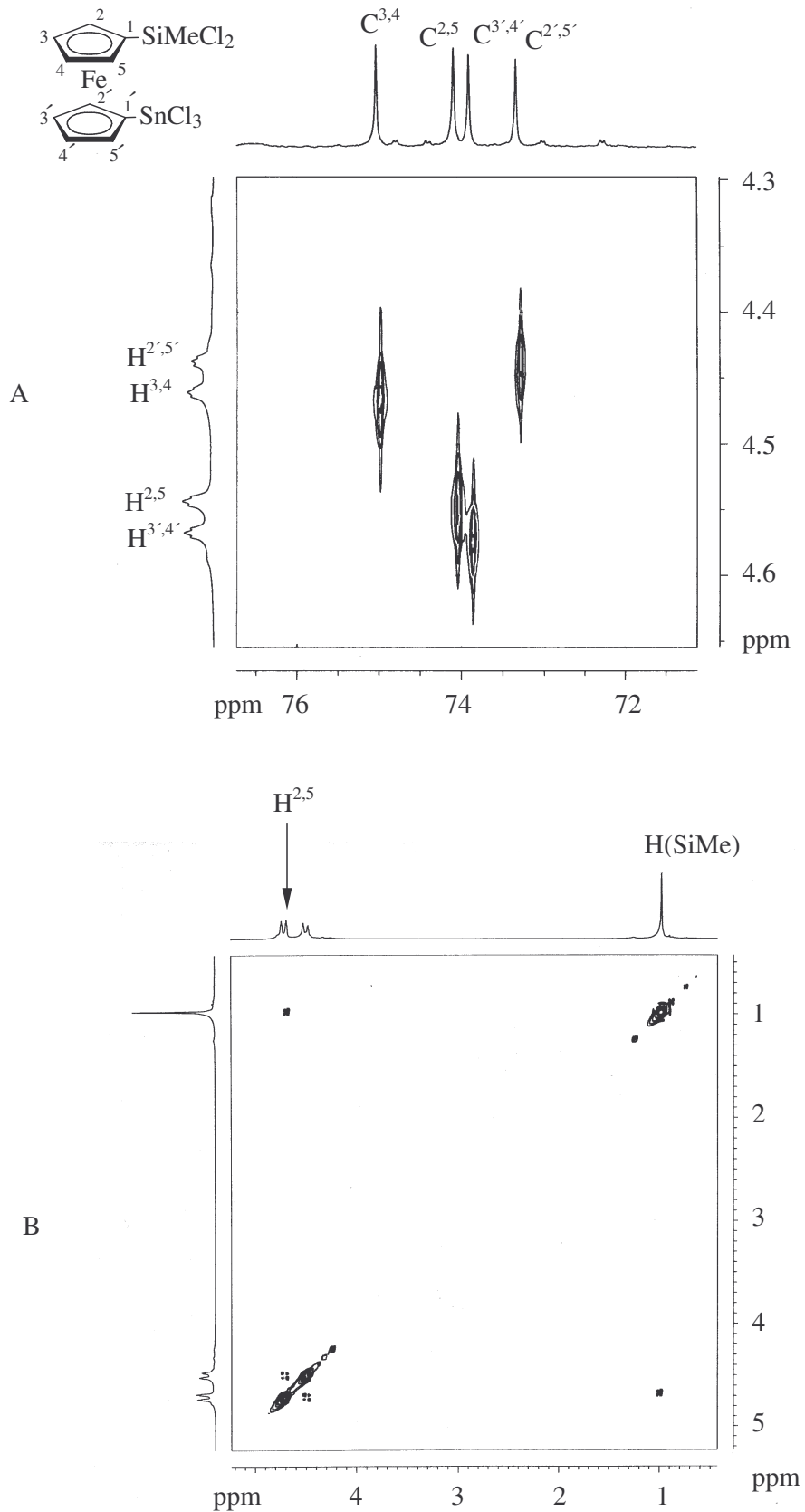
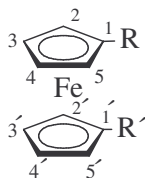
Abb. 14: A) 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experiment von **40**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 KB) 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektrum von **40**, in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K

Tabelle 28:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **32-47**

Verbindung			$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	
Nr.	R	R'	fc		Sonstige					
			H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>				
<b>32</b>	SiCl <sub>3</sub>	BPhCl	4.8 (t,2H), 4.75 (t, 2H), 4.40 (t, 2H), 4.29 (t, 2H)				Ph: 7.32-7.56 (m, 3H), 7.95-8.06 (m, 2H)	2.2	54.6	
<b>33</b>	SiCl <sub>3</sub>	BCl <sub>2</sub>	4.87 (t, 2H), 4.66 (t, 2H), 4.57 (t, 2H), 4.46 (t, 2H)					2.0	52.6	
<b>34<sup>b)</sup></b>	SiMeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	4.36 (t, 2H)	4.51 (t, 2H)	4.85 (t, 2H)	4.61 (t, 2H)	SiMe: 0.97 [123.7] <sup>c)</sup>	22.2	51.4	
<b>35<sup>b)</sup></b>	SiMeCl <sub>2</sub>	BPhCl	4.36 (t, 2H)	4.51 (t, 2H)	4.94 (t, 2H)	4.85 (t, 2H)	SiMe: 0.87 [123.9] <sup>c)</sup> Ph: 7.49-7.73 (m,3H); 8.10-8.23 (m,2H)	18.0	55.4	
<b>36</b>	SiPhCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	4.73 (t, 2H), 4.60 (t, 2H), 4.48 (t, 2H), 4.39 (t, 2H)				Ph: 7.38-7.49 (m,3H), 7.72-7.76 (m,2H)	10.3	52	
<b>37<sup>d)</sup></b>	SiMePhCl	BPhCl	4.23 (m,1H) 4.30 (m,1H)	4.43 (m,2H)	4.77 (m,1H) 4.82 (m,1H)	4.69 (m,1H) 4.73 (m,1H)	SiMe: 0.75 [122.1] <sup>c)</sup> Ph: 7.38-7.63 (m,6H), 8.03-8.07 (m,4H)	13.3	55.4	
<b>38</b>	SiMeClBr	BBr <sub>2</sub>	4.38 (t, 2H)	4.55 (t, 2H)	4.62 (t, 2H)	4.97 (t, 2H)	SiMe: 1.12 [119.5] <sup>c)</sup>	16.9	49.1	
<b>39<sup>d)</sup></b>	SiMeCl(I)	BI <sub>2</sub>	3.98 4.04 (m,2H)	4.21 (t, 2H)	4.40 (t, 2H)	4.65 (t, 2H)	SiMe: 0.89	-4.2	29.8	

Verbindung			$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{119}\text{Sn}$	
Nr.	R	R'	fc		Sonstige					
			$\text{H}^{2,5}$	$\text{H}^{3,4}$	$\text{H}^{2',5'}$	$\text{H}^{3',4'}$				
40 <sup>d)</sup>	SiMeCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>3</sub>	4.68 (t,2H)	4.52 (t,2H)	4.47 (t,2H)	4.73 (t,2H)	SiMe: 0.97 [123.6] <sup>c)</sup>	22.5		-14.0
41	SiMe <sub>2</sub> Cl	SnCl <sub>3</sub>	4.62 (t, 2H)	4.42 (t, 2H)	4.40 (t, 2H)	4.67 (t, 2H)	SiMe: 0.64 [122.0] <sup>c)</sup>	23.2		-14.0
42	SiMePhCl	SnCl <sub>3</sub>	4.57 (m, 1H) 4.60 (m, 1H)	4.44 (m, 1H) 4.46 (m, 1H)	4.36 (m, 1H) 4.38 (m, 1H)	4.64 (m, 2H)	SiMe: 0.86 [120.1] <sup>c)</sup> Ph: 7.40-7.73 (m,3H), 7.61-7.63 (m,2H)	13.2		-14.6
43	SiHCl <sub>2</sub>	BBN	4.22 (t, 2H)	4.26 (t, 2H)	4.38 (t, 2H)	4.52 (t, 2H)	SiH: 5.94 [293.7] <sup>e)</sup> 9-BBN: 1.48-2.10	-0.3	76.4	
44	SiHMeCl	BBN	4.12 (m, 1H) 4.22 (m, 1H)	4.27 (m, 2H)	4.36 (m, 2H)	4.47 (m, 2H)	SiH: 5.37 [233.0] <sup>e)</sup> [2.9] <sup>d)</sup> 9-BBN: 1.53-2.17	2.6	76.0	
45	SiHMe <sub>2</sub>	BBN	4.13 (m, 2H)	4.29 (m, 2H)	4.37 (m, 2H)	4.50 (m, 2H)	SiH: 4.59 [187.0] <sup>e)</sup> SiMe: 0.29 [2.8] <sup>d)</sup> 9-BBN: 1.56-2.17	-18.5	75.5	
46	SiHPhMe	BBN	4.20 (m, 1H) 4.26 (m, 1H)	4.33 (m, 2H)	4.43 (m, 2H)	4.50 (m, 2H)	SiH: 5.17 [195.5] <sup>e)</sup> SiMe: 0.55 [3.6] <sup>d)</sup> 9-BBN: 1.57-2.17 Ph: 7.23-7.26 (m, 3H), 7.63-7.64 (m, 2H)	-18.2	76.5	
47	SiHPhCl	BBN	4.22 (m, 1H) 4.30 (m, 1H)	4.32 (m, 1H) 4.40 (m, 1H)	4.45 (m, 2H)	4.50 (m, 1H) 4.53 (m, 1H)	SiH: 5.91 [283.2] <sup>e)</sup> 9-BBN: 1.54-2.32 Ph: 7.22 (m, 3H) 7.71-7.73 (m, 2H)	-3.4	77.0	

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

- b) Die Zuordnung des boryl-substituierten Cp-Ringes erfolgte mit Hilfe der Zuordnung von Fc-BRR' (R, R' = Cl, Cl oder Ph, Cl) [94] und die Zuordnung des silyl-substituierten Cp-Ringes durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimente.
- c)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ .
- d) Zugeordnet nach 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-, 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten.
- e)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ .
- f)  $^2J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ .

Typischerweise führt das chirale Zentrum in Verbindung **37** (Si) zu acht  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -NMR-Signalen für die Cyclopentadienyl-Ringe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 15).

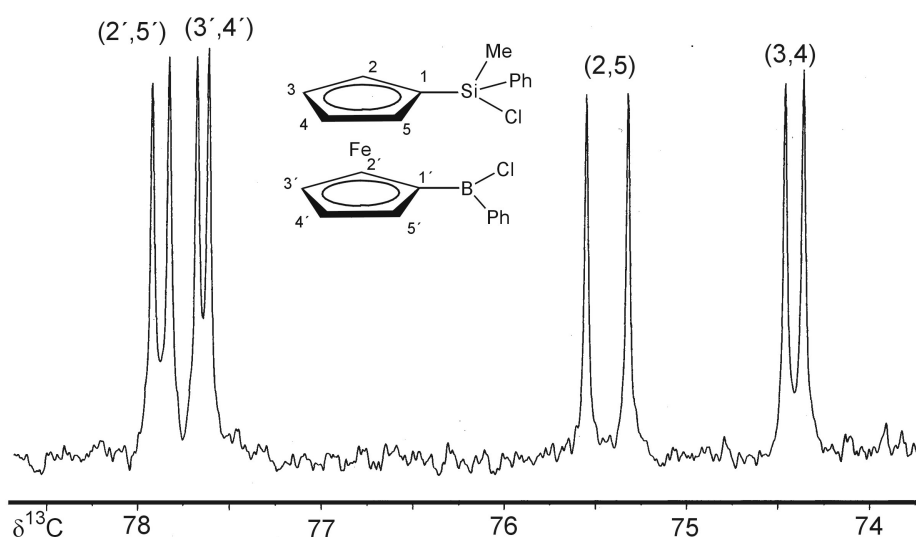


Abb. 15:  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -Resonanz-Signale der Cyclopentadienyl-Ringe der Verbindung **37**

Bei den Verbindungen **38**, **39**, **42**, **44**, **46** und **47** führt die Chiralität des Si-Atoms zu vier verschiedenen  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -NMR-Signalen für den silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ring (Tabelle 29). Die Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Cyclopentadienyl-Rings ( $\text{C}^{2,5}$ ,  $\text{C}^{3,4}$ ) der Verbindungen **33**, **34** und **35** erfolgte durch die refokussierte INEPT-Pulsfolge, basierend auf  $^nJ(^{13}\text{C}^1, ^1\text{H})$  ( $n = 2, 3$ ). Durch die refokussierte INEPT-Pulsfolge wurde auch die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  Kopplungskonstante zwischen dem  $\text{C}^1$ -Atom des silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Rings und dem  $^{29}\text{Si}$ -Kern bestimmt.

Der Austausch von Methyl-Gruppen in den Verbindungen **34** und **35** gegen elektronegative Chloratome (Verbindung **33**) führt zu einem Anstieg der s-Elektronendichte in den

verbleibenden Si-C- und C-H-Bindungen. Dies wird durch die Vergrößerung der Kopplungskonstanten deutlich. Der Vergleich von **34** und **35** mit **33** zeigt, dass durch den Me/Cl-Austausch die Kopplungen ( $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^1)$  99.6 Hz (**34**), 100.6 Hz (**35**), 127.8 Hz (**33**);  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^{2,5})$  8.1 Hz (**34**), 10.1 Hz (**33**)) größer werden. Auch beim Übergang von **45** nach **43** über **44** werden die Kopplungen ( $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^1)$  72.0 Hz (**45**), 103.5 Hz (**43**)) größer.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des Cyclopentadienyl-Rings ( $\text{C}^{2,5}$ ,  $\text{C}^{3,4}$ ) der Verbindungen **37**, **39** und **40** wurden durch 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimente zugeordnet (Abb. 14). Bei den 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Verbindungen **40** und **41** helfen die Kopplungen  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5})$  und  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$  bei der Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale im Bereich der Cyclopentadienyl-Ringe (Abb. 16).

Zur Bestimmung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des quartären Kohlenstoffatoms  $\text{C}^1$  der boryl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe der Verbindungen **33**, **34**, **38** und **39** waren Tieftemperatur-NMR-Messungen notwendig. Bei  $-60^\circ\text{C}$  konnte jeweils ein breites Signal (**33**:  $\delta^{13}\text{C}^1 = 69.8$ ; **34**:  $\delta^{13}\text{C}^1 = 69.9$ ; **38**:  $\delta^{13}\text{C}^1 = 69.7$ ; **39**:  $\delta^{13}\text{C}^1 = 68.2$  ppm) detektiert werden.

In der Reihenfolge  $\text{X} = \text{Cl}$  (**34**) >  $\text{Br}$  (**38**) >  $\text{I}$  (**39**) nehmen die Kopplungskonstanten  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}))$  mit zunehmender Größe des Halogenatoms ab.

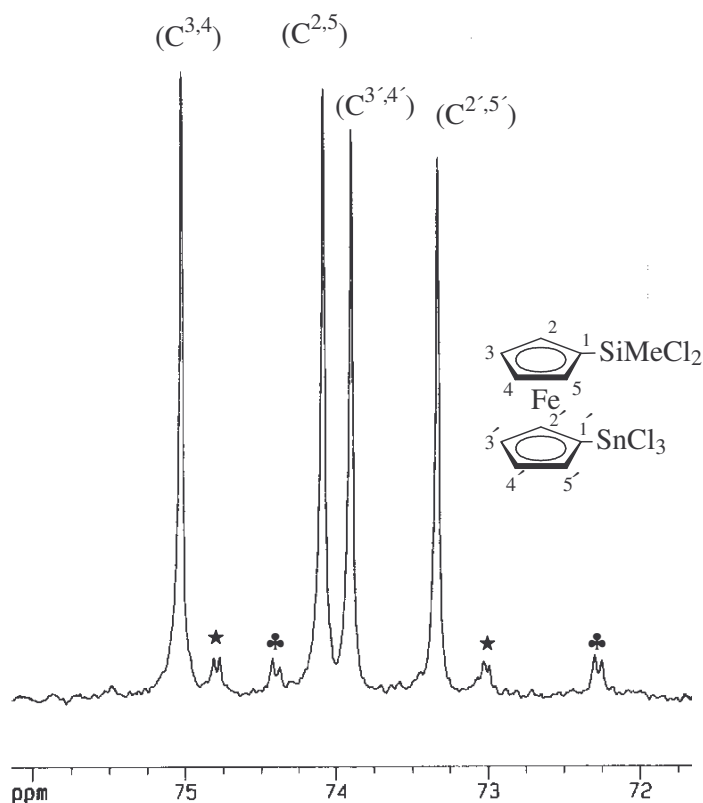
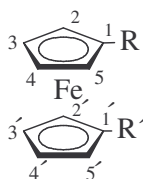


Abb. 16:  $^{13}\text{C}(\text{CH})$ -Resonanz-Signale der Cyclopentadienyl-Ringe von  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{SnCl}_3)$  (**40**); ♣  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5}) = 136.6 \text{ Hz}$ , ★  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4}) = 114.9 \text{ Hz}$

Tabelle 29:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **32-47**



Verbindung			fc				Sonstige
Nr.	R	R'	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup> oder Sn-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup> , C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3,4</sup> , C <sup>3',4'</sup>	
<b>32</b>	SiCl <sub>3</sub>	BPhCl	69.8	n.b. <sup>b)</sup>	74.6 77.9	75.0 78.2	Ph: 128.1( <i>m</i> ), 134.9( <i>p</i> ) 136.7( <i>o</i> ), 136.2( <i>i</i> )
<b>33</b>	SiCl <sub>3</sub>	BCl <sub>2</sub>	68.2 [127.8] <sup>c)</sup>	69.8 (br.) <sup>d)</sup>	75.0 [10.1] <sup>e)</sup> 77.3	75.5 [7.3] <sup>d)</sup> 78.6	

Verbindung			fc				Sonstige
Nr.	R	R'	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup> oder Sn-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup> , C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3,4</sup> , C <sup>3',4'</sup>	
34	SiMeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	68.2 [99.6] <sup>c)</sup>	69.9 (br.)	74.96 [8.1] <sup>e)</sup> 76.8	74.98 78.1	SiMe: 6.5 [72.8] <sup>c)</sup>
35	SiMeCl <sub>2</sub>	BPhCl	68.6 [100.6] <sup>c)</sup>	n.b.	74.5 77.6	74.6 77.8	SiMe: 6.0 [72.9] <sup>c)</sup> Ph: 136.2 (i), 136.8 (o) 128.1 (m), 135.1 (p)
36	SiPhCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	68.9	n.b.	75.2 76.9	75.5 78.4	SiPh: 132.9 (i), 132.3 (o), 128.3 (m), 131.7 (p)
37	SiMePhCl	BPhCl	69.3	n.b.	74.6, 74.8 77.1, 77.2	73.7, 73.8 76.1, 76.6	SiMe: 0.5 SiPh, BPh: 127.5, 127.6 (m); 131.5, 130.0 (p); 132.9, 134.3 (o); 135.2, 135.0 (i)
38	SiMeClBr	BrBBr <sub>2</sub>	70.4	69.7 (br.)	75.3, 75.4 77.8, 77.9	75.8, 75.8 79.3, 79.3	SiMe: 8.2 [70.1] <sup>c)</sup>
39	SiMeClI	BI <sub>2</sub>	72.0	68.2 (br.)	75.5, 75.8 79.6, 79.7	76.7, 76.8 80.6, 80.6	SiMe: 10.8 [66.5] <sup>c)</sup>
40	SiMeCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>3</sub>	69.8	72.0	73.3 [136.6] <sup>g)</sup> 74.1	73.9 [114.9] <sup>h)</sup> 75.0	SiMe: 6.8 [73.4] <sup>c)</sup>
41	SiMe <sub>2</sub> Cl	SnCl <sub>3</sub>	71.5	71.9	72.8 [136.4] <sup>g)</sup> 73.5	73.2 [114.6] <sup>h)</sup> 74.9	SiMe: 3.0
42	SiMePhCl	SnCl <sub>3</sub>	69.3	70.0	73.5 73.0, 73.7	75.4 72.9, 73,6	SiMe: 1.5 Ph: 128.2(m), 130.64(p), 133.4(o), 133.1(i)
43	SiHCl <sub>2</sub>	BBN	63.3 [103.5] <sup>c)</sup>	n.b.	72.4 [9.3] <sup>e)</sup> 75.3	71.7 [6.9] <sup>f)</sup> 75.1	9-BBN: 33.9, 28.7 (br.), 23.4



Verbindung			fc				Sonstige
Nr.	R	R'	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup> oder Sn-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup> , C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3,4</sup> , C <sup>3',4'</sup>	
44	SiHMeCl	BBN	65.2 [84.9] <sup>c)</sup>	n.b.	72.8, 72.3 74.9, 74.8	71.1, 71.0 74.7, 74.6	SiMe: -0.43 [59.4] <sup>c)</sup> 9-BBN: 33.9, 28.6 (br.), 23.5
45	SiHMe <sub>2</sub>	BBN	68.8 [72.0] <sup>c)</sup>	n.b.	73.3 75.3	70.7 75.0	SiMe: -3.2 [52.4] <sup>c)</sup> 9-BBN: 33.5, 29.2 (br.), 24.2
46	SiHPhMe	BBN	67.0 [73.8] <sup>c)</sup>	n.b.	74.0, 73.8 75.7, 75.6	71.3, 71.2 75.4, 75.3	SiMe: -4.4 [61.9] <sup>c)</sup> Ph: 128.2 ( <i>m</i> ), 129.7 ( <i>p</i> ), 134.7 ( <i>o</i> ), 136.6 ( <i>i</i> ) 9-BBN: 34.7, 29.2 (br.), 24.3
47	SiHPhCl	BBN	69.4	n.b.	73.9, 73.6 75.93, 75.89	72.0, 71.9 75.8, 75.6	Ph: 128.5( <i>m</i> ), 131.1( <i>p</i> ), 133.5 ( <i>i</i> ), 134.3( <i>o</i> ) 9-BBN: 34.6, 29.3 (br.), 24.2

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) n.b. = nicht beobachtet; br. = breit.

c)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

d) (br) = breit, bei 235 K gemessen.

e)  $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

f)  $^3J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

g)  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5})$ .

h)  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$ .

### 3.1.2 IR-Spektroskopie der Verbindungen 43-47

Die Absorptionen der Si-H-Streckschwingungen in den IR-Lösungsspektren (Toluol) der Verbindungen **43-47** sind in Tabelle 30 zusammengestellt. Die Absorptionen der Si-H-Streckschwingungen entsprechen den Bandenmustern bekannter hydrosilyl-substituierter Ferrocene wie 1,1'-Bis(dimethylsilyl)ferrocen ( $\nu(\text{Si-H})$ : 2116  $\text{cm}^{-1}$ ) [95, 96],  $\text{Fc}(i\text{Pr})_2\text{SiH}$  ( $\nu(\text{Si-H})$ : 2098  $\text{cm}^{-1}$ ) [95], 1,1'-Bis[methyl(phenyl)silyl]ferrocen ( $\nu(\text{Si-H})$ : 2140  $\text{cm}^{-1}$ ) [97] oder 1,1'-Bis(diphenylsilyl)ferrocen ( $\nu(\text{Si-H})$ : 2125  $\text{cm}^{-1}$ ) [65]. Die Wellenzahl der Si-H-Streckschwingungen in den IR-Spektren nimmt von **43** über **44** zu **45** bzw. von **47** zu **46** ab, was darauf hinweist, dass der  $\sigma$ -Bindungsanteil zwischen Si-Atom und H-Atom mit dem schrittweisen Austausch von elektronegativen Chlor- gegen Methyl-Substituenten abnimmt. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der Abnahme der Kopplungen  $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  beim Übergang von **43** nach **45** über **44** bzw. von **47** nach **46** (Tabelle 28).

Tabelle 30: IR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **43-47**

Verbindung	$\nu(\text{Si-H})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>43</b> $\text{fc}(\text{SiHCl}_2)(\text{BBN})$	2210
<b>44</b> $\text{fc}(\text{SiHMeCl})(\text{BBN})$	2167
<b>45</b> $\text{fc}(\text{SiHMe}_2)(\text{BBN})$	2119
<b>46</b> $\text{fc}(\text{SiHPhMe})(\text{BBN})$	2122
<b>47</b> $\text{fc}(\text{SiHPhCl})(\text{BBN})$	2169

<sup>a)</sup> in Lösung (Toluol) gemessen.

### 3.1.3 Massenspektrometrie der Verbindungen 38 und 39

Im EI-Massenspektrum der Verbindung **38** zeigt der Molekülpeak  $\text{M}^+$  hohe Intensität (100%), während der Molekülpeak  $\text{M}^+$  im Massenspektrum der Verbindung **39** wenig intensiv ist (4%). Abbildung 17 zeigt das nahezu identische beobachtete und berechnete Isotopenmuster des Molekülpeaks von **38**.

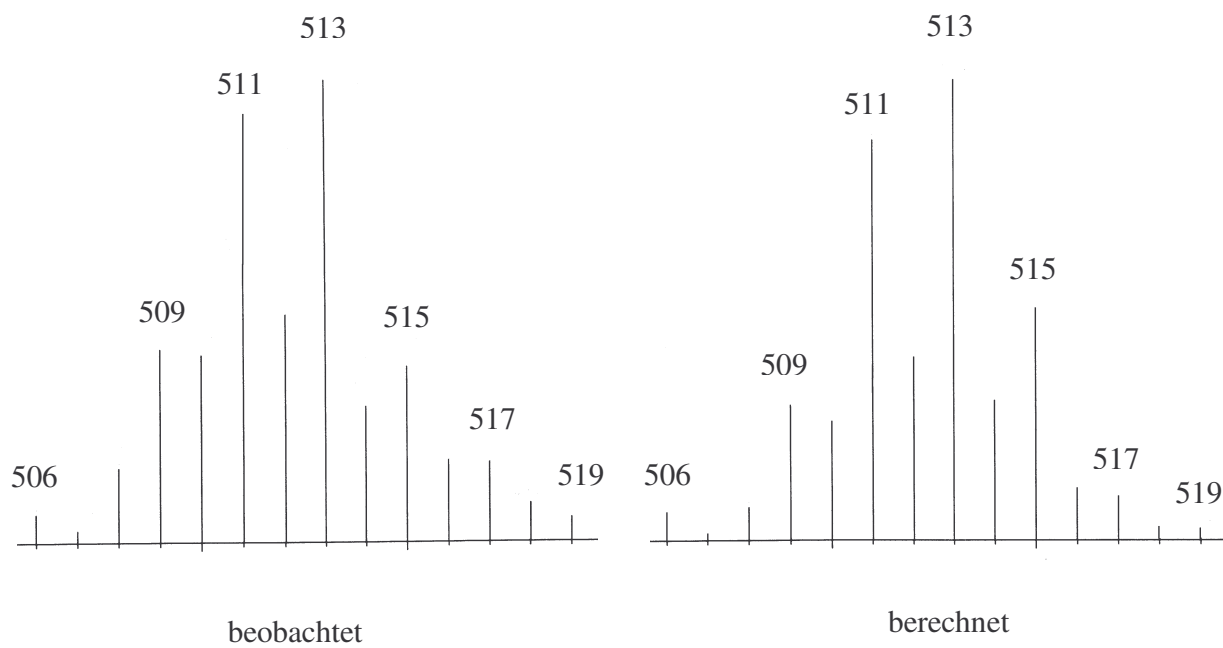


Abb. 17: Isotopenmuster des Molekülpeaks von  $\text{fc}(\text{SiMeClBr})(\text{BBr}_2)$  (**38**)

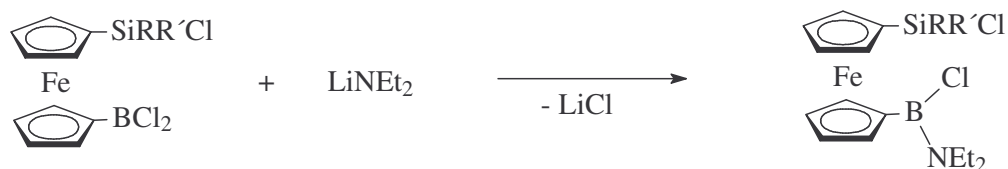
#### 4. Intramolekularer Ringschluss der 1,1'-disubstituierten Ferrocene zur Darstellung von [3]- und [4]Ferrocenophanen mit unterschiedlichen Heteroelementen in der Brücke

[3]Ferrocenophane mit zwei unterschiedlichen Heteroatomen oder mit gleichartigen Atomen in der Brücke sind bereits bekannt [98-105]. Die [3]Ferrocenophane sind meist nicht starre Moleküle. Mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen lässt sich in günstigen Fällen eine gehinderte intramolekulare Bewegung der Cyclopentadienyl-Ringe und der Brücke in Lösung nachweisen [106-111]. Weiterhin gibt es Untersuchungen, die Wechselwirkungen zwischen dem Eisenatom und Heteroelementen der aus drei Atomen bestehenden Brücke zeigen [112-117].

Die Brücke, welche die zwei Cyclopentadienyl-Ringe der [3]Ferrocenophane verbindet, kann aus Elementen der Hauptgruppe oder der Übergangsmetalle [110, 112, 118, 119] bestehen. Bisher wurden [3]Ferrocenophane mit direkt am Cyclopentadienyl-Ring gebundenen Bor- oder Siliciumatomen dargestellt [120-122]. [3]Ferrocenophane mit drei unterschiedlichen Heteroatomen in der Brücke wurden noch nicht synthetisiert. Über die Darstellung und Charakterisierung solcher [3]Ferrocenophane mit unterschiedlichen Heteroatomen in der Brücke wird in diesem Kapitel berichtet.

##### 4.1 Umsetzung von $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{BCl}_2)$ (21), $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{BCl}_2)$ (34) und $\text{fc}(\text{SiPhCl}_2)(\text{BCl}_2)$ (36) mit Lithiumdiethylamid

Ausgangsverbindung für die Darstellung der [3]Ferrocenophane sind Aminoborylferrocene. Ihre Stabilität beruht auf der Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem leeren  $p_z$ -Orbital des Boratoms. 1-[Chloro(dimethyl)silyl]-1'-[chloro(diethylamino)boryl]ferrocen (**48**), 1-[Dichloro(methyl)-silyl]-1'-[chloro(diethylamino)boryl]-ferrocen (**49**) und 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[chloro-(diethylamino)boryl]ferrocen (**50**) wurden durch eine selektive Reaktion mit Lithiumdiethylamid unter Salzeliminierung hergestellt. Die Si-Cl-Bindung wurde durch die Reaktion nicht verändert. Wegen des Stabilisierungseffekts der Amino-Gruppe kann man erwarten, dass die B-Cl-Bindung bei einer anschließenden Umsetzung selektiv weiterreagiert. Die funktionalisierten Si-Cl-Gruppen in den Molekülen **48**, **49** und **50** ermöglichen ebenfalls noch weitere Reaktionen (siehe Kapitel 4.3).

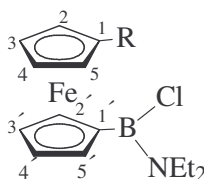


R, R' = Me, Me [22]; Me, Cl (**34**);  
Ph, Cl (**36**)

R, R' = Me, Me (**48**); Me, Cl (**49**);  
Ph, Cl (**50**)

#### 4.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

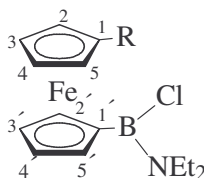
Tabelle 31 zeigt die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Verbindungen **48-50**. Die Zuordnung der  $\delta^1\text{H}$ -Werte der Cyclopentadienyl-Ringe ( $\text{H}^{2,5}$  und  $\text{H}^{3,4}$ ) wurde mit Hilfe von 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Experimenten der Verbindungen **48** und **49** getroffen. Die  $\delta^1\text{H}$ -Werte für die boryl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe ( $\text{H}^{2',5'}$  und  $\text{H}^{3',4'}$ ) der Verbindungen **48**, **49** und **50** sind im Vergleich zu den chloroboryl-substituierten Ferrocenen **32-37** aufgrund geringerer  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften der Boryl-Gruppe zu hohem Feld verschoben. Bei den Verbindungen **48-50** treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwei Signale für die Methyl-Gruppen des Diethylamino-Substituenten auf. Zurückzuführen ist dies auf die partielle Doppelbindung zwischen dem Bor- und Stickstoffatom, was zu einer relativ hohen Rotationsbarriere der B-N-Bindung führt. Beim Vergleich der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen **48-50** mit den chloroboryl-substituierten Ausgangsverbindungen **32-37** zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Struktur und der chemischen Verschiebung der Verbindungen. Der Austausch eines Chloratoms gegen die  $\text{NEt}_2$ -Gruppe führt auf Grund der  $\pi$ -Donorfähigkeit des Stickstoffatoms zu einer Hochfeldverschiebung (vgl.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten in Tabelle 31 mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten in Tabelle 28). Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Verbindungen **48-50** sind im Vergleich zu den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der Ausgangsverbindungen  $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{BCl}_2)$  [21],  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{BCl}_2)$  (**34**) und  $\text{fc}(\text{SiPhCl}_2)(\text{BCl}_2)$  (**36**) nahezu unverändert geblieben.

Tabelle 31:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **48-50**

Verbindung		fc				Sonstige	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$
Nr.	R	H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>			
<b>48</b>	SiMe <sub>2</sub> Cl	4.39 (t,2H)	4.44 (t,2H)	4.17 (t,2H)	4.37 (t,2H)	SiMe: 0.65 NEt <sub>2</sub> : 1.17 (t,3H), 1.22 (t,3H), 3.28-3.39 (m,4H)	23.2	36.5
<b>49</b>	SiMeCl <sub>2</sub>	4.47 (t,4H)	4.48 (t,4H)	4.29 (t,2H)	4.44 (t,2H)	SiMe: 1.00 NEt <sub>2</sub> : 1.17 (t,3H), 1.21 (t,3H), 3.27-3.39 (m,4H)	22.5	36.5
<b>50</b>	SiPhCl <sub>2</sub>	4.48 (m,5H), 4.37 (m,3H)				Ph: 7.40-7.53 (m,6H), 7.75-7.81 (m,4H) NEt <sub>2</sub> : 1.14-1.22 (m,6H), 3.24-3.34 (m,4H)	11.0	36.4

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **48-50** sind in der Tabelle 32 zusammengefasst. Mit Hilfe des INEPT-Experiments bei der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie wurde die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^1)$  Kopplungskonstante zwischen dem quartären Kohlenstoffatom des silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Rings und des  $^{29}\text{Si}$ -Kerns in der Verbindung **49** bestimmt. Sie entspricht mit 101.8 Hz in etwa den  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}^1)$  Kopplungskonstanten der analogen SiMeCl<sub>2</sub>-substituierten Verbindungen **34** und **35** (**34**: 99.6 Hz; **35**: 100.6 Hz; siehe Tabelle 29). Auch die dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum entnommene  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  Kopplungskonstante zwischen dem Kohlenstoffatom der Methyl-Gruppe und dem Si-Atom in der Verbindung **49** (72.8 Hz; siehe Tabelle 32) stimmt mit den vergleichbaren Kopplungskonstanten der Verbindungen **34** und **35** (**34**: 72.8 Hz; **35**: 72.9 Hz; siehe Tabelle 29) überein. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt im Bereich der NEt<sub>2</sub>-Gruppe zwei Signale für die CH<sub>3</sub>-Gruppen und zwei Signale für die CH<sub>2</sub>-Gruppen (Tabelle 32), was auf die partielle B=N-Bindung und die deshalb gehinderte Rotation der NEt<sub>2</sub>-Gruppe hinweist [123].

Tabelle 32:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **48-50**

Verbindung		fc						Sonstige
Nr.	R	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3',4'</sup>	
<b>48</b>	SiMe <sub>2</sub> Cl	68.8	n.b. <sup>b)</sup>	72.5	75.5	73.6	73.2	SiMe: 2.8 NEt <sub>2</sub> : $\delta(\text{CH}_2)$ : 43.5, 44.2 $\delta(\text{CH}_3)$ : 15.1, 15.7
<b>49</b>	SiMeCl <sub>2</sub>	66.9 [101.8] <sup>c)</sup>	68.5 (br.) <sup>d)</sup>	73.2	75.9	73.7	73.9	SiMe: 6.5 [72.8] <sup>e)</sup> NEt <sub>2</sub> : $\delta(\text{CH}_2)$ : 43.5, 44.2 $\delta(\text{CH}_3)$ : 15.0, 15.6
<b>50</b>	SiPhCl <sub>2</sub>	65.7	n.b.	73.5	76.3	74.1	74.4	SiPh: 128.2( <i>m</i> ), 131.4( <i>p</i> ), 133.4( <i>o</i> ) NEt <sub>2</sub> : $\delta(\text{CH}_2)$ : 43.5, 44.2 $\delta(\text{CH}_3)$ : 15.1, 15.7 133.7( <i>i</i> )

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) n.b. = nicht beobachtet.

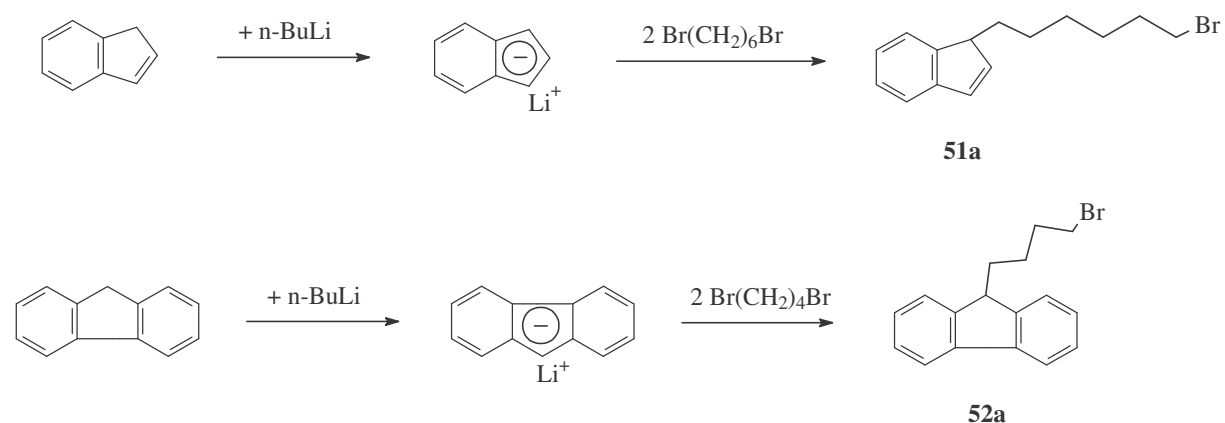
c)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

d) (br.) = breit, bei 235 K.

#### 4.2 Synthese und Charakterisierung von 6-(1H-3-indenyl)-1-hexanamin (**51**) und 4-(9H-9-fluorenyl)-1-butanamin (**52**)

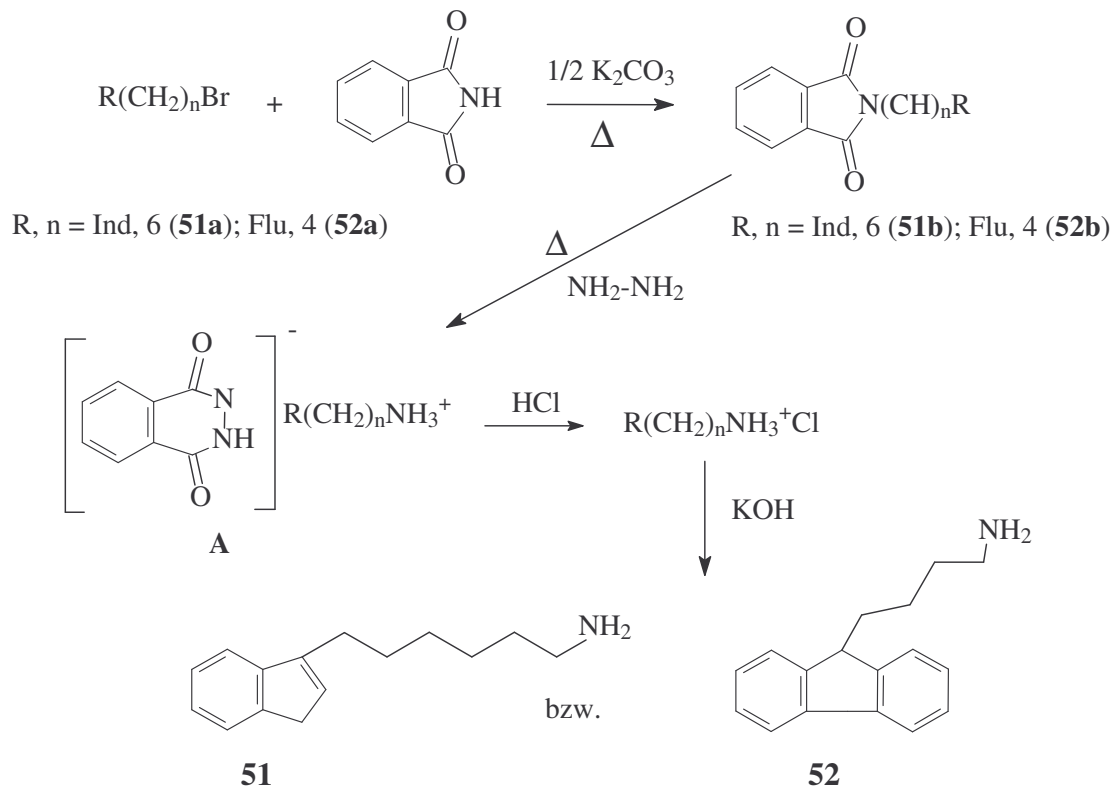
Die Darstellung von primären Aminen ist über mehrere Schritte möglich [124]. Die Synthese von **51** und **52** erfolgt über einen zweistufigen Syntheseweg. Zuerst wird  $\alpha$ -(1-Indenyl)- $\omega$ -bromhexan (**51a**) und  $\alpha$ -(9-Fluorenyl)- $\omega$ -brombutan (**52a**) durch „direkte Alkylierung“ [125]

von Indenyllithium und Fluorenyllithium synthetisiert. Wird die Umsetzung von Indenyllithium mit  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen in THF oder Diethylether durchgeführt, so erhält man die disubstituierten 1,1- und 1,3-Indenderivate als Nebenprodukte. In Pentan und mit einem zweifachen Überschuss an  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen findet nur eine Erstsabstitution in Position 1 des Indens statt, und man erhält das 1-bromalkyl-substituierte Indenderivat **51a** nach destillativer Trennung in 70%iger Ausbeute. Die Umsetzung von Fluorenyllithium mit einem zweifachen Überschuss an  $\alpha,\omega$ -Dibromalkanen findet in Pentan bei 0°C statt, und man erhält das in 9-Position substituierte Fluorenderivat **52a** nach Kristallisation in 65%iger Ausbeute.



Die zweite Stufe der Synthese von **51** und **52** erfolgt durch eine indirekte Alkylierung (Gabriel-Synthese) [126]. Bei dieser Methode wird eine „geschützte“ Form des Ammoniaks alkyliert. Das Phthalimid-Anion hat nukleophile Eigenschaften und kann mit Alkylhalogeniden Substitutionsreaktionen eingehen. Das Produkt ist ein *N*-Alkylphthalimid (**51b** und **52b**), dessen Hydrazinolyse in Methanol ein Alkylammoniumsalz als Zwischenprodukt (A) liefert [127]. Ein geeignetes Lösungsmittel für diese Alkylierung ist Dimethylformamid [DMF;  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ]. Anschließend wird durch Zugabe von konzentrierter Salzsäure das Hydrochlorid-Salz erhalten. Das Amin erhält man nach Zugabe von Kaliumhydroxid durch Extrahieren der wässrigen Phase mit Ether [128].





Die Charakterisierung der 1-Indenyl- und 9-Fluorenyl-Derivate **51** und **52** erfolgte mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 33 aufgeführt.

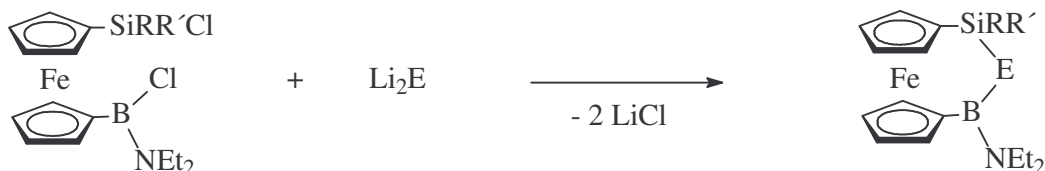
Tabelle 33:  $^1\text{H}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **51** und **52**

Nr.	Alkyl-Kette		Ind oder Flu		NH <sub>2</sub>	
	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{14}\text{N}$
<b>51</b>	-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> : 1.66 (m, 2H) -CH <sub>2</sub> Ind: 2.66 (t, 2H) -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -.: 1.38-1.49 (m, 6H), 2.50-2.57 (m, 2H)	CH <sub>2</sub> : 26.6, 27.5, 27.8, 29.3, 33.5, 37.5	7.11-7.45 (m, 4H) H <sup>2</sup> : 6.17 (m, 1H) H <sup>1</sup> : 3.30 (m, 1H)	C <sup>1</sup> : 42.0 C <sup>i</sup> : 145.4, 144.40, 144.36 CH: 118.8, 123.5, 124.3, 125.8, 127.5	1.78	-357.9
<b>52</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -.: 1.36 (m, 2H), 1.18 (m, 2H) -CH <sub>2</sub> Flu: 2.05 (m, 2H) -CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> : 2.57 (t, 2H)	CH <sub>2</sub> : 22.5, 32.6, 34.0, 41.8	7.24-7.44 (m, 4H) 7.49-7.52 (m, 2H) 7.73-7.76 (m, 2H) H <sup>o</sup> : 3.98 (t, 1H)	C <sup>o</sup> : 47.2 C <sup>i</sup> : 141.0, 147.2 CH: 119.7, 124.1, 126.7, 126.8		-357.3

### 4.3 Darstellung und Charakterisierung der [3]Ferrocenophane

Die Synthese von 1-Bora-2-sila-[2]ferrocenophanen durch eine Reduktion der Verbindungen **48** und **54** mit K/Na Legierung war nicht möglich. Es wurde berichtet, dass die Reduktion von 1,1'-Bis[amino(halogeno)boryl]ferrocen zur Darstellung von 1,2-Dibora-[2]ferrocenophan ebenfalls nicht erfolgreich war [129].

Die Verbindungen **48-50** wurden als Ausgangsverbindungen für die Darstellung der [3]Ferrocenophane **53-65** und von 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[(propylamino)chloroboryl]ferrocen (**66**) verwendet. Die Reaktion von **48** und **49** mit Lithiumchalkogeniden führt unter Abspaltung zweier Äquivalente LiCl zu einem intramolekularen Ringschluss und zur Bildung der [3]Ferrocenophane **53-55**. Die Verbindungen **48** und **49** konnten mit Li<sub>2</sub>Se und Li<sub>2</sub>Te nicht umgesetzt werden.

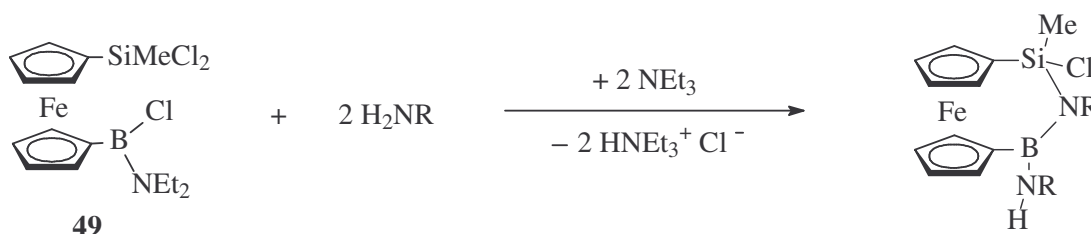
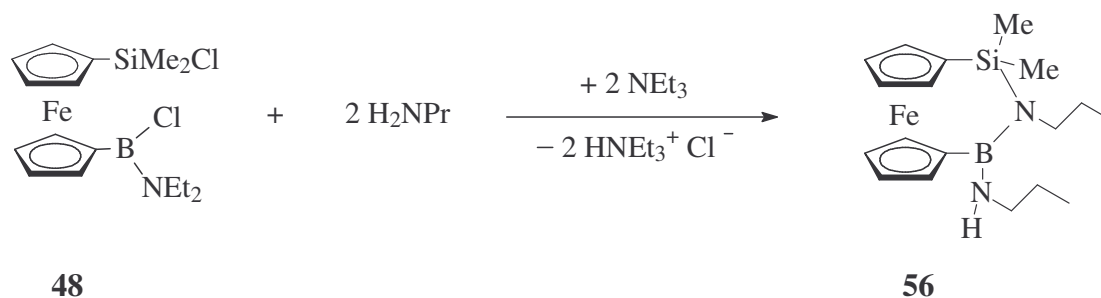


R, R' = Me, Me (**48**); Me, Cl (**49**)

R, R', E = Me, Me, S (**53**);  
Me, Cl, S (**54**);  
Me, Cl, O (**55**);

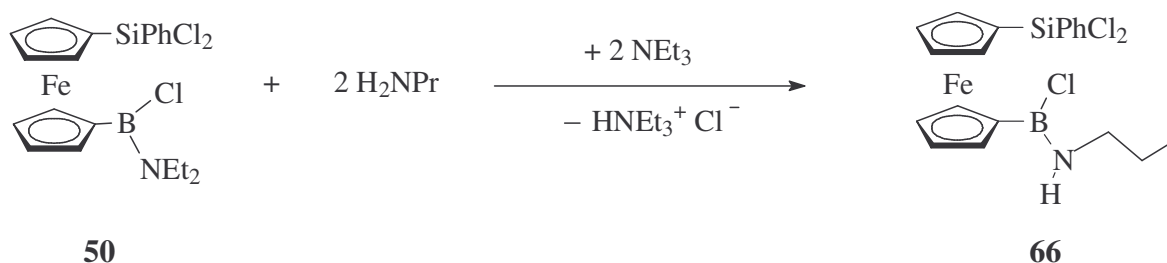
Die Umsetzung von 1-[Chloro(dimethyl)silyl]-1'-[chloro(diethylamino)boryl]ferrocen (**48**) und 1-[Dichloro(methyl)silyl]-1'-[chloro(diethylamino)boryl]ferrocen (**49**) mit primären

Aminen ermöglicht die Synthese der [3]Ferrocenophane **56-65**. Durch  $\text{Et}_3\text{N}$  wird der entstehende Chlorwasserstoff als Hydrochlorid abgefangen. Dadurch lässt sich die Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindung durch das gebildete  $\text{HCl}$  verhindern. Wegen der hohen Basizität der primären Amine [126] findet ein Austausch gegen die am Bor gebundene  $\text{NEt}_2$ -Gruppe statt. Dies konnte durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden (Kapitel 4.3.1.2).



R = Pr (**57**), Bu (**58**),  $^i\text{Pr}$  (**59**),  $^i\text{Bu}$  (**60**), Benzyl (**61**),  
 $(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$  (**62**),  $(\text{CH}_2)_4\text{Ph}$  (**63**),  $(\text{CH}_2)_6\text{Ind}$  (**64**),  
 $(\text{CH}_2)_4\text{Flu}$  (**65**)

1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[chloro(diethylamino)boryl]ferrocen **50** wurde auch mit Propylamin umgesetzt. Als Hauptprodukt dieser Reaktion wurde 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[chloro(propylamino)boryl]ferrocen (**66**) gefunden. Vermutlich erfolgte wegen dem höheren sterischen Anspruch der Phenyl-Gruppe am Siliciumatom kein Ringschluss zum [3]Ferrocenophan.

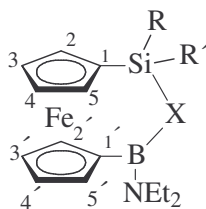


### 4.3.1 NMR-Spektroskopie

#### 4.3.1.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 53-55

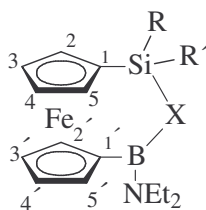
Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **53-55** sind den Tabellen 34 und 35 zu entnehmen. Die Zuordnung der entsprechenden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale wurde mittels zweidimensionaler homonuklearer  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-NMR-Experimente und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimente getroffen. Mittels  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektroskopie konnte die räumliche Nähe der SiMe-Gruppe zu  $\text{H}^{2,5}$  der silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe gezeigt werden. Die chemische Verschiebung für die  $^1\text{H}(\text{Me})$ - und  $^{13}\text{C}(\text{Me})$ -Signale der Ferrocenophane **53** und **54** zeigen, dass beim Vergleich von **53** mit **54** der Austausch einer Methyl-Gruppe gegen ein Chloratom wegen der größeren Elektronegativität des Chloratoms zur Tieffeldverschiebung führt. Bei den Ferrocenophanen **55** und **54** zeigen die  $\delta^1\text{H}(\text{Me})$ - und  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me})$ -Werte nicht den Trend, den man durch die induktiven Effekte des Chalkogenatoms erwarten würde. Mit zunehmender Größe des Chalkogens verschieben sich die Protonenresonanzen zu tieferem Feld. Dies wurde bei Methylsiliciumhalogeniden festgestellt und ist der Anisotropie der Metall-Halogen-Bindung zuzuschreiben [130]. Auch die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten offenkettigen Halogenverbindungen **34**, **38** und **39** zeigen einen analogen Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me})$ -Werte (**34**:  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me}) = 6.5$  ; **38**:  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me}) = 8.2$ ; **39**:  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me}) = 10.8$ ; siehe Tabelle 29).

Die Veränderung der  $\delta^1\text{H}$ - und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich der Cyclopentadienyl-Ringe durch unterschiedliche Chalkogene ist nur sehr gering und nicht charakteristisch. Für die Verbindungen **53-55** treten für die  $\text{NEt}_2$ -Gruppen am Boratom wegen der eingeschränkten Rotation um die B=N-Bindung in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils zwei Resonanzen für die  $\text{CH}_2$ - und die  $\text{CH}_3$ -Gruppen auf. Ein Vergleich der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Werte der Verbindungen **54** und **55** zeigt, dass die  $\pi$ -Donorfähigkeit eines Atoms in einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten abnimmt. So beobachtet man eine Verschiebung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen zu tiefem Feld [ $\delta^{11}\text{B} = 40.3$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = 23.3$  (**54**);  $\delta^{11}\text{B} = 29.7$ ,  $\delta^{29}\text{Si} = -0.02$  (**55**)].

Tabelle 34:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **53-55**

Verbindung				$\delta^1\text{H}$						$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$
				fc				Sonstige			
Nr.	X	R	R'	H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>	SiMe	NEt <sub>2</sub>		
<b>53</b>	S	Me	Me	4.21 (m, 2H)	4.24 (m, 2H)	4.28 (m, 2H)	4.37 (m, 4H)	0.59	1.04 (t,3H) 1.20 (t,3H) 3.13 (q, 2H) 3.50 (q, 2H)	11.8	41.4
<b>54</b>	S	Me	Cl	4.20 (m, 1H) 4.29 (m, 1H)	4.27-4.28 (m, 2H)	4.30 (m, 1H) 4.49 (m, 1H)	4.37-4.39 (m, 2H)	0.87	0.99 (t,3H) 1.14 (t,3H) 3.04 (q, 2H) 3.41 (q, 2H)	23.3	40.3
<b>55</b>	O	Me	Cl	4.20 (t,1H) 4.27 (t,1H)	4.24 (t,1H) 4.25 (t,1H)	4.29 (t,1H) 4.44 (t,1H)	4.38-4.40 (m, 2H)	0.70	0.96 (t,3H) 1.10 (t,3H) 2.96 (q, 2H) 3.16 (q, 2H)	-0.02	29.7

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

Tabelle 35:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **53-55**

Verbindung				fc					Sonstige		
Nr.	X	R	R'	Si-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3',4'</sup>	SiMe	N(Et) <sub>2</sub>	
										δ(CH <sub>2</sub> )	δ(CH <sub>3</sub> )
<b>53</b>	S	Me	Me	67.8	72.6	69.6	74.5	71.6	2.9	44.1, 44.3	15.1, 15.8
<b>54</b>	S	Me	Cl	67.9	73.5 73.4	70.6 70.4	75.8 73.8	72.3 72.9	6.9	44.1, 44.2	15.1, 15.8
<b>55</b>	O	Me	Cl	68.2	73.0 72.9	70.60 70.57	74.9 73.3	72.7 72.5	2.3	42.2, 42.3	15.7, 16.0

a) δ-Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

#### 4.3.1.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen 56-66

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **56-66** sind in den Tabellen 36, 37 und 38 zusammengestellt. Die Zuordnung der  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte der Verbindungen **56-65** gelingt durch 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY- und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Experimente und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimente.

Die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Methyl-Gruppe am Siliciumatom sowie die der Protonen der silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe sind bei der Verbindung **56** im Vergleich mit den halogenhaltigen Ferrocenophanen **57-65** zu hohem Feld verschoben. Für die Verbindungen **57-65** mit HNR''-Gruppen am Boratom und NR''-Gruppen in der Brücke treten jeweils unterschiedliche  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale auf, da beide Gruppen chemisch nicht äquivalent sind.

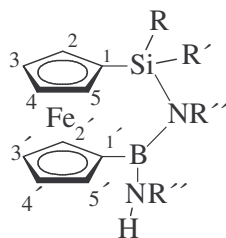
Bei der Verbindung **59** mit Isopropylamino-Gruppen am Boratom ist die Rotation um die B-N-Bindung für den HN*i*Pr-Substituent am Boratom bei RT wenig eingeschränkt, weil das Elektronendefizit des Boratoms durch BN(pp)π-Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom in der Brücke ausgeglichen werden kann. In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kann man zwei Resonanzen für die Methyl-Gruppen des HN*i*Pr-Substituenten am Boratom, und zwei Resonanzen für die Methyl-Gruppen des *i*Pr-Substituenten am Stickstoffatom der Brücke

beobachten, da das Si-Atom ein chirales Zentrum ist. Theoretisch wären bei einer gehinderten Rotation des H*Ni*Pr-Substituenten nicht nur vier  $^{13}\text{C}(\text{Me})$ -Resonanzen für den H*Ni*Pr-Substituenten zu erwarten (je zwei für cis und trans), sondern alle  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale müssten doppelt auftreten.

Den  $^1\text{H}$ - und 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY45-Spektren von Verbindung **61** ( $\delta^1\text{H} = 3.95$  ppm) ist zu entnehmen, dass die H-Atome der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit dem H-Atom der NH-Gruppe ( $\delta^1\text{H} = 3.36$  ppm) koppeln (7.5 Hz). Die Tieffeldverschiebung der  $^1\text{H}(\text{CH}_2)$ -Resonanzen ist für Benzylamino-Gruppen typisch.

Bei den Verbindungen **56-65** sind die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale im Vergleich zu den  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signalen der Ausgangsverbindungen **48** und **49** zu hohem Feld verschoben, da das Stickstoff-Brückenatom als  $\pi$ -Donor Wechselwirkungen mit dem Siliciumatom eingehen kann. Der Austausch eines elektronegativen Chloratoms in Verbindung **57** ( $\delta^{29}\text{Si} = 7.5$  ppm) gegen eine Methyl-Gruppe verschiebt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal zu hohem Feld (**56**:  $\delta^{29}\text{Si} = -0.55$  ppm).

Wie erwartet ist die Abschirmung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne der Verbindungen **56-65** im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **48** und **49** wegen der zusätzlichen  $\pi$ -Bindung zwischen dem verbrückten Stickstoff- und dem Boratom erhöht. Die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzsignale aller in diesem Kapitel vorgestellten Aminobora-[3]ferrocenophane liegen in einem relativ engen Bereich ( $\delta^{11}\text{B} = 32.0$ -36.1 ppm). Bei diesen Verbindungen ist das Boratom gut abgeschirmt. Die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der Cyclopentadienyl-Ringe mit dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Boratom ist schwächer als in den offenkettigen Verbindungen wie z.B. in 1,1'-Bis[bis(dimethylamino)boryl]ferrocen [94], weil die leeren  $p_z$ -Orbitale der Boratome der [3]Ferrocenophane aus der Ringebene gedreht sind. Wie aus der Tabelle 36 zu entnehmen ist, kann keine Verschiebungen der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale zu tieferem Feld gegenüber den analogen offenkettigen Verbindungen sowie 1,1'-Bis[bis(dimethylamino)boryl]ferrocen ( $\delta^{11}\text{B} = 35.1$  ppm) [94] beobachtet werden.

Tabelle 36:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **56-65**

Verbindung				$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$	
Nr.	R	R'	R''	fc						Sonstige
				H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>			
<b>56</b>	Me	Me	Pr	4.10 (t,2H)	3.95 (m,2H)	4.16 (m,2H)	4.29 (m, 2H)	SiMe: 0.29 [120.1] <sup>b)</sup> NR'': 0.77 (t,3H), 0.92 (t,3H), 2.73 (m,2H), 2.92 (m,2H), 1.31 (m,2H), 1.58 (m,2H)	-0.55	32.0
<b>57</b>	Me	Cl	Pr	4.36 (m,3H)	4.11 (m,1H)	3.97 (m,1H) 4.13 (m,1H)	4.20 (m,1H) 4.23 (m,1H)	SiMe: 0.66 [121.6] <sup>b)</sup> NR'': 0.77 (t,3H), 0.93 (t,3H), 2.74 (m,2H), 3.02 (m,2H), 1.30 (m,2H), 1.62 (m,2H)	7.5	32.9
<b>58</b>	Me	Cl	Bu	4.36 (m,3H)	4.09 (m,1H)	3.96 (m,1H) 4.12 (m,1H)	4.22 (m,2H)	SiMe: 0.67 NR'': 0.82 (t,3H), 0.97 (t,3H), 2.82 (m,2H), 3.07 (m,2H), 1.24 (m,2H), 1.35 (m,2H), 1.56 (m,2H), 1.67 (m,2H)	7.34	32.4
<b>59</b>	Me	Cl	<i>i</i> Pr	4.32 (m,3H)	4.08 (m,1H)	3.97 (m,1H) 4.10 (m,1H)	4.21 (m,1H) 4.19 (m,1H)	SiMe: 0.66 [122.5] <sup>b)</sup> NR'': 1.43 (d,3H), 1.38 (d,3H), 0.99 (d,3H), 1.10 (d,3H), 3.74 (m,1H), 3.44 (m,1H)	5.7	32.4



Verbindung				$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$	
Nr.	R	R'	R''	fc						Sonstige
				H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>			
60	Me	Cl	<i>i</i> Bu	4.34 (m,3H)	4.10 (m,1H)	3.99 (m,1H) 4.14 (m,1H)	4.22 (m,2H)	SiMe: 0.68 [122.4] <sup>b)</sup> NR'': 0.75 (d,3H), 0.78 (d,3H), 0.93 (m,3H), 0.98 (m,3H), 2.96 (m,2H), 2.67 (t,2H), 1.45 (m,1H), 1.94 (m,1H)	7.3	33.0
61	Me	Cl	PhCH <sub>2</sub>	4.47 (m,1H) 4.42 (m, 1H)	4.42 (m,1H) 4.25 (m,1H)	4.04 (m,1H) 4.23 (m,1H)	4.23 (m,2H)	SiMe: 0.63 [122.1] <sup>b)</sup> -NHCH <sub>2</sub> : 3.95 (d, 2H) NCH <sub>2</sub> : 4.50 (s, 2H) Ph: 7.13-7.40 (m,10H) NH: 3.36 (t, 1H) [7.5] <sup>c)</sup>	9.0	33.6
62	Me	Cl	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4.40 (m,3H)	4.12 (m,1H)	3.98 (m,1H) 4.12 (m,1H)	4.26 (m,2H)	SiMe: 0.63 [122.4] <sup>b)</sup> NR'': 2.53 (t,2H), 2.68 (t,2H), 2.82 (q,2H), 3.10 (m,2H), 1.30 (m,2H), 1.49 (m,4H), 1.68 (m,2H) Ph: 7.13-7.30 (m,10H)	7.8	32.4
63	Me	Cl	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	4.38 (m,3H)	4.11 (m,1H)	3.96 (m,1H) 4.11 (m,1H)	4.23 (m,2H)	SiMe: 0.67 NR'': 2.53 (t,2H),2.68 (t,2H), 2.82 (q,2H), 3.10 (m,2H), 1.30 (m,2H), 1.49 (m,4H), 1.68 (m,2H) Ph: 7.13-7.30 (m,10H)	7.5	32.7

Verbindung				$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$	
Nr.	R	R'	R''	fc						Sonstige
				H <sup>2,5</sup>	H <sup>3,4</sup>	H <sup>2',5'</sup>	H <sup>3',4'</sup>			
64	Me	Cl	Ind(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	4.35 (m,2H)	4.08 (m,1H) 4.35 (m,1H)	3.95 (m,1H) 4.11 (m,1H)	4.21 (m,2H)	SiMe: 0.67 [120.7] <sup>b)</sup> Ind: H <sup>1</sup> : 3.29, 3.30 (m,4H) Rest: 7.15-7.44 (m,8H), 6.14 (m,1H), 6.18 (m,1H) Die Kette: 3.07 (m,4H), 2.78 (m,4H), 2.51 (m,4H), 0.95 (m,2H), 1.10 (m,2H), 1.26 (m,2H), 1.38 (m,2H), 1.59-1.72 (m,4H)	7.4	32.0
65	Me	Cl	Flu(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	4.34 (m,2H)	4.18, 4.16 (m,2H)	3.77 (m,1H) 3.98 (m,1H)	4.30 (m,1H) 4.00 (m, 1H)	SiMe: 0.57 Flu: H <sup>9</sup> : 3.91(t,2H) Rest: 7.15-7.52 (m,12H), 7.69-7.77 (m,4H) Die Kette: 1.88 (m,2H), 2.04 (m,2H), 1.10-1.25 (m,4H), 2.66 (m,2H), 2.8-3.22 (m,6H)	7.3	30.5

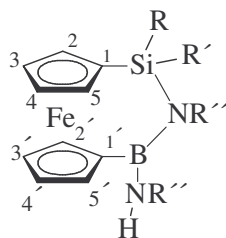
a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b)  $^1J(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ .

c)  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ .

Sowohl die Resonanzen der C<sup>2,5</sup>-Kohlenstoffatome als auch die Resonanzen der C<sup>2',5'</sup>-Kohlenstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind zu tiefem Feld verschoben. Wie erwartet ist der  $\delta^{13}\text{C}^1$ -Wert des silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Rings sowie der Me-Gruppe der SiMe-Substituenten der Verbindung **56** ( $\delta^{13}\text{C}^1 = 53.2$  ppm,

$\delta^{13}\text{C}(\text{Me})= 0.58$  ppm) im Vergleich zur Verbindung **57** ( $\delta^{13}\text{C}^1 = 60.0$  ppm,  $\delta^{13}\text{C}(\text{Me})= 3.5$  ppm) zu hohem Feld verschoben, da das elektronegative Chloratom gegen eine Me-Gruppe ausgetauscht wurde. Aufgrund der  $\pi$ -Donor-Fähigkeit des Stickstoffatoms in der Brücke in den Verbindungen **56-65** sind die  $^1J(^{29}\text{Si},^{13}\text{C}(\text{Me}))$ -Kopplungen kleiner als die der Ausgangsverbindungen **34** und **49**. Dies ist auch bei Verbindung **60** bei der durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-INEPT-Experiment gemessenen  $^1J(^{29}\text{Si},^{13}\text{C}^1)$ -Kopplung im Vergleich mit den  $^1J(^{29}\text{Si},^{13}\text{C}^1)$ -Kopplungen der Verbindungen **34** oder **49** (**60**: 91.2 Hz, siehe Tabelle 37; **34**: 99.6 Hz, siehe Tabelle 29; **49**: 101.8 Hz, siehe Tabelle 32) zu beobachten. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des quartären Kohlenstoffatoms des boryl-substituierten Cyclopentadienyl-Rings von Verbindung **60** ist im Vergleich mit Verbindung **49** zu hohem Feld verschoben (**60**: 59.7 ppm, siehe Tabelle 37; **49**: 68.5 ppm, siehe Tabelle 32).

Tabelle 37:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindungen **56-65**

Verbindung				fc						Sonstige
Nr.	R	R'	R''	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3',4'</sup>	
<b>56</b>	Me	Me	Pr	53.2	n.b.	73.4	71.7	69.8	72.2	SiMe: 0.58 [66.9] <sup>b)</sup> NR'': $\delta\text{CH}_2$ : 25.9, 26.9, 45.1, 46.5; $\delta\text{CH}_3$ : 11.2, 11.8
<b>57</b>	Me	Cl	Pr	60.0	n.b.	74.9 72.6	72.9 73.2	72.0 72.59	70.6 70.7	SiMe: 3.5 [63.9] <sup>b)</sup> NR'': $\delta\text{CH}_2$ : 25.5, 26.8, 45.1, 46.4; $\delta\text{CH}_3$ : 11.2, 11.8
<b>58</b>	Me	Cl	Bu	59.9	n.b.	74.8 72.9	72.6 73.1	71.9 72.5	70.5 70.7	SiMe: 3.5 [70.2] <sup>b)</sup> NR'': $\delta\text{CH}_2$ : 9.6, 20.6, 34.6, 35.9, 42.9, 44.3; $\delta\text{CH}_3$ : 13.9, 14.0
<b>59</b>	Me	Cl	<i>i</i> Pr	60.0	n.b.	74.5 72.8	73.1	72.2 72.75	70.9 71.0	SiMe: 3.6 [72.4] <sup>b)</sup> NR'': $\delta\text{CH}_3$ : 24.0, 24.2, 26.8; $\delta\text{CH}$ : 44.1, 44.4
<b>60</b>	Me	Cl	<i>i</i> Bu	60.3 [91.2] <sup>b)</sup>	59.7 <sup>c)</sup>	75.1 72.9	72.7 73.2	72.6 73.0	70.7 70.9	SiMe: 4.2 [63.6] <sup>b)</sup> NR'': $\delta\text{CH}_3$ : 19.9, 20.4, 20.8; $\delta\text{CH}_2$ : 51.1, 51.9; $\delta\text{CH}$ : 29.7, 31.3
<b>61</b>	Me	Cl	PhCH <sub>2</sub>	59.8	n.b.	75.2 73.0	73.2 73.5	72.1 72.8	70.9 71.1	SiMe: 3.5 [67.5] <sup>b)</sup> NR'': $\delta(\text{NHCH}_2)$ : 47.2; $\delta(\text{NCH}_2)$ : 47.8; Ph: 126.1, 128.0 (m); 126.2, 128.5 (o); 126.7, 128.4 (p); 140.7, 142.5 (i)

Verbindung				fc						Sonstige
Nr.	R	R'	R''	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3',4'</sup>	
62	Me	Cl	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	59.8	n.b.	74.8 72.7	73.1 73.3	71.9 72.4	70.7 70.9	SiMe: 3.3 [67.5] <sup>b)</sup> NR'': δ(NCH <sub>2</sub> ), δ(PhCH <sub>2</sub> ): 38.5, 39.9, 44.5, 46.4; Ph: 126.1, 126.2 ( <i>m</i> ); 128.4, 128.5 ( <i>p</i> ); 128.7, 128.9 ( <i>o</i> ); 139.6, 139.7 ( <i>i</i> )
63	Me	Cl	Ph(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	59.7	n.b.	74.8 72.6	72.9 73.1	71.9 72.5	70.6 70.7	SiMe: 3.4 [68.7] <sup>b)</sup> NR'': δ(NCH <sub>2</sub> ), δ(PhCH <sub>2</sub> ): 43.0, 44.3, 35.4, 35.4; δ(-CH <sub>2</sub> -): 28.2, 28.9, 31.7, 33.2; Ph: 125.2, 125.5 ( <i>m</i> ); 128.1, 128.2 ( <i>p</i> ); 128.25( <i>o</i> ); 142.0, 142.3 ( <i>i</i> )
64	Me	Cl	Ind(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	59.9	n.b.	74.9 72.6	72.9 73.2	72.0 72.58	70.7 70.6	SiMe: 3.5 NR'': δC <sup>1</sup> H <sub>2</sub> : 37.6; δCH <sub>2</sub> : 44.6, 43.2, 33.7, 2.4, 29.5, 29.3, 28.0, 27.9, 27.6, 27.4, 26.5; Ind: 118.86, 118.9, 123.67, 123.7, 124.37, 124.4, 125.88, 125.9, 127.6, 127.7, 128.2, 129.0; δC <sup>i</sup> : 144.46, 144.5, 145.5

Verbindung				fc						Sonstige
Nr.	R	R'	R''	Si-C <sup>1</sup>	B-C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>2',5'</sup>	C <sup>3',4'</sup>	
<b>65</b>	Me	Cl	Flu(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	59.8	n.b.	74.8 72.7	72.9 73.2	72.0 72.5	70.6 70.7	SiMe : 3.5 NR'': δCH <sub>2</sub> : 22.4, 23.2, 32.6, 32.7, 33.8, 39.7, 42.2, 42.8, 45.9; Flu: δC <sup>i</sup> : 141.0, 141.1, 147.2, 147.3; δCH: 119.7, 119.8, 124.3, 126.8, 126.85, 126.9; δC <sup>9</sup> H: 47.2, 47.3

a) δ-Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

b) <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C) [Hz].

c) In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei 233K.

Tabelle 38: <sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>29</sup>Si- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindung **66**

Verbindung	δ <sup>1</sup> H		δ <sup>13</sup> C		δ <sup>29</sup> Si	δ <sup>11</sup> B
	fc	Sonstige	fc	Sonstige		
<b>66</b> fc[SiPhCl <sub>2</sub> ]- [BCl(NHPr)]	4.04-4.25	Ph: 7.37-7.42 (m,6H), 7.71-7.80 (m,4H); NH(Pr): 0.90 (m,3H), 2.88 (m,2H), 1.51 (m,2H)	73.5, 74.1, 74.4, 76.3	δCH <sub>3</sub> : 11.5; δCH <sub>2</sub> : 43.4, 27.6; SiPh: 128.0 ( <i>m</i> ), 131.2 ( <i>p</i> ), 133.2 ( <i>o</i> ), 133.6 ( <i>i</i> )	10.9	32.0

a) δ-Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub>, bei 298 K.

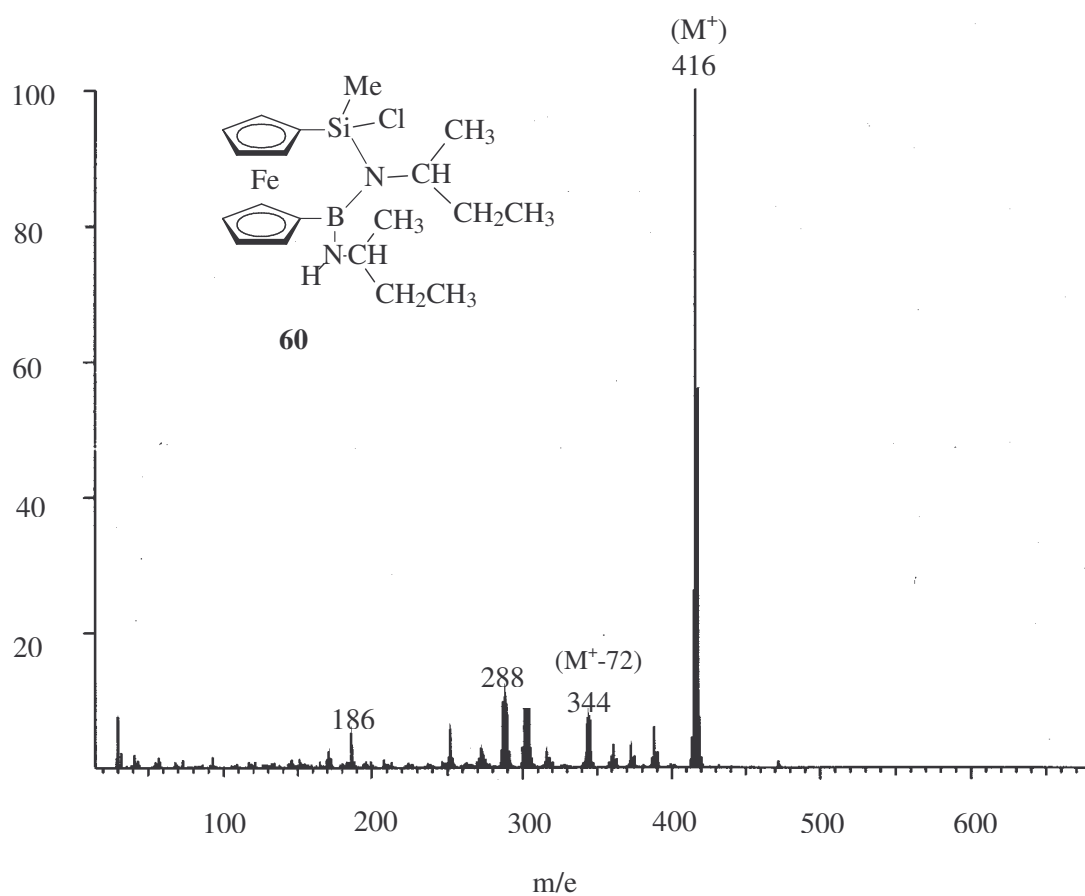
### 4.3.2 Massenspektrometrie

Sowohl in den EI-Massenspektren der Verbindungen **53-65** als auch in den FD-Massenspektren der Verbindungen **54, 60, 63** und **64** treten die Molekülonen als Basispeaks hoher Intensität in Erscheinung. In Tabelle 39 sind die massenspektrometrischen Daten der ausgewählten Verbindungen **55, 58, 60, 62** und **63** zusammengefasst. Die Abbildungen 18 und 19 zeigen das EI-Massenspektrum und das Isotopenmuster der Verbindung **60**, stellvertretend für die [3]Ferrocenophane **56-65**.

Tabelle 39: Massenspektrometrische Daten der Verbindungen **55**, **58**, **60**, **62** und **63**

Komplex	m/e	R <sup>a)</sup>	m/e	I(M <sup>+</sup> )%	I(R)%
<b>55</b>	361 (M <sup>+</sup> )	NEt <sub>2</sub>	72	100%	71%
<b>58</b>	416 (M <sup>+</sup> )	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	72	100%	8%
<b>60</b>	416 (M <sup>+</sup> )	NH( <i>i</i> Bu)	72	100%	8%
<b>62</b>	512 (M <sup>+</sup> )	NH(CH <sub>2</sub> Ph)	120	100%	12%
<b>63</b>	568 (M <sup>+</sup> )	NH(CH <sub>4</sub> Ph)	148	100%	12%

a) Von M<sup>+</sup> abgespaltetes Fragment.

Abb. 18: EI-Massenspektrum der Verbindung **60**

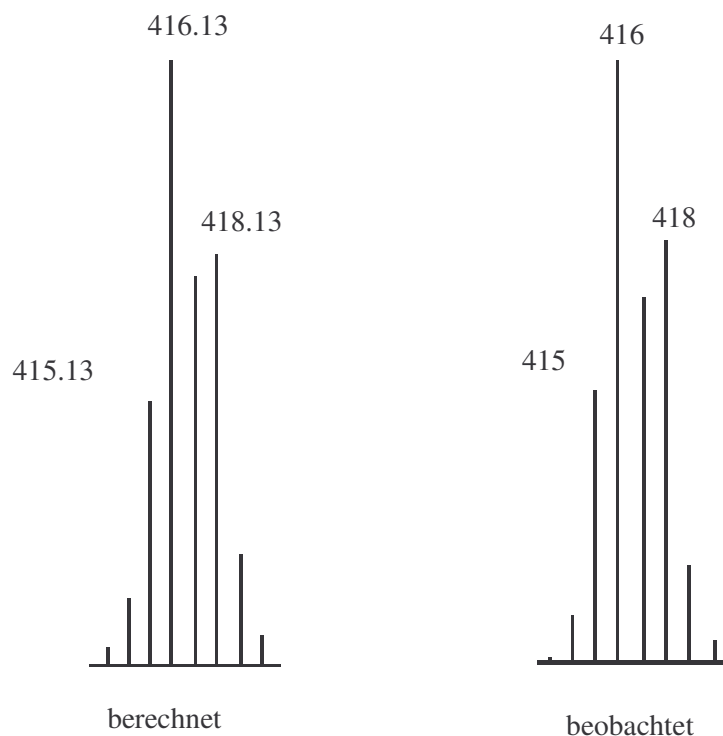
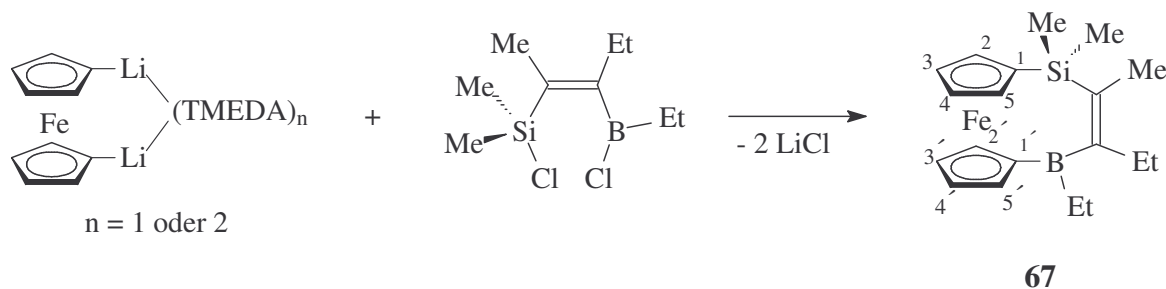


Abb. 19: Isotopenmuster des Molekülpeaks von **60**

#### 4.4 Darstellung und Charakterisierung des [4]Ferrocenophans **67**

Manners und Mitarbeiter berichteten 1992 über die Insertion von Acetylenen in die Si-Si-Bindung von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-[2]ferrocenophan [131]. Im Jahr 1999 wurde die Reaktion von Dilithioferrocen [ $\text{fcLi}_2(\text{TMEDA})$ ] mit *cis*-(R)[ $\text{BCl}(\text{NMe}_2)\text{C}=\text{C}[\text{BCl}(\text{NMe}_2)](\text{R})$ ] (R = 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) zur Darstellung von 2,3-Dehydro-1,4-dibora-[4]ferrocenophan untersucht [132]. Über die Platin-katalysierte Reaktion von 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-distanna-[2]ferrocenophan mit Alkinen zur Darstellung der 1,4-Distanna-[4]ferrocenophane wurde ebenfalls berichtet [133]. Diese Verbindungen enthalten ungesättigte C=C-Bindungen und reaktive Metall-Kohlenstoff-Bindungen und stellen somit ein attraktives Edukt für weitere Umwandlungen dar. Über die Darstellung von 1,1,2-Trimethyl-3,4-diethyl-2,3-dehydro-1,4-silabora-[4]ferrocenophan (**67**) wurde nicht berichtet. Die Synthese wird im folgenden beschrieben, wobei die Vergrößerung der Brücke auf vier Atome ([4]Ferrocenophane) im Vergleich mit [3]Ferrocenophanen NMR-spektroskopisch (insbesondere <sup>57</sup>Fe-NMR-spektroskopisch (Kapitel 5)) untersucht wird. Die Darstellung der Verbindung **67** erfolgte durch eine Reaktion von  $\text{fcLi}_2(\text{TMEDA})$  mit (*E*)-2-[Chloro(dimethyl)silyl]-3-[chloro(ethyl)boryl]-2-penten [134] unter Salzeliminierung.





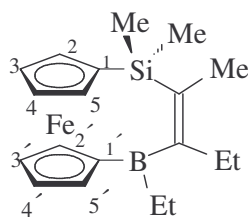
Die Verbindung **67** wurde durch  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und mit Hilfe von Massenspektrometrie charakterisiert.

#### 4.4.1 NMR-spektroskopische Charakterisierung

Die Tabellen 40 und 41 geben die NMR-Daten der Verbindung **67** wieder. Das Molekül ist unsymmetrisch, deshalb treten acht Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für die Wasserstoffe bzw. CH-Einheiten der Cyclopentadienyl-Ringe auf. Für die Methyl-Gruppen am Siliciumatom in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind ebenso zwei Signale zu beobachten. In Verbindung **67** wurde wie bei den offenkettigen Verbindungen **43-47** (Tabelle 28) das zu hohem Feld verschobene Pseudotriplett den  $\text{H}^{2',5'}$ -Atomen des boryl-substituierten Cyclopentadienyl-Rings und das zu tiefem Feld verschobene Pseudotriplett den  $\text{H}^{3',4'}$ -Atomen zugeordnet. Für den silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ring wurden ebenfalls wie bei der offenkettigen Verbindung **1** (Tabelle 1) das Pseudotriplett bei hohem Feld den  $\text{H}^{2,5}$ -Atomen und das Pseudotriplett bei tiefem Feld den  $\text{H}^{3,4}$ -Atomen zugeordnet. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe der 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY-Spektroskopie.

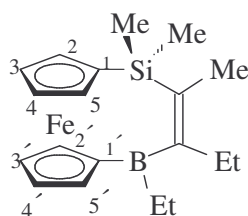
In dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 2-(Chlorodimethylsilyl)-3-(chloroethylboryl)-2-penten ist die magnetische Abschirmung der  $^{11}\text{B}$ -Kerne im Vergleich zu der von **67** gering. Der  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert der Verbindung **67** ist im Vergleich zum  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 2-(Chlorodimethylsilyl)-3-(chloroethylboryl)-2-penten ( $\delta^{11}\text{B} = 70.5 \text{ ppm}$ ) [134] zu hohem Feld verschoben. Diese bessere Abschirmung des  $\delta^{11}\text{B}$ -Kerns kann durch den Entzug von Elektronendichte aus dem aromatischen System der Ferrocenyl-Gruppe erklärt werden. Ein ähnlicher Effekt ist im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen die mit dem Boratom verbundenen Kohlenstoffatome aufgrund der Kopplung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns ( $I = 3/2$ ) mit den  $^{13}\text{C}$ -Kernen (Tabelle 41) breite Signale.

Die  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von **67** wurden mit Hilfe des  $^{13}\text{C}$ -NMR-INEPT-Experiments bestimmt.

Tabelle 40:  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindung **67**

	$\delta^1\text{H}$				$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{11}\text{B}$			
	fc						Sonstige		
	$\text{H}^{2,5}$	$\text{H}^{3,4}$	$\text{H}^{2',5'}$	$\text{H}^{3',4'}$			$\text{SiMe}_2$	BEt	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$
<b>67</b>	3.98 (m, 1H)	4.23 (m, 1H)	4.07 (m, 1H)	4.61 (m, 1H)	0.16 0.22	1.09 (t, 3H) 1.47 (q, 2H)	Et: 0.97 (t, 3H), 2.02-2.22, 2.40-2.52 (m, 2H) Me: 1.83 (s, 3H)	-12.0	65.9

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

Tabelle 41:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Verbindung **67**

	fc						Sonstige		
	$\text{Si-C}^1$	$\text{B-C}^{1'}$	$\text{C}^{2,5}$	$\text{C}^{3,4}$	$\text{C}^{2',5'}$	$\text{C}^{3',4'}$	$\text{SiMe}_2$	BEt	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Et} \end{array}$
<b>67</b>	66.0 [79.1] <sup>b)</sup>	57.3 (br.) <sup>c)</sup>	74.0 74.5	72.3 72.7	74.7 78.9	76.4 76.5	-1.5, -0.41 [52.4] <sup>b)</sup>	$\delta\text{CH}_2$ : 16.1 (br.) <sup>c)</sup> $\delta\text{CH}_3$ : 10.3	$\text{C}=\text{C}$ : 131.6 [68.8] <sup>b)</sup> , 162.5 (br.) <sup>c)</sup> $=\text{CEt}$ : $\delta\text{CH}_3$ : 13.4, $\delta\text{CH}_2$ : 23.6 $=\text{CMe}$ : 16.4

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei 298 K.

b)  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ .

c) breit.

#### 4.4.2 Massenspektrometrie

Im EI-Massenspektrum der Verbindung **67** (Abb. 20) tritt der Molekülpeak  $M^+$  mit einer Intensität von 100% auf. Als einer der ersten Fragmentierungsschritte kann die Eliminierung der Ethyl-Gruppe am Boratom beobachtet werden ( $M^+ - 29$ , 16%). Die berechneten und beobachteten Isotopenmuster stimmen gut überein.

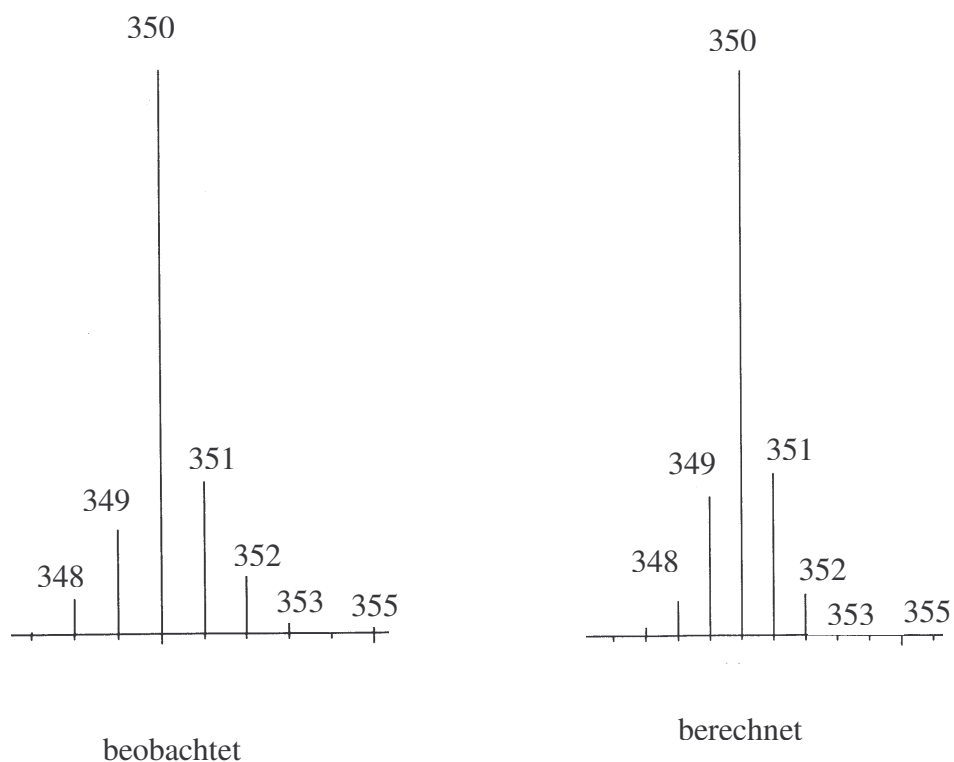


Abb. 20: Isotopenmuster des Molekülpeaks von **67**

## 5. $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie

Die Bedeutung der Ferrocenchemie z.B. in der Materialwissenschaft [112, 135], macht den systematischen Einsatz physikalischer Messmethoden zur Aufklärung der Struktur der Verbindungen erforderlich. Allgemein gebräuchliche Methoden zur Ermittlung der prinzipiellen Struktureigenschaften von Ferrocenderivaten in Lösung sind etwa die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und (soweit möglich) die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie und für kristalline Festkörper die Röntgenstrukturanalyse. Um möglichst genaue Daten über die elektronische Struktur von Ferrocenderivaten zu erhalten, kann zusätzlich die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie [136] eingesetzt werden. Die chemische Verschiebungen der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne ( $\delta^{57}\text{Fe}$ ) von bekannten eisenhaltigen Verbindungen zeigen, dass die magnetische Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne sehr empfindlich auf kleine Veränderungen der elektronischen Struktur reagiert [45, 137]. Wegen den unvoreilhaftigen NMR-spektroskopischen Eigenschaften des  $^{57}\text{Fe}$ -Kernes ( $^{57}\text{Fe}$ :  $I = 1/2$ ; natürliche Häufigkeit 2.2%; Empfindlichkeit im Vergleich mit  $^{13}\text{C}$ :  $4.19 \times 10^{-3}$ ) müssen spezielle Anforderungen an die technische Ausstattung des NMR-Spektrometers gestellt werden. Ein spezieller Probenkopf zur Unterbringung von größeren Mengen der Probensubstanz ist von Vorteil. Auch wegen der langen Messzeiten (12-24 h), die bei der Einzelimpuls-NMR-Spektroskopie benötigt werden, ist die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie bisher kaum verwendet worden [136, 138-143]. Die Verbesserung der NMR-Spektrometer [45, 144] hat inzwischen die Lösungs- $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie von Ferrocenverbindungen erleichtert. Einzelimpuls-Methoden können angewendet werden, da die Relaxationszeiten  $T_1(^{57}\text{Fe})$  als eine Folge des chemischen Verschiebungs-Anisotropie (CSA)-Relaxationsmechanismus [145] relativ kurz (im Allgemeinen weniger als 3 s für  $B_0 \geq 8.4$  T) sind. Polarisationstransfer (PT) kann bei kleinen  $^2J(^{57}\text{Fe}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten ( $0.5 \pm 0.2$  Hz) die Messung von  $\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektren in günstigen Fällen in sehr kurzer Zeit ermöglichen [144]. Ferrocenderivate können leicht von paramagnetischen Verunreinigungen getrennt werden. Dies ist wichtig für  $^1\text{H} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$  PT-Experimente damit die transversale Relaxationszeiten der  $^1\text{H}$ - und  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne nicht zu kurz werden.

Da bei früheren  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Untersuchungen von Ferrocenderivaten [136, 138-143] der Einfluss von Heteroelement-Substituenten nicht bestimmt wurde, wird in diesem Kapitel die Messung der  $^{57}\text{Fe}$ -chemischen Verschiebung ( $\delta^{57}\text{Fe}$ ) von bekannten silyl-, germyl-, stannyl-, und boryl-substituierten Ferrocenen sowie von bekannten und neuen 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit gleichen oder unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position und einigen [m]Ferrocenophanen beschrieben.

## 5.1 $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie bekannter mono- und disubstituierter Ferrocene - Vergleich mit $^{55}\text{Mn}$ -NMR-Spektren von Mangan-Sandwich-Komplexen

Die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der ausgewählten silyl-, germyl-, stannyl- und boryl-substituierten Ferrocenverbindungen, sowie die von Ferrocen und alkyl-substituierter Ferrocene sind in Tabelle 42 zusammengefasst. Die Synthese bekannter Ferrocenverbindungen erfolgte wie in der Literatur beschrieben (Tabelle 42).

Ähnlich wie bei Alkyl-Gruppen [136, 138-143] verhalten sich Organoelement-Substituenten fast additiv in Bezug auf die  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte. Dieser additive Effekt kann beim Vergleich der chemischen Verschiebungen der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne ( $\delta^{57}\text{Fe}$ ) der monosubstituierten Ferrocenverbindungen mit denen der 1,1'-disubstituierten Ferrocene in Tabelle 42 beobachtet werden. Die  $^{57}\text{Fe}$ -magnetische-Abschirmung von Ferrocenderivaten wird vor allem von Veränderungen des paramagnetischen Terms bestimmt. Dieser hängt von der HOMO-LUMO-Energielücke der um das Eisenatom zentrierten Orbitale ab [146]. Wenn die prinzipiellen Eigenschaften der Sandwich-Struktur der Ferrocenderivate unverändert bleiben, wirken fast alle bisher untersuchten Substituenten [45, 136, 140, 142, 143, 145] entschirmend auf die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne. Dies trifft auch auf die mono- und di(organoelement)-substituierten Ferrocenverbindungen zu, die hier  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopisch untersucht worden sind (Tabelle 42). Der größte Entschirmungs-Effekt der innerhalb dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurde durch die  $\text{BBr}_2$ -Gruppe in  $\text{fc}(\text{BBr}_2)_2$  verursacht ( $\Delta^{57}\text{Fe} = 436.6$  ppm im Vergleich zu Ferrocen).

Zur magnetischen Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne tragen mehrere Effekte bei, die nicht eindeutig voneinander getrennt werden können. Im folgenden wird eine mögliche Interpretation der  $^{57}\text{Fe}$ -Werte vorgestellt.

Der Austausch einer Methyl-Gruppe in  $\text{Fc-SiMe}_3$  (**1**) und  $\text{fc}(\text{SiMe}_3)_2$  [45] gegen ein Chloratom [ $\text{Fc-SiMe}_2\text{Cl}$  (**2**) und  $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$  (**20**)] führt zur besseren ( $< 20$  ppm) Abschirmung von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen (Tabelle 42). Dieser Effekt ist überraschend gering und deutet darauf hin, dass gegenläufige Einflüsse auftreten.

Wenn die  $\delta^{13}\text{C}(\text{para})$ -Werte bei den Phenylboranen [147] als ein Indikator der  $\pi$ -Akzeptorstärke angesehen werden, müsste die  $\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ -Gruppe als extrem schwacher  $\pi$ -Akzeptor oder sogar als schwacher  $\pi$ -Donor betrachtet werden. Die Ferrocenyl-Gruppe ist im Vergleich zur Phenyl-Gruppe ein stärkerer  $\pi$ -Donor und deshalb ist kein wesentlicher Unterschied der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte der Ferrocenylborane zu beobachten (Tabelle 42).

Bei den Verbindungen Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> und Fc-BCl<sub>2</sub> lassen sich im <sup>57</sup>Fe-Spektrum Wechselwirkungen zwischen den Boratomen und den Eisenatomen erkennen. Gegenüber dem B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Derivat (Fc-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:  $\delta^{57}\text{Fe} = 1728.2$  ppm) (trotz geringer  $\pi$ -Akzeptorstärke des Bors) sind die <sup>57</sup>Fe-Kerne von Fc-BBr<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1697.0$  ppm), Fc-BCl<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1692.9$  ppm) (trotz hoher  $\pi$ -Akzeptorstärke des Bors) und Fc-BBN ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1657.2$  ppm) besser abgeschirmt. Mit Hilfe von Kristallstrukturen dieser oder analoge Verbindungen kann dieser Effekt erklärt werden. Es ist zu vermuten, dass das p<sub>z</sub>-Orbital des Bors fast parallel zu den  $\pi$ -Orbitalen des Cyclopentadienyl-Rings in NMe<sub>2</sub>-substituierten Borylferrocen (sowie bei fc[B(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [148]) liegt. Demzufolge gibt es Wechselwirkung zwischen dem p<sub>z</sub>-Orbital des Bors und den  $\pi$ -Orbitalen des Ringsystems (Abb. 21). Bei den Struktur-gestörten Verbindungen Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> und Fc-BCl<sub>2</sub> gibt es eine Wechselwirkung zwischen dem Fe-Atom und dem Boratom. Auch die Mössbauer-Spektroskopie von Fc-BBr<sub>2</sub> deutet auf eine Wechselwirkung zwischen dem Fe-Atom und dem Boratom hin [149].

Weil es im Vergleich mit den BCl<sub>2</sub>-, BBr<sub>2</sub>- und BBN-substituierten Ferrocenen (Fc-BBr<sub>2</sub>:  $\beta = 17.7^\circ$  [150]) wahrscheinlich nur eine sehr geringe Neigung des B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten aus der Cyclopentadienylebene (fc[B(NiPr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>:  $\beta_1 = 2.8^\circ$ ,  $\beta_2 = -1.8^\circ$  [94]) gibt, besteht dort keine bindende Wechselwirkung zwischen dem Boratom und dem Eisenatom.

Als nicht struktur-gestörte Verbindung kann Fc-CON<sub>3</sub> [151] angesehen werden. Die starke Entschirmung der <sup>57</sup>Fe-Kerne wird durch die CC(pp) $\pi$ -Wechselwirkungen bzw. die  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft der CO-Gruppe verursacht. In dieser Verbindung ist der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert mit 1801.6 (Tabelle 42) im Vergleich zu dem  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert von Fc-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit 1728.2 ppm (geringe  $\pi$ -Akzeptorstärke des Bors, nicht gestörte Struktur) um 73.4 ppm zu tieferem Feld verschoben.

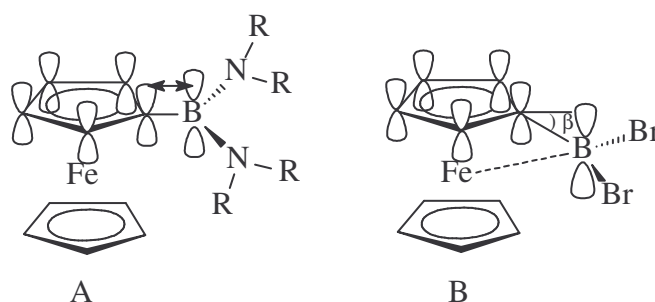


Abb. 21: A) Keine Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und Boratom, da es fast keine Neigung der C<sup>i</sup>-B-Bindung aus der Cyclopentadienylebene gibt  
 B) Das Boratom ist zum Eisenatom hin abgewinkelt ( $\beta$ ), eine Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und Boratom ist möglich

Tabelle 42:  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Daten der mono- und disubstituierten Ferrocenderivate<sup>a)</sup>

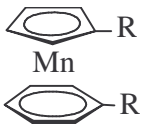
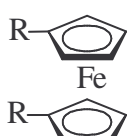
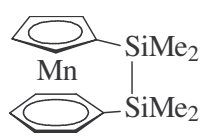
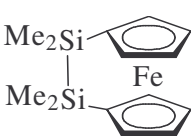
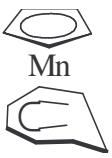
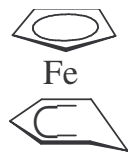
monosubstituierte Ferrocenverbindungen	$\delta^{57}\text{Fe}$	1,1'-disubstituierte Ferrocenverbindungen	$\delta^{57}\text{Fe}$
Fc-H	1541.7	fc( <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> [45]	1621.0 <sup>b)</sup>
Fc-C $\equiv$ CH [152]	1683.8 <sup>c)</sup>	fc(C $\equiv$ CSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [45]	1851.2
<b>1</b> Fc-SiMe <sub>3</sub>	1625.5	fc(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [45]	1728.4
<b>2</b> Fc-SiMe <sub>2</sub> Cl	1612.8	<b>20</b> fc(SiMe <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	1711.6
<b>4</b> Fc-SiCl <sub>3</sub>	1615.5		
Fc-SnMe <sub>3</sub> [153, 154]	1610.5	fc(SnMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [155]	1691.9
Fc-BBr <sub>2</sub> [94]	1697.0	fc(BBr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [94]	1978.3 1980.2 <sup>b)</sup>
Fc-BCl <sub>2</sub> [94]	1692.9		
Fc-BBN [94]	1657.2		
Fc-B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> [94]	1728.2	fc[B(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [94]	1963.3
Fc-B(NMe <sub>2</sub> )Cl [94]	1674.5		
<b>68</b> Fc-CON <sub>3</sub> [151]	1801.6	<b>69</b> fc(CON <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [151]	2024.0

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in CDCl<sub>3</sub> (ca. 0.6-1 M Lösung), bei 293  $\pm$  1 K.

b) In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (2M).

c) Stimmt mit  $\delta$ -Werten in der Literatur [142] und [143] überein.

Um die elektronische Struktur von Eisen- und Mangan-Sandwich-Komplexen miteinander zu vergleichen, wurden  $\delta^{55}\text{Mn}$ - und  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte (bzw. die  $\Delta^{55}\text{Mn}$ - und  $\Delta^{57}\text{Fe}$ -Werte im Vergleich zu den  $\delta^{55}\text{Mn}$ - und  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werten von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  und Ferrocen) von analogen methyl-, silyl-, germyl- und stannyl-substituierten Mangan- und Eisen-Komplexen zusammengestellt (Abbildung 22). Die Mangan-Komplexe leiten sich von der Struktur von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$  ab [156]. Wie aus Abbildung 22 zu entnehmen ist, zeigen die  $\delta^{57}\text{Fe}$ - und  $\delta^{55}\text{Mn}$ -Werte der chemischen Verschiebungen eine auffallend ähnlich Tendenz.

Verbindung	$\delta^{55}\text{Mn}^{\text{a)}$	R	$\delta^{57}\text{Fe}$	Verbindung
 Mn Fe [156]	0	H	0	 R- Fe R- [145] <sup>a)</sup>
	75	Me	71.0	
	277	SiMe <sub>3</sub>	186.7	
	212	GeMe <sub>3</sub> <sup>b)</sup>	148.6	
	212	SnMe <sub>3</sub>	150.2	
 Mn Fe [156]	334		343.0 <sup>c)</sup>	 Me <sub>2</sub> Si- Fe Me <sub>2</sub> Si- [112]
 Mn Fe [156]	1257		725.9 <sup>a)</sup>	 Fe [138]

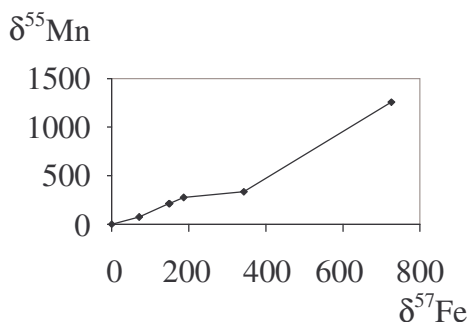


Abb. 22: Vergleich der  $\delta^{57}\text{Fe}$ - und  $\delta^{55}\text{Mn}$ -Werte von Sandwich-Komplexen

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte direkt von Ref. [138] bzw. [145] bzw. [156] übernommen

<sup>b)</sup>  $\text{fc}(\text{GeMe}_3)_2$  wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt [157]

<sup>c)</sup>  $\text{fc}[\text{SiMe}_2]_2$  wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt [112]

## 5.2 $\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivate mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position

Die  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte der 1,1'-disubstituierten Ferrocene **32**, **33**, **34**, **36**, **37**, **49** und **50** sind in Tabelle 43 zusammengestellt. Erstmals wurden  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position angestellt. Ein Ziel dieser Untersuchungen gilt der Frage, ob unterschiedliche Substituenten in 1,1'-Position der Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocen-Rests einen additiven Effekt auf die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte ausüben. Ein Vergleich der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte der monosubstituierten Ferrocenverbindungen in Tabelle 42 mit denen der disubstituierten

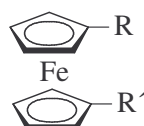


Ferrocene **32**, **33**, **34**, **36**, **37**, **49** und **50** in Tabelle 43 zeigt, dass ein solcher additiver Effekt zu beobachten ist.

Als Beispiel können Fc-SiCl<sub>3</sub> (**4**), Fc-BCl<sub>2</sub> (Tabelle 42) und fc(SiCl<sub>3</sub>)(BCl<sub>2</sub>) (**33**) (Tabelle 43) herangezogen werden. Die <sup>57</sup>Fe-Werte von fc(SiCl<sub>3</sub>)(BCl<sub>2</sub>) (**33**) ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1824.9$  ppm) zeigen beinahe additives Verhalten für die zusätzlichen BCl<sub>2</sub>- und SiCl<sub>3</sub>-Substituenten an Fc-SiCl<sub>3</sub> (**4**) bzw. an Fc-BCl<sub>2</sub> (209.4 ppm Tieffeldverschiebung nach der Substitution von Fc-SiCl<sub>3</sub> (**4**) mit BCl<sub>2</sub> und 132.0 ppm Tieffeldverschiebung nach der Substitution von Fc-BCl<sub>2</sub> mit SiCl<sub>3</sub>).

Der Austausch eines oder zweier Chloro-Liganden gegen eine oder zwei Phenyl- oder/und Methyl-Gruppen hat keinen wesentlichen Einfluss auf die <sup>57</sup>Fe-Werte. Der Austausch eines Chloro-Liganden gegen einen NEt<sub>2</sub>-Liganden führt zu einer Hochfeldverschiebung um ca. 50-60 ppm.

Tabelle 43: <sup>57</sup>Fe-Daten von **32**, **33**, **34**, **36**, **37**, **49** und **50**<sup>a)</sup>



Verbindung			$\delta^{57}\text{Fe}$
Nr.	R	R'	
<b>33</b>	SiCl <sub>3</sub>	BCl <sub>2</sub>	1824.9
[21]	SiMe <sub>2</sub> Cl	BCl <sub>2</sub>	1812.5
<b>34</b>	SiMeCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	1824.3
<b>36</b>	SiPhCl <sub>2</sub>	BCl <sub>2</sub>	1835.8
<b>37</b>	SiMePhCl	BPhCl	1823.6
<b>32</b>	SiCl <sub>3</sub>	BPhCl	1820.3
<b>49</b>	SiMeCl <sub>2</sub>	B(NEt <sub>2</sub> )Cl	1764.9
<b>50</b>	SiPhCl <sub>2</sub>	B(NEt <sub>2</sub> )Cl	1777.0

<sup>a)</sup>  $\delta$ -Werte [ppm]; in Toluol mit 5% C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6-1.0 g; in 2.5 ml Lösungsmittel im 10 mm Rohr); bei  $296 \pm 1$  K.

### 5.3 $\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von 1-Sila-[1]ferrocenophanen

Die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der Sila-[1]ferrocenophane **24-28** und von 1,2-Bis(dimethylsila)-[2]ferrocenophan [112] sind in Tabelle 44 zusammengefasst.

Die Verbindung  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2]$  zeigt gegenüber  $\text{fc}[\text{SiMe}_2]$  (**24**) eine Entschirmung des  $^{57}\text{Fe}$ -Kernes von 365 ppm. Dieser große Unterschied verdeutlicht die Empfindlichkeit der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte und deren Abhängigkeit von der Struktur der [m]Ferrocenophane.

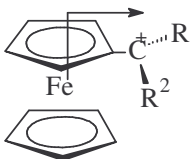
Wie bereits erwähnt, führen Silyl-Substituenten an einem oder beiden Cyclopentadienyl-Ringen zur Entschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne im Vergleich zu Ferrocen, wenn die Sandwich-Struktur des Ferrocens von Substituenten nur wenig verzerrt ist (Kapitel 5.1).

Die Verzerrung der Sandwich-Struktur des Ferrocens durch die Bildung von Brücken in 1-Sila-[1]ferrocenophanen verursacht jedoch eine bessere Abschirmung von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen im Vergleich zu Ferrocen (Tabelle 44) und offenkettigen silyl-substituierten Ferrocenverbindungen (Tabelle 42). Der Einfluss von Methyl- und Phenyl-Substituenten am Siliciumatom auf die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der 1-Sila-[1]ferrocenophane **24-28** ist ähnlich. Auch die Anwesenheit von Chlor-Substituenten sorgt für eine bessere Abschirmung von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen. Dieser Effekt ist bei den 1-Sila-[1]ferrocenophanen deutlicher ausgeprägt ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1519.8$  (**24**),  $1462.2$  (**25**),  $1394.0$  (**26**)) als bei vergleichbaren offenkettigen Verbindungen (Tabelle 42).

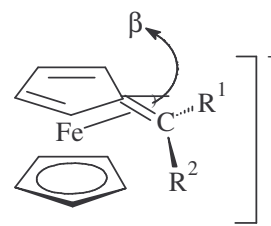
Eine quantitative Analyse dieses Effektes erfordert genaue Kenntnisse der elektronischen Struktur der Ferrocenverbindungen. Eine Berechnung der Abschirmung von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen ist jedoch selbst für Ferrocen nicht unkompliziert [146].

Aber auch qualitativen Aussagen können bereits hilfreich sein. Im Hinblick auf die Abschirmung von  $^{57}\text{Fe}$ -Kernen scheint die Situation von [1]Ferrocenophanen mit der von  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbokationen vergleichbar zu sein (Abb. 23). Ein Abknicken (Abb. 23, Winkel  $\beta$ ) der exocyclischen C-C-Bindung in Richtung zum Metall verändert die bindende Fe-C-Wechselwirkung so, dass eine bessere Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne (Abb. 23;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$  und  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Me}$ ) erzielt wird. Wenn die Substituenten am carbokationischen Zentrum mit Fe-C-Wechselwirkungen konkurrieren, werden die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne entschirmt (Abb. 23;  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$  und  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ).

$\delta^{57}\text{Fe}$	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
1018.1	H	H
1322.4	H	Me
1762.7	H	Ph
1830.7	Me	Me



A



B

Abb. 23:  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte von  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbokationen in Abhängigkeit von den  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des Carbenium-Zentrums

A) Keine direkte Wechselwirkung zwischen Metall und exocyclischem Kohlenstoffatom

B) Stabilisierung durch direkte Überlappung von Orbitalen des Eisens mit Orbitalen des  $\text{C}^+$ -Kations [137]

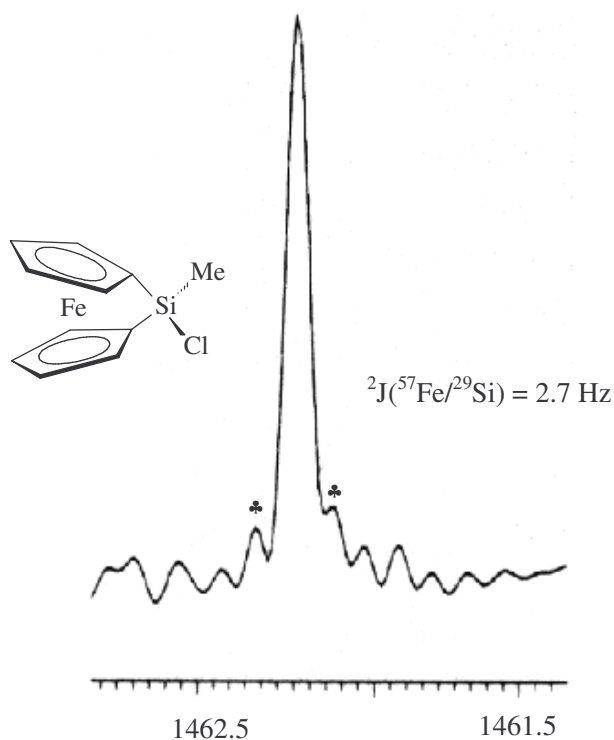
Chlor-Substituenten am Siliciumatom in 1-Sila-[1]ferrocenophanen können Elektronendichte zu den substituierten Kohlenstoffatomen ziehen. Diese befinden sich in günstiger Position für zusätzliche Fe-C-Wechselwirkungen (Neigung der Cyclopentadienyl-Ringe:  $\alpha \approx 20^\circ$ ). Jedoch scheint die Tatsache, dass die Größe von  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C}^1)$  in 1-Sila-[1]ferrocenophanen nicht wesentlich anders ist als von  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C}^{2,3,4,5})$  (siehe Abbildung 9 oder Tabelle 20) oder  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C})$  von ungespannten Ferrocenderivaten [78, 158], darauf hinzuweisen, dass sich die Beschaffenheit der Fe- $\text{C}^1$ -Bindung nicht grundlegend geändert hat. Diese Annahme ist allerdings nur dann gültig, wenn das Vorzeichen von  $^1J(^{57}\text{Fe}, ^{13}\text{C}^1)$  in [1]Ferrocenophanen genauso wie für andere Ferrocenverbindungen ist; ein experimenteller Beweis dafür fehlt bis jetzt. Es existiert ebenso die Möglichkeit für eine Kompensation gegenläufiger Einflüsse, wenn man den komplexen Zusammenhang zwischen Größe und Vorzeichen der Kopplungskonstanten und der elektronischen Struktur berücksichtigt, insbesondere wenn Übergangsmetall-Kerne beteiligt sind.

Verwendet man bei geeigneten Proben (Proben mit scharfem  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Signal) längere  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Messzeiten, kann man die  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten beobachten und die  $^2J(^{57}\text{Fe}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante im  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektrum messen. Die  $^2J(^{57}\text{Fe}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstante wurde im  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektrum von  $\text{fc}[\text{SiMeCl}]$  (**25**) ( $^2J(^{57}\text{Fe}, ^{29}\text{Si}) = 2.7 \text{ Hz}$ ) erstmals bestimmt (Abb.24).

Tabelle 44:  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Daten der Sila-[1]ferrocenophane **24-28** und 1,2-Bis(dimethylsila)-[2]ferrocenophan<sup>a)</sup>

Verbindung	$\delta^{57}\text{Fe}$	$\Delta^{57}\text{Fe}$
Fc-H	1541.7	0.0
<b>24</b> fc[SiMe <sub>2</sub> ]	1519.8	-21.9
<b>25</b> fc[SiMeCl] <sup>b)</sup>	1462.2 [2.7] <sup>c)</sup>	-79.5
<b>26</b> fc[SiCl <sub>2</sub> ] <sup>b)</sup>	1394.0	-147.7
<b>27</b> fc[SiMe(Ph)] <sup>b)</sup>	1518.6	-23.1
<b>28</b> fc[SiCl(Ph)] <sup>b)</sup>	1454.7	-87.0
fc[(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>d)</sup>	1884.7	343.0

- a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in  $\text{CDCl}_3$ , bei  $296 \pm 1$  K.  
 b) 0.3-0.9 g in  $\text{CHCl}_3$ , mit 5%  $\text{C}_6\text{D}_6$ .  
 c)  $^2J(^{57}\text{Fe}, ^{29}\text{Si})$ .  
 d) fc[SiMe<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt [112].

Abb. 24: 11.66 MHz  $^{57}\text{Fe}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von fc[SiMeCl] (**25**) [0.7 g in 2.5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$  (5%)] nach 15 h

#### 5.4 $\delta^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von [3]- und [4]Ferrocenophanen mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in der Brücke

In Tabelle 45 sind die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Daten der [3]Ferrocenophane **54**, **56-58**, **60-63**, **70-72** und von  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]$  [122] zusammengestellt.

Die Veränderung der Substituenten am Si-, B- und N-Atom hat keinen wesentlichen Einfluss auf die  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte der 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophane **56-58**, **60-62** und **63**. Eine mehrfache Untersuchung der  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte der 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophanen war notwendig um die Reproduzierbarkeit der Messungen der  $^{57}\text{Fe}$ -Werte zu überprüfen.

Die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne der 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophane **56-58**, **60-62** und **63** sind im Vergleich zu der restlichen  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-untersuchten [3]Ferrocenophanen am stärksten abgeschirmt [ $\delta^{57}\text{Fe} = 1382.5$  (**62**)-1396.8 (**61**) ppm]. Obwohl die genaue Struktur dieser [3]Ferrocenophane (**56-58**, **60-62** und **63**) nicht bekannt ist, kann aufgrund der besseren Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne auf eine stärkere Verzerrung der Struktur im Vergleich mit der Struktur der restlichen  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopisch untersuchten [3]Ferrocenophane geschlossen werden.

Die Orientierung der  $\pi$ -Akzeptor-Orbitale der Substituenten am Cyclopentadienyl-Ring der [3]Ferrocenophane ist wegen der erhöhten Spannung des Ferrocen-Rests durch die Brücke ungünstig für die  $\text{CR}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen (Abb. 25) im Vergleich zu den analogen offenkettigen Ferrocenen wie **49** (siehe Tabelle 43).

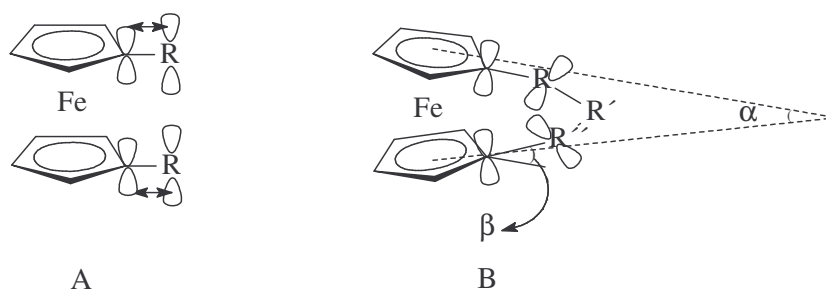


Abb.25: A) Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Substituenten und den  $\pi$ -Systeme der Cyclopentadienyl-Ringe bei offenkettigen nichtverzerrten Ferrocenen  
 B) Keine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Substituenten und den  $\pi$ -Systeme der Cyclopentadienyl-Ringe bei [3]Ferrocenophanen mit verzerrter Struktur

Die tieffeldverschobene  $^{57}\text{Fe}$ -Resonanz der Verbindung **54** von 1599.1 ppm deutet darauf hin, dass die ein Schwefelatom enthaltende Brücke der Verbindung **54** etwas weniger gespannt ist als die Brücke im 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophan **57**.

Der Austausch eines Boratoms gegen ein Siliciumatom in der Brücke der Verbindung **56** führt zur Verschiebung zu tiefem Feld des  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werts um 142.3 ppm bei  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{NPr}]$  (**70**), aufgrund der im Vergleich zum 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophan **56** wesentlich niedrigeren Spannung des Moleküls der Verbindung **70**. Beim Austausch des Stickstoffatoms gegen ein Sauerstoffatom in der Brücke der Verbindung **70** wird die Verzerrung des Moleküls geringer (vgl. die Struktur von  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{NH}]$  [159] und die Struktur von  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]$  [122]), was zu einer Entschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne von  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]$  um 158.8 ppm führt. Die Struktur von  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]$  entspricht fast der idealen Ferrocen-Geometrie ( $\alpha = 0.45^\circ$ ,  $\beta \approx 0^\circ$ ,  $\tau = 2.0^\circ$ ). Dies zeigt sich darin, dass die  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Resonanz dieser Verbindung im Vergleich mit  $\text{fc}(\text{SiMe}_3)_2$  ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1728.4$ ; siehe Tabelle 42) nur sehr geringfügig (89 ppm) zu hohem Feld verschoben ist.

Der Vergleich des  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werts von  $\text{fc}[(\text{CO})_2\text{NMe}]$  (**72**) mit der vergleichbaren offenkettigen Verbindung  $\text{fc}(\text{CON}_3)_2$  (**69**) (Tabelle 42;  $\delta^{57}\text{Fe} = 2024.0$  ppm) zeigt, dass die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft der CO-Gruppe vernachlässigt werden kann. Der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert wird vermutlich durch die Neigung der CO-Gruppe aus der Cyclopentadienylebene und der damit stark reduzierten Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System des Cyclopentadienyl-Rings und den  $\pi$ -Akzeptor-Orbitalen der CO-Gruppe ( $\text{CC}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkung) bestimmt (Abb. 25). Die Molekülstruktur der vergleichbaren [3]Ferrocenophane wie 2-Pyridyl-1,1'-ferrocen-dicarboximid [160] zeigt eine deutlich verzerrte Ferrocen-Geometrie (Abb. 26).

Dieser Effekt wird durch den  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert von  $\alpha$ -Keto-1,1'-trimethylenferrocen [143] (Tabelle 45) bestätigt. Der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert dieser Verbindung liegt näher am  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Wert von offenkettigen  $\text{fc}(\text{CON}_3)_2$  (**69**) (Tabelle 42), da bei  $\alpha$ -Keto-1,1'-trimethylenferrocen die Neigung der Cyclopentadienyl-Ebenen gegeneinander ( $\alpha = 8.8^\circ$  [161]) geringer als bei  $\text{fc}[(\text{CO})_2\text{Pyridyl}]$  ist. Bei  $\text{fc}[(\text{CH}_2)_3]$  (Tabelle 45) ist die Verzerrung der Struktur ( $\alpha = 9.6^\circ$  [162]) ähnlich wie bei  $\alpha$ -Keto-1,1'-trimethylenferrocen. Die Brücke von  $\text{fc}[(\text{CH}_2)_3]$  besteht allerdings aus Kohlenstoffatomen als klassischem „Nicht- $\pi$ -System“. Es gibt keine  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Brücke und den quartären Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe. Deshalb sind die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne dieser Verbindung stark abgeschirmt [158, 163] (Abb. 26).

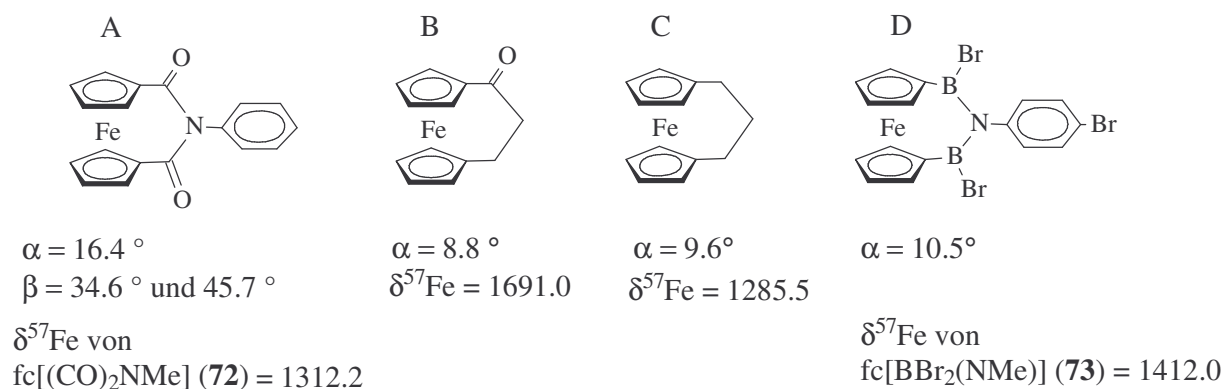
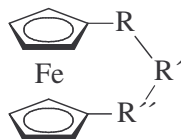


Abb. 26: Vergleich der  $\delta^{57}\text{Fe}$ -Werte und Neigungswinkel  $\alpha$  bzw.  $\beta$  von  $\text{fc}[(\text{CO})_2\text{Pyridin}]$  (A),  $\alpha$ -Keto-1,1'-trimethylenferrocen (B),  $\text{fc}[(\text{CH}_2)_3]$  (C) und 2,1,3-Azaboraza[3]ferrocenophan D

Die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne sind bei  $\text{fc}[(\text{BBr})_2\text{NMe}]$  (**73**) (Tabelle 45) gegenüber dem  $^{57}\text{Fe}$ -Kern von  $\text{fc}[(\text{CO})_2\text{NMe}]$  (**72**) um 99.8 ppm entschirmt. Es ist denkbar, dass sich durch die längeren Bindungen zwischen den Atomen der Brücke (B-C- und B-N-Bindungen) bei  $\text{fc}[(\text{BBr})_2\text{NMe}]$  (**73**) [164] gegenüber den Bindungen zwischen den Atomen der Brücke ( $\text{C}_{\text{CO}}\text{-C}^i$ - und  $\text{C}_{\text{CO}}\text{-N}$ -Bindungen) bei der Verbindung **72** eine weniger verzerrte Struktur für  $\text{fc}[(\text{BBr})_2\text{NMe}]$  ergibt (Abb.26, Verbindung D).

Die Entschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne von **67** (Abb. 27) mit Silicium, Kohlenstoff und Bor in der Brücke deutet auf eine weniger gespannte Brücke von [4]Ferrocenophanen im Vergleich zu analogen [3]Ferrocenophanen (Tabelle 45) hin. Allerdings sind die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne von **67** immer noch besser als die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne der vergleichbaren offenkettigen Verbindung **49** (Abb. 27) abgeschirmt.

Tabelle 45:  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Daten der [3]Ferrocenophane **54**, **56-58**, **60-63**, **70-72** und  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2\text{O}]^{\text{a)}$ 

Verbindung				$\delta^{57}\text{Fe}$
Nr.	R	R'	R''	
<b>54</b>	SiMeCl	S	BNEt <sub>2</sub>	1599.1
<b>56</b>	SiMe <sub>2</sub>	NPr	B(NHPr)	1387.4
<b>57</b>	SiMeCl	NPr	B(NHPr)	1383.6
<b>58</b>	SiMeCl	NBu	B(NHBu)	1384.2
<b>60</b>	SiMeCl	N <i>i</i> Bu	B(NH <i>i</i> Bu)	1391.9
<b>61</b>	SiMeCl	NBenzyl	B(NHBenzyl)	1396.8
<b>62</b>	SiMeCl	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph	B[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ph]	1382.5
<b>63</b>	SiMeCl	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ph	B[NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ph]	1384.7
<b>70</b>	SiMe <sub>2</sub>	NPr	SiMe <sub>2</sub>	1529.7
<b>71</b>	SiMe <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> Ph	SiMe <sub>2</sub>	1529.3
[122]	SiMe <sub>2</sub>	O	SiMe <sub>2</sub>	1688.5
<b>72</b>	CO	NMe	CO	1312.2
<b>73</b> [94]	BBr	NMe	BBr	1412.0
[158, 163]	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	1285.5
[143]	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	CO	1691.0

a)  $\delta$ -Werte [ppm]; in Toluol mit 5% C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6-1 g; in 2.5 ml Lösungsmittel im 10 mm Rohr); bei  $296 \pm 1$  K.

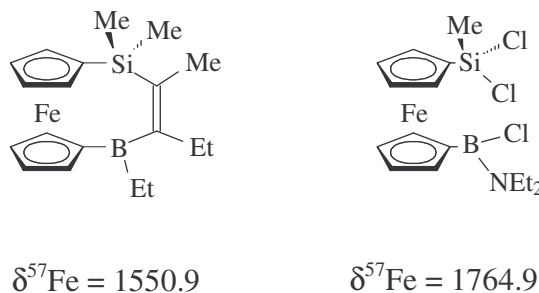


Abb.27: Vergleich der  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Wert von **67** [ $\delta$ -Wert [ppm]; in Toluol mit 5% C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.8 g; in 2.5 ml Lösungsmittel im 10 mm Rohr); bei  $296 \pm 1$  K] mit dem  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Wert von **49**



## Experimenteller Teil

### 1. Arbeitstechniken und Lösungsmittel

Alle Arbeiten mit luft- und/oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden mittels Schlenktechnik unter Inertgasatmosphäre (Argon, von Sauerstoffspuren befreit über BTS-Katalysator und getrocknet über Molekularsieb) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet (Pentan, Hexan, Toluol, Diethylether und Tetrahydrofuran über Na/K-Legierung, Methylenchlorid und Chloroform über  $P_4O_{10}$ ) und anschließend unter Schutzgas (Argon) destilliert. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie und DMF wurden über Molekularsieb (300 pm) getrocknet und aufbewahrt. Das für die Dilithierung des Ferrocens benötigte TMEDA wurde über Kalium getrocknet und unter Argon destilliert. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren ermittelt und nicht korrigiert.

### 2. Physikalisch-Chemische Messungen

#### 2.1 NMR-Spektroskopie

Für die Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

Bruker ARX 250:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{119}\text{Sn}$

Bruker Avance 360:  $^{57}\text{Fe}$

Bruker DRX 500:  $^{57}\text{Fe}$

Die Messtemperatur betrug 298 K, wenn nicht anders angegeben. Die Proben wurden unter Argon als 5-50%-Lösung abgefüllt, wenn nicht anders angegeben. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebungen zu hohen Frequenzen (tiefem Feld) in Bezug auf folgende Referenzverbindungen:

$^1\text{H}$  TMS, ext.,  $\nu^1\text{H} = 100\,000\,000$  Hz, ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.15$ ;  $\text{CHCl}_3 = 7.24$ ;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H} = 2.03$ ;  $\text{CDHCl}_2 = 5.32$ ).

$^{11}\text{B}$   $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$ , ext.,  $\nu^{11}\text{B} = 32\,083\,971$  Hz.

$^{13}\text{C}$  TMS, ext.,  $\nu^{13}\text{C} = 25\,145\,004$  Hz, ( $\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$ ;  $\text{CDCl}_3 = 77.0$ ;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 = 20.4$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$ ).

$^{14}\text{N}$   $\text{CH}_3\text{NO}_2$  rein, ext.,  $\nu^{14}\text{N} = 7\,226\,324$  Hz.

$^{29}\text{Si}$  TMS, ext.,  $\nu^{29}\text{Si} = 19\,867\,184$  Hz.

$^{57}\text{Fe}$   $\text{Fe}(\text{CO})_5$  rein,  $\nu^{57}\text{Fe} = 3\,237\,798$  Hz.

$^{119}\text{Sn}$  Me<sub>4</sub>Sn, ext.  $\nu(^{119}\text{Sn}) = 37\,290\,665$  Hz.

Bei der Auswertung der NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen für die Signalmultiplizität verwendet:

s = Singulett

d = Dublett

dd = Doppeldublett

ddd = Dreifachdublett

t = Triplett

q = Quadruplett

m = Multipllett

## 2.2 Massenspektrometrie

Die EI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisation mit einer Ionisationsenergie von 70 eV aufgenommen. Die Proben wurden als Lösung oder als Feststoff vorbereitet und über ein Direkteinlass-System dem Gerät zugeführt. In einigen Fällen wurden auch Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) an der Universität Regensburg an einem Gerät des Typs Varian MAT 311 A gemessen. Für die Berechnung der relativen Molekülionen- oder Fragmentionenmassen wurde jeweils das häufigste Isotop als Grundlage verwendet:

$^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{I}$

Die Berechnung der theoretischen Isotopenmuster erfolgte mit dem Programmpaket FINNIGAN, List Version 7.0 zur Angabe der relativen Intensität der Molekülpeaks bzw. der Fragmentionenmassen wurde jeweils der intensivste Peak herangezogen.

## 2.3 Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Wolfgang Milius (Universität Bayreuth) durchgeführt. Zur Messung wurden folgende Geräte verwendet:

§ Siemens P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm)

§ STOE IPDS-Flächenzähler (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm)

Die Kristalle befanden sich während der Messung in einer zugeschmolzenen Glaskapillare.

Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden mit dem Programmpaket Siemens SHELXTL PLUS (VMS). Für die Verfeinerung nach Full-matrix-least-squares-Verfahren wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet.

## 2.4 IR-Spektroskopie

Die Substanzen wurden als Lösungen in CaF<sub>2</sub>-Küvetten im Si-H-Absorptionsbereich von 1900-2300 cm<sup>-1</sup> vermessen. Es wurde zur Aufnahme der IR-Spektren ein Gerät des Typs Perkin Elmer, Spektrum 6X, FT-IR-System verwendet.

## 3. Ausgangsmaterialien

Ferrocen, fc(COCl)<sub>2</sub> und fc(COOH)<sub>2</sub> wurden freundlicherweise von der Firma VEBA OEL AG zur Verfügung gestellt. Herrn Prof. Dr. R. Köster wird für die Bereitstellung von (*E*)-2-(Chlorodimethylsilyl)-3-(chloroethylboryl)-2-penten gedankt.

Die Synthese der folgenden Ausgangsverbindungen erfolgte nach den angegebenen Literaturvorschriften:

FcLi [9], Fc-SiMe<sub>3</sub> (**1**) [45, 46], Fc-SiMe<sub>2</sub>Cl (**2**) [33], Fc-SiMeCl<sub>2</sub> (**3**) [35], Fc-SiCl<sub>3</sub> (**4**) [36], Fc-SiMe(Ph)Cl (**5**) [47], Fc-Si(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub> (**8**) [40], fc(Li)<sub>2</sub>(TMEDA) [8], SLi<sub>2</sub> [165], FluLi [48], IndLi [48], LiNEt<sub>2</sub> [166], Fc-C≡CH [152], Fc-SnMe<sub>3</sub> [153, 154], Fc-BBr<sub>2</sub> [94], Fc-BCl<sub>2</sub> [167], Fc-BBN [94], Fc-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [94], Fc-B(NMe<sub>2</sub>)Cl [94], fc(*t*Bu)<sub>2</sub> [45], fc(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [45], fc(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [45], fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**20**) [65, 65], fc(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [155], fc(BBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> [94], fc[B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und fc[(BBr)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>] (**73**) [94], Fc-CON<sub>3</sub> (**68**) und fc(CON<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**69**) [151], fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)(BCl<sub>2</sub>) [21], CpTiCl<sub>3</sub> [168], Flu(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br [125], Ind(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br [125]

Im Labor standen zur Verfügung:

S<sub>8</sub>, SiMeCl<sub>3</sub>, SiMe<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiMe<sub>3</sub>Cl, SiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, NMe(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Folgende Chemikalien sind im Handel erhältlich:

KOH, Salzsäure, BuLi, *t*BuLi, LiB(Et<sub>3</sub>)H, OLi<sub>2</sub>, Phthalimid, Inden, SiPhCl<sub>3</sub>, SiPhMeCl<sub>2</sub>, Fluoren, BCl<sub>3</sub>, BPhCl<sub>2</sub>, BBr<sub>3</sub>, Et<sub>3</sub>N, HNEt<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NPr, H<sub>2</sub>NiPr, H<sub>2</sub>NBu, H<sub>2</sub>NiBu, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>Ph), H<sub>2</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph], H<sub>2</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ph], N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 9-BBN (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>, Dimer), 1,4-Dibrombutan, 1,6-Dibromhexan, Dichlormethylvinylsilan, Dichlordiethylsilan, Dichlormethylallylsilan

## 4. Beschreibung der Versuche

### 4.1 Darstellung der Silyl-Ferrocene 6, 7 und 9

3 mmol FcLi (0.57 g) wurden in 20 ml THF gelöst und zu je 12 mmol der entsprechenden Dichlorsilanderivate (Dichlordiethylsilan, Dichlormethylvinylsilan und Dichlormethylallylsilan) in 30 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der orange Niederschlag in Hexan gelöst und die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen und unverändertes Ferrocen wurde bei  $50^{\circ}\text{C}$  im Hochvakuum absublimiert.

Fc-SiEt<sub>2</sub>Cl (**6**): C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ClFeSi, Ausbeute 49%, EI-MS: m/e = 306.5 (M<sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiMe(CH=CH<sub>2</sub>)Cl (**7**): C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>ClFeSi, Ausbeute 77%, EI-MS: m/e = 291 (M<sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiMe(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)Cl (**9**): C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ClFeSi, Ausbeute 83%, EI-MS: m/e = 305 (M<sup>+</sup>, 100%)

### 4.2 Synthese der monosilyl-substituierten Ferrocene 10-18

#### 4.2.1 Darstellung der Fluorenylsilyl-Ferrocene 10, 12-15, 17 und 18

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 1 mmol der Verbindungen **3-5**, **7** bzw. **9** in 40 ml THF wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 1.1 mmol (im Falle der Verbindungen **12** und **13**, 2.1 mmol) Fluorenyllithium in 30 ml THF zugetropft. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 1 h auf Raumtemperatur gebracht und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) abgezogen. Der Rückstand wurde in wenig Hexan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder eine Mischung von beidem gelöst, die Lösung anschließend über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  filtriert und bei  $-80^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gebracht.

Fc-SiMe<sub>2</sub>(flu) (**10**): C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>FeSi, gelborange Kristalle, Ausbeute 73.5%, Schmp.  $70-72^{\circ}\text{C}$ , EI-MS: m/e = 408 (M<sup>+</sup>, 73%), 243 (Fc-SiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiMe(flu)<sub>2</sub> (**12**): C<sub>37</sub>H<sub>30</sub>FeSi, gelbe Kristalle, Ausbeute 52%, Schmp.  $78-81^{\circ}\text{C}$ , EI-MS: m/e = 558 (M<sup>+</sup>, 27%), 393 (Fc-SiMeFlu<sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiCl(flu)<sub>2</sub> (**13**): C<sub>36</sub>H<sub>27</sub>ClFeSi, gelbe Kristalle, Ausbeute 57%, Schmp.  $219^{\circ}\text{C}$  (Zers.), EI-MS: m/e = 578 (M<sup>+</sup>, 65%), 413 (Fc-SiClFlu<sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiMe(Ph)(flu) (**14**): C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>FeSi, orange Kristalle, Ausbeute 81%, Schmp.  $75-77^{\circ}\text{C}$ , EI-MS: m/e = 470 (M<sup>+</sup>, 92%), 305 (Fc-SiMePh<sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiEt<sub>2</sub>(flu) (**15**): C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>FeSi, orange Kristalle, Ausbeute 83%, Schmp. 150°C (Zers.), EI-MS: m/e = 436 (M<sup>+</sup>, 74%), 271 (Fc-SiEt<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiMe(CH=CH<sub>2</sub>) (flu) (**17**): C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>FeSi, orange Kristalle, Ausbeute 69%, Schmp. n.g., EI-MS: n.g.

Fc-SiMe(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)(flu) (**18**): C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>FeSi, orange Kristalle, Ausbeute 67%, Schmp. n.g., EI-MS: m/e = 434 (M<sup>+</sup>, 37%), 269 (Fc-SiMe(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 100%)

#### 4.2.2 Darstellung der Indenylsilyl-Ferrocenderivate **11** und **16**

0.28 g (1 mmol) Fc-SiMe<sub>2</sub>Cl (**2**) bzw. 0.31 g (1 mmol) Fc-SiEt<sub>2</sub>Cl (**6**) in 20 ml THF wurden tropfenweise mit 0.13 g (1.1 mmol) Indenyllithium in 10 ml THF bei -78°C versetzt. Die Reaktionslösung wurde im Laufe von 3 h auf Raumtemperatur gebracht und weitere 20 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in eine Mischung von Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) gelöst, die Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen.

Fc-SiMe<sub>2</sub>(Ind) (**11**): C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>FeSi, dunkelorange Öl, Ausbeute 76.6%, EI-MS: m/e = 358 (M<sup>+</sup>, 77%), 234 (Fc-SiMe<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%)

Fc-SiEt<sub>2</sub>(Ind) (**16**): C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>FeSi, oranges Öl, Ausbeute 70%, EI-MS: m/e = 386 (M<sup>+</sup>, 70%), 271 (Fc-SiEt<sub>2</sub><sup>+</sup>, 100%)

#### 4.3 Darstellung von [CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>) Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>] (**19**)

Zu einer Lösung von 1.1 g (3.1 mmol) Fc-SiMe<sub>2</sub>(Ind) (**11**) in 50 ml Toluol wurde bei 0°C eine Lösung von 1.9 ml (3.1 mmol) n-BuLi in 30 ml Toluol zugetropft und 7 Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf -78°C gekühlt und 0.68 g (3.1 mmol) CpTiCl<sub>3</sub> zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Filtration der Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man **19** als dunkelrotes Öl.

[CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>) Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>] (**19**): C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>FeSiTi, Ausbeute 40%, EI-MS: n.g.

#### 4.4 Darstellung von 1,1'-Bis[fluorenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**21**) und 1,1'-Bis[indenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**22**)

0.22 g (0.59 mmol) fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (**20**) wurden in 40 ml THF gelöst, und zu einer Lösung von 0.21 g (1.2 mmol) Fluorenyllithium bzw. 0.15 g (1.2 mmol) Indenyllithium in 30 ml THF bei -30°C bzw. -78°C zugetropft. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gebracht und weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum

abgezogen, der Rückstand in Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) bzw. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lösung anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert und auf -80°C gekühlt.

fc[SiMe<sub>2</sub>(Flu)]<sub>2</sub> (**21**): C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>FeSi<sub>2</sub>, gelbe Kristalle, Ausbeute 75%, Schmp. 204 - 206°C, EI-MS: m/e = 630 (M<sup>+</sup>, 65%), 465 (fc(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Flu<sup>+</sup>, 100%), 300 (fc(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 11.5%)

fc[SiMe<sub>2</sub>(Ind)]<sub>2</sub> (**22**): C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>FeSi<sub>2</sub>, orange Kristalle, Ausbeute 47%, Schmp. n.g., EI-MS: m/e = 530 (M<sup>+</sup>, 81%), 415 (fc(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ind<sup>+</sup>, 100%), 300 (fc(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, 61.5%)

#### 4.5 Darstellung von Fe[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>) Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**23**)

Zu einer Lösung von 1.2 g (2.3 mmol) fc[SiMe<sub>2</sub>(Ind)]<sub>2</sub> (**22**) in 70 ml Toluol wurde bei 0°C eine Lösung von 2.9 ml (4.6 mmol) n-BuLi in 40 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 7 h bei RT gerührt und danach bei -78°C mit 1.0 g (4.6 mmol) CpTiCl<sub>3</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel in Hochvakuum abgezogen. **23** wurde als dunkelrotes Öl erhalten.

Fe{(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>) Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**23**): C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>4</sub>FeSi<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>, Ausbeute 56%, EI-MS: m/e = 896.4 (M<sup>+</sup>, 24%)

#### 4.6 Darstellung von 1,1-Chloro(phenyl)-1-sila-[1]ferrocenophan (**28**)

Eine Lösung von 0.53 ml (3.3 mmol, d = 1.3) SiPhCl<sub>3</sub> in 10 ml Hexan wurde zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.94 g (3 mmol) fcLi<sub>2</sub>(TMEDA) in 50 ml Hexan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h gerührt, die rote Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert und eingeeengt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation bei -80°C aus Hexan erhalten.

fc[SiPhCl] (**28**): C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ClFeSi, Ausbeute 66%, Schmp. 79°C, EI-MS: m/e = 324 (M<sup>+</sup>, 100%)

#### 4.7 Darstellung der 1-Sila-[1]ferrocenophane 29-31

##### 4.7.1 Darstellung der 1-Sila-[1]ferrocenophane 29 und 30

Zu einer Lösung von 0.66 g (2.5 mmol) fc[SiMeCl] (**25**) in 40 ml THF wurde eine Lösung der entsprechenden Menge von 0.34 g (2.8 mmol) Indenyllithium bzw. von 0.48 g (2.8 mmol) Fluorenyllithium in 30 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt und bei -80°C umkristallisiert.

fc[SiMe(Flu)] (**29**): C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>FeSi, Ausbeute 66%, Schmp. 142-145°C, EI-MS: m/e = 392 (M<sup>+</sup>, 100%), 227 (fc[SiMe]<sup>+</sup>, 100%)

fc[SiMe(Ind)] (**30**): C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>FeSi, Ausbeute 67%, Schmp. 149-153°C, EI-MS: m/e = 342 (M<sup>+</sup>, 100%), 227 (fc[SiMe]<sup>+</sup>, 69%)

#### 4.7.2 Darstellung von (fc[SiMe])<sub>2</sub>O (**31**)

Durch Hydrolyse von 0.05 g (0.1 mmol) fc[SiMeCl] (**25**) in Chloroform (5 ml) mit Wasserspuren bei langsamer Verdampfung des Lösungsmittels innerhalb mehrerer Tage bei -30°C erhält man rote Kristalle in geringer Ausbeute, Schmp. 150°C (Zers.).

### 4.8 Darstellung der 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocene **32-39**

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung eines entsprechenden 1-Sila-[1]ferrocenophans **24-28** (3 mmol) in 40 ml Hexan wurde tropfenweise bei 0°C zu einer Lösung eines jeweiligen Chloroboranes (BCl<sub>3</sub>, PhBCl<sub>2</sub>; 15 mmol) in 40 ml Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3h bei RT gerührt und im Hochvakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und die Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert. Anschließend wurde im Hochvakuum getrocknet. Bei den Verbindungen **38** und **39** ist zu beachten, dass BBr<sub>3</sub> oder BI<sub>3</sub> (5 mmol) in 120 ml Hexan innerhalb von 2h bei -78°C zu der Lösung von 5 mmol fc[SiMeCl] (**25**) in 100 ml Hexan zugetropft wurden.

fc(SiCl<sub>3</sub>)(BPhCl) (**32**): C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BCl<sub>4</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 83%

fc(SiCl<sub>3</sub>)(BCl<sub>2</sub>) (**33**): C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BCl<sub>5</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 97%

fc(SiMeCl<sub>2</sub>)(BCl<sub>2</sub>) (**34**): C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BCl<sub>4</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 93%, EI-MS: m/e = 380 [M<sup>+</sup>, 42%]

fc(SiMeCl<sub>2</sub>)(BPhCl) (**35**): C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>BCl<sub>3</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 98%

fc(SiPhCl<sub>2</sub>)(BCl<sub>2</sub>) (**36**): C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BCl<sub>4</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 88.5%, EI-MS: m/e = 442 [M<sup>+</sup>, 27%]

fc(SiMePhCl)(BPhCl) (**37**): C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>BCl<sub>2</sub>FeSi, rotes Öl, Ausbeute 80%

fc(SiMeClBr)(BBr<sub>2</sub>) (**38**): C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BBr<sub>3</sub>ClFeSi, rotes Öl, Ausbeute 60%, EI-MS: m/e = 513 [M<sup>+</sup>, 100%]

fc(SiMeCl)(BI<sub>2</sub>) (**39**): C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BClFeI<sub>3</sub>Si, rotes Öl, Ausbeute 66%, EI-MS: m/e = 653 [M<sup>+</sup>, 4%]

#### 4.9 Darstellung der 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Ferrocene 40-42

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Lösung von 5 mmol  $\text{SnCl}_4$  in 50 ml Hexan wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1 mmol  $\text{fc}[\text{SiMe}_2]$  (**24**) bzw.  $\text{fc}[\text{SiMeCl}]$  (**25**) bzw.  $\text{fc}[\text{SiMePh}]$  (**27**) in 100 ml Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittel wurde der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und bei  $-80^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der orangen Kristalle war eine Schmelzpunktbestimmung nicht möglich.

$\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{SnCl}_3)$  (**40**):  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_5\text{FeSiSn}$ , Ausbeute 65%, EI-MS:  $m/e = 524$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

$\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{SnCl}_3)$  (**41**):  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{FeSiSn}$ , Ausbeute 82%, EI-MS:  $m/e = 502$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

$\text{fc}(\text{SiMePhCl})(\text{SnCl}_3)$  (**42**):  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{FeSiSn}$ , Ausbeute 52%, EI-MS:  $m/e = 564$  [ $\text{M}^+$ , 23%]

#### 4.10 Darstellung der 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocene 43-47

Allgemeine Vorschrift:

Bei RT wurden im NMR-Rohr 0.5 mmol **24-28** in  $[\text{D}_8]$ Toluol gelöst und mit 0.5 mmol (0.06 g) 9-BBN versetzt. Nach einer Reaktionszeit von einer min bei ca.  $70-100^\circ\text{C}$  konnten, durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, die 1-silyl-1'-boryl-substituierten Ferrocene **43-47** mit guten Ausbeuten ( $^1\text{H-NMR}$ :  $>95\%$ ) charakterisiert werden.

$\text{fc}(\text{SiHCl}_2)(\text{BBN})$  (**43**):  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{BCl}_2\text{FeSi}$ , Molmasse (berechnet) = 404.7 g/mol

$\text{fc}(\text{SiHMeCl})(\text{BBN})$  (**44**):  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{BClFeSi}$ , Molmasse (berechnet) = 384.2 g/mol

$\text{fc}(\text{SiHMe}_2)(\text{BBN})$  (**45**):  $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{BFeSi}$ , Molmasse (berechnet) = 363.7 g/mol

$\text{fc}(\text{SiHPhMe})(\text{BBN})$  (**46**):  $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{BFeSi}$ , Molmasse (berechnet) = 425.9 g/mol

$\text{fc}(\text{SiHPhCl})(\text{BBN})$  (**47**):  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BClFeSi}$ , Molmasse (berechnet) = 446.4 g/mol

#### 4.11 Intramolekularer Ringschluss der 1,1'-disubstituierten Ferrocene zur Darstellung der [3]Ferrocenophane 53-65

##### 4.11.1 Umsetzung von 1-[Chloro(dimethyl)silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen [21], 1-[Dichloro(methyl)silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen (34) und 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[dichloroboryl]ferrocen (36) mit Lithiumdiethylamid

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 0.43 g (5.4 mmol)  $\text{LiNEt}_2$  in 20 ml Toluol wurde bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von jeweils 5.4 mmol von entsprechenden  $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})(\text{BCl}_2)$  [21] bzw.  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{BCl}_2)$  (**34**) bzw.  $\text{fc}(\text{SiPhCl}_2)(\text{BCl}_2)$  (**36**) in 30 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde



3 h bei RT gerührt. Nach Filtrieren über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurden die Verbindungen **48-50** als orange zähflüssige Öl erhalten.

fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**48**): C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>BCl<sub>2</sub>FeNSi, Ausbeute 92%, EI-MS: m/e = 395 [M<sup>+</sup>, 100%]

fc(SiMeCl<sub>2</sub>)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**49**): C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BCl<sub>3</sub>FeNSi, Ausbeute 94%, EI-MS: m/e = 415 [M<sup>+</sup>, 100%]

fc(SiPhCl<sub>2</sub>)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**50**): C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>BCl<sub>3</sub>FeNSi, Ausbeute 72%, EI-MS: m/e = 479 [M<sup>+</sup>, 100%]

#### 4.11.2 Darstellung der [3]Ferrocenophane **53-54**

Zu einer Lösung von 0.47 g (1.2 mmol) fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**48**) bzw. 0.51 g (1.2 mmol) fc(SiMeCl<sub>2</sub>)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**49**) in 30 ml THF wurde eine Suspension von 0.05 g (1.2 mmol) Li<sub>2</sub>S in 10 ml THF bei RT zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Das entstandene LiCl wurde abfiltriert und Toluol wurde im Hochvakuum entfernt. **53** und **54** wurden als gelbes Öl isoliert.

1-Dimethyl-2-diethylamino-3,1,2-Borasilathia-[3]ferrocenophan (**53**): C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>BFeNSSi, Ausbeute 92%

1-Chloromethyl-2-diethylamino-3,1,2-Borasilathia-[3]ferrocenophan (**54**): C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BClFeNSSi, Ausbeute 99%, EI-MS: m/e = 377 [M<sup>+</sup>, 8%]

#### 4.11.3 Darstellung des [3]Ferrocenophans **55**

0.83 g (2 mmol) fc(SiMeCl<sub>2</sub>)[B(NEt<sub>2</sub>)Cl] (**49**) wurde in 40 ml THF gelöst und mit 0.06 g (2 mmol) Li<sub>2</sub>O bei -30°C versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. **55** wurde als gelbes Öl isoliert.

1,1-Chloro(methyl)-3-diethylamino-1,2,3-silaoxabora-[3]ferrocenophan [**55**]:

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BClFeNOSi, Ausbeute 97%, EI-MS: m/e = 361 [M<sup>+</sup>, 100%], 289 {fc[(SiMeCl)SB<sup>+</sup>, 74%}

#### 4.11.4 Synthesevorschrift für die Amine **51** und **52**

4.1 g (28 mmol) Phthalimid und 2.0 g (14 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden in 150 ml DMF suspendiert und mit 8.4 g (28 mmol) Flu-9-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br bzw. 7.8 g (28 mmol) Ind-1-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Br versetzt. Das

Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde filtriert, im HV eingengt und bei  $-18^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Zu einer Lösung von 28 mmol der isolierten weißen Kristalle (**51b** und **52b**) in Methanol/Dichlormethan (4:2) wurden 6.8 ml (14 mmol)  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Die Lösung wurde 3 h unter Rückfluss gekocht. Dann wurde 27.8 ml (0.28 mol) Salzsäure zugegeben und eine weitere Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch mit destilliertem Wasser verdünnt ( $\text{pH} < 2$ ) und mit Ether zweimal gewaschen. Zu der wässrigen Phase wurde KOH zugegeben und mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ind $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (**51**):  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}$ , Ausbeute 70%, EI-MS:  $m/e = 215$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

Flu $(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (**52**):  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ , Ausbeute 75%, EI-MS:  $m/e = 237$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

#### 4.11.5 Darstellung der [3]Ferrocenophane **56-65** und von 1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[propylamino(chloro)boryl]ferrocen (**66**)

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von je 2 mmol des jeweiligen Aminderivates [ $\text{H}_2\text{NPr}$ ,  $\text{H}_2\text{NiPr}$ ,  $\text{H}_2\text{NBu}$ ,  $\text{H}_2\text{NiBu}$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})$ ,  $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{Ph}]$ ,  $\text{H}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_4\text{Ph}]$ , Ind $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (**51**), Flu $(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (**52**)] und 2 mmol  $\text{Et}_3\text{N}$  in 50 ml Toluol wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von jeweils 1 mmol (0.42 g)  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)[\text{B}(\text{NEt}_2)\text{Cl}]$  (**49**),  $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})[\text{B}(\text{NEt}_2)\text{Cl}]$  (**48**) oder  $\text{fc}(\text{SiPhCl}_2)[\text{B}(\text{NEt}_2)\text{Cl}]$  (**50**) (**48** und **50** wurden mit  $\text{H}_2\text{NPr}$  umgesetzt) in 30 ml Toluol zugetropft. Die Reaktionslösung wurde nach 15 min auf RT gebracht und 30 min bei RT gerührt. Nach 15-20 min Erhitzen auf  $70^{\circ}\text{C}$  wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und gebildetes  $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$  wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen. **56-65** wurden als gelb-orange zähflüssige Öle erhalten.

1,1-Dimethyl-2-propyl-3-propylamino-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**56**):

$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BFeN}_2\text{Si}$ , Ausbeute 94%, EI-MS:  $m/e = 368$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

1,1-Chloro(methyl)-2-propyl-3-propylamino-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**57**):

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BClFeN}_2\text{Si}$ , Ausbeute 91%, EI-MS:  $m/e = 388$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

1,1-Chloro(methyl)-2-butyl-3-butylamino-2,3,1-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**58**):

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BClFeN}_2\text{Si}$ , Ausbeute 98%, EI-MS:  $m/e = 416$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

1,1-Chloro(methyl)-2-isopropyl-3-isopropylamino-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**59**):

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{BClFeN}_2\text{Si}$ , Ausbeute 80%, EI-MS:  $m/e = 388$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

1,1-Chloro(methyl)-2-isobutyl-3-isobutylamino-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**60**):

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{BClFeN}_2\text{Si}$ , Ausbeute 91%, EI-MS:  $m/e = 416$  [ $\text{M}^+$ , 100%]

1,1-Chloro(methyl)-2-benzyl-3-benzylamino-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**61**):

$C_{25}H_{26}BClFeN_2Si$ , Ausbeute 94%, EI-MS:  $m/e = 484 [M^+, 100\%]$

1,1-Chloro(methyl)-2-phenylethyl-3-(2-phenylethylamino)-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**62**):

$C_{27}H_{30}BClFeN_2Si$ , Ausbeute 93%, EI-MS:  $m/e = 512 [M^+, 100\%]$

1,1-Chloro(methyl)-2-phenylbutyl-3-(4-phenylbutylamino)-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**63**):

$C_{31}H_{38}BClFeN_2Si$ , Ausbeute 85%, EI-MS:  $m/e = 568 [M^+, 100\%]$

1,1-Chloro(methyl)-2-(indenylhexyl)-3-(6-indenylhexylamino)-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**64**):

$C_{41}H_{50}BClFeN_2Si$ , Ausbeute 60%, EI-MS:  $m/e = 700 [M^+, 7\%]$

1,1-Chloro(methyl)-2-(fluorenylhexyl)-3-(4-fluorenylhexylamino)-1,2,3-silaazabora-[3]ferrocenophan (**65**):

$C_{45}H_{46}BClFeN_2Si$ , Ausbeute 56%, EI-MS:  $m/e = 744.5 [M^+, 4\%]$

1-[Dichloro(phenyl)silyl]-1'-[propylamino(chloro)boryl]ferrocen (**66**):

$C_{50}H_{48}BCl_3FeNSi$ , Ausbeute 46%

## 4.12 Darstellung der [3]Ferrocenophane **70**, **71** und **72**

### 4.12.1 Darstellung von 1,3-Dicarbonyl-2-methyl-2-aza-[3]ferrocenophan (**70**)

Eine Lösung von 0.25 ml (1.1 mmol)  $(Me_3Si)_2NMe$  in 15 ml Toluol wurde bei  $-78^\circ C$  zu einer Lösung von 0.45g (1.1 mmol) 1,1'-Bis(chlorocarbonyl)ferrocen in 40 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei RT gerührt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung über  $Na_2SO_4$  filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Zurück blieb **70** als rotes Öl.

1,3-Dicarbonyl-2-methyl-2-aza[3]ferrocenophan (**70**):  $C_{13}H_{11}FeNO_2$ , Ausbeute 92.8%; NMR (in  $CDCl_3$ , bei 298):  $\delta^1H = 4.13, 3.85$  (t, t, 4H, 4H, Cp), 3.34(s, 3H, NMe);  $\delta^{13}C = 71.4$  (Cp), 73.8 (Cp), 79.7 ( $C^i$ ), 171.2 (C=O), 32.5 (NMe), EI-MS:  $m/e = 269 [47\%, M^+]$ .

### 4.12.2 Darstellung der 1,3,2-Disilaaza-[3]ferrocenophane **71** und **72**

Zu einer Lösung von 0.43 g (1.2 mmol)  $fc(SiMe_2Cl)_2$  in 20 ml Toluol wurde eine Lösung von 1.2 mmol Propylamin bzw.  $NH_2(CH_2)_4Ph$  und 2.4 mmol  $Et_3N$  in 20 ml Toluol bei  $-60^\circ C$  zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei RT gerührt und weitere 15 min auf  $70^\circ C$

erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Die Produkte wurden als orange Öle erhalten.

1,1,3,3-Tetramethyl-2-propyl-1,3,2-disilaaza-[3]ferrocenophan (**71**):  $C_{17}H_{27}FeNSi_2$ , Ausbeute 57%, NMR (in  $CDCl_3$ , bei 298):  $\delta^1H = 4.29, 4.10$  (m, m, 4H, 4H), 0.25 (s, 12H), 1.47, 2.82 (s, s, 4H, 4H), 0.85 (s, 3H);  $\delta^{13}C = 71.6$  (Cp), 73.5 (Cp), 67.4 ( $C^i$ ), 0.64 (SiMe), 28.3, 47.2 ( $CH_2$ ), 11.4 ( $CH_3$ );  $\delta^{29}Si = -1.5$ , EI-MS:  $m/e = 357$  [100%,  $M^+$ ].

1,1,3,3-Tetramethyl-2-phenylbutyl-1,3,2-disilaaza-[3]ferrocenophan (**72**):  $C_{24}H_{33}FeNSi_2$ , Ausbeute 80%, NMR (in  $CDCl_3$ , bei 298):  $\delta^1H = 4.30, 4.10$  (m, m, 4H, 4H), 0.24 (s, 12H), 1.26, 1.60, 2.64, 2.90 (t, m, m, m, 2H, 2H, 2H, 2H), 7.18-7.29 (m, 5H);  $\delta^{13}C = 71.7$  (Cp), 73.6 (Cp), 67.4 ( $C^i$ ), 0.72 (SiMe), 29.1, 35.1, 35.8, 45.2 ( $CH_2$ ), 125.7(m), 128.33(o), 128.3(p), 142.5(i);  $\delta^{29}Si = -1.3$ , EI-MS:  $m/e = 447$  [100%,  $M^+$ ].

#### 4.13 Darstellung des [4]Ferrocenophans **67**

Eine Lösung von 1.1 g (4.8 mmol) (*E*)-2-[Chloro(dimethyl)silyl]-3-[chloro(ethyl)boryl]-2-penten in 50 ml Hexan wurde tropfenweise mit einer Suspension von 1.5 g (4.8 mmol)  $fcLi_2$  (TMEDA) bei  $-78^\circ C$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im HV abgezogen. **67** wurde als dunkelrote Flüssigkeit erhalten.

1,1,2-Trimethyl-3,4-diethyl-2,3-dehydro-1,4-silabora-[4]ferrocenophan { $fc[(SiMe_2)(MeC = CEt)(BEt)]$ } (**67**):  $C_{19}H_{27}BFeSi$ , Ausbeute 70%, EI-MS:  $m/e = 350$  [ $M^+$ , 100%]

## Zusammenfassung

Ferrocen ist eine außergewöhnlich stabile Organometallverbindung, in der zwei Cyclopentadienyl-Anionen  $\eta^5$  an ein Fe(II)-Zentrum koordiniert sind. Die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten des Ferrocens machen es zu einer vielseitigen Modellverbindung anhand derer auch die Auswirkungen verschiedener Substituenten auf die elektronische Struktur besonders gut untersucht werden können.

In der Literatur sind bereits zahlreiche Ferrocene mit gleichartigen Substituenten bekannt. 1,1'-disubstituierte Ferrocene mit unterschiedlichen Heterosubstituenten, sowie [3]- und [4]Ferrocenophane mit zwei oder mehr unterschiedlichen Substituenten in der Brücke fanden jedoch bisher nur geringes Interesse, da ihre Synthese komplexer ist, obwohl sie sich gut für NMR-spektroskopische Vergleiche mit analogen gleichartigen 1,1'-disubstituierten Ferrocenen eignen. Bisher war es nicht gelungen [3]Ferrocenophane mit drei verschiedenen Heteroelementen darzustellen.

Die hohe Bedeutung der Ferrocenchemie, z.B. in der Materialwissenschaft, bedingt den systematischen Einsatz physikalischer Messmethoden, um mehr Informationen über die Eigenschaften der Ferrocene zu erhalten. Neben Röntgenstrukturanalyse und Routine-NMR-Spektroskopie eignet sich dafür besonders die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie, da die Daten bekannter Verbindungen zeigen, dass die magnetische Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne sehr empfindlich auf kleine Veränderungen der elektronischen Struktur reagiert.

Daher gliedert sich die vorliegende Arbeit in folgende Abschnitte:

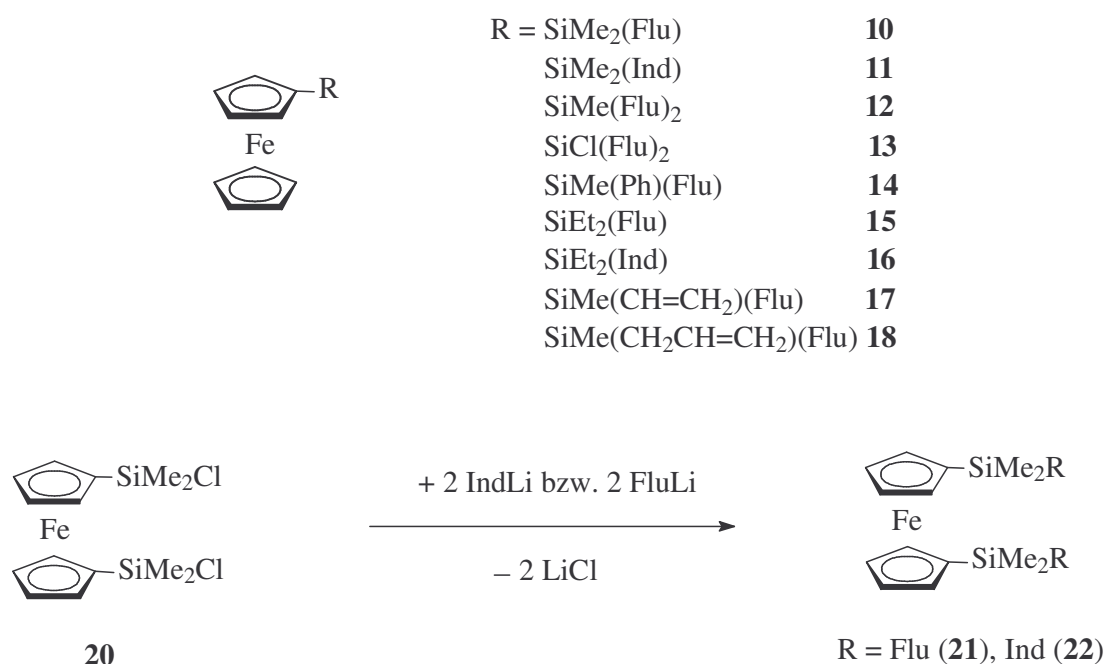
- I. Synthese und Charakterisierung von mono- und disilyl-substituierten Ferrocenen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom.
- II. Synthese und Charakterisierung von 1-Sila-[1]ferrocenophanen mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom.
- III. Ringöffnungsreaktion von 1-Sila-[1]ferrocenophanen zur Darstellung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Positionen.
- IV. Intramolekularer Ringschluss von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen zur Darstellung von [3]- und [4]Ferrocenophanen mit unterschiedlichen Heteroelementen in der Brücke.
- V.  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der Ferrocenverbindungen.

Die synthetisierten Verbindungen wurden durch Multikern-NMR-Spektroskopie, insbesondere  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie, sowie mit Hilfe von EI- und FD-Massenspektrometrie charakterisiert. In einigen Fällen konnte die Struktur der erhaltenen Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.

### I. Monosilyl- und 1,1'-disilyl-substituierte Ferrocenderivate mit sperrigen Substituenten am Siliciumatom

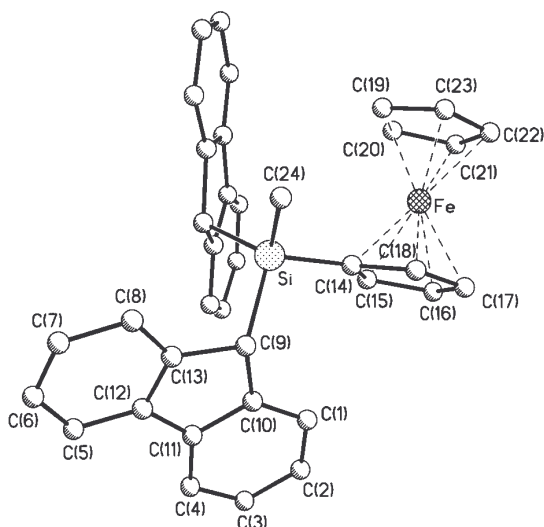
Monosilyl-substituierte Ferrocene und 1,1'-Bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocen lassen sich ausgehend von Monolithioferrocen bzw. Dilithioferrocen durch eine Reaktion mit Chlorosilanen darstellen.

Durch den Austausch der Chlor-Substituenten dieser Verbindungen gegen eine oder zwei 9-Fluorenyl- oder 1-Indenyl-Gruppen kann man monosubstituierte Ferrocenderivate (**10-18**) sowie 1,1'-Bis[indenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**21**) bzw. 1,1'-Bis[fluorenyl(dimethyl)silyl]ferrocen (**22**) synthetisieren.

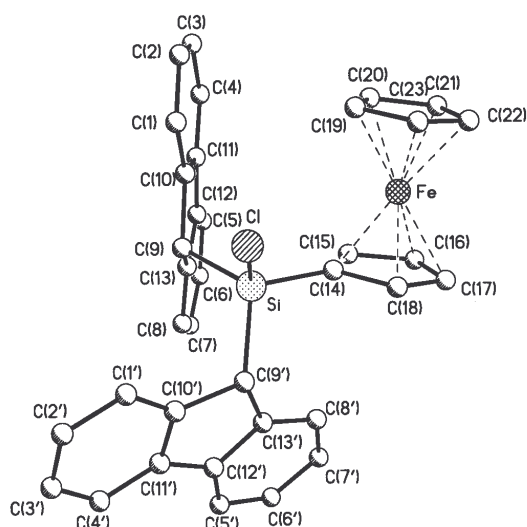


Die Molekülstrukturen von **12** und **13** konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Die Cyclopentadienyl-Ringe des Ferrocenyl-Rests sind in beiden Komplexen praktisch parallel angeordnet (**12**:  $\alpha = 2.6^\circ$ ; **13**:  $\alpha = 0.7^\circ$ ) und nehmen eine nahezu ekliptische Konformation ein (**12**:  $\tau = 2.5^\circ$ ; **13**:  $\tau = 1.4^\circ$ ). Die sperrigen Di-9-fluorenylsilyl-Substituenten ragen nur geringfügig aus der Ebene des jeweiligen Cyclopentadienyl-Rings heraus (**12**:  $\beta = 9.8^\circ$ ; **13**:  $\beta = 11.8^\circ$ ). Im Vergleich zu analogen Ferrocenen wie Fc-Si(OH)<sub>2</sub>tBu und

Fc-Si(OH)<sub>2</sub>cHx hat sich die Geometrie der monosilyl-substituierten Ferrocene **12** und **13** durch Einführung der sperrigen Fluorenyl-Substituenten nicht wesentlich verändert.



Molekülstruktur von Fc-SiMe(Flu)<sub>2</sub> (**12**)



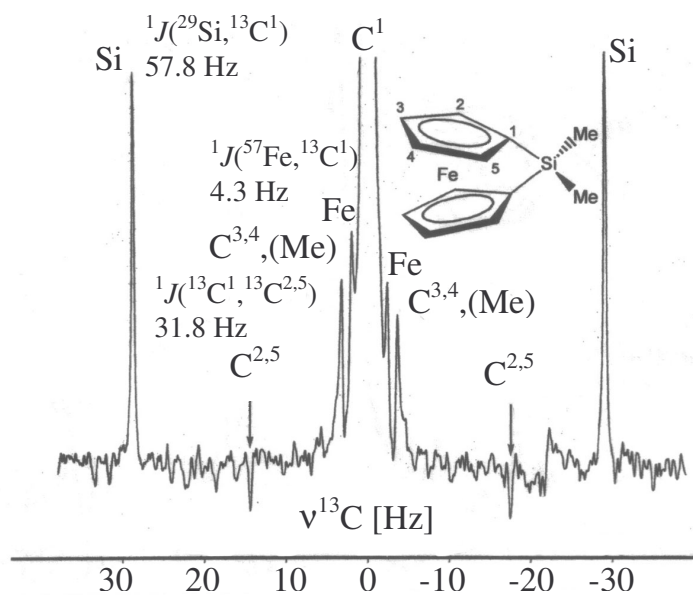
Molekülstruktur von Fc-SiCl(Flu)<sub>2</sub> (**13**)

Durch Umsetzung der ein- bzw. zweifach deprotonierten 1-indenyl-substituierten Ferrocenverbindungen **11** bzw. **22** mit CpTiCl<sub>3</sub> konnten die zwei- oder dreikernigen Komplexe [CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>] (**19**) und Fe[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**23**) erhalten werden.

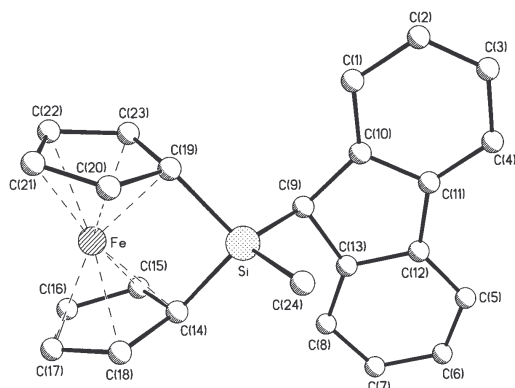
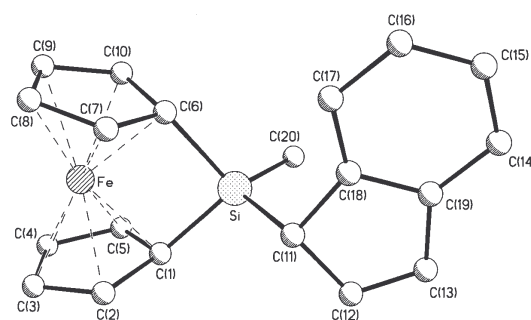
## II. 1-Sila-[1]ferrocenophane

Eine Reihe von 1-Sila-[1]ferrocenophanen (**24-28**) wurde als Edukte für die Darstellung von 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit unterschiedlichen Heteroatomen in 1,1'-Position eingesetzt und NMR-spektroskopisch erstmalig genauer untersucht.

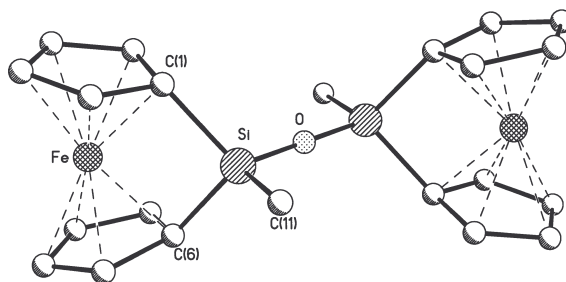
Durch INEPT-Experimente wurden die Kopplungskonstanten des C<sup>1</sup>-Atoms bestimmt (z.B. 1,1-Dimethyl-1-sila-[1]ferrocenophan (**24**): <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C<sup>2,5</sup>), <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>1</sup>) und <sup>1</sup>J(<sup>57</sup>Fe, <sup>13</sup>C<sup>1</sup>)).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **24**

1,1-Chloro(methyl)-1-sila-[1]ferrocenophan (**25**) wurde als Ausgangsverbindung zur Synthese der 1-Sila-[1]ferrocenophane **29-31** verwendet. Die Molekülstrukturen der Verbindungen  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$  (**29**),  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  (**30**) und  $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$  (**31**) wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Cyclopentadienyl-Ringe besitzen bei den Verbindungen **29** und **30** eine exakte ekliptische Anordnung und die Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe der Verbindung **31** ist nahezu ekliptisch (**29**:  $\tau = 0^\circ$ ; **30**:  $\tau = 0^\circ$ ; **31**:  $\tau = 0.7^\circ$ ). Die Neigungswinkel der Cyclopentadienyl-Ringe gegeneinander liegen im typischen Bereich für 1-Sila-[1]ferrocenophane (**29**:  $\alpha = 20.2^\circ$ ; **30**:  $\alpha = 21.2^\circ$ ; **31**:  $\alpha = 21.5^\circ$ ). Im Gegensatz zur in der Literatur beschriebenen abgewinkelten Struktur von  $\text{fc}[\text{SiMe}]_2\text{O}$  besitzt **31** eine lineare Struktur der Si-O-Si-Einheit. Dies kann auf unterschiedliche Kristallisationsbedingungen zurückgeführt werden.

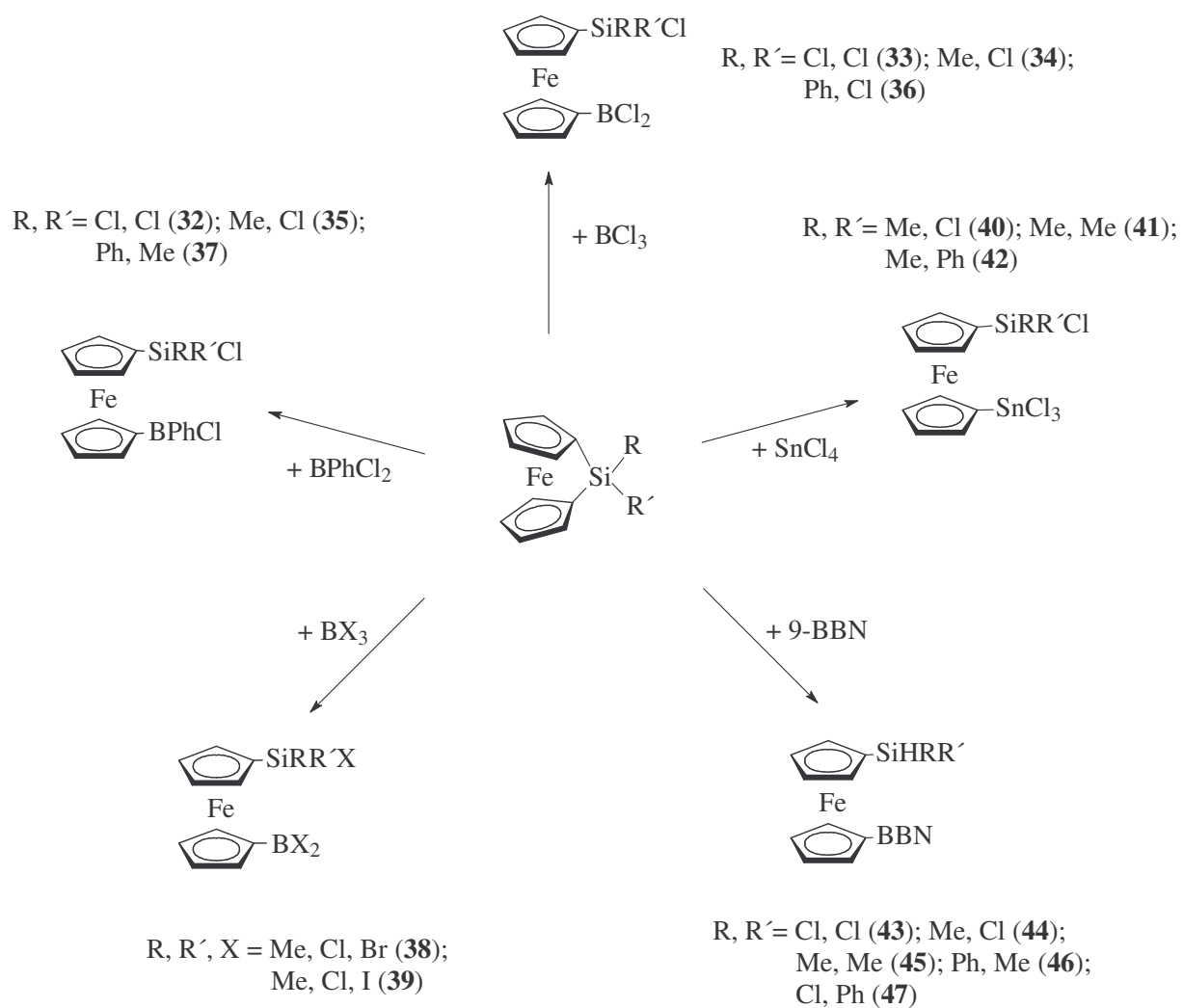
Molekülstruktur von  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$  (**29**)Molekülstruktur von  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  (**30**)



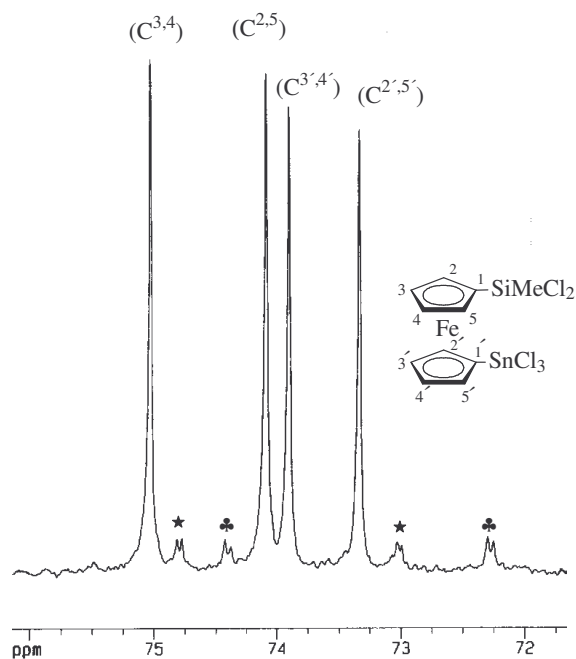
Molekülstruktur von  $(fc[SiMe]_2O)$  (**31**)

### III. Ringöffnungen der 1-Sila-[1]ferrocenophane

Bei der Umsetzung der 1-Sila-[1]ferrocenophane **24-28** mit Borhalogeniden,  $SnCl_4$  und 9-BBN konnten die 1-silyl-1'-boryl - und 1-stannyl-1'-silyl-substituierten Ferrocene **32-47** erhalten werden.



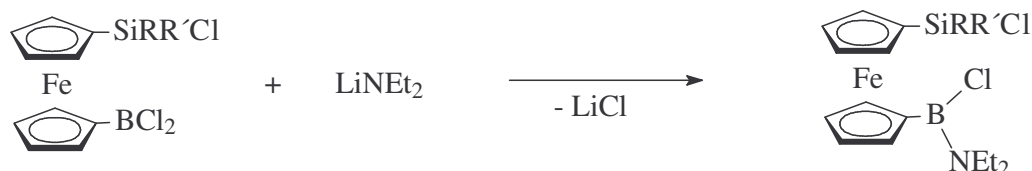
Die stannyl- und silyl-substituierten Cyclopentadienyl-Ringe der Verbindungen **40** und **41** ließen sich leicht im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch die  $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten bzw. mit Hilfe der zugehörigen Kopplungskonstanten  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5})$  und  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$  unterscheiden.



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{SnCl}_3)$  **40**; ♣  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5})$ , ★  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$

#### IV. Intramolekularer Ringschluss bei 1,1'-disubstituierten Ferrocenen

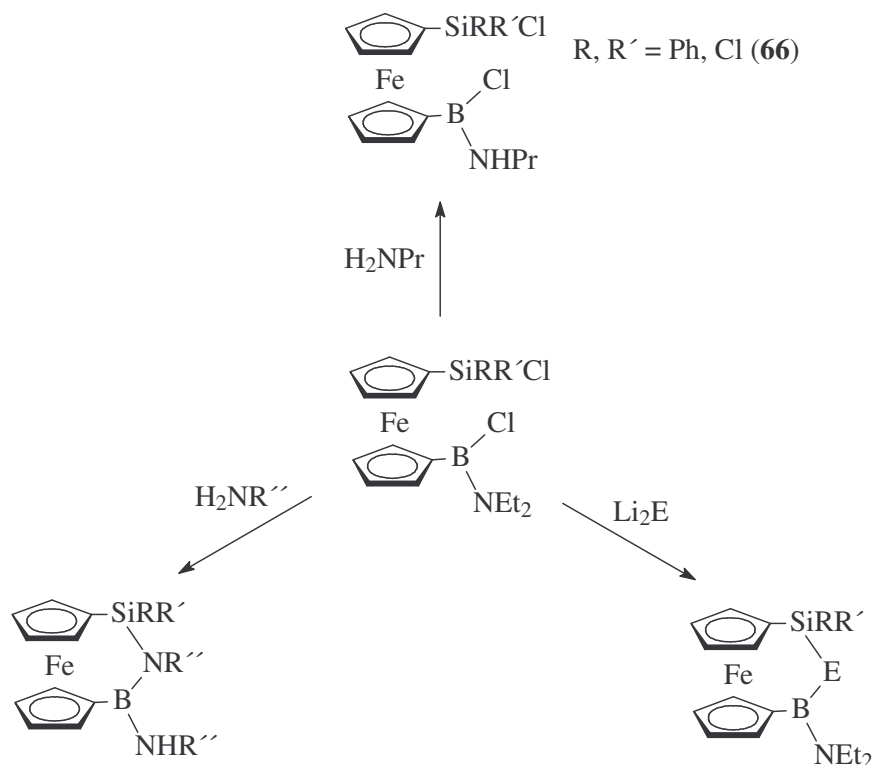
Mit Hilfe der unter III beschriebenen Produkte konnten erstmals [3]Ferrocenophane mit drei verschiedenen Heteroelementen in der Brücke dargestellt werden. Als Ausgangsverbindung für die Darstellung der [3]Ferrocenophane **53-65** dienen die Aminoborylferrocene **48**, **49** und **50**, da aufgrund des Stabilisierungseffekts der Amino-Gruppe ein selektiver Ringschluss begünstigt wird.



R, R' = Me, Me (**22**); Me, Cl (**34**);  
Ph, Cl (**36**)

R, R' = Me, Me (**48**); Me, Cl (**49**);  
Ph, Cl (**50**)

Die Reaktionen von **48** und **49** mit Lithiumchalkogeniden bzw. mit primären Aminen führten zu einem intramolekularen Ringschluss und zur Bildung der [3]Ferrocenophane **53-65** mit drei unterschiedlichen Heteroatomen in der Brücke.

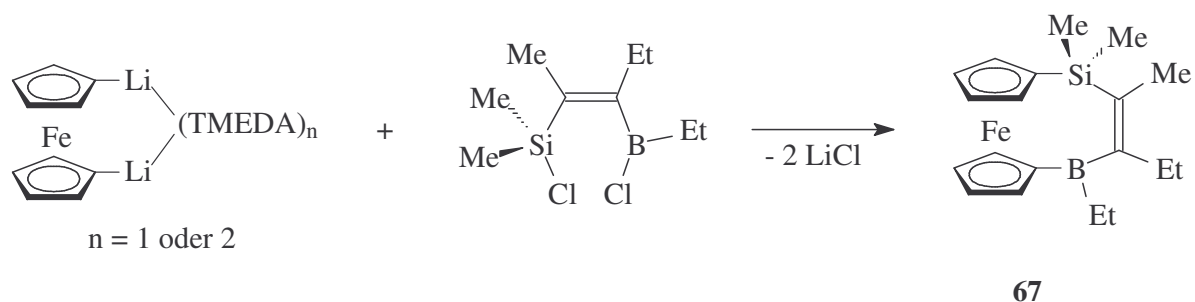


R, R', R'' = Me, Me, Pr (**56**); Me, Cl, Pr (**57**);  
 Me, Cl, Bu (**58**); Me, Cl, <sup>i</sup>Pr (**59**);  
 Me, Cl, <sup>i</sup>Bu (**60**); Me, Cl, Benzyl (**61**);  
 Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph (**62**); Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ph (**63**);  
 Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Ind (**64**); Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Flu (**65**)

R, R', E = Me, Me, S (**53**);  
 Me, Cl, S (**54**);  
 Me, Cl, O (**55**)

Die <sup>11</sup>B- und <sup>29</sup>Si-NMR-Werte der Verbindungen **54** und **55** zeigen, dass die π-Donorfähigkeit eines Atoms in einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten abnimmt.

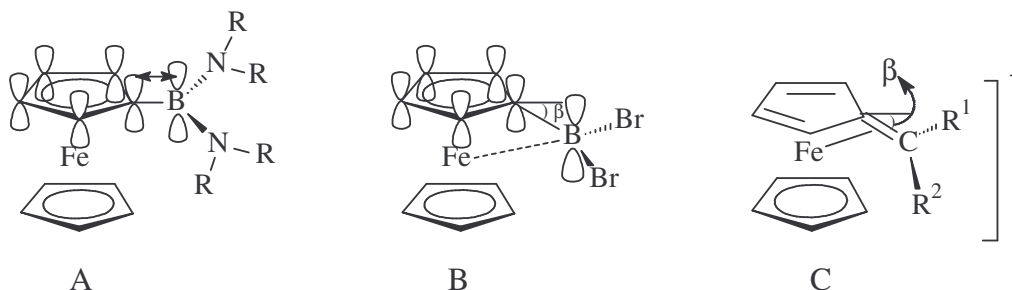
Auswirkungen auf NMR-spektroskopische Daten durch die Vergrößerung der Brücke auf vier Atome wurden untersucht, insbesondere <sup>57</sup>Fe-NMR-spektroskopisch anhand des 1-Sila-4-bora-[4]ferrocenophans **67**. Die Darstellung dieses [4]Ferrocenophans erfolgte durch die Reaktion von fcLi<sub>2</sub>(TMEDA) mit (*E*)-2-[Chloro(dimethyl)silyl]-3-[chloro(ethyl)boryl]-2-penten.



## V. $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie

Um weitere Informationen über die elektronische Struktur von Ferrocenderivaten zu erhalten, wurde die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektroskopie eingesetzt. Da bei früheren  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Untersuchungen von Ferrocenderivaten der Einfluss von Heteroelement-Substituenten nicht bestimmt worden war, wurden in der vorliegenden Arbeit die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektren von bekannten silyl-, germyl-, stannyl- und boryl-substituierten Ferrocenen sowie von bekannten und neuen 1,1'-disubstituierten Ferrocenen mit gleichen oder unterschiedlichen Heteroatomen in 1,1'-Position und auch von [m]Ferrocenophanen gemessen.

Ein Vergleich der  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Spektren der monosubstituierten Ferrocene Fc-BBN ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1657.2 \text{ ppm}$ ), Fc-BBr<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1697.0 \text{ ppm}$ ) und Fc-BCl<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1692.9 \text{ ppm}$ ) mit dem B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Derivat (Fc-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:  $\delta^{57}\text{Fe} = 1728.2 \text{ ppm}$ ) weist darauf hin, dass Wechselwirkungen zwischen dem Boratom und dem Eisenatom in Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> und Fc-BCl<sub>2</sub> bestehen. Vermutlich beeinflusst die Position des p<sub>z</sub>-Orbitals des Bors gegenüber den  $\pi$ -Orbitalen des substituierten Cyclopentadienyl-Rings, die  $^{57}\text{Fe}$ -magnetische Abschirmung. Die abgewinkelte Struktur der monosubstituierten Ferrocene Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> und Fc-BCl<sub>2</sub> ist mit der Struktur von  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbokationen vergleichbar, die ein typisches Beispiel für Wechselwirkungen zwischen dem Eisenatom und dem exocyclischen Kohlenstoffatom sind.



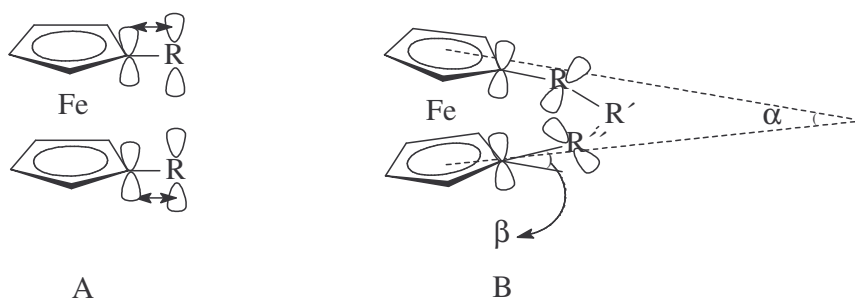
- A) Keine Neigung der C<sup>i</sup>-B-Bindung aus der Cyclopentadienylebene
- B) Das Boratom ist zum Eisenatom hin abgewinkelt ( $\beta$ )
- C) Grenzstruktur von  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbokationen mit Fe-C<sub>exo</sub>-Bindung

Erstmals wurden die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von 1,1'-disubstituierten Ferrocenderivaten mit unterschiedlichen Heterosubstituenten in 1,1'-Position gemessen. Zwei unterschiedliche Substituenten in 1,1'-Position der Cyclopentadienyl-Ringe üben einen nahezu additiven Effekt auf die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte aus.

Die  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-Werte von 1-Sila-[1]ferrocenophanen wie  $\text{fc}[\text{SiMe}_2]$  (**24**) ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1519.8$  ppm) und von 1,2-Disila[2]ferrocenophanen wie  $\text{fc}[(\text{SiMe}_2)_2]$  ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1884.7$  ppm) zeigen deutlich die hohe Empfindlichkeit der magnetischen Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne in Abhängigkeit von der Struktur der Ferrocenderivate. Die Verzerrung der Sandwich-Struktur des Ferrocens durch die gespannte Brücke in 1-Sila-[1]ferrocenophanen ( $\text{fc}[\text{SiMeCl}]$ :  $\delta^{57}\text{Fe} = 1462.2$  ppm) verursacht eine bessere Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne im Vergleich zu Ferrocen ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1541.7$  ppm) und offenkettigen silyl-substituierten Ferrocenverbindungen ( $\text{fc}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_2$ :  $\delta^{57}\text{Fe} = 1711.6$  ppm).

Im Hinblick auf die Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne scheinen [1]Ferrocenophane ebenfalls mit  $\alpha$ -Ferrocenyl-Carbokationen vergleichbar zu sein. Ein Abknicken ( $\beta$ ) der exocyclischen C-Element-Bindung in Richtung zum Eisen verändert die bindende Fe-C-Wechselwirkung wodurch eine bessere Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne erzielt wird.

Die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne der 1,2,3-Silaazabora-[3]ferrocenophane **56-58**, **60-62** und **63** sind im Vergleich zu den restlichen [3]Ferrocenophanen am besten abgeschirmt [ $\delta^{57}\text{Fe} = 1382.5$  (**62**)-1396.8 (**61**) ppm]. Dies wird möglicherweise durch die Verzerrung der Struktur dieser [3]Ferrocenophane (**56-58**, **60-62** und **63**) verursacht. Es scheint, dass die Brücke in den [3]Ferrocenophanen eine stärkere Abschirmung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne bewirkt. Somit kann wie bei den 1-Sila-[1]ferrocenophanen auch bei den [3]Ferrocenophanen ein Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindungen und den  $^{57}\text{Fe}$ -NMR-spektroskopischen Daten aufgezeigt werden.



A) Offenkettige nichtverzerrte Ferrocene mit Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Substituenten und dem  $\pi$ -System der Cyclopentadienyl-Ringe

B) [3]Ferrocenophane mit verzierter Struktur und ohne Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Substituenten und dem  $\pi$ -System der Cyclopentadienyl-Ringe

## Summary

Ferrocene is an exceptionally stable organometallic compound in which two cyclopentadienyl anions are  $\eta^5$  coordinated to a Fe(II) centre. Numerous possibilities of modifying the ferrocene molecule make it a versatile model compound which can be used especially well for investigating the effects of various substituents on the electronic structure. Many ferrocenes bearing two alike substituents are well known in the literature. 1,1'-Disubstituted ferrocenes with different heterosubstituents as well as [3]- and [4]ferrocenophanes with two or more different units in the bridge received scant attention so far, because their synthesis is less straightforward. However, they are attractive, e. g. for comparing NMR-spectroscopic data with analogous 1,1'-disubstituted ferrocenes bearing alike substituents. So far it was not possible to synthesize [3]ferrocenophanes with three different heteroelements.

The great importance of the ferrocene chemistry e.g. in the materials sciences makes it necessary to use physical measurement techniques systematically in order to obtain more information on the properties of ferrocenes. Besides X-ray crystallography and routine NMR spectroscopy,  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectroscopy is especially suitable because the data of known compounds have shown that the magnetic shielding of the  $^{57}\text{Fe}$  nucleus is very sensitive towards small changes of the electronic structure.

Therefore the present work is divided into the following sections:

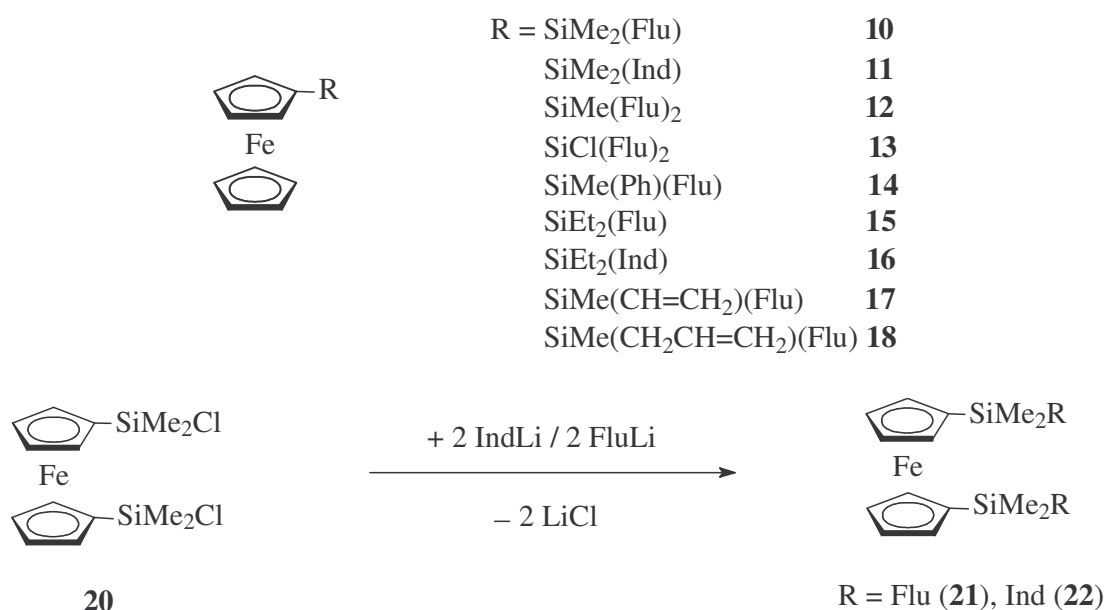
- I. Synthesis and characterization of mono- and disilyl-substituted ferrocenes with bulky substituents at silicon.
- II. Synthesis and characterization of 1-sila-[1]ferrocenophanes with bulky substituents at silicon.
- III. Ring-opening reactions of 1-sila-[1]ferrocenophanes for the synthesis of 1,1'-disubstituted ferrocenes with different heterosubstituents in the 1,1' positions .
- IV. Intramolecular cyclization of 1,1'-disubstituted ferrocenes for the synthesis of [3]- and [4]ferrocenophanes with different heteroelements in the bridge.
- V.  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectroscopic investigation of ferrocene complexes.

The synthesized compounds were characterized by multinuclear NMR spectroscopy, especially  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectroscopy, as well as EI and FD mass spectrometry. In some cases the structure of the complexes could be determined by X-ray crystallography.

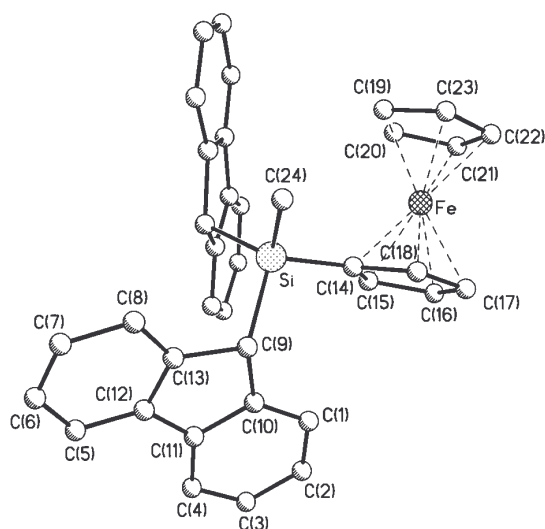
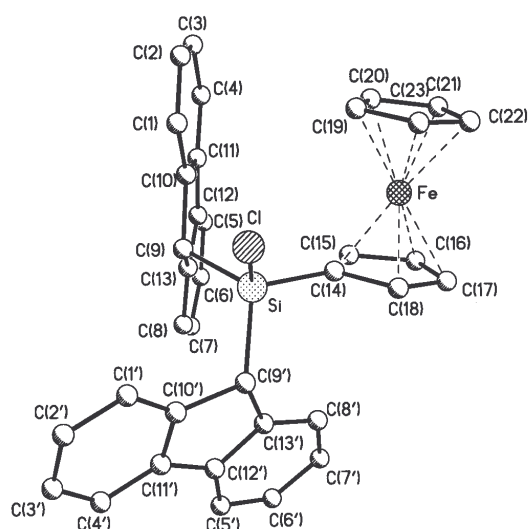
## I. Mono- and disilyl-substituted ferrocenes with bulky substituents at silicon

Monosilyl-substituted ferrocenes and 1,1'-bis[chloro(dimethyl)silyl]ferrocene can be prepared starting from monolithio-ferrocene or dilithio-ferrocene, respectively, and the reactions with chlorosilanes.

The replacement of the chloro substituents in these compounds for one or two 9-fluorenyl or 1-indenyl groups affords the mono-substituted ferrocene derivatives (**10-18**), 1,1'-bis[indenyl(dimethyl)silyl]ferrocene (**21**) and 1,1'-bis[fluorenyl(dimethyl)-silyl]ferrocene (**22**) respectively.



The molecular structures of **12** and **13** were determined by X-ray crystallography. The cyclopentadienyl rings of the ferrocene unit are nearly parallel (**12**:  $\alpha = 2.6^\circ$ ; **13**:  $\alpha = 0.7^\circ$ ) and adopt an almost eclipsed conformation (**12**:  $\tau = 2.5^\circ$ ; **13**:  $\tau = 1.4^\circ$ ). The bulky di-9-fluorenylsilyl substituents are slightly bent away from iron with respect to the cyclopentadienyl planes (**12**:  $\beta = 9.8^\circ$ ; **13**:  $\beta = 11.8^\circ$ ). Compared to analogous ferrocenes like Fc-Si(OH)<sub>2</sub>tBu and Fc-Si(OH)<sub>2</sub>cHx the geometry of the monosilyl-substituted ferrocenes **12** and **13** has not markedly changed by the incorporation of the bulky fluorenyl substituents.

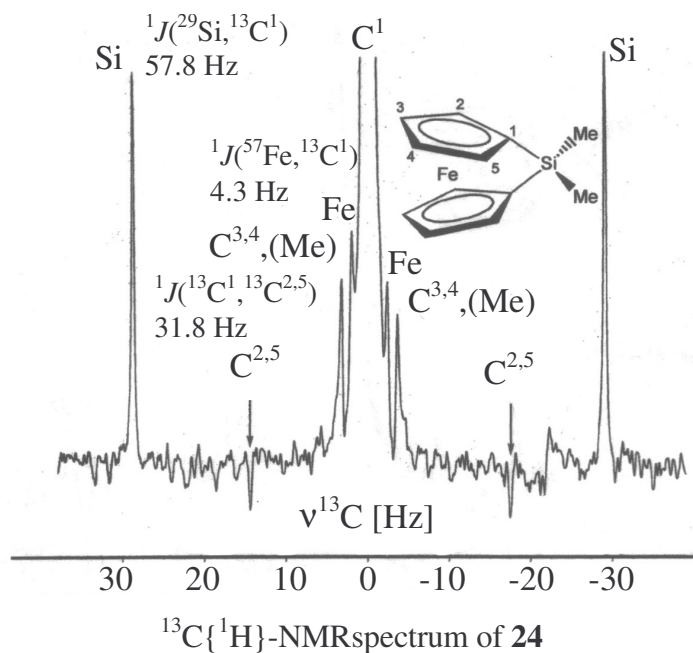
Molecular structure of Fc-SiMe(Flu)<sub>2</sub> (**12**)Molecular structure of Fc-SiCl(Flu)<sub>2</sub> (**13**)

The reaction of the mono or bis deprotonated 1-indenyl-substituted ferrocene compounds **11** or **22**, respectively, with CpTiCl<sub>3</sub> results in the formation of the dinuclear complex [CpFe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>] (**19**) and the trinuclear complex Fe[(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>-η-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)Ti(Cp)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**23**), respectively.

## II. 1-Sila-[1]ferrocenophanes

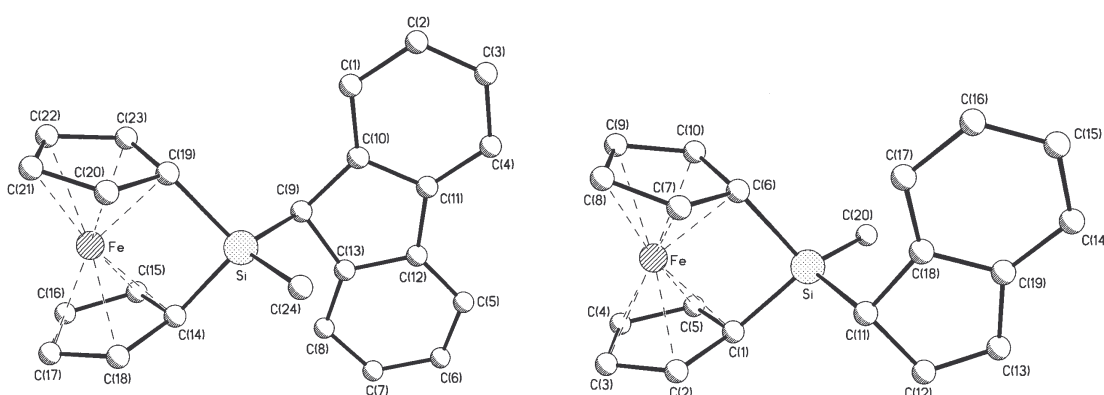
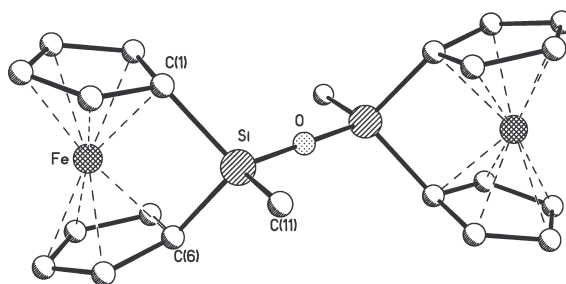
A series of 1-sila-[1]ferrocenophanes (**24-28**) were used for the synthesis of 1,1'-disubstituted ferrocenes with different heteroatoms in 1,1' position and were carefully investigated by NMR-spectroscopy for the first time.

With the help of INEPT experiments the coupling constants of C<sup>1</sup> were determined (e.g. 1,1-dimethyl-1-sila-[1]ferrocenophane (**24**): <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C<sup>1</sup>, <sup>13</sup>C<sup>2,5</sup>), <sup>1</sup>J(<sup>29</sup>Si, <sup>13</sup>C<sup>1</sup>) and <sup>1</sup>J(<sup>57</sup>Fe, <sup>13</sup>C<sup>1</sup>)).



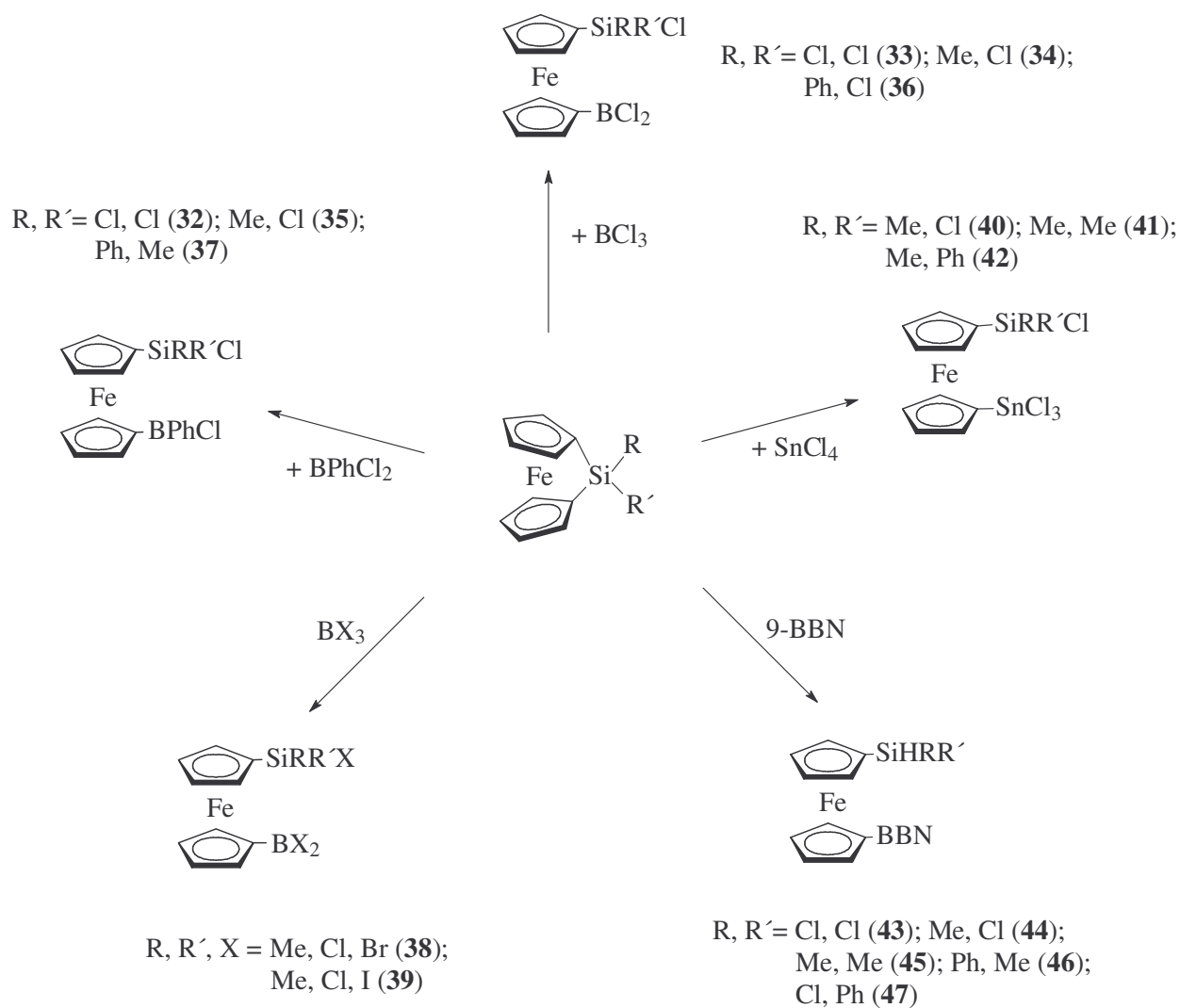


1,1-Chloro(methyl)-1-sila-[1]ferrocenophane (**25**) was used as parent compound for the synthesis of the 1-sila-[1]ferrocenophanes **29-31**. The molecular structures of  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$  (**29**),  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  (**30**) and  $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$  (**31**) were determined by X-ray crystallography. The cyclopentadienyl rings of the compounds **29** and **30** adopt an exactly eclipsed conformation and the conformation of the cyclopentadienyl rings of compound **31** is almost eclipsed (**29**:  $\tau = 0^\circ$ ; **30**:  $\tau = 0^\circ$ ; **31**:  $\tau = 0.7^\circ$ ). The inclination angles of the two cyclopentadienyl rings are within the typical range known for 1-sila-[1]ferrocenophanes (**29**:  $\alpha = 20.2^\circ$ ; **30**:  $\alpha = 21.2^\circ$ ; **31**:  $\alpha = 21.5^\circ$ ). In contrast to the non-linear structure of  $\text{fc}[\text{SiMe}]_2\text{O}$  described in the literature, **31** shows a linear structure of the Si-O-Si unit. This can be explained by different crystallisation conditions.

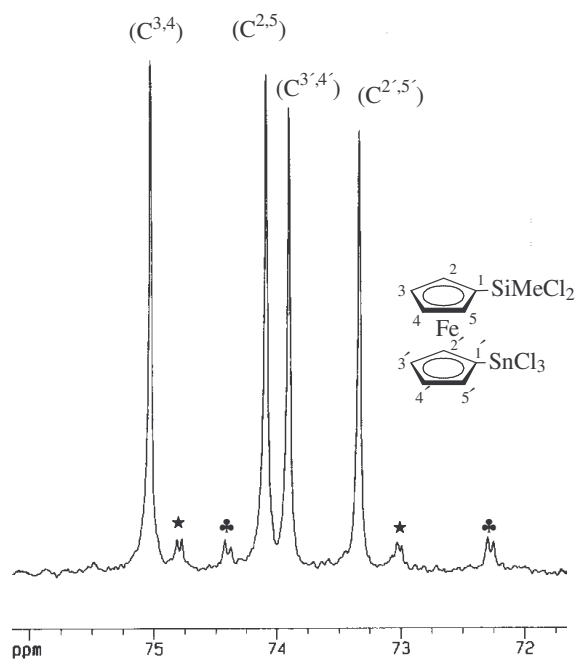
Molecular structure of  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Flu})]$  (**29**)Molecular structure of  $\text{fc}[\text{SiMe}(\text{Ind})]$  (**30**)Molecular structure of  $(\text{fc}[\text{SiMe}])_2\text{O}$  (**31**)

### III. Ring-opening reactions of 1-sila-[1]ferrocenophanes

The 1-silyl-1'-boryl- and 1-stannyl-1'-silyl-substituted ferrocenes **32-47** were obtained by reactions of the 1-sila-[1]ferrocenophanes **24-28** with boron halides,  $\text{SnCl}_4$  and 9-BBN.



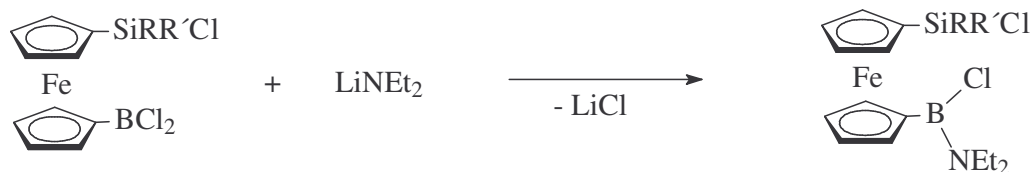
The stannyl- and the silyl-substituted Cyclopentadienyl rings of the compounds **40** and **41** are readily distinguished in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra by observation of the  $^{117/119}\text{Sn}$  satellites corresponding to the coupling constants  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{2,5})$  and  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$ .



$^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of  $\text{fc}(\text{SiMeCl}_2)(\text{SnCl}_3)$  **40**; ♣  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^3\text{C}^{2,5})$ , ★  $^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}^{3,4})$

#### IV. Intramolecular cyclization of 1,1'-disubstituted ferrocenes

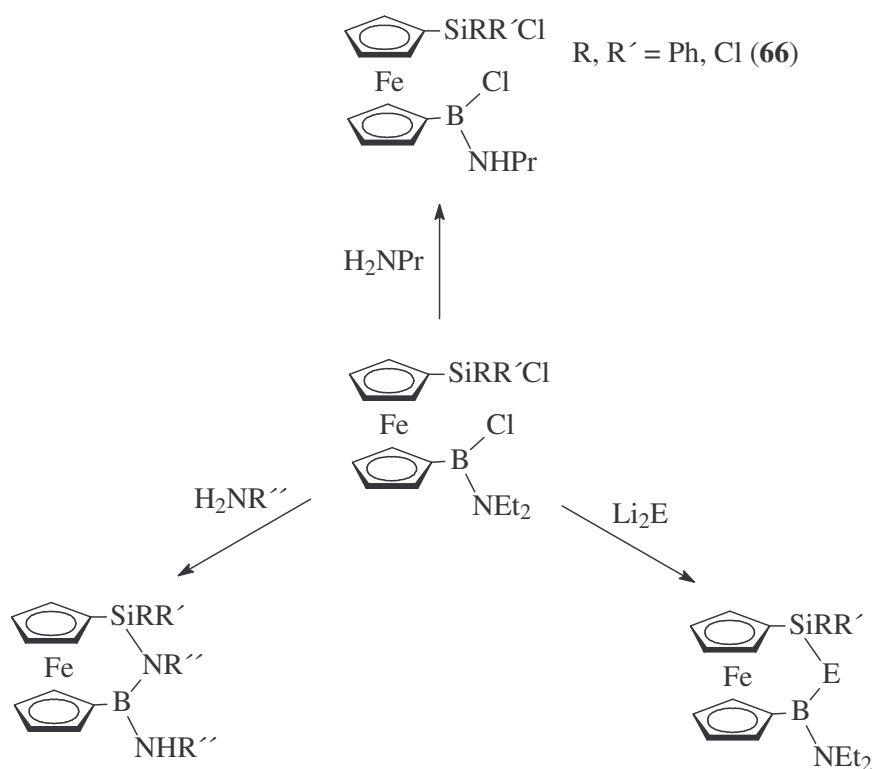
With the help of the products described in III it proved possible for the first time to prepare [3]ferrocenophanes containing three different heteroelements in the bridge. The aminoboryl-ferrocenes **48**, **49** and **50** were used as starting compounds for the synthesis of the [3]ferrocenophanes **53-65** because selective cyclization is favoured due to the stabilizing effect of the amino group.



R, R' = Me, Me (**22**); Me, Cl (**34**);  
Ph, Cl (**36**)

R, R' = Me, Me (**48**); Me, Cl (**49**);  
Ph, Cl (**50**)

The reaction of **48** and **49** with lithium chalcogenides or primary amines resulted in an intramolecular cyclization and in the formation of the [3]ferrocenophanes **53-65** with three different heteroatoms in the bridge.



R, R', R'' = Me, Me, Pr (**56**); Me, Cl, Pr (**57**);

Me, Cl, Bu (**58**); Me, Cl, <sup>i</sup>Pr (**59**);

Me, Cl, <sup>t</sup>Bu (**60**); Me, Cl, Benzyl (**61**);

Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph (**62**); Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Ph (**63**);

Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Ind (**64**); Me, Cl, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Flu (**65**)

R, R', E = Me, Me, S (**53**);

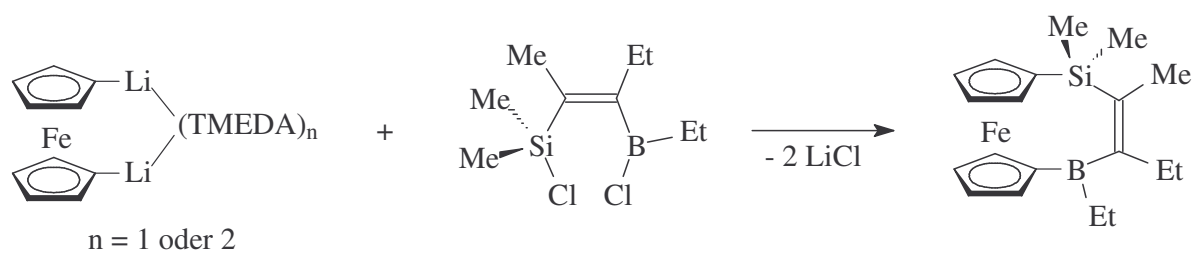
Me, Cl, S (**54**);

Me, Cl, O (**55**)

The <sup>11</sup>B- and <sup>29</sup>Si-NMR data of the compounds **54** and **55** indicate that the π donor capacity of an atom decreases from top to bottom within a group of the periodic table.

Effects on NMR-spectroscopic data caused by the enlargement of the bridge to four atoms were studied especially by <sup>57</sup>Fe NMR spectroscopy of 1-sila-4-bora-[4]ferrocenophane **67**.

This [4]ferrocenophane was synthesized by reaction of fcLi<sub>2</sub>(TMEDA) with (*E*)-2-[chloro(dimethyl)silyl]-3-[chloro(ethyl)boryl]-2-pentene.

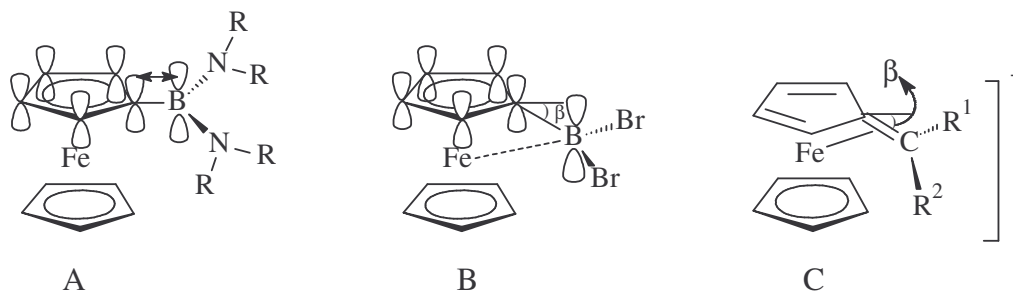


**67**

## V. $^{57}\text{Fe}$ NMR spectroscopy

$^{57}\text{Fe}$  NMR spectroscopy was used to obtain additional information on the electronic structure of ferrocene derivatives. Since in previous  $^{57}\text{Fe}$  NMR studies the influence of heteroelement substituents had not been determined, the  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectra of known silyl-, germyl-, stannyl- and boryl-substituted ferrocenes as well as known and new 1,1'-disubstituted ferrocenes with alike or different heteroatoms in 1,1' position and also [m]ferrocenophanes were measured in the present work.

A comparison of the  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectra of monosubstituted ferrocenes Fc-BBN ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1657.2$  ppm), Fc-BBr<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1697.0$  ppm) and Fc-BCl<sub>2</sub> ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1692.9$  ppm) with the B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-derivative (Fc-B(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>;  $\delta^{57}\text{Fe} = 1728.2$  ppm) points towards interactions between the boron and iron atom in Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> and Fc-BCl<sub>2</sub>. Probably the  $^{57}\text{Fe}$  magnetic shielding is influenced by the position of the p<sub>z</sub> orbital of boron relative to the  $\pi$  orbitals of the substituted cyclopentadienyl-ring. The tilt of the boryl group towards iron in the monosubstituted ferrocenes Fc-BBN, Fc-BBr<sub>2</sub> and Fc-BCl<sub>2</sub> can be compared with the structure of  $\alpha$ -ferrocenyl-carbocations. These are typical examples for interactions between the iron and the exocyclic carbon atom.



- A) no inclination of the C<sup>i</sup>-B bonding out of the cyclopentadienyl planes  
 B) boron atom is bend to the iron atom ( $\beta$ )  
 C) canonic structure of  $\alpha$ -ferrocenyl-carbocations with Fe-C<sub>exo</sub>-bonding

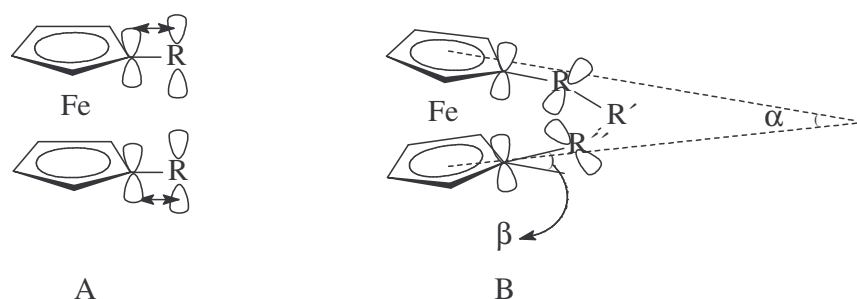
$^{57}\text{Fe}$  NMR data of 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives with different heterosubstituents in 1,1' position were measured for the first time. Two different substituents in 1,1' position of the cyclopentadienyl rings have nearly an additive effect on the  $^{57}\text{Fe}$  NMR data.

The  $^{57}\text{Fe}$  NMR data of 1-sila-[1]ferrocenophanes such as fc[SiMe<sub>2</sub>] (**24**) ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1519.8$  ppm) and of 1,2-disila[2]ferrocenophanes such as fc[(SiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1884.7$  ppm) clearly show the high sensitivity of the magnetic shielding of the  $^{57}\text{Fe}$  nucleus towards the structure of the ferrocene derivatives. The distortion of the sandwich structure caused by the strained bridge

in 1-sila-[1]ferrocenophanes (fc[SiMeCl]:  $\delta^{57}\text{Fe} = 1462.2$  ppm) leads to increased  $^{57}\text{Fe}$  nuclear shielding compared to ferrocene ( $\delta^{57}\text{Fe} = 1541.7$  ppm) and open-chain silyl-substituted ferrocenes (fc(SiMe<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>:  $\delta^{57}\text{Fe} = 1711.6$  ppm).

Again the shielding of  $^{57}\text{Fe}$  nuclei in [1]ferrocenophanes remains of that in  $\alpha$ -ferrocenyl carbocations. Bending ( $\beta$ ) of the exocyclic C-element bonding towards iron changes the Fe-C interaction and leads to increased shielding of the  $^{57}\text{Fe}$  nuclei.

The  $^{57}\text{Fe}$  nuclear shielding in the 1,2,3-silaazaboro-[3]ferrocenophanes **56-58**, **60-62** and **63** is the highest compared to the other [3]ferrocenophanes [ $\delta^{57}\text{Fe} = 1382.5$  (**62**)-1396.8 (**61**) ppm]. This is probably due to the distortion of the structure of these [3]ferrocenophanes (**56-58**, **60-62** und **63**). It seems that the strained bridge in [3]ferrocenophanes results in a stronger shielding of the  $^{57}\text{Fe}$  nuclei. Thus, like in the 1-sila-[1]ferrocenophanes, a relationship emerges between the structure of the compounds and  $^{57}\text{Fe}$  NMR spectroscopic data.



- A) open-chain, not distorted ferrocenes with interaction between the orbitals of the substituents and the  $\pi$  system of the cyclopentadienyl rings
- B) [3]ferrocenophanes with distorted structure and without interaction between the orbitals of the substituents and the  $\pi$  system of the cyclopentadienyl rings

---

## Literatur

- [1] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem.Soc.* **1952**, 632.
- [3] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377.
- [4] a) J. D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell Uni. Pr. Ithaca, **1979**, 5143.  
b) P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst., Section B* **1982**, *38*, 1741.
- [5] a) R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *Angew. Chem.* **1953**, *65*, 94.  
b) M. D. Rausch, E. O. Fischer, H. Grubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 76.  
b) D. Lednicer, J. K. Lindsay, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 650.
- [6] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, S. B. Gubin, T. V. Nikitina, A. A. Ponomarenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1961**, *139*, 888.
- [7] R. A. Benkeser, D. Goggin, G. Schroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4025.
- [8] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- [9] F. Rebiere, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121.
- [10] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 702.
- [11] A. Berenbaum, H. Braunschweig, R. Dirk, U. Englert, J. C. Green, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5765.
- [12] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, C27.
- [13] F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, D. A. Foucher, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2117.
- [14] D. A. Foucher, M. Edwards, R. A. Burrow, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1994**, *13*, 4959.
- [15] R. Rulkens, D. P. Gates, D. Balaishis, J. K. Pudelski, D. F. Acintosh, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem.Soc.* **1997**, *119*, 10976.
- [16] D. Seyferth, H. P. Withers, *Organometallics* **1982**, *1*, 1275.
- [17] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, Y. Dromzee, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1817.
- [18] R. Broussier, A. Da Rold, B. Gautheron, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 231.
- [19] I. Manners, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4311.

- 
- [20] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [21] F. Jäkle, A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2762.
- [22] T. Baumgartner, F. Jäkle, R. Rulkens, G. Zech, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10062.
- [23] R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121.
- [24] K. Temple, S. Dziadek, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4377.
- [25] J. K. Pudelski, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7265.
- [26] M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzithum, B. Wrackmeyer, R. H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145.
- [27] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 851.
- [28] a) M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2683.  
b) M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1995**, *14*, 1425.
- [29] M. Rausch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 900.
- [30] F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 359.
- [31] J. A. Gamboa, A. Sundararaman, L. Kakalis, A. J. Lough, F. Jäkle, *Organometallics* **2002**, *21*, 4169.
- [32] T.-A. Okamura, K. Sakauye, N. Ueyama, A. Nakamura, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6731.
- [33] K. H. Pannell, H. Sharma, *Organometallics* **1991**, *10*, 954.
- [34] M. D. Rausch, G. C. Schloemer, *Org. Prep. Proc.* **1969**, *1*, 131.
- [35] D. Foucher, R. Ziembinski, R. Petersen, J. Pudelski, M. Edwards, Y. Ni, J. Massey, C. R. Jaeger, G. J. Vancso, I. Manners, *Macromolecules* **1994**, *27*, 3992.
- [36] M. S. Wighton, M. C. Palazzotto, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, A. B. Fischer, L. Nadjo, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7264.
- [37] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, J. Zheng, O. Knöll, A. J. Lough, I. Manners, *New J. Chem.* **1998**, 1409.
- [38] M. Mitani, K. Oouchi, M. Hayakawa, T. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1815.
- [39] Z. Du, X. Wen, J. Lin, *Ziran cexueban* **1987**, *22(1)*, 115; *Chem. Abst.* **1987**, *108*, 56695w.
- [40] E. A. Reyes-García, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Organometallics* **2001**, *20*, 4734.



- 
- [41] F. R. Mayers, A. G. Osborne, D. R. Rosseinsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3419.
- [42] J. M. Bolts, M. S. Weighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5257.
- [43] M. S. Weighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, M. C. Palazzotto, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *87*, 429.
- [44] A. G. Ali El-Agamey, L. P. Asatiani, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1984**, *49(9)*, 2111.
- [45] B. Wrackmeyer, A. Ayazi, H. E. Maisel, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 263.
- [46] D. W. Slocum, C. R. Ernst, *J. Org. Chem.* **1973**, *38(8)*, 1620.
- [47] M. Herberhold, A. Ayazi, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 71.
- [48] R. Ernst, Dissertation, Universität Bayreuth, **2000**.
- [49] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [50] a) H. Marsmann, in *NMR-Basic Principles and Progress*, vol 17, herausgegeben von R. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, **1981**, 65.  
b) E. Kupce, E. Lukevics, in *Isotopes in the Physical and Biomedical Sciences*, vol 2, herausgegeben von E. Buncl, J. R. Jones, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [51] E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon, Th. Clerc, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, 3. Auflage, Springer, Berlin, **1990**.
- [52] a) I. V. Borisova, N. N. Zemlyanskii, Yu. N. Luzikov, Yu. A. Ustynyuk, V. K. Beľskii, N. D. Kolosova, M. M. Shtern, I. P. Béletskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *269*, 369.  
b) I. V. Borisova, N. N. Zemlyanskii, Yu. N. Luzikov, Yu. A. Ustynyuk, V. K. Beľskii, N. D. Kolosova, M. M. Shtern, I. P. Béletskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1983**, *269*, 369; *Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 105383.
- [53] Yu. N. Luzikov, N. M. Sergeyev, Yu. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 303.
- [54] L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, I. Silaghi-Dumitrescu, J. Escudié, C. Couret, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 1.

- [55] M. J. MacLachlan, A. J. Lough, W. E. Geiger, I. Manners, *Organometallics* **1998**, *17*, 1873.
- [56] V. V. DeménteV, F. Cervantes-Lee, L. Parkányi, H. Sharma, K. H. Pannell, M. T. Nguyen, P. Diaz, *Organometallics* **1993**, *12*, 1983.
- [57] a) K. H. Pannell, V. V. Dementiev, H. Li, F. Cervantes-Lee, M. T. Nguyen, A. F. Diaz, *Organometallics* **1994**, *13*, 3644.  
b) M. Y. Antipin, I. I. Vorontsov, I. I. Dubovik, V. Papkov, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 1511.
- [58] M. Mitani, K. Oouchi, M. Hayakawa, T. Yamada, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1815.
- [59] P. Escarpa Gaede, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *616*, 29.
- [60] a) W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 207.  
b) W. Beck, B. Miemer, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 923.  
c) S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 637.
- [61] R. Broussier, M. Laly, P. Perron, B. Gautheron, S. M'Koyan, P. Kalck, N. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 267.
- [62] T. Mukaiyama, M. Mitani, K. Ouchi, *Eur. Pat. Appl.* **1995**, EP 064304 A2.
- [63] A. C. Skapski, P. G. H. Troughton, *Acta Cryst. Section B* **1970**, *26*, 716.
- [64] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1893.
- [65] R. J. P. Corriu, N. Devylder, C. Guérin, B. Henner, A. Jean, *Organometallics* **1994**, *13*, 3194.
- [66] D. L. Zechel, D. A. Foucher, J. K. Pudelski, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1893.
- [67] H. G. Alt, R. Zenk, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 51.
- [68] G. Calléja, G. Cerveau, R. J. P. Corriu, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 46.
- [69] W. Finckh, B. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, *12*, 823.
- [70] A. Berenbaum, F. Jäkle, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2001**, *20*, 834.
- [71] K. Temple, S. Dziadek, I. Manners *Organometallics* **2002**, *21*, 4377.
- [72] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **2002**, *21*, 4415.

- [73] J. B. Sheridan, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 711.
- [74] J. B. Sheridan, *Organometallics* **1996**, *15*, 2195.
- [75] D. L. Zechel, K. C. Hultzch, R. Rulkens, D. Balaishis, Y. Ni, J. K. Pudelski, A. J. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1996**, *15*, 1972.
- [76] B. Wrackmeyer, A. Ayazi, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 180.
- [77] B. Wrackmeyer, M. Biersack, H.-D. Brendel, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 1397.
- [78] F. H. Köhler, W. A. Geike, N. Hertkorn, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 359.
- [79] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.
- [80] A. G. Osborne, R. H. Whiteley, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *193*, 345.
- [81] M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1985**, *107*, 1985; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *34*, 1837.
- [82] A. Berenbaum, A. J. Lough, I. Manners, *Acta Cryst., Section E* **2002**, *58*, m562.
- [83] S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697.
- [84] a) P. D. Lickiss, S. A. Litster, A. D. Redhouse, C. J. Wisener, *Chem. Commun.* **1991**, 173.  
b) W. Wojnowski, B. Becker, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *562*, 17.  
c) I. L. Karle, J. M. Karle, C. J. Nielson, *Acta Cryst., Section C* **1986**, *42*, 64.  
d) A. I. Gusev, M. Yu. Antipin, D. S. Yufit, Yu. T. Struchkov, V. D. Sheludyakov, V. I. Zhun, S. D. Vlasenko, *Zh. Strukt. Khim.* **1983**, *24*, 178.  
e) M. G. Voronkov, D. Yu. Nesterov, A. I. Gusev, N. V. Alekseev, M. B. Lotarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1981**, *257*, 1377.
- [85] E. Lukevics, V. Dirnens, P. Arsenyan, J. Popelis, A. Kemme, *Main Group Met. Chem.* **1996**, *19*, 167.
- [86] a) C. A. Ernst, A. L. Allred, M. A. Ratner, M. D. Newton, G. V. Gibbs, J. W. Moskowitz, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *81*, 424.  
b) A. V. Belyakov, A. Haaland, D. E. Shorokhov, H. V. Volden, R. West, *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 235.  
c) A. I. Ermakov, A. E. Merkulov, *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, *39*, 624.

- [87] F. Tielens, F. de Proft, P. Geerlings, *THEOCHEM* **2001**, 542, 227.
- [88] W. Wojnowski, B. Becker, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. V. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 562, 17.
- [89] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Cryst., Section B* **1979**, 35, 2093.
- [90] C. Glidewell, D. C. Liles, *J. C. S. Chem. Comm.* **1977**, 632.
- [91] a) A. B. Fischer, J. B. Kinney, R. H. Staley, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6501.  
b) S. O'Brien, J. Tudor, S. Barlow, M. J. Drewitt, S. J. Heyes, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **1997**, 641.
- [92] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546.
- [93] a) J. Mason, *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 1038.  
b) A. A. Cheremisin, P. V. Schastnev, *J. Magn. Reson.* **1980**, 40, 459.
- [94] U. Dörfler, Dissertation, Universität Bayreuth, **1994**.
- [95] J. Borgdorff, E. J. Ditzel, N. W. Duffy, B. H. Robinson, J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 437, 323.
- [96] G. Greber, M. L. Hallensleben, *Makromolekulare Chem.* **1964**, 77, 13.
- [97] L. P. Asatiani, A. A. El-Agamey, M. A. Diba, *J. Polymer Science* **1983**, 21, 2529.
- [98] H. Plenio, J. Yang, R. Diodone, J. Heinze, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4098.
- [99] E. Gyepes, T. Glowiak, Š. Toma, J. Soldánová, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 209.
- [100] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1803.
- [101] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, P7.
- [102] M. Herberhold, A. Hofmann, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 555, 187.
- [103] M. Herberhold, H.-D. Brendel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 458, 205.
- [104] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 533, 109.
- [105] M. Herberhold, U. Steffl, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 386.
- [106] E. W. Abel, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Šik, W. Guoxiong, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 239.
- [107] E. W. Abel, M. Booth, K. G. Orrell, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 213.

- 
- [108] E. W. Abel, M. Booth, C. A. Brown, K. G. Orrell, R. L. Woodford, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 93.
- [109] A. Davison, J. C. Smart, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, 321.
- [110] M. Herberhold, C. Dörnhöfer, A. Scholz, G.-X. Jin, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1992**, 64, 161.
- [111] M. Herberhold, P. Leitner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 233.
- [112] M. Herberhold, in *Ferrocenes - Homogeneous Catalysis - Organic Synthesis - Material Science*, herausgegeben von A. Togni, T. Hayashi, VCH, Weinheim, **1995**, Kapitel 5.
- [113] D. Seyferth, B. W. Hames, T. G. Rucker, M. Cowie, R. S. Dickson, *Organometallics* **1983**, 2, 472.
- [114] M. Cowie, R. S. Dickson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 326, 269.
- [115] S. Akabori, T. Kumagai, T. Shirahigge, S. Sato, K. Kawazone, C. Tamura, M. Sato, *Organometallics* **1987**, 6, 526.
- [116] M. Sato, M. Sekino, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 344, C31.
- [117] M. Sato, M. Sekino, M. Katada, S. Akabori, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, 327.
- [118] M. Herberhold, G.-X. Jin, A. L. Rheingold, G. F. Sheats, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 1091.
- [119] M. Herberhold, C. Dörnhöfer, H. I. Hayen, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 325.
- [120] M. Herberhold, U. Dörfler, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 59.
- [121] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, K. Yamamoto, M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 307.
- [122] Ch. Hartinger, T. H. Brehmer, G. Giester, M. Galanski, A. A. Nazarov, S. M. Luther, B. K. Keppler, *Inorg. Chem. Acta* **2002**, 328, 237.
- [123] H. Beall, C. H. Bushweller, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 465.
- [124] T. Severin, H. Poehlmann, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 491.
- [125] W. S. Murphy, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 85.
- [126] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1995**, 735.
- [127] M. S. Gibson, W. Bradshaw, *Angew. Chem.* **1968**, 23, 986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 919.

- [128] S. E. Sen, S. L. Roach, *Synthesis* **1995**, 756.
- [129] M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 117.
- [130] H. Schmidbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2336.
- [131] W. Finckh, B.-Z. Tang, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1992**, 11, 2904.
- [132] K. M. Anderson, M. J. G. Lesley, N. C. Norman, A. G. Orpen, J. Sterbuck, *New J. Chem.* **1999**, 23, 1053.
- [133] M. Herberhold, U. Steffl, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 577, 76.
- [134] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 597.
- [135] T. J. Peckam, P. Gómez-Elipse, I. Manners, in *Metallocenes Synthesis, Reactivity, Applications*, vol 2, herausgegeben von A. Togni, R. L. Haltermann, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, , Kapitel 12.
- [136] R. Benn, in *Transition Metal NMR*, herausgegeben von P. S. Pregosin, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 103.
- [137] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, A. Ayazi, F. Hertel, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 305.
- [138] R. Benn, A. Rufinska, M. S. Kralik, R. D. Ernst, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 115.
- [139] T. Jenny, W. von Philipsborn, J. Kronenbitter, A. Schwenk, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 205, 211.
- [140] W. von Philipsborn, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 513.
- [141] E. J. M. Meier, W. Koźminski, A. Linden, P. Lustenberger, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1996**, 15, 2469.
- [142] E. Haslinger, W. Robien, K. Schlögl, W. Weissensteiner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 218, C11.
- [143] E. Haslinger, K. Koci, W. Robien, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1983**, 114, 495.
- [144] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, M. Herberhold, *Organometallics* **2001**, 20, 5774.
- [145] L. Baltzer, E. D. Becker, B. A. Averill, J. M. Hutchinson, O. A. Gansow, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2444.
- [146] G. Schreckenbach, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 11936.
- [147] J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 173, 15.
- [148] B. Wrackmeyer, U. Dörfler, W. Milius, M. Herberhold, *Polyhedron* **1995**, 14(11), 1425.

- [149] J. Silver, D. A. Davies, R. M. G. Roberts, M. Herberhold, U. Dörfler, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 590, 71.
- [150] A. Appel, F. Jäkle, T. Priermeier, Rochus Schmid, M. Wagner, *Organometallics* **1996**, 15, 1188.
- [151] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, A. Ayazi, H. E. Maisel, M. Herberhold, *Magn. Reson. Chem.*, im Druck.
- [152] G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 113.
- [153] T. Todo, H. Suzuki, T. Takiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, 43, 288.
- [154] T. E. Bitterwolf, A. Campbell-Ling, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1977**, 7, 367.
- [155] U. Steffl, Dissertation, Universität Bayreuth, **1997**.
- [156] B. Wrackmeyer, T. Hofmann, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 486, 255.
- [157] M. Kumada, T. Kondo, K. Mimura, M. Ishikawa, K. Yamamoto, S. Ikeda, M. Kondo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 43, 293.
- [158] A. A. Koridze, N. M. Astakhova, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 345.
- [159] G. M. Rusakova, A. I. Gusev, V. I. Andrianov, Zh. V. Gorislavskaya, G. A. Usova, O. V. Kuźmin, B. K. Kabanov, *Metalloorg. Khim.* **1991**, 4, 1044.
- [160] T. Moriuchi, I. Ikeda, T. Hirao, *Organometallics* **1995**, 14, 3578.
- [161] N. D. Jones, R. E. Marsh, J. H. Richards, *Acta Cryst.* **1965**, 19, 330.
- [162] a) M. Hillman, J. Austin, *Organometallics* **1987**, 6, 1747.  
b) O. Kadkin, C. Näther, W. Friedrichsen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 161.
- [163] A. A. Koridze, P. V. Petrovskii, N. M. Astakova, N. E. Kolobova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1987**, 1504.
- [164] K. Ma, H.-W. Lerner, S. Scholz, J. W. Bats, M. Bolte, M. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 94.
- [165] J. A. Gladysz, V. K. Wang, B. Jick, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2329.
- [166] K. Ziegler, H. Ohlinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1932**, 495, 84.
- [167] J. C. Kotz, E. W. Post, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1661.
- [168] K. Chandra, R. K. Sharma, N. Kumar, B. S. Garg, *Chem. Ind. (London)* **1980**, 288.





## **Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

(Anahid Ayazi)