

**Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung
zur Herstellung planar-chiraler Ferrocen-Derivate**

**Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades**

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

David Christoph Schmiel, M. Sc.

2017

Referent: Prof. Dr. H. Butenschön
Korreferent: Prof. Dr. A. Kirschning
Tag der Promotion: 19.09.2017

Ich bin immer noch verwirrt, aber auf einem höheren Niveau.

Enrico Fermi

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von März 2014 bis Mai 2017 am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Holger Butenschön danke ich für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die Übergabe dieses interessanten und anspruchsvollen Themas, sowie die freundliche Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Andreas Kirschning danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Amtes des Drittprüfers.

Ein großer Dank geht an alle ehemaligen und aktuellen Kolleginnen und Kollegen des Arbeitskreises für die sehr gute Arbeitsatmosphäre: Dipl.-Chem. Wojciech Dziechciejweski, M. Sc. Lauren Heinisch, Dr. Nico Krauß, M. Sc. Sinem Schmiel, Dr. Stefan Schmitz, Dr. Thea Schubach, Dr. Oliver Sowada, M. Sc. Wing-Yin Tsang, M. Sc. Regina Weber und Dr. Irina Werner. Außerdem möchte ich meinen Praktikanten und B. Sc. Marius Saxarra für die sehr gute Zusammenarbeit, sowie unseren Gastwissenschaftlern aus aller Welt danken, die unseren Arbeitskreis bereichert haben.

Den Mitarbeitern der NMR- und MS-Abteilung danke ich für die schnellen Messungen und die sehr gute Zusammenarbeit. Der Dank geht an Dr. Jörg Fohrer, Dagmar Körtje, Roswitha Reichel und Monika Rettstadt.

Dr. Gerald Dräger danke ich für das Messen der Kristallstrukturanalysen.

Des Weiteren danke ich den Mitarbeitern des Sekretariats: Christine Bartetzko, Monika Griese, Annette Kandil, Ines-Britta Roloff.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern sowie Schwiegereltern, meiner ganzen Familie und vor allem meiner Frau. Sinem, für deine Liebe bin ich unendlich dankbar!

Kurzfassung

Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung zur Herstellung planar-chiraler Ferrocen-Derivate

Die Funktionalisierung von Arenen mittels Cobalt- oder Eisen-katalysierter C-H-Aktivierung ist eine ressourcensparende Methode zum Aufbau von C-C-Bindungen, bei der häufig eine *ortho*-dirigierende Gruppe (ODG) zur Steuerung der Funktionalisierung eingesetzt wird. Die Cobalt- oder Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von ODG-substituierten Ferrocen-Derivaten ist dagegen nur wenig erforscht. Auf Grund der dreidimensionalen Struktur des Ferrocens ergibt sich die Möglichkeit zur Herstellung planar-chiraler 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen an Ferrocen-Derivaten mit dem Ziel untersucht, eine stereoselektive Synthese planar-chiraler 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate zu erzielen.

Neben dem Einsatz achiraler Ausgangsverbindungen, um eine enantioselective C-H-Aktivierung zu realisieren, wurden auch chirale Ferrocen-Derivate eingesetzt, damit eine diastereoselektive C-H-Aktivierung stattfinden könnte. Diesbezüglich waren die besten Ergebnisse erstens die Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung mit Hilfe der sog. TAM-Gruppe als ODG, welche einen Enantiomerenüberschuss von 46 % lieferte. Zweitens konnte in einer diastereoselektiven *ortho*-Methylierung ein Ergebnis von >99% *de* erzielt werden.

Daneben wurde auch die Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten untersucht. Hiermit kann in nur einem Syntheseschritt ein hochfunktionalisiertes Ferrocen-Derivat hergestellt werden.

Außerdem konnten mit der Cp*Co(CO)I₂-katalysierten *ortho*-Alkenylierung von 2-Ferrocenylpyridin trisubstituierte Ferrocen-Derivate in hohen Ausbeuten hergestellt werden, welche ein ausgedehntes konjugiertes π-System aufweisen, was Verbindungen diesen Typs für einen Einsatz als molekulare Drähte interessant macht.

Abstract

Cobalt- and iron-catalyzed C-H activation of ferrocene derivatives

The functionalization of arenes via cobalt- or iron-catalyzed C-H activation is an atom-economic method for the formation of C-C-bonds. The directed C-H activation with the use of an *ortho*-directing group (ODG) is the most frequently applied strategy. On the other hand, the cobalt- or iron-catalyzed C-H activation of ODG-substituted ferrocene derivatives has scarcely been investigated. The threedimensional structure of ferrocene opens up the possibility of synthesizing planar chiral 1,2-disubstituted ferrocene derivatives. Therefore, this research project focused on the investigation of stereoselective cobalt- or iron-catalyzed C-H activation reactions of ferrocene derivatives.

In addition to starting with achiral ferrocene derivatives in order to explore an enantioselective C-H activation, chiral ferrocene derivatives were also tested for a diastereoselective approach. In this context, the best results were obtained with an iron-catalyzed *ortho*-phenylation in a promising enantiomeric excess of 46 %. Secondly, the diastereoselective (>99% *de*) *ortho*-methylation of a chiral ferrocenyl amide was achieved.

Furthermore, the iron-catalyzed C-H activation of 1,1'-disubstituted ferrocene derivatives was achieved, yielding highly functionalized products in a single step.

In addition, the Cp*Co(CO)I₂-catalyzed *ortho*-alkenylation of 2-ferrocenylpyridine resulted in the formation of trisubstituted products in high yields. These products showed an extended conjugated π -system. For this reason, the use of such compounds as molecular wires is of great interest.

C-H activation, ferrocene derivatives, cobalt-catalysis, iron-catalysis, planar chirality

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
acac-F ₆	Hexafluoroacetylacetonat
Äq.	Äquivalent
Ar	Aryl
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit (NMR und IR)
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
CPME	Cyclopentylmethylether
CV	Cyclovoltammetrie
¹³ C-NMR	¹³ C-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
d	Dublett (NMR)
DBB	2,3-Dibrombutan (Isomerenmischung)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCB	2,3-Dichlorbutan (Isomerenmischung)
DCE	1,2-Dichlorethan
DCIB	1,2-Dichlorisobutan
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett vom Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPA	Diisopropylamin
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1 <i>H</i>)-pyrimidinon
dppbz	1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol

dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppen	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen
dtbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -Butyl-2,2'-dipyridyl
δ	Chemische Verschiebung
<i>de</i>	Diastereomerenüberschuss (<i>diastereomeric excess</i>)
<i>dr</i>	Diastereomerenverhältnis (<i>diastereomeric ratio</i>)
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (<i>enantiomeric excess</i>)
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	und andere (<i>et alii</i>)
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
¹ H-NMR	¹ H-kernmagnetische Resonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (<i>high performance liquid chromatography</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (<i>high resolution mass spectrometry</i>)
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
M	Molar (mol/L)
m	Multipllett (NMR)
m	mittel (IR)
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
μ W	Mikrowelle
<i>m/z</i>	Masse/Ladungs-Verhältnis
n.b.	nicht bestimmt
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR-Spektroskopie)

ODG	<i>ortho</i> -dirigierende Gruppe
PE	Petrolether
phen	1,10-Phenanthrolin
Ph	Phenyl
Phth	Phthalimid
PivOH	Pivalinsäure (2,2-Dimethylpropansäure)
ppm	Teile von einer Million (<i>parts per million</i>)
Pr	Propyl
Py	2-Pyridyl
Q	8-Chinolinyl
s	Singulett (NMR)
s	stark (IR)
SIMes	4,5-Dihydro-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)- 1 <i>H</i> -imidazolium
Sl <i>i</i> Pr	4,5-Dihydro-1,3-bis(1-methylethyl)-1 <i>H</i> -imidazolium
t	Triplett (NMR)
TAM	Triazolyl-dimethylmethyl
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMSE	Trimethylsilylethin
TOF	Wechselzahl (<i>turnover frequency</i>)
TON	katalytische Produktivität (<i>turnover number</i>)
Ts	Tosyl
w	schwach (IR)
wss.	wässrig

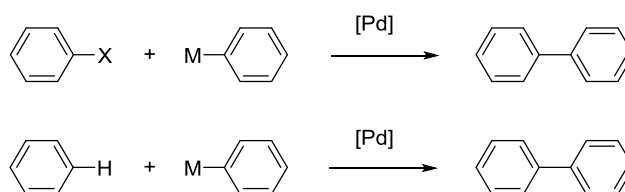
Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Entwicklung der katalytischen C-H-Aktivierung	2
1.2.	Eisen-katalysierte Kreuzkupplung und C-H-Aktivierung	6
1.3.	Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung	10
1.4.	Planar-chirale Ferrocen-Derivate	12
1.5.	Katalytische enantioselektive C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten	15
1.6.	Zielsetzung	17
2.	Ergebnisse und Diskussion	19
2.1.	Cobalt-katalysierte <i>ortho</i> -Methylierung von Ferrocen-Derivaten	19
2.1.1.	Einleitung	19
2.1.2.	Herstellung der Ausgangsverbindungen	21
2.1.3.	Cobalt-katalysierte <i>ortho</i> -Methylierung von 2-Ferrocenylpyridin als Testreaktion	28
2.1.4.	Cobalt-katalysierte <i>ortho</i> -Methylierung weiterer Ferrocen-Derivate	31
2.1.5.	Cyclovoltammetrische Untersuchungen	37
2.1.6.	Cobalt-katalysierte <i>ortho</i> -Methylierung von Tricarbonylchrom-Komplexen	39
2.1.7.	Weitere Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocen-Derivaten	41
2.2.	Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten	44
2.2.1.	Einleitung	44
2.2.2.	Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung und Reaktion mit Elektrophilen	47
2.2.3.	Eisen-katalysierte <i>ortho</i> -Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten mit <i>in situ</i> hergestellten Organozink-Verbindungen	53
2.2.4.	Untersuchungen zur enantioselektiven Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung	66
2.2.5.	Untersuchungen zur diastereoselektiven Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung	71
2.2.6.	Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten	77

2.3.	Pentamethylcyclopentadienyl-Cobalt-Komplexe als Katalysatoren in C-H-Aktivierungsreaktionen	80
2.3.1.	Einleitung	80
2.3.2.	<i>Ortho</i> -Alkenylierung von 2-Ferrocenylpyridin	82
2.3.3.	<i>Ortho</i> -Alkenylierung von 1-Ferrocenylisochinolin	90
2.3.4.	Weitere <i>ortho</i> -Alkenylierungsreaktionen und cyclovoltammetrische Untersuchungen	92
2.3.5.	C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung von Carbonyl-Elektrophilen	97
3.	Zusammenfassung und Ausblick	99
4.	Experimenteller Teil	104
4.1.	Allgemeines	104
4.2.	Synthese der relevanten Ausgangsverbindungen für die durchgeführten C-H-Aktivierungsreaktionen	108
4.3.	Co(acac) ₂ -katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten	124
4.4.	Fe(acac) ₃ -katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten	135
4.5.	Untersuchungen zur enantioselektiven Fe(acac) ₃ -katalysierten C-H-Aktivierung	155
4.6.	Diastereoselektive C-H-Aktivierung	157
4.7.	C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten	158
4.8.	Cp*Co(CO)I ₂ -katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten	161
5.	Literaturverzeichnis	178

1. Einleitung

Der Aufbau von C-C-Bindungen ist eine der wichtigsten präparativen Methoden der Organischen Chemie, und Arbeiten mit diesem Ziel wurden häufig, wie zuletzt im Jahr 2010, mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.^[1] Die Aktivierung einer normalerweise reaktionsträgen C-H-Bindung ist für diese Bindungsknüpfung von besonderem Interesse, da die zusätzliche Funktionalisierung eines Reaktionspartners für C-H-Aktivierungsreaktionen nicht erforderlich ist. So wäre beispielsweise die Herstellung eines Arylhalogenids als Elektrophil für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in einer vergleichbaren C-H-Aktivierungsreaktion nicht erforderlich (Schema 1).

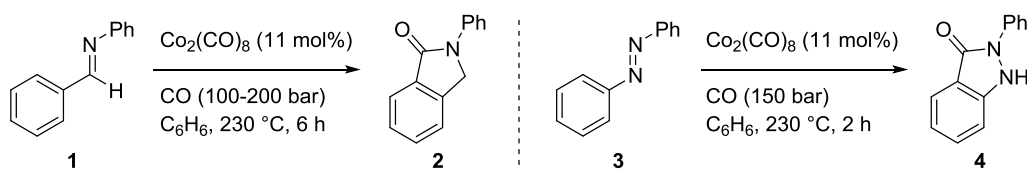


Schema 1: Skizzierung einer klassischen Palladium-katalysierten Kreuzkupplung zweier funktionalisierter Substrate (oben) sowie einer vergleichbaren C-H-Aktivierungsreaktion (unten), X = (Pseudo-)Halogenid, M = Metall.

Dieser Prozess stellt eine anspruchsvolle Aufgabe dar. Zum einen ist die Dissoziation reaktionsträger C-H-Bindungen mit einem hohen Energieaufwand verbunden. So beträgt zum Beispiel die Dissoziationsenergie der C(sp²)-H-Bindung in Benzol 472.4 kJ/mol.^[2] Zum anderen ist die gezielte Funktionalisierung von C-H-Bindungen sowohl in komplexen Molekülen als auch in aliphatischen Verbindungen auf Grund der ähnlichen Reaktivitäten der vorliegenden C-H-Bindungen oftmals schwer zu realisieren. Diesen Herausforderungen zum Trotz haben sich Übergangsmetallkomplexe als besonders geeignete Reagenzien für die Insertion in C-H-Bindungen, sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Prozessen, erwiesen. Kennzeichen für C-H-Aktivierungsreaktionen ist die Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung aus der zu aktivierenden C-H-Bindung, womit die Unterscheidung zu formellen C-H-Funktionalisierungen wie beispielsweise der Friedel-Crafts-Alkylierung deutlich wird.

1.1. Entwicklung der katalytischen C-H-Aktivierung

MURAHASHI veröffentlichte in den 1950er Jahren die ersten erfolgreichen C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung katalytischer Mengen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.^[3] Hierbei wurden das Imin **1** und Azobenzol (**3**) unter drastischen Bedingungen in Cyclisierungsreaktionen zu **2** bzw. **4** umgesetzt (Schema 2). Trotz der geringen praktischen Bedeutung wurde mit dieser Arbeit gezeigt, dass chelatisierende funktionelle Gruppen wie Imine eine gerichtete C-H-Aktivierung ermöglichen. Dieses Prinzip wurde erst 1993 durch MURAI wieder aufgegriffen (*vide infra*).

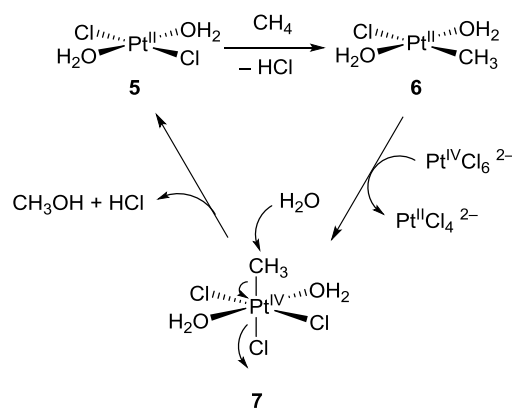


Schema 2: Die erste Co_2CO_8 -katalysierte C-H-Aktivierungsreaktion.^[3]

Die später veröffentlichten Arbeiten von SHILOV aus den 1960/70er Jahren gelten als die ersten wegweisenden Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der homogenen katalytischen C-H-Aktivierung, da Möglichkeiten zur direkten katalysierten Funktionalisierung von Erdgas aufgezeigt wurden.^[4] Die Basis für SHILOVS Ergebnisse lieferten GARNETT und HODGES, die unter Einsatz von K_2PtCl_4 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}$ und D_2O einen H/D-Austausch an diversen Arenen beobachten konnten.^[5] Wurde nun Methan eingesetzt, so erfolgte derselbe H/D-Austausch. Das Besondere ist, dass die elektrophilen Eigenschaften der eingesetzten Platin-Komplexe den Einsatz von Nucleophilen wie z. B. Cl^- oder OH^- ermöglichen und nun wertvolle industrielle Ausgangsmaterialien wie MeCl und MeOH hergestellt werden könnten. Der im Jahr 1995 größtenteils aufgeklärte Mechanismus ist in Schema 3 dargestellt.^[6] Nach der C-H-Aktivierung von Methan durch Umsetzung von Komplex **5** zu **6** wird mit Pt^{IV} als Oxidationsmittel Intermediat **7** erhalten. Anschließend erfolgt der nucleophile Angriff auf **7**, und **5** wird wieder freigesetzt.

Dieses erste Beispiel einer homogenen katalytischen C-H-Aktivierung von Methan sowie höheren Alkanen hatte jedoch den entscheidenden Nachteil, dass der stöchiometrische Einsatz eines Pt^{IV} -Salzes als Oxidationsmittel essentiell ist, wodurch eine industrielle Anwendung aus Kostengründen unmöglich erscheint. Bislang konnte trotz weiterer Fortschritte auf diesem Ge-

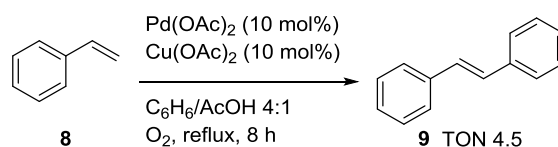
biet durch PERIANA *et al.*^[7] kein Katalysatorsystem entwickelt werden, welches O₂ oder ein anderes günstiges Oxidationsmittel nutzen und alle Schritte aus Schema 3 katalysieren kann.^[4] Dagegen sind eisenhaltige Metalloenzyme wie Methan Monooxygenase und Cytochrom P450 Vertreter für in der Natur vorkommende Katalysatoren für die C-H-Aktivierung und Oxidation aliphatischer Verbindungen. Eisen(IV)-Oxo-Intermediate sind hierbei für die Katalyse entscheidend, und mittlerweile wurden zahlreiche biomimetische Prozesse unter Verwendung von Eisen-Komplexen und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel entwickelt.^[8]



Schema 3: Mechanismus der Methan-Oxidation nach SHILOV *et al.* am Beispiel der Bildung von Methanol.^[4]

Ein weiteres Beispiel für die C-H-Aktivierung von Alkanen lieferten BERGMAN *et al.*, die einen planar-chiralen Cyclopentadienyl (Cp)-Iridium-Komplex mit diastereotopen Wasserstoff-Atomen am Iridium-Kern diastereoselektiv durch die C-H-Aktivierung von Cyclohexan zur Reaktion brachten.^[9] Es handelt sich hierbei jedoch nicht um einen katalytischen Prozess. BERGMAN wurde jüngst der hoch anerkannte Wolf Preis verliehen.^[10]

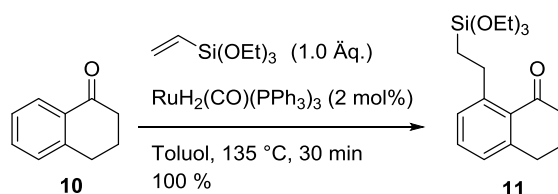
Etwa zeitgleich zu SHILOVS Entdeckungen und der Entwicklung der HECK-Reaktion forschten FUJIWARA *et al.* an der direkten Umsetzung von Arenen und Olefinen unter Palladium-Katalyse (Schema 4).^[11] Kennzeichen ist die oxidative Bildung einer C-C-Bindung aus zwei C-H-Bindungen, wie am Beispiel der Reaktion von Styrol (**8**) mit Benzol (als Lösungsmittel) zu *trans*-Stilben (**9**) zu sehen ist.^[11] Als Schlüsselschritt wird die Insertion in die C-H-Bindung des Arens durch Palladium analog zur oxidativen Addition in Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen postuliert.^[11] Die katalytische Produktivität (TON = *turnover number*) war jedoch nicht allzu hoch.



Schema 4: Oxidative Kupplung von Styrol (**8**) mit Benzol.^[11]

Solche sog. dehydrogenierenden HECK-Reaktionen haben den Vorteil, dass beide Reaktionspartner ohne eine an der Reaktion beteiligte funktionelle Gruppe auskommen, jedoch können in komplexeren Beispielen Selektivitätsprobleme sowie generell Homokupplungsreaktionen auftreten.^[12]

MURAI *et al.* eröffneten im Jahr 1993 schließlich das Feld der *ortho*-C-H-Aktivierung,^[13] welches die am häufigsten untersuchte Variante der C-H-Aktivierung darstellt. Dabei koordiniert eine *ortho*-dirigierende Gruppe (ODG) an das Metall und bringt es somit in die räumliche Nähe der zu aktivierenden C-H-Bindung. Anschließend finden selektiv die C-H-Aktivierung und die Cyclometallierung, gefolgt von der Umsetzung mit einem geeigneten Reaktionspartner, statt. Bei der untersuchten Ruthenium-katalysierten C-H-Aktivierung von Arylketonen wird ausschließlich eine C(sp²)-H-Bindung und keine C(sp³)-H-Bindung aktiviert, wie am ausgewählten Beispiel der Reaktion des Ketons **10** zum Produkt **11** zu sehen ist (Schema 5).



Schema 5: Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierung von Arylketonen in *ortho*-Position.^[13]

Inzwischen wurde die Regioselektivität der C-H-Aktivierung von Arenen auch auf die *meta*- und *para*-Funktionalisierung erweitert.^[14]

Die meisten ODGs beinhalten die Elektronenpaar-Donoren Sauerstoff und/oder Stickstoff als koordinierende Funktionalität. Eine kleine Übersicht der immer komplexer werdenden ODGs ist in Abbildung 1 dargestellt. Bidentate ODGs bedeuteten nochmals einen großen Fortschritt, welcher vor allem durch den Einsatz von 8-Aminochinolinylamiden durch DAUGULIS *et al.* im Jahr 2005 initiiert wurde.^[15] Da diese Gruppe in eine Carbonsäure umgewandelt werden kann,

ist sie ein gutes Beispiel dafür, dass die Funktionalisierung der ODG nach der erfolgreichen C-H-Aktivierung weitere Optionen für Folgereaktionen schafft.

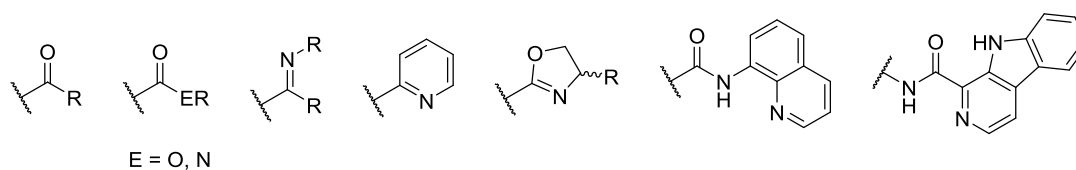
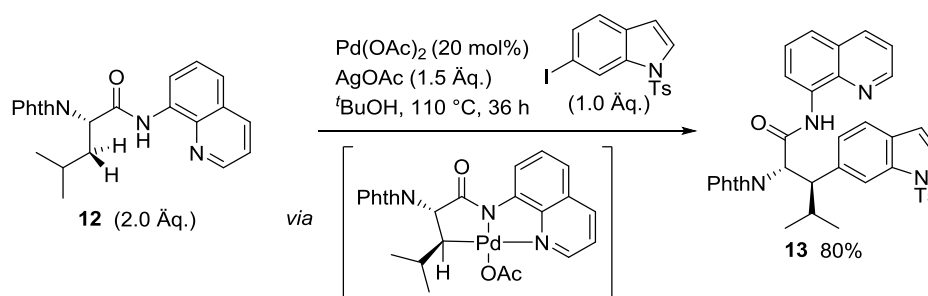


Abbildung 1: Exemplarische Auswahl an bekannten *ortho*-dirigierenden Gruppen, R = Aryl, Alkyl.

Palladium stellt das am häufigsten eingesetzte Metall für C-H-Aktivierungen dar, und neben der Knüpfung von C-C-Bindungen konnten auf diesem Weg auch C-O, C-N, C-S, C-Hal Bindungen aufgebaut werden.^[12] In der Totalsynthese von Naturstoffen kann durch die Implementierung einer Palladium-katalysierten C-H-Aktivierung die Anzahl der nötigen Syntheseschritte reduziert werden, wie COREY *et al.* zeigten. So konnte das Mykotoxin (+)-Austamid in sieben Schritten enantiomerenrein hergestellt werden, was zuvor nur über 29 Stufen in racemischer Form möglich war.^[16] Ein weiteres Beispiel für das Potential der C-H-Aktivierung für die Synthese komplexer Molekülen ist in Schema 6 dargestellt, in dem eine C(sp³)-H-Bindung des Leucin-Derivats **12** stereoselektiv aktiviert und das Produkt **13** erhalten wird.^[17] Die Stereoselektivität beruht auf der *trans*-Anordnung der sterisch anspruchsvollen Substituenten im Intermediat.



Schema 6: Stereoselektive C(sp³)-H Aktivierung mittels Palladium-Katalyse.^[17]

Aus ökologischer und ökonomischer Sicht ist der Einsatz wertvoller Übergangsmetalle wie Palladium, oder auch Rhodium und Iridium, als Katalysatoren für die C-H-Aktivierung trotz ihrer Effektivität unvorteilhaft. Auf Grund ihrer größeren Verfügbarkeit, der oftmals geringeren Toxizität und ihres günstigeren Preises im Vergleich zu Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe wurden in den letzten Jahren zunehmend Arbeiten publiziert, die über den Einsatz

von Übergangsmetallen der ersten Reihe wie Cobalt, Nickel, Mangan, Kupfer und insbesondere Eisen als Katalysatoren für C-H-Funktionalisierungsreaktionen berichten. Bereits im Jahr 1971 veröffentlichten KOCHI *et al.* das erste Beispiel für eine Eisen-katalysierte Kreuzkupplung von Alkenylhalogeniden mit GRIGNARD-Reagentien.^[18] Dennoch galt das größere Interesse der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung, aus welcher sich schließlich die Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung entwickelte. Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Eisen-katalysierten Kreuzkupplung, vor allem durch FÜRSTNER *et al.* sowie NAKAMURA *et al.*, führten schließlich gleichsam zur darauf aufbauenden Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung.

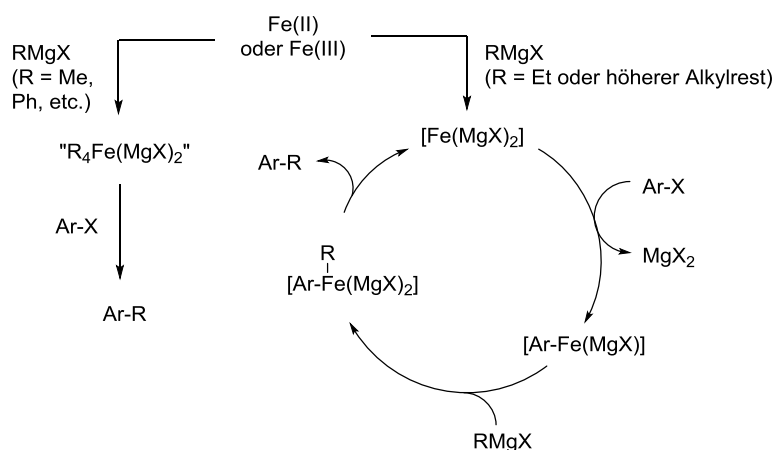
1.2. Eisen-katalysierte Kreuzkupplung und C-H-Aktivierung

Für die KUMADA-Kupplung wird Nickel als katalytisch aktives Ni(0)/Ni(II)-Redoxpaar genutzt. Da hierzu das Redoxpaar Fe(-II)/Fe(0) isoelektronisch ist, könnte dieses ebenfalls katalytisch aktiv sein. Das Zusammenspiel zwischen dem eingesetzten Eisen-Salz und dem GRIGNARD-Reagenz ist im Vergleich zur Nickel- oder Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von GRIGNARD-Reagentien jedoch grundsätzlich verschieden. Es ist bekannt, dass sowohl Fe(II)- als auch Fe(III)-Verbindungen durch GRIGNARD-Reagentien, die eine β -H-Eliminierung eingehen können, zunächst unter Ausbildung von $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$ -Clustern reduziert werden.^[19] Diese sind gut löslich in THF und sehr nucleophil. Daran angelehnt ist der von FÜRSTNER *et al.* vorgeschlagene Mechanismus für Eisen-katalysierte Kreuzkupplungen in Schema 7 dargestellt.^[20,21] Die hoch reaktive $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$ -Species ist nun in der Lage, eine formelle oxidative Addition an Arylhalogeniden einzugehen, sodass das Intermediat $[\text{Ar-Fe}(\text{MgX})]$ mit Fe(0) entsteht. Eine nachfolgende Alkylierung oder Arylierung, sowie reduktive Eliminierung unter Bildung des Kreuzkupplungsproduktes regeneriert die Fe(-II)-Species.

Da GRIGNARD-Reagentien ohne Befähigung zur β -H-Eliminierung, wie z. B. Phenyl- und Methylmagnesiumbromid keine $[\text{Fe}(\text{MgX})_2]$ -Cluster ausbilden, aber auch eingesetzt werden können,^[21] wurde von FÜRSTNER *et al.* eine weitere Möglichkeit vorgeschlagen. Hier stellt eine $\text{R}_4\text{Fe}(\text{MgX})_2$ -Species mit Fe(II) die aktive Katalysatorform dar (Schema 7, links).^[21]

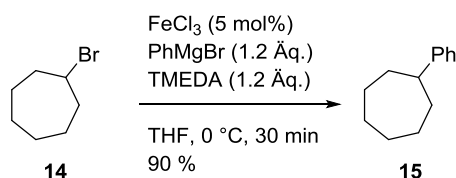
Auch NAKAMURA *et al.* schlugen einen Mechanismus mit einem katalytisch aktiven und Ligand-stabilisierten Fe(II)-Intermediat vor (vgl. Schema 11, **21**) mit dem Unterschied, dass Ein-Elektronen-Übertragungen und somit ein radikalischer Mechanismus vorliegen könnten.^[22]

Wegen der Kurzlebigkeit, hohen Reaktivität und Empfindlichkeit der katalytisch aktiven Intermediate gibt es nur wenige spektroskopischen Beobachtungen und Hinweise für die Richtigkeit der postulierten Mechanismen. So setzten FÜRSTNER *et al.* mit $[\text{Li}(\text{tmeda})]_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ eine definierte Fe(-II)-Verbindung in einer Eisen-katalysierten Kreuzkupplung erfolgreich ein, was den vorgeschlagenen Fe(-II)/Fe(0)-Mechanismus (Schema 7) untermauert.^[23] Dennoch bleibt festzuhalten, dass je nach Grignard-Reagenz ein anderer Mechanismus oder gar ein Zusammenspiel mehrerer Mechanismen vorliegen kann.^[21]



Schema 7: Vorgeschlagener Mechanismus der Eisen-katalysierten Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit GRIGNARD-Reagenzien.^[21]

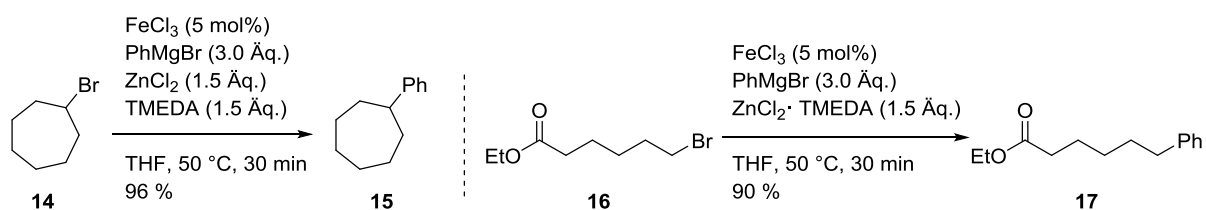
Alkylhalogenide konnten wegen der Möglichkeit zur β -Eliminierung zunächst nicht erfolgreich eingesetzt werden. NAKAMURA *et al.* zeigten 2004 jedoch, dass TMEDA als Additiv die unerwünschte β -Eliminierung zum entsprechenden Alken unterdrückt. So wurde mit Cycloheptylbromid (**14**) das gewünschte Produkt **15** in hoher Ausbeute erhalten (Schema 8).^[24]



Schema 8: Eisen-katalysierte Kreuzkupplung eines Alkylhalogenids mit TMEDA als Additiv.^[24]

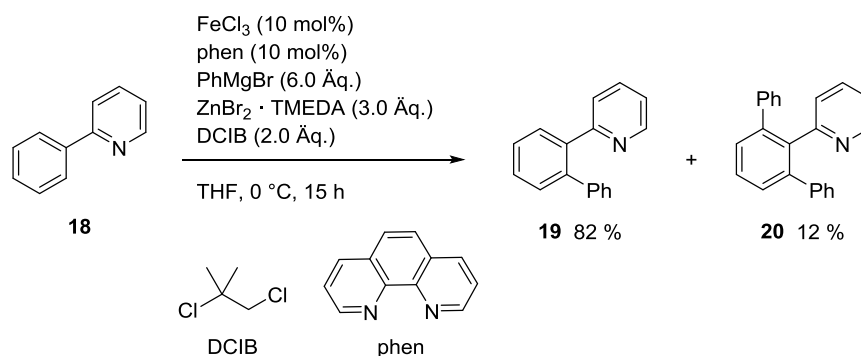
Ein Kennzeichen von Eisen-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ist, dass diese häufig in wenigen Minuten abgeschlossen sind (Schema 8). Da GRIGNARD-Reagenzien jedoch nucleophil sind, müssen Reaktionen unter Beteiligung elektrophiler funktioneller Gruppen wie z. B. Es-

tern im Falle längerer Reaktionszeiten bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurden weniger nucleophile Organozink-Verbindungen ebenfalls getestet. Diese wurden von NAKAMURA *et al.* aus $ZnCl_2$ und dem entsprechenden GRIGNARD-Reagenz im Verhältnis von 1:2 *in situ* hergestellt. Unter vergleichbaren Bedingungen konnten ebenfalls sp^3 - sp^2 -Kreuzkupplungen mit Alkylhalogeniden erzielt werden (Schema 9).^[25] Da unter diesen Bedingungen Diphenylzink hergestellt wird, konnte in Kontrollversuchen gezeigt werden, dass $PhZnCl$ (hergestellt aus $PhMgBr$ oder $PhLi$ und $ZnCl_2$ im Verhältnis von 1:1) nicht reaktiv ist, und Mg -Salze essenziell für die Reaktivität sind, da Ph_2Zn , hergestellt aus 2 $PhLi$ und $ZnCl_2$, mit **14** keine Reaktion zeigte.^[25] Statt des hygroskopischen $ZnCl_2$ und TMEDA als Additiv, kann direkt der luftstabile Komplex $ZnCl_2 \cdot TMEDA$ eingesetzt werden, wie an der Umsetzung von **16** zu **17** gezeigt wurde.



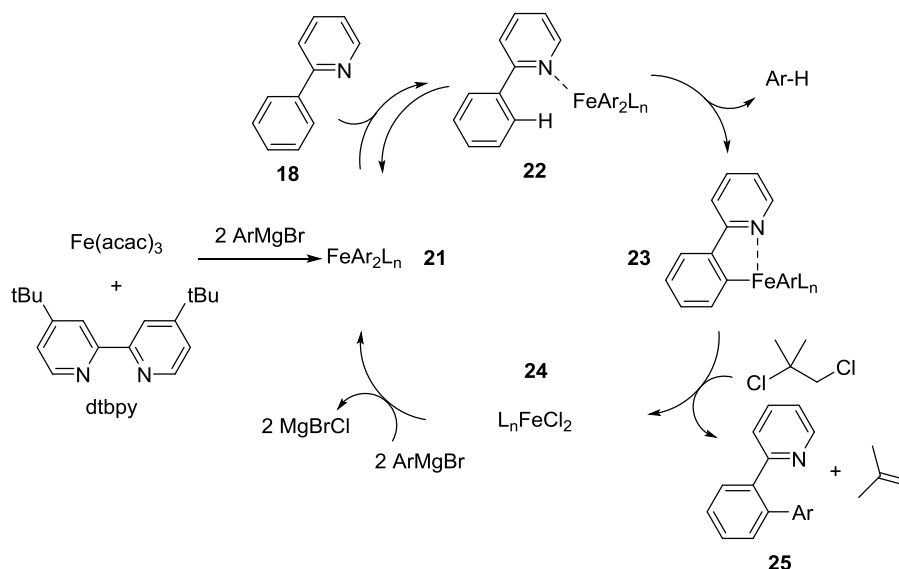
Schema 9: Zwei Beispiele für Eisen-katalysierte Kreuzkupplungen *in situ* hergestellter Organozink-Verbindungen^[25]

Auf diesen Ergebnissen aufbauend veröffentlichten NAKAMURA *et al.* schließlich das erste Beispiel einer Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktion anhand der *ortho*-Arylierung von 2-Phenylpyridin (**18**) (Schema 10).^[26] Das eigentliche Ziel von NAKAMURA *et al.* war die Eisen-katalysierte Kreuzkupplung von 2-Bromopyridin mit Phenylmagnesiumbromid, doch wurde neben dem gewünschten Produkt 2-Phenylpyridin (**18**) auch unerwartet eine geringe Menge der Verbindung **19** erhalten. Nach langwierigen Versuchen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte **19** nun als Hauptprodukt der C-H-Aktivierung von **18**, zusammen mit **20** als Resultat der C-H-Aktivierung von beiden *ortho*-C-H-Bindungen, erhalten werden. Neben diversen Beispielen mit 2-Pyridyl als ODG, u. a. auch zur $C(sp^2)$ -H-Aktivierung von Alkenen,^[27] konnten Imine^[28] und *N*-Methylbenzamide^[29] in *ortho*-Position funktionalisiert werden. Während viele Eisen-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen keinen zusätzlichen Liganden benötigen, war hier der Einsatz eines geeigneten bidentaten Liganden entscheidend. Noch wichtiger war zudem die Verwendung eines Alkyldihalogenids, in diesem Fall 1,2-Dichlorisobutan (DCIB).



Schema 10: Beispielreaktion für die von NAKAMURA *et al.* entwickelten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung.^[26]

Obwohl Aryl-GRIGNARD-Reagentien unter Eisen-Katalyse und Anwesenheit eines Alkyldihalogens leicht eine oxidative Homokupplung eingehen,^[30] konnten NAKAMURA *et al.* die Reaktionsbedingungen so anpassen (Chlorbenzol/THF als Lösungsmittel, dtbpy als Ligand, langsame Zugabe der GRIGNARD-Verbindung bei 0 °C), dass die *ortho*-Arylierung von Aromaten (vgl. Schema 10) ohne *in situ*-Herstellung eines Zinkorganyls erfolgreich war.^[31] Der hierfür von NAKAMURA *et al.* vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 11 abgebildet und beruht auf experimentellen Beobachtungen sowie Erkenntnissen aus der Eisen-katalysierten Kreuzkupplung.^[31]

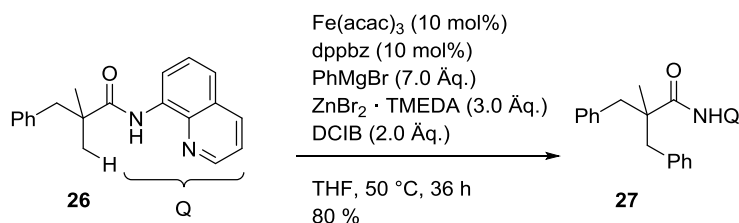


Schema 11: Vorgeschlagener Mechanismus zur von NAKAMURA *et al.* entwickelten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung.^[31]

Nach der reversiblen Koordination der Fe-Species **21** an das Substrat, hier 2-Phenylpyridin (**18**), zu **22** erfolgt die Metallierung der *ortho*-Position unter Eliminierung von ArH und Bildung

von **23**. DCIB ist nun in der Lage, die reduktive Eliminierung des Produkts **25** einzuleiten. Die beiden Chlor-Atome werden auf die Eisen-Species **24** übertragen, und Isobuten wird abgegeben. Die Transmetallierung von **24** mit zwei Molekülen ArMgBr regeneriert den Komplex **21**.^[31] Entgegen des Vorschlags dieser Arbeitsgruppe für den Mechanismus einer Eisen-katalysierten Kreuzkupplung liegt bei dieser Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung kein radikalischer Mechanismus vor.^[22] CHEN *et al.* schlugen wenige Jahre später vier Mechanismen für die Eisen-katalysierte C(sp²)-H-Aktivierung unter Verwendung von GRIGNARD- oder Organozink-Verbindungen vor, und prüften diese mittels DFT-Rechnungen auf ihre Plausibilität.^[32] Es konnte gezeigt werden, dass DCIB Ein-Elektronen-Oxidationen bewirkt und für die C-C-Bindungsbildung entscheidend ist. Der in Schema 11 dargestellte Mechanismus konnte nicht exakt bestätigt werden, jedoch finden sich einige Gemeinsamkeiten in den DFT-Rechnungen wieder.

Mit 8-Aminochinolinyl als ODG konnten NAKAMURA *et al.* weitere C(sp²)-H-Aktivierungsreaktionen erzielen.^[33] C(sp³)-H Bindungen wurden ebenfalls erfolgreich unter Eisen-Katalyse aktiviert. Nach Modifikationen an den Reaktionsbedingungen (vgl. Schema 10) konnte z. B. **26** mit Phenylmagnesiumbromid zum Produkt **27** umgesetzt werden (Schema 12).^[34] 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (dppbz) diente hier als Ligand.



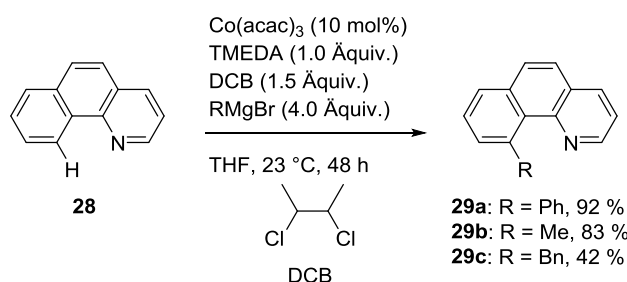
Schema 12: C(sp³)-H Aktivierung mittels Fe-Katalyse.^[34]

ACKERMANN *et al.* veröffentlichten ähnliche C(sp³)-H Aktivierungsreaktionen unter Verwendung einer Triazol-ODG.^[35] Fe(acac)₃ wird wegen seiner besseren Handhabung im Vergleich zu FeCl₃ häufig bevorzugt eingesetzt.

1.3. Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung

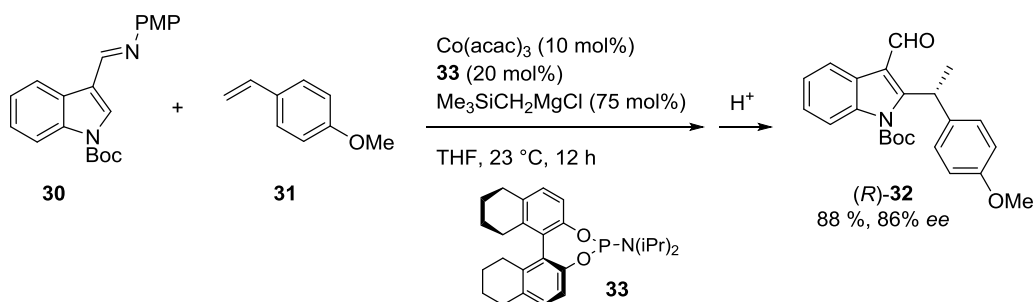
Etwa zeitgleich zur Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung wurden die ersten Beispiele für Cobalt-katalysierte C-H-Funktionalisierungsreaktionen veröffentlicht. So berichteten SHI *et al.* über

Cobalt-katalysierte *ortho*-Arylierungen sowie -Alkylierungen, welche den gezeigten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen sehr ähnlich sind (*vide supra*).^[36]



Schema 13: Cobalt-katalysierte *ortho*-Arylierung und -Alkylierung.^[36]

In Schema 13 ist die C-H-Aktivierung des im Vergleich zu 2-Arylpyridinen starren Benzo[*h*]chinolin (**28**) zu sehen. Hier zeigte sich, dass 2,3-Dichlorbutan (DCB) das bevorzugte milde Oxidationsmittel ist. $\text{Co}(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{acac})_3$ zeigten zudem analog zu Fe(II)/Fe(III) dieselbe katalytische Aktivität. YOSHIKAI *et al.* veröffentlichten insbesondere Beispiele für die C-H-Funktionalisierung von Indol-Verbindungen mit internen Alkinen oder Styrol-Derivaten.^[37] Hervorzuheben ist hierbei, dass die erste enantioselektive Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung gelungen ist (Schema 14).^[38] So konnte das *N*-Boc-geschützte Indol-Derivat **30** mit dem Styrol-Derivat **31** in sehr guter Ausbeute und Enantioselektivität nach wässrig-saurer Aufarbeitung zum gewünschten Produkt **32** umgesetzt werden. Wie schon in vorherigen racemischen Ansätzen wurde selektiv das verzweigte Produkt erhalten,^[37] und mit Hilfe des Phosphoramidits **33** wurde ausschließlich das *R*-Enantiomer (bestimmt durch Kristallstrukturanalyse) erhalten.



Schema 14: Die erste enantioselektive Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung unter Verwendung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ zur Erzeugung der katalytisch aktiven Species, PMP = Paramethoxyphenyl.^[38]

1.4. Planar-chirale Ferrocen-Derivate

Die zufällige und fast zeitgleiche Entdeckung von Ferrocen [**34**, IUPAC-Name: Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen] durch KEALY und PAUSON,^[39] sowie MILLER, TEBBOTH und TREMAINE,^[40] sorgte im Zusammenspiel mit den sich stetig entwickelnden Methoden zur Strukturaufklärung in den 1950er Jahren dafür, dass metallorganische Komplexverbindungen zunehmend an Interesse gewonnen haben. Ferrocen-Derivate sind hierbei auf Grund der thermischen Stabilität, der Unempfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, und der Redox-Eigenschaften des Ferrocens für eine große Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten bekannt.^[41] Die dreidimensionale Struktur von **34** bringt gegenüber zweidimensionalen Aromaten wie Benzol den Vorteil mit sich, dass 1,2- oder 1,3-disubstituierte Ferrocen-Derivate mit unterschiedlichen Substituenten planar-chiral sind (Abbildung 2). Die Angabe der planar-chiralen Konfiguration erfolgt gemäß den CIP-Regeln, indem die Priorität der beiden Substituenten mit Blickrichtung von oben und die daraus resultierende gedachte Drehrichtung eines Pfeils bestimmt werden. Wie am Beispiel von (*R*, *S_p*)-**35** gezeigt, wird die planare Chiralität im Index angegeben, und sollte wie hier ein Stereozentrum vorliegen, wird dieses zuerst gelistet (Abbildung 2).

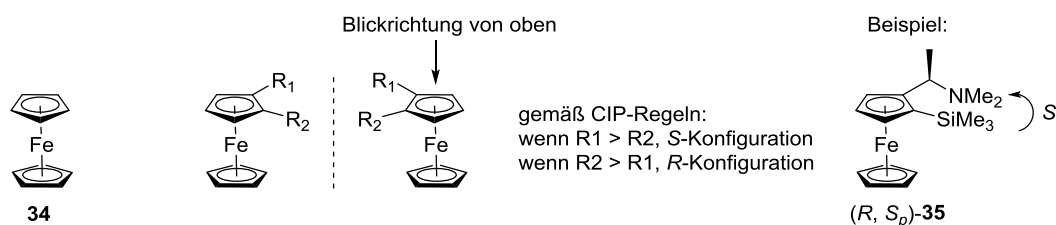
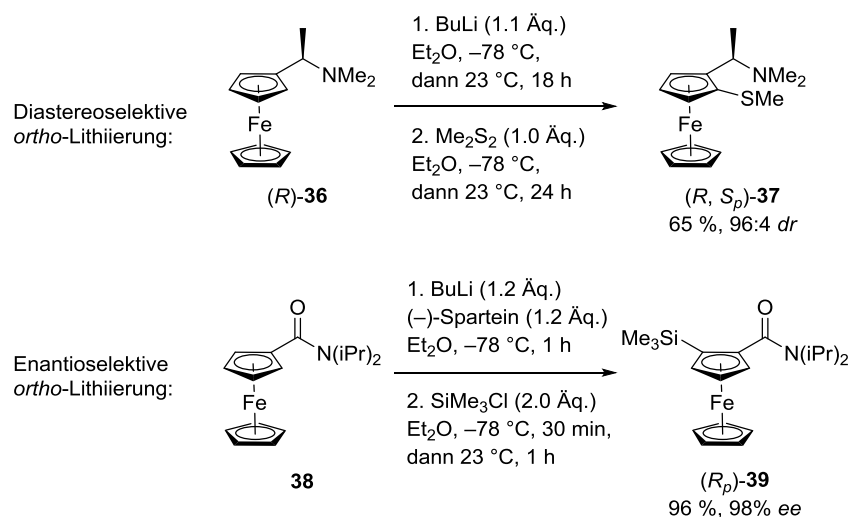


Abbildung 2: Ferrocen (**34**) sowie planar-chirale 1,2-disubstituierte Ferrocen-Derivate und deren Konfigurationsbestimmung.

Für die Synthese isomerenreiner, planar-chiraler Ferrocen-Derivate haben sich, abgesehen von enzymatischen oder nicht-enzymatischen Racematspaltungsprozessen, welche hier nicht weiter erläutert werden, zwei verschiedene Methoden etabliert, für die in Schema 15 jeweils eine Beispielreaktion gezeigt ist.^[42]



Schema 15: Zwei Beispielreaktionen für die diastereoselektive^[44] bzw. enantioselektive^[45] *ortho*-Lithiierung von Ferrocen.

Die diastereoselektive *ortho*-Lithiierung, bei der die chirale Information des Substituenten am Ferrocen die Selektivität steuert, ist am besten untersucht.^[42] Ausgehend von Arbeiten von Ugi *et al.*, in welchen mit dem chiralen Amin (*R*)-**36** erste diastereoselektive *ortho*-Lithierungen gezeigt wurden,^[43] konnten weitere chirale ODG oder Auxiliare wie z. B. Acetale, Oxazoline oder Sulfoxide eingesetzt werden.^[42] Nach der diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung findet die Reaktion mit einem geeigneten Elektrophil wie z. B. Ph₂PCI oder Me₃SiCl statt. Als Beispiel ist in Schema 15 die Reaktion mit Dimethyldisulfid als Elektrophil zur Darstellung von (*R, S_p*)-**37** gezeigt.^[44] Die enantioselektive *ortho*-Lithiierung, die von achiralen Ferrocen-Verbindungen mit einer ODG ausgeht, macht zur Stereoinduktion von chiralen Aminen Gebrauch. (–)Sparteine stellte sich als ein sehr effektiver chiraler Ligand für diesen Zweck heraus. Snieckus *et al.* veröffentlichten einige Ergebnisse, u. a. die Reaktion des Amids **38** mit BuLi/(–)Sparteine und anschließender Reaktion mit Me₃SiCl zu (*R_p*)-**39** in exzellenter Ausbeute und Enantioselektivität.^[45] Im Vergleich zur diastereoselektiven Variante sind jedoch weitaus weniger Beispiele für erfolgreiche enantioselektive *ortho*-Lithierungen von Ferrocen bekannt, zudem sind häufig stöchiometrische Mengen des chiralen Amins notwendig.^[42]

1,2-Disubstituierte planar-chirale Ferrocen-Derivate haben sich zu unentbehrlichen chiralen Liganden für die asymmetrische Katalyse entwickelt.^[42] Eine Übersicht zu den geläufigsten Typen mono- und bidentater 1,2-disubstituierter Ferrocen-Liganden ist in Abbildung 3 dargestellt.^[46] Die Anzahl an geeigneten Ferrocen-Liganden, welche sowohl zentrische als auch planare Chiralitätselemente besitzen, ist dabei weitaus größer als die Anzahl an Liganden mit

ausschließlich planarer Chiralität. Diese chiralen Ferrocen-Liganden werden u. a. für asymmetrische Hydrierungen, allylische Substitutionen, [4+2]-Cycloadditionen und 1,3-Dipolare Cycloadditionen eingesetzt.^[42]

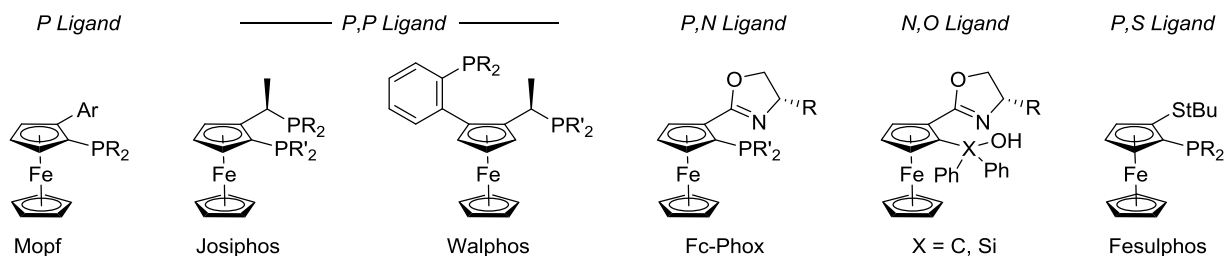
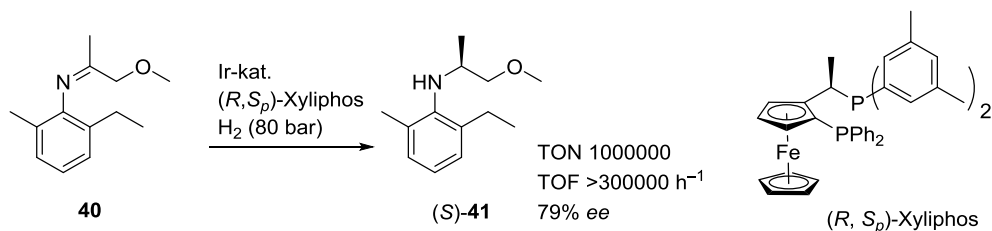


Abbildung 3: Häufig genutzte Struktur motive von 1,2-disubstituierten planar-chiralen Ferrocen-Liganden.

Ein beeindruckendes Beispiel für den effizienten Einsatz chiraler Ferrocen-Liganden ist in Schema 16 gezeigt. So wird die Vorstufe (S)-**41** des Herbizids (S)-Metolachlor in einer asymmetrischen Iridium-katalysierten Hydrierung des Imins **40** industriell hergestellt, bei der mit Hilfe des Liganden (*R, S_p*)-Xyliphos eine enorme katalytische Produktivität und Wechselzahl (TOF = *turnover frequency*) erzielt wird.^[47]



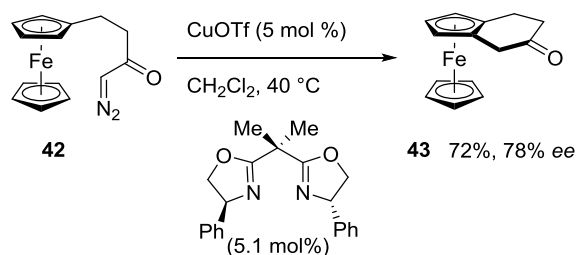
Schema 16: Die industrielle asymmetrische Hydrierung von **40** mit Hilfe des Liganden (*R, S_p*)-Xyliphos.^[47]

Die stereoselektive *ortho*-Lithierung zur Herstellung chiraler Ferrocen-Liganden führt zwei limitierende Faktoren mit sich, welche den Aufwand für die großtechnische Synthese erhöhen: So sind zum einen bei der Verwendung von Organolithium-Verbindungen Reaktionsbedingungen mit niedriger Temperatur ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) einzuhalten, da Organolithium-Verbindungen auf Grund ihrer hohen Reaktivität bei Raumtemperatur mit den benötigten etherischen Lösungsmitteln wie Et_2O und THF reagieren.^[48] Zum anderen geht von den eingesetzten Organolithium-Verbindungen selbst ein erhöhtes Gefahrenpotential hervor, da diese u. a. an der Luft entzündlich sind. Um den stöchiometrischen Verbrauch von Organolithium-Verbindungen zu

umgehen, könnte die metallkatalysierte C-H-Aktivierung eine nützliche Alternative zur Darstellung chiraler Ferrocen-Liganden sein. Enantioselektive C-H Funktionalisierungen sind dabei von besonderem Interesse.

1.5. Katalytische enantioselektive C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocen-Derivaten

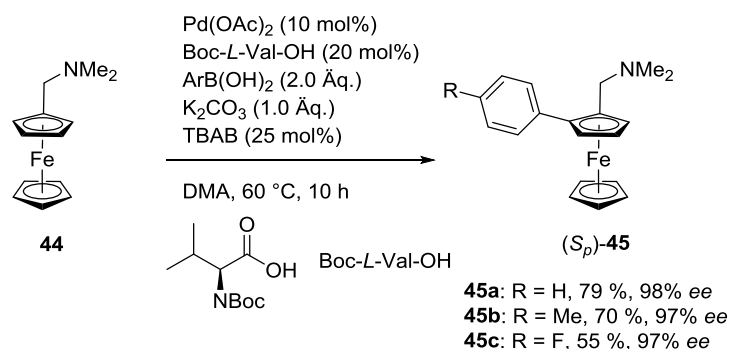
Analog zur enantioselektiven *ortho*-Lithiierung wird für eine erfolgreiche enantioselektive C-H-Aktivierung ein chiraler Ligand benötigt, welcher dafür sorgt, dass im Verlauf des Katalyseprozesses zwischen den beiden äquivalenten *ortho*-Positionen eines ODG-substituierten achiralen Ferrocens unterschieden werden kann. Die erste metallkatalysierte enantioselektive C-H-Aktivierung einer Ferrocenverbindung wurde von SCHMALZ *et al.* im Jahr 1997 vorgestellt (Schema 17).^[49]



Schema 17: Das erste Beispiel für eine enantioselektive C-H-Aktivierung einer Ferrocenverbindung.^[49]

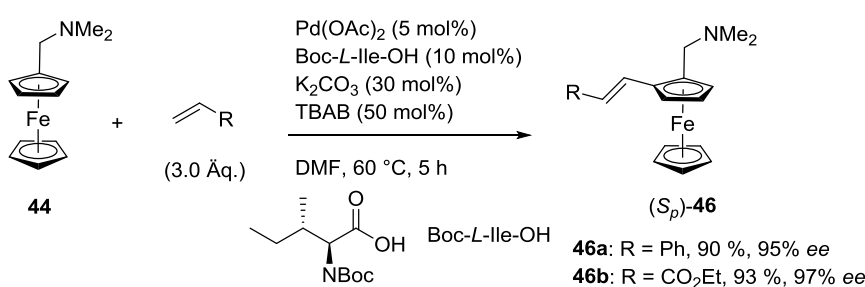
Mit Kupfer wurde direkt ein Übergangsmetall der ersten Reihe als Metallkatalysator getestet, allerdings wird hier die besondere Reaktivität von Kupfer gegenüber α -Diazocarbonylverbindungen zur Bildung von Carbenoiden ausgenutzt.^[50] So konnte **42** zum Kupfer-Carbenoid umgesetzt werden, und mit Hilfe eines chiralen Bisoxazolin-Liganden erfolgte anschließend die stereoselektive Insertion in die C-H-Bindung in einer guten Enantioselektivität unter Bildung des Produkts **43** (Schema 17). Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgte mittels chiraler HPLC, die absolute Konfiguration wurde hingegen nicht bestimmt.

Trotz dieses frühen Erfolgs dauerte es fast zwei Jahrzehnte, bis dieses Gebiet weiter erforscht wurde. Allerdings wurde der Schwerpunkt nun auf den Einsatz von Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe gesetzt. So setzten You *et al.* $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ als Katalysator ein, und veröffentlichten einige Beispiele für die Knüpfung einer neuen $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ Bindung.^[51]



Schema 18: Palladium-katalysierte enantioselektive *ortho*-Funktionalisierung von **44** unter Bildung einer neuen C(sp²)-C(sp²)-Bindung, TBAB = Tetrabutylammoniumbromid.^[53]

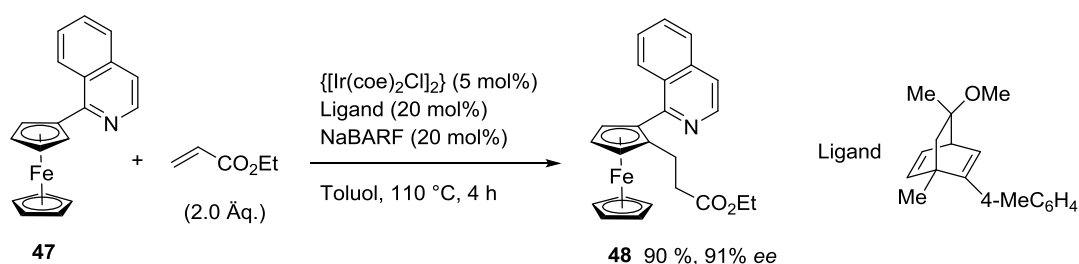
Nach einem ersten stöchiometrischen, diastereoselektiven Beispiel^[52] konnten You *et al.* mit *N*-Boc-geschützten Aminosäure-Derivaten als chirale Liganden die erste hoch enantioselektive C-H-Aktivierung von Ferrocen beschreiben (Schema 18).^[53] (Dimethylaminomethyl)ferrocen (**44**) wurde enantioselektiv unter Palladium-Katalyse mit Arylboronsäuren zur Reaktion gebracht. Die absolute Konfiguration wurde durch den Vergleich der für (*S_p*)-**45** gemessenen optischen Rotation mit Literaturwerten ermittelt. Von den zahlreichen getesteten Aminosäuren stellte sich in diesem Fall Boc-*L*-Val-OH als beste Wahl heraus. In einem weiteren Beispiel von Wu *et al.*, welches eine Variante der dehydrogenierenden Heck-Reaktion darstellt (vgl. Schema 4), war dagegen Boc-*L*-Phe-OH der Ligand, welcher die höchste Enantioselektivität hervorrief (Schema 19).^[54] Bei diesem Beispiel wurde ebenfalls das (*S_p*)-Isomer enantioselektiv erhalten.



Schema 19: Palladium-katalysierte enantioselektive C-H-Aktivierung von **44** mittels einer dehydrogenierenden Heck-Reaktion.^[54]

Neben den gezeigten intermolekularen C-H-Aktivierungsreaktionen wurden auch einige Palladium-katalysierte intramolekulare *ortho*-Funktionalisierungen an Ferrocen-Derivaten unter Ausbildung einer neuen C(sp²)-C(sp²)-Bindung veröffentlicht.^[51] Darüber hinaus ist in Schema 20 das einzige Beispiel einer Iridium-katalysierten enantioselektiven C-H-Aktivierung

von Ferrocen nach SHIBATA *et al.* dargestellt.^[55] 1-Isochinolinyl war hier die beste ODG, und **47** konnte mit Hilfe eines chiralen Diens und einem terminalen Alken enantioselectiv *ortho*-funktionalisiert werden. Interessanterweise blieb die Doppelbindung hier nicht erhalten (vgl. Schema 19). Statt einer C(sp²)-C(sp²) Bindung wurde eine C(sp³)-C(sp²) Bindung geknüpft und das Produkt **48** gebildet, was das unterschiedliche mechanistische Verhalten von Iridium und Palladium widerspiegelt. Die absolute Konfiguration wurde wiederum nicht bestimmt. Mit 2-Pyridyl als ODG, welche sterisch weniger anspruchsvoll als 1-Isochinolinyl ist, wurde als Nebenreaktion auch die zweite Alkylierung der anderen *ortho*-Position beobachtet.^[54]

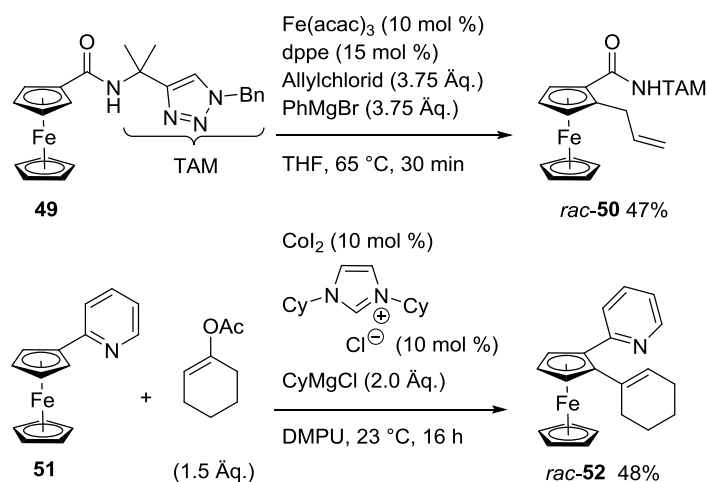


Schema 20: Iridium-katalysierte enantioselective C-H-Aktivierung von **47**, coe = Cycloocten, BARF = Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borat.^[55]

Des Weiteren haben drei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander intramolekulare Rh-kat. enantioselective *ortho*-Silylierungen von Ferrocen-Derivaten beschrieben.^[56]

1.6. Zielsetzung

Abgesehen vom ersten Beispiel einer Kupfer-katalysierten enantioselectiven C-H-Aktivierung von Ferrocen (Schema 17) wurde bislang von keinem stereoselektiven Einsatz weiterer Übergangsmetalle der ersten Reihe berichtet. Lediglich zwei Reaktionen wurden vor kurzem von ACKERMANN *et al.* vorgestellt, bei denen zum einen **49** unter Eisen-Katalyse^[57] und zum anderen **51** unter Cobalt-Katalyse^[58] zu den gewünschten Produkten *rac*-**50** und *rac*-**52** in moderater Ausbeute umgesetzt wurden (Schema 21).



Schema 21: Die zwei einzigen bisher bekannten Beispiele für eine Eisen-katalysierte (oben) bzw. Cobalt-katalysierte (unten) C-H-Aktivierung von Ferrocen.^[57,58]

Angesichts dieser wenigen Beispiele für Eisen- und Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocenverbindungen ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, weitere Methoden zur Knüpfung von C-C-Bindungen mittels C-H-Aktivierung zu etablieren. Die Synthese 1,2-disubstituierter planar-chiraler Ferrocen-Derivate steht dabei im Vordergrund. Hierfür dienen die in den letzten Jahren zunehmend veröffentlichten Beispiele für C-H-Aktivierungen von Aromaten (vgl. Kap. 1.2 u. 1.3) als Grundlage zur Entwicklung entsprechender Varianten an Ferrocen-Derivaten. Da Ferrocen als elektronenreicher Aromat angesehen werden kann, ist es denkbar, dass weitere bekannte Methoden auch an Ferrocenverbindungen erfolgreich angewendet werden können. Im ersten Schritt steht die Adaption bekannter Reaktionen zur Herstellung racemischer Verbindungen. Anschließend erfolgt die Entwicklung enantioselektiver Eisen- bzw. Cobalt-katalysierter C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung geeigneter chiraler Liganden. Diastereoselektive Methoden, z. B. durch den Einsatz bekannter chiraler Oxazolinylferrocene,^[42] sind ebenfalls von Interesse. Neben der allgemeinen Evaluation von anwendbaren Methoden zur Bildung von C-C-Bindungen sollen auch geläufige Strukturmuster bekannter chiraler Ferrocen-Liganden als Synthesziel dienen.

2. Ergebnisse und Diskussion

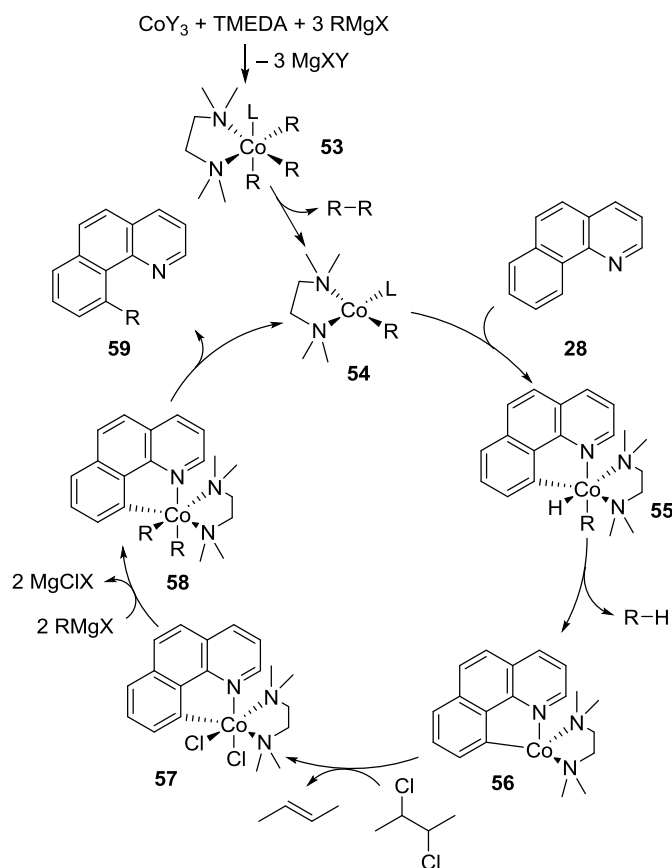
2.1. Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung von Ferrocen-Derivaten

2.1.1. Einleitung

Die erste literaturbekannte Methode zur C-H-Aktivierung von Arenen, welche zu Beginn dieser Arbeit an Ferrocen-Derivaten angewandt wurde, ist die von SHI *et al.* entwickelte Cobalt-katalysierte *ortho*-Arylierung sowie -Alkylierung mittels C(sp²)-H-Aktivierung (Schema 13).^[36]

Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung von GRIGNARD-Reagentien sind einander sehr ähnlich. So erzeugen beide Metalle erst durch Zugabe des GRIGNARD-Reagenzes die katalytisch aktive Species (vgl. Schema 11). Die Tatsache, dass sowohl Co(II) als auch Co(III) [bzw. Fe(II) und Fe(III)] eingesetzt werden können, spricht für die Bildung derselben aktiven Form während des Katalysezyclus. Da die Struktur dieser reaktiven Intermediate bisher jedoch nicht aufgeklärt werden konnte, weicht der von SHI *et al.* vorgeschlagene Mechanismus vom Mechanismus der Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung nach NAKAMURA *et al.* ab (Schema 22).

Im ersten Schritt bildet das Cobalt-Salz durch die Reaktion mit dem eingesetzten GRIGNARD-Reagenz einen durch den Liganden TMEDA stabilisierten Komplex **53**. Dieser Co(III)-Komplex wird nun durch eine reduktive Eliminierung in den Co(I)-Komplex **54** umgewandelt, was den größten Unterschied zum vorgeschlagenen Mechanismus der Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung nach NAKAMURA *et al.* darstellt. Da somit eine freie Koordinationsstelle entsteht, kann **54** nun durch das freie Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms in **28** koordiniert werden. Es kommt im Anschluss zu einer oxidativen Addition der räumlich nahen C-H-Bindung unter Bildung von **55**. Danach findet erneut eine reduktive Eliminierung statt. An dieser Stelle greift 2,3-Dichlorbutan (DCB) in den Katalysezyclus ein, indem es beide Chlor-Atome auf **56** überträgt und 2-Buten abgegeben wird. Nach einer zweifachen Transmetallierung von **57** mit zwei Molekülen des GRIGNARD-Reagenzes wird **58** gebildet, aus dem in einer reduktiven Eliminierung das Produkt **59** erhalten und die katalytisch wirksame Form **54** regeneriert wird.



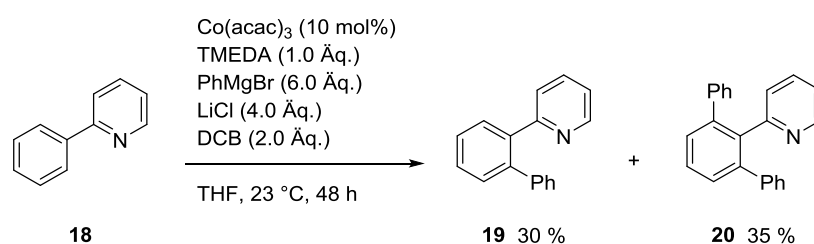
Schema 22: Vorgeschlagener Mechanismus der Cobalt-katalysierten C(sp²)-H Aktivierung nach SHI *et al.*^[36]

Dass eine reduktive Eliminierung von **53** zu **54** und somit eine Homokupplung des GRIGNARD-Reagenz stattfindet, kann experimentell unterstützt werden. Beim Einsatz von Methylmagnesiumbromid sollte nach diesem Mechanismus Ethan entstehen. Bei den während dieser Arbeit durchgeführten Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierungen (*vide infra*) konnte tatsächlich schon während der Zugabe von Methylmagnesiumbromid zur Reaktionslösung eine Gasentwicklung beobachtet werden. Auch andere Homokupplungs-Produkte wie z. B. Biphenyl beim Einsatz von Phenylmagnesiumbromid können spektroskopisch leicht nachgewiesen werden. Allerdings ist die Cobalt-katalysierte Homokupplung von Aryl-GRIGNARD-Reagentien bei Anwesenheit von Alkyldihalogeniden genauso denkbar wie die Eisen-katalysierte Variante^[30] und könnte somit unabhängig vom C-H-Aktivierungsmechanismus stattfinden.

Die Abfolge der Intermediate **55-58** unterscheidet sich ebenfalls deutlich von der einfacheren, von NAKAMURA *et al.* vorgeschlagenen Abfolge (Schema 11) und lässt sich nicht einfach experi-

mentell nachweisen. Der einzige Hinweis ist, dass ein radikalischer Mechanismus ausgeschlossen werden kann, da die Zugabe des Radikalfängers TEMPO keine signifikante Erniedrigung der Ausbeute ergab.^[36]

Neben Benzo[*h*]chinolin (**28**) lag der Schwerpunkt auf dem Einsatz von 2-Phenylpyridin (**18**) als Ausgangsverbindung. Da im Gegensatz zu **28** in **18** zwei äquivalente *ortho*-Positionen vorhanden sind, wurde neben dem gewünschten Produkt **19** unter den gewählten Bedingungen ein nicht unbeträchtlicher Anteil des Produkts **20** erhalten, welches aus einer zweifachen C-H Aktivierung resultiert (Schema 22).



Schema 23: Einfache und zweifache *ortho*-Phenylierung von 2-Phenylpyridin (**18**) mittels Cobalt-Katalyse.^[36]

Für die ersten Untersuchungen wurde 2-Ferrocenylpyridin (**51**) als Substrat gewählt, da hiermit ein direkter Vergleich der Reaktivität zwischen **18** und **51** gezogen werden kann. Des Weiteren wurden weitere ODG-substituierte Ferrocen-Derivate hergestellt und getestet. Die Synthesen der getesteten Ferrocen-Verbindungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

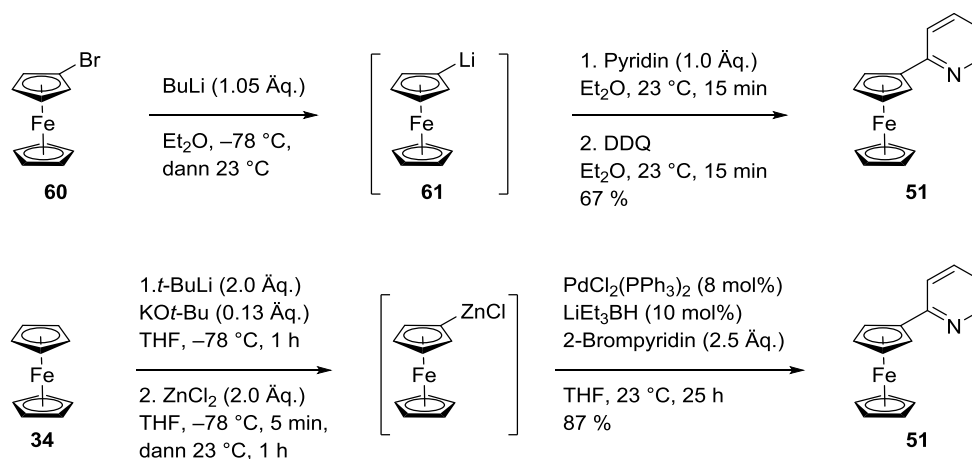
2.1.2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

Zwei Varianten zur Herstellung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) in hohen Ausbeuten wurden von CHUPAKHIN *et al.* bzw. SÜNKEL *et al.* entwickelt und sind in Schema 24 zusammengefasst.^[59,60]

Trotz der hohen Ausbeute von 87 % wurde die Synthese von SÜNKEL *et al.* nicht in Betracht gezogen, da diese Variante der NEGISHI-Kupplung einen relativ hohen Verbrauch an Chemikalien mit sich bringt (Schema 24, unten).

Die Synthese von CHUPAKHIN *et al.* (Schema 24, oben) wurde leicht modifiziert durchgeführt. So wurde das benötigte Monolithioferrocen (**61**) nicht wie gezeigt aus 1-Bromferrocen (**60**),

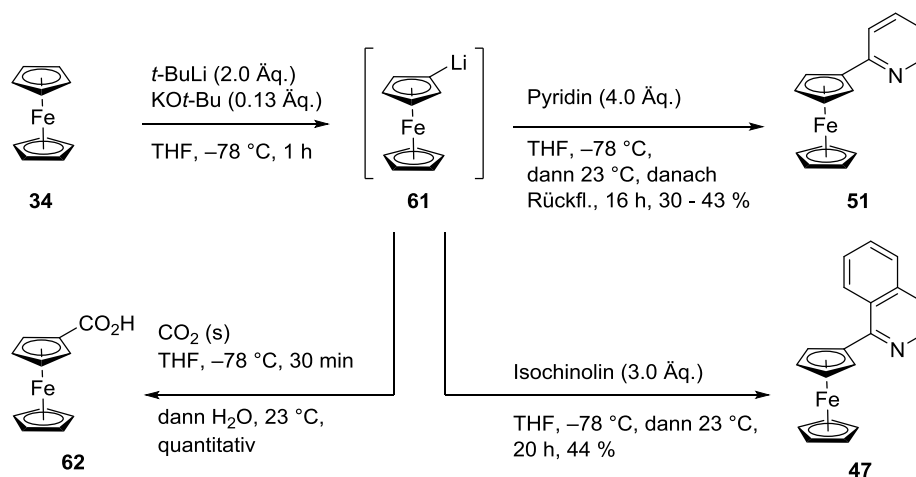
sondern direkt aus Ferrocen (**34**) unter Einsatz von *t*-BuLi/KO*t*-Bu hergestellt.^[61] Da **60** typischerweise ebenfalls durch die Bildung von **61** gefolgt von der Reaktion mit 1,2-Dibromtetrachlorethan hergestellt wird,^[62] ist somit ein Syntheseschritt eingespart. Obwohl die restlichen Schritte auf dem Weg zu **51** gemäß der Vorschrift nach CHUPAKHIN *et al.* durchgeführt wurden, konnten nur 13 % des Produktes **51** erhalten werden (nicht gezeigt). Dagegen konnten CHUPAKHIN *et al.* mit ihrer Synthese von **51** ausgehend von 1-Bromferrocen (**60**) eine Ausbeute von 67 % erzielen (Schema 24, oben).



Schema 24: Literaturbekannte Synthesen von 2-Ferrocenylpyridin (**51**).^[59,60]

Als Versuch zur Ausbeutesteigerung von **51** wurde nach der Herstellung von Monolithioferrocen (**61**) und der Zugabe von vier Äquivalenten Pyridin bei -78 °C zunächst auf 23 °C erwärmt und im Anschluss für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Der Einsatz eines Oxidationsmittels wie DDQ war hierbei nicht notwendig. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte eine moderate Ausbeute von 30-43 % an 2-Ferrocenylpyridin (**51**) erhalten werden (Schema 25). Im Vergleich zur Synthese von SÜNKELE *et al.* ist diese Variante trotz der geringeren Ausbeute auf Grund des niedrigeren Verbrauchs an Chemikalien vorteilhaft.

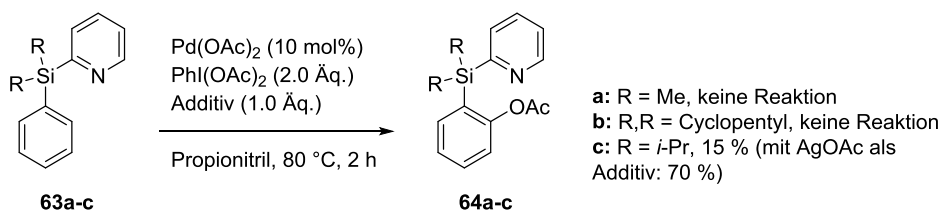
Die Synthese von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) wurde analog durchgeführt (Schema 25). **61** wurde mit Isochinolin umgesetzt, und nach wässriger Aufarbeitung konnte **47** in einer Ausbeute von 44 % erhalten werden, was eine kleine Verbesserung zur bisher besten Synthesemethode darstellt.^[63] Die Reaktionsmischung wurde jedoch nicht wie im Beispiel von **51** unter Rückfluss erhitzt, da in einem Testansatz unter Erhitzen zu viele Nebenreaktionen auftraten und **47** nicht isoliert werden konnte.



Schema 25: Die Monolithierung von Ferrocen (**34**) als Startpunkt für die Synthese der ODG-enthaltenden Verbindungen **47** und **51**, sowie für die Synthese von Ferrocencarbonsäure (**62**).

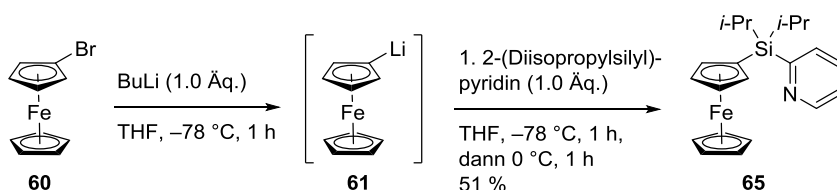
Weitere Versuche zur Ausbeutesteigerung von **51** beinhalteten den Einsatz von 2-Fluor- bzw. 2-Chlorpyridin statt Pyridin. Da der Reaktionsmechanismus einer nucleophilen aromatischen Substitution bzw. der TSCHITSCHIBABIN-Reaktion ähnelt, könnte eine bessere Fluchtgruppe als Hydrid, und somit eine Eliminierung von Lithiumfluorid bzw. Lithiumchlorid statt Lithiumhydrid, als Triebkraft der Reaktion dienen. Leider wurde nach der Herstellung von Monolithioferrocen (**61**) und der Zugabe von 2-Fluor bzw. 2-Chlorpyridin bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gefolgt vom Erwärmen auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ und Rühren für 16 h jeweils eine komplexe Reaktionsmischung erhalten, sodass nur stark verunreinigtes oder gar kein Produkt **51** isoliert wurde.

2-Pyridyl stellt zwar eine sehr effektive, aber kaum modifizierbare ODG dar. Aus diesem Grund wurde auf eine Idee von YOSHIDA *et al.* zurückgegriffen, die 2-Pyridyldimethylsilyl als entfernbare ODG entwickelten.^[64] GEVORGYAN *et al.* untersuchten die Palladium-katalysierte *ortho*-Acetoxylierung von drei Silicium-verbrückten Phenylpyridinen **63**, und konnten zeigen, dass Isopropyl-Gruppen am Silicium entscheidend für die Reaktivität sind (Schema 26).^[65] Silberacetat als Additiv sorgte für eine starke Verbesserung der Ausbeute des Produkts **64**. Durch den Einbau des Silicium-Atoms kann diese ODG nun effizient durch beispielsweise Silberfluorid entfernt, oder aber mit Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen weiter umgesetzt werden.^[65]



Schema 26: Palladium-katalysierte C-H-Aktivierung mit einer leicht entfernbaren ODG.^[65]

Die Synthese der Ferrocen-Verbindung mit 2-Pyridyldiisopropylsilyl als ODG wurde bislang nicht berichtet. Zielverbindung **65** wurde deshalb analog zur Darstellung des Arens **63c** nach einer Vorschrift von GEVORGYAN *et al.* hergestellt (Schema 27).^[66] Ausgehend von 1-Bromferrocen (**60**) wurde Monolithioferrocen (**61**) hergestellt und im nächsten Schritt mit 2-(Diisopropylsilyl)pyridin zum Produkt **65** umgesetzt. Da die Reaktionsbedingungen nicht optimiert wurden, könnte die moderate Ausbeute von 51 % durch Veränderung von Reaktionstemperatur und -dauer vermutlich verbessert werden. Außerdem kann wie im Falle der Synthese von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) das Monolithioferrocen direkt mit *t*-BuLi/KO*t*-Bu aus Ferrocen (**34**) hergestellt werden.

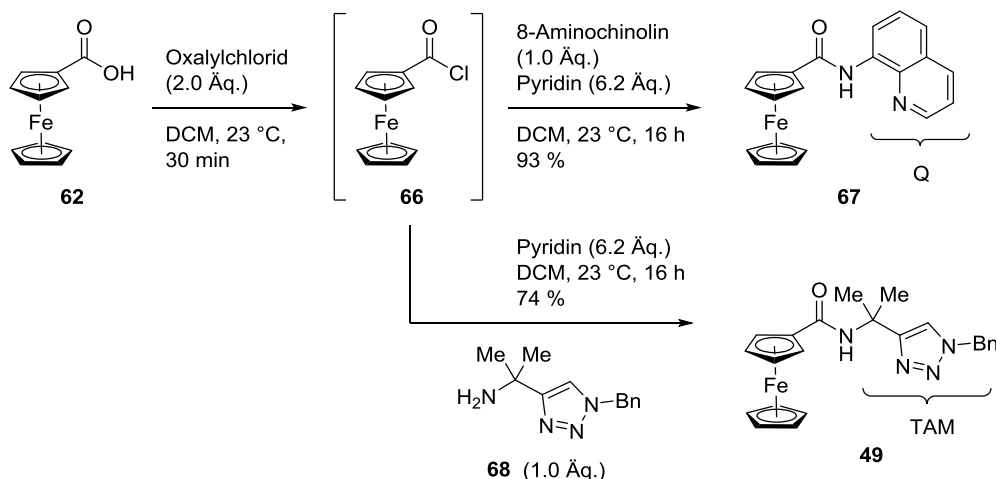


Schema 27: Die Synthese von 2-[Diisopropyl(ferrocenyl)silyl]pyridin (**65**).

Wie schon erwähnt wurde mit dem Einsatz der 8-Aminochinolinylgruppe durch DAUGULIS *et al.* ein bedeutender Fortschritt auf dem Gebiet der *ortho*-C-H-Aktivierung erreicht.^[15] Neben dem entsprechenden Ferrocen-Derivat **67** wurde zudem Verbindung **49** hergestellt, welche die von ACKERMANN *et al.* entwickelte TAM-Gruppe als ODG aufweist (Schema 28).^[57] Da es sich in beiden Fällen um eine bidentate ODG handelt, wird eine stärkere Bindung an das Substrat durch die Bildung eines stabilisierten Chelat-Komplexes ermöglicht, was sich vorteilhaft auf den Prozess der C-H-Aktivierung auswirkt.^[67]

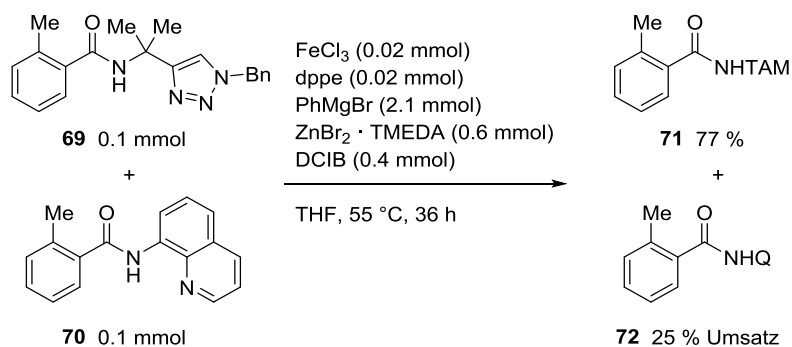
Der Ausgangspunkt für beide Verbindungen ist 1-Ferrocencarbonsäure (**62**), welche durch die Monolithierung von Ferrocen (**34**) gefolgt von der Umsetzung mit Trockeneis in quantitativer Ausbeute erhalten wurde (Schema 25).^[68] Anschließend wurde **62** in das Carbonsäurechlorid

66 überführt, welches nun entweder mit 8-Aminochinolin zu **67**,^[69] oder mit dem Amin **68** zu **49** umgesetzt wurde (Schema 28).^[57] **68** wiederum wurde nach einer literaturbekannten Methode ausgehend von Benzylazid und 1,1-Dimethylpropargylamin in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition hergestellt.^[70]



Schema 28: Die Synthesen der Ferrocencarbamide **49** und **67**.^[57,69]

In einem intermolekularen Experiment wurde die Reaktivität beider ODGs in einer C-H-Aktivierungsreaktion verglichen (Schema 29).^[71] So wurden jeweils 0.1 mmol der Arene **69** und **70** in einer Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung zu den entsprechenden Produkten **71** bzw. **72** umgesetzt. ACKERMANN *et al.* berichteten, dass **71** in 77 % Ausbeute isoliert wurde, wohingegen **72** durch einen Umsatz von **70** von nur 25 % NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Somit ist in diesem Beispiel die TAM-Gruppe die bessere ODG. Da die Reaktion jedoch mit einem sehr großen Überschuss der *in situ* hergestellten Organozink-Verbindung durchgeführt wurde, ist es nicht eindeutig, ob dieser Befund repräsentativ ist. Erwartungsgemäß müssten in dem durchgeführten Vergleichsexperiment bei so einem großen Überschuss und der langen Reaktionszeit von 36 h die Produkte **71** und **72** nahezu quantitativ erhalten werden. Dagegen wurden bei der alleinigen Reaktion von **69** mit sieben Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid und drei Äquivalenten ZnBr₂ · TMEDA sogar 90 % von **71** erhalten. Dennoch wird im Rahmen dieser Arbeit an den entsprechenden Ferrocen-Derivaten **49** sowie **67** überprüft, ob die Reaktivität der TAM-Gruppe größer ist.

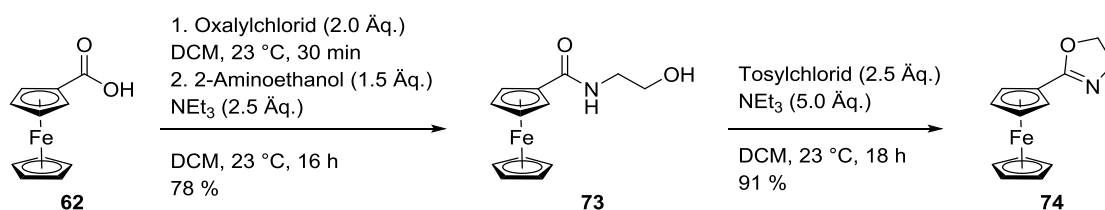


Schema 29: Vergleichsexperiment zur Bestimmung der Reaktivität der *ortho*-dirigierenden TAM- bzw. 8-Aminoquinolinyll-Gruppe.^[71]

Das Substitutionsmuster der TAM-Gruppe wurde von ACKERMANN *et al.* durch Variation einzelner Elemente dieser ODG anhand der in Schema 29 beschriebenen Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung untersucht.^[68] Die geminalen Methylgruppen üben dabei einen Thorpe-Ingold Effekt aus,^[72] der die Koordination an das Metallzentrum positiv beeinflusst. Allerdings findet die Reaktion auch in Abwesenheit der beiden Methylgruppen in geringerem Maß statt. Wird das Amid jedoch methyliert oder statt eines Amids der entsprechende Ester eingesetzt, so findet keine Reaktion statt. Dies bedeutet, dass über die freien Elektronenpaare des Carbonyl-Sauerstoffs-Atoms keine effektive Koordination an den Eisen-Komplex stattfinden kann. Da die TAM-Gruppe wie in **49** die optimierte Struktur darstellt, wurden keine weiteren Derivate von **49** hergestellt.

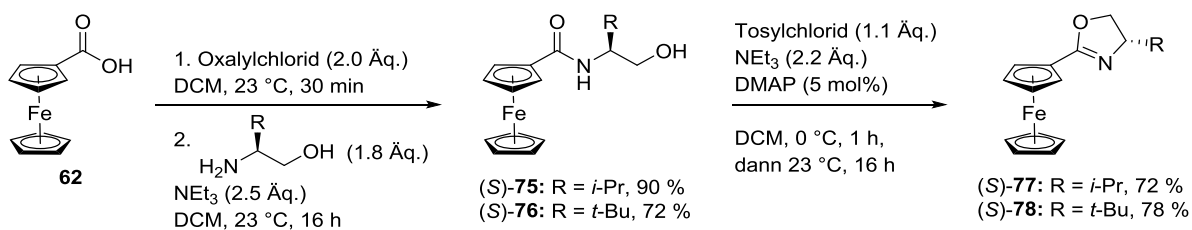
Unter den zahlreichen ODG nehmen Oxazoline einen wichtigen Platz ein, da hoch diastereoselektive *ortho*-Lithierungen von Ferrocen-Derivaten mit chiralen Oxazolinyllgruppen erreicht wurden.^[73] Die damit synthetisierten chiralen Liganden wurden z. B. in Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitutionsreaktionen sehr erfolgreich eingesetzt.^[74] Eine gängige Synthesemethode für Ferrocenyloxazoline umfasst zwei Schritte. So wird Ferrocencarbonsäure (**62**) nach der Umsetzung zum Carbonsäurechlorid zunächst mit einem passenden Aminoalkohol zum entsprechenden Amid umgesetzt. Im zweiten Schritt folgt eine APPEL-Reaktion zur Umwandlung der Hydroxylgruppe in ein Chlorid, sodass mit der installierten guten Fluchtgruppe im Anschluss die Bildung des Oxazolin-Rings möglich ist.^[73] Bei einem ersten Versuch zur Darstellung von 2-Ferrocenyloxazolin (**74**) war die APPEL-Reaktion mit $\text{PPh}_3/\text{CCl}_4$ jedoch nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurde auf eine Variante zurückgegriffen, bei der

im zweiten Schritt die Hydroxylgruppe in **73** mit Tosylchlorid in eine gute Abgangsgruppe überführt wird, gefolgt vom Basen-induzierten Ringschluss (Schema 30).^[75]



Schema 30: Synthese von 2-Ferrocenyloxazolin (**74**).

Die Synthese chiraler Ferrocenyloxazoline erfolgte nach derselben Strategie. Statt des großen Überschusses an Tosylchlorid und NEt₃ wurde jedoch ein anderes Protokoll unter Ausnutzung katalytischer Mengen DMAP angewandt (Schema 31).^[76] Der Vorteil bei der Synthese chiraler Ferrocenyloxazoline ist, dass enantiomerenreine L-Aminoalkohole, hergestellt aus kostengünstigen L-Aminosäuren, eingesetzt werden können. Eine Methode dafür ist z. B. die Reduktion mit NaBH₄/I₂ in THF.^[77] Mit L-Valinol bzw. L-*tert*-Leucinol wurden nun zunächst die Amide (*S*)-**75** und (*S*)-**76** hergestellt, die danach zu den chiralen Ferrocenyloxazolinen (*S*)-**77** und (*S*)-**78** umgesetzt wurden (Schema 31). Die zum Teil deutlich teureren D-Aminoalkohole sind ebenfalls kommerziell erhältlich, sodass die Enantiomere der dargestellten Oxazoline auch auf diesem Weg hergestellt werden könnten.

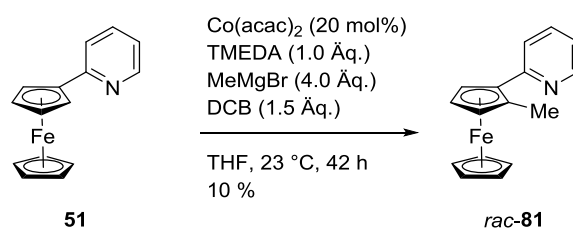


Schema 31: Synthesen zur Darstellung der chiralen Ferrocenyloxazoline (*S*)-**77** und (*S*)-**78**.^[75,76]

Auf die literaturbekannten Synthesen von 1-(1*H*-Pyrazolyl)ferrocen (**79**)^[78] und *N,N*-Dimethylferrocencarbamid (**80**)^[79] wird an dieser Stelle nicht eingegangen.

2.1.3. Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung von 2-Ferrocenylpyridin als Testreaktion

Zu Beginn wurde 2-Ferrocenylpyridin (**51**) in der von Shi *et al.* entwickelten Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktion anstelle von Benzo[*h*]chinolin (**28**) unter fast identischen Reaktionsbedingungen getestet.^[36] So wurden 20 mol% von Co(acac)₂ eingesetzt, und es wurde für 42 h bei 23 °C gerührt. Das gewünschte 1,2-disubstituierte planar-chirale Produkt *rac*-**81** wurde dabei in nur 10 % Ausbeute erhalten (Schema 32). Nicht umgesetztes Edukt (85 %) konnte nach der Säulenchromatographie zurückgewonnen werden. **51** zeigte somit bei derselben Temperatur eine geringere Reaktivität als 2-Phenylpyridin (**18**) (vgl. Schema 23).

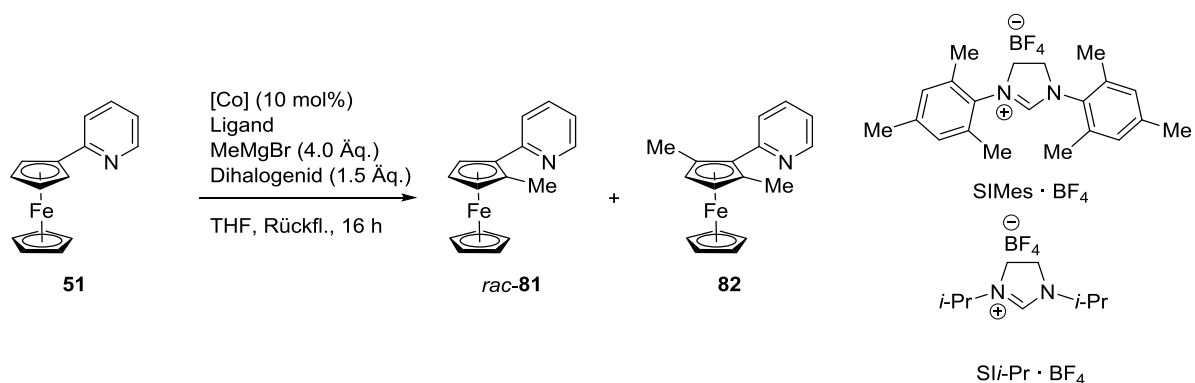


Schema 32: Die erste Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung von **51**.

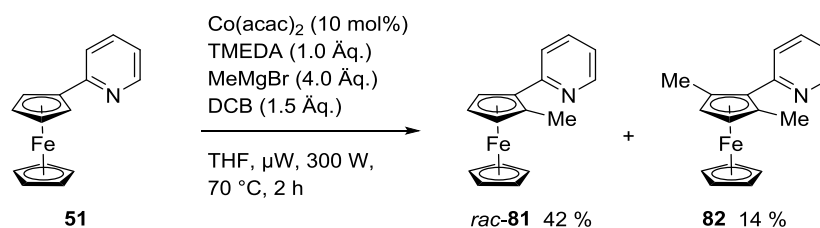
Da die Verwendung von 20 mol% des Cobalt-Salzes eine zu große Menge für einen katalytischen Prozess ist, wurde im weiteren Verlauf mit einer Menge von 10 mol% gearbeitet. Die Ergebnisse aus den durchgeführten Testreaktionen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Zunächst wurde der Einfluss der Temperatur auf die Reaktion untersucht. Das Erhitzen bis zum Rückfluss für 16 h führte dabei zur Steigerung der Reaktivität. Es wurden neben 42 % des gewünschten Produkts *rac*-**81** auch 17 % des Nebenprodukts **82** erhalten, welches aus einer erneuten C-H-Aktivierung der verbliebenen *ortho*-Position in *rac*-**81** resultiert (Tabelle 1, Eintrag 2). Wurde die Reaktionsdauer auf 48 h verlängert, so wurde weiterhin dieselbe Ausbeute erhalten, sodass die Ausbeute nicht durch eine verlängerte Reaktionsdauer verbessert werden konnte. Dagegen konnte unter Einsatz von Mikrowellenstrahlung als Heizquelle eine ähnliche Ausbeute im Vergleich zu Eintrag 2 in einer Reaktionsdauer von nur zwei Stunden erzielt werden (Schema 33).

Tabelle 1: Untersuchungen zur Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung von **51**.



Eintrag	[Co] (10 mol%)	Ligand (Äq.)	Additiv (Äq.)	Dihalogenid (1.5 Äq.)	Lösungsmittel	Ausbeute (<i>rac</i> - 81)	Ausbeute (82)
1	-	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	keine Reaktion	-
2	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	42%	17%
3	Co(acac) ₃	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	40%	13%
4	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	Toluol	36%	16%
5	Co(acac) ₃	TMEDA (1.0)	-	DCB	Toluol	39%	16%
6	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	1,4-Dioxan	20%	5%
7	Co(OAc) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	37%	19%
8	CoBr ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	28%	10%
9	CoCl ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	21%	n.b.
10	CoCl ₂ · 2 LiCl	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	23%	n.b.
11	Co(acac-F ₆) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	9%	n.b.
12	Co(acac) ₂	(-)-Sparteine (1.0)	-	DCB	THF	38%	n.b.
13	Co(acac) ₂	dtbpy (0.2)	-	DCB	THF	Spuren	-
14	Co(acac) ₂	2-Picolylamin (1.0)	-	DCB	THF	keine Reaktion	-
15	CoBr ₂	SIMes · BF ₄ (0.12)	-	DCB	THF	16%	n.b.
16	CoBr ₂	SliPr · BF ₄ (0.12)	-	DCB	THF	10%	n.b.
17	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	LiCl (2.5)	DCB	THF	29%	12%
18	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	LiCl (2.5)	DCB	1,4-Dioxan	16%	n.b.
19	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	ZnBr ₂ · TMEDA (3.0)	DCB	THF	keine Reaktion	-
20	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	DMPU (30.0)	DCB	THF	45%	5%
21	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	DMPU (60/100 °C)	47%	22%
22	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DBB	THF	keine Reaktion	-
23	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCIB	THF	15%	n.b.



Schema 33: Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung von **51** unter Mikrowellen-Bestrahlung.

Die säulenchromatographische Reinigung von *rac*-**81** und **82** musste sehr sorgfältig durchgeführt werden, da die Retentionsfaktoren beider Produkte sehr ähnlich waren. Damit **82** nicht in zu großem Ausmaß gebildet würde, verblieb die Menge an GRIGNARD-Reagenz bei vier Äquivalenten.

In Abwesenheit des Cobalt-Salzes findet keine Reaktion statt (Eintrag 1). Wird hingegen $\text{Co}(\text{acac})_3$ anstelle von $\text{Co}(\text{acac})_2$ eingesetzt (Eintrag 3), so sind die erhaltenen Ausbeuten sehr ähnlich. Dass in Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen sowohl Co(II) als auch Co(III) katalytisch aktiv sind, lässt wie erwähnt darauf schließen, dass dieselbe katalytisch aktive Species gebildet und durchlaufen wird. SHI *et al.* beobachteten dies ebenso wie NAKAMURA *et al.* in ähnlichen Cobalt-katalysierten *ortho*-Alkylierungen sekundärer Benzamide.^[80] Neben THF war mit Toluol auch ein unpolares Lösungsmittel geeignet, und die Ausbeuten waren nur wenig niedriger im Vergleich zu THF (Einträge 4-5). 1,4-Dioxan als Lösungsmittel, welches das SCHLENK-Gleichgewicht auf die Seite von MgMe_2 verlagert, sorgte für eine Erniedrigung der Ausbeute von *rac*-**81** und **82** (Eintrag 6). Neben Acetylacetonat war auch mit Acetat in Form von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ ein weiteres resonanzstabilisiertes Anion einsetzbar (Eintrag 7). Wird der Elektronenzug des Acetylacetonat-Anions jedoch durch CF_3 -Gruppen im Hexafluoroacetylacetonat stark erhöht, reduziert das die Aktivität des Katalysators drastisch (Eintrag 11). Andere Cobalt-Salze wie die in THF mäßig löslichen CoBr_2 und CoCl_2 , sowie der gut lösliche Komplex $\text{CoCl}_2 \cdot \text{LiCl}$ ^[81] führten ebenfalls nur zu im Vergleich zu $\text{Co}(\text{acac})_2$ niedrigeren Ausbeuten (Einträge 8-10).

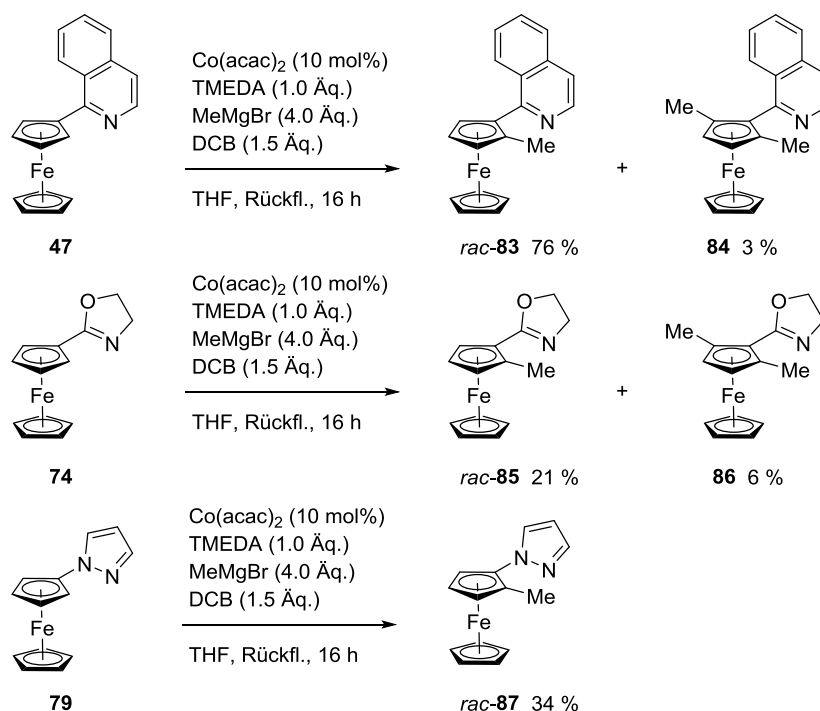
Des Weiteren wurden andere Liganden anstelle von TMEDA getestet. Der Ligand dtbpy wurde von NAKAMURA *et al.* in Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungen erfolgreich eingesetzt (vgl. Schema 11),^[31] brachte hier aber genau so wenig wie der Einsatz von 2-Picolylamin (Einträge 12-13). Auch die von YOSHIKAI *et al.* vielfach erprobte Kombination aus CoBr_2 und einem NHC-

Carben wie SIMes · BF₄ erbrachte das gewünschte Produkt *rac*-**81** nur in niedrigen Ausbeuten (Einträge 15-16).^[37] Mit (–)-Spartein konnte eine ähnliche Ausbeute im Vergleich mit TMEDA erzielt werden (Eintrag 12). Da nun ein chiraler Ligand verwendet wurde, besteht die Möglichkeit einer Stereoinduktion. Mittels chiraler Gaschromatographie konnte jedoch herausgefunden werden, dass **81** weiterhin als Racemat vorliegt. LiCl als Additiv zur Erhöhung der Reaktivität des Grignard-Reagenzes (vgl. Schema 23) brachte ebenfalls keinen Erfolg (Einträge 17-18). Die durch den Zusatz von ZnBr₂ · TMEDA erzielte *in situ* Bildung der Organozink-Species führte zum Erliegen der Reaktion (Eintrag 19). Durch die Verwendung von DMPU als (Co-) Lösungsmittel zusammen mit oder anstelle von THF konnte die Ausbeute von *rac*-**81** im Vergleich zu Eintrag 2 leicht erhöht werden (Einträge 20 und 21). DMPU lässt sich aber trotz der angeblich guten Löslichkeit in Wasser während der Aufarbeitung nicht so leicht entfernen, was wegen des hohen Siedepunktes einen praktischen Nachteil mit sich bringt. Andere Dihalogenide wie 2,3-Dibrombutan (DBB) oder 1,2-Dichlorisobutan (DCIB) führten zu keinem verbesserten Ergebnis (Einträge 22-23).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Reaktionsbedingungen von Shi *et al.* nicht effektiv verbessert werden konnten. Zudem scheinen für Ferrocen-Derivate in dieser Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung höhere Reaktionstemperaturen notwendig zu sein als für 2-Phenylpyridin (**18**) und Benzo[*h*]chinolin (**28**), um akzeptable Ausbeuten zu erhalten.

2.1.4. Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung weiterer Ferrocen-Derivate

Nach 2-Ferrocenylpyridin (**51**) wurden andere ODG-substituierte Ferrocen-Verbindungen auf ihre Eignung in der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung untersucht. Die ersten Ergebnisse sind in Schema 34 zusammengefasst.

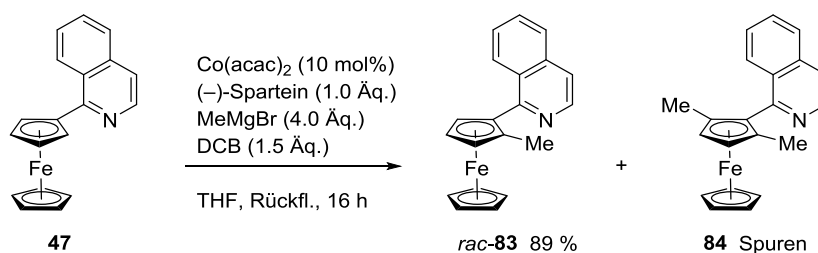


Schema 34: Weitere Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierungen ODG-substituierter Ferrocen-Derivate.

In $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lässt sich anhand der Cp-Signale sehr gut unterscheiden, ob die erhaltene Ferrocen-Verbindung das Produkt einer einfachen oder einer zweifachen C-H-Aktivierung ist. So weisen letztere wie z. B. **84** ein symmetrisches Substitutionsmuster auf, weshalb die beiden Protonen des substituierten Cp-Rings äquivalent sind und ein Singulett der Intensität 2H ergeben. 1,2-disubstituierte Ferrocen-Derivate mit zwei unterschiedlichen Substituenten wie z. B. *rac*-**83** haben dagegen keine Symmetrieebene, und die drei Protonen des Cp-Rings sind nicht äquivalent. Dies ergibt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein ABC-Kopplungsmuster mit drei Signalen von je 1H. Auf Grund ihres Aussehens werden diese häufig als Pseudo-Triplets bezeichnet.

Interessanterweise zeigte sich, dass 1-Isochinolinyl eine bessere ODG als 2-Pyridyl darstellt, da *rac*-**83** in 76 % Ausbeute erhalten wurde. Zudem wurde das Nebenprodukt **84** nur in sehr geringem Ausmaß gebildet, was höchstwahrscheinlich auf die im Vergleich zu 2-Pyridyl sperrigere ODG zurückzuführen ist. **74** ist auf der anderen Seite nicht das beste Substrat für diese Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung, da nur 21 % des gewünschten Produkts *rac*-**85** sowie 6 % von **86** erhalten wurden. Die C-H-Aktivierung von **79** lieferte *rac*-**87** in moderater Ausbeute. Das entsprechende zweifach methylierte Nebenprodukt konnte nicht isoliert werden. 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) wurde ebenfalls mit einer äquimolaren Menge (–)-Sparteïn als Ligand unter den ansonsten identischen Bedingungen zu *rac*-**83** umgesetzt (Schema 35). Die

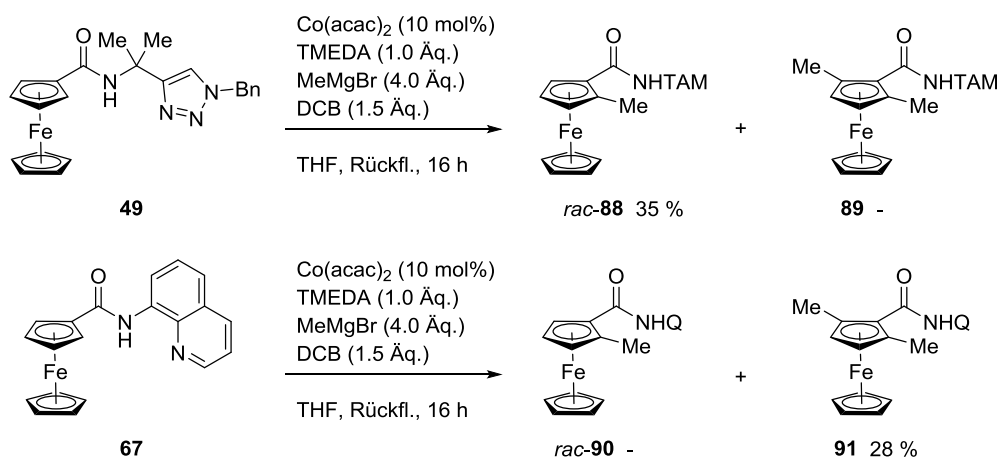
Ausbeute konnte damit auf sehr gute 89 % verbessert werden. Wurden nur 20 mol% (–)-Sparteine eingesetzt, so wurden weiterhin 88 % von *rac*-**83** erhalten. Das Nebenprodukt **84** wurde in Spuren gebildet und konnte nicht isoliert werden. Dies stellt somit das erste Beispiel einer effizienten Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung von Ferrocen zur selektiven Bildung einer 1,2-disubstituierten planar-chiralen Ferrocen-Verbindung dar. Die Ausbeutesteigerung durch den Einsatz von (–)-Sparteine anstelle von TMEDA war leider nicht genereller Natur. So lief die *ortho*-Methylierung von **79** mit 1 Äq. (–)-Sparteine geringfügig schlechter ab als mit 1 Äq. TMEDA.



Schema 35: Effiziente *ortho*-Methylierung von **47** mittels Cobalt-Katalyse.

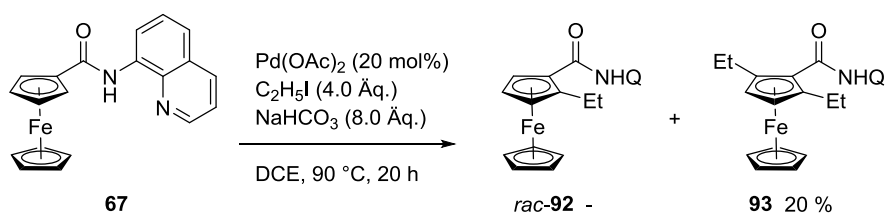
Mittels chiraler GC wurde wiederum überprüft, ob die Reaktion durch den Einsatz von (–)-Sparteine enantioselektiv verlief. Leider wurde erneut nur ein Racemat erhalten.

Bei der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung der beiden Ferrocenylamide **49** und **67** wurde jeweils nur ein Produkt isoliert, doch die beobachtete Reaktivität war komplett gegensätzlich (Schema 36). Während mit **49** analog zu den bisherigen Ergebnissen ausschließlich die 1,2-disubstituierte Verbindung *rac*-**88** ohne Hinweis auf das möglichen Nebenprodukt **89** erhalten wurde, konnte mit **67** nicht *rac*-**90**, sondern nur das zweifach methylierte Ferrocen-Derivat **91** in 28 % Ausbeute isoliert werden. Dieser Befund lässt darauf schließen, dass die C-H-Aktivierung von *rac*-**90** unter diesen Bedingungen sehr schnell abläuft und die Umsetzung zu **91** direkt erfolgt. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Elektronenschub der ersten Methylgruppe die oxidative Addition der verbliebenen *ortho*-C-H-Bindung begünstigt.



Schema 36: C-H-Aktivierung von **49** und **67** mit gegensätzlichen Resultaten.

In der Literatur findet sich ein Beispiel einer Palladium-katalysierten C-H-Aktivierung von **67**, bei welchem mit **93** ebenfalls ausschließlich das Produkt einer zweifachen C-H-Aktivierung erhalten wurde, ohne dass *rac-92* beobachtet werden konnte (Schema 37).^[82]



Schema 37: Literaturbekannte Palladium-katalysierte *ortho*-Ethylierung von **67**.^[82]

Auch wenn kein direkter Vergleich möglich ist, stellt die hier präsentierte Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung von **67** dennoch einen Fortschritt gegenüber der in Schema 37 dargestellten *ortho*-Ethylierung dar, für welche 20 mol% des Palladium-Katalysators benötigt wurden. Des Weiteren wurden Palladium-katalysierte *ortho*-Arylierungen von **67** beschrieben, welche mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ gute bis sehr gute Ausbeuten lieferten.^[83,84]

Es war möglich, von *rac-88* für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Die ORTEP-Darstellung eines der Enantiomere ist in Abbildung 4 gezeigt. Auffallend ist, dass das Carbamid annähernd coplanar zum Cp-Ring liegt. Zudem zeigt das Sauerstoff-Atom (rot) in dieselbe Richtung (*syn*), wie die Methylgruppe am Cp-Ring. Die *anti*-Konformation wäre sterisch etwas weniger anspruchsvoll. Im Kristallgitter lässt sich gut zeigen, wie die vier enthaltenden Moleküle [zwei Mal (R_p)-, zwei Mal (S_p)-Konfiguration] der abgebildeten vereinfachten

Darstellung über die jeweiligen Carbamid-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (Abbildung 5). Aus sterischen Gründen resultiert daraus eine fast orthogonale Ausrichtung des Triazol-Rings zum Cp-Ring.

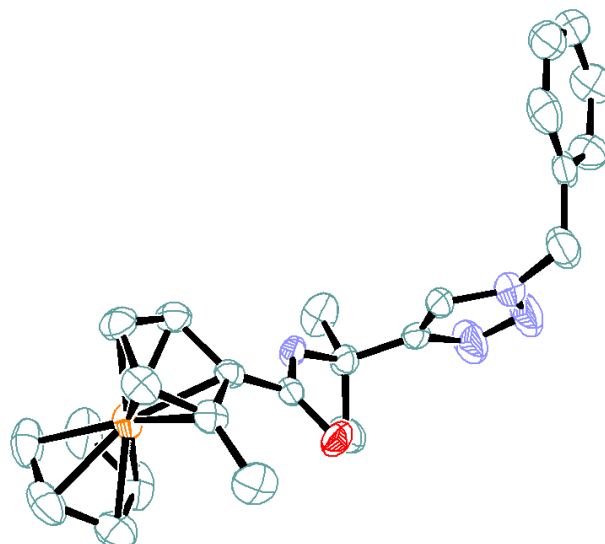
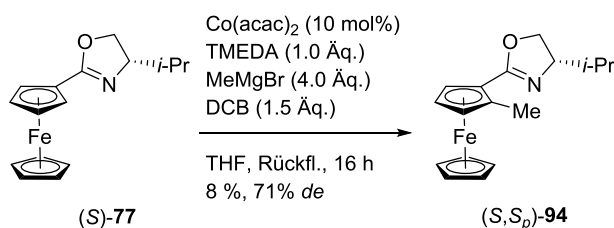


Abbildung 4: ORTEP-Darstellung eines Enantiomers (R_p) von *rac*-**88**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen; blau (C), orange (Fe), rot (O), violett (N).

Des Weiteren wurde mit (*S*)-**77** ein chirales Ferrocen-Derivat als Substrat für eine diastereoselektive *ortho*-Methylierung getestet. Durch den Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$) mit Literaturwerten konnte die Konfiguration des tatsächlich gebildeten Hauptproduktes (*S*, S_p)-**94** bestimmt werden.^[85] Obwohl der erhaltene Diastereomerenüberschuss von 71 % vielversprechend war, konnten nur 8 % von (*S*, S_p)-**94** zusammen mit nicht umgesetzten Edukt (*S*)-**77** erhalten werden (Schema 38).



Schema 38: Versuch zur diastereoselektiven Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung.

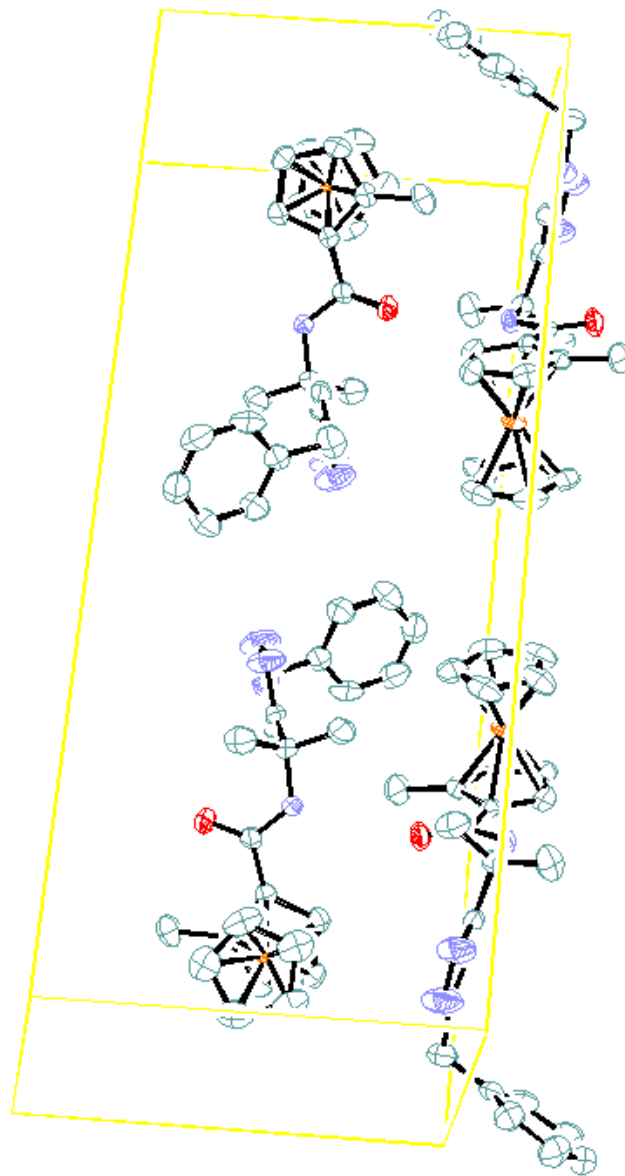


Abbildung 5: Darstellung von *rac*-**88** im Kristallgitter. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen; blau (C), orange (Fe), rot (O), violett (N).

Da dies eine geringere Ausbeute im Vergleich zur Reaktion des unsubstituierten Oxazolins **74** bedeutet, wurden keine Reaktionen mit Verbindung (*S*)-**78** durchgeführt, welche eine sterisch noch anspruchsvollere *tert*-Butyl-Gruppe aufweist.

Neben den gezeigten erfolgreichen Reaktionen an diversen ODG-substituierten Ferrocen-Derivaten erwiesen sich einige ODG als ungeeignet für die untersuchte Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung (Abbildung 6). So konnte mit dem kommerziell erhältlichen (Dimethylamino-

ethyl)ferrocen (**44**) und dessen Carbamid-Derivat **80** keine Reaktion beobachtet werden. Sekundäre Amide wie **49** und **67** sind anscheinend erforderlich für eine Reaktivität. Leider wurde beim Einsatz von **65** ebenfalls keine Umsetzung beobachtet, sodass die von GEVORGYAN *et al.* entwickelten Methoden zur Modifikation oder Entfernung dieser ODG als Folgereaktion nicht durchgeführt werden konnten.^[65,66] Der Einbau von Silicium zwischen Pyridyl und den Cp-Ring sorgt vermutlich bei der durchgeführten Cobalt-Katalyse dafür, dass die Entfernung zwischen der *ortho*-C-H-Bindung und dem koordinierenden Stickstoff-Atom im Vergleich zu 2-Ferrocenylpyridin (**51**) zu groß ist, um die C-H-Aktivierung einzuleiten.

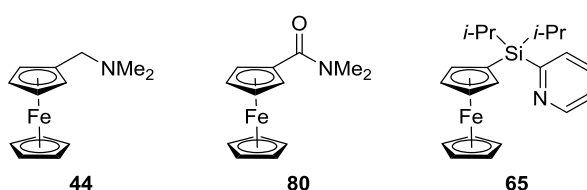


Abbildung 6: Unreaktive Substrate bei der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung.

Abgesehen von GRIGNARD-Reagentien wurde vor kurzem auch über den Einsatz von Trimethylaluminium^[86] oder Dicumylperoxid^[87] zur Einführung von Methyl-Gruppen in einer Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung von Arenen berichtet. Da diese Varianten ebenfalls nur auf eine *ortho*-Methylierung hinauslaufen, wurden sie im Rahmen dieser Arbeit nicht an Ferrocen-Derivaten untersucht.

2.1.5. Cyclovoltammetrische Untersuchungen

Für die Untersuchung des Redox-Verhaltens von Ferrocen-Derivaten ist die Cyclovoltammetrie eine sehr aussagekräftige Analysemethode.^[88] So lässt sich beispielsweise unterscheiden, ob reversible oder irreversible Redox-Prozesse vorliegen. Das Redox-Potential wird üblicherweise gegen das Redox-Paar FcH/FcH⁺ als Referenz bestimmt.

Bei der untersuchten Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung kann am Beispiel von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) und den Produkten *rac*-**83** und **84** der Einfluss der Methyl-Gruppen auf das Redox-Potential untersucht werden. Das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ sollte bei zunehmender Anzahl an Methyl-Gruppen sinken, da diese durch ihren ausgeübten +I-Effekt eine positive

Ladung stabilisieren, und eine Oxidation somit begünstigt wird. Das Ergebnis der cyclovoltammetrischen Untersuchungen ist in Abbildung 7 dargestellt.

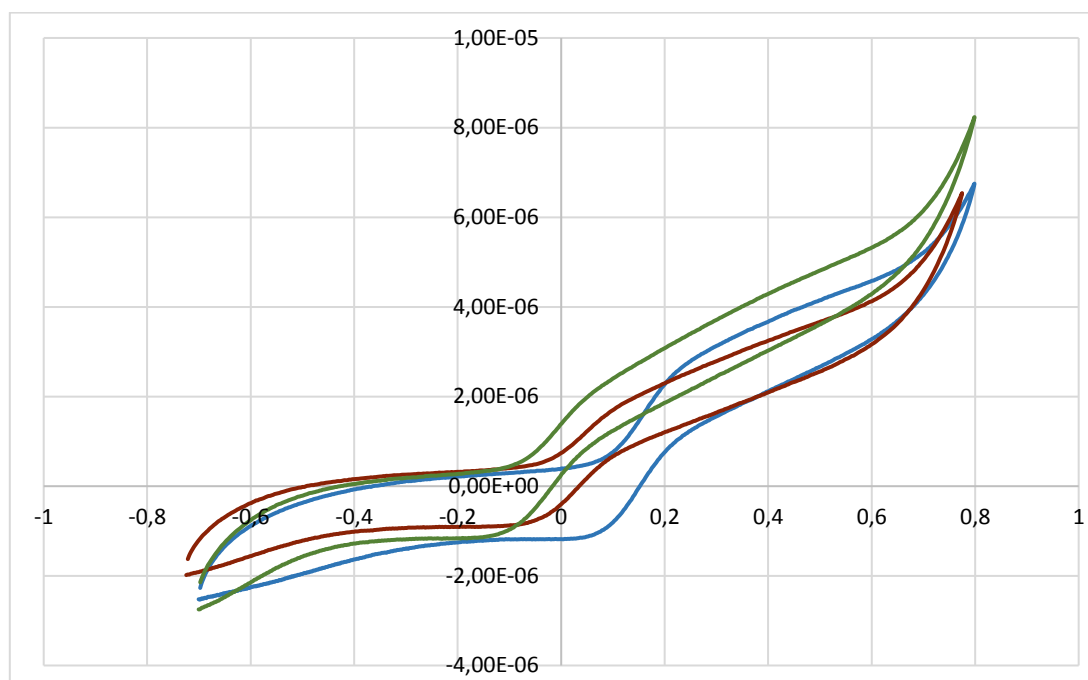


Abbildung 7: Cyclovoltammogramm von **47** (blau), *rac*-**83** (rot) und **84** (grün). Abszisse: U [V], Ordinate: I [mA]. Scanrate 100 mV/s, $c(\text{TBAP}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in DCM, $c(\text{Ferrocen-Derivat}) = 2 \text{ mmol/L}$, $T = 296 \text{ K}$, Messung gegen das Redox-Paar FcH/FcH^+ .

Der Kurvenverlauf der drei Cyclovoltammogramme unterscheidet sich nur dadurch, dass sich wie vermutet der sichtbare reversible Redox-Prozess mit zunehmender Anzahl an Methyl-Gruppen (Blau zu Rot zu Grün) zu kleineren Spannungswerten verschiebt. Der Redox-Prozess ist in allen drei Fällen nicht stark ausgeprägt, dennoch konnten die wichtigsten Kenndaten ermittelt werden (Tabelle 2).

Tabelle 2: Cyclovoltammetrische Daten der angegebenen Verbindungen. E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential $[(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2]$.

	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
47	0.229	0.060	0.169	0.145
<i>rac</i> - 83	0.130	-0.085	0.215	0.023
84	0.091	-0.122	0.213	-0.016

Der Unterschied im Halbstufenpotential zwischen *rac*-**83** und **84** fällt dabei nicht so deutlich aus wie zwischen **47** und *rac*-**83**.

2.1.6. Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung von Tricarbonylchrom-Komplexen

Tricarbonylchrom[Cr(CO)₃]-Komplexe haben sich ähnlich wie Ferrocen-Derivate zu einer der wichtigsten Stoffklassen in der Metallorganik entwickelt. Das besondere an (η^6 -Aren)-Cr(CO)₃-Komplexen ist, dass sich die Reaktivität des komplexierten Arens durch die Koordination der Cr(CO)₃-Gruppe im Vergleich zum freien Aren stark ändert (Abbildung 7).^[89] Der stark elektronenziehende Effekt der Cr(CO)₃-Gruppe, hervorgerufen durch die als π -Acceptoren wirkenden CO-Liganden, welche Elektronendichte vom Metall in ihre π^* -Orbitale ziehen, ist dafür maßgeblich verantwortlich.

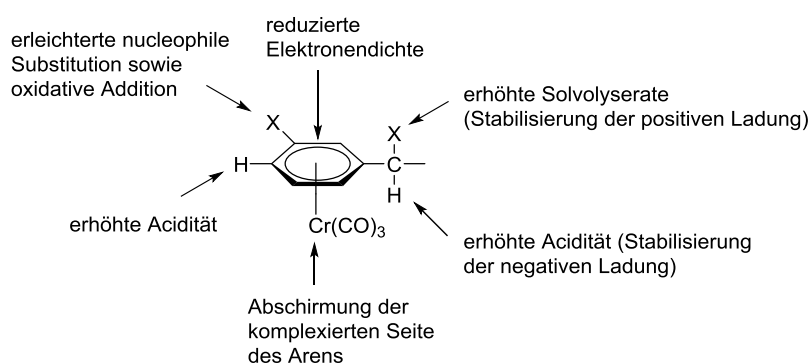
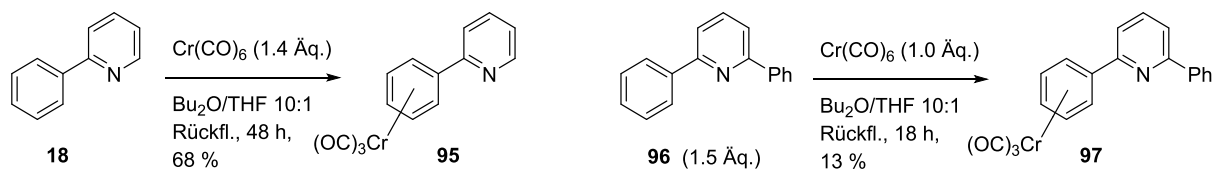


Abbildung 7: Chemische Eigenschaften von Tricarbonylchrom-Komplexen, X = (Pseudo-)Halogen.^[89]

Am auffälligsten ist neben einer erhöhten Acidität der aromatischen und benzylichen Protonen, dass sowohl benzyliche Anionen als auch Kationen stabilisiert werden. Zudem wird durch die raumfüllende Cr(CO)₃-Gruppe eine Seite des Komplexes effektiv abgeschirmt. Im Zusammenspiel mit einer erleichterten oxidativen Addition wurde dies in asymmetrischen Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen zum Aufbau axial chiraler Biaryle ausgenutzt.^[90] Durch die leicht durchführbare Dekomplexierung, im einfachsten Fall durch Oxidation mit Luftsauerstoff, kann die Cr(CO)₃-Gruppe somit zur reversiblen Einführung einer stereochemischen Information dienen. Analog zu unsymmetrisch 1,2- sowie 1,3-disubstituierten Ferrocen-Derivaten sind die entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexe auf Grund der dreidimensionalen Struktur planar-chiral, was diese ebenfalls für den Einsatz als chirale Liganden interessant macht.^[91]

(η^6 -Aren)-Cr(CO)₃-Komplexe wurden bislang nur selten als Substrate für C-H-Aktivierungen verwendet.^[92] Die Vermutung liegt nahe, dass neben der erhöhten Acidität der C-H-Bindungen

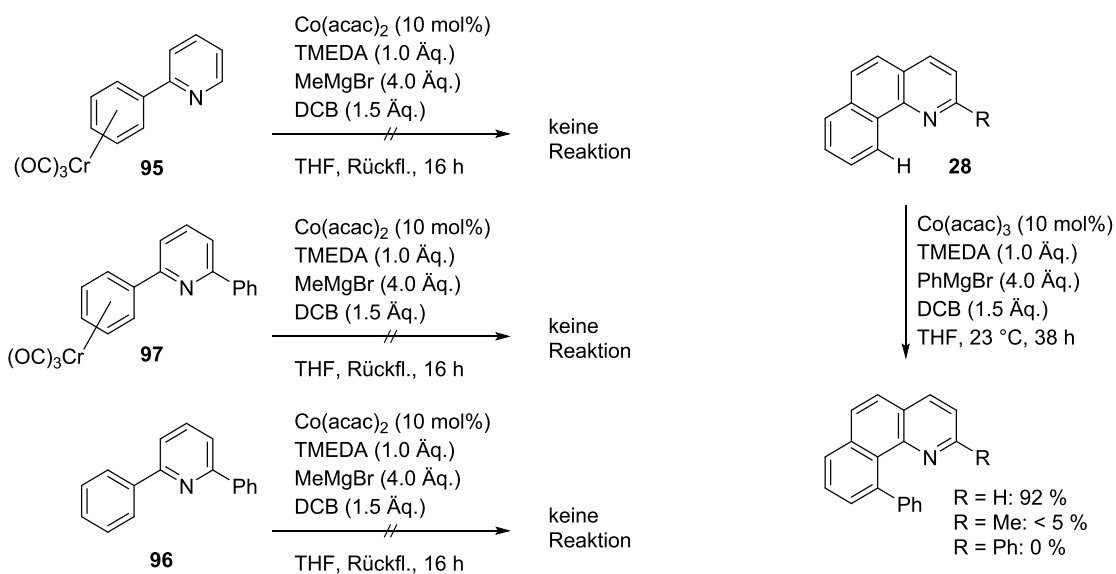
der Elektronenzug der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe auch eine Aktivierung dieser Bindungen durch Metallkomplexe erleichtert werden sollte. Deshalb wurden die literaturbekannten Tricarbonylchrom-Komplexe **95**^[93] und **97**^[94] dargestellt (Schema 39) und in der zuvor vorgestellten Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung getestet.



Schema 39: Herstellung der Komplexe **95** und **97** zum Einsatz in C-H-Aktivierungsreaktionen.

Komplex **97** wurde aus 2,6-Diphenylpyridin (**96**) hergestellt. Da Pyridin elektronenärmer ist als Benzol, findet die Komplexierung bevorzugt an der Phenyl-Gruppe statt. Mit **97** sollte untersucht werden, ob eine C-H-Aktivierung bevorzugt am komplexierten oder unkomplexierten Phenyl-Substituenten stattfindet. Tricarbonylchrom-Komplexe lassen sich durch die Lage der aromatischen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum mit einer chemischen Verschiebung von etwa 5–6 ppm leicht identifizieren.

Komplex **95** wurde unter denselben Reaktionsbedingungen getestet, bei denen 2-Ferrocenylpyridin (**51**) erfolgreich unter Cobalt-Katalyse in *ortho*-Position methyliert wurde (Schema 40, links). Leider konnte keine Reaktion beobachtet werden, und der Komplex **95** wurde zurückgewonnen. Des Weiteren zeigten sowohl der Komplex **97** als auch 2,6-Diphenylpyridin (**96**) ebenso keine Reaktivität unter diesen Bedingungen. Dies war verwunderlich, da 2-Phenylpyridin (**18**) von Shi *et al.* in *ortho*-Position in guten Ausbeuten phenyliert werden konnte (vgl. Schema 23).^[36] Auch wenn Shi *et al.* keine *ortho*-Methylierung von **18** berichteten, wäre trotzdem die Reaktion von **96** unter den getesteten Bedingungen zu erwarten. Allerdings berichteten Shi *et al.* vom Effekt von Substituenten in α -Position zum koordinierenden Stickstoff-Atom von Benzo[*h*]chinolin **28** (Schema 40, rechts). Während die Reaktion ohne Substituent in α -Position das gewünschte Produkt in 92 % ergab, wurden mit einer Methyl-Gruppe weniger als 5 % und mit einer Phenyl-Gruppe gar kein Produkt erhalten. Wahrscheinlich ist dieser Befund auf eine Abschirmung des Stickstoff-Atoms zurückzuführen, welches nun nicht effektiv an das Metallzentrum koordinieren kann. Offensichtlich trifft diese Beobachtung auch auf 2,6-disubstituierte Pyridine zu.

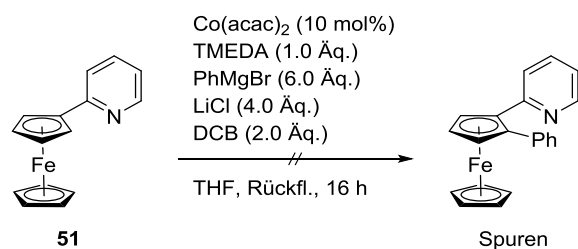


Schema 40: Versuche zur Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung der Komplexe **95** und **96** (links) sowie Experimente von SHI *et al.* zur Untersuchung des Einflusses von zum Stickstoff-Atom benachbarten Substituenten.

Andere C-H-Aktivierungsreaktionen von **95** und **97** wie z. B. die *ortho*-Phenylierung wurden nicht durchgeführt. Stattdessen wurden weitere GRIGNARD-Reagentien in der Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung von zuvor erfolgreich eingesetzten Ferrocen-Derivaten getestet.

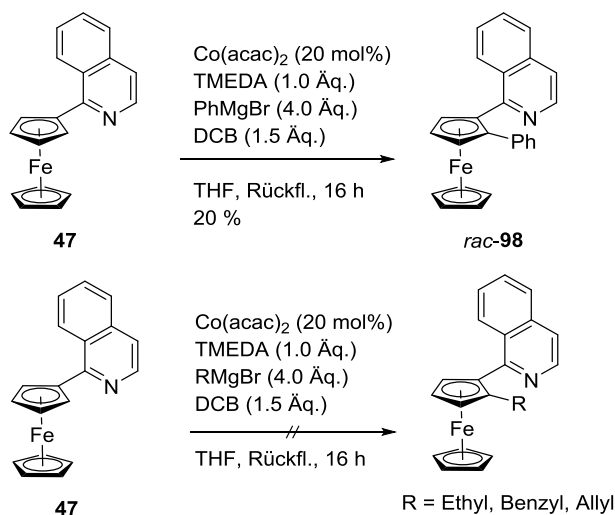
2.1.7. Weitere Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocen-Derivaten

Da SHI *et al.* neben *ortho*-Alkylierungen insbesondere *ortho*-Arylierungen beschrieben,^[36] wurde die Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) mit Phenylmagnesiumbromid getestet (Schema 41). Hierfür wurden dieselben Bedingungen wie für die Umsetzung von 2-Phenylpyridin (**23**) nach SHI *et al.* gewählt mit dem Unterschied, dass die Reaktion in siedendem THF durchgeführt wurde (vgl. Schema 23). Durch DC-Kontrolle konnten Spuren des Produktes beobachtet werden, jedoch wurde nach der Säulenchromatographie nur **51** reisoliert. Außerdem konnte die Bildung von Biphenyl nachgewiesen werden. Dies könnte zum einen bedeuten, dass eine Species wie **54** sich gebildet haben könnte (vgl. Schema 22). Zum anderen könnte aber auch wie erwähnt eine Cobalt-katalysierte und durch DCB initiierte Homokupplung des GRIGNARD-Reagenzes stattfinden, welche sich unabhängig vom C-H-Aktivierungsmechanismus ereignen hätte.



Schema 41: Ergebnislose Cobalt-katalysierte *ortho*-Phenylierung von **51**.

Auf Grund der besseren Ausbeute der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung von 1-Ferrocenylisoquinolin (**47**) im Vergleich zu **51** wurden weitere GRIGNARD-Reagentien an dieser Verbindung getestet. Auf Lithiumchlorid als Additiv wurde wieder verzichtet, da bei den Optimierungsversuchen für die C-H-Aktivierung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) kein positiver Einfluss von Lithiumchlorid auf die Ausbeute festgestellt wurde (s. Tabelle 1). Tatsächlich konnte mit **47** und Phenylmagnesiumbromid die Bildung des gewünschten Produktes *rac*-**98** erzielt werden, jedoch mussten 20 mol% des Katalysators verwendet werden (Schema 42). Wurde (-)-Sparte in statt TMEDA als Ligand verwendet, brachte es in diesem Fall keine Verbesserung der Ausbeute mit sich.

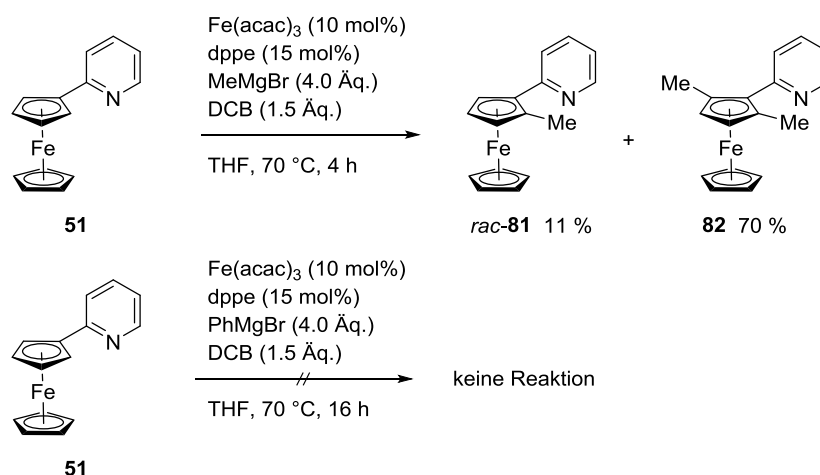


Schema 42: Erfolgreiche *ortho*-Phenylierung von **47** sowie Versuche zu weiteren C-H-Aktivierungsreaktionen.

Als nächstes wurden weitere Alkyl-GRIGNARD-Reagentien getestet. Die Umsetzung mit Ethyl-, Benzyl- oder Allylmagnesiumbromid erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie die erfolgreiche *ortho*-Phenylierung von **47**, jedoch wurde keine Reaktion beobachtet und die Ausgangsverbindung zurückgewonnen (Schema 42).

Generell wurde bei der Anfertigung von NMR-Spektren Isochinolinyl-substituierter Ferrocen-Verbindungen beobachtet, dass diese in CDCl_3 nicht unbegrenzt beständig sind, sodass entweder Aceton- d_6 verwendet, oder CDCl_3 vor der Benutzung durch basisches Aluminiumoxid filtriert wurde, um HCl-Spuren zu neutralisieren.

Die genaue Ursache für den Misserfolg vieler untersuchter Reaktionen ist unklar. Vermutlich sind eher elektronische als sterische Effekte ausschlaggebend dafür, dass das durch Methylmagnesiumbromid gebildete Intermediat **54** (vgl. Schema 23) die C-H-Aktivierung von z. B. **47** und **51** leicht katalysiert. Die Wahl des Metallkatalysators hat natürlich auch einen Einfluss. Auf Grund des wie erwähnt ähnlichen Verhaltens von Eisen- und Cobalt-Salzen in dieser Art von C-H-Aktivierung wurde die *ortho*-Methylierung von **51** ebenfalls mit katalytischen Mengen von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ und dppe als Ligand getestet. Nun wurde eine quantitative Umsetzung nach vier Stunden beobachtet, wobei neben noch nicht charakterisierten Nebenprodukten die gewünschten Produkte *rac*-**81** und **82** in 11 % bzw. sogar 70 % gebildet wurden (Schema 43).



Schema 43: Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**).

Leider war der Versuch einer *ortho*-Phenylierung durch die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid nicht erfolgreich, und **51** wurde in diesen Versuchen reisoliert (Schema 43). Somit wurde nochmal gezeigt, dass die Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung mit Methylmagnesiumbromid eine hoch reaktive katalytische Species formt, welche mit anderen GRIGNARD-Reagentien nicht gebildet werden.

Da bei der untersuchten Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung kein weiterer Fortschritt zur *ortho*-Funktionalisierung von ODG-substituierten Ferrocen-Derivaten erzielt wurde, und Eisen

sich in einer vergleichbaren Reaktion (Schema 43) als sehr effektiver Katalysator herausstellte, wurde der Fokus nun auf Eisen-katalysierte Reaktionen gesetzt.

2.2. Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten

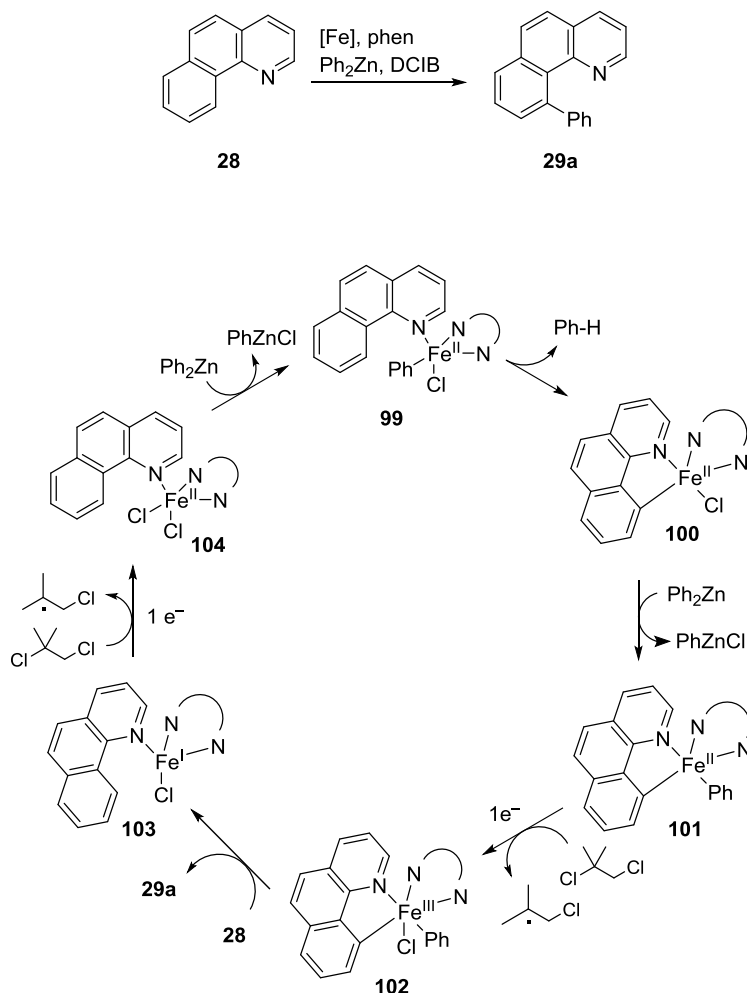
2.2.1. Einleitung

Der Großteil der literaturbekannten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen von C(sp²)-H- und auch C(sp³)-H-Bindungen verfolgt dieselbe Strategie wie zuvor beschrieben: die eingesetzte Eisen-Verbindung, zumeist Fe(acac)₃ oder FeCl₃, reagiert mit einem GRIGNARD-Reagenz zu einer katalytisch aktiven Species, welche mit Hilfe einer ODG die C-H-Aktivierung vollzieht (vgl. Schema 11). Während bei Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen ausschließlich GRIGNARD-Reagentien verwendet wurden, kommen bei der Eisen-katalysierten Variante häufig aus GRIGNARD-Reagentien hergestellte Organozink-Verbindungen zum Einsatz. CHEN *et al.* führten DFT-Rechnungen durch, mit denen der Mechanismus der Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung mit Hilfe von Organozink-Verbindungen untersucht wurde.^[32] Von vier vorgeschlagenen Mechanismen wurden zwei als die wahrscheinlichsten angesehen, welche in den Schemata 44 und 45 abgebildet sind.

Als Modellreaktion diente die in Schema 10 vorgestellte C-H-Aktivierung nach NAKAMURA *et al.* am Beispiel der Reaktion von **28** zu **29a**, wobei der erste Schritt, die Bildung der katalytisch aktiven Species, nicht berücksichtigt wurde. Die wichtigsten Ergebnisse der DFT-Berechnungen, welche zu den vorgeschlagenen Mechanismen führten, lauten wie folgt:^[32]

- 1) Sowohl Fe(II) als auch Fe(III) sind zur C-H-Aktivierung befähigt. Entscheidend ist die sog. Zwei-Zustands-Reaktivität, bei der der Wechsel zwischen einem *low-spin* und *high-spin* Zustand, stabilisiert durch geeignete Liganden, den Aktivierungsschritt initiiert. Der Mechanismus einer C-H-Aktivierung mittels oxidativer Addition einer Fe(0)-Species konnte durch Deuterierungsexperimente durch NAKAMURA *et al.* entkräftet werden.^[95]
- 2) Ohne DCIB (o. ä.) findet zwar die C-H-Aktivierung, aber nicht die C-C-Bindungsbildung statt.

- 3) Die Bildung der C-C-Bindung im gewünschten Produkt ausgehend von einem Fe(II)-Komplex ist thermodynamisch und kinetisch unvorteilhaft, für Fe(III) dagegen begünstigt.

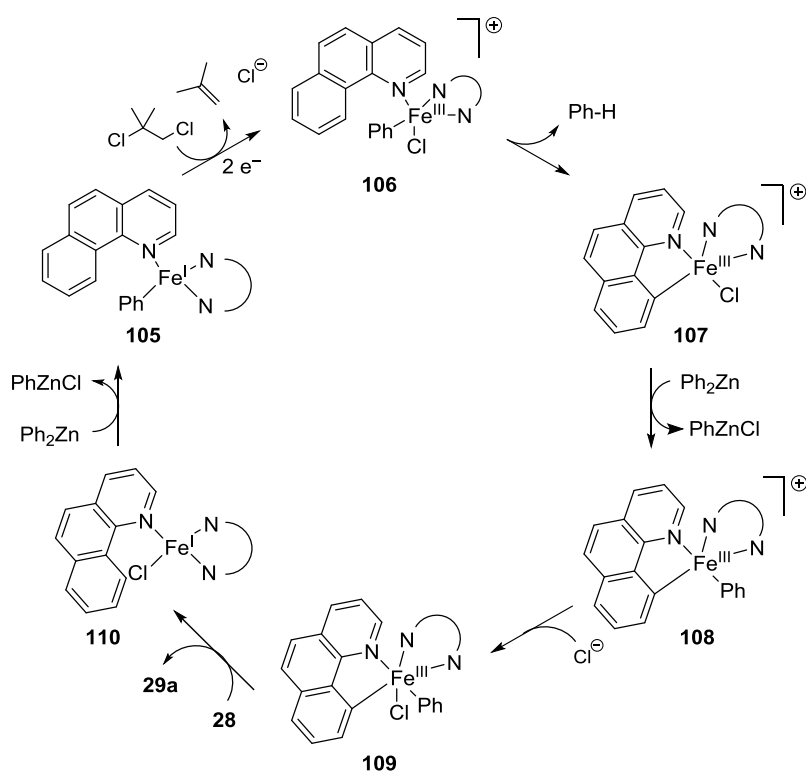


Schema 44: Erster Vorschlag zum Mechanismus der Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung mit Hilfe von Organozink-Verbindungen.^[32]

Darauf aufbauend werden im ersten vorgeschlagenen Mechanismus die Oxidationsstufen Fe(II)/Fe(III)/Fe(I) durchlaufen (Schema 44). Der entscheidende Schritt bei der C-H-Aktivierung ist die σ -Bindungsmetathese von **99**, bei der die Fe-C-Bindung in **100** gebildet und Benzol eliminiert wird. Dieser Vorgang besteht sehr wahrscheinlich aus der Entfernung eines Liganden, gefolgt von der Insertion in die C-H-Bindung und der Eliminierung von Benzol, ist hier jedoch nur als ein Schritt dargestellt. Der Transmetallierung mit Diphenylzink zu **101** folgt eine Ein-Elektronen-Oxidation durch DCIB, sodass der Fe(III)-Komplex **102** entsteht. Die Bildung eines Fe(III)-Komplexes ist essentiell für die Knüpfung der C-C-Bindung. Nun kann eine reduktive Eliminierung stattfinden, sodass das Produkt sowie der Fe(I)-Komplex **103** gebildet werden.

DCIB sorgt anschließend wieder für eine Ein-Elektronen-Oxidation zur Bildung des Fe(II)-Komplexes **104**. Die Transmetallierung mit Diphenylzink zusammen mit der erwähnten Zwei-Zustands-Reaktivität sorgt dafür, dass mit der σ -Bindungsmetathese von **99** der Katalysezyklus fortgesetzt werden kann.

Für den zweiten vorgeschlagenen Mechanismus wird ein Fe(III)/Fe(I)-Katalysezyklus diskutiert (Schema 45). Neben vielen Gemeinsamkeiten beider Mechanismen ist der größte Unterschied, dass nach der C-C-Knüpfung der Fe(I)-Komplex **105** nicht durch eine Ein-Elektronen-Oxidation zu Fe(II) sondern durch eine Zwei-Elektronen-Oxidation zum kationischen Komplex **106** umgesetzt wird. Die nachfolgenden Intermediate **107** und **108** sind ebenso kationisch. Erst die Addition des zuvor eliminierten Chlorid-Anions liefert den neutralen Fe(III)-Komplex **109**, der nun die reduktive Eliminierung zur Ausbildung des Produktes und der Fe(I)-Species **110** ermöglicht. Eine erneute Transmetallierung regeneriert **105**.



Schema 45: Zweiter Vorschlag zum Mechanismus der Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung mit Hilfe von Organozink-Verbindungen.^[32]

CHEN *et al.* vermuten, dass der erste Mechanismus mit dem Fe(II)-Komplex **99**, der die C-H-Aktivierung vollzieht (Schema 44), für stark reduzierende Reagentien wie z. B. GRIGNARD-Reagentien gültig ist. Der zweite Mechanismus mit dem Fe(III)-Komplex **106** (Schema 45) dagegen

könnte für schwach reduzierende Reagentien in Frage kommen. Weitergehende mechanistische Untersuchungen von Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung von Pinacolboranen nach NAKAMURA *et al.* bekräftigen die Gültigkeit des zweiten Vorschlags.^[96]

Des Weiteren wurde mit den DFT-Rechnungen ein positiver Einfluss von TMEDA und Mg^{2+} auf die Änderung der Freien Energie während der Transmetallierung festgestellt.^[32] Dass verwandte Eisen-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen mit Organozink-Verbindungen in Abwesenheit von Mg^{2+} schlechter oder gar nicht funktionierten, ist bekannt (vgl. Kap. 1.2.), und diese Beobachtung wurde auch in Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen bestätigt.^[26] Außerdem konnte gezeigt werden, dass zusätzliche *P,P*-bidentate Liganden die intermediären Eisen-Komplexe besser stabilisieren als *N,N*-bidentate Liganden. Der Einfluss von *P,N*-Liganden wurde bisher nicht untersucht.

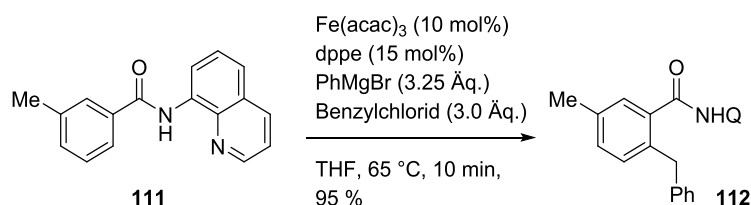
Die bislang bekannten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen wurden jüngst von NAKAMURA *et al.* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[97] Da die Synthese von hochfunktionalisierten GRIGNARD-Reagentien möglich ist,^[98] kann die präsentierte Art der C-H-Aktivierung sehr unterschiedliche Alkyl-, Alkenyl- und (Hetero)Arylsubstituenten einführen.

2.2.2. Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung und Reaktion mit Elektrophilen

Die bisher vorgestellte Strategie verfolgte die Übertragung der Substituenten nucleophiler GRIGNARD-Reagentien bzw. Organozink-Verbindungen zum Aufbau einer neuen C-C-Bindung. Der Einsatz von elektrophilen Reagentien dagegen wurde ebenfalls erforscht und schafft im Falle von Alkylhalogeniden den Vorteil, dass diese direkt zur Bildung der C-C-Bindung eingesetzt und nicht erst in das entsprechende GRIGNARD-Reagenz umgewandelt werden müssen. Der erste Schritt, die Herstellung der katalytisch aktiven Species aus einem Eisen(III)-Salz und einem GRIGNARD-Reagenz, bleibt jedoch weiterhin bestehen.

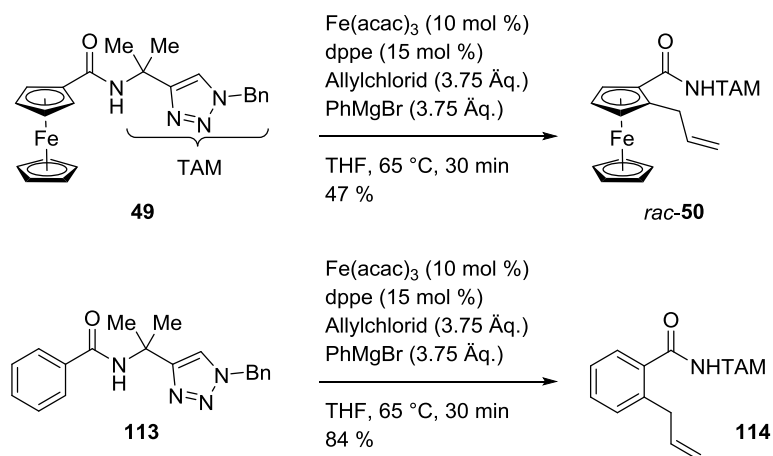
COOKS *et al.* veröffentlichten 2014 ein Beispiel für die Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung unter Verwendung von primären und sekundären Alkylhalogeniden.^[99] Ein Kennzeichen der vorgestellten Methode ist, dass sowohl der Metallkatalysator, der Ligand als auch das benötigte Phenylmagnesiumbromid kostengünstig sind. Die Anwesenheit von Zink-Salzen unterbindet im Gegensatz zur vorherigen Strategie zur Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung die Reaktion vollständig. Des Weiteren sind die Reaktionen innerhalb weniger Minuten abgeschlossen, was

eine Parallele zu ähnlichen Eisen-katalysierten Kreuzkupplungen ist (vgl. Kap. 1.2.). So verläuft die Reaktion von **111** mit Benzylchlorid zu **112** in fast quantitativer Ausbeute, und es wird selektiv die sterisch weniger anspruchsvolle *ortho*-C-H-Bindung aktiviert (Schema 46). Ein Teil des Phenylmagnesiumbromids wird dabei zur Bildung der katalytisch aktiven Species in einer Portion zugegeben und der Rest in dem angegebenen Zeitraum von knapp zehn Minuten.



Schema 46: Von COOK *et al.* entwickelte Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von **111** und Reaktion mit Benzylchlorid.^[99]

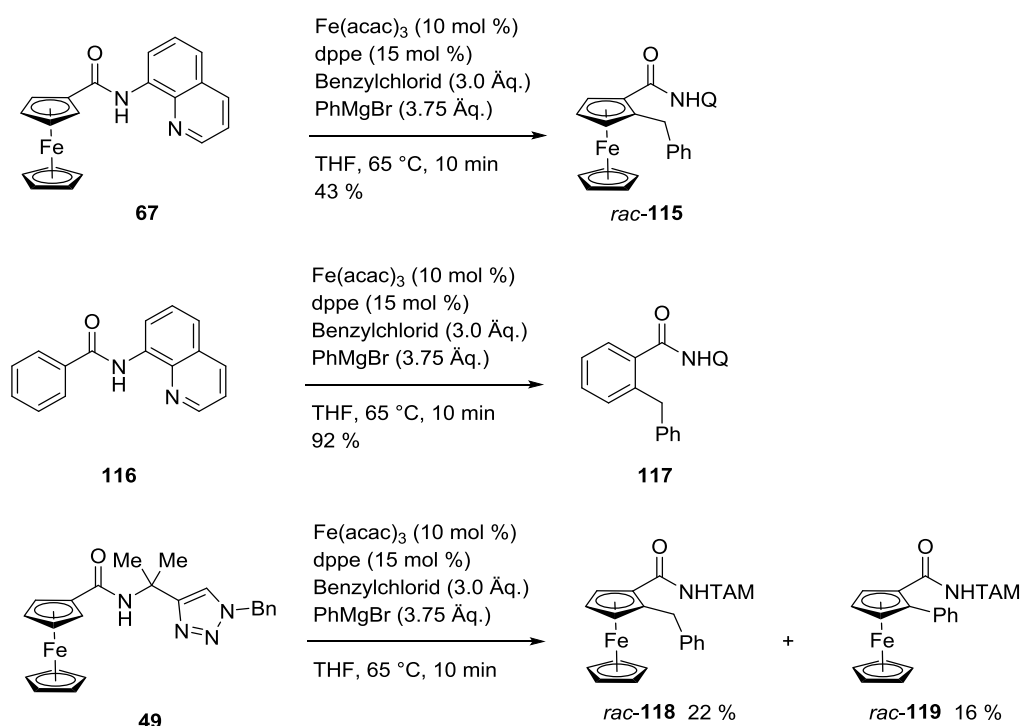
ACKERMANN *et al.* berichteten von einer analogen Reaktion unter Verwendung der TAM-Gruppe als ODG, bei der das GRIGNARD-Reagenz über einen Zeitraum von 30 Minuten zuge tropft wird.^[57] Hier wurde zudem die erste Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen vorgestellt (Schema 47). Der Vergleich der Ausbeuten von **114** und *rac*-**50** zeigt, dass die Reaktion an der Ferrocen-Verbindung im Vergleich zum Aromaten **113** deutlich schlechter ablief.



Schema 47: Von ACKERMANN *et al.* berichtete C-H-Aktivierung und Reaktion mit Allylchlorid.^[57]

Auf diesen ersten Ergebnissen aufbauend wurden nun weitere Untersuchungen zur C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten durchgeführt. Als erstes wurde die Methode nach COOK *et al.* an Ferrocencarbamid **67** durchgeführt und mit der nicht in der Literatur beschriebenen C-H-Aktivierung des Aromaten **116** verglichen (Schema 48). Genau wie am Beispiel von ACKERMANN

et al. ersichtlich zeigte sich auch hier, dass die *ortho*-Benzylierung des Ferrocen-Derivats **67** zu *rac*-**115** in einer schlechteren Ausbeute ablief als die Reaktion des vergleichbaren Aromaten **116** zur zuvor unbekanntenen Verbindung **117**. Neben *rac*-**115** wurde nicht umgesetztes Edukt reisoliert. In keiner der beiden Reaktionen konnte das Produkt einer zweifachen C-H-Aktivierung nachgewiesen werden, was diese Art der C-H-Aktivierung für die Synthese von planar-chiralen 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivaten und somit potentiellen chiralen Liganden interessant macht.

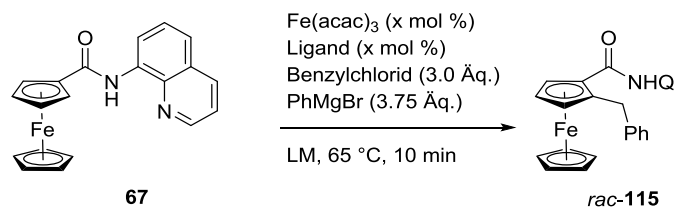


Schema 48: Eisen-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktion der Ferrocen-Derivate **67** und **49** mit Benzylchlorid sowie die vergleichbare Reaktion des Aromaten **116**.

Eine langsamere Zugabe von Phenylmagnesiumbromid (über 30 statt 10 Minuten) brachte keine Ausbeutesteigerung mit sich. Als Vergleichsreaktion wurde die *ortho*-Benzylierung mit Hilfe der TAM-Gruppe durchgeführt.^[100] Auch hier wurde die Ausgangsverbindung **49** nicht vollständig umgesetzt. Die Ausbeute des gewünschten Produktes *rac*-**118** war mit 22 % niedriger als bei derselben C-H-Aktivierungsreaktion von **67**, sodass die von ACKERMANN *et al.* vermutete höhere Reaktivität der TAM-Gruppe im Vergleich zur 8-Aminochinolinyl-Gruppe in diesem Fall nicht zu beobachten war. Zudem wurde mit dieser ODG überraschenderweise die Bildung des Nebenprodukts *rac*-**119** als Resultat einer Übertragung des GRIGNARD-Substituenten beobachtet.

Weitere Untersuchungen zur C-H-Aktivierung von **67** und Reaktion mit Benzylchlorid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigten, dass keine große Steigerung der Ausbeute erzielt werden konnte (Tabelle 3).

Tabelle 3: Veränderte Reaktionsbedingungen der *ortho*-Benzylierung von **67**. a) Konzentration bezogen auf **67**.

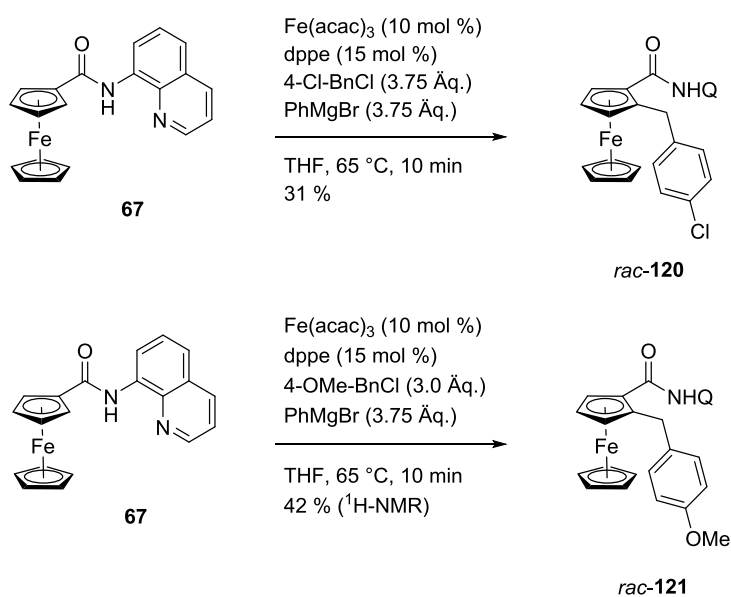


Eintrag	Fe(acac) ₃	Ligand	Lösungs- mittel ^{a)}	GRIGNARD	Ausbeute (<i>rac</i> -115)
1	10 mol%	dppe (15 mol%)	THF (0.1 M)	PhMgBr	43 %
2	20 mol%	dppe (30 mol%)	THF (0.1 M)	PhMgBr	57 %
3	20 mol%	dppen (30 mol%)	THF (0.1 M)	PhMgBr	22 %
4	10 mol%	dppe (15 mol%)	Toluol (0.1 M)	PhMgBr	keine Reaktion
5	10 mol%	dppe (15 mol%)	THF (0.1 M)	MeMgBr	komplexe Produktmischung
6	10 mol%	dppe (15 mol%)	THF (1 M)	PhMgBr	49 %

Die Verwendung von 20 mol% des Katalysators verbesserte die Ausbeute geringfügig (Eintrag 2). Der Wechsel des Liganden von dppe zum weniger flexiblen 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (dppen) reduzierte die Ausbeute deutlich (Eintrag 3). Während in der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung der Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Toluol nur eine minimale Erniedrigung der Ausbeute mit sich brachte, fand die Reaktion in diesem Fall in Toluol gar nicht statt (Eintrag 4). Dies deutet darauf hin, dass die intermediären Eisen-Komplexe stark durch THF, oder möglicherweise auch andere Ether wie Dioxan oder DME, stabilisiert werden. Die Verwendung des in der Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung sehr reaktiven Methylmagnesiumbromids anstelle von Phenylmagnesiumbromid führte zwar zu einer kompletten Umsetzung von **67**, jedoch wurde eine komplexe Produktmischung erhalten, aus der weder *rac*-115 noch ein anderes Produkt eindeutig identifiziert werden konnte (Eintrag 5). Zudem wurde in nicht näher untersuchtem Ausmaß bei jeder Reaktion mit Phenylmagnesium-

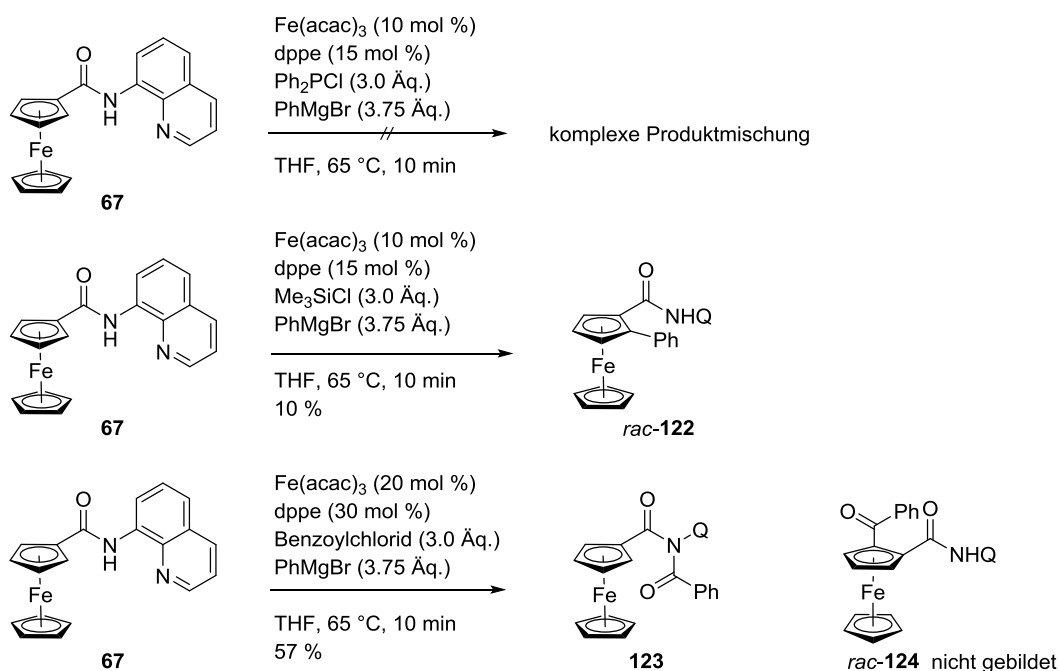
bromid dessen Homokupplungsprodukt Biphenyl in deutlichen Mengen gebildet. Die Erhöhung der Konzentration bezogen auf **67** brachte eine kleine Ausbeutesteigerung von 43 % auf 49 % (Eintrag 6).

Zusammenfassend wurden also zwei mögliche Ursachen für die moderaten Ausbeuten bei den vorgestellten C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocen-Derivaten festgestellt. Zum einen bildet sich bei der Verwendung von Phenylmagnesiumbromid und eines Alkylhalogenids wie Benzylchlorid unter Eisen-Katalyse das Homokupplungsprodukt Biphenyl, was die für die C-H-Aktivierung benötigte Menge von Phenylmagnesiumbromid und Benzylchlorid erniedrigt. Zum anderen kann in einigen Fällen nach der C-H-Aktivierung, wie bei der Reaktion von **49** ersichtlich (Schema 48), die Übertragung der Phenyl-Gruppe stattfinden. Somit erfüllt Benzylchlorid dieselbe Rolle wie etwa DCIB nach den zuvor vorgestellten Mechanismen (vgl. Schemata 44-45). Die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen ist scheinbar, im Gegensatz zur C-H-Aktivierung von Aromaten wie **116**, mit der C-H-Aktivierungsreaktion der Ferrocen-Derivate **49** und **67** vergleichbar, sodass keine hohen Ausbeuten erzielt werden. NAKAMURA et al. nutzten in einer zu den Methoden von COOK *et al.* sowie ACKERMANN *et al.* vergleichbaren Eisen-katalysierten *ortho*-Alkylierung 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid als GRIGNARD-Reagenz ein, jedoch wurde auch hier in einigen Fällen das Produkt der *ortho*-Arylierung in recht hohen Ausbeuten erhalten.^[101]



Schema 49: C-H-Aktivierung von **67** mit substituierten Benzylchloriden.

Anschließend wurden weitere C-H-Aktivierungsreaktionen von **67** mit Elektrophilen getestet. Durch den Ergebnisvergleich der Reaktionen mit Benzylchlorid, 4-Chlorbenzylchlorid und 4-Methoxybenzylchlorid sollte untersucht werden, inwiefern elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten die Ausbeute beeinflussen (Schema 49). Da *rac*-**120** trotz einer größeren Menge an 4-Chlorbenzylchlorid in 31 % erhalten wurde, bringt ein elektronenziehender Substituent demnach eine kleine Erniedrigung der Ausbeute mit sich. Bei der Reaktion von **67** mit 4-Methoxybenzylchlorid konnte das Produkt *rac*-**121** leider nicht in reiner Form isoliert und vollständig charakterisiert werden. Aus dem erhaltenen ¹H-NMR-Spektrum lässt sich eine verunreinigte Mischung von *rac*-**121** und **67** erkennen. Zusammen mit der isolierten Menge lässt sich die Ausbeute auf 42 % abschätzen. Im hochaufgelösten Massenspektrum konnte *rac*-**121** identifiziert werden.



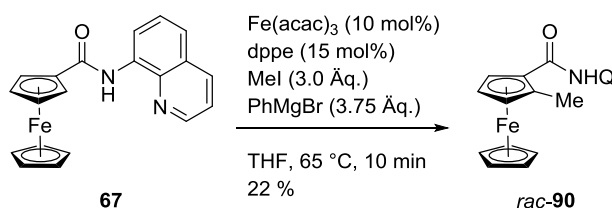
Schema 50: Weitere Versuche zur C-H-Funktionalisierung von **67**.

Neben der grundsätzlichen Knüpfung von C-C-Bindungen ist es das Ziel dieser Arbeit, auch Strukturmerkmale bekannter chiraler Ferrocen-Liganden mittels C-H-Aktivierungsreaktionen aufbauen zu können. Deshalb wurden die drei in Schema 50 abgebildeten Reaktionen getestet.

Die PAR_2 -Gruppe ist eine der am häufigsten anzutreffenden koordinierenden Gruppen an chiralen Ferrocen-Liganden.^[42] Bei der Reaktion von **67** mit Chlordiphenylphosphan wurde leider nur eine komplexe Reaktionsmischung erhalten, aus der das gewünschte Produkt nicht isoliert

werden konnte. Die Reaktion mit Trimethylsilylchlorid dagegen lieferte nur *rac*-**122** als Produkt in geringer Ausbeute. Außerdem wurde die Reaktion von **67** mit Benzoylchlorid getestet. Da die Eisen-katalysierte Kreuzkupplung von GRIGNARD-Reagentien mit Carbonsäurechloriden bekannt ist,^[102] war die Vermutung, dass parallel dazu das nach der C-H-Aktivierung entstehende Eisen-Intermediat ebenfalls fähig ist, mit Benzoylchlorid unter Bildung von *rac*-**124** zu reagieren. Im Anschluss könnte dann eine Reaktion mit Phenyllithium unter Ausbildung eines tertiären Alkohols erfolgen. Leider konnte nur **123** als Produkt einer *N*-Acylierung isoliert werden. Da das erste Äquivalent des zugegebenen GRIGNARD-Reagenzes das Amid deprotoniert, ist die Reaktion zu **123** nicht überraschend.

Des Weiteren wurde Methyljodid als Elektrophil eingesetzt (Schema 51). In dieser Reaktion wurde im Gegensatz zur Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung ausschließlich das 1,2-disubstituierte Ferrocen-Derivat *rac*-**90** erhalten. Die Ausbeute war jedoch niedrig.



Schema 51: Eisen-katalysierte *ortho*-Methylierung von **67** mit Methyljodid.

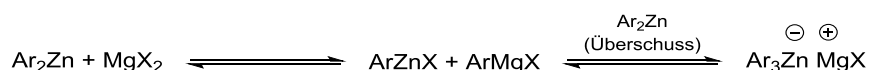
Da kein Fortschritt bei dieser Art von C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten ersichtlich wurde, wurde die Strategie wieder auf die Übertragung des GRIGNARD-Substituenten gewechselt.

2.2.3. Eisen-katalysierte *ortho*-Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten mit *in situ* hergestellten Organozink-Verbindungen

Die hier verfolgte Strategie beruhte darauf, dass aus einem GRIGNARD-Reagenz und einem Zink-Salz *in situ* die entsprechende Organozink-Verbindung gebildet wird. Im Anschluss soll der entsprechende Substituent analog zu den Schemata 44 und 45 auf das Ferrocen-Derivat übertragen werden. Als wichtigste Referenzen dienten die von NAKAMURA *et al.* entwickelte *ortho*-Alkylierung von Arenen und Alkenen,^[33] sowie die von ACKERMANN *et al.* beschriebene *ortho*-

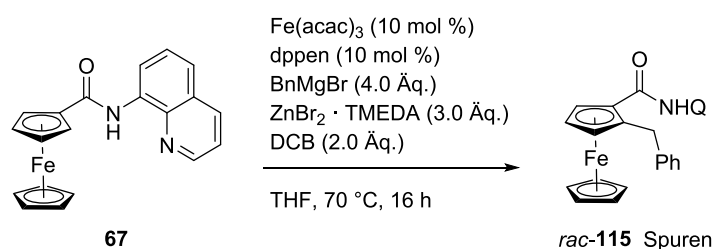
Arylierung.^[71] Daneben sind weitere C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung der 8-Aminochinolinyl-Gruppe oder der TAM-Gruppe als ODG bekannt, wobei alle sehr ähnliche Katalysatorsysteme nutzen.^[97]

Die genaue Natur der *in situ* hergestellten Organozink-Verbindung wurde bislang nicht näher untersucht. Auf Grund des Verhältnisses des eingesetzten GRIGNARD-Reagenzes zur Menge des Zink-Salzes lässt sich abschätzen, ob in erster Linie RZnX bei einem Verhältnis von 1:1 oder ob R₂Zn bei einem Verhältnis von 2:1 gebildet wird. Zudem wurde in einigen Fällen vom Einsatz eines zusätzlichen Äquivalents des GRIGNARD-Reagenzes zur Deprotonierung des Amids berichtet.^[97] Außerdem ist das SCHLENK-Gleichgewicht in diesem Zusammenhang wichtig. So verschiebt sich das Gleichgewicht bei einem Überschuss an vorliegendem R₂Zn zum Zinkat-Komplex R₃Zn⁻, welcher nucleophiler als R₂Zn ist und eine Transmetallierung schneller eingeht (Schema 52).^[103]



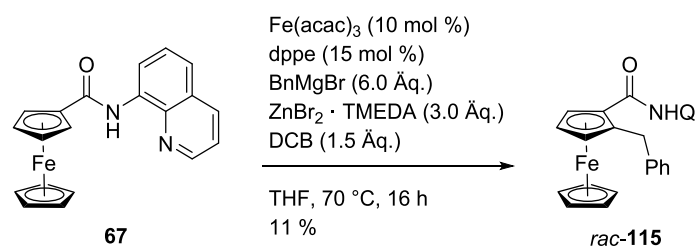
Schema 52: SCHLENK-Gleichgewicht von Organozink- und GRIGNARD-Verbindungen.^[103]

Zunächst wurde die *ortho*-Benzylierung getestet, welche in der zuvor vorgestellten Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung nicht funktionierte. Unter den Reaktionsbedingungen von NAKAMURA *et al.* mit dem Unterschied, dass statt DCIB das kommerziell erhältliche DCB eingesetzt wurde, war die C-H-Aktivierung von **67** nicht erfolgreich.^[33] Das Produkt *rac*-**115** wurde nur in Spuren gebildet (Schema 53).



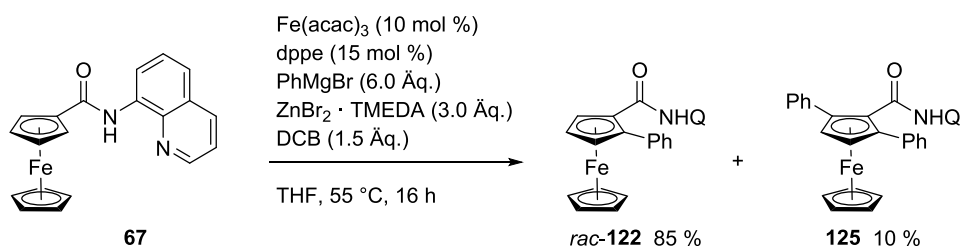
Schema 53: Versuch zur Eisen-katalysierten *ortho*-Benzylierung von **67**.

Wurden dagegen dppe als Ligand verwendet und das Verhältnis zwischen Benzylmagnesiumbromid und ZnBr₂ · TMEDA auf 2:1 erhöht, konnte *rac*-**115** in 11 % erhalten werden (Schema 54). Die Menge an DCB wurde auf 1.5 Äquivalente herabgesetzt, da in der Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung von SHI *et al.* diese Menge ausreichend war.^[36]



Schema 54: Eisen-katalysierte *ortho*-Benzylierung von **67**.

Dass diese Zusammensetzung an Reagentien die C-H-Aktivierung von **67** in sehr guten Ausbeuten ermöglicht, konnte anschließend am Beispiel der *ortho*-Phenylierung gezeigt werden, bei der **67** vollständig umgesetzt, und das gewünschte Produkt *rac*-**122** in 85 % erhalten wurde (Schema 55). In diesem ersten Vergleich ist ein C(sp²)-Zentrum also reaktiver als ein C(sp³)-Zentrum. Die doppelte C-H-Aktivierung konnte ebenfalls anhand der Bildung des Nebenproduktes **125** beobachtet werden. Die Ölbadtemperatur von 55 °C war in diesem Beispiel ausreichend. Dünnschichtchromatographie sowie säulenchromatographische Reinigungen wurden bei allen bisher präsentierten Ferrocen-Derivaten mit einem Laufmittel bestehend aus PE und EE durchgeführt. Die Verbindungen *rac*-**122** und **125** hatten jedoch in allen getesteten Mischungsverhältnissen von PE/EE denselben Retentionsfaktor wie **67**, sodass der vollständige Umsatz mittels DC und **67** als Referenz nicht beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund wurde mit Toluol und EE im Verhältnis 20:1 als Laufmittel gearbeitet, da auch Mischungen von PE/MTBE oder PE/DCM keine Trennung von *rac*-**122** und **125** ermöglichten.



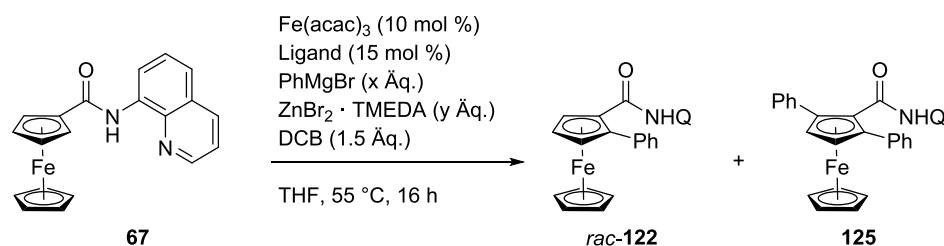
Schema 55: Erfolgreiche Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung von **67**.

Weitere Informationen über diese Art der C-H-Aktivierung konnten in den folgenden Untersuchungen erlangt werden (Tabelle 4).

Im Gegensatz zur C-H-Aktivierung unter Einsatz von Elektrophilen nach Cook *et al.* ist der Einsatz von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ für die *ortho*-Phenylierung essentiell (Eintrag 1), da in Abwesenheit

von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ keine Reaktion stattfand (Eintrag 2). Die Verwendung von dppe als zusätzlichem Liganden ist ebenfalls entscheidend, da ansonsten keine Umsetzung beobachtet wurde (Eintrag 3). Zudem wurde eine Modifikation der Versuchsvorschrift untersucht. Zum einen wurden wie in den Versuchsvorschriften nach NAKAMURA *et al.* und ACKERMANN *et al.* **67** und $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ in THF vorgelegt und Phenylmagnesiumbromid anschließend dazugegeben. Danach erfolgte die Zugabe des Katalysators. Zum anderen wurde **67** erst nach der *in situ* Herstellung der Organozink-Verbindung in THF gelöst zusammen mit dem Katalysator dazugegeben. In beiden Fällen fand die C-H-Aktivierungsreaktion gleichermaßen statt, sodass der erste Schritt, die Deprotonierung des Amids durch das GRIGNARD-Reagenz, nicht zwingend erforderlich ist. Auf Grund der im Vergleich zu GRIGNARD -Reagentien geringeren Basizität der Organozink-Verbindungen findet die Deprotonierung des Amids im zweiten Fall vermutlich nur in geringem Ausmaß statt.

Tabelle 4: Untersuchungen zur Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung von **67**.

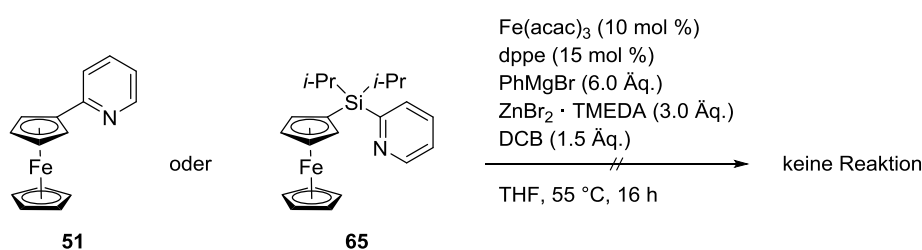


Eintrag	Ligand (15 mol%)	$\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ (Äq.)	PhMgBr (Äq.)	Ausbeute (<i>rac</i> -122)	Ausbeute (125)
1	dppe	3.0	6.0	85 %	10 %
2	dppe	-	6.0	-	-
3	-	3.0	6.0	-	-
4	dppe	2.0	6.0	94 %	2 %
5	dppe	2.0	4.0	86 %	6 %

Des Weiteren wurde der Einfluss der Variation des Mengenverhältnisses zwischen dem eingesetzten GRIGNARD-Reagenz und $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ auf die Ausbeute untersucht. Die Reduzierung der Menge von $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$ auf zwei Äquivalente führte dazu, dass das gewünschte Produkt *rac*-**122** in einer noch höheren Ausbeute von 94 % gebildet wurde (Eintrag 4). Somit könnte durch die Verschiebung des SCHLENK-Gleichgewichts auf die Seite des Zinkats (s. Schema 52)

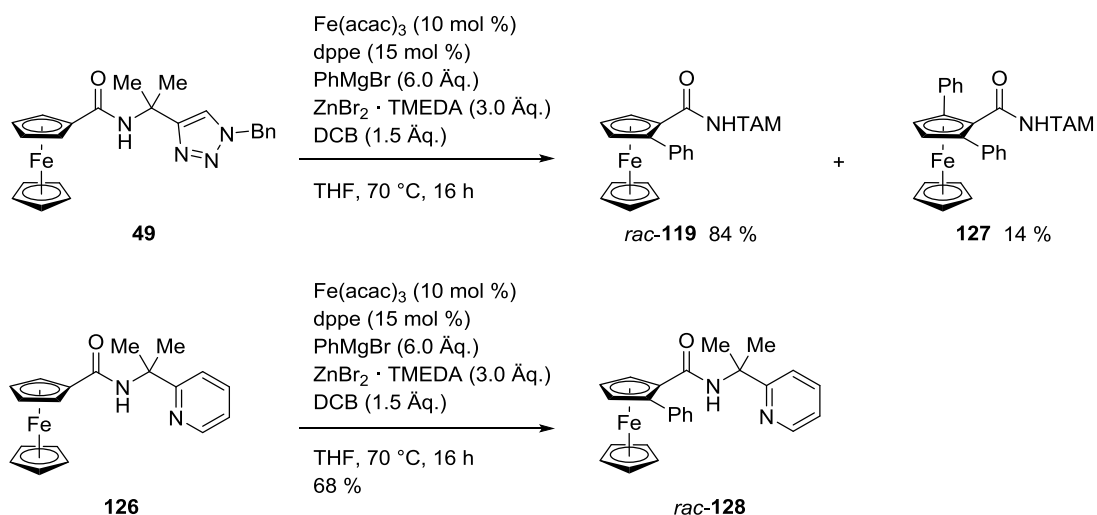
ein positiver Effekt auf die Ausbeute bestehen. Wird außerdem die Menge von Phenylmagnesiumbromid auf vier Äquivalente reduziert, so wird die Gesamtausbeute nur geringfügig reduziert und *rac*-**122** in 86 % Ausbeute erhalten (Eintrag 5).

Da die Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung nach dieser Methode an 2-Pyridylferrocen (**51**) in Abwesenheit von ZnBr₂ · TMEDA ohne Erfolg schon durchgeführt wurde (Schema 43), wurde die *ortho*-Phenylierung von **51** sowie des Silyl-verbrückten **65** erneut unter Verwendung von ZnBr₂ · TMEDA getestet (Schema 56). Leider konnte kein Umsatz beobachtet werden und **51** bzw. **65** wurden zurückgewonnen.



Schema 56: Erfolgreiche Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung von **51** und **65**.

Dagegen konnten **49** und **126** in guten bis sehr guten Ausbeuten in der Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung zu *rac*-**119** bzw. *rac*-**128** umgesetzt werden (Schema 57). Nur im Fall der TAM-Gruppe konnte das Nebenprodukt **127** als Ergebnis einer doppelten C-H-Aktivierung isoliert werden. Die TAM-Gruppe zeigte in diesem Beispiel somit eine ebenso hohe Reaktivität wie zuvor gezeigt die 8-Aminochinolinyl-Gruppe. Dagegen wies das Amid **126** mit einer 2-Pyridyl-Gruppe eine geringere Reaktivität auf. Das Element der planaren Chiralität der Verbindungen *rac*-**119** bzw. *rac*-**128** lässt sich gut im ¹H-NMR-Spektrum beobachten. Während die geminalen Methyl-Gruppen in den achiralen Verbindungen **49**, **126** und **127** als Singulett mit einer Intensität von 6H erscheinen, sind diese in *rac*-**119** bzw. *rac*-**128** diastereotop und ergeben separate Singuletts mit einer Intensität von 3H.

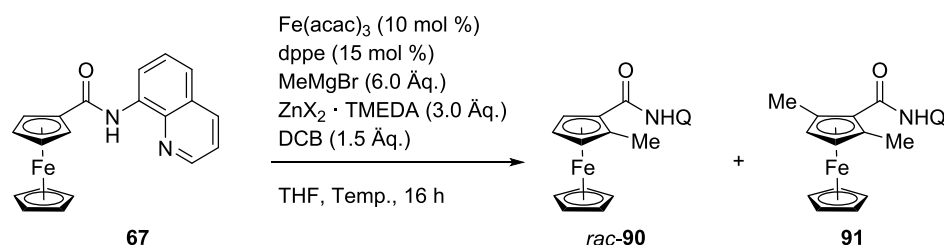


Schema 57: Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung der Ferrocencarbamide **49** und **126**.

Nach diesen Ergebnissen zu urteilen sind scheinbar nur Ferrocen-Derivate mit einer bidentaten ODG geeignete Substrate für diese Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung.

Als nächstes wurde die Eisen-katalysierte *ortho*-Methylierung untersucht. Die Ergebnisse der C-H-Aktivierung von **67** sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Untersuchungen zur *ortho*-Methylierung von **67**. a) Reaktion an Luft

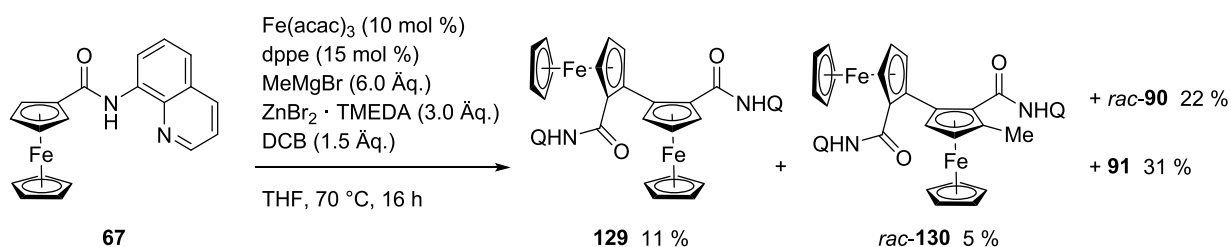


Eintrag	[Zn] (3.0 Äq.)	Ölbadtemperatur	Ausbeute (rac-90)	Ausbeute (91)
1	ZnBr ₂ · TMEDA	55 °C	38 %	17 %
2	ZnCl ₂ · TMEDA	55 °C	42 %	7 %
3	ZnBr ₂	55 °C	6 %	-
4	ZnBr ₂ · TMEDA	70 °C	22 %	31 %
5	ZnCl ₂ · TMEDA	70 °C	18 %	24 %
6 ^{a)}	ZnBr ₂ · TMEDA	55 °C	33 %	8 %

Zu Beginn wurde die *ortho*-Methylierung unter den für die *ortho*-Phenylierung sehr erfolgreichen Reaktionsbedingungen getestet (Eintrag 1). Trotz eines fast vollständigen Umsatzes von **67** wurde das gewünschte Produkt **rac-90** in nur 38 % Ausbeute erhalten. Neben der Bildung

von weiteren Nebenprodukten (*vide infra*) fand eine doppelte C-H-Aktivierung statt, und Nebenprodukt **91** wurde gebildet. Während ZnBr₂ nur 6 % *rac-90* lieferte (Eintrag 3), was ein weiteres Beispiel für den positiven Einfluss von TMEDA für diesen Reaktionstyp ist, konnte die Ausbeute von *rac-90* mit ZnCl₂ · TMEDA geringfügig gesteigert werden (Eintrag 2). Die Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 70 °C führte zwar zu einem vollständigen Umsatz von **67**, jedoch wurde die doppelte C-H-Aktivierung damit begünstigt (Einträge 4-5). Die Gesamtausbeute von *rac-90* und **91** wurde dadurch nicht erhöht. Zudem wurde die Reaktionsmischung nach dem Ansetzen der Reaktion unter Argon an der Luft für 16 h bei 55 °C gerührt (Eintrag 6), da die Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung mit GRIGNARD-Reagentien und Sauerstoff als Oxidationsmittel bekannt, eine präzise kontrollierte Einleitung von Sauerstoff hierfür aber notwendig ist.^[28] Die Kombination aus DCB und Luftsauerstoff als Oxidationsmittel führte leider nicht zu einer höheren Ausbeute.

Unter den Reaktionsbedingungen von Eintrag 5 konnten zwei weitere Nebenprodukte isoliert werden, was eine Erklärung für die moderate Ausbeute an *rac-90* (und **91**) trotz des vollständigen Umsatzes ist. Die Produkte **129** und *rac-130* sind das Ergebnis einer neuartigen Eisen-katalysierten dehydrogenierenden Dimerisierung der Ausgangsverbindung **67** (Schema 58).



Schema 58: Eisen-katalysierte Dimerisierung von **67** als Nebenreaktion bei der Eisen-katalysierten *ortho*-Methylierung.

Diese Nebenreaktion wurde bei Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen bislang nicht beschrieben. Die Cobalt-vermittelte Dimerisierung von 8-Aminochinolinylbenzamidin ist dagegen bekannt.^[104] Für den Mechanismus kommen mindestens zwei Möglichkeiten in Frage. Zum einen könnte eine oxidative aromatische Kupplung entweder über einen Radikalmechanismus oder LEWIS-Säure-vermittelt stattgefunden haben, welche unabhängig von einer C-H-Aktivierung der *ortho*-Position abläuft.^[105] Zum anderen könnten nach der *ortho*-C-H-Aktivie-

rung und Bildung eines Komplexes vom Typ **100** oder **107** (Schemata 44 und 45) ein Ligandenaustausch und eine weitere C-H-Aktivierung von **67** stattfinden. Die reduktive Eliminierung würde anschließend das Produkt freisetzen. Der zweite Vorschlag wurde z. B. bei der Ruthenium- oder Cobalt-katalysierten Dimerisierung von 2-Phenylpyridin (**18**) diskutiert.^[106] In einem ersten Versuch zur Steigerung der Ausbeute von **129** wurde DCB weggelassen, um die *ortho*-Methylierung zu unterdrücken. Stattdessen wurde unter den Bedingungen nach Schema 58 die Reaktion unter Argon angesetzt und anschließend an der Luft für 16 h gerührt, sodass der Luftsauerstoff als Oxidationsmittel dienen sollte. Dabei wurde **129** jedoch gar nicht und *rac*-**90** in niedriger Ausbeute (nicht isoliert) gebildet.

Von Verbindung **129** konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erlangt werden (Abbildung 8).

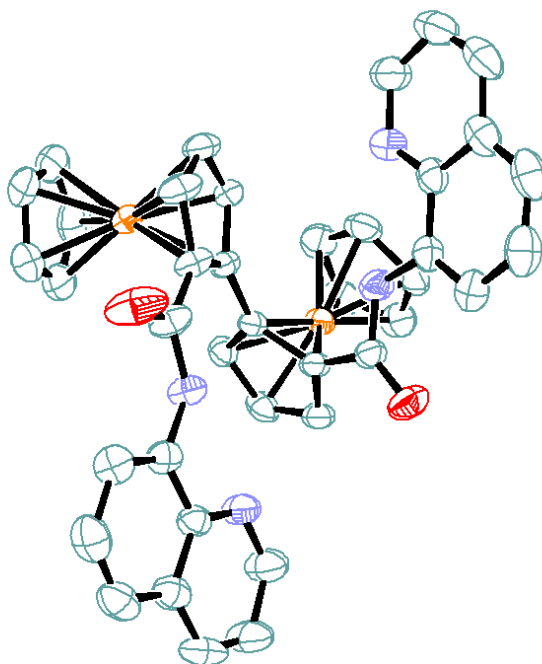
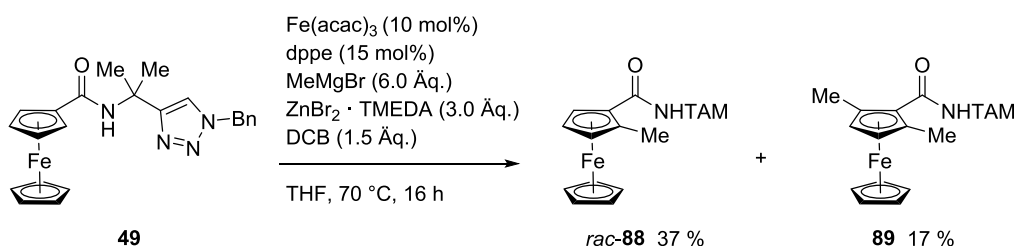


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung von **129**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen; blau (C), orange (Fe), rot (O), violett (N).

Es zeigte sich, dass von **129** ausschließlich die *rac*-Form gebildet wurde. Die sterische Hinderung zwischen den 8-Aminoquinolinyl-Gruppen und den Cp-Ringen wäre in der *meso*-Form vermutlich größer, weshalb die *rac*-Form bevorzugt wird. DFT-Rechnungen von *rac*- und *meso*-

Form zeigten jedoch keinen nennenswerten energetischen Unterschied.^[107] So betragen die berechneten Grundzustandsenergien für die *meso*-Form -4439.09446 au und für die *rac*-Form -4439.09815 au ($1 \text{ au} = 4.3597 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, *atomic unit*), so dass die *rac*-Form minimal stabiler ist. Aus der Kristallstruktur ist ersichtlich, dass die beiden Ferrocen-Einheiten einen Torsionswinkel von 120° einnehmen. Während eine der Carbamid-Gruppen fast coplanar zum Cp-Ring steht (17°), ist die zweite 8-Aminochinolinyl-Gruppe um 66° zur Cp-Ebene verdreht. An der Verbindung **129** ist eine C-H-Aktivierung nun genau so möglich wie an **67**, sodass mit *rac*-**130** das Produkt einer einfachen *ortho*-Methylierung von **129** gebildet wurde. Die doppelte *ortho*-Methylierung von **129** fand höchstwahrscheinlich ebenfalls statt, da während der Säulenchromatographie eine weitere gelbe Bande kurz vor *rac*-**130** beobachtet wurde, jedoch konnte das entsprechende Produkt auf Grund einer zu geringen Menge nicht charakterisiert werden.

Die *ortho*-Methylierung des Ferrocen-Derivats **49** mit der TAM-Gruppe als ODG wurde ebenfalls überprüft (Schema 59).^[100]

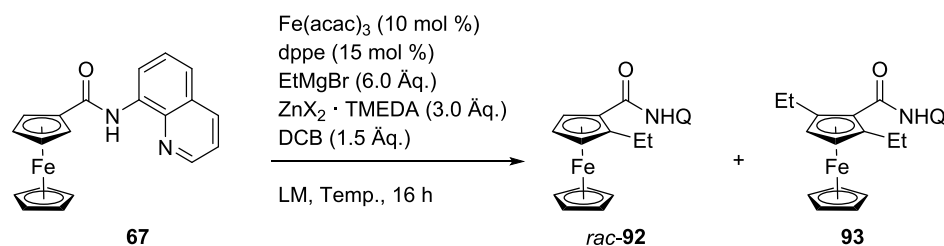


Schema 59: Eisen-katalysierte *ortho*-Methylierung von **49**.

Die erhaltenen Ausbeuten der Produkte *rac*-**88** und **89** waren dem Ergebnis der *ortho*-Methylierung von **67** ähnlich. Jedoch war im Gegensatz zu **67** die Ausgangsverbindung **49** nicht vollständig umgesetzt, sondern konnte zu 25 % wiedergewonnen werden. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur, die Nutzung von Mikrowellenstrahlung zum Erhitzen sowie die Verwendung von $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ konnten die Ausbeute von *rac*-**88** allerdings nicht erhöhen.^[100] Mögliche Produkte einer dehydrogenierenden Dimerisierung von **49** und einer nachfolgenden C-H-Aktivierung konnten nicht isoliert werden, sodass die moderaten Ausbeuten hier vermutlich nicht auf unerwartete Nebenreaktionen zurückzuführen sind.

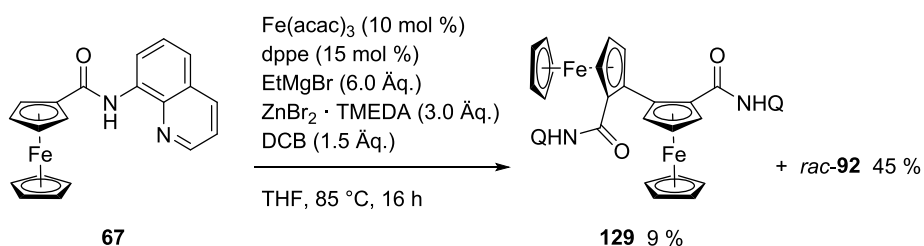
Da keine besseren Ausbeuten für die Synthese von *rac*-**88** bzw. *rac*-**90** erzielt werden konnten, wurde die *ortho*-Ethylierung von **67** getestet, um weitere Erkenntnisse über die Eisen-katalysierte *ortho*-Alkylierung von Ferrocen-Derivaten zu gewinnen (Tabelle 6).

Tabelle 6: Untersuchungen zur *ortho*-Ethylierung von **67**.



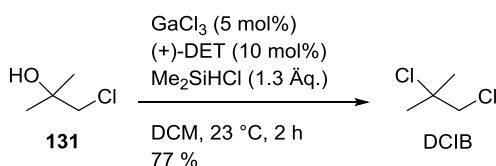
Eintrag	[Zn]	Lösungsmittel	Ölbadtemperatur	Ausbeute (<i>rac</i> - 92)	Ausbeute (93)
1	ZnBr ₂ · TMEDA	THF	55 °C	23 %	-
2	ZnBr ₂ · TMEDA	THF	70 °C	36 %	-
3	ZnBr ₂ · TMEDA	THF	85 °C	45 %	4 %
4	ZnCl ₂ · TMEDA	THF	85 °C	48 %	Spuren
5	ZnBr ₂ · TMEDA	CPME/THF 1:1	110 °C	39 %	Spuren

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte die Ausbeute des gewünschten Produktes *rac*-**92** von zunächst 23 % auf 45 % verbessert werden. (Einträge 1 bis 3). Das Nebenprodukt **93** wurde nur bei erhöhter Temperatur isoliert (Eintrag 3). Wurde ZnCl₂ · TMEDA verwendet, so konnte ähnlich wie bei der *ortho*-Methylierung die Ausbeute des 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivats im Vergleich zu ZnBr₂ · TMEDA leicht gesteigert werden (Eintrag 4). Cyclopentylmethylether (CPME) findet in der Industrie u.a. wegen der geringeren Löslichkeit in Wasser, des höheren Siedepunktes und der geringeren Neigung zur Bildung von Peroxiden im Vergleich zu anderen etherischen Lösungsmitteln wie Et₂O und THF immer mehr Gebrauch.^[108] In einer 1:1-Mischung von CPME und THF und einer Ölbadtemperatur von 110 °C konnte die Ausbeute an *rac*-**92** jedoch nicht weiter gesteigert werden (Eintrag 5). Bei höheren Reaktionstemperaturen (Einträge 3 bis 5) konnte auch bei der *ortho*-Ethylierung die Bildung des Dimerisierungsproduktes **129** beobachtet werden (Schema 60).



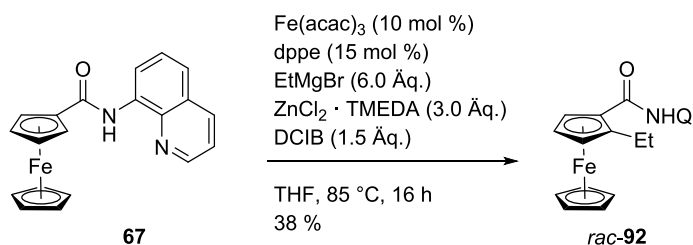
Schema 60: Erneute Beobachtung der Dimerisierung von **67** bei einer Eisen-katalysierten *ortho*-Alkylierung.

Im Gegensatz zum kommerziell erhältlichen DCB musste DCIB zunächst synthetisiert werden. Bei der ersten getesteten Methode, der Hydrochlorierung von 3-Chlor-2-methylpropen mittels Hydrolyse von Trimethylsilylchlorid,^[109] wurde DCIB (106 °C Siedetemperatur) zwar gebildet, eine nachfolgende destillative Trennung vom ebenfalls gebildeten Hexamethyldisiloxan (100 °C Siedetemperatur) war jedoch nicht erfolgreich. Dagegen lieferte die Gallium-katalysierte Chlorierung des tertiären Alkohols **131** nach der destillativen Reinigung DCIB in 77 % Ausbeute (Schema 61).^[110]



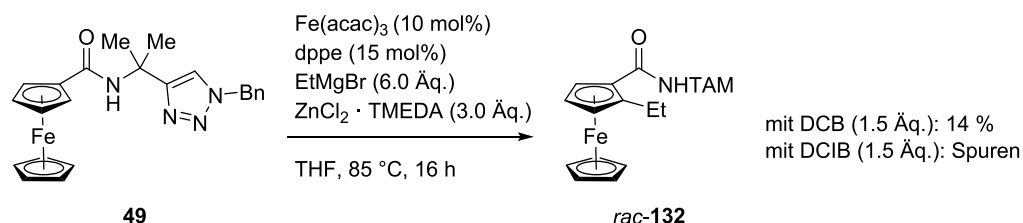
Schema 61: Literaturbekannte Synthese von DCIB.^[110] (+)-DET = (+)-Diethyltartrat.

Wurde DCIB anstelle von DCB in der *ortho*-Ethylierung von **67** getestet, wurden statt 48 % (Tabelle 6, Eintrag 4) nur noch 38 % des Produkts *rac*-**92** erhalten (Schema 62).



Schema 62: Eisen-katalysierte *ortho*-Ethylierung von **67** mit DCIB als Oxidationsmittel.

Bei der Eisen-katalysierten *ortho*-Ethylierung von **49** wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten.

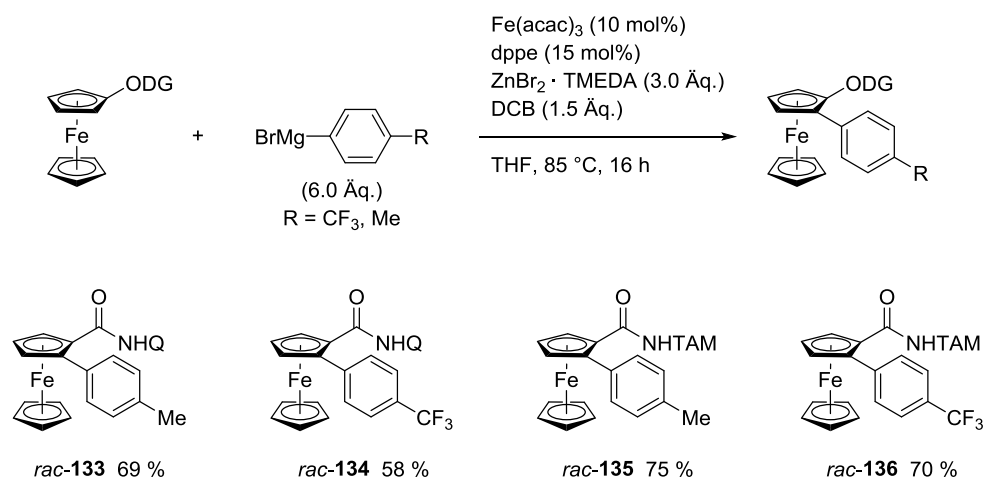


Schema 63: Vergleich zwischen DCB und DCIB bei der *ortho*-Ethylierung von **49**.

Während mit DCB 14 % des gewünschten Produktes *rac*-**132** gebildet wurden, konnte dieses bei der Verwendung von DCIB nur in Spuren nachgewiesen werden (Schema 63). In diesem Vergleich war die TAM-Gruppe bei der hier untersuchten *ortho*-Ethylierung die eindeutig schlechtere ODG. Bei den untersuchten Eisen-katalysierten *ortho*-Alkylierungen unter Verwendung von $\text{ZnX}_2 \cdot \text{TMEDA}$ konnten somit nur Ausbeuten von maximal 48 % des gewünschten 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivats erhalten werden, wobei mit $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{TMEDA}$ geringfügig bessere Ausbeuten erhalten wurden als mit $\text{ZnBr}_2 \cdot \text{TMEDA}$. Der Einsatz von DCIB anstelle von DCB konnte die Ausbeuten nicht erhöhen.

Auf Grund der hohen Ausbeuten bei der *ortho*-Phenylierung von **49** und **67** wurden weitere Aryl-GRIGNARD-Reagentien getestet. Diese wurden aus den entsprechenden Arylbromiden durch die Umsetzung mit Magnesium in THF erhalten, und anschließend wurde eine Titration zur Konzentrationsbestimmung durchgeführt.^[111] Die kommerziell erhältlichen GRIGNARD-Reagentien mussten ebenfalls vor dem Gebrauch in C-H-Aktivierungsreaktionen titriert werden, da die tatsächliche Konzentration zum Teil deutlich unter der angegebenen Konzentration lag.

Die zwei getesteten GRIGNARD-Reagentien, (4-Trifluormethylphenyl)magnesiumbromid sowie 4-Methylphenylmagnesiumbromid lieferten selektiv 1,2-disubstituierte Produkte in guten Ausbeuten, allerdings waren diese etwas geringer als bei der Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung von **49** bzw. **67** (Schema 64).

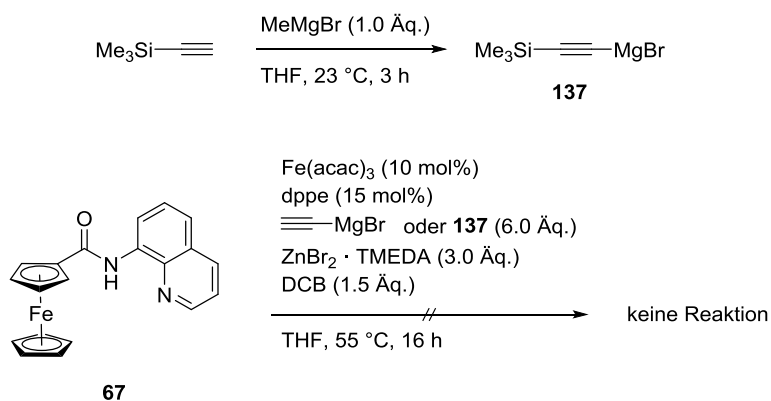


Schema 64: Weitere erfolgreiche *ortho*-Arylierungen von Ferrocen-Derivaten mittels Eisen-Katalyse.

Bei der Reaktion mit (4-Trifluormethylphenyl)magnesiumbromid zeigte sich, dass auch bei 85 °C Reaktionstemperatur die Edukte **49** bzw. **67** nicht vollständig umgesetzt wurden, sodass elektronenziehende Substituenten am GRIGNARD-Reagenz die Reaktivität vermutlich herabsetzen. Außerdem zeigte sich, dass die TAM-Gruppe in diesen Beispielreaktionen die bessere ODG war. Eine Steigerung der Ausbeute durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur war bei der Reaktion mit 4-Methylphenylmagnesiumbromid zu beobachten, da die eingesetzte Ausgangsverbindung bei 85 °C fast vollständig umgesetzt wurde und die Ausbeuten von *rac-133* bzw. *rac-135* bei 70 °C geringer waren.^[100]

Insgesamt stellen diese Ergebnisse das bislang beste Beispiel für eine C-H-Aktivierung von Ferrocen-Verbindungen zur Synthese von planar-chiralen 1,2-disubstituierten Derivaten unter Verwendung einer bidentaten ODG dar. Die bisher beste literaturbekannte Methode ist die Palladium-katalysierte Monoalkylierung sowie -arylierung von **67** in Ausbeuten von maximal 45 %, wobei hauptsächlich die doppelte C-H-Aktivierung von **67** beobachtet wurde.^[83]

Des Weiteren wurde die *ortho*-Alkinylierung von **67** untersucht. Neben dem kommerziell erhältlichen Ethynylmagnesiumbromid wurde (Trimethylsilyl)ethynylmagnesiumbromid (**137**) synthetisiert,^[112] und unter den bislang geeigneten Reaktionsbedingungen getestet (Schema 65).



Schema 65: Synthese von **137** (oben) und Versuche zur *ortho*-Alkinylierung von **67**.

Leider wurde keine Reaktion beobachtet und die Ausgangsverbindung **67** quantitativ zurückgewonnen. Dass eine *ortho*-Alkinylierung mittels Eisen-Katalyse und durch Einsatz der TAM-Gruppe auf einem anderen Weg möglich ist, konnten ACKERMANN *et al.* vor kurzem aufzeigen, allerdings wurde keine *ortho*-Alkinylierung des entsprechenden Ferrocen-Derivats **49** berichtet.^[113]

2.2.4. Untersuchungen zur enantioselektiven Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung

Die einfachste Möglichkeit, die bislang in racemischer Form erhaltenen planar-chiralen Ferrocen-Derivate enantioselektiv herzustellen, bestünde darin, einen chiralen Liganden anstelle von dppe einzusetzen. Auf Grund der sehr guten Ausbeuten wurde die *ortho*-Phenylierung von **49** bzw. **67** als Testreaktion gewählt. Der Fokus wurde wiederum auf *P,P*-Liganden gelegt. Die kommerziell erhältlichen chiralen Liganden, welche getestet wurden, sind in Abbildung 9 zusammengefasst.

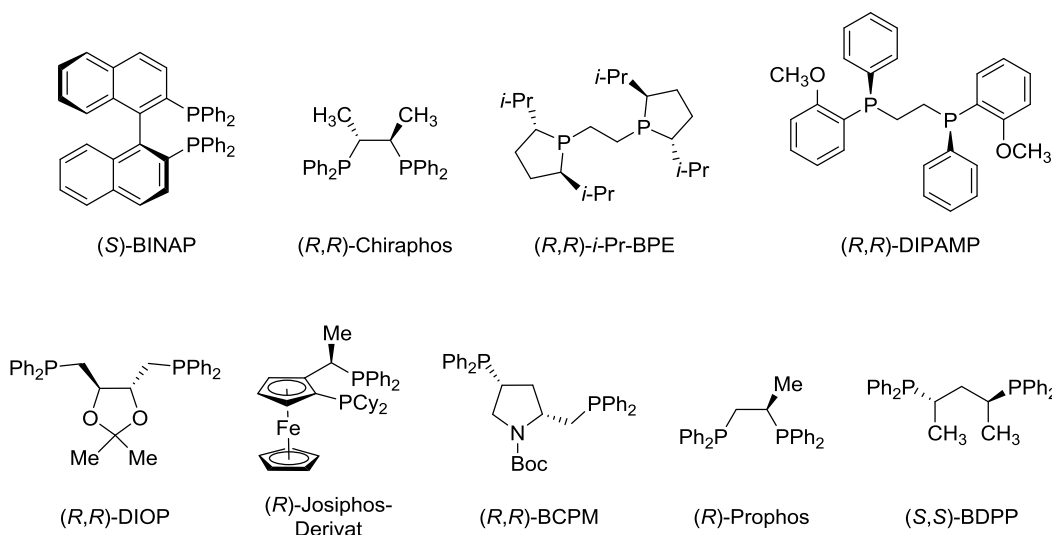
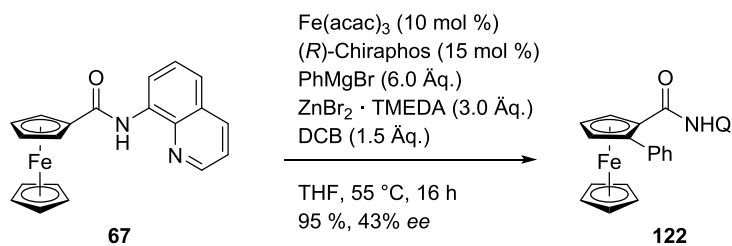


Abbildung 9: Die in der vorliegenden Arbeit getesteten chiralen Liganden zum Einsatz in einer asymmetrischen Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten.

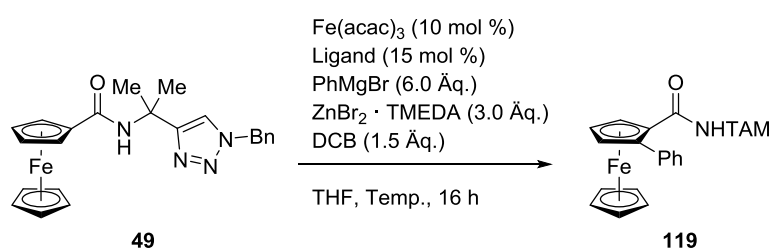
In einem ersten Versuch zeigte sich, dass die *ortho*-Phenylierung von **67** bei der Verwendung von (*S*)-BINAP anstelle von dppe unter den zuvor geeigneten Reaktionsbedingungen nicht stattfand (Tabelle 7, Eintrag 1). Die Vermutung lag nahe, dass ein Alkyl-verbrücktes Diphosphan benötigt wird. Deshalb wurde die Auswahl größtenteils auf dieses Strukturmotiv festgelegt (Abbildung 9). Tatsächlich wurde anschließend bei der *ortho*-Phenylierung von **67** unter Einsatz von (*R,R*)-Chiraphos, welches eine offensichtliche Ähnlichkeit zu dppe aufweist, ein vollständiger Umsatz beobachtet und das gewünschte Produkt **122** in einer sehr hohen Ausbeute von 95 % gebildet (Schema 66). Mit Hilfe der chiralen HPLC (s. Exp. Teil) und *rac*-**122** als Gegenprobe konnte der Enantiomerenüberschuss auf vielversprechende 43% *ee* bestimmt werden. Die Messung des Drehwerts von **122** ergab, dass das rechtsdrehende Derivat als Überschussenantiomer entstanden ist.



Schema 66: Versuch zur enantioselektiven *ortho*-Phenylierung von **67**.

Verbindung **49** erwies sich als ebenso geeignetes Substrat, und ein etwas besserer Enantiomerenüberschuss von 46 % wurde erhalten (Tabelle 7, Eintrag 2). Im Chromatogramm war bei **119** genau wie bei **122** der zweite Peak der größere. Wiederum lag das rechtsdrehende Derivat als Überschussenantiomer vor. Die Ausbeute von **119** war mit 89 % ebenfalls sehr hoch. Auf Grund der einfacheren säulenchromatographischen Aufreinigung im Vergleich zu Reaktionen mit **67** wurden die weiteren Reaktionen mit Verbindung **49** durchgeführt.

Tabelle 7: Untersuchungen zur enantioselektiven *ortho*-Phenylierung von **49** mit Hilfe der chiralen Liganden aus Abbildung 9.



Eintrag	Ligand	Temperatur	Ausbeute (119)	maximaler Enantiomerenüberschuss (ee)
1	(S)-BINAP	55 °C	keine Reaktion	-
2	(R,R)-Chiraphos	55 °C	89 %	46 %
3	(R,R)-Chiraphos	23 °C	89 %	36 %
4	(R,R)-i-Pr-BPE	55 °C	13 %	4 %
5	(R,R)-DIPAMP	23 °C	83 %	24 %
6	(R,R)-DIOP	55 °C	keine Reaktion	-
7	(R)-Josiphos-Derivat	23 °C	46 %	0 %
8	(R,R)-BCPM	55 °C	Spuren	-
9	(R)-Prophos	23 °C	81 %	5 %
10	(S,S)-BDPP	55 °C	Spuren	-

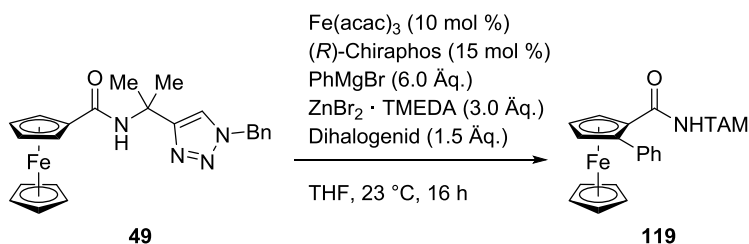
In katalytischen Reaktionen führt eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur häufig zu einer Erhöhung der Stereoselektivität.^[114] Wurde **49** mit (R,R)-Chiraphos bei Raumtemperatur zu **119** umgesetzt, war die Ausbeute zwar weiterhin sehr hoch, erstaunlicherweise verschlechterte sich aber der Enantiomerenüberschuss auf 20% ee. Zudem konnte der zuvor erhaltene Enantiomerenüberschuss von 46% ee in den nachfolgenden Wiederholungen der *ortho*-Phenylierung von **49** (Tabelle 7) bei 55 °C Ölbadtemperatur oder Raumtemperatur nicht reproduziert werden. Stattdessen wurden Werte im Bereich 20-36% ee festgestellt. Hierbei wurden auch Variationen der Versuchsdurchführung getestet. So wurde eine Lösung von ZnBr₂ ·

TMEDA in THF mit Phenylmagnesiumbromid versetzt, und anschließend zur Lösung von **49**, Fe(acac)₃ und (*R,R*)-Chiraphos in THF über einen Zeitraum von 30 oder 60 min zugetropft. Bei der einzigen bekannten enantioselektiven Eisen-katalysierten Kreuzkupplung mit GRIGNARD-Reagentien war die langsame Zugabe des GRIGNARD-Reagenzes entscheidend für die Stereoinduktion. Die Ergebnisse der Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierungen von **49** mit den in Abbildung 9 präsentierten chiralen Liganden sind in Tabelle 7 dargestellt.

Es fällt auf, dass (*R,R*)-Chiraphos, (*R*)-Prophos und (*R,R*)-DIPAMP, welche alle ein Diphenylphosphinoethan-Grundgerüst aufweisen, die besten Ausbeuten lieferten. Dagegen wirkte sich eine Verlängerung der Alkylkette negativ auf die Ausbeute aus (Einträge 6, 8, 10). Vor allem im Vergleich mit (*R*)-Prophos fällt auf, dass mit dem C₂-symmetrischen (*R,R*)-Chiraphos der beste Enantiomerenüberschuss erzielt wurde, sodass Derivate mit sterisch anspruchsvolleren Gruppen als Methyl möglicherweise eine höhere Stereoinduktion hervorrufen.

Dennoch bestanden weiterhin die Probleme bei der Reproduzierbarkeit, sodass die Ursache hierfür gefunden werden musste. Eine Erosion des Enantiomerenüberschusses wie z. B. bei α -chiralen Aldehyden ist bei Vorliegen einer planaren Chiralität an Ferrocen-Derivaten nicht denkbar, da dies die Dekomplexierung des FeCp-Fragments gefolgt von einer Rekomplexierung auf der anderen Seite des zweiten Cp-Rings bedeuten würde, welche unwahrscheinlich ist. Mittels ¹H- und ³¹P-NMR konnte ausgeschlossen werden, dass sich z. B. (*R,R*)-Chiraphos nach der erstmaligen Öffnung des Vorratsgefäßes zersetzt hat. Auch Monate nach der erstmaligen Verwendung waren keine Anzeichen einer Zersetzung zu erkennen. Als weitere potentielle Ursache kommt das eingesetzte DCB in Frage. Kommerziell ist es nur als Diastereomergemisch erhältlich, sodass die Möglichkeit besteht, dass eines der Stereoisomere bevorzugt in den Katalysezyklus eingreift. Deshalb wurde die Reaktion von **49** zu **119** mit (*R,R*)-Chiraphos als chiralen Liganden (Reaktionsbedingungen: s. Tabelle 7) in deuteriertem THF mit einem kleinen Überschuss DCB (4.0 Äq.) durchgeführt. Im ¹H-NMR-Spektrum wurden die Integrale der Methyl-Gruppen von *rac*-2,3-Dichlorbutan sowie *meso*-2,3-Dichlorbutan vor und nach der Reaktion verglichen. Während das Verhältnis vorher bei 1:1.4 lag, betrug es nach der Reaktion 1:1.6. Dies ist jedoch keine nennenswerte Veränderung und könnte eventuell auf Ungenauigkeiten bei der Integralbestimmung zurückzuführen sein.

Tabelle 8: Einfluss des eingesetzten Dihalogenids auf die Stereoselektivität.



Eintrag	Dihalogenid	Ausbeute (119)	maximaler Enantiomerenüberschuss (<i>ee</i>)
1	DCIB	87 %	19 %
2	DCE	61 %	9 %
3	<i>trans</i> -1,2-Dichlorcyclohexan	69 %	9 %

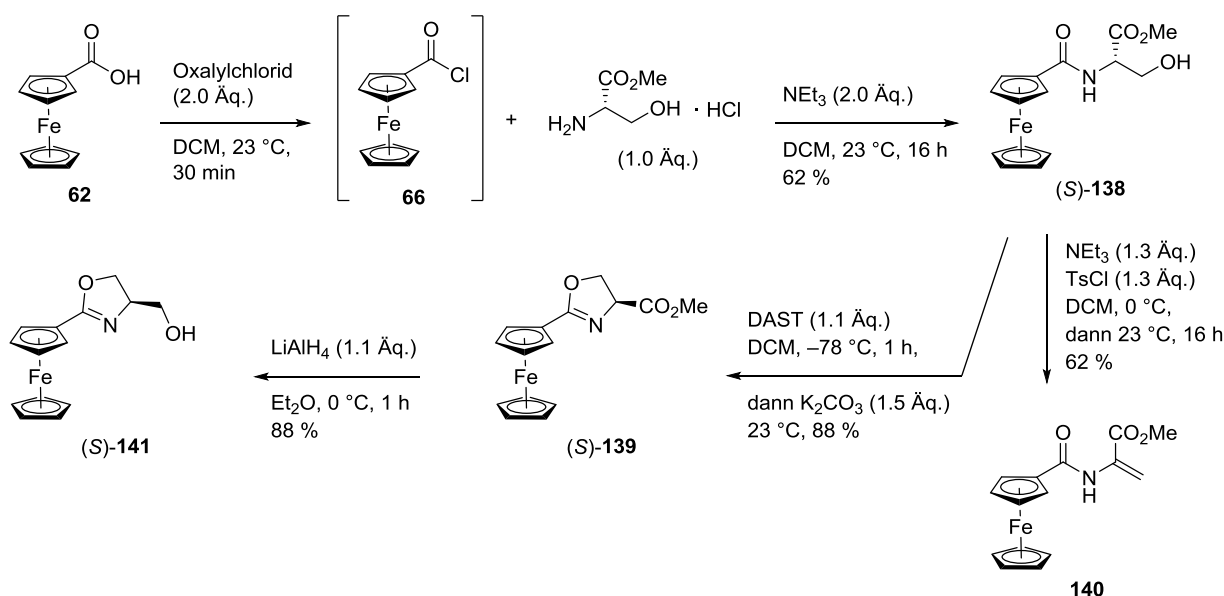
In weiteren Untersuchungen wurden alternative Dihalogenide anstelle von DCB eingesetzt (Tabelle 8). Es zeigte sich, dass DCIB bei der Verwendung von (R,R) -Chiraphos nur maximal 19% *ee* lieferte (Eintrag 1). DCE und *trans*-1,2-Dichlorcyclohexan lieferten neben einem geringeren Enantiomerenüberschuss schlechtere Ausbeuten (Einträge 2 und 3). Eine Umsetzung mit Hexachlorethan war nicht erfolgreich.

Somit bleibt festzuhalten, dass die Kombination aus (R,R) -Chiraphos als chiralem Liganden und DCB als Dihalogenid die höchsten Enantiomerenüberschüsse lieferte, diese jedoch nur moderat waren. Um die Ursache dafür zu finden, dass das beste erzielte Ergebnis von 46% *ee* nicht reproduziert werden konnte, sind weitere Untersuchungen notwendig. So könnte z. B. die Qualität des Schutzgases von großer Bedeutung sein, da die chiralen Liganden und demnach auch alle entscheidenden Intermediate des Katalysezyklus luftempfindlich sind.

2.2.5. Untersuchungen zur diastereoselektiven Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung

Zur Untersuchung einer diastereoselektiven Eisen-katalysierten *ortho*-Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten werden geeignete chirale ODGs benötigt. Da die in Kapitel 2.2.3. vorgestellte Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung nur mit einer bidentaten ODG funktionierte, kommen viele bekannte chirale Ferrocen-Verbindungen wie z. B. das in der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung eingesetzte Oxazolin (*S*)-**77** nicht in Frage. Deshalb war die erste Überlegung, ein chirales Oxazolin-Derivat mit einem weiteren koordinierenden Stickstoff-Atom herzustellen.

Für diesen Ansatz wurde zunächst die literaturbekannte Verbindung (*S*)-**141** benötigt, welche in vier Stufen aus Ferrocencarbonsäure (**62**) synthetisiert wurde (Schema 67).^[115]

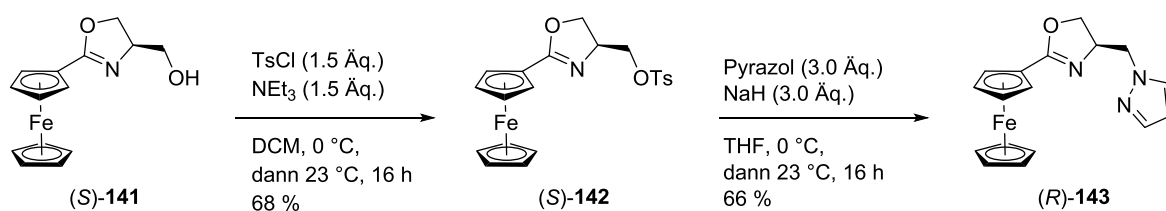


Schema 67: Literaturbekannte Synthese von (*S*)-**141**, der Ausgangsverbindung für die Synthese neuer chiraler Ferrocen-Derivate. DAST = Diethylaminoschwefeltrifluorid.^[115]

Hierfür wurde **62** in das Carbonsäurechlorid **66** überführt, welches mit L-Serinmethylester-Hydrochlorid zum Amid (*S*)-**138** umgesetzt wurde. Der anschließende übliche Schritt zur Bildung des entsprechenden Oxazolins, die Überführung des Alkohols in eine gute Abgangsgruppe gefolgt von einem Basen-induzierten Ringschluss, wird durch die Ester-Gruppe verhindert. Der Elektronenzug der Ester-Gruppe bewirkt, dass stattdessen eine Eliminierung bevorzugt abläuft. Dies konnte auch in diesem Fall anhand der Bildung der nicht literaturbekannten Verbindung **140** beobachtet werden. Für die Herstellung des gewünschten Produkts (*S*)-**139** wurde deshalb Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) genutzt,^[115] das die Hydroxyl-Gruppe in

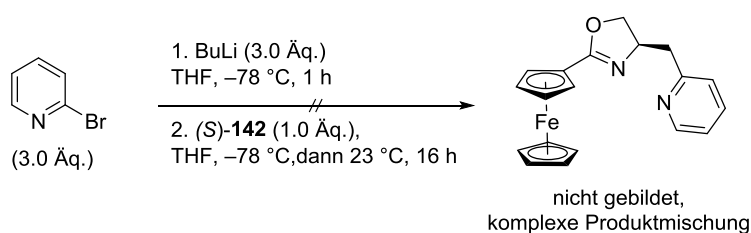
(S)-**138** in ein Fluorid überführte, welches anschließend nach Zugabe von Kaliumcarbonat als Fluchtgruppe beim Ringschluss zu (S)-**139** diente. Dies ist bemerkenswert, da Fluorid normalerweise keine gute Abgangsgruppe darstellt. Die abschließende Reduktion des Esters (S)-**139** zum Alkohol (S)-**141** erfolgte in einer sehr hohen Ausbeute.

Danach wurde (S)-**141** in das Tosylat (S)-**142** überführt, damit im Anschluss Reaktionen mit Stickstoff-Nucleophilen zur Herstellung der Zielverbindungen getestet werden konnten (Schemata 68 und 69).



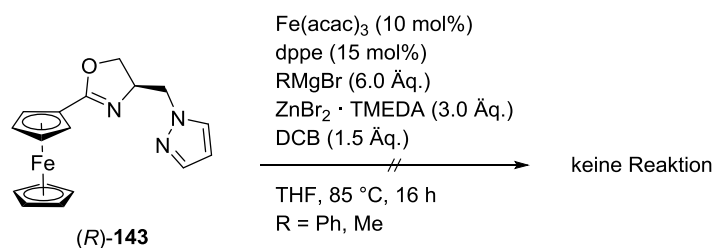
Schema 68: Synthese der chiralen Ferrocen-Verbindung (R)-**143**.

Die Deprotonierung von Pyrazol mit NaH und die nachfolgende Reaktion mit (S)-**142** resultierte in der Bildung des gewünschten Produkts (R)-**143**. Die Umsetzung von (S)-**142** mit 2-Lithiopyridin, hergestellt aus 2-Brompyridin und Butyllithium, lieferte dagegen eine komplexe Produktmischung, aus der das gewünschte Produkt nicht isoliert oder identifiziert werden konnte. Der Einsatz von 2-Lithiopyridin als Nucleophil ist literaturbekannt.^[116]



Schema 69: Versuch zur Herstellung eines Ferrocen-Derivats mit einer neuartigen bidentaten ODG.

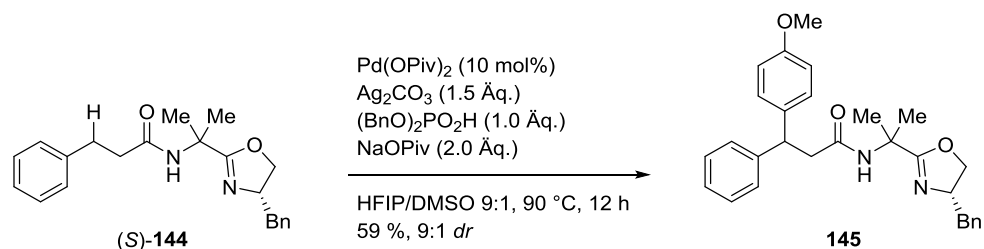
Anschließend wurde (R)-**143** unter den üblichen Reaktionsbedingungen in einer Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung getestet (Schema 70).



Schema 70: Versuche zur diastereoselektiven C-H-Aktivierung von (R)-**143**.

Es konnte bei einer hohen Reaktionstemperatur von 85 °C weder bei der *ortho*-Methylierung noch bei der *ortho*-Phenylierung ein Umsatz beobachtet werden. Im Fall der *ortho*-Phenylierung konnte Biphenyl als übliches Nebenprodukt unter diesen Reaktionsbedingungen isoliert werden. Vermutlich wirkt sich das Fehlen einer Amid-Gruppe negativ auf die Befähigung zur Koordination an das Metallzentrum aus, da die bisher erfolgreichen Eisen-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen an Ferrocen-Derivaten (s. Kap. 2.2.3.) eine Amid-Gruppe in der ODG enthielten.

Aus diesem Grund war die nächste Überlegung, dass ein Amid als ODG gewählt wird, welches mit einem chiralen Oxazolin substituiert ist. SHI *et al.* veröffentlichten vor kurzem ein Beispiel einer Palladium-katalysierten C(sp³)-H-Aktivierung mit Hilfe dieses Strukturmotivs.^[117] Abgesehen von der Verwendung achiraler Ausgangsverbindungen konnten sie eine diastereoselektive C(sp³)-H-Aktivierung des chiralen Amids (*S*)-**144** zur Bildung des Produkts **145** in einer moderaten Ausbeute erzielen (Schema 71). Interessanterweise fand ausschließlich die C-H-Aktivierung der benzylichen Position statt ohne Hinweis auf eine C(sp²)-H-Aktivierung. Analog zur TAM-Gruppe wird der Thorpe-Ingold-Effekt, den die geminale Dimethyl-Gruppe ausübt, in dieser ODG ebenfalls ausgenutzt.

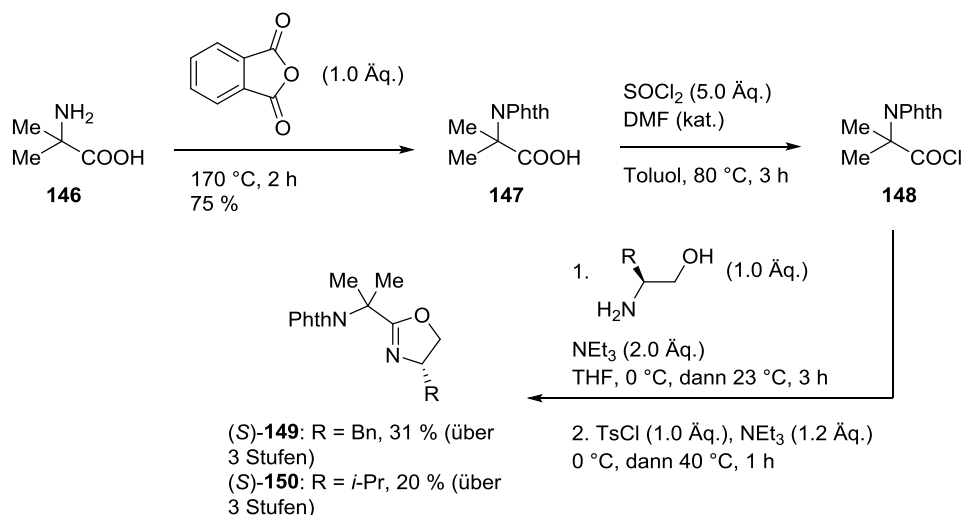


Schema 71: Von SHI *et al.* berichtete diastereoselektive C(sp³)-H-Aktivierung.^[117]

Zum Aufbau des Oxazolin-Rings konnte wiederum ein kommerziell erhältlichere enantiomerenreiner L-Aminoalkohol eingesetzt werden. Für die Herstellung eines entsprechenden Ferrocen-Derivats konnte die Syntheseroute von SHI *et al.* genutzt werden (Schema 72).^[117]

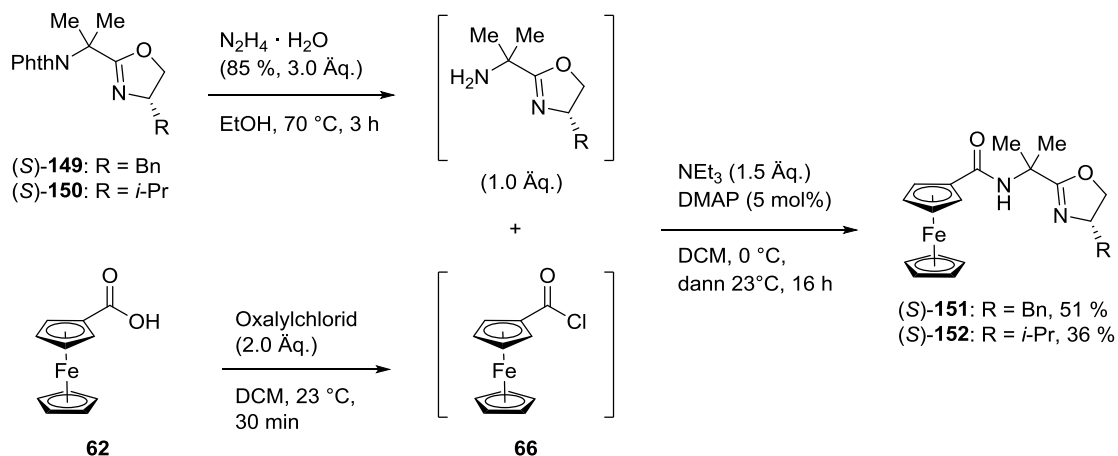
Im ersten Schritt wurde 2-Amino-2-methylpropionsäure (**146**) unter lösungsmittelfreien Bedingungen mit Phthalsäureanhydrid zum Phthalimid **147** umgesetzt. Anschließend wurde **147** mit Thionylchlorid zur Reaktion gebracht. Im nächsten Schritt wurde ein enantiomerenreiner L-Aminoalkohol eingesetzt, in diesem Fall L-Phenylalaninol oder L-Valinol, welcher mit dem Carbonsäurechlorid **148** zu einem Amid reagierte. Direkt im Anschluss erfolgte die Überfüh-

rung der Hydroxyl-Gruppe in eine Fluchtgruppe sowie die Basen-induzierte Bildung des Oxazolin-
 Der Vorteil dieser Syntheseroute ist, dass erst bei den Produkten (S)-149 bzw. (S)-150 eine
 säulenchromatographische Reinigung notwendig war. Die Ausbeuten der Produkte waren je-
 doch moderat und lassen sich durch Optimierung der Reaktionsbedingungen sehr wahrschein-
 lich steigern.



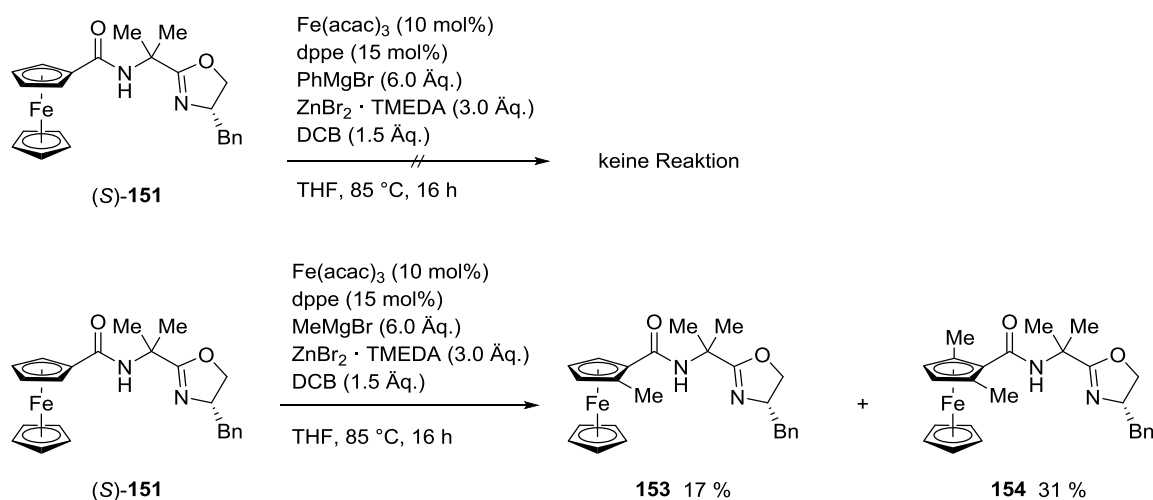
Schema 72: Synthese der chiralen Oxazoline (S)-149 und (S)-150.^[117]

Für die Herstellung der Zielverbindungen fand zum Abschluss eine Entschützung des Phthali-
 mids zum freien Amin statt, damit ein nucleophiler Angriff auf das Carbonsäurechlorid **66** un-
 ter Ausbildung des gewünschten Produkts (S)-151 bzw. (S)-152 möglich wurde (Schema 73).
 Zwar konnte das Isopropyl-substituierte Ferrocen-Derivat (S)-152 vollständig charakterisiert
 werden, jedoch war es im Gegensatz zu (S)-151 erstaunlicherweise nicht langzeitstabil. Im ¹H-
 NMR-Spektrum konnten Hinweise auf die Ringöffnung des Oxazolin-Rings gefunden werden.



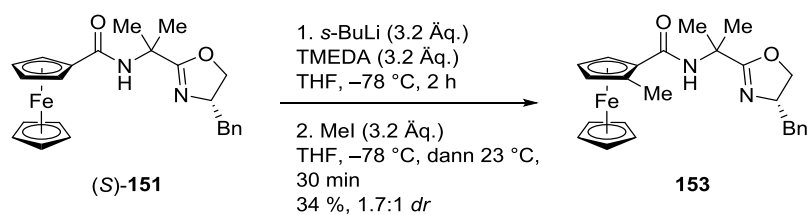
Schema 73: Synthese der chiralen Ferrocen-Derivate (S)-151 und (S)-152.

Verbindung (*S*)-**151** wurde anschließend in einer Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung getestet. In einem ersten Versuch bei 55 °C Ölbadtemperatur konnte keine *ortho*-Phenylierung erzielt werden, sodass die Reaktion als nächstes bei 85 °C Ölbadtemperatur durchgeführt wurde (Schema 74). Auch bei einer erhöhten Temperatur konnte kein Umsatz festgestellt werden, und (*S*)-**151** wurde vollständig reisoliert. Dagegen war die *ortho*-Methylierung bei 85 °C Ölbadtemperatur in moderaten Ausbeuten möglich, jedoch bildete sich neben dem gewünschten Produkt **153** die Verbindung **154** als Hauptprodukt. Die Ausgangsverbindung wurde nicht vollständig umgesetzt. Die beiden erhaltenen Produkte konnten vollständig charakterisiert werden. So sind wie erwartet und im Gegensatz zu dimethylierten achiralen Ferrocen-Derivaten wie z. B. **91** die beiden Methyl-Gruppen am Cp-Ring in **154** auf Grund des vorhandenen Stereozentrums diastereotop.



Schema 74: Versuche zur diastereoselektiven C-H-Aktivierung von (*S*)-**151**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **153** war erstaunlicherweise nur ein Signalsatz ohne Hinweis auf das Vorliegen eines Diastereomergemisches zu erkennen. Dieses Resultat konnte im Gegensatz zur untersuchten enantioselektiven C-H-Aktivierung problemlos reproduziert werden. Anschließend wurde versucht, **153** über eine diastereoselektive *ortho*-Lithiierung herzustellen, um das Ergebnis mit der *ortho*-C-H-Aktivierung zu vergleichen. Hierfür wurde eine literaturbekannte Methode verwendet, die an anderen Ferrocencarbamiden als (*S*)-**151** sehr gute Ergebnisse lieferte.^[118] Als Lösungsmittel musste THF anstelle von Et_2O verwendet werden, da in Et_2O keine Reaktion zu beobachten war. **153** wurde in einer moderaten Ausbeute von 34 % erhalten (Schema 75).



Schema 75: Versuch zur diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung von (*S*)-**151** mit nachfolgender Methylierung.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war jetzt allerdings ein Diastereomergemisch im Verhältnis von 1:1.7 zu sehen (Abbildung 10, oben). Anhand der Signale des Amid-Protons bei 7.14 ppm und der Methyl-Gruppe bei 2.26 ppm lässt sich im Vergleich gut erkennen, dass bei der Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung (unten) eine diastereomerenreine Verbindung entstanden ist.

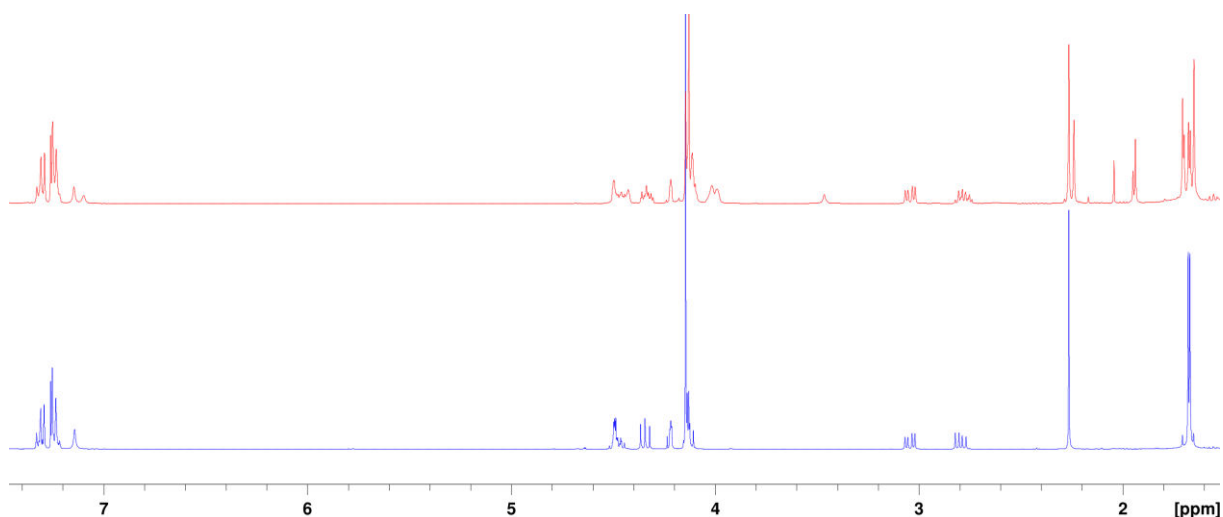
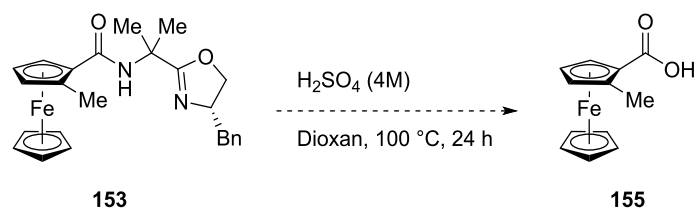


Abbildung 10: Ausschnitt aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **153**. Das Ergebnis einer diastereoselektiven *ortho*-Lithiierung (oben) im Vergleich zur in Schema 74 präsentierten Eisen-katalysierten C-H-Aktivierung (unten).

Die Konfiguration der planaren Chiralität konnte nicht zweifelsfrei bestimmt werden, wird aber wie abgebildet angenommen, da *ortho*-Lithiierungsreaktionen von (*S*)-Ferrocenyloxazolidinen meistens zu einer Substitution der angegebenen *ortho*-Position führen. Eine Möglichkeit zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wäre die saure Hydrolyse von **153** zur Carbonsäure **155** (Schema 76), welche von Shi *et al.* an dieser Art von ODG realisiert wurde.^[117] In einem Testansatz wurden 14 mg von **153** unter den Literaturbedingungen umgesetzt, jedoch konnte nach 4 h kein Umsatz beobachtet werden. Nach der Zugabe eines Überschusses Eisen(III)chlorid und einer Reaktionszeit von 20 h bei 100 °C Ölbadtemperatur wurde **155** höchstwahrscheinlich gebildet, jedoch wurde weniger als 1 mg Substanz erhalten, sodass kein Drehwert bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen werden konnte.

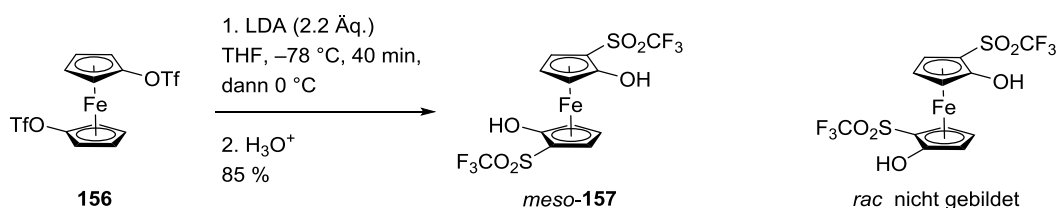


Schema 76: Möglichkeit zur Herstellung der literaturbekannten Carbonsäure **155** nach SHI *et al.* zur Aufklärung der absoluten Konfiguration von **153**.^[117]

Somit stehen weitere Untersuchungen zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von **153** noch aus. Vermutlich sorgt der elektronenreiche Ferrocenyl-Substituent für eine Erniedrigung der ohnehin schon geringen Carbonyl-Aktivität des Amids, sodass weitere Methoden zur Hydrolyse des Amids in Betracht gezogen werden müssen. So ist z. B. die Reaktion von **125** mit Bortrifluorid-Etherat in siedendem Methanol bekannt, um die 8-Aminochinolinyl-Gruppe in **125** in einen Methylester umzuwandeln.^[83] Dieselbe Reaktion könnte an **153** ebenfalls ablaufen. Im abschließenden Schritt würde die Verseifung des reaktiveren Methylesters zur Bildung von **155** stattfinden.

2.2.6. Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten

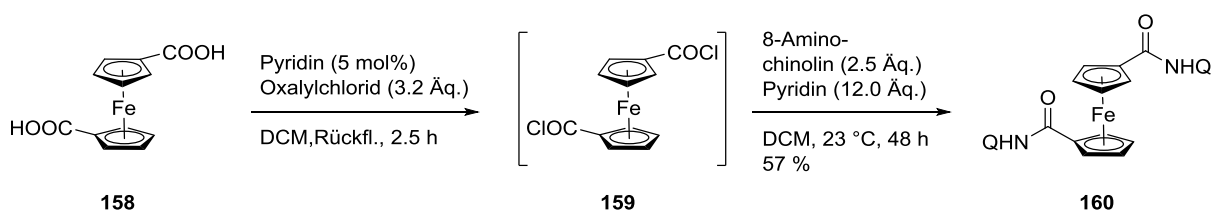
Neben der C-H-Aktivierung von 1-substituierten Ferrocen-Derivaten zur Synthese planar-chiraler 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate ist die C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten ebenfalls von Interesse. Für die stereoselektive C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten sind nur zwei Beispiele bekannt, wobei es sich in beiden Fällen um intramolekulare C-H-Aktivierungsreaktionen handelt.^[119] Darüber hinaus konnten BUTENSCHÖN *et al.* anhand der zweifachen anionischen thia-Fries Umlagerung des Triflats **156** zeigen, dass eine interannulare Stereoinduktion von einem Cp-Ring auf den anderen bewirkt und ausschließlich die *meso*-Verbindung **157** gebildet wurde (Schema 77).^[120]



Schema 77: Diastereoselektive anionische thia-Fries Umlagerung von **156**.^[120]

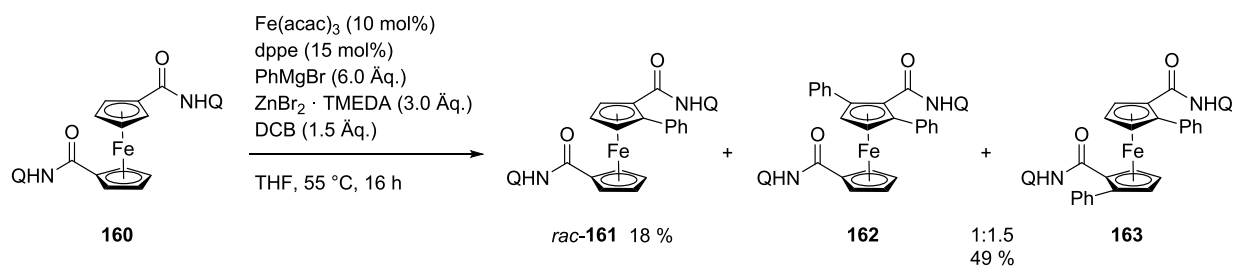
In diesem Zusammenhang ist die Frage, ob bei der zweifachen C-H-Aktivierung einer 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Verbindung ohne den Einsatz von chiralen Liganden ebenfalls eine interannulare Stereoinduktion auftritt.

Als ODG wurde 8-Aminochinolinyl gewählt. Zunächst wurde für die Synthese der Zielverbindung **159** 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**158**)^[121] mit Oxalylchlorid zur Reaktion gebracht. Das somit erhaltene 1,1'-Ferrocendicarbonsäurechlorid (**159**)^[122] wurde direkt mit 8-Aminochinolin zum Produkt **160** umgesetzt (Schema 78).



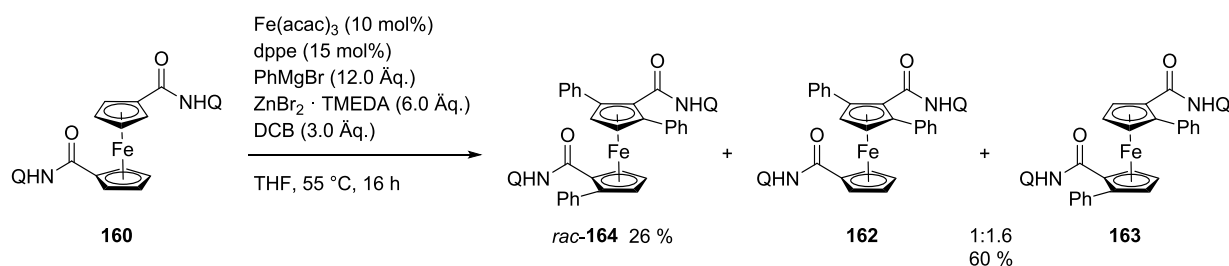
Schema 78: Herstellung des 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivats **160** mit 8-Aminochinolinyl als ODG.

Das Ferrocen-Derivat **160** wurde anschließend in einer Eisen-katalysierten *ortho*-Phenylierung getestet. Die Reaktionsbedingungen waren dabei zunächst dieselben wie bei der *ortho*-Phenylierung von **67** (Schema 79). Verbindung **160** wurde dabei zu 30 % zurückgewonnen. Neben *rac*-**161**, dem Produkt einer einfachen C-H-Aktivierung, wurde das gewünschte Produkt **163** erhalten. Es konnte jedoch nur als nicht trennbare Mischung mit Verbindung **162** in 49 % Ausbeute isoliert werden. Die Verbindungen **162** und **163** konnten leider nicht vollständig charakterisiert werden, da die Signalsätze in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nicht genau zugeordnet werden konnten. Anhand der ¹H-NMR-Signale der Cp-Ringe konnte das Verhältnis zwischen **162** und **163** auf 1:1.5 bestimmt werden. So wurde für **162** ein Singulett mit der Intensität von 2H sowie ein AA'BB'-System beobachtet, während für **163** ein ABC-System mit drei Signalen der Intensität von je 2H erhalten wurde. Anhand der spektroskopischen Daten lässt es sich nicht bestimmen, ob die *rac*- oder *meso*-Form bevorzugt gebildet wurde oder ob eine Mischung aus beiden Formen vorliegt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde die *meso*-Form als Produkt **163** in den folgenden Schemata gewählt. Anhand der Bildung von **162** lässt sich konstatieren, dass keine interannularen elektronischen Wechselwirkungen vorliegen, welche eine jeweils nur einmal pro Cp-Ring stattfindende C-H-Aktivierung induzieren würde.



Schema 79: *ortho*-Phenylierung von **160** mit sechs Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid.

Im Anschluss wurde **160** mit der doppelten Menge an GRIGNARD-Reagenz, Zink-Salz und DCB umgesetzt (Schema 80). In diesem Fall wurde das Edukt vollständig umgesetzt, jedoch wurde wiederum eine nicht trennbare Mischung der Verbindungen **162** und **163** als Hauptprodukt erhalten. Das Verhältnis beider Verbindungen war fast identisch zum vorherigen Beispiel.



Schema 80: *ortho*-Phenylierung von **160** mit zwölf Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid.

Außerdem wurde *rac*-**164** in einer Ausbeute von 26 % erhalten. Diese Reaktion ist ein Beispiel für die Herstellung eines hoch substituierten Ferrocen-Derivats in nur einem Syntheseschritt. Die entsprechende vierfach phenylierte Verbindung konnte nicht identifiziert werden.

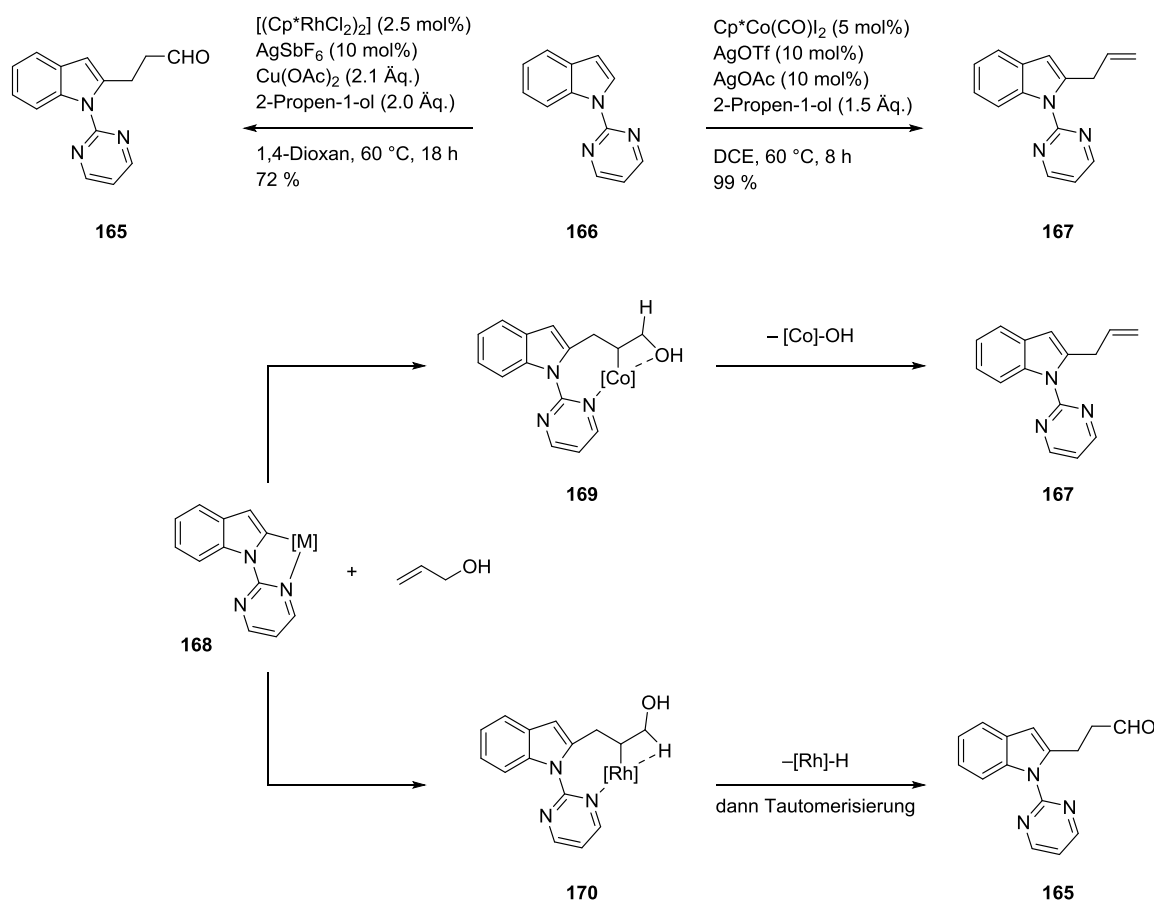
Eine weiterführende Untersuchung der Produktmischung mittels chiraler HPLC könnte zeigen, ob **163** nur als *meso*-Form (ein Peak), nur als *rac*-Form (zwei Peaks) oder als Mischung (drei Peaks) vorliegen würde. Zusätzlich wäre noch ein Peak von Verbindung **162** zu sehen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten diesbezüglich keine klaren Ergebnisse erhalten werden.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung auch an 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten in guten Ausbeuten realisierbar ist und hoch substituierte Ferrocen-Derivate auf einem einfachen Weg aufgebaut werden könnten.

2.3. (Pentamethylcyclopentadienyl)-Cobalt-Komplexe als Katalysatoren in C-H-Aktivierungsreaktionen

2.3.1. Einleitung

Im Jahr 2013 wurde erstmals über den Einsatz von Cp*-Cobalt-Komplexen in C-H-Aktivierungsreaktionen berichtet.^[123] Zunächst waren diese als kostengünstige Alternative zu Cp*-Rhodium-Komplexen angedacht, welche einige Jahre zuvor von MIURA *et al.* erstmals eingesetzt worden waren.^[124] Jedoch zeigte sich schnell, dass Cp*-Cobalt-Komplexe in vielen vergleichbaren Reaktionen eine andere Reaktivität und Selektivität aufweisen. Die drei wesentlichen Unterschiede sind der höhere nucleophile Charakter der Cp*-Cobalt-Komplexe, ein kleinerer Ionenradius von Cobalt im Vergleich zu Rhodium und die damit einhergehende stärker ausgeprägte Härte nach dem HSAB-Prinzip.^[125] Ein Beispiel für die unterschiedliche Selektivität ist in Schema 81 abgebildet.



Schema 81: Unterschiedliche Reaktivität von [Co] im Vergleich zu [Rh] bei der C-H-Aktivierung des Indol-Derivats **166** (oben) und vorgeschlagene Reaktionsabfolge zur Erklärung der beobachteten Selektivität (unten).^[125]

Während die C-H-Aktivierung von **166** mit $[(Cp^*RhCl_2)_2]$ das Produkt **165** lieferte,^[126] wurde mit $Cp^*Co(CO)I_2$ eine Allylierung beobachtet und **167** erhalten.^[127] Dieses Ergebnis lässt sich mit der unterschiedlichen Härte von Cobalt und Rhodium erklären. Weil Sauerstoff nach dem HSAB-Prinzip ebenfalls als hart eingestuft wird, findet in **169** eine bevorzugte Koordination des Cobalt-Atoms an die Hydroxyl-Gruppe statt. Die Eliminierung ergibt anschließend das Produkt **167**. Rhodium hingegen wird genau wie Wasserstoff als weich eingestuft, sodass eine β -Hydrid-Eliminierung bevorzugt stattfindet und aus dem Komplex **170** das Produkt **165** hervorgeht.

Im Vergleich mit $Co(acac)_2$ - oder $Fe(acac)_3$ -katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen, welche auf den Einsatz von GRIGNARD-Reagentien limitiert sind, können Cp^* -Cobalt-Komplexe eine Vielzahl an Reaktionstypen katalysieren. So sind beispielsweise Halogenierungen^[128], Amidierungen mit Isocyanaten^[129] oder Dioxazolonen^[130], Phosphoramidierungen^[131] sowie Alkinylierungen^[132] möglich. Die am häufigsten verwendeten Cp^* -Cobalt-Komplexe sind in Abbildung 11 zusammengefasst. Von den dargestellten Komplexen haben $Cp^*Co(CO)I_2$ (**171**) und das entsprechende Dimer **172** auf Grund ihrer hohen Stabilität gegen Luftsauerstoff eine besondere Stellung.^[133]

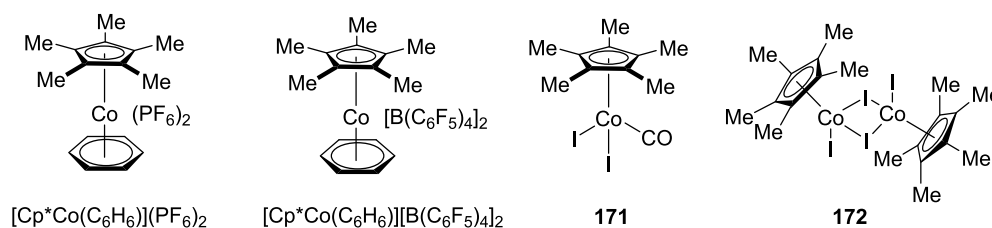
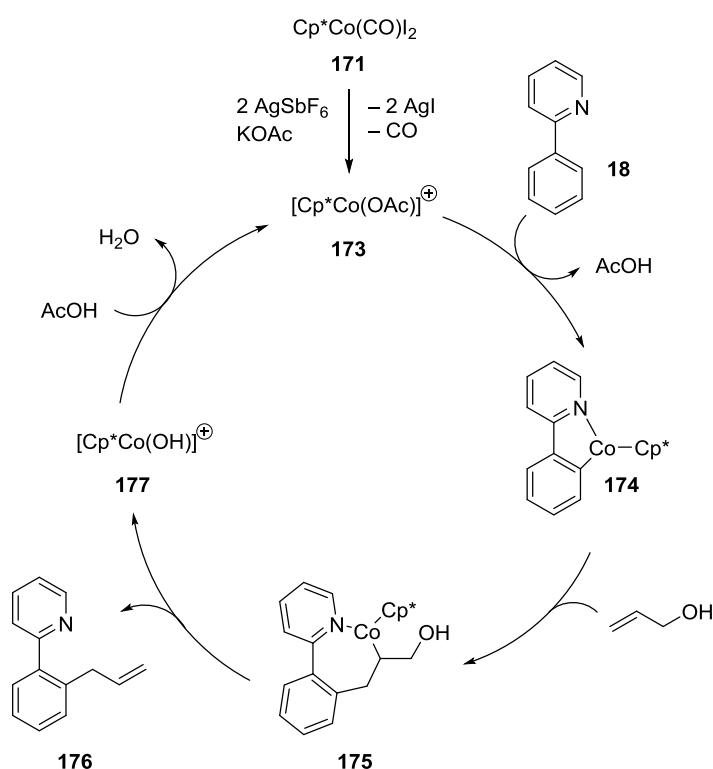


Abbildung 11: Auswahl der am häufigsten eingesetzten Cp^* -Cobalt-Komplexe in C-H-Aktivierungsreaktionen.

Als Lösungsmittel wurde am häufigsten DCE verwendet, jedoch wurden zunehmend C-H-Funktionalisierungen mit Trifluorethanol (TFE) als Lösungsmittel beschrieben. Bidentate ODGs wurden bislang nicht erfolgreich eingesetzt, sodass sich die meisten C-H-Aktivierungsreaktionen unter Cp^* -Cobalt-Katalyse auf den Einsatz von Stickstoff-Heteroaromaten wie z. B. 2-Pyridyl oder 2-Pyrimidyl beschränken.^[125]

Die Reaktivität der eingesetzten Cp^* -Cobalt-Komplexe beruht darauf, dass zunächst eine Ligandendissoziation stattfindet, sodass eine katalytisch aktive Species gebildet wird. Dies ist beispielhaft am Mechanismus *ortho*-Allylierung von 2-Phenylpyridin (**18**) erklärt (Schema 82).^[134]

Mit Hilfe eines Silber-Salzes wird zweimal Iodid abstrahiert, und anschließend findet unter Freisetzung von CO der Ligandenaustausch mit Kaliumacetat statt. Carbonsäuren sowie Carboxylate stellen die am häufigsten benötigten Additive für diesen Schritt dar. Die kationische Species **173** ist nun in der Lage, die C-H-Aktivierung zu bewerkstelligen, sodass das Cobalt-Intermediat **174** gebildet wird. Anschließend findet die Insertion des Substrats in die Kohlenstoff-Cobalt-Bindung statt. Der koordinierende Effekt der Hydroxyl-Gruppe ist höchstwahrscheinlich der Grund für die beobachtete Regioselektivität der Insertion, da dieser im Regioisomer von **175** nicht zu tragen kommen würde. Im nächsten Schritt erfolgt die β -OH-Eliminierung von **175** unter Freisetzung des Produkts **176**. Ein abschließender Ligandenaustausch in **177** regeneriert die katalytisch aktive Species **173**.

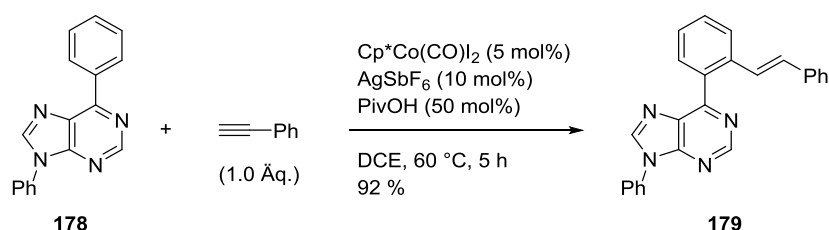


Schema 82: Vorgeschlagener Mechanismus zur *ortho*-Allylierung von **18** mittels Cp^* -Cobalt-Katalyse.^[134]

2.3.2. *Ortho*-Alkenylierung von 2-Ferrocenylpyridin

Bislang sind noch keine C-H-Aktivierungsreaktionen an Ferrocen-Derivaten unter Verwendung von Cp^* -Cobalt-Komplexen berichtet worden. Da *ortho*-Alkylierungen sowie -Arylierungen in

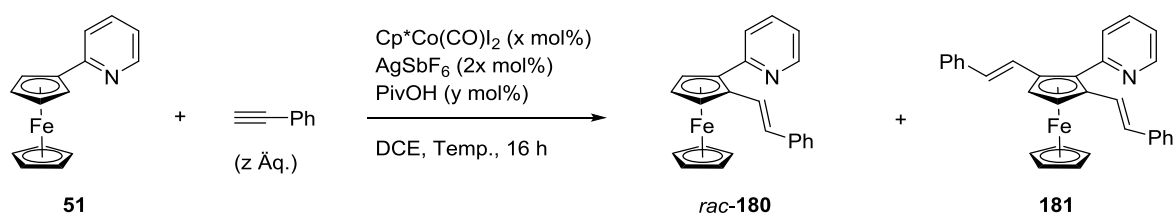
dieser Arbeit schon erfolgreich an Ferrocen-Derivaten erzielt werden konnten, wurde der Fokus auf *ortho*-Alkenylierungen gelegt. Abgesehen von der Alkenylierung von Pyrrolen unter Verwendung einer geeigneten ODG^[135] wurde auch von der *ortho*-Alkenylierung von 2-Phenylpyridin (**18**) oder 6-Arylpurinen wie Verbindung **178** berichtet (Schema 83).^[136] So konnte **178** wie dargestellt mit Phenylethin in sehr guter Ausbeute zu **179** umgesetzt werden. Die *ortho*-Alkenylierung von **18** mit Phenylethin lieferte das entsprechende Produkt in 86 % Ausbeute.^[136] Erstaunlicherweise wurde ausschließlich die einfache C-H-Aktivierung ohne Hinweis auf die C-H-Aktivierung beider *ortho*-C-H-Bindungen beobachtet.



Schema 83: Cp*-Cobalt-katalysierte Alkenylierung des Purin-Derivats **178**.^[136]

Dieses Katalysesystem wurde anschließend an 2-Ferrocenylpyridin (**51**) untersucht (Tabelle 9). Der Katalysator **171** wurde dafür zuvor nach einer literaturbekannten Methode hergestellt.^[133]

Tabelle 9: Untersuchungen zur *ortho*-Alkenylierung von **51** mit Phenylethin.

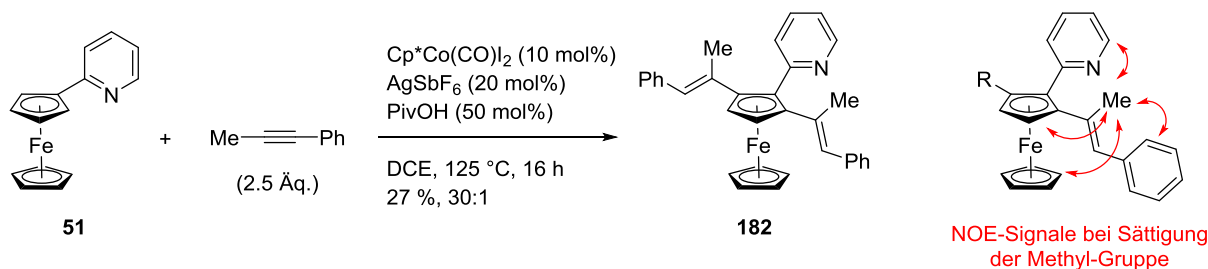


Eintrag	$\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\text{I}_2$ [mol%]	AgSbF_6 [mol%]	PivOH [mol %]	Phenylethin (Äq.)	Temperatur	Ausbeute (rac-180)	Ausbeute (181)
1	5	10	50	1.0	60 °C	6 %	-
2	5	10	50	1.0	110 °C	15 %	2 %
3	5	10	20	1.75	110 °C	8 %	-
4	10	20	100	1.75	110 °C	19 %	5 %
5	10	20	50	1.75	110 °C	23 %	38 %
6	10	20	50	1.75	130 °C	31 %	65 %
7	10	20	50	2.5	125 °C	-	94 %

Es wurden dieselben Reaktionsbedingungen wie in Schema 83 gewählt, und es wurde für 16 h bei 60 °C erhitzt (Eintrag 1). Es zeigte sich abermals, dass die für ODG-substituierte Arene geeigneten Reaktionsbedingungen an ODG-substituierten Ferrocen-Derivaten nicht zu denselben guten Ergebnissen führten, da das gewünschte Produkt *rac*-**180** nur in 6 % Ausbeute gebildet, und **51** zu 90 % zurückgewonnen wurde. Eine Erhöhung der Ölbadtemperatur auf 110 °C konnte die Ausbeute nur geringfügig verbessern (Eintrag 2). Anschließend zeigte sich, dass das Zusammenspiel aus drei Faktoren für eine hohe Reaktivität sorgte (Eintrag 6). Zum einen war eine Menge an Pivalinsäure von 50 mol% ideal, da eine zu geringe (Eintrag 3) oder zu hohe (Eintrag 4) Menge die Ausbeuten verschlechterten. Wurde die Menge an Katalysator von 5 mol% auf 10 mol% erhöht (vgl. Einträge 1 und 5), so konnte die Ausbeute von *rac*-**180** gesteigert werden, und zudem wurde die doppelte C-H-Aktivierung unter Bildung von **181** als Hauptprodukt beobachtet. Außerdem sorgte eine Erhöhung der Ölbadtemperatur von 110 °C auf 130 °C für eine weitere große Verbesserung der Gesamtausbeute (Eintrag 6). Unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Eintrag 7) mit 2.5 Äquivalenten Phenylethin konnte **181** in einer sehr guten Ausbeute von 94 % isoliert werden. Sowohl in *rac*-**180** als auch **181** beträgt die Kopplungskonstante der olefinischen Wasserstoff-Atome 16.2 Hertz, sodass eindeutig eine *E*-Doppelbindung vorliegt.

Anschließend wurden weitere Untersuchungen zur selektiven Bildung von *rac*-**180** bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und/oder einer geringeren Menge an Katalysator (7.5 mol%) durchgeführt. Die Produkte wurden in diesen Versuchen allerdings nicht isoliert, da der Umsatz entweder nur unzureichend war, oder mittels Dünnschichtchromatographie schon nach weniger als 30 min Reaktionszeit abgeschätzt werden konnte, dass sich **181** mindestens im gleichen Ausmaß wie *rac*-**180** gebildet hatte. Somit kann festgehalten werden, dass die *ortho*-C-H-Bindung in *rac*-**180** nicht langsamer aktiviert wurde als in der Ausgangsverbindung 2-Ferrocenylpyridin (**51**) und dass im Gegensatz zu 2-Phenylpyridin (**18**) bei **51** bevorzugt eine doppelte C-H-Aktivierung stattfand.

Da viele literaturbekannte *ortho*-Alkenylierungen unter Verwendung von Cp*-Cobalt-Komplexen auch in sehr guten Ausbeuten mit internen statt terminalen Alkinen regioselektiv ablaufen, wurde 1-Phenyl-1-propin mit 2-Ferrocenylpyridin (**51**) zur Reaktion gebracht (Schema 84).



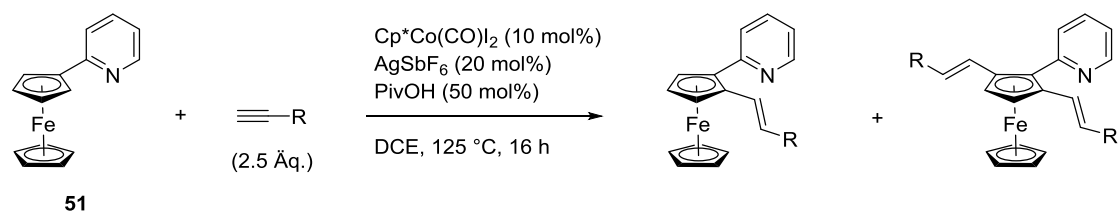
Schema 84: *ortho*-Alkenylierung von **51** mit 1-Phenyl-1-propin in sehr guter Regioselektivität (30:1) zugunsten der sterisch weniger anspruchsvollen Methyl-Gruppe benachbart zum Pyridyl-Ring.

Es wurde beobachtet, dass ausschließlich das Produkt einer doppelten C-H-Aktivierung gebildet wurde. Die zweite *ortho*-C-H-Aktivierung des Zwischenproduktes läuft dem Anschein nach schneller ab als die *ortho*-C-H-Aktivierung von **51**. **182** wurde jedoch nur in einer geringen Ausbeute von 27 % erhalten. Demnach funktionieren Reaktionen mit terminalen Alkinen unter identischen Reaktionsbedingungen besser. Mittels NOE-Experimenten konnten die (*E*)-Konfigurationen der Doppelbindungen bestätigt werden. Die Sättigung des Signals der Methyl-Gruppe bei 2.06 ppm ergab eine Verstärkung der Signale der Protonen beider Cp-Ringe, eines Protons im 2-Pyridyl-Ring, sowie der *ortho*-Positionen im Phenyl-Ring. Letzteres ist der stärkste Hinweis für das Vorliegen einer (*E*)-Konfiguration. Zudem konnte im HMBC-Spektrum eine 3J - bzw. 4J -Kupplung der Protonen des substituierten Cp-Rings zum Kohlenstoff-Atom, an dem die Methyl-Gruppe sitzt, beobachtet werden. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum konnte eine sehr gute Regioselektivität von 30:1 zugunsten der Methyl-Gruppe statt der Phenyl-Gruppe benachbart zum Pyridyl-Ring ermittelt werden. In einer ähnlichen C-H-Aktivierungsreaktion von *N,N*-Dimethyl-1*H*-pyrrol-1-carboxamid mit 1-Phenyl-1-propin wurde eine Regioselektivität von nur 18:1 erzielt.^[135]

Nachdem an 2-Ferrocenylpyridin (**51**) die optimierten Reaktionsbedingungen für die Reaktion mit Phenylethin gefunden wurden, konnten weitere terminale Alkine in dieser Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung untersucht werden. Die Übersicht zu den durchgeführten C-H-Aktivierungsreaktionen von **51** ist in Tabelle 10 dargestellt.

Die für diese Reaktionen benötigten Alkine waren kommerziell erhältlich oder wurden andernfalls nach bekannten Literaturmethoden hergestellt (siehe Experimenteller Teil).

Tabelle 10: Weitere *ortho*-Alkenylierungen von **51** mit terminalen Alkinen.



Eintrag	Alkin	1,2-disubstituiertes Produkt	1,2,5-trisubstituiertes Produkt
1		-	 183 94 %
2		-	 184 89 %
3		-	keine Reaktion
4		 <i>rac</i> - 185 33%	 186 57 %
5		 <i>rac</i> - 187 47 %	 188 15 %
6		-	 189 60 %

Die *para*-Brom- und *para*-Methoxy-substituierten Produkte **183** und **184** konnten genau wie **181** in sehr guten Ausbeuten von 89 % bzw. 94 % erhalten werden (Einträge 1 und 2). Von Verbindung **183** konnten für eine Kristallstruktur geeignete Kristalle erlangt werden (Abbildung 12).

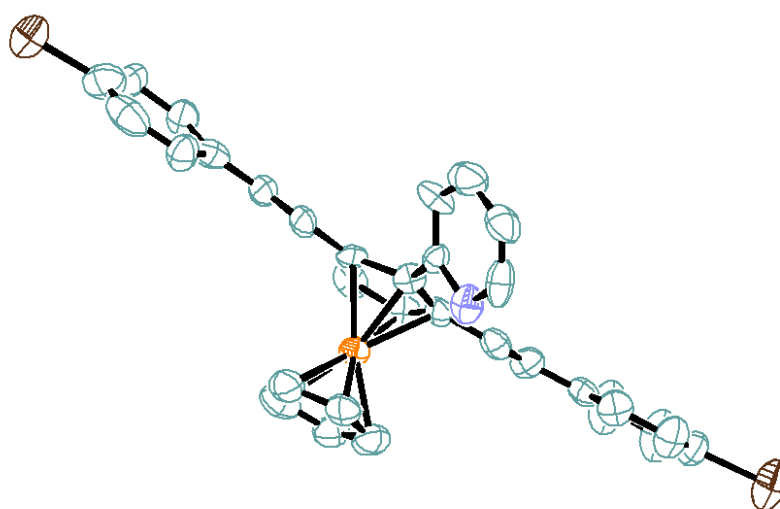


Abbildung 12: ORTEP-Darstellung des trisubstituierten Ferrocen-Derivats **183**. Zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoff-Atome weggelassen; blau (C), orange (Fe), violett (N), braun (Br).

Es fällt auf, dass die beiden Styryl-Substituenten annähernd coplanar zum Cp-Ring stehen (Torsionswinkel von 20° bzw. 25°), sodass ein ausgedehntes konjugiertes π -System vorliegt. Dagegen nehmen der substituierte Cp-Ring sowie die 2-Pyridyl-Gruppe vermutlich aus sterischen Gründen einen Torsionswinkel von 125° ein, sodass die beteiligten p-Orbitale hier nicht parallel zueinander stehen.

Bei der Reaktion mit 4-Ethynylanilin wurde dagegen keine Reaktion beobachtet, und die Ausgangsverbindung **51** wurde wiedergewonnen (Eintrag 3). Eventuell koordinierte das Alkin über die Dimethylamino-Gruppe an den Katalysator und deaktivierte diesen so. Die Reaktion mit 4-Ethynylbenzaldehyd brachte einen vollständigen Umsatz von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) mit sich, allerdings wurde neben dem trisubstituierten Ferrocen-Derivat **186** auch *rac*-**185** als Nebenprodukt in 33 % Ausbeute erhalten (Eintrag 4). Bei der Synthese von *rac*-**187** und **188** wurde kein vollständiger Umsatz beobachtet (Eintrag 5). Die 1,2-disubstituierte Verbindung *rac*-**187**

war mit 47 % sogar das Hauptprodukt im Gegensatz zu den anderen Beispielen. Bei der Reaktion mit 3-Methoxyphenylethin wurde ausschließlich das Produkt **189** in einer guten Ausbeute von 60 % gebildet (Eintrag 6). Das Vorliegen eines *meta*-Substituenten scheint hier im Vergleich zu einem *para*-Substituenten die Reaktivität herabzusetzen (vgl. Eintrag 2), wohingegen bei demselben Vergleich an 2-Phenylpyridin (**18**) keine Erniedrigung der Ausbeute durch einen *meta*-Substituent vorlag.^[136]

Die Verbindungen *rac*-**187** und vor allem **188** sind von Interesse, da die Thioacetyl-Gruppen als Schutzgruppen für freie Thiole dienen und somit sog. *alligator clips* vorliegen, welche eine Fixierung auf Gold-Elektroden erlauben. Dadurch sind solche funktionelle Gruppen für den Einsatz in molekularen Drähten geeignet.^[137] Molekulare Drähte haben den Zweck, einen Elektronentransport zwischen zwei Elektroden über ein konjugiertes π -System zu ermöglichen. Im Zuge der vorantreibenden Miniaturisierung von elektronischen Bauelementen könnte diese Entwicklung letztendlich zu Bauteilen in Größenordnungen auf molekularer Ebene führen. Häufig werden Gold-Elektroden genutzt, um mittels der sog. MCBJ-Technik (*mechanically controllable break junction*) potentielle molekulare Drähte auf ihre elektronischen Eigenschaften zu untersuchen.^[138] Auf Grund der hohen Affinität von Schwefel zu Gold sind Thiole oder andere schwefelhaltige funktionelle Gruppen in diesem Kontext besonders geeignet.

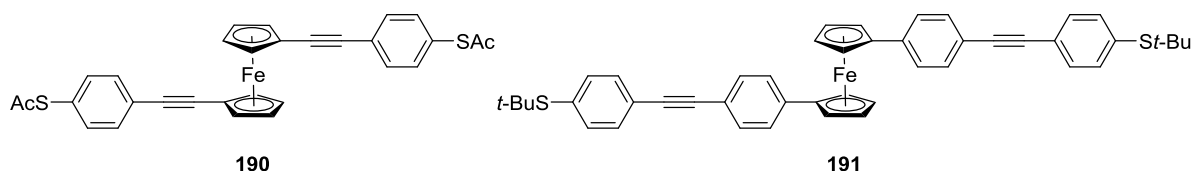
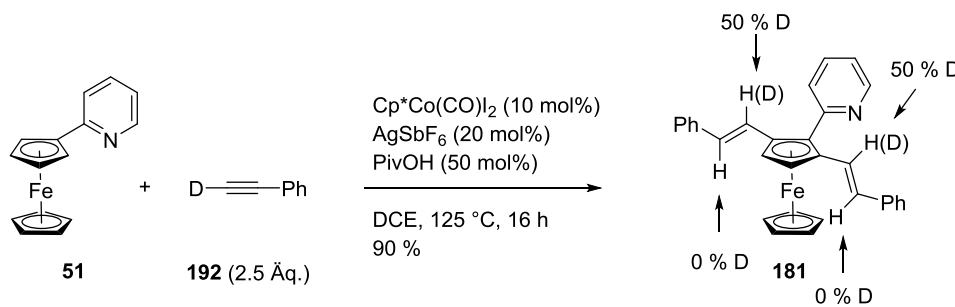


Abbildung 13: Zwei Beispiele für molekulare Drähte auf Basis 1,1'-disubstituierter Ferrocen-Derivate.

In den letzten Jahren wurden u. a. von BUTENSCHÖN *et al.* zahlreiche 1,1'-disubstituierte Ferrocen-Derivate wie **190** und **191** hergestellt, welche Molekulare Drähte darstellen und u. a. über Thioacetyl- oder *tert*-Butylsulfanyl-Endgruppen verfügen (Abbildung 13).^[139] 1,2,5-trisubstituierte Ferrocen-Derivate mit zwei *alligator clips* als Endgruppen in 2,5-Stellung am Cp-Ring sind bislang nicht synthetisiert worden. Somit ist Verbindung **188** das erste Beispiel für einen Molekularen Draht dieser Art, welcher über ein ausgedehntes, annähernd lineares π -System

verfügt. Üblicherweise wurden in den erwähnten Beispielen Ethinyl-Gruppen zur Verlängerung des konjugierten π -Systems in die Seitenkette eingefügt. Der Einsatz von Ethenyl-Gruppen ist für diesen Zweck aber ebenfalls bekannt.^[140]

Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu bekommen, wurde die Reaktion von **51** zu **181** mit 2-Deuteriophenylethin (**192**)^[141] durchgeführt (Schema 85). Es konnte mittels (zweidimensionaler) $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie gezeigt werden, dass nur das im Produkt zum Cp-Ring benachbarte olefinische Proton zu ungefähr 50 % deuteriert vorlag, wohingegen die andere Position undeuteriert war. Somit findet während der Reaktion keine Hydridwanderung im Sinne der Bildung eines Vinyliden-Intermediates statt, welche eine Deuterierung der zum Phenyl-Ring benachbarten Position erklären würde.

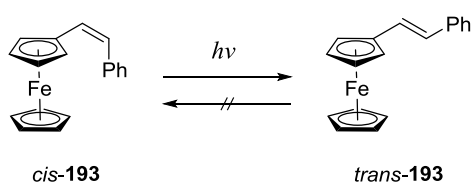


Schema 85: Deuterierungsexperiment an 2-Ferrocenylpyridin (**51**).

Vermutlich werden bei diesem Reaktionstyp dieselben Schritte durchlaufen wie in Schema 82 abgebildet, mit dem Unterschied, dass eine Insertion des Alkyls in die Kohlenstoff-Cobalt-Bindung als Schlüsselschritt stattfindet (analog: **174** zu **175**). MATSUNAGA *et al.* schlugen einen Mechanismus für die C-H-Aktivierung und nachfolgende Reaktion mit internen Alkylen vor, der in dieselbe Richtung deutet.^[135]

Neben dem möglichen Einsatz der in diesem Kapitel vorgestellten Produkte als molekulare Drähte könnten auch die optischen Eigenschaften interessant sein, da es sich um Stilben-Derivate handelt, deren *cis-trans*-Isomerisierung photochemisch induziert werden könnte. Die dargestellten Ferrocen-Derivate lagen ausnahmslos in der thermodynamisch stabileren *trans*- bzw. *E*-Konfiguration vor. Um einen photochemisch erzeugten Übergang zur *Z*-Konfiguration zu erreichen, wurde von **181** ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 angefertigt, und anschließend wurde die Probe für mehrere Wochen auf die Fensterbank gestellt. Die charakteristisch große

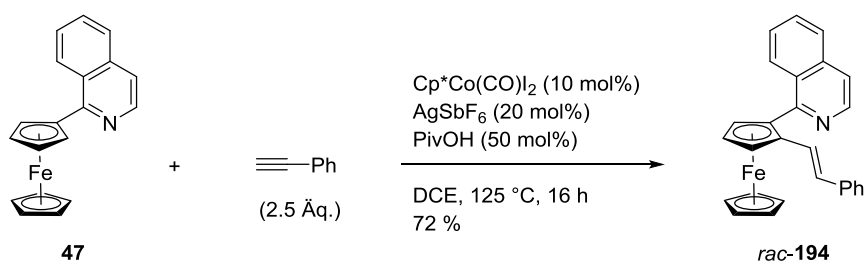
Kopplungskonstante der olefinischen Protonen betrug 16.2 Hertz. Auch nach mehreren Wochen im Sonnenlicht konnte nur dieses Signal beobachtet werden. Das Vorliegen einer Z-Doppelbindung wäre anhand der kleineren Kopplungskonstante von ca. 12 Hertz erkennbar gewesen. Somit fand keine *trans-cis*-Isomerisierung statt. Dass diese Isomerisierung generell bei Vorliegen eines Ferrocenyl-Substituenten nur in eine Richtung vom *cis*- zum *trans*-Isomer möglich ist, konnten TOKUMARU *et al.* zeigen (Schema 86).^[142] So isomerisierte *cis*-**193** unter photochemischen Bedingungen in geringem Ausmaß zu *trans*-**193**, während *trans*-**193** nicht in *cis*-**193** umgewandelt werden konnte.



Schema 86: Irreversible *cis-trans*-Isomerisierung von Ferrocenyl-substituierten Stilben-Verbindungen.^[142]

2.3.3. *Ortho*-Alkenylierung von 1-Ferrocenylisochinolin

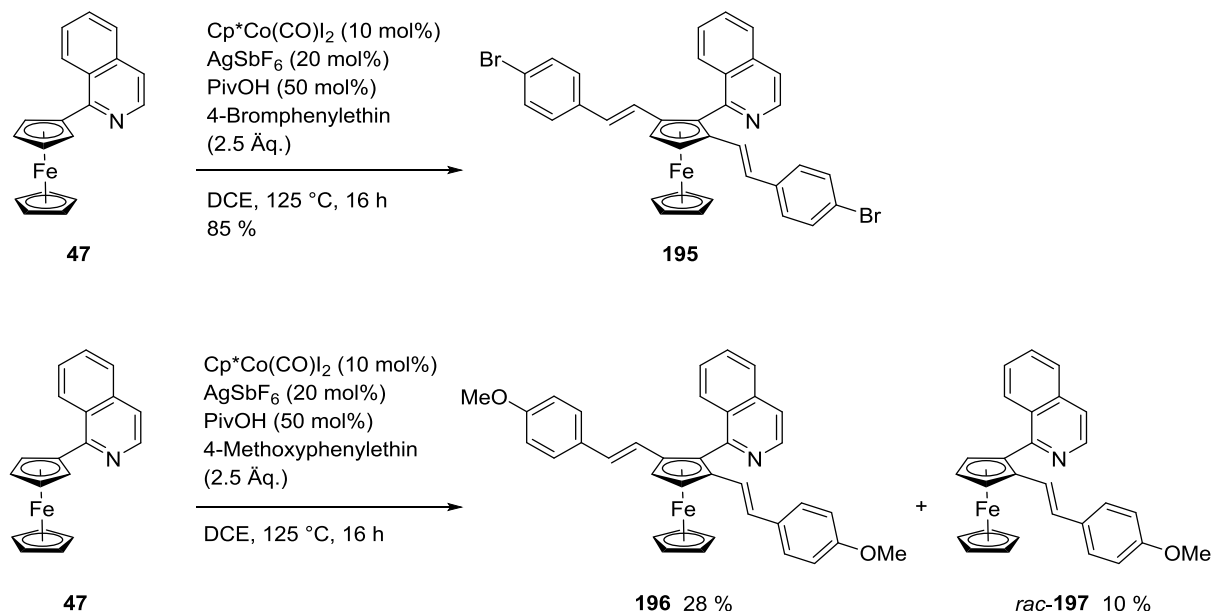
Da der Einsatz von 2-Pyridyl als ODG in den oben beschriebenen C-H-Aktivierungsreaktionen fast immer zu den Produkten der doppelten C-H-Funktionalisierung führte, war die Überlegung, durch eine sterisch anspruchsvollere ODG eine zweite C-H-Aktivierung zu unterbinden. Deshalb wurde 1-Isochinolinyl als ODG gewählt. Tatsächlich konnte bei der Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) ausschließlich das 1,2-disubstituierte Derivat *rac*-**194** in 72 % Ausbeute isoliert werden (Schema 87).



Schema 87: C-H-Aktivierung und Reaktion von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) mit Phenylethin.

Leider konnte dieses positive Ergebnis mit anderen terminalen Alkinen nicht erzielt werden (Schema 88). So wurde bei der Reaktion mit 4-Bromphenylethin nur **195**, allerdings in sehr

guter Ausbeute erhalten. Wurde nun 4-Methoxyphenylethin eingesetzt, wurde erstaunlicherweise ein geringer Umsatz beobachtet, und die Produkte **196** und *rac*-**197** wurden in niedriger Ausbeute isoliert.

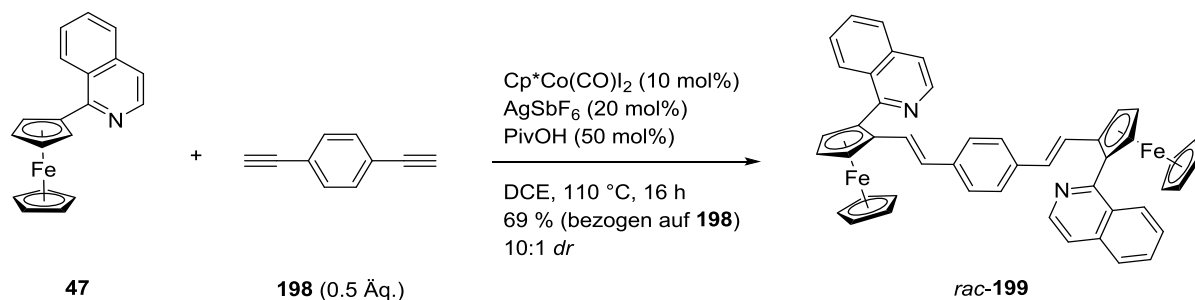


Schema 88: Weitere C-H-Aktivierungsreaktionen von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**).

Auf Grund der geringen Mengen und der Empfindlichkeit von **196** und *rac*-**197** in Lösung (CDCl_3) wie zuvor an anderen 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivaten mit 1-Isochinolinyl als ODG berichtet konnten diese Verbindungen nicht vollständig charakterisiert werden.

Somit bleibt festzuhalten, dass mit 1-Isochinolinyl im Vergleich zu 2-Pyridyl die Reaktivität je nach verwendetem terminalen Alkin viel stärker variierte. Dadurch stellte sich auch die Frage der Reproduzierbarkeit. Zum einen konnte die Reaktion zu **195** erfolgreich reproduziert werden. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen im Verlauf der Reaktion zeigten, dass sich nach 30 min zwar auch das 1,2-disubstituierte Derivat gebildet hatte, doch **195** lag nach dieser kurzen Reaktionszeit schon als Hauptprodukt vor. Zum anderen wurde bei der wiederholten Synthese von *rac*-**194** auch das trisubstituierte Derivat gebildet, und es wurde eine Produktmischung mit *rac*-**194** als Hauptprodukt im Verhältnis 2:1 erhalten ($^1\text{H-NMR}$). Eine Ursache könnte darin liegen, dass die Zweitsubstitution bei Verwendung von 1-Isochinolinyl als ODG sich je nach verwendetem Alkin stärker unterscheidet als bei 2-Pyridyl. Demnach sind weitere Untersuchungen notwendig, um mit 1-Isochinolinyl als ODG verlässliche Ergebnisse zu bekommen.

Dennoch wurde ein weiteres interessantes Ergebnis mit 1-Isochinolinylnyl als ODG erhalten (Schema 89).

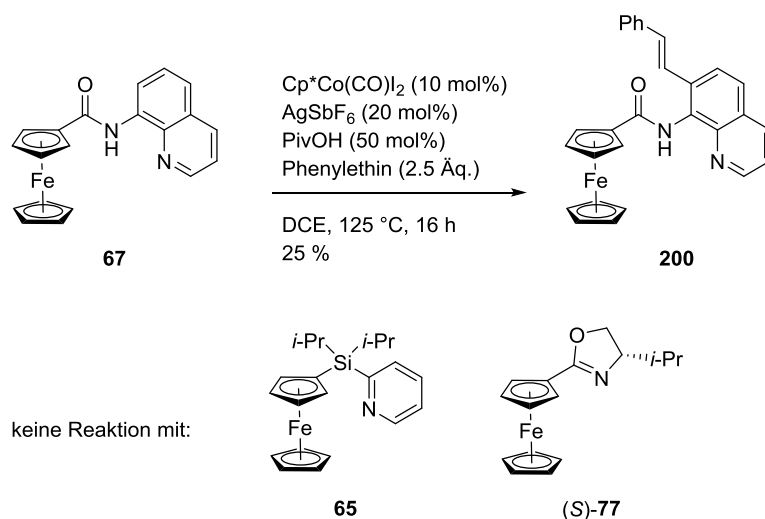


Schema 89: Unerwartete diastereoselektive C-H-Aktivierungsreaktion von **47** mit **198**.

Auf Grund der höheren Reaktivität von 2-Pyridyl als ODG wurde die C-H-Aktivierungsreaktion von **51** mit 1,4-Diethynylbenzol (**198**) nicht durchgeführt, sondern stattdessen mit 1-Ferrocenylisochinolin (**47**). Wie erhofft hat ein Molekül **198** mit zwei Molekülen **47** das Produkt **199** erbracht, ohne dass an **199** nachfolgende C-H-Funktionalisierungsreaktionen mit **198** stattgefunden haben. Zudem fand die Reaktion erstaunlicherweise diastereoselektiv statt, da im ^1H -NMR-Spektrum ein Diastereomergemisch im Verhältnis von 10:1 nachgewiesen werden konnte. Mittels chiraler HPLC (Chiralcel OJ, Hexan/Isopropanol 9:1, 0.5 mL/min) konnte der Hinweis darauf erhalten werden, dass **199** in *rac*-Form als Überschussdiastereomer vorliegt, da zwei symmetrische Hauptpeaks bei Retentionszeiten von 10.47 bzw. 11.80 min gefolgt von einem kleinen Peak bei einer Retentionszeit von 18.05 min auftraten. Diese diastereoselektive Reaktion war unerwartet, da die beiden Chiralitätselemente räumlich weit voneinander entfernt sind. Deshalb sind weitere Untersuchungen zur Aufklärung der Ursache für die Diastereoselektivität notwendig.

2.3.4. Weitere *ortho*-Alkenylierungsreaktionen und cyclovoltammetrische Untersuchungen

Beim Einsatz anderer als den bisher vorgestellten ODGs zeigte sich schnell, dass 2-Pyridyl die beste ODG für diese Cp^* -Cobalt-katalysierte *ortho*-Alkenylierung zu sein scheint (Schema 90). Die *ortho*-Alkenylierung von **65** mit Phenylethin sowie der Versuch einer diastereoselektiven Variante mit (*S*)-**77** als Ausgangsverbindung brachten keinen Erfolg. Die Edukte wurden nicht umgesetzt und konnten quantitativ reisoliert werden.

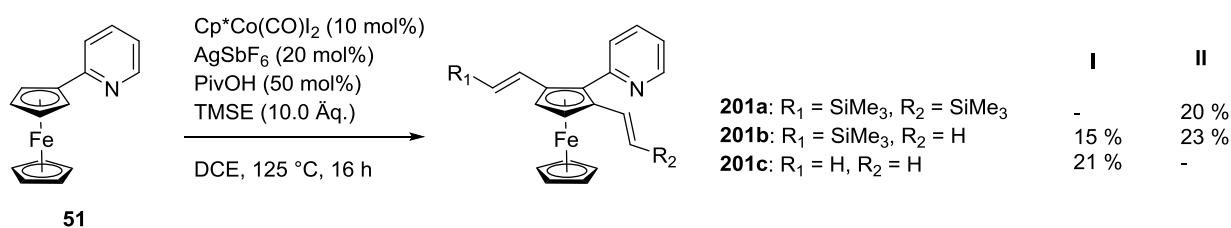


Schema 90: Versuche zur *ortho*-Alkenylierung diverser ODG-substituierter Ferrocen-Derivate.

Zusätzlich wurde mit 8-Aminochinolinyl eine bidentate ODG getestet (Schema 90). Das gewünschte 1,2-disubstituierte Produkt wurde nicht gebildet. Stattdessen wurde eine verunreinigte Fraktion mit **200** als Produkt in 25 % Ausbeute (Reinheit ca. 90 %) erhalten. Das Substitutionsmuster konnte durch den spektroskopischen Vergleich mit **67** bestätigt werden. Es lag eine einfach substituierte Ferrocen-Verbindung (AA'BB'-Kopplungsmuster) vor, und vom Heteroaromaten waren Signale mit einer Intensität von nur 5H anstelle von 6H zu erkennen. Es fehlte das charakteristische Signal von 7-H (in **67** ^1H : $\delta = 8.8$ ppm; ^{13}C : $\delta = 116$ ppm) in **200**, sodass dies das erste Beispiel einer C-H-Aktivierungsreaktion am Kohlenstoff-Atom 7-C der 8-Aminochinolinyl-ODG darstellt.

Mit 2-Ferrocenylpyridin (**51**) wurden weitere Reaktionen untersucht. So wurde zum einen die *ortho*-Alkenylierung mit Trimethylsilylethin (TMSE) getestet (Schema 91). Es zeigte sich bei dieser Reaktion leider wieder, dass eine mangelnde Reproduzierbarkeit vorlag, deren Ursache nicht ermittelt werden konnte. So wurde bei einem ersten Versuch unter den optimierten Reaktionsbedingungen mit einem großen Überschuss (zehn Äquivalente) an TMSE unerwartet das zweifach desilylierte Produkt **201c** zusammen mit dem einfach desilylierten **201b** erhalten (Schema 91, I). In einem zweiten Versuch unter denselben Bedingungen wurde nach 16 h bei 125 °C auf 23 °C abgekühlt, und anschließend wurde TBAF mit dem Ziel der Ausbeutesteigerung von **201c** dazugegeben (Schema 91, II). Jedoch konnte **201c** diesmal nicht isoliert werden. Stattdessen wurde **201a** in 20 % Ausbeute erhalten, sodass unabhängig von der Zugabe von TBAF während der Reaktion keine Desilylierung auftrat. Vermutlich handelt es sich um eine

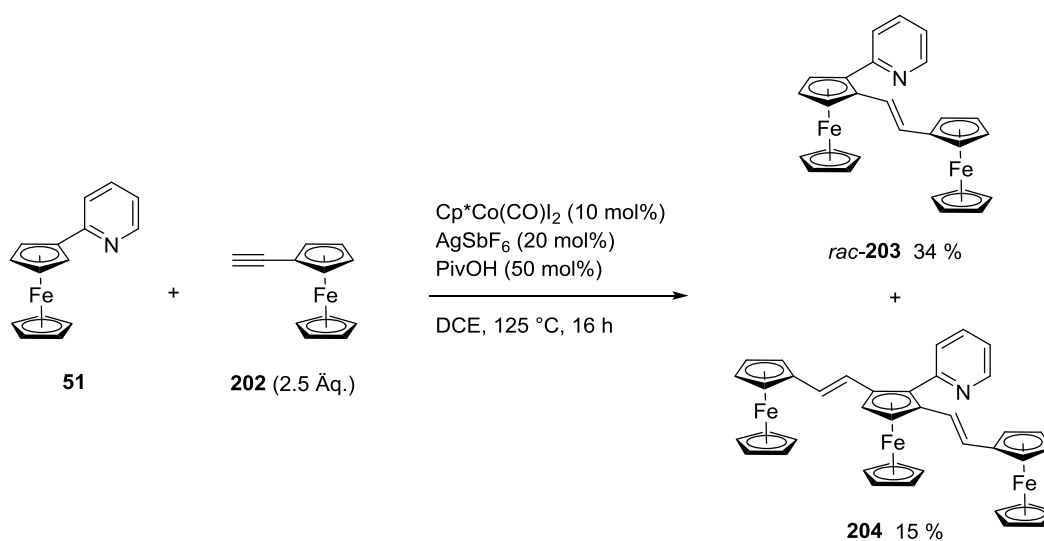
Säure-vermittelte Desilylierung, da PivOH vorliegt, jedoch sind diesbezüglich weitere Untersuchungen notwendig.



Schema 91: *ortho*-Alkenylierung mit Trimethylsilylethin (TMSE).

Das zweifach Vinyl-substituierte Derivat **201c** wäre für den Einsatz in Alken-Metathese-Reaktionen von großem Interesse, doch leider konnte die Darstellung von **201c** mit dieser Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung nicht optimiert werden.

Anschließend wurde die *ortho*-Alkenylierung mit 1-Ethynylferrocen (**202**)^[143] untersucht. Damit konnte die Herstellung des dinuclearen Ferrocen-Derivats *rac*-**203** und der trinuclearen Verbindung **204** erreicht werden (Schema 92).



Schema 92: *ortho*-Alkenylierung von **51** mit 1-Ethynylferrocen (**202**).

Die Ausgangsverbindung **51** wurde dabei nicht vollständig umgesetzt, und das 1,2-disubstituierte Derivat *rac*-**203** war das Hauptprodukt in 34 % Ausbeute. Im einfach substituierten Cp-Ring von *rac*-**203** liegen zwei Paare von diastereotopen Wasserstoff-Atomen vor, da das Molekül eine planare Chiralität aufweist, und somit kein einfaches AA'BB'-Kopplungsmuster auftritt. Im ¹H-NMR-Spektrum lässt sich gut erkennen, dass sich das Paar H-2 und H-5 dieses Cp-

Rings chemisch stärker unterscheidet als das Paar H-3 und H-4. Ersteres teilt sich in symmetrische Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.40$ und 4.46 ppm auf, während letzteres als Multiplett bei 4.24 ppm mit einer Intensität von 2H erkennbar ist. Die Protonen des anderen Cp-Rings erzeugen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein typisches ABC-Kopplungsmuster für 1,2-disubstituierte planar-chirale Ferrocen-Derivate.

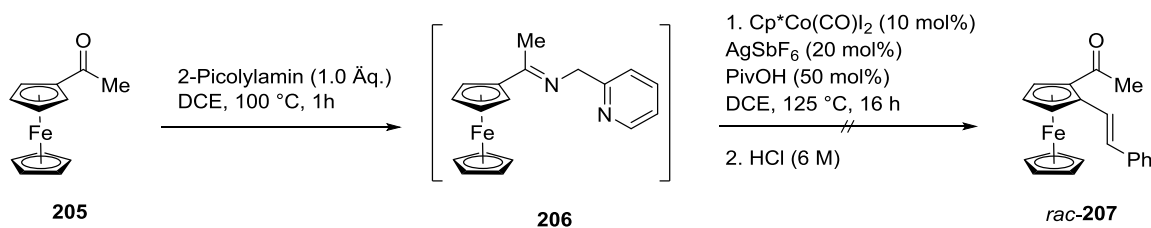
An einigen der hergestellten Verbindungen wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Cyclovoltammetrische Daten der angegebenen Verbindungen. E_{pa} = anodisches Spitzenpotential, E_{pc} = kathodisches Spitzenpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential $[(E_{pa} + E_{pc})/2]$. Bedingungen s. Exp. Teil.

	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]	ΔE [V]	$E_{1/2}$ [V]
181	0.149	-0.089	0.268	0.030
rac-194	0.122	-0.064	0.186	0.029
195	0.111	-0.078	0.189	0.017
rac-203	0.176	-0.114	0.290	0.031
	0.357	0.173	0.184	0.265
204	-0.394	-0.561	0.167	-0.478
	0.131	-0.073	0.204	0.029
	0.382	0.203	0.179	0.293

Beim Vergleich der Verbindungen **181**, **rac-194** und **195** fällt auf, dass 2-Pyridyl und 1-Isochinolinyl die elektronischen Eigenschaften nicht stark beeinflussen und bei diesen Verbindungen ähnliche Redoxpotentiale ermittelt wurden. Ebenso existiert kein großer Unterschied in den gemessenen Halbstufenpotentialen zwischen di- oder trisubstituierten Verbindungen dieses Typs. Werden in den Vergleich zusätzlich die di- bzw. trinuclearen Ferrocen-Derivate **rac-203** und **204** zugezogen, so fällt auf, dass einer der vorliegenden Redoxprozesse vergleichbar zu den drei anderen Verbindungen ist. Durch das Vorliegen zusätzlicher Ferrocenyl-Substituenten gibt es jedoch ein bzw. zwei zusätzliche Redoxprozesse. Im Falle von **rac-203** liegt eine zusätzliche Redox-Reaktion bei $E_{1/2} = 0.265$ V vor, welche auch bei **204** bei 0.293 V zu finden ist. Erstaunlicherweise findet in **204** ein weiterer Redoxprozess bei einem Halbstufenpotential von -0.478 V statt. Die gemessenen Differenzen ΔE sind mit 0.167 bis 0.290 V sehr groß und weit entfernt vom idealen Wert von 0.059 V für reversible Redox-Prozesse, welcher jedoch in der Praxis selten erreicht wird.

Des Weiteren wurde eine andere Variante der *ortho*-Alkenylierung getestet. Zunächst wurde die C-H-Aktivierungsreaktion von Acetylferrocen (**205**) mit Phenylethin unter den bisher besten Reaktionsbedingungen getestet. Wie zu erwarten war, fand keine Reaktion statt, da bislang keine Beispiele für Ketone als ODG in C-H-Aktivierungsreaktion unter Verwendung von Cp*-Cobalt-Komplexen als Katalysatoren bekannt sind. Die Idee war anschließend, durch die Reaktion von **205** mit 2-Picolylamin *in situ* das Imin **206** zu bilden, welches über 2-Pyridyl als ODG verfügt und somit eine C-H-Aktivierung möglich sein könnte (Schema 93). Bei einer sauren Hydrolyse würde das Imin wieder zum Keton umgewandelt werden. Leider fand keine Reaktion zum erwarteten Produkt *rac*-**207** statt. Die dünnschichtchromatographische Reaktionskontrolle zeigte, dass **205** nicht umgesetzt wurde. Somit könnte es sein, dass sich unter den optimierten Bedingungen für die *ortho*-Alkenylierung das entsprechende Imin nicht bilden konnte. Durch den elektronenreichen Ferrocenyl-Substituenten ist die Elektrophilie des Kohlenstoff-Atoms der Carbonyl-Gruppe herabgesetzt, was eine Erklärung hierfür sein könnte.



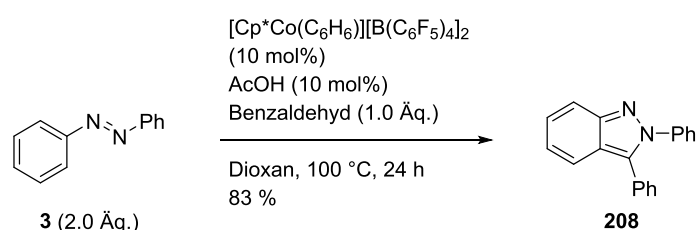
Schema 93: Versuch zur *ortho*-Alkenylierung von Acetylferrocen (**205**) durch intermediäre Bildung eines Imins.

Weitere Untersuchungen zur gezielten intermediären Bildung von Iminen, welche über geeignete ODGs verfügen, gefolgt von einer C-H-Aktivierungsreaktion und der sauren Aufarbeitung zur Wiedergewinnung der Carbonyl-Funktionalität, sind notwendig. Diese konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden. So könnte z. B. der Einsatz von Molekularsieb (4 Å) während der Reaktion vorteilhaft sein, um das bei der Imin-Bildung entstehende Wasser zu binden. Das Prinzip der Verwendung einer sog. *transient directing group* stellt eine neuartige interessante Entwicklung auf dem Gebiet der dirigierenden C-H-Aktivierung dar und wurde u. a. in einer Palladium-katalysierten C(sp³)-H-Aktivierung von Aldehyden und Ketonen mit Aminosäuren als *transient directing group* eingesetzt.^[144]

2.3.5. C-H-Aktivierungsreaktionen unter Verwendung von Carbonyl-Elektrophilen

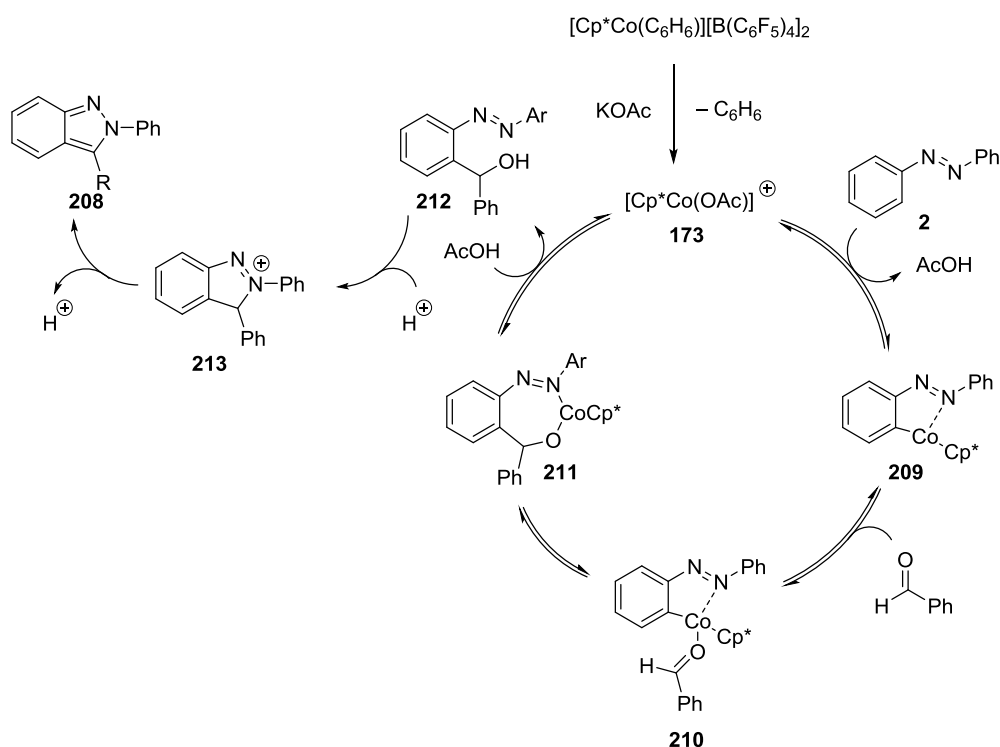
Auf Grund der nucleophilen Eigenschaften der Cp*-Cobalt-Komplexe liegt es nahe, eine C-H-Aktivierungsreaktion unter Verwendung von typischen Elektrophilen wie Carbonyl-Verbindungen durchzuführen. Bei Ferrocen-Derivaten wäre dieser Ansatz besonders lohnenswert, da auf diesem Weg 1,2-disubstituierte bidentate *N,O*-Liganden hergestellt werden könnten.

Neben der [Cp*Co(CO)I₂]-katalysierten C-H-Aktivierung von 2-Phenylpyridin (**18**) und Reaktion mit α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen^[121] ist auch die von ELLMAN *et al.* berichtete Synthese von Indazol-Derivaten mittels Cp*-Cobalt-Katalyse bekannt (Schema 94).^[145]



Schema 94: Cp*-Cobalt-katalysierte C-H-Aktivierung von **3** mit Benzaldehyd zur Herstellung von **208**.^[145]

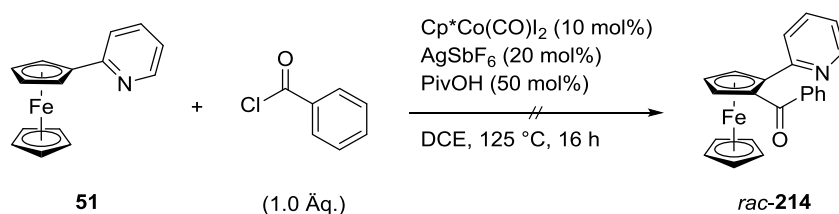
Als Beispiel dient die C-H-Aktivierung von Azobenzol (**3**) zur Herstellung des Indazols **208**. Neben Benzaldehyd konnten weitere Aryl- aber auch Alkylaldehyde eingesetzt werden.



Schema 95: Vorgeschlagener Mechanismus zur Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierung mit Benzaldehyd.^[145]

Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 95 abgebildet. ELLMAN *et al.* vermuten, dass die entscheidenden Schritte der C-H-Aktivierung, nämlich die Bildung des Cobalt-Cyclus **209**, die Koordination des Aldehyds zu **210** und die nachfolgende Insertion in die Kohlenstoff-Cobalt-Bindung zu **211**, reversibel sind. Die Triebkraft der Reaktion ist vermutlich, dass nach der Freisetzung des Intermediats **212** und der gleichzeitigen Regeneration der kationischen Species **173** das Intermediat **212** unter Wasser-Abspaltung irreversibel zu **213** cyclisiert. Nach der anschließenden Protonen-Abgabe wird **209** zum Erhalt der Aromatizität gebildet.

Mit dem für die *ortho*-Alkenylierung verwendeten Katalysesystem wurde dieser Reaktionstyp an 2-Ferrocenylpyridin (**51**) getestet. Nach dem Schritt der C-H-Aktivierung ist hier jedoch keine nachfolgende Cyclisierung als potentielle Triebkraft der Reaktion analog zu Schema 95 möglich. Daher wurde bei der Reaktion von **51** mit Benzaldehyd keine Reaktion beobachtet. Beim Einsatz von Benzoylchlorid würde in einem zu **211** analogen Intermediat Chlorid als potentielle Fluchtgruppe vorliegen, was zur Bildung von *rac*-**214** führen und somit als Triebkraft für die Reaktion dienen könnte. Wurde **51** unter den für die *ortho*-Alkenylierung optimierten Bedingungen mit Benzoylchlorid umgesetzt, so wurde jedoch keine Reaktion beobachtet (Schema 96).



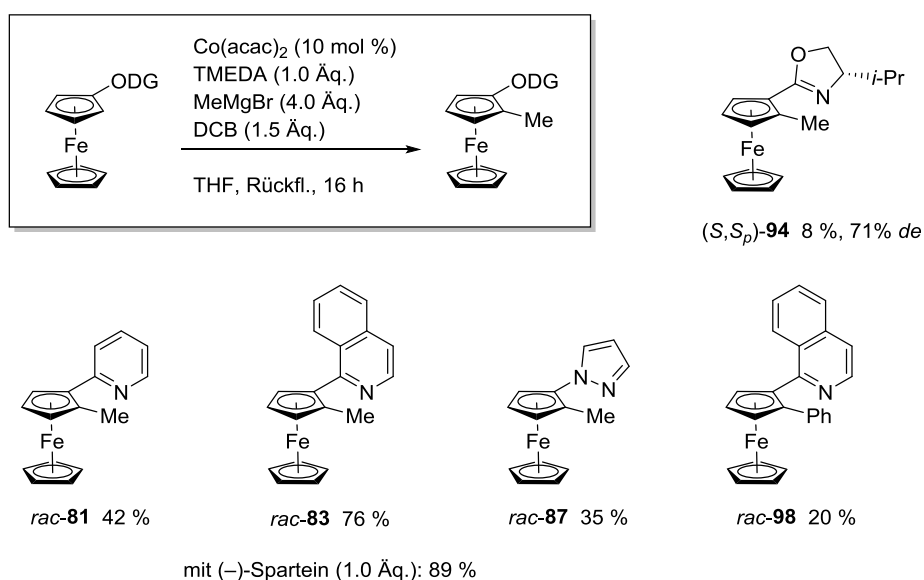
Schema 96: Versuch zur *ortho*-C-H-Funktionalisierung von **51** mit Benzoylchlorid.

Es wurde jedoch nicht dasselbe katalytische System wie von ELLMAN *et al.* berichtet verwendet. Trotz der unter diesen Bedingungen gebildeten kationischen Species $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{OPiv})]^+$, welche eine offensichtliche Ähnlichkeit zu **173** aufweist, könnte dieser Unterschied ausschlaggebend für den Misserfolg der Reaktion sein. Weitere Untersuchungen bezüglich des eingesetzten Katalysators, des Lösungsmittels aber auch der Wahl des Elektrophils sind notwendig. Vor kurzem wurde ein weiteres Beispiel für die $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$ -katalysierte C-H-Aktivierung und Reaktion mit Elektrophilen veröffentlicht, sodass die Anwendung dieses Reaktionstyps an Ferrocen-Verbindungen wünschenswert ist.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese 1,2-disubstituierter planar-chiraler Ferrocen-Derivate mit Hilfe einer katalytischen dirigierenden C-H-Aktivierung unter Verwendung von Cobalt- oder Eisen-Katalysatoren. Da die bislang veröffentlichten katalytischen enantioselektiven C-H-Aktivierungsreaktionen von Ferrocen bis auf ein Beispiel mit Edelmetallen als Katalysatormetallen erzielt wurden, ist die Entwicklung einer enantioselektiven C-H-Aktivierung durch günstige Metalle wie z. B. Cobalt und insbesondere Eisen wünschenswert.

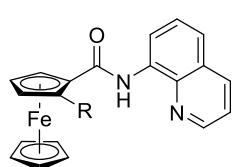
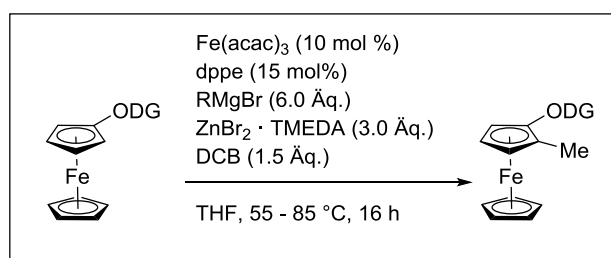
Die ersten Ergebnisse wurden mit der Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung verschiedener ODG-substituierter Ferrocen-Derivate erhalten (Schema 97). Die Herstellung der gewünschten 1,2-disubstituierten Derivate in racemischer Form gelang in Ausbeuten von 21-89 %. 1-Isochinolinyl stellte dabei die am besten geeignete ODG dar, und mit dieser ODG war auch die einzige andere *ortho*-Funktionalisierung, die *ortho*-Phenylierung zur Bildung von *rac*-**98**, möglich. Bei der Verwendung von (-)-Sparteïn als chiraalem Liganden wurde jedoch kein Transfer der Chiralität beobachtet. Da $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in einem Vergleichsexperiment eine höhere Reaktivität als $\text{Co}(\text{acac})_2$ aufwies, wurde anschließend die Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung untersucht.



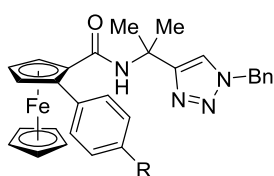
Schema 97: Ausgewählte Beispiele der Cobalt-katalysierten *ortho*-Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten.

Bei der getesteten Eisen-katalysierten *ortho*-Funktionalisierung ODG-substituierter Ferrocen-Derivate konnten diverse *ortho*-Alkylierungen sowie -Arylierungen erzielt werden (Schema

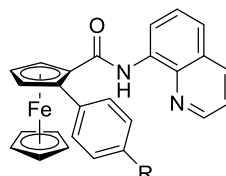
98). Es wurde festgestellt, dass nur Ferrocen-Derivate mit einer bidentaten ODG sowie einer Amid-Funktionalität geeignete Substrate sind. Des Weiteren war der Einsatz eines Zink-Salzes für den Erfolg der Reaktion entscheidend. Ausgehend vom chiralen Ferrocen-Derivat (*S*)-**151** konnte **153** in exzellenter Diastereoselektivität erhalten werden. Die Ausbeute war leider gering, und es konnte nur die *ortho*-Methylierung erzielt werden. Nichtsdestotrotz stellt (*S*)-**151** eine interessante chirale Ferrocen-Verbindung dar, welche für weitere metallkatalysierte diastereoselektive C-H-Aktivierungsreaktionen eingesetzt werden könnte.



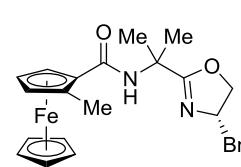
rac-**90**: R = Me, 42 %
rac-**92**: R = Et, 48 %



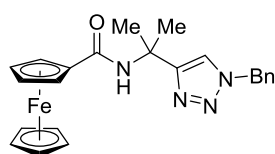
rac-**119**: R = H, 84 %
rac-**136**: R = CF₃, 70 %



rac-**122**: R = H, 85 %
rac-**134**: R = CF₃, 58 %

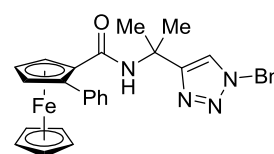


153 17 %, >99% *de*

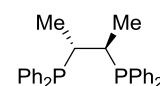


49

Reaktionsbed. s. o.,
 mit (*R,R*)-Chiraphos
 (15 mol%)
 89 %, 46% *ee*



119



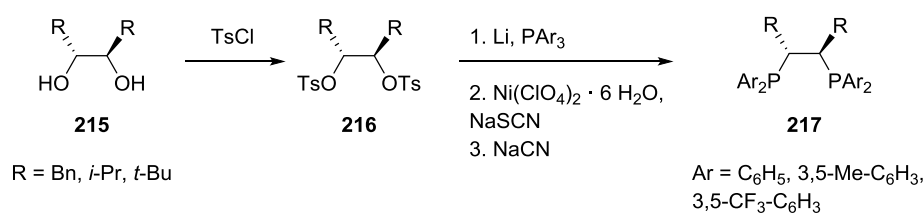
(*R,R*)-Chiraphos

Schema 98: Ausgewählte Beispiele der Eisen-katalysierten *ortho*-Funktionalisierung von Ferrocen-Derivaten.

Da mit *dppe* ein *P,P*-bidentater Ligand für diese Reaktion vorteilhaft war, wurden anschließend verschiedene kommerziell erhältliche chirale *P,P*-Liganden getestet, um eine enantioselektive Eisen-katalysierte *ortho*-Phenylierung zu realisieren (Schema 98, unten). (*R,R*)-Chiraphos erwies sich dabei als bislang am besten geeigneter chiraler Ligand, da **119** in einer sehr guten Ausbeute von 89 % und einem vielversprechenden Enantiomerenüberschuss von 46 % erhalten wurde. Leider zeigte sich, dass es Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Reaktion gab. Die genaue Ursache bleibt weiterhin unklar. Im Vorratsgefäß verbliebene Reste des luft-

empfindlichen Liganden (*R,R*)-Chiraphos wurden ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht, und die erhaltenen Spektren wurden mit Literaturspektren verglichen, doch wurden keine Hinweise auf eine Oxidation durch Luftsauerstoff gefunden. Da die Schwankungen erst nach einem Wechsel der Laboratorien in zwei verschiedenen Instituten aufgetreten sind, und die Empfindlichkeit von (*R,R*)-Chiraphos gegenüber Luftsauerstoff in Lösung höher ist als in fester Form, könnten mit Sauerstoff bzw. Luft verunreinigte Argon-Leitungen ein Faktor sein.

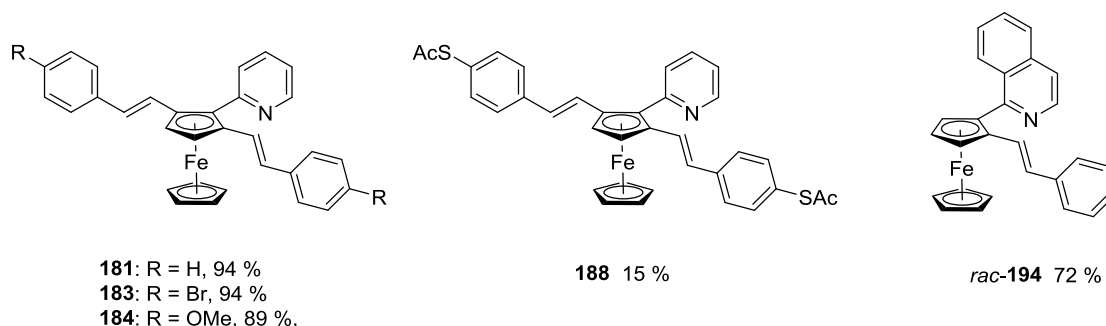
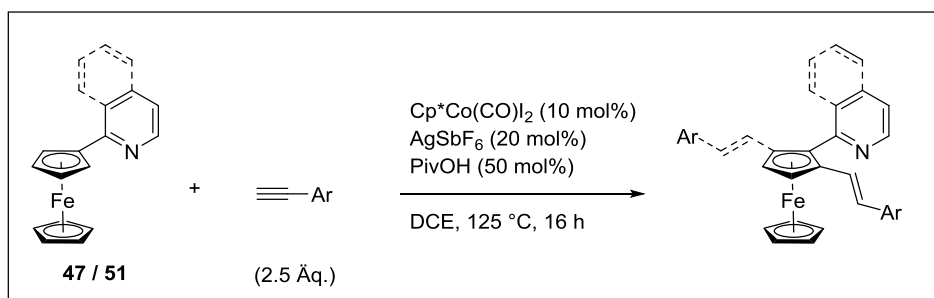
Auf Grund der offensichtlichen Ähnlichkeit zwischen (*R,R*)-Chiraphos und dppe und dem Misserfolg beim Einsatz einiger anderer chiraler *P,P*-Liganden (Tabelle 7) scheint ein Ethan-Grundgerüst mit den beiden Diarylphosphino-Gruppen in 1,2-Stellung für den Transfer der chiralen Information bei dieser C-H-Aktivierungsreaktion notwendig zu sein. Deshalb könnte der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Gruppen als Methyl von Vorteil sein (Schema 99). Der Austausch der Phenyl-Gruppen am Phosphor-Atom durch elektronenreichere oder -ärmere Aromaten, oder auch durch beispielsweise Cyclohexyl, könnte ebenfalls einen positiven Effekt haben. Als Ausgangsverbindung könnten analog zur bekannten Synthese von (*R,R*)-Chiraphos die entsprechenden chiralen 1,2-Diole **215** dienen, welche in ein Tosylat **216** überführt und anschließend mit der Species LiPR_2 zur Reaktion gebracht werden.^[146] Nach zwei weiteren Schritten sowie einer Umkristallisation müsste der neue enantiomerenreine chirale Ligand **217** erhalten werden können.



Schema 99: Vorschlag zur Synthese von (*R,R*)-Chiraphos-Derivaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.

Des Weiteren wurde die erstmals im Jahr 2013 vorgestellte Strategie zur C-H-Aktivierung unter Einsatz von Cp*-Cobalt-Komplexen als Katalysatoren untersucht. Der Fokus wurde auf die *ortho*-Alkenylierung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**) und 1-Ferrocenylisochinolin (**47**) gelegt (Schema 100). Es zeigte sich, dass **51** im Vergleich zu 2-Phenylpyridin (**18**) bei 60 °C Ölbadtemperatur eine geringere Reaktivität aufwies, sodass eine Ölbadtemperatur von 125 °C notwendig war. Es wurde dabei in den meisten Fällen das Produkt einer zweifachen *ortho*-C-H-Aktivierung in hoher Selektivität gebildet, und eine Steuerung der Selektivität zugunsten des 1,2-disubstituierten planar-chiralen Ferrocen-Derivats konnte bislang nicht erzielt werden.

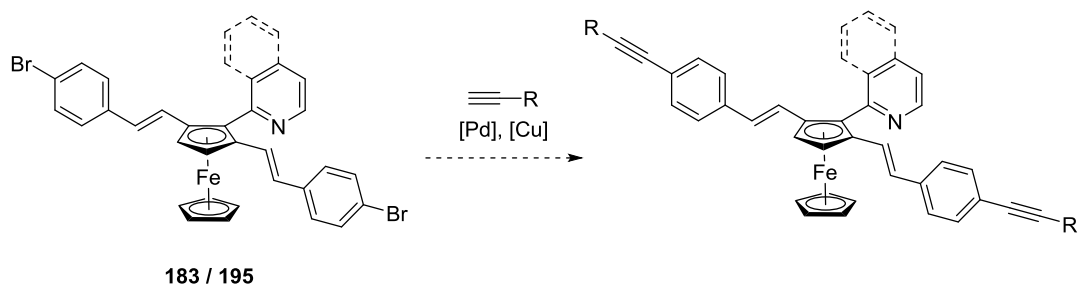
Der Versuch, mit 1-Isochinolinyl als im Vergleich zu 2-Pyridyl sterisch anspruchsvolleren ODG gezielt die einfache *ortho*-C-H-Aktivierung zu erreichen, war nur zum Teil erfolgreich.



Schema 100: Ausgewählte Beispiele der Cp*-Cobalt-katalysierten *ortho*-Alkenylierung.

Die in Schema 100 abgebildeten trisubstituierten Produkte sind von Interesse, da ausgedehnte konjugierte π -Systeme mit einem Redox-aktiven Ferrocen-Baustein vorliegen, wodurch diese Verbindungen Kandidaten für den Einsatz als molekulare Drähte sind. Insbesondere sollte die Synthese von **188** optimiert werden, da Thioacetyl-Gruppen in diesem Zusammenhang als sog. *alligator clips* von Bedeutung sind, welche eine Bindung an Gold-Elektroden eingehen und damit einen Elektronentransport zwischen zwei Elektroden ermöglichen können.

Ausgehend von **183** oder **195** könnte das konjugierte π -System durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen weiter vergrößert werden, sodass solche Folgereaktionen von großem Interesse sind (Schema 101). Hierfür wurde schon der Versuch unternommen, **183** mit 4-Ethynylphenylthioacetat umzusetzen, was jedoch keine Umsetzung von **183** erbrachte. Allerdings wurde schon von LONG *et al.* berichtet, dass eine geplante SONOGASHIRA-Reaktion von 1,1'-Diodferrocen mit 4-Ethynylphenylthioacetat kein Kreuzkupplungs-Produkt lieferte.^[147] Zudem könnten weitere terminale Alkine getestet werden, welche über andere *alligator clips* als Thioacetyl-Gruppen verfügen und/oder schon ein ausgedehntes π -System aufweisen.



Schema 101: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung als mögliche Folgereaktion zur *ortho*-Alkenylierung.

Da einige der durchgeführten Reaktionen nicht unter vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung abliefen, müssen die Reaktionsbedingungen für diese Beispiele weiter optimiert werden. So könnte anstelle von DCE die Verwendung von Toluol unter noch höheren Reaktions-temperaturen eine Steigerung der Ausbeute ergeben. Außerdem wurde jüngst vermehrt über den Einsatz von Trifluorethanol (TFE) oder Hexafluoroisopropanol (HFIP) als Lösungsmittel in Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen berichtet, welche jedoch einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen. Zudem könnte der Einsatz von Mikrowellen-Bestrahlung als Heizquelle für eine Steigerung der Ausbeute sorgen. Darüber hinaus könnten weitere ODGs getestet werden. 2-Pyrimidinylferrocen könnte auf Grund des zweiten vorhandenen Stickstoff-Atoms im Vergleich zu 2-Pyridyl eine zweite *ortho*-C-H-Funktionalisierung beschleunigen, wie an einem Beispiel von SHIBATA *et al.* ersichtlich ist.^[55] MATSUNAGA *et al.* berichteten vor kurzem über den Einsatz von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{SbF}_6)_2$ als Katalysator, sodass dieser auch an Ferrocen-Derivaten getestet werden könnte.^[148]

Für das Ziel der enantioselektiven C-H-Aktivierung mit Cp*-Cobalt-Komplexen als Katalysatoren muss eine geeignete Reaktion gefunden werden, welche grundsätzlich 1,2-disubstituierte Ferrocen-Derivate als Produkte liefert. Carbonsäuren bzw. Carboxylate sind in fast jeder Cp*-Cobalt-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktion als Additiv notwendig, um die intermediär gebildete kationische Cobalt-Species zu stabilisieren. Deshalb könnte analog zur in Kapitel 1.4. vorgestellten enantioselektiven Palladium-katalysierten C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten der Einsatz einer chiralen *N*-geschützten Aminosäure einen Transfer der chiralen Information in den Katalysezyklus bedeuten. Womöglich könnte der Einsatz solcher Carbonsäuren, welche im Vergleich zur in dieser Arbeit eingesetzten Pivalinsäure sterisch noch anspruchsvoller sind, darüber hinaus zur gesteigerten Selektivität zugunsten des 1,2-disubstituierten Produkts führen.

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeines

Zum Schutz von luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde, wenn nicht anders angegeben, mit der Schlenktechnik und Argon als Schutzgas gearbeitet. Die verwendeten Glasgeräte wurden in einem Trockenschrank bei 60 °C gelagert und anschließend durch mehrfaches Ausheizen im Hochvakuum mit einem Heißluftfön von restlicher Feuchtigkeit befreit. Die verwendeten Spritzen und Kanülen wurden mit Argon gespült. THF, Toluol, Diethylether und Hexan wurden über Natrium unter Zugabe von Benzophenon bis zur Blau-/Violett-färbung unter Rückfluss erhitzt und unter Argon abdestilliert. DCM, DCE, TMEDA, DMPU und Chlorbenzol wurden über CaH₂ getrocknet und unter Argon abdestilliert oder über Molsieb (4 Å) in einem Schlenkkolben gelagert. DCE wurde zum Teil auch wie geliefert (Acros, wasserfrei, 99.8 %) verwendet. PE (Sdp. 40-60 °C, technisch) wurde zur Aufreinigung destilliert.

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

1-Bromferrocen (**60**),^[62] 2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-amin (**68**),^[70] 2-(2-Pyridyl)-2-propanamin,^[149] 1-(1*H*-Pyrazolyl)ferrocen (**79**),^[78] *N,N*-Dimethylferrocencarbamid (**80**),^[79] 1,3-Diisopropyl-4,5-dihydro-1*H*-3-imidazoliumtetrafluoroborat (Si-Pr · BF₄),^[150] [η⁶-(2-Phenylpyridin)]tricarboxylchrom (**95**),^[93] [η⁶-(2,5-Diphenylpyridin)]tricarboxylchrom (**97**),^[94] *N*-(8-Chinolinyl)benzamid (**116**),^[151] 4-Methylphenylmagnesiumbromid,^[152] (4-Trifluormethylphenyl)magnesiumbromid,^[152] (Trimethylsilyl)ethinylmagnesiumbromid (**137**),^[112] (*S*)-**138**,^[115] (*S*)-**139**,^[115] (*S*)-**141**,^[115] 2-Methyl-2-phthalimidpropansäure (**147**),^[117] 2-Methyl-2-phthalimidpropanoylchlorid (**148**),^[117] (*S*)-**149**,^[117] (*S*)-**150**,^[117] 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**158**),^[121] 4-Ethinylbenzaldehyd,^[153] 4-Ethinylphenylthioacetat,^[154] 2-Deuteriophenylethin (**192**),^[141] 1-Ethinylferrocen (**202**),^[143] Acetylferrocen (**205**).^[155]

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Ausgangsmaterialien wie geliefert verwendet.

¹H- und ¹³C NMR-Spektren wurden mit den Geräten Ultrashield 400 MHz mit Avance-I Konsole sowie Ascend 400 MHz mit Avance-III Konsole (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100.6 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Signale des unvollständig deuterierten Lösungsmittels dienen als interner Standard für die Kalibrierung aller gemessenen chemischen Verschiebungen (¹H:

CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 2.05$ ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: $\delta = 2.50$ ppm; ^{13}C : CDCl_3 : $\delta = 77.16$ ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$: $\delta = 28.84$ und 206.26 ppm). Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: Singulett (s), breites Singulett (br s), Dublett (d), Dublett vom Dublett (dd), Triplett (t), Multiplett (m). Zweidimensionale NMR-Messmethoden (COSY, HSQC, HMBC) wurden zur Konstitutionsaufklärung angewandt. Diastereomerenüberschüsse wurden ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.

Massenspektren wurden mit einem Micromass LCT Gerät der Firma Waters erhalten. Als Ionisierungsmethode wurde das Elektronenspray-Verfahren (ESI) genutzt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch hochaufgelöste Massenspektrometrie (HR-MS).

IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern 580 und 1170 der Firma Perkin-Elmer als Golden Gate ATR gemessen. Die Signalintensitäten wurden abgekürzt als: stark (s), mittel (m), schwach (w), breit (br).

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde mit den Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Säulenchromatographische Trennungen wurden unter Verwendung von Kieselgel der Firma Macherey-Nagel mit einer Partikelgröße von 40 bis 63 μm (Silica M) als stationäre Phase durchgeführt. Bei hinreichend guter Trennung wurde nach dem Prinzip der Flash Chromatographie verfahren.^[156]

Schmelzpunkte (**Schmp.**) wurden mit einem Schmelzpunktmessgerät der Serie IA9000 der Firma Electrothermal bestimmt.

Cyclovoltammetrie wurde mit einem Gerät des Typs Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA der Firma Gamry Instruments betrieben. Für cyclovoltammetrische Messungen wurden 0.02 mmol der zu untersuchenden Substanz in frisch destilliertem DCM (10 mL) gelöst. Es wurde TBAP (387 mg, 0.1 mol/L) zugegeben. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/Ag⁺ (AgNO₃)-Elektrode (in Acetonitril mit 0.01 mol/L AgNO₃ und 0.1 mol/L TBAP) verwendet. Als Arbeitselektrode diente ein mit Polyetheretherketon (PEEK) ummantelter Platin-Draht (0.25 mm Durchmesser). Als Gegenelektrode wurde ein 0.1 mm dicker Platin-Draht verwendet. Wenn nicht anders angegeben betrug die Scanrate 100 mV/s. Das zur Kalibrierung eingesetzte Ferrocen wurde vor der Verwendung sublimiert. Die gemessenen Potentiale wurden auf das Redoxpaar FcH/FcH⁺ kalibriert.

Reaktionen unter **Mikrowellenbestrahlung** wurden mit einem Gerät des Typs Discover Lab-Mate der Firma CEM unter Argon-Atmosphäre und unter Rückfluss in mikrowellen-geeigneten Schlenk-Gefäßen (Volumen 100 mL) durchgeführt. Die folgenden Parameter wurden eingestellt: Temperatur (Kontrolle über einen IR-Sensor), Leistung (max. 300 W), RAMP (Zeit bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur) und HOLD (Reaktionszeit unter Einhalten der eingestellten Temperatur).

Chirale HPLC wurde mit einem Gerät der Firma Beckmann (System Gold, 125 Solvent Modul, 166 Detector) betrieben. Hierfür wurden die chiralen Säulen Chiralcel OJ oder Chiralcel OD-H der Firma Daicel benutzt.

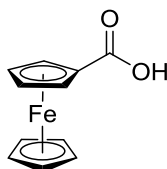
Kristallisationen wurden nach der Diffusions-Methode bei 23 °C durchgeführt: wenige mg der Substanz wurden in einem Reagenzglas in DCM (max. 1-2 mL) gelöst und anschließend mit dem fünffachen Volumen Hexan überschichtet. Das Reagenzglas wurde mit einem Stopfen verschlossen. Nach der Kristallbildung wurde der Stopfen zum Entfernen des Lösungsmittels entfernt. Geeignete Kristalle wurden zur Analyse von **Kristallstrukturen** mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Smart X2S der Firma Bruker vermessen.

Spezifische Drehwerte $[\alpha]_D^{20}$: Die Bestimmung der Drehwerte chiraler Verbindungen erfolgte bei 20 °C unter Verwendung eines Polarimeters des Typs Perkin-Elmer 341 mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 598.3$ nm (Na-D-Linie). Die Substanz wurde in Chloroform (99.9 %) gelöst, und die Messung erfolgte in einer Quarzglasküvette (Länge 1 dm, Volumen 1 mL). Die Konzentration c wird in g/100 mL angegeben.

Elementaranalysen (CHN) wurden mit einem Gerät des Typs Elementar Vario EL mit Acetamid als Standard gemessen.

4.2. Synthese der relevanten Ausgangsverbindungen für die durchgeführten C-H Aktivierungsreaktionen

4.2.1. 1-Ferrocencarbonsäure (**62**)^[68]

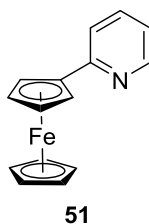


62

Ferrocen (2.66 g, 14.3 mmol, 1.0 Äq.) und KO*t*-Bu (0.17 g, 1.5 mmol, 0.1 Äq.) wurden in THF (125 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. *t*-BuLi (1.9 M in Pentan, 15.0 mL, 28.5 mmol, 2.0 Äq.) wurde unter starkem Rühren über einen Zeitraum von ca. 20 min tropfenweise zugegeben, und es wurde für weitere 60 min gerührt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Trockeneis im Überschuss hinzugegeben. Es wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 Minuten gerührt und danach langsam auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Wasser (50 mL) wurde hinzugegeben und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit Natronlauge (3 x 50 mL, 1 M) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit conc. HCl (20 mL) angesäuert und mit DCM (4 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. **62** (3.28 g, 14.3 mmol) wurde in quantitativer Ausbeute als orangener Feststoff erhalten. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[68]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 4.21$ (s, 5H, C₅H₅), 4.36 + 4.70 (AA'BB', 2 x 2H, CpH) ppm.

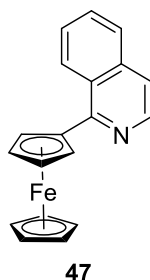
4.2.2. 2-Ferrocenylpyridin (**51**)^[59,60]



Ferrocen (2.66 g, 14.3 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{KO}t\text{-Bu}$ (0.17 g, 1.5 mmol, 0.1 Äq.) wurden in THF (125 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. $t\text{-BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 15.0 mL, 28.5 mmol, 2.0 Äq.) wurde unter starkem Rühren über einen Zeitraum von ca. 20 min tropfenweise zugegeben, und es wurde für weitere 60 min bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Pyridin (4.6 mL, 57.0 mmol, 4.0 Äq.) wurde hinzugegen, das Gemisch auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (50 mL) versetzt. Die wss. Phase wurde mit EE (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (40 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (35 x 5 cm, SiO_2 , PE \rightarrow PE/EE 4:1) lieferte **51** (1.62 g, 6.1 mmol, 43 %) als roten Feststoff. Identifikation durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$).^[60]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.05$ (s, 5H, C_5H_5), 4.40 + 4.93 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 6.99 – 7.15 (m, 1H, ArH), 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, ArH), 7.58 (m, 1H, ArH), 8.51 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, ArH) ppm.

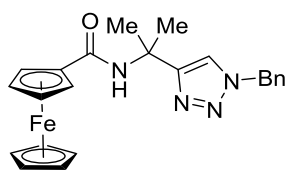
4.2.3. 1-Ferrocenylisochinolin (**47**)^[63]



Ferrocen (1.77 g, 9.5 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{KO}t\text{-Bu}$ (0.11 g, 1.0 mmol, 0.1 Äq.) wurden in THF (150 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. $t\text{-BuLi}$ (1.9 M in Pentan, 10.0 mL, 19.0 mmol, 2.0 Äq.) wurde unter starkem Rühren über einen Zeitraum von ca. 20 min tropfenweise zugegeben, und es wurde für weitere 60 min gerührt. Isochinolin (3.68 g, 28.5 mmol, 3.0 Äq.) wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktionsmischung zugegeben, das Gemisch auf $23\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und für 20 h weiter gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser (30 mL) versetzt, und die wss. Phase mit EE (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (40 x 5 cm, SiO_2 , PE \rightarrow PE/EE 9:1) lieferte **47** (1.32 g, 4.2 mmol, 44 %) als rotes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$).^[63]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.19$ (s, 5H, C_5H_5), 4.50 + 5.00 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 7.51 (d, $J = 5.7$ Hz 1H, ArH), 7.60 – 7.69 (m, 2H, ArH), 7.82 – 7.84 (m, 1H, ArH), 8.45 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H, ArH), 8.96 – 8.99 (m, 1H, ArH) ppm.

4.2.4. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]ferrocencarbamid (**49**)^[57]

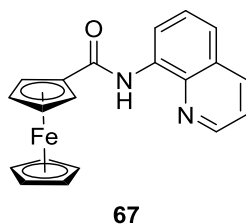


49

Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 0.78 g, 3.4 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (35 mL) wurde Oxalylchlorid (0.58 mL, 6.8 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst, und zu einer Lösung von 2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-2-propanamin^[70] (**68**, 0.74 g, 3.4 mmol, 1.0 Äq.) und Pyridin (1.7 mL, 21.1 mmol, 6.2 Äq.) in DCM (15 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 23 °C für 16 h gerührt, und anschließend mit ges. wss. NaHCO₃-Lösung (15 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (10 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 1:10) lieferte **49** (1.06 g, 2.5 mmol, 74 %) als gelben Feststoff. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[57]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.82 (s, 6H, CH₃), 4.16 (s, 5H, CpH), 4.30 + 4.63 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 5.52 (s, 2H, CH₂), 6.52 (br s, 1H, NH), 7.27 – 7.41 (m, 5H, C₆H₅), 7.47 (s, 1H, CH) ppm.

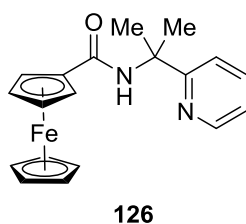
4.2.5. *N*-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**)^[69,83]



Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 1.00 g, 4.35 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (40 mL) wurde Oxalylchlorid (0.75 mL, 8.7 mmol, 2.0 Äq.) bei 23 °C zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst, und zu einer Lösung von 8-Aminochinolin (0.63 g, 4.35 mmol, 1.0 Äq.) und Pyridin (2.2 mL, 27.0 mmol, 6.2 Äq.) in DCM (15 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 23 °C für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1) lieferte **67** (1.44 g, 4.0 mmol, 93 %) als roten Feststoff. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[83]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.31 (s, 5H, C₅H₅), 4.48 + 4.99 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 7.39 – 7.70 (m, 3H, ArH), 8.19 (dd, J = 8.3, 1.4Hz, 1H, ArH), 8.81 (d, J = 7.1Hz, 1H, ArH), 8.89 (dd, J = 4.2, 1.5Hz, 1H, ArH), 10.29 (br s, 1H, NH) ppm.

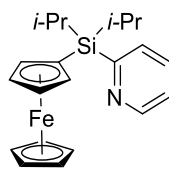
4.2.6. *N*-[2-(2-Pyridyl)propan-2-yl]ferrocencarbamid (**126**)^[84]



Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 0.96 g, 4.2 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (40 mL) wurde Oxalylchlorid (0.72 mL, 8.3 mmol, 2.0 Äq.) zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst, und zu einer Lösung von 2-(2-Pyridyl)-2-propanamin^[149] (1.10 g, 8.3 mmol, 2.0 Äq.) und Pyridin (2.1 mL, 25.8 mmol, 6.2 Äq.) in DCM (15 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 23 °C für 16 h gerührt, und anschließend mit ges. wss. NaHCO₃-Lösung (15 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (10 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO₂, PE/EE 6:1 → 2:1) lieferte **126** (0.87 g, 2.5 mmol, 60 %) als gelben Feststoff (Schmp. 154 °C). In der Literatur werden keine spektroskopischen Daten angegeben.^[84]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.86 (s, 6H, CH₃), 4.22 (s, 5H, CpH), 4.33 + 4.75 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 7.23 (dd, *J* = 7.3, 4.9 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.75 (dt, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H, C₅H₄N), 8.24 (br s, 1H, NH), 8.59 – 8.60 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 27.9 (CH₃), 56.6 [C(CH₃)₂], 68.4 (C_{Cp}H), 69.9 (C₅H₅), 70.2 (C_{Cp}H), 78.2 (C_{Cp}C), 119.7 (C_{Py}H), 122.0 (C_{Py}H), 137.3 (C_{Py}H), 147.8 (C_{Py}H), 165.0 (C_{Py}C), 169.4 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3335 (w), 2970 (w), 1632 (s), 1589 (w), 1570 (w), 1520 (s), 1466 (m), 1431 (m), 1298 (s), 1221 (m), 1105 (m), 1049 (m), 1015 (m), 851 (s), 785 (s), 748 (s), 625 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₁₉H₂₁FeN₂O [(M+H)⁺]: 349.1003; gef. 349.1003.

4.2.7. 2-[Diisopropyl(ferrocenyl)silyl]pyridin (**65**)

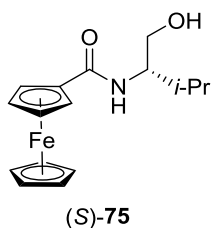


65

Die Synthese von **65** erfolgte analog zur bekannten Synthese von 2-[Diisopropyl(phenyl)silyl]pyridin^[66] und wurde nicht optimiert: 1-Bromferrocen^[62] (**60**, 0.69 g, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde in THF (4 mL) gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. BuLi (2.5 M in Hexan, 1.04 mL, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) wurde tropfenweise zugegeben und anschließend wurde die Reaktionsmischung für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wurde 2-(Diisopropylsilyl)pyridin (0.55 mL, 2.6 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben, und es wurde wiederum für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, und dann für 1 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach dem Aufwärmen auf $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die Reaktionslösung unter Rühren zu einer Mischung aus Hexan (40 mL) und Wasser (0.5 mL) gegeben. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO_2 , PE \rightarrow PE/EE 9:1) lieferte **65** (0.50 g, 1.3 mmol, 51 %) als orangenen Feststoff (Schmp. $81.5\text{--}83.5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.11 - 1.15$ (m, 12H, 4 x CH_3), 1.53 [sept, $J = 7.5\text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 4.07 (s, 5H, C_5H_5), 4.24 + 4.41 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 7.18 – 7.22 (m, 1H, ArH), 7.57 – 7.61 (m, 1H, ArH), 7.75 – 7.77 (m, 1H, ArH), 8.82 – 8.83 (m, 1H, ArH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 12.6$ (CH_3), 18.6 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 18.7 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 65.9 (C_{CpSi}), 68.8 (C_5H_5), 70.7 (C_{CpH}), 74.8 (C_{CpH}), 122.6 (C_{pyH}), 131.1 (C_{pyH}), 133.4 (C_{pyH}), 150.0 (C_{pyH}), 165.7 (C_{pyC}) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3039$ (w), 2945 (m), 2887 (m), 1570 (m), 1556 (m), 1463 (m), 1449 (s), 1414 (s), 1381 (s), 1155 (s), 1107 (m), 1043 (s), 995 (s), 815 (s), 750 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{FeNSi}$ [(M+H)⁺]: 378.1340; gef. 378.1345.

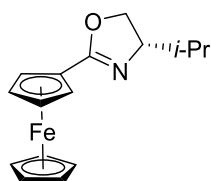
4.2.8. [(S)-(1-Hydroxymethyl)-2-methylpropyl]ferrocencarbamid [(S)-75]^[75,76]



Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 0.99 g, 4.3 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (30 mL) wurde Oxalylchlorid (0.7 mL, 8.6 mmol, 2.0 Äq.) wurde zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das somit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst und zu einer Lösung von (*L*)-Valinol (0.81 g, 7.9 mmol, 1.8 Äq.) und NEt₃ (1.5 mL, 10.6 mmol, 2.5 Äq.) in DCM (15 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 23 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO₂, PE/EE 1:1) lieferte (*S*)-**75** (1.23 g, 3.9 mmol, 90 %) als orangefarbenen Feststoff. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[75]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 2 x 3H, CH₃), 1.98 [hept, J = 6.8 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 2.82 (t, J = 5.2 Hz, 1H, OH), 3.71 – 3.89 (m, 3H, NHCH und CH₂OH), 4.22 (s, 5H, C₅H₅), 4.36 + 4.68 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 5.86 (bs, 1H, NH) ppm.

4.2.9. (S)-(4-Isopropyl-4-oxazolinyl)ferrocen [(S)-77]^[75,76]

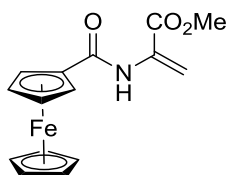


(S)-77

(S)-75 (1.21 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.) wurde in DCM (15 mL) vorgelegt, und nach Zugabe von NEt_3 (1.2 mL, 8.5 mmol, 2.2 Äq.) wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. In drei Portionen alle zehn Min. wurde Tosylchlorid (insgesamt 0.81 g, 4.2 mmol, 1.1 Äq.) zugegeben. Anschließend wurde 1 h bei derselben Temperatur gerührt und DMAP (23 mg, 0.2 mmol, 5 mol%) wurde zugegeben. Anschließend wurde 16 h unter langsamen Erwärmen auf 23 °C weitergerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. wss. NH_4Cl -Lösung (10 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO_2 , PE/EE 4:1 → 1:1) lieferte (S)-77 (0.80 g, 2.7 mmol, 72 %) als orangenen Feststoff. Identifikation durch Spektrenvergleich ($^1\text{H-NMR}$).^[75]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 0.93 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.00 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH_3), 1.78 – 1.94 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.92 – 4.10 (m, 2H, NCH und OCH_2), 4.19 (s, 5H, C_5H_5), 4.24 – 4.29 (m, 1H, OCH_2), 4.32 + 4.75 (AA'BB', 2 x 2H, CpH) ppm.

4.2.10. Methylferrocencarbamidoacrylat (**140**)

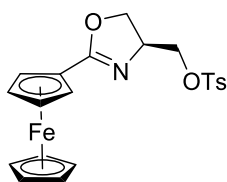


140

Zu einer Lösung von (*S*)-**138**^[115] (300 mg, 0.9 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (5 mL) wurden bei 0 °C NEt₃ (0.2 mL, 1.2 mmol, 1.3 Äq.) und Tosylchlorid (220 mg, 1.2 mmol, 1.3 Äq.) nacheinander zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 23 °C erwärmt und 16 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 1:2) lieferte **140** (178 mg, 0.57 mmol, 62 %) als roten Feststoff (Schmp. 67 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 (s, 3H, OCH₃), 4.24 (s, 5H, CpH), 4.41 + 4.75 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 5.90 (s, 1H, C=CH₂), 6.65 (s, 1H, C=CH₂), 8.09 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 53.2 (OCH₃), 68.4 (C_{Cp}H), 70.1 (C_{Cp}H), 71.2 (C_{Cp}H), 76.0 (C_{Cp}C), 108.0 (C=CH₂), 131.0 (C=CH₂), 165.1 (CO₂CH₃), 169.5 (CONH) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3404 (m), 1717 (m), 1661 (s), 1638 (m), 1504 (s), 1439 (s), 1375 (m), 1323 (s), 1273 (m), 1179 (m), 1107 (m), 1024 (m), 962 (m), 893 (m), 820 (m), 800 (m), 496 (s), 480 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₁₅H₁₅FeNO₃Na [(M+Na)⁺]: 336.0299; gef. 336.0299.

4.2.11. (S)-(2-Ferrocenyloxazolin-4-yl)-methyl-4-methylbenzolsulfonat [(S)-142]

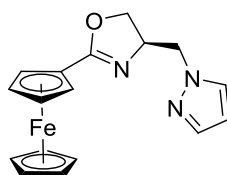


(S)-142

Zu einer Lösung von (S)-141^[115] (1.02 g, 3.6 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (30 mL) wurde bei 0 °C NEt₃ (0.75 mL, 5.4 mmol, 1.5 Äq.) gegeben, und es wurde für fünf Minuten gerührt. Anschließend wurde TsCl (1.03 g, 5.4 mmol, 1.5 Äq.) zugegeben und auf 23 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von ges. wss. NH₄Cl-Lösung (20 mL) beendet. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 1:4) lieferte (S)-142 (1.08 g, 2.46 mmol, 68 %) als gelben Feststoff (Schmp. 112 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.44 (s, 3H, CH₃), 3.97 – 4.02 (m, 1H, OCH₂), 4.17 (s, 5H, CpH), 4.20 – 4.23 (m, 1H, OCH₂), 4.26 – 4.29 (m, 1H, CH₂OTs), 4.35 – 4.37 (m, 4H, 2 x CpH + CH₂OTs + NCH), 4.67 – 4.68 (m, 1H, CpH), 4.71 – 4.72 (m, 1H, CpH), 7.34 (d, J = 8.3 Hz, 2H, C₆H₄), 7.80 (d, J = 8.3 Hz, 2H, C₆H₄) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 21.8 (CH₃), 65.0 (NCH), 69.1 (C_{CpC}), 69.2 (C_{CpH}), 69.3 (C_{CpH}), 69.4 (CH₂OTs), 70.0 (C₅H₅), 70.7 (OCH₂), 70.8 (C_{CpH}), 70.9 (C_{CpH}), 128.2 (C_{PhH}), 130.1 (C_{PhH}), 132.7 (C_{PhC}), 145.2 (C_{PhC}), 169.4 (C=N) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3107 (w), 2920 (w), 1651 (s), 1599 (w), 1483 (w), 1358 (s), 1265 (m), 1190 (m), 1173 (s), 1113 (s), 1020 (m), 841 (s), 814 (s), 665 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₂₁H₂₂FeNO₄S [(M+H)⁺]: 440.0619; gef. 440.0623. **[α]_D²⁰**: +90.9 (c = 1.0, CHCl₃).

4.2.12. (R)-4-[(1H-Pyrazol-1-yl)methyl]-2-ferrocenyloxazolin [(R)-143]

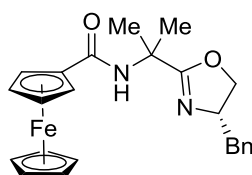


(R)-143

NaH (60 % in Mineralöl, 96 mg, 2.4 mmol, 3.0 Äq.) wurde vorgelegt und mit Hexan (3 x 5 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde mit einer Spritze entfernt. Anschließend wurde THF (3 mL) zugegeben und die Mischung auf 0 °C gekühlt. Bei 0 °C wurde eine Lösung von Pyrazol (163 mg, 2.4 mmol, 3.0 Äq.) in THF (3 mL) zugetropft, und es wurde für fünf Minuten gerührt. Danach wurde bei 0 °C eine Lösung von (S)-**142** (350 mg, 0.8 mmol, 1.0 Äq.) in THF (5 mL) zugetropft. Es wurde langsam auf 23 °C erwärmt und für 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) versetzt. Die wss. Phase wurde mit DCM (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 3 cm, SiO₂, EE/PE 4:1 → 10:1 → EE) lieferte (R)-**143** (176 mg, 0.53 mmol, 66 %) als gelben Feststoff (Schmp. 119 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.14 (s, 5H, CpH), 4.27 – 4.38 (m, 5H, 1 x NCH₂ + OCH₂ + 2 x CpH), 4.46 (dd, J = -14.0, 4.0 Hz, 1H, 1 x NCH₂), 4.50 – 4.57 (m, 1H, NCH), 4.71 (AA'BB', 2H, CpH), 6.25 – 6.26 (m, 1H, ArH), 7.49 (d, J = 2.2 Hz, 1H, ArH), 7.51 (d, J = 1.6 Hz, 1H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 54.9 (NCH₂), 66.8 (NCH), 69.1 (C_{Cp}H), 69.2 (C_{Cp}H), 69.7 (C_{Cp}C), 69.79 (C₅H₅), 69.84 (OCH₂), 70.58 (C_{Cp}H), 70.61 (C_{Cp}H), 106.0 (C_{Ar}H), 130.3 (C_{Ar}H), 139.7 (C_{Ar}H), 168.5 (C=N) ppm. IR: ν̄ = 3109 (w), 1628 (s), 1524 (w), 1481 (m), 1412 (m), 1389 (m), 1325 (m), 1273 (s), 1107 (m), 1148 (s), 1076 (m), 999 (m), 980 (s), 903 (m), 779 (s), 733 (s), 511 (s), 486 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) m/z ber. für C₁₇H₁₈FeN₃O [(M+H)⁺]: 336.0799; gef. 336.0799. [α]_D²⁰: +35.8 (c = 1.0, CHCl₃).

4.2.13. (S)-N-[2-(4-Benzyloxazolin-2-yl)-2-propanyl]ferrocencarbamid [(S)-151]



(S)-151

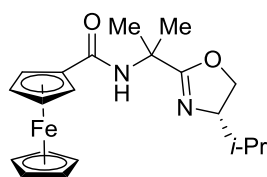
Kolben 1: Zu einer Lösung von (S)-**149**^[117] (1.22 g, 3.5 mmol, 1.0 Äq.) in Ethanol (25 mL) wurde $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85 %, 0.65 mL, 10.5 mmol, 3.0 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde für 3 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde Et_2O (ca. 20 mL) zugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Amin wurde in DCM (25 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde NEt_3 (0.73 mL, 5.25 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft.

Kolben 2: Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 0.81 g, 3.5 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (25 mL) wurde Oxalylchlorid (0.60 mL, 7.0 mmol, 2.0 Äq.) bei 23 °C zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (20 mL) gelöst und bei 0 °C zur Lösung in Kolben 1 getropft, und es wurde DMAP (0.02 g, 0.18 mmol, 5 mol%) zugegeben. Nach dem Erwärmen auf 23 °C wurde für 16 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (20 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit ges. wss. NaHCO_3 -Lösung (20 mL) und Wasser (20 mL) gewaschen. Die vereinigten wss. Phasen wurden mit DCM (25 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen ges. wss. NaCl -Lösung (25 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (35 x 5 cm, SiO_2 , PE/EE 4:1 → 1:1) wurde (S)-**151** (0.76 g, 1.77 mmol, 51 %) als gelber Feststoff (Schmp. 111 °C) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.65 (s, 3H, CH_3), 1.67 (s, 3H, CH_3), 2.78 (dd, J = -13.7, 7.6 Hz, 1H, CH_2), 3.07 (dd, J = -13.7, 5.4 Hz, 1H, CH_2), 4.10 – 4.14 (m, 1H, OCH_2), 4.22 (s, 5H, CpH), 4.31 – 4.35 (m, 3H, OCH_2 und CpH), 4.43 – 4.50 (m, 1H, NCH), 4.67 (AA'BB', 2H, CpH), 6.98 (s, 1H,

NH), 7.22 – 7.25 (m, 3H, C₆H₅), 7.30 – 7.33 (m, 2H, C₆H₅) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 24.9 (CH₃), 25.1 (CH₃), 41.6 (CH₂), 53.2 [C(CH₃)₂], 66.7 (NCH), 68.30 (C_{Cp}H), 68.33 (C_{Cp}H), 69.9 (C₅H₅), 70.4 (C_{Cp}H), 73.1 (OCH₂), 77.0 (C_{Cp}C), 126.7 (C_{Ph}H), 128.6 (C_{Ph}H), 129.6 (C_{Ph}H), 137.7 (C_{Ph}C), 169.3 (C=O), 171.5 (C=N) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2982 (w), 2926 (w), 1742 (w), 1638 (s), 1521 (s), 1454 (m), 1439 (m), 1383 (m), 1354 (m), 1298 (m), 1217 (m), 1138 (s), 1105 (m), 1024 (m), 1001 (m), 978 (m), 910 (m), 819 (m), 727 (s), 700 (s), 482 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₄H₂₇FeN₂O₂ [(M+H)⁺]: 431.1422; gef. 431.1419. EA: Ber.: C 66.99, H 6.09, N 6.51; gef.: C 66.56, H 6.27, N 6.99. [α]_D²⁰: –12.3 (*c* = 1.0, CHCl₃).

4.2.14. (S)-N-[2-(4-Isopropylloxazolin-2-yl)-2-propanyl]ferrocencarbamid [(S)-152]



(S)-152

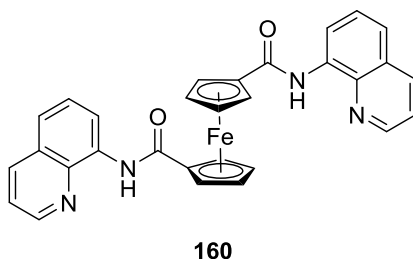
Kolben 1: Zu einer Lösung von (S)-**150**^[117] (0.73 g, 2.43 mmol, 1.0 Äq.) in Ethanol (20 mL) wurde NH₂NH₂ · H₂O (85 %, 0.45 mL, 7.28 mmol, 3.0 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde für 3 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde Et₂O (ca. 20 mL) zugegeben und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Amin wurde in DCM (15 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde NEt₃ (0.51 mL, 3.64 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft.

Kolben 2: Zu Ferrocencarbonsäure (**62**, 0.56 g, 2.43 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (20 mL) wurde Oxalylchlorid (0.42 mL, 4.86 mmol, 2.0 Äq.) bei 23 °C zugetropft. Nach beendeter Gasentwicklung wurde für 30 min gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das damit erhaltene Carbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst und bei 0 °C zur Lösung in Kolben 1 getropft, und es wurde DMAP (15 mg, 0.12 mmol, 5 mol%) zugegeben. Nach dem Erwärmen auf 23 °C wurde für 16 h gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser (15 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die organische Phase mit ges. wss. NaHCO₃-Lösung (15 mL) und Wasser (15 mL) gewaschen. Die vereinigten wss. Phasen wurden mit DCM (20 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen ges. wss. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (35 x 5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 1:1) wurde (S)-**152** (0.33 g, 0.85 mmol, 36 %) als orangebrauner Feststoff erhalten, welcher nicht luftstabil war.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.93 [d, J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.00 [d, J = 6.7 Hz, 3H, CH(CH₃)₂], 1.71 (s, 3H, CH₃), 1.72 (s, 3H, CH₃), 1.80 [hept, J = 6.7 Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.95 – 4.01 (m, 1H, NCH), 4.09 – 4.13 (m, 1H, OCH₂), 4.21 (s, 5H, CpH), 4.31 (AA'BB', 2H, CpH), 4.35 – 4.39 (m, 1H, OCH₂), 4.67 (AA'BB', 2H, CpH), 7.16 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 18.2 [CH(CH₃)₂], 18.7 [CH(CH₃)₂], 24.9 (CH₃), 25.1 (CH₃), 32.8 [CH(CH₃)₂], 53.4 [C(CH₃)₂], 68.2 + 68.4 (OCH₂NCH), 69.9 (C₅H₅), 70.4 (C_{Cp}H), 71.5 + 71.7 (OCH₂NCH und CpH), 77.2 (C_{Cp}C), 169.3 (C=O), 171.0 (C=N) ppm. HRMS (ESI) m/z ber. für C₂₀H₂₇FeN₂O₂ [(M+H)⁺]: 383.1422; gef. 383.1422.

4.2.15. 1,1'-N,N'-Di-(8-chinolinyl)ferrocendicarbamid (**160**)



Zu einer Suspension von 1,1'-Ferrocendicarbonsäure (**158**^[121], 1.03 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.) in DCM (35 mL) wurden Pyridin (0.02 mL, 0.2 mmol, 5 mol%) sowie Oxalylchlorid (1.03 mL, 12.0 mmol, 3.2 Äq.) tropfenweise zugegeben. Es wurde für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Oxalylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Das somit erhaltene Dicarbonsäurechlorid wurde in DCM (15 mL) gelöst, und

langsam zu einer Lösung von 8-Aminochinolin (1.36 g, 9.4 mmol, 2.5 Äq.) und Pyridin (3.6 mL, 45.1 mmol, 12.0 Äq.) in DCM (20 mL) zugegeben. Es wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit CHCl₃ (30 mL) verdünnt und mit ges. wss. NaHCO₃-Lösung (15 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise mit CHCl₃ extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (30 mL) gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (30 x 5 cm, SiO₂, EE → EE/DCM 3:2) lieferte **160** (1.13 g, 2.1 mmol, 57 %) als roten Feststoff (Schmp. 230 °C, Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.58 + 5.08 (AA'BB', 2 x 4H, CpH), 7.24 – 7.27 (m, 2H, C₉H₆N), 7.31 – 7.33 (m, 2H, C₉H₆N), 7.37 – 7.41 (m, 2H, C₉H₆N), 7.96 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.51 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.67 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 2H, C₉H₆N), 10.24 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 70.4 (C_{Cp}H), 72.9 (C_{Cp}H), 78.5 (C_{Cp}C), 116.3 (C_{Hetar}H), 121.2 (C_{Hetar}H), 121.5 (C_{Hetar}H), 127.3 (C_{Hetar}H), 127.7 (C_{Hetar}C), 134.6 (C_{Hetar}C), 136.0 (C_{Hetar}H), 138.2 (C_{Hetar}C), 148.0 (C_{Hetar}H), 167.7 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3345 (w), 3105 (w), 1672 (s), 1595 (w), 1537 (s), 1528 (s), 1491 (m), 1423 (m), 1383 (m), 1331 (m), 1275 (m), 1148 (m), 878 (m), 820 (s), 750 (s), 660 (s), 488 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₃₀H₂₃FeN₄O₂ [(M+H)⁺]: 527.1170; gef. 527.1171. **EA**: Ber.: C 68.45, H 4.21, N 10.64; gef.: C 67.93, H 4.29, N 10.81.

4.3. Co(acac)₂-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten

AAV 1: Untersuchungen zur Cobalt-katalysierten *ortho*-Methylierung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**)

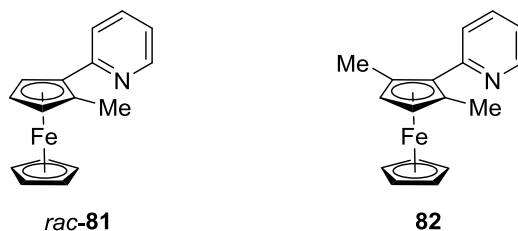


2-Ferrocenylpyridin (**51**, 100 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und der Cobalt-Katalysator (s. Tabelle 12, 0.04 mmol, 10 mol%) werden im Lösungsmittel (4 mL) vorgelegt. Nacheinander werden der Ligand (s. Tabelle 12), ggf. das Additiv (s. Tabelle 12), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und das Dihalogenid (s. Tabelle 12, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) dazu gegeben. Die Mischung wird anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten kann. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wird mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wird die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos ist. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) gereinigt. Als erste Fraktion wird **82** als rotes Öl erhalten. Als zweite Fraktion wird *rac*-**81**^[157] als rotes Öl erhalten. Die Ausbeuten sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Cobalt-katalysierte *ortho*-Methylierung von 2-Ferrocenylpyridin (51) nach AAV 1

Eintrag	[Co] (10 mol%)	Ligand (Äq.)	Additiv (Äq.)	Dihalogenid (1.5 Äq.)	Lösungsmittel	Ausbeute (<i>rac</i> -81)	Ausbeute (82)
1	-	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	keine Reaktion	-
2	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	42%	17%
3	Co(acac) ₃	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	40%	13%
4	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	Toluol	36%	16%
5	Co(acac) ₃	TMEDA (1.0)	-	DCB	Toluol	39%	16%
6	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	1,4-Dioxan	20%	5%
7	Co(OAc) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	37%	19%
8	CoBr ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	28%	10%
9	CoCl ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	21%	n.b.
10	CoCl ₂ · 2 LiCl	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	23%	n.b.
11	Co(acac-F ₆) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	THF	9%	n.b.
12	Co(acac) ₂	(-)-Sparteïn (1.0)	-	DCB	THF	38%	n.b.
13	Co(acac) ₂	dtbpy (0.2)	-	DCB	THF	Spuren	-
14	Co(acac) ₂	2-Picolylamin (1.0)	-	DCB	THF	keine Reaktion	-
15	CoBr ₂	SIMes · BF ₄ (0.12)	-	DCB	THF	16%	n.b.
16	CoBr ₂	SliPr · BF ₄ (0.12)	-	DCB	THF	10%	n.b.
17	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	LiCl (2.5)	DCB	THF	29%	12%
18	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	LiCl (2.5)	DCB	1,4-Dioxan	16%	n.b.
19	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	ZnBr ₂ · TMEDA (3.0)	DCB	THF	keine Reaktion	-
20	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	DMPU (30.0)	DCB	THF	45%	5%
21	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCB	DMPU (60/100 °C)	47%	22%
22	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DBB	THF	keine Reaktion	-
23	Co(acac) ₂	TMEDA (1.0)	-	DCIB	THF	15%	n.b.

4.3.1. 2-Methyl-1-(2-pyridyl)ferrocen (*rac*-**81**)^[157] und 2,5-Dimethyl-1-(2-pyridyl)ferrocen (**82**)



AAV 1, Eintrag 2. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) gereinigt. Es wurden zwei Produkte erhalten.

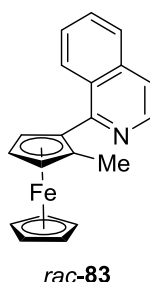
I: **82** (19 mg, 0.07 mmol, 17 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (s, 6H, 2 x CH₃), 4.10 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (s, 2H, CpH), 7.13 – 7.16 (m, 1H, ArH), 7.65 – 7.71 (m, 2H, ArH), 8.57 – 8.58 (m, 1H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.5 (CH₃), 68.6 (C_{Cp}H), 71.2 (C₅H₅), 83.8 (C_{Cp}C), 86.9 (C_{Cp}C), 120.7 (C_{py}H), 125.5 (C_{py}H), 135.3 (C_{py}H), 149.0 (C_{py}H), 158.8 (C_{py}C) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 2916 (w), 1584 (s), 1562 (m), 1485 (s), 1429 (m), 1375 (m), 1105 (m), 1011 (m), 808 (s), 787 (s), 746 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₁₇H₁₈FeN [(M+H)⁺]: 292.0789; gef. 292.0786.

II: *rac*-**81** (47 mg, 0.17 mmol, 42 %), rotes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[157]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (s, 3H, CH₃), 4.02 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (ABC, 1H, CpH), 4.27 (ABC, 1H, CpH), 4.68 (ABC, 1H, CpH), 7.07 – 7.12 (m, 1H, ArH), 7.55 – 7.61 (m, 2H, ArH), 8.52 – 8.56 (m, 1H, ArH) ppm.

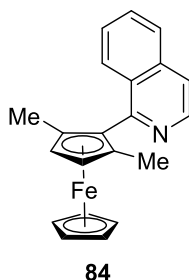
4.3.2. 1-(1-Isochinolinyl)-2-methylferrocen (*rac*-83)



Zu einer Lösung von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 119 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und Co(acac)₂ (10 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) in THF (4 mL) wurden nacheinander (-)-Sparteine (26 µL, 0.1 mmol, 20 mol%), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (70 µL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte *rac*-83 (115 mg, 0.35 mmol, 88 %), als rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.12 (s, 3H, CH₃), 4.23 (s, 5H, C₅H₅), 4.28 (ABC, 1H, CpH), 4.34 – 4.35 (ABC, 1H, CpH), 4.55 – 4.56 (ABC, 1H, CpH), 7.49 – 7.55 (m, 2H, ArH), 7.61 – 7.65 (m, 1H, ArH), 7.81 – 7.83 (m, 1H, ArH), 8.40 – 8.43 (m, 1H, ArH), 8.57 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, ArH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.7 (CH₃), 66.6 (C_{Cp}H), 70.2 (C_{Cp}H), 70.7 (C₅H₅), 71.4 (C_{Cp}H), 85.1 (C_{Cp}C), 86.5 (C_{Cp}C), 119.0 (C_{Ar}H), 126.4 (C_{Ar}H), 127.0 (C_{Ar}H), 128.0 (C_{Ar}H), 128.3 (C_{Ar}C), 129.6 (C_{Ar}H), 136.3 (C_{Ar}C), 142.2 (C_{Ar}H), 159.3 (C_{Ar}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 2914 (w), 1618 (w), 1582 (m), 1553 (s), 1499 (m), 1433 (m), 1348 (m), 1105 (s), 1001 (s), 871 (m), 816 (s), 748 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₂₀H₁₈FeN [(M+H)⁺]: 328.0789; gef. 328.0789.

4.3.3. 1-(1-Isochinolinyl)-2,5-dimethylferrocen (**84**)



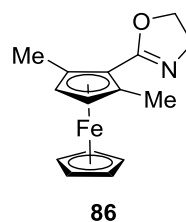
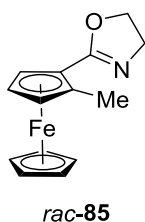
Zu einer Lösung von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 407 mg, 1.3 mmol, 1.0 Äq.) und Co(acac)₂ (33 mg, 0.13 mmol, 10 mol%) in THF (10 mL) wurden nacheinander TMEDA (0.20 mL, 1.3 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 1.73 mL, 5.2 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (0.23 mL, 2.0 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) gereinigt.

I: **84** (13 mg, 0.04 mmol, 3 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.79 (s, 6H, 2 x CH₃), 4.16 (s, 2H, CpH), 4.29 (s, 5H, C₅H₅), 7.39 – 7.43 (m, 1H, ArH), 7.54 – 7.62 (m, 3H, ArH), 7.82 (d, J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.70 (d, J = 5.7 Hz, 1H, ArH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.0 (CH₃), 67.1 (C_{CpH}), 71.2 (C₅H₅), 84.5 (C_{CpC}), 90.1 (C_{CpC}), 119.2 (C_{ArH}), 126.8 (C_{ArH}), 126.9 (C_{ArH}), 127.8 (C_{ArH}), 129.2 (C_{ArC}), 129.6 (C_{ArH}), 135.6 (C_{ArC}), 142.8 (C_{ArH}), 158.5 (C_{ArC}) ppm. IR: ν̄ = 3046 (w), 2913 (w), 1618 (w), 1582 (m), 1557 (s), 1498 (m), 1425 (s), 1373 (s), 1105 (s), 1016 (s), 871 (m), 814 (s), 748 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) m/z ber. für C₂₁H₁₉FeN (M⁺): 341.0867; gef. 341.0864.

II: *rac*-**83** (323 mg, 1.0 mmol, 76 %), rotes Öl (*vide supra*).

4.3.4. 2-Methyl-1-oxazolinylferrocen (*rac*-85) und 2,5-Dimethyl-1-oxazolinylferrocen (86)



Zu einer Lösung von 2-Ferrocenyloxazolin (**74**^[73,75], 360 mg, 1.4 mmol, 1.0 Äq.) und Co(acac)₂ (36 mg, 0.14 mmol, 10 mol%) in THF (10 mL) wurden nacheinander TMEDA (0.21 mL, 1.4 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 1.87 mL, 5.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (0.24 mL, 2.1 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (30 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 3:1) gereinigt.

I: **86** (24 mg, 0.1 mmol, 6 %), rotes Öl.

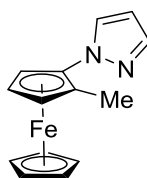
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.18 (s, 6H, 2 x CH₃), 3.94 (t, J = 9.1Hz, 2H, NCH₂), 4.03 (s, 5H, C₅H₅), 4.09 (s, 2H, CpH), 4.33 (t, J = 9.1Hz, 2H, OCH₂) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 15.2 (CH₃), 55.0 (NCH₂), 66.6 (OCH₂), 70.1 (C_{Cp}CH₃), 70.9 (C₅H₅), 85.4 (C_{Cp}C), 167.8 (C=N) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3089 (w), 2922 (w), 1707 (w), 1638 (s), 1508 (w), 1418 (m), 1215 (m), 1105 (m), 1059 (s), 1020 (s), 939 (s), 812 (s), 729 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₁₅H₁₈FeNO [(M+H)⁺]: 284.0738; gef. 284.0741.

II: *rac*-**85** (80 mg, 0.3 mmol, 21 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.26 (s, 3H, CH₃), 3.92 (t, J = 9.2Hz, 2H, NCH₂), 4.11 (s, 5H, C₅H₅), 4.17 (ABC, 1H, CpH), 4.25 (ABC, 1H, CpH), 4.32 (t, J = 9.2Hz, 2H, OCH₂), 4.65 (s, 1H, CpH)

ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 14.9$ (CH_3), 55.0 (NCH_2), 66.9 (OCH_2), 68.1 (C_{CpH}), 69.4 (C_{CpH}), 70.3 (C_5H_5), 71.3 (C_{CpCH_3}), 72.5 (C_{CpH}), 85.4 (C_{CpC}), 167.8 ($\text{C}=\text{N}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3089$ (w), 2920 (w), 1707 (w), 1647 (s), 1557 (m), 1429 (m), 1105 (m), 1067 (s), 1015 (s), 935 (s), 810 (s), 725 (m) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeNO}$ [$(\text{M}+\text{H})^+$]: 270.0581; gef. 270.0582.

4.3.5. 2-Methyl-1-(1*H*-pyrazolyl)ferrocen (*rac*-**87**)



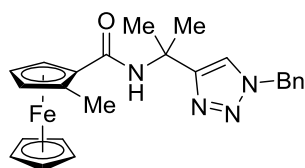
rac-**87**

Zu einer Lösung von 1-Ferrocenyl-1*H*-pyrazol (**87**^[78], 101 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Co}(\text{acac})_2$ (10 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) in THF (4 mL) wurden nacheinander TMEDA (60 μL , 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O , 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (70 μL , 0.6 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH_4Cl -Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 10:1) lieferte *rac*-**87** (36 mg, 0.14 mmol, 34 %), als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.16$ (s, 3H, CH_3), 4.05 (ABC, 1H, CpH), 4.13 (ABC, 1H, CpH), 4.18 (s, 5H, C_5H_5), 4.51 (ABC, 1H, CpH), 6.34 (t, $J = 2.1\text{Hz}$, 1H, ArH), 7.62 – 7.63 (m, 1H, ArH), 7.76 – 7.78 (m, 1H, ArH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 13.5$ (CH_3), 63.6 (C_{CpH}), 63.9 (C_{CpH}), 68.1 (C_{CpH}), 70.5 (C_5H_5), 78.6 (C_{CpC}), 97.6 (C_{CpC}), 105.9 (C_{ArH}), 130.9 (C_{ArH}), 140.1 (C_{ArH}) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 3408$ (w), 3130 (w), 2928 (w), 1643 (s), 1616 (m), 1537 (w), 1506 (s), 1458 (w),

1325 (s), 1155 (m), 1121 (s), 1105 (s), 1070 (m), 1049 (m), 824 (s), 766 (m), 719 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{FeN}_2$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 267.0585; gef. 267.0583.

4.3.6. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-methylferrocencarbamid (*rac*-88)



rac-88

Zu einer Lösung von *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]ferrocencarbamid (**49**, 86 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Co}(\text{acac})_2$ (5 mg, 0.02 mmol, 10 mol%) in THF (3 mL) wurden nacheinander TMEDA (30 μL , 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O , 0.27 mL, 0.8 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (35 μL , 0.3 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. NH_4Cl -Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 4:1 \rightarrow PE/EE 2:1) lieferte *rac*-88 (31 mg, 0.07 mmol, 35 %) als orangenen Feststoff (Schmp. 159 °C).

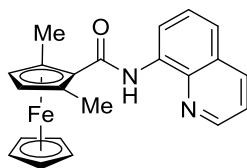
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.82 (s, 3H, CH_3), 1.83 (s, 3H, CH_3), 2.24 (s, 3H, CpCH_3), 4.10 (s, 5H, C_5H_5), 4.13 (ABC, 1H, CpH), 4.22 (ABC, 1H, CpH), 4.46 (ABC, 1H, CpH), 5.52 (s, 2H, CH_2), 6.64 (brs, 1H, NH), 7.28 – 7.41 (m, 5H, ArH), 7.47 (s, 1H, CH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 14.9 (CpCH_3), 28.44 (CH_3), 28.47 (CH_3), 51.7 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 54.4 (CH_2), 67.6 (C_{CpH}), 68.2 (C_{CpH}), 70.5 (C_5H_5), 73.0 (C_{CpH}), 75.9 (C_{CpC}), 85.3 (C_{CpC}), 120.4 (CH), 128.2 (C_{ArH}), 128.8 (C_{ArH}), 129.3 (C_{ArH}), 134.8 (C_{ArC}), 154.3 (BnNCHC), 170.6 (CO) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3375 (m), 2922 (w), 1634

(s), 1520 (s), 1285 (m), 1047 (m), 796 (m), 719 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{FeN}_4\text{O}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 443.1534; gef. 443.1531.

Kristallstrukturanalyse von *rac*-88:

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{FeN}_4\text{O}$, Kristallform: orangene Plättchen, Molekulargewicht 443.35 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, $a = 7.2735(8) \text{ \AA}$, $b = 28.069(3) \text{ \AA}$, $c = 10.6376(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 98.107(4)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 2150.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $d_{\text{ber}} = 1.370 \text{ g/cm}^3$, $F(000) = 932$, $\mu = 0.724 \text{ mm}^{-1}$, Bruker Smart X2S Diffraktometer, $T = 199(2) \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ Strahlung = 0.71073 \AA , θ -Bereich der Datenerfassung $2.42 - 25.03^\circ$, gemessene Reflexe 41568 ($-8 \leq h \leq 8$, $-33 \leq k \leq 33$, $-12 \leq l \leq 12$), Reflexe/Parameter/Restriktions 3791/274/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)^[158], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.033, $R1 = 0.0428$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1026$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.445 und -0.253 e\AA^{-3} .

4.3.7. *N*-(8-Chinolinyl)-2,5-dimethylferrocencarbamid (91)^[82]



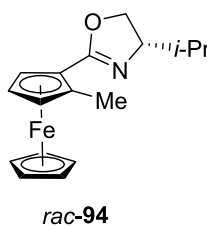
91

Zu einer Lösung von *N*-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 135 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und $\text{Co}(\text{acac})_2$ (10 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) in THF (4 mL) wurden nacheinander TMEDA (60 μL , 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O , 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (70 μL , 0.6 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf $23 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH_4Cl -Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM

extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte **91** (41 mg, 0.1 mmol, 28 %), als rotes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[82]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.30 (s, 6H, CH₃), 4.18 (s, 2H, CpH), 4.25 (s, 5H, C₅H₅), 7.45 – 7.63 (m, 3H, ArH), 8.19 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.85 – 8.90 (m, 2H, ArH), 10.70 (br s, 1H, NH) ppm.

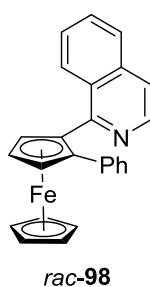
4.3.8. (*S,S*_p)-1-[4-(1-Methylethyl)oxazoliny]-2-methylferrocen [(*S,S*_p)-**94**]^[85]



Zu einer Lösung von (*S*)-2-ferrocenyl-4-(1-methylethyl)oxazolin [(*S*)-**77**, 113 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.] und Co(acac)₂ (10 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) in THF (4 mL) wurden nacheinander TMEDA (60 μ L, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (70 μ L, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 8:1) lieferte (*S,S*_p)-**94** (10 mg, 0.03 mmol, 8 %, 71% *de*), als rotes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.97 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.76 – 1.90 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 2.28 (s, 3H, CpCH₃), 3.93 – 4.07 (m, 2H, NCHCH₂O), 4.10 (s, 5H, C₅H₅), 4.16 (ABC, 1H, CpH), 4.24 (m, 2H, CpH + NCHCH₂O), 4.60 (ABC, 1H, CpH) ppm.

4.3.9. 1-(1-Isochinolinyl)-2-phenylferrocen (*rac*-98)



Zu einer Lösung von 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 110 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und Co(acac)₂ (21 mg, 0.08 mmol, 10 mol%) in THF (3 mL) wurden nacheinander TMEDA (50 μ L, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (1 M in THF, 1.4 mL, 1.4 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (60 μ L, 0.5 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Mischung wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss erhitzt, wobei in einigen Fällen ein starkes Aufschäumen auftreten konnte. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte *rac*-98 (27 mg, 0.07 mmol, 20 %), als rotes Öl.

¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 4.31 (s, 5H, C₅H₅), 4.54 (ABC, 1H, CpH), 4.62 (ABC, 1H, CpH), 4.81 (ABC, 1H, CpH), 6.99 – 7.04 (m, 3H, C₆H₅), 7.23 – 7.26 (m, 2H, C₆H₅), 7.31 – 7.35 (m, 1H, C₉H₆N), 7.57 – 7.61 (m, 1H, C₉H₆N), 7.72 – 7.74 (m, 2H, C₉H₆N), 7.87 – 7.89 (m, 1H, C₉H₆N), 8.62 (d, J = 5.8 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. **¹³C-NMR** [100.6 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 68.3 (C_{CpH}), 68.6 (C_{CpH}), 72.0 (C₅H₅), 73.6 (C_{CpH}), 88.7 (C_{CpC}), 88.9 (C_{CpC}), 120.5 (C_{ArH}), 126.6 (C_{ArH}), 127.5 +

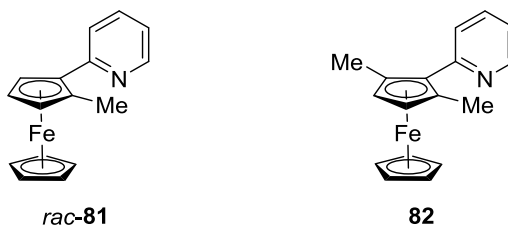
127.6 (C_{Ar}H + C_{Ph}H), 128.2 (C_{Ar}H), 128.4 (C_{Ph}H), 129.2 (C_{Ph}H), 129.5 (C_{Ar}C), 130.5 (C_{Ar}H), 136.7 (C_{Ar}C), 139.7 (C_{Ph}C), 143.1 (C_{Ar}H), 159.4 (C_{Ar}C) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2924 (w), 2851 (w), 1584 (m), 1499 (m), 1105 (m), 1001 (m), 818 (s), 762 (s), 748 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₅H₂₀FeN [(M+H)⁺]: 390.0945; gef. 390.0939.

4.4. Fe(acac)₃-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten

AAV 2: Eisen-katalysierte C-H Aktivierung von Ferrocenamiden

ZnBr₂ · TMEDA (256 mg, 0.75 mmol, 3.0 Äq.) und das Ferrocenamid (0.25 mmol, 1.0 Äq.) werden vorgelegt und in THF (1 mL) gelöst. Das GRIGNARD-Reagenz (1.5 mmol, 6.0 Äq.) wird tropfenweise zugegeben, und die Reaktionsmischung wird zehn Minuten bei 23 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Fe(acac)₃ (11 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) und dppe (16 mg, 0.04 mmol, 15 mol%) in THF (1 mL) dazugegeben. Danach wird DCB (0.04 mL, 0.38 mmol, 1.5 Äq.) zugetropft, und es wird bei 55-85 °C für 16 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wird die Reaktionsmischung mit DCM (5 mL) verdünnt und mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wird die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO₂) gereinigt.

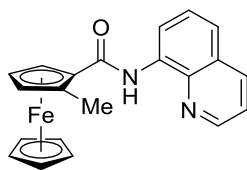
4.4.1. 2-Methyl-1-(2-pyridyl)ferrocen (*rac*-**81**)^[157] und 2,5-Dimethyl-1-(2-pyridyl)ferrocen (**82**)



Zu einer Lösung von 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 100 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Fe(acac)₃ (14 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) und dppe (24 mg, 0.06 mmol, 15 mol%) in THF (4 mL) wurden Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.54 mL, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) und DCB (70 µL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde mit DCM (5 mL) verdünnt und ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) gereinigt. I: **82** (77 mg, 0.26 mmol, 70 %), rotes Öl. II: *rac*-**81** (12 mg, 0.04 mmol, 11 %), rotes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[157]

Spektroskopische Daten s. 4.3.1.

4.4.2. *N*-(8-Chinolinyl)-2-methylferrocencarbamid (*rac*-90)

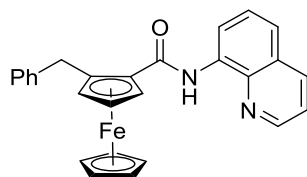


rac-90

N-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 135 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Fe(acac)₃ (14 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) und dppe (23 mg, 0.06 mmol, 15 mol%) wurden in THF (0.5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erwärmt, und Methyljodid (71 µL, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) wurde zugetropft. Anschließend wurde Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.19 mL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) in einer Portion zugegeben. Daraufhin wurde weiteres Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.29 mL, 0.9 mmol, 2.25 Äq.) über ca. 10 min zugetropft. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionsmischung mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (1 mL) und mit Wasser (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte *rac*-90 (31 mg, 0.08 mmol, 22 %), als orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 3H, CH₃), 4.25 (s, 5H, C₅H₅), 4.29 (ABC, 1H, CpH), 4.36 (ABC, 1H, CpH), 4.82 (ABC, 1H, CpH), 7.46 – 7.60 (m, 3H, ArH), 8.19 (dd, *J* = 8.3 Hz, 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.81 (dd, *J* = 7.2 Hz, 1.9 Hz, 1H, ArH), 8.88 (dd, *J* = 4.4 Hz, 1.7 Hz, 1H, ArH), 10.43 (bs, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 14.9 (CH₃), 68.2 (C_{CpH}), 68.8 (C_{CpH}), 70.7 (C_{CpH}), 73.3 (C_{CpH}), 75.9 (C_{CpC}), 85.7 (C_{CpC}), 116.2 (C_{ArH}), 121.1 (C_{ArH}), 121.7 (C_{ArH}), 127.7 (C_{ArH}), 128.2 (C_{ArC}), 135.1 (C_{ArC}), 136.5 (C_{ArH}), 138.8 (C_{ArC}), 148.4 (C_{ArH}), 170.3 (CO) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3352 (w), 2922 (w), 1665 (s), 1593 (w), 1518 (s), 1483 (s), 1424 (m), 1379 (m), 1325 (m), 1072 (m), 999 (m), 881 (m), 824 (s), 789 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₁H₁₉FeN₂O [(M+H)⁺]: 371.0847; gef. 371.0848.

4.4.3. *N*-(8-Chinolinyl)-2-benzylferrocencarbamid (*rac*-115)



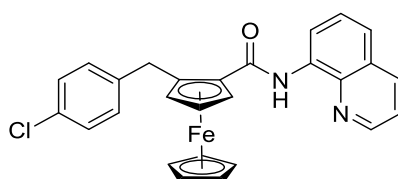
rac-115

N-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 135 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Fe(acac)₃ (14 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) und dppe (23 mg, 0.06 mmol, 15 mol%) wurden in THF (0.5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erwärmt, und Benzylchlorid (0.13 mL, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) wurde zugetropft. Anschließend wurde Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.19 mL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) in einer Portion zugegeben. Daraufhin wurde weiteres Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.29 mL, 0.9 mmol, 2.25 Äq.) über ca. 10 min zugetropft. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionsmischung mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (1 mL) und mit Wasser (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte *rac*-**115** (83 mg, 0.19 mmol, 49 %), als orangenes Öl.

¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 3.97 (d, *J* = -14.8 Hz, 1H, CH₂), 4.32 (s, 5H, CpH), 4.41 (ABC, 1H, CpH), 4.44 (ABC, 1H, CpH), 4.48 (d, *J* = -14.8 Hz, 1H, CH₂), 4.87 (ABC, 1H, CpH), 7.12 – 7.16 (m, 1H, C₆H₅), 7.22 – 7.26 (m, 2H, C₆H₅), 7.38 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, C₆H₅), 7.62 – 7.66 (m, 3H, C₉H₆N), 8.40 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.81 (dd, *J* = 7.0 Hz, 1.9 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.99 (dd, *J* = 4.2 Hz, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 10.43 (s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR [100.6 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 35.2 (CH₂), 69.2 (C_{Cp}H), 69.6 (C_{Cp}H), 71.4 (C₅H₅), 73.3 (C_{Cp}H), 76.2 (C_{Cp}C), 90.9 (C_{Cp}C), 116.5 (C_{Hetar}H), 121.9 (C_{Hetar}H), 123.0 (C_{Hetar}H), 126.6 (C_{Ar}H), 128.1 (C_{Hetar}H), 128.9 (C_{Ar}H), 129.2 (C_{Hetar}C), 129.6 (C_{Ar}H), 136.0 (C_{Hetar}C), 137.5 (C_{Hetar}H), 139.3 (C_{Hetar}C), 143.1 (C_{Ar}C), 149.6 (C_{Hetar}H), 169.8 (CO) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3350 (w), 3026 (w), 2918 (w), 1701 (w), 1665 (s), 1518 (s), 1483 (s),

1423 (s), 1381 (s), 1325 (s), 1244 (m), 1105 (m), 999 (m), 880 (m), 824 (s), 791 (s), 702 (s), 486 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{FeN}_2\text{O}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 447.1160; gef. 447.1161.

4.4.4. *N*-(8-Chinolinyl)-2-(4-chlorobenzyl)ferrocencarbamid (*rac*-120)



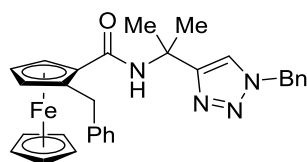
rac-120

N-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 142 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (14 mg, 0.04 mmol, 10 mol%) und dppe (23 mg, 0.06 mmol, 15 mol%) wurden in THF (4 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erwärmt, und 4-Chlorbenzylchlorid (242 mg, 1.50 mmol, 3.75 Äq.) wurde zugegeben. Anschließend wurde Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O , 0.19 mL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) in einer Portion zugegeben. Daraufhin wurde weiteres Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O , 0.29 mL, 0.9 mmol, 2.25 Äq.) über ca. 10 min zugetropft. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionsmischung mit ges. wss. NH_4Cl -Lösung (1 mL) und mit Wasser (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl -Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 10:1) lieferte *rac*-**120** (60 mg, 0.12 mmol, 31 %), als orangenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ [400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: δ = 3.93 (d, J = -14.8 Hz, 1H, CH_2), 4.33 (s, 5H, CpH), 4.42 (ABC, 1H, CpH), 4.46 (d, J = -14.8 Hz, 1H, CH_2), 4.47 (ABC, 1H, CpH), 4.89 (ABC, 1H, CpH), 7.26 (d, J = 8.5 Hz, 2H, C_6H_4), 7.39 (d, J = 8.5 Hz, 2H, C_6H_4), 7.59 – 7.66 (m, 3H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.39 (dd, J = 8.4 Hz, 1.7 Hz, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.79 (dd, J = 7.0 Hz, 1.9 Hz, 1H, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}$), 8.99 (dd, J = 4.3 Hz, 1.7 Hz, 1H,

C₉H₆N), 10.40 (s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR [100.6 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 34.7 (CH₂), 69.6 (C_{Cp}H), 70.0 (C_{Cp}H), 71.7 (C₅H₅), 73.5 (C_{Cp}H), 76.3 (C_{Cp}CH₂Ar), 90.5 (C_{Cp}C), 116.6 (C_{Hetar}H), 122.1 (C_{Hetar}H), 123.1 (C_{Hetar}H), 128.3 (C_{Hetar}H), 129.1 (C_{Ar}H), 129.3 (C_{Hetar}C), 131.4 (C_{Ar}H), 132.1 (C_{Ar}C), 136.1 (C_{Hetar}C), 137.6 (C_{Hetar}H), 139.4 (C_{Hetar}C), 142.2 (C_{Ar}C), 149.8 (C_{Hetar}H), 170.0 (CO) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3347 (w), 2916 (w), 1665 (s), 1595 (w), 1578 (w), 1520 (s), 1483 (s), 1423 (m), 1381 (m), 1325 (m), 1283 (w), 1263 (w), 1105 (w), 1090 (w), 1015 (w), 1001 (w), 881 (w), 824 (s), 789 (s), 752 (w), 488 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₇H₂₁FeN₂OCl (M⁺): 480.0692; gef. 480.0699.

4.4.5. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-benzylferrocencarbamid (*rac*-118)

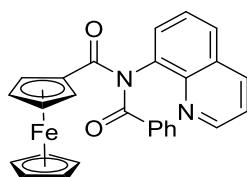


rac-118

Zu einer Lösung von **49** (120 mg, 0.3 mmol, 1.0 Äq.) in THF (3 mL) wurden Fe(acac)₃ (10 mg, 0.03 mmol, 10 mol%) und dppe (17 mg, 0.04 mmol, 15 mol%) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erwärmt, und Benzylchlorid (0.12 mL, 1.1 mmol, 3.75 Äq.) wurde zugegeben. Anschließend wurde Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.14 mL, 0.4 mmol, 1.5 Äq.) in einer Portion zugegeben. Daraufhin wurde weiteres Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.21 mL, 0.6 mmol, 2.25 Äq.) über ca. 30 min zugetropft. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionsmischung mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (1 mL) und mit Wasser (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte *rac*-**118** (32 mg, 0.06 mmol, 22 %), als orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.74 (s, 3H, CH₃), 1.75 (s, 3H, CH₃), 3.87 (d, *J* = -15.5 Hz, 1H, CpCH₂), 4.14 (s, 5H, CpH), 4.15 (ABC, 1H, CpH), 4.17 (ABC, 1H, CpH), 4.29 (d, *J* = -15.5 Hz, 1H, CpCH₂), 4.50 (ABC, 1H, CpH), 5.50 (s, 2H, CH₂), 6.46 (br s, 1H, NH), 7.13 – 7.25 (m, 5H, C₆H₅), 7.27 – 7.29 (m, 2H, C₆H₅), 7.35 – 7.37 (m, 3H, C₆H₅), 7.42 (s, 1H, CH) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 28.3 (CH₃), 28.4 (CH₃), 34.9 (CpCH₂), 51.6 [C(CH₃)₂], 54.3 (CH₂), 68.0 (C_{Cp}H), 68.4 (C_{Cp}H), 70.6 (C₅H₅), 72.3 (C_{Cp}H), 76.2 (C_{Cp}C), 89.0 (C_{Cp}C), 120.5 (CH), 126.1 (C_{Ph}H), 128.2 (C_{Ph}H), 128.4 (C_{Ph}H), 128.7 (C_{Ph}H), 128.0 (C_{Ph}H), 129.2 (C_{Ph}H), 134.9 (C_{Ph}C), 141.4 (C_{Ph}C), 154.1 (BnN-CHC), 170.1 (C=O) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 2926 (w), 1649 (s), 1601 (w), 1506 (s), 1495 (s), 1454 (m), 1362 (m), 1294 (m), 1227 (m), 1105 (m), 1049 (m), 1001 (m), 910 (m), 820 (m), 719 (s), 694 (s), 484 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₃₀H₃₁FeN₄O [(M+H)⁺]: 519.1847; gef. 519.1848.

4.4.6. *N*-Benzoyl-*N*-(8-chinolinyl)ferrocencarbamid (123)



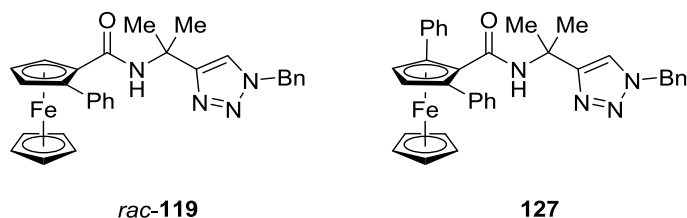
123

N-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 135 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.), Fe(acac)₃ (28 mg, 0.08 mmol, 20 mol%) und dppe (44 mg, 0.1 mmol, 30 mol%) wurden in THF (4 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde auf 65 °C erwärmt, und Benzoylchlorid (0.13 mL, 1.1 mmol, 3.0 Äq.) wurde zugegeben. Anschließend wurde Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.19 mL, 0.6 mmol, 1.5 Äq.) in einer Portion zugegeben. Daraufhin wurde weiteres Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.29 mL, 0.9 mmol, 2.25 Äq.) über ca. 10 min zugetropft. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wurde die Reaktionsmischung mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (1 mL) und mit Wasser (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise (5 mL) mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ ge-

trocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1) lieferte **123** (99 mg, 0.22 mmol, 58 %), als roten Feststoff (Schmp. 160 °C, Zersetzung).

¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 4.27 + 4.44 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 4.28 (s, 5H, CpH), 7.40 – 7.44 (m, 2H, C₆H₅), 7.47 – 7.49 (m, 1H, C₆H₅), 7.55 – 7.65 (m, 3H, C₉H₆N), 7.95 – 7.97 (m, 1H, C₉H₆N), 8.00 – 8.02 (m, 2H, C₆H₅), 8.38 (dd, J = 8.3, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.95 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. **¹³C-NMR** [100.6 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 71.1 (C₅H₅), 71.3 (C_{Cp}H), 71.5 (br s, C_{Cp}H), 78.6 (C_{Cp}C), 122.9 (C_{Hetar}H), 127.2 (C_{Hetar}H), 128.9 (C_{Ph}H), 129.2 (C_{Hetar}H), 129.9 (C_{Ph}H), 130.2 (C_{Hetar}C), 130.5 (C_{Hetar}H), 132.2 (C_{Ph}H), 137.2 (C_{Hetar}H), 137.8 (C_{Ph}C), 139.7 (C_{Hetar}C), 144.9 (C_{Hetar}C), 151.5 (C_{Hetar}H), 174.6 (PhC=O), 175.7 (C=O) ppm. Die verbreiterten Signale von 2-H und 5-H des Cp-Rings (¹H: 4.44 ppm; ¹³C: 71.5 ppm) werden durch Mesomerie-Effekte und eine einhergehende Koaleszenz hervorgerufen. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 1736 (m), 1697 (s), 1668 (s), 1599 (w), 1468 (m), 1350 (m), 1294 (m), 1244 (s), 1202 (s), 1134 (s), 1011 (m), 893 (m), 822 (s), 808 (s), 692 (s), 496 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₂₇H₂₀FeN₂O₂ (M⁺): 460.0874; gef. 460.0871.

4.4.7. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-phenylferrocencarbamid (*rac*-**119**) und *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2,5-diphenylferrocencarbamid (**127**)



AAV 2, **49** (120 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 70 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte zwei Produkte.

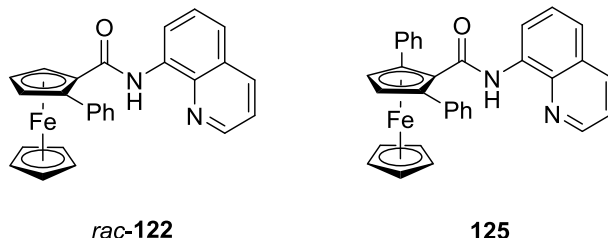
I: **127** (22 mg, 0.04 mmol, 14 %), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.66 (s, 6H, CH₃), 4.18 (s, 5H, CpH), 4.61 (s, 2H, CpH), 5.47 (s, 2H, CH₂), 6.71 (br s, 1H, NH), 7.21 – 7.25 (m, 8H, C₆H₅), 7.32 (s, 1H, CH), 7.34 – 7.37 (m, 3H, C₆H₅), 7.51 – 7.53 (m, 4H, C₆H₅) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 27.6 (CH₃), 52.0 [C(CH₃)₂], 54.2 (CH₂), 68.3 (C_{Cp}H), 72.6 (C₅H₅), 83.9 (C_{Cp}C), 88.1 (C_{Cp}C), 120.9 (CH), 126.9 (CpC_{Ph}H), 128.05 (CpC_{Ph}H), 128.07 (CH₂C_{Ph}H), 128.8 (CH₂C_{Ph}H), 129.0 (CpC_{Ph}H), 129.2 (CH₂C_{Ph}H), 135.0 (CH₂C_{Ph}C), 137.1 (CpC_{Ph}C), 153.5 (BnNCHC), 167.9 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3397 (w), 2974 (w), 1655 (s), 1601 (m), 1499 (s), 1449 (m), 1362 (m), 1277 (m), 1107 (m), 1049 (m), 1001 (m), 908 (m), 820 (m), 764 (s), 723 (s), 694 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₃₅H₃₃FeN₄O [(M+H)⁺]: 581.2004; gef. 581.2000.

II: *rac*-**119** (118 mg, 0.23 mmol, 84 %), orangener Feststoff (Schmp. 115 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 (s, 3H, CH₃), 1.64 (s, 3H, CH₃), 4.18 (s, 5H, CpH), 4.37 (ABC, 1H, CpH), 4.44 (ABC, 1H, CpH), 4.84 (ABC, 1H, CpH), 5.49 (s, 2H, CH₂), 6.12 (br s, 1H, NH), 7.28 – 7.37 (m, 8H, C₆H₅), 7.41 (s, 1H, CH), 7.58 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, Cp-C₆H₅) ppm. **¹³C-NMR** (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 27.8 (CH₃), 28.2 (CH₃), 51.3 [C(CH₃)₂], 54.2 (CH₂), 68.8 (C_{Cp}H), 70.6 (C_{Cp}H), 71.1 (C₅H₅), 72.9 (C_{Cp}H), 76.7 (C_{Cp}C), 88.7 (C_{Cp}C), 120.8 (CH), 127.5 (C_{Ph}H), 128.2 (C_{Ph}H), 128.3 (C_{Ph}H), 128.7 (C_{Ph}H), 129.2 (C_{Ph}H), 130.8 (C_{Ph}H), 135.0 (C_{Ph}C), 136.7 (C_{Ph}C), 153.5 (BnNCHC), 169.2 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3374 (w), 3117 (w), 2972 (w), 1638 (s), 1600 (w), 1514 (s), 1503 (s), 1454 (m), 1287 (s), 1217 (m), 1049 (s), 818 (s), 760 (s), 737 (w), 718 (s), 696 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₂₉H₂₉FeN₄O [(M+H)⁺]: 505.1691; gef. 505.1685.

4.4.8. *N*-(8-Chinolinyl)-2-phenylferrocencarbamid (*rac*-**122**) und *N*-(8-Chinolinyl)-2,5-diphenylferrocencarbamid (**125**)^[83]



AAV 2, **67** (90 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, Toluol/EE 20:1) lieferte zwei Produkte.

I: **125** (13 mg, 0.03 mmol, 10 %), oranges Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[83]

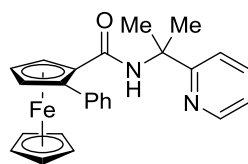
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.42 (s, 5H, CpH), 4.78 (s, 2H, CpH), 7.12 – 7.24 (m, 6H, C₆H₅ + C₉H₆N), 7.36 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.48 – 7.51 (m, 1H, C₉H₆N), 7.56 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.64 (d, *J* = 7.3 Hz, 4H, C₆H₅), 8.12 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.57 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.85 – 8.87 (m, 1H, C₉H₆N), 10.78 (br s, 1H, NH) ppm.

II: *rac*-**122** (92 mg, 0.21 mmol, 85 %), oranges Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.34 (s, 5H, CpH), 4.51 (ABC, 1H, CpH), 4.64 (ABC, 1H, CpH), 5.05 (ABC, 1H, CpH), 7.27 – 7.32 (m, 3H, C₆H₅), 7.36 (dd, *J* = 8.3, 4.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.45 – 7.48 (m, 1H, C₉H₆N), 7.52 – 7.56 (m, 1H, C₉H₆N), 7.68 – 7.70 (m, 2H, C₆H₅), 8.10 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.51 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.80 – 8.82 (m, 1H, C₉H₆N), 10.28 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 69.2 (C_{Cp}H), 70.7 (C_{Cp}H), 71.5 (C₅H₅), 73.4 (C_{Cp}H), 77.0 (C_{Cp}C), 89.5 (C_{Cp}C), 116.1 (C_{Hetar}H), 121.1 (C_{Hetar}H), 121.5 (C_{Hetar}H), 127.2 (C_{Ph}H), 127.6 (C_{Hetar}H), 128.0 (C_{Hetar}C), 128.2 (C_{Ph}H), 130.5 (C_{Ph}H), 135.0 (C_{Hetar}C), 136.1 (C_{Hetar}H), 136.6 (C_{Ph}C), 138.6 (C_{Hetar}C), 147.9 (C_{Hetar}H), 169.0 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3310 (w), 3051 (w), 1663 (s), 1518 (s), 1481 (s), 1448 (m), 1423 (s), 1383 (m), 1325 (s), 1242 (m), 1123 (m), 1107 (m), 1001 (m), 874

(m), 824 (s), 791 (s), 762 (s), 694 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{FeN}_2\text{O}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 433.1003; gef. 433.1005.

4.4.9. *N*-[2-(2-pyridyl)propan-2-yl]-2-phenylferrocencarbamid (*rac*-128)

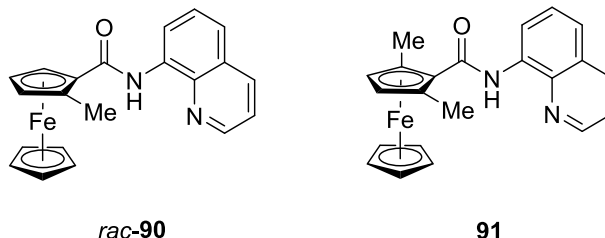


rac-128

AAV 2, **126** (90 mg, 0.26 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O), 70 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 4:1) lieferte *rac*-**128** (75 mg, 0.18 mmol, 68 %) als orangenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.72 (s, 3H, CH_3), 1.76 (s, 3H, CH_3), 4.27 (s, 5H, CpH), 4.38 (ABC, 1H, CpH), 4.48 (ABC, 1H, CpH), 4.88 (ABC, 1H, CpH), 7.09 – 7.11 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.20 – 7.30 (m, 3H, C_6H_5), 7.36 (d, J = 8.2 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.62 – 7.68 (m, 3H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ + C_6H_5), 7.84 (br s, 1H, NH), 8.27 – 8.28 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 27.5 (CH_3), 27.8 (CH_3), 56.9 [$\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 68.5 (C_{CpH}), 70.5 (C_{CpH}), 71.1 (C_5H_5), 72.6 (C_{CpH}), 78.3 (C_{CpC}), 88.8 (C_{CpC}), 119.4 (C_{PyH}), 121.6 (C_{PyH}), 127.1 (C_{PhH}), 128.0 (C_{PhH}), 130.6 (C_{PhH}), 136.9 (C_{PyH}), 137.0 (C_{PhC}), 147.6 (C_{PyH}), 164.6 (C_{PyC}), 168.9 ($\text{C}=\text{O}$) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2930 (w), 2833 (w), 1603 (m), 1557 (w), 1510 (s), 1462 (m), 1439 (m), 1418 (m), 1302 (m), 1246 (s), 1173 (s), 1107 (m), 1032 (s), 957 (m), 816 (s), 779 (m), 750 (m), 441 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{FeN}_2\text{O}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 425.1316; gef. 425.1316.

4.4.10. *N*-(8-Chinolinyl)-2-methylferrocencarbamid (*rac*-**90**) und *N*-(8-Chinolinyl)-2,5-dimethylferrocencarbamid (**91**)^[82]



AAV 2, **67** (90 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte zwei Produkte.

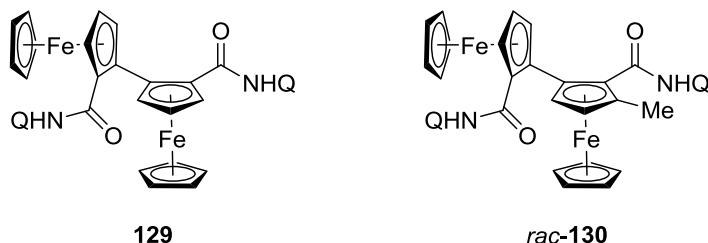
I: **91** (16 mg, 0.04 mmol, 17 %), orangenes Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[82]

Spektroskopische Daten s. 4.3.7.

II: *rac*-**90** (35 mg, 0.1 mmol, 38 %), orangenes Öl.

Spektroskopische Daten s. 4.4.2.

4.4.11. *N,N'*-Bis(8-chinolinylnyl)-1,1'-diferrocenylcarbamid (129) und *N,N'*-Bis(8-chinolinylnyl)-2-methyl-1,1'-diferrocencarbamid (*rac*-130)



AAV 2, **67** (90 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 70 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte vier Produkte.

I: **91** (31 %), orangenes Öl (*vide supra*).

II: *rac*-**90** (22 %), orangenes Öl (*vide supra*).

III: *rac*-**130** (9 mg, 0.01 mmol, 5 %), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 (s, 3H, CH₃), 4.34 (br s, 10H, 2 x C₅H₅), 4.43 (ABC, 1H, Cp'H), 4.49 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, CpH), 4.85 (ABC, 1H, Cp'H), 4.90 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, CpH), 4.99 (ABC, 1H, Cp'H), 7.24 – 7.25 (m, 2H, ArH), 7.31 – 7.39 (m, 4H, ArH), 8.00 (dd, *J* = 8.3, 1.7 Hz, 1H, ArH), 8.06 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H, ArH), 8.53 – 8.59 (m, 3H, ArH), 8.62 – 8.65 (m, 1H, ArH), 9.93 (br s, 2H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 15.1 (CH₃), 68.9 (C_{Cp}H), 69.8 (C_{Cp}H), 71.0 (C_{Cp}H), 71.2 (C₅H₅), 71.9 (C₅H₅), 73.3 (C_{Cp}H), 76.5 (C_{Cp}H), 79.2 (C_{Cp}C), 80.5 (C_{Cp}C), 83.2 (C_{Cp}C), 84.2 (C_{Cp}C), 86.0 (C_{Cp}C), 116.0 (C_{Ar}H), 116.3 (C_{Ar}H), 120.6 (C_{Ar}H), 120.7 (C_{Ar}H), 121.29 (C_{Ar}H), 121.31 (C_{Ar}H), 127.3 (C_{Ar}H), 127.5 (C_{Ar}H), 127.8 (C_{Ar}C), 127.9 (C_{Ar}C), 134.8 (C_{Ar}C), 135.0 (C_{Ar}C), 135.9 (C_{Ar}H), 136.0 (C_{Ar}H), 138.5 (C_{Ar}C), 138.6 (C_{Ar}C), 147.56 (C_{Ar}H), 147.63 (C_{Ar}H), 168.4 (C=O), 168.5 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3314 (w), 2922 (w), 1721 (w), 1655 (s), 1518 (s), 1481 (s), 1423 (m), 1381 (m), 1325 (m), 1260 (m), 1107 (m), 1003 (m), 822 (s), 791 (s), 482 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₄₁H₃₃Fe₂N₄O₂ [(M+H)⁺]: 725.1302; gef. 725.1304.

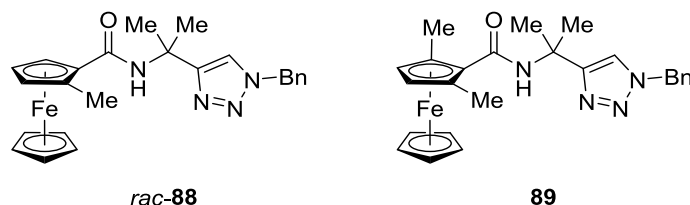
IV: **129** (20 mg, 0.03 mmol, 11 %), orangener Feststoff (Schmp. 210 °C, Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.40 (br s, 10H, 2 x C₅H₅), 4.56 (m, 2H, CpH), 5.03 (m, 4H, CpH), 7.29 – 7.37 (m, 6H, ArH), 8.01 – 8.04 (m, 2H, ArH), 8.59 – 8.63 (m, 4H, ArH), 9.91 (br s, 2H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 69.1 (C_{CpH}), 70.4 (C_{CpH}), 71.2 (C₅H₅), 76.7 (C_{CpH}), 79.7 (C_{CpC}), 83.4 (C_{CpC}), 116.4 (C_{ArH}), 120.7 (C_{ArH}), 121.4 (C_{ArH}), 127.4 (C_{ArH}), 127.9 (C_{ArC}), 134.9 (C_{ArC}), 136.0 (C_{ArH}), 138.6 (C_{ArC}), 147.7 (C_{ArH}), 168.4 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 2918 (w), 1719 (w), 1655 (s), 1518 (s), 1481 (s), 1423 (m), 1383 (m), 1323 (m), 1258 (m), 1143 (m), 1099 (m), 1003 (m), 826 (s), 791 (s), 762 (s), 478 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₄₀H₃₁Fe₂N₄O₂ [(M+H)⁺]: 711.1146; gef. 711.1141.

Kristallstrukturanalyse von 129:

C₄₀H₃₀Fe₂N₄O₂, Kristallform: orangene Plättchen, Molekulargewicht 710.38 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 2_{1/c}, $a = 15.3921(10)$ Å, $b = 9.0103(5)$ Å, $c = 22.4675(15)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 96.483(2)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3096.0(3)$ Å³, $Z = 4$, $d_{ber} = 1.524$ g/cm³, $F(000) = 1464$, $\mu = 0.982$ mm⁻¹, Bruker Smart X2S Diffraktometer, $T = 199(2)$ K, MoK α Strahlung = 0.71073 Å, θ -Bereich der Datenerfassung 2.44 – 25.04°, gemessene Reflexe 33578 ($-18 \leq h \leq 18$, $-10 \leq k \leq 10$, $-24 \leq l \leq 26$), Reflexe/Parameter/Restraints 5478/433/0, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)^[158], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.047, $R1 = 0.0377$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1091$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.384 und -0.250 eÅ⁻³.

4.4.12. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-methylferrocencarbamid (*rac*-**88**) und *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2,5-dimethylferrocencarbamid (**89**)



AAV 2, **49** (120 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 70 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte zwei Produkte.

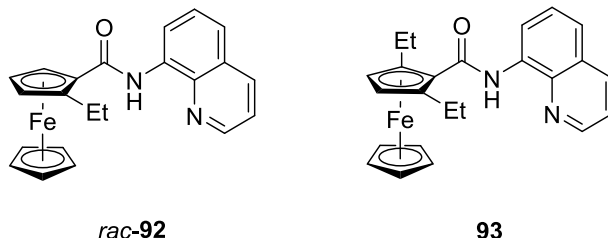
I: **89** (22 mg, 0.05 mmol, 17 %), orangener Feststoff (Schmp. 160 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.84 [s, 6H, C(CH₃)₂], 2.12 (s, 6H, CpCH₃), 4.02 (s, 2H, CpH), 4.05 (s, 5H, CpH), 5.52 (CH₂), 6.96 (br s, 1H, NH), 7.28 – 7.30 (m, 2H, C₆H₅), 7.35 – 7.40 (m, 3H, C₆H₅), 7.47 (s, 1H, CH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.7 (CpCH₃), 28.5 [C(CH₃)₂], 51.9 [C(CH₃)₂], 54.3 (CH₂), 69.3 (C_{Cp}H), 70.9 (C₅H₅), 79.9 (C_{Cp}C), 83.8 (C_{Cp}C), 120.3 (CH), 128.2 (C_{Ar}H), 128.9 (C_{Ar}H), 129.3 (C_{Ar}H), 134.8 (C_{Ar}C), 154.3 (BnNCHC), 170.2 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1649 (s), 1544 (w), 1499 (s), 1377 (m), 1223 (m), 1192 (m), 1165 (m), 1105 (s), 1049 (s), 1001 (s), 814 (s), 723 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₅H₂₈FeN₄ONa [(M+Na)⁺]: 479.1510; gef. 479.1506.

II: *rac*-**88** (46 mg, 0.1 mmol, 37 %), orangener Feststoff (Schmp. 159 °C).

Spektroskopische Daten s. 4.3.6.

4.4.13. *N*-(8-Chinolinylyl)-2-ethylferrocencarbamid (*rac*-**92**)^[83] und *N*-(8-Chinolinylyl)-2,5-diethylferrocencarbamid (**93**)^[82]



AAV 2, **67** (135 mg, 0.38 mmol, 1.0 Äq.), Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte zwei Produkte.

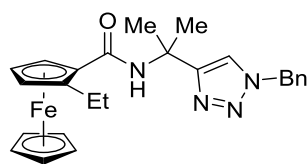
I: **93** (6 mg, 0.01 mmol, 4 %), oranges Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[82]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 6H, CH₃), 2.68 (m, 4H, CH₂), 4.21 (s, 2H, CpH), 4.30 (s, 5H, CpH), 7.45 – 7.63 (m, 3H, C₉H₆N), 8.20 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.84 – 8.88 (m, 2H, C₉H₆N), 10.74 (br s, 1H, NH) ppm.

II: *rac*-**92** (65 mg, 0.17 mmol, 45 %), oranges Öl. Identifikation durch Spektrenvergleich (¹H-NMR).^[83]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.67 – 3.02 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.26 (s, 5H, CpH), 4.31 (ABC, 1H, CpH), 4.39 (ABC, 1H, CpH), 4.83 (ABC, 1H, CpH), 7.45 – 7.61 (m, 3H, C₉H₆N), 8.19 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.78 – 8.90 (m, 2H, C₉H₆N), 10.42 (br s, 1H, NH) ppm.

4.4.14. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-ethylferrocencarbamid (*rac*-132)

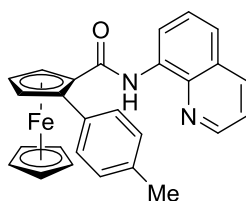


rac-132

AAV 2, **49** (120 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), Ethylmagnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte *rac*-**132** (18 mg, 0.04 mmol, 14 %) als gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₂CH₃), 1.82 (s, 3H, CH₃), 1.83 (s, 3H, CH₃), 2.58 – 2.77 (m, 2H, CH₂CH₃), 4.11 (s, 5H, CpH), 4.14 (ABC, 1H, CpH), 4.23 (ABC, 1H, CpH), 4.46 (ABC, 1H, CpH), 5.52 (s, 2H, CH₂), 6.64 (br s, 1H, NH), 7.28 – 7.40 (m, 5H, C₆H₅), 7.47 (s, 1H, CH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 15.1 (CH₂CH₃), 22.0 (CH₂CH₃), 28.43 (CH₃), 28.46 (CH₃), 51.7 [C(CH₃)₂], 54.4 (CH₂), 67.6 (C_{Cp}H), 68.2 (C_{Cp}H), 70.3 (C₅H₅), 70.6 (C_{Cp}H), 75.6 (C_{Cp}C), 92.2 (C_{Cp}C), 120.4 (CH), 128.2 (C_{Ar}H), 128.9 (C_{Ar}H), 129.3 (C_{Ar}H), 134.9 (C_{Ar}C), 154.4 (BnNCHC), 170.6 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3383 (w), 2866 (w), 1636 (s), 1516 (s), 1458 (m), 1433 (w), 1045 (m), 1001 (m), 820 (m), 795 (m), 719 (s), 696 (m) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₅H₂₉FeN₄O [(M+H)⁺]: 457.1691; gef. 457.1688.

4.4.15. *N*-(8-Chinolinyl)-2-(4-methylphenyl)ferrocencarbamid (*rac*-133)

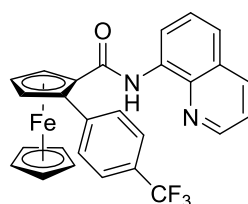


rac-133

AAV 2, **67** (100 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), 4-Methylphenylmagnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, Toluol/EE 20:1) lieferte *rac*-**133** (86 mg, 0.19 mmol, 69 %) als orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.33 (s, 3H, CH₃), 4.34 (s, 5H, CpH), 4.49 (ABC, 1H, CpH), 4.61 (ABC, 1H, CpH), 5.03 (ABC, 1H, CpH), 7.10 – 7.12 (m, 2H, C₆H₄), 7.37 (dd, *J* = 8.2, 4.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.45 – 7.48 (m, 1H, C₉H₆N), 7.53 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.56 – 7.58 (m, 2H, C₆H₄), 8.11 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.52 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.81 (dd, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 1H, C₉H₆N), 10.30 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 21.3 (CH₃), 69.1 (C_{Cp}H), 70.5 (C_{Cp}H), 71.4 (C₅H₅), 73.1 (C_{Cp}H), 76.9 (C_{Cp}C), 89.6 (C_{Cp}C), 116.1 (C_{Hetar}H), 121.0 (C_{Hetar}H), 121.5 (C_{Hetar}H), 127.6 (C_{Hetar}H), 128.0 (C_{Hetar}C), 128.9 (C_{Ar}H), 130.3 (C_{Ar}H), 133.4 (C_{Ar}C), 135.1 (C_{Hetar}C), 136.1 (C_{Hetar}H), 136.9 (C_{Ar}C), 138.6 (C_{Hetar}C), 147.8 (C_{Hetar}H), 169.2 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 2918 (w), 1661 (s), 1595 (w), 1578 (w), 1516 (s), 1481 (s), 1423 (s), 1381 (s), 1325 (s), 1107 (m), 1101 (m), 874 (m), 816 (s), 789 (s), 486 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₇H₂₃FeN₂O [(M+H)⁺]: 447.1160; gef. 447.1161.

4.4.16. *N*-(8-Chinolinyl)-2-(4-trifluormethylphenyl)ferrocencarbamid (*rac*-**134**)

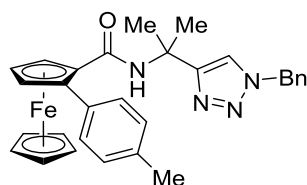


rac-**134**

AAV 2, **67** (100 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), (4-Trifluormethylphenyl)magnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, Toluol/EE 20:1) lieferte *rac*-**134** (81 mg, 0.16 mmol, 58 %) als rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.35 (s, 5H, CpH), 4.57 (ABC, 1H, CpH), 4.69 (ABC, 1H, CpH), 5.08 (ABC, 1H, CpH), 7.40 (dd, *J* = 8.2, 4.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.48 – 7.57 (m, 4H, C₆H₄ + C₉H₆N), 7.78 – 7.80 (m, 2H, C₆H₄), 8.14 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.54 (dd, *J* = 4.2, 1.7 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.80 (dd, *J* = 7.5, 1.4 Hz, 1H, C₉H₆N), 10.30 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 69.8 (C_{Cp}H), 71.2 (C_{Cp}H), 71.7 (C₅H₅), 73.3 (C_{Cp}H), 77.3 (C_{Cp}C), 87.4 (C_{Cp}C), 116.1 (C_{Hetar}H), 121.4 (C_{Hetar}H), 121.7 (C_{Hetar}H), 124.5 (q, *J*_{C,F} = 272 Hz, CF₃), 125.0 (q, *J*_{C,F} = 3.8 Hz, C_{Ar}H), 127.6 (C_{Hetar}H), 128.1 (C_{Hetar}C), 129.1 (q, *J*_{C,F} = 32 Hz, C_{Ar}CF₃), 130.5 (C_{Ar}H), 134.8 (C_{Hetar}C), 136.3 (C_{Hetar}H), 138.5 (C_{Hetar}C), 141.2 (d, *J*_{C,F} = 1.5 Hz, C_{Ar}C), 148.0 (C_{Hetar}H), 168.6 (C=O) ppm. **¹⁹F-NMR** (376.5 MHz, CDCl₃): –63.39 (s, CF₃) ppm. **IR**: ν̄ = 3325 (w), 1736 (w), 1665 (s), 1616 (m), 1518 (s), 1483 (s), 1425 (m), 1321 (s), 1242 (m), 1161 (s), 1119 (s), 1103 (s), 1069 (s), 1001 (m), 843 (s), 791 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₂₇H₁₉FeN₂O₃Na [(M+Na)⁺]: 523.0697; gef. 523.0697.

4.4.17. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-(4-methylphenyl)ferrocenar- bamid (*rac*-135)



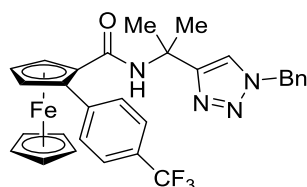
rac-135

AAV 2, **49** (120 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), 4-Methylphenylmagnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte *rac*-**135** (109 mg, 0.21 mmol, 75 %) als gelben Feststoff (Schmp. 135 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.58 [s, 3H, C(CH₃)₂], 1.63 [s, 3H, C(CH₃)₂], 2.36 (s, 3H, ArCH₃), 4.18 (s, 5H, CpH), 4.36 (ABC, 1H, CpH), 4.42 (ABC, 1H, CpH), 4.83 (ABC, 1H, CpH), 5.49 (s, 2H, CH₂), 6.15 (br s, 1H, NH), 7.13 – 7.15 (m, 2H, C₆H₄), 7.26 – 7.28 (m, 2H, C₆H₄), 7.33 – 7.37 (m, 3H, C₆H₅), 7.45 – 7.47 (m, 3H, C₆H₅ + CH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 21.3 (ArCH₃),

27.8 [C(CH₃)₂], 28.3 [C(CH₃)₂], 51.2 [C(CH₃)₂], 54.2 (CH₂), 68.6 (C_{Cp}H), 70.5 (C_{Cp}H), 71.0 (C₅H₅), 72.8 (C_{Cp}H), 76.5 (C_{Cp}C), 88.6 (C_{Cp}C), 120.9 (CH), 128.1 (C_{Ph}H), 128.7 (C_{Ph}H), 129.0 (C_{Ar}H), 129.2 (C_{Ph}H), 130.6 (C_{Ar}H), 133.5 (C_{Ar}C), 135.0 (C_{Ph}C), 137.3 (C_{Ar}C), 153.5 (BnNCHC), 169.2 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3404 (w), 2941 (w), 1638 (s), 1506 (s), 1452 (w), 1348 (m), 1267 (m), 1109 (m), 1051 (m), 1001 (m), 814 (s), 766 (m), 718 (s), 498 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₃₀H₃₁FeN₄O [(M+H)⁺]: 519.1847; gef. 519.1846.

4.4.18. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-(4-trifluormethylphenyl)ferrocenecarbamid (*rac*-136)



rac-136

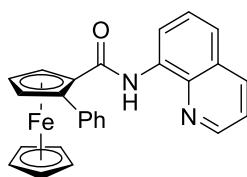
AAV 2, **49** (120 mg, 0.28 mmol, 1.0 Äq.), (4-Trifluormethylphenyl)magnesiumbromid (1 M in THF), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte *rac*-**136** (112 mg, 0.2 mmol, 70 %) als gelben Feststoff (Schmp. 157 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.68 (s, 3H, CH₃), 1.72 (s, 3H, CH₃), 4.21 (s, 5H, CpH), 4.41 (ABC, 1H, CpH), 4.51 (ABC, 1H, CpH), 4.79 (ABC, 1H, CpH), 5.50 (s, 2H, CH₂), 6.46 (br s, 1H, NH), 7.27 – 7.29 (m, 2H, C₆H₅), 7.33 – 7.39 (m, 3H, C₆H₅), 7.41 (s, 1H, CH), 7.52 – 7.54 (m, 2H, C₆H₄), 7.66 – 7.68 (m, 2H, C₆H₄) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 28.1 (CH₃), 51.6 [C(CH₃)₂], 54.3 (CH₂), 69.1 (C_{Cp}H), 70.8 (C_{Cp}H), 71.4 (C₅H₅), 72.4 (C_{Cp}H), 77.9 (C_{Cp}C), 86.7 (C_{Cp}C), 120.4 (CH), 124.4 (q, $J_{C,F}$ = 272 Hz, CF₃), 124.9 (q, $J_{C,F}$ = 3.8 Hz, C_{Ar}H), 128.2 (C_{Ph}H), 128.9 (C_{Ph}H), 129.0 (q, $J_{C,F}$ = 32 Hz, C_{Ar}CF₃), 129.3 (C_{Ph}H), 130.4 (C_{Ar}H), 134.8 (C_{Ph}C), 141.5 (d, $J_{C,F}$ = 1.5 Hz, C_{Ar}C), 153.7 (BnNCHC), 168.8 (C=O) ppm. **¹⁹F-NMR** (376.5 MHz, CDCl₃): –63.43 (s, CF₃) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3408 (w), 1643 (s), 1616 (m), 1506 (s), 1325 (s), 1267 (m), 1153 (m), 1121 (s), 1105 (s), 1070 (s),

1049 (s), 841 (s), 824 (s), 775 (m), 719 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FeN}_4\text{O}_3$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 573.1565; gef. 573.1561.

4.5. Untersuchungen zur enantioselektiven $\text{Fe}(\text{acac})_3$ -katalysierten C-H-Aktivierung

4.5.1. *N*-(8-Chinolinyl)-2-phenylferrocencarbamid (**122**)



122

AAV 2, **67** (90 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et_2O), (*R,R*)-Chira-phos (17 mg, 0.04 mmol, 15 mol%) anstelle von dppe als Liganden, 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 6:1) lieferte **122** (103 mg, 0.24 mmol, 95 %) als orangenes Öl.

Spektroskopische Daten s. 4.4.8.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +31.6 ($c = 1.0$, CHCl_3) für 43% *ee*.

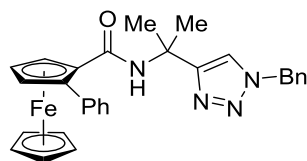
Chirale HPLC

Säule: Chiralcel OJ; Laufmittel: Hexan/Isopropanol (9:1); Flussrate: 1.0 mL/min

Retentionszeiten: $t_{\text{R}1} = 30.72$ min (Area 28.29 %); $t_{\text{R}2} = 36.63$ min (Area 71.71 %)

ee: 43%

4.5.2. *N*-[2-(1-Benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)propan-2-yl]-2-phenylferrocencarbamid (**119**)



119

AAV 2, **49** (86 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), (*R,R*)-Chiraphos (17 mg, 0.04 mmol, 15 mol%) anstelle von dppe als Liganden, 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 → 2:1) lieferte **119** (90 mg, 0.18 mmol, 89 %) als orangenen Feststoff (Schmp. 115 °C).

Spektroskopische Daten s. 4.4.7.

$[\alpha]_D^{20}$: +2.7 ($c = 1.0$, CHCl₃) für 46% *ee*.

Chirale HPLC

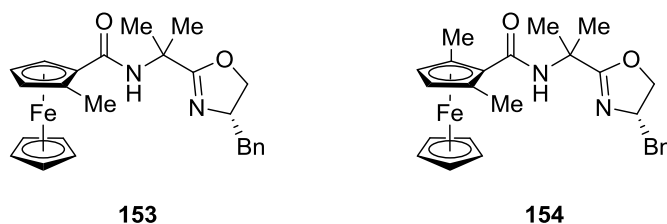
Säule: Chiralcel OD-H; Laufmittel: Hexan/Isopropanol (9:1); Flussrate: 0.5 mL/min

Retentionszeiten: $t_{R1} = 48.22$ min (Area 27.17 %); $t_{R2} = 54.48$ min (Area 72.83 %)

ee: 46%

4.6. Diastereoselektive Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung

4.6.1. *N*-[2-(4-Benzyl-2-oxazoliny)propan-2-yl]-2-methylferrocencarbamid (**153**) und *N*-[2-(4-Benzyl-2-oxazoliny)propan-2-yl]-2,5-dimethylferrocencarbamid (**154**)



AAV 2, (*S*)-**151** (86 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 85 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 3:1 → 1:1) lieferte zwei Produkte.

I: **154** (28 mg, 0.06 mmol, 31 %), orangenes Öl.

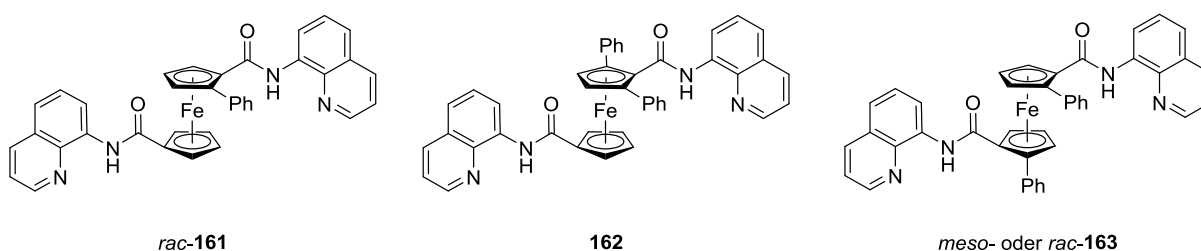
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.69 [s, 3H, C(CH₃)₂], 1.72 [s, 3H, C(CH₃)₂], 2.13 (s, 3H, CpCH₃), 2.14 (s, 3H, CpCH₃), 2.79 (dd, *J* = -13.8, 7.3 Hz, 1H, CH₂), 3.02 (dd, *J* = -13.8, 6.0 Hz, 1H, CH₂), 4.03 (s, 2H, CpH), 4.07 (s, 5H, CpH), 4.10 – 4.14 (m, 1H, OCH₂), 4.33 – 4.38 (m, 1H, OCH₂), 4.45 – 4.52 (m, 1H, NCH), 7.22 – 7.24 (m, 3H, C₆H₅), 7.28 – 7.32 (m, 2H, C₆H₅), 7.50 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.63 (CpCH₃), 14.67 (CpCH₃), 24.7 [C(CH₃)₂], 25.0 [C(CH₃)₂], 41.7 (CH₂), 53.6 [C(CH₃)₂], 66.8 (NCH), 69.19 (C_{Cp}H), 69.21 (C_{Cp}H), 70.9 (C₅H₅), 73.2 (OCH₂), 80.0 (C_{Cp}C), 83.8 (C_{Cp}C), 83.9 (C_{Cp}C), 126.7 (C_{Ph}H), 128.6 (C_{Ph}H), 129.5 (C_{Ph}H), 137.8 (C_{Ph}C), 169.7 (C=O), 171.6 (C=N) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3385 (w), 2922 (w), 1645 (s), 1506 (s), 1450 (s), 1379 (m), 1356 (m), 1146 (s), 1105 (m), 999 (m), 968 (m), 932 (m), 862 (m), 816 (m), 731 (s), 700 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₆H₃₁FeN₂O₂ [(M+H)⁺]: 459.1735; gef. 459.1735. [α]_D²⁰: -3.2 (*c* = 1.0, CHCl₃).

II: **153** (15 mg, 0.03 mmol, 17 %, >99% *de*), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.67 [s, 3H, C(CH₃)₂], 1.68 [s, 3H, C(CH₃)₂], 2.26 (s, 3H, CpCH₃), 2.80 (dd, *J* = -13.8, 7.4 Hz, 1H, CH₂), 3.04 (dd, *J* = -13.8, 5.6 Hz, 1H, CH₂), 4.11 – 4.14 (m, 2H, OCH₂ und CpH), 4.15 (s, 5H, CpH), 4.22 (ABC, 1H, CpH), 4.32 – 4.37 (m, 1H, OCH₂), 4.44 – 4.50 (m, 2H, NCH und CpH), 7.14 (br s, 1H, NH), 7.23 – 7.25 (m, 3H, C₆H₅), 7.29 – 7.33 (m, 2H, C₆H₅) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 14.9 (CpCH₃), 24.9 [C(CH₃)₂], 25.0 [C(CH₃)₂], 41.6 (CH₂), 53.3 [C(CH₃)₂], 66.7 (NCH), 67.6 (C_{Cp}H), 68.4 (C_{Cp}H), 70.4 (C₅H₅), 72.8 (C_{Cp}H), 73.1 (OCH₂), 75.9 (C_{Cp}C), 85.2 (C_{Cp}C), 126.7 (C_{Ph}H), 128.6 (C_{Ph}H), 129.6 (C_{Ph}H), 137.7 (C_{Ph}C), 170.2 (C=O), 171.6 (C=N) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 1645 (s), 1510 (s), 1451 (m), 1381 (w), 1356 (m), 1260 (s), 1142 (s), 1103 (s), 1028 (s), 968 (m), 932 (m), 868 (m), 802 (s), 750 (s), 700 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI) *m/z*** ber. für C₂₅H₂₉FeN₂O₂ [(M+H)⁺]: 445.1578; gef. 445.1580. **[α]_D²⁰:** -66.1 (*c* = 1.0, CHCl₃).

4.7. C-H-Aktivierung von 1,1'-disubstituierten Ferrocen-Derivaten

4.7.1. 1,1'-*N,N'*-Di-(8-chinolinyl)-2-phenylferrocendicarbamid (*rac*-161), 1,1'-*N,N'*-Di-(8-chinolinyl)-2,5-diphenylferrocendicarbamid (162) und 1,1'-*N,N'*-Di-(8-chinolinyl)-2,2'-diphenylferrocendicarbamid (163)



AAV 2, **160** (105 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O), 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 3:1 → 1:1) lieferte drei Produkte.

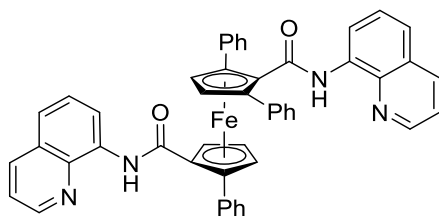
I. **162** und *meso*-/*rac*-**163** (nicht trennbar, 66 mg, 0.10 mmol, 49 %), orangenes Öl.

¹H-NMR [400 MHz, (CD₃)₂CO]: δ = 4.80 (ABC, 2H, CpH), 4.86 + 5.26 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 4.87 (ABC, 2H, CpH), 5.03 (s, 2H, CpH), 5.21 (ABC, 2H, CpH), 6.94 – 7.03 (m, 6H, C₆H₅), 7.27 – 7.28 (m, 8H, C₉H₆N), 7.43 – 7.68 (m, 20H, C₆H₅ + C₉H₆N), 7.73 – 7.75 (m, 6H, C₉H₆N), 8.23 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.35 (dd, J = 8.4, 1.7 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.57 – 8.65 (m, 6H, C₉H₆N), 8.70 – 8.71 (m, 1H, C₉H₆N), 8.81 – 8.84 (m, 2H, C₉H₆N), 10.13 (br s, 1H, NH), 10.33 (br s, 2H, NH), 11.05 (br s, 1H, NH) ppm. Auf Grund des vorliegenden Produktverhältnisses zwischen **162** und *meso*-/*rac*-**163** von ca. 1:1.5 ist die Summe der Integrale größer als zu erwarten wäre.

II. *rac*-**161** (22 mg, 0.04 mmol, 18 %), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.57 (AA'BB', 1H, CpH), 4.61 (ABC, 1H, CpH), 4.65 (AA'BB', 1H, CpH), 4.75 (ABC, 1H, CpH), 5.14 (AA'BB', 1H, CpH), 5.18 (AA'BB', 1H, CpH), 5.19 (ABC, 1H, CpH), 7.21 – 7.23 (m, 3H, C₆H₅), 7.27 – 7.30 (m, 1H, C₉H₆N), 7.35 – 7.50 (m, 9H, C₆H₅ + C₉H₆N), 7.71 – 7.73 (m, 2H, C₉H₆N), 8.00 – 8.02 (m, 1H, C₉H₆N), 8.08 – 8.11 (m, 1H, C₉H₆N), 8.42 – 8.43 (m, 1H, C₉H₆N), 8.66 – 8.68 (m, 1H, C₉H₆N), 8.70 – 8.72 (m, 1H, C₉H₆N), 10.25 (br s, 1H, NH), 10.28 (br s, 1H, NH) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 70.6 (C_{Cp}H), 71.6 (C_{Cp}H), 71.7 (C_{Cp}H), 72.1 (C_{Cp}H), 74.6 (C_{Cp}H), 75.0 (C_{Cp}H), 75.3 (C_{Cp}H), 78.0 (C_{Cp}C), 79.1 (C_{Cp}C), 91.0 (C_{Cp}C), 116.2 (C_{Hetar}H), 116.4 (C_{Hetar}H), 121.2 (C_{Hetar}H), 121.3 (C_{Hetar}H), 121.4 (C_{Hetar}H), 121.6 (C_{Hetar}H), 127.3 (C_{Ph}H), 127.4 (C_{Hetar}H), 127.5 (C_{Hetar}H), 127.8 (C_{Hetar}C), 128.0 (C_{Hetar}C), 128.9 (C_{Ph}H), 130.4 (C_{Ph}H), 134.6 (C_{Hetar}C), 134.7 (C_{Hetar}C), 135.3 (C_{Ph}C), 136.0 (C_{Hetar}H), 136.3 (C_{Hetar}H), 138.4 (C_{Hetar}C), 147.9 (C_{Hetar}H), 148.2 (C_{Hetar}H), 167.6 (C=O), 167.7 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3345 (w), 3049 (w), 2924 (w), 1663 (s), 1595 (w), 1518 (s), 1483 (s), 1423 (s), 1383 (s), 1325 (s), 1271 (m), 1124 (m), 1032 (m), 907 (m), 824 (s), 789 (s), 762 (s), 727 (s), 696 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₃₆H₂₆FeN₄O₂Na [(M+Na)⁺]: 625.1303; gef. 625.1304.

4.7.2. 1,1'-N,N'-Di-(8-Chinolinyl)-2,2',5-triphenylferrocendicarbamid (*rac*-164)



rac-164

AAV 2, **160** (105 mg, 0.2 mmol, 1.0 Äq.), Phenylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 0.8 mL, 2.4 mmol, 12.0 Äq.), ZnBr₂ · TMEDA (408 mg, 1.2 mmol, 6.0 Äq.), DCB (69 µL, 0.6 mmol, 3.0 Äq.), 55 °C Ölbadtemperatur. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1) lieferte drei Produkte.

I. *rac*-**164** (39 mg, 0.05 mmol, 26 %), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.77 (ABC, 1H, CpH), 4.90 (AB, 1H, CpH), 4.97 (AB, 1H, CpH), 5.05 (ABC, 1H, CpH), 5.23 (ABC, 1H, CpH), 6.86 – 6.92 (m, 3H, C₆H₅), 7.13 – 7.21 (m, 6H, C₆H₅), 7.35 – 7.41 (m, 2H, C₉H₆N), 7.44 – 7.59 (m, 10H, C₆H₅ und C₉H₆N), 8.08 – 8.15 (m, 2H, C₉H₆N), 8.47 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.62 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.67 (dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.86 (dd, *J* = 7.4, 1.4 Hz, 2H, C₉H₆N), 10.16 (br s, 1H, NH), 10.77 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 73.4 (C_{Cp}H), 73.6 (C_{Cp}H), 75.3 (C_{Cp}H), 75.6 (C_{Cp}H), 78.2 (C_{Cp}H), 79.0 (C_{Cp}C), 82.9 (C_{Cp}C), 90.1 (C_{Cp}C), 90.6 (C_{Cp}C), 91.3 (C_{Cp}C), 116.3 (C_{Hetar}H), 116.5 (C_{Hetar}H), 121.1 (C_{Hetar}H), 121.5 (C_{Hetar}H), 121.7 (C_{Hetar}H), 121.9 (C_{Hetar}H), 127.1 (C_{Ph}H), 127.3 (C_{Hetar}H), 127.4 (C_{Hetar}H), 127.5 (C_{Hetar}C), 127.6 (C_{Hetar}C), 127.9 (C_{Ph}H), 128.0 (C_{Ph}H), 128.1 (C_{Ph}H), 128.2 (C_{Ph}H), 128.3 (C_{Ph}H), 128.6 (C_{Ph}H), 129.0 (C_{Ph}H), 130.4 (C_{Ph}H), 134.63 (C_{Ph}C), 134.64 (C_{Ph}C), 134.7 (C_{Hetar}C), 134.8 (C_{Hetar}C), 135.3 (C_{Ph}C), 136.1 (C_{Hetar}H), 136.3 (C_{Hetar}H), 138.5 (C_{Hetar}C), 138.6 (C_{Hetar}C), 147.8 (C_{Hetar}H), 148.2 (C_{Hetar}H), 167.1 (C=O), 167.2 (C=O). IR: $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 1665 (s), 1597 (w), 1516 (s), 1481 (s), 1423 (m), 1383 (m), 1325 (m), 1261 (w), 1125 (w), 903 (w), 824 (s), 791 (s), 760 (s), 694 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₄₈H₃₅FeN₄O₂ [(M+H)⁺]: 755.2109; gef. 755.2108.

II. **162** und *meso*-/*rac*-**163** (nicht trennbar, ca. 1:1.6, 81 mg, 0.12 mmol, 60 %), orangenes Öl.

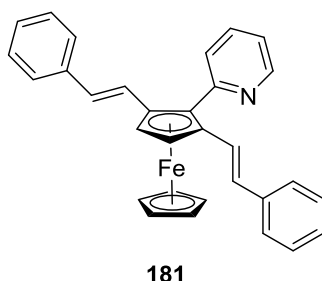
Spektroskopische Daten s. 4.7.1.

4.8. Cp*Co(CO)I₂-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten

AAV 3: Cp*Co(CO)I₂-katalysierte C-H-Aktivierung von Ferrocen-Derivaten

AgSbF₆ (10.3 mg, 0.03 mmol, 20 mol%) wird unter Argon abgewogen und vorgelegt. Anschließend werden Cp*Co(CO)I₂ (**171**, 6.1 mg, 0.02 mmol, 10 mol%) sowie eine Lösung des Ferrocen-Derivats (0.15 mmol, 1.0 Äq.) und PivOH (7.7 mg, 0.08 mmol, 50 mol%) in DCE (1.5 mL) zugegeben. Danach wird das jeweilige Alkin (0.38 mmol, 2.5 Äq.) zugegeben, und es wird bei 125 °C für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 23 °C wird mit DCM (10 mL) verdünnt, und Kieselgel (ca. 300 mg) wird hinzugegeben. Das Lösungsmittel wird anschließend unter vermindertem Druck entfernt und das mit dem Rohprodukt bedeckte Kieselgel säulenchromatographisch (SiO₂, PE/EE) gereinigt.

4.8.1. 2-{2,5-Bis[(*E*)-styryl]ferrocenyl}pyridin (**181**)

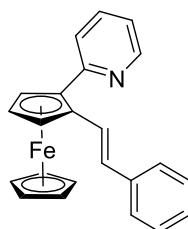


AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und Phenylethin (42 µL, 0.38 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte **181** (66 mg, 0.14 mmol, 94 %) als roten Feststoff (Schmp. 170 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.15 (s, 5H, CpH), 4.92 (s, 2H, CpH), 6.80 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.17 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.19 – 7.23 (m, 2H, C₆H₅), 7.24 – 7.25 (m, 1H, C₅H₄N), 7.29 – 7.33 (m, 4H, C₆H₅), 7.40 – 7.42 (m, 4H, C₆H₅), 7.63 – 7.65 (m, 1H, C₅H₄N), 7.67 – 7.73 (m, 1H, C₅H₄N), 8.75 – 8.76 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 65.6 (C_{Cp}H), 72.2 (C_{Cp}H), 84.3 (C_{Cp}C), 87.0 (C_{Cp}C), 121.4 (C_{Py}H), 126.06 (C=C), 126.13 (C_{Ph}H), 126.6 (C_{Py}H), 127.0 (C_{Ph}H), 127.4 (C=C), 128.8 (C_{Ph}H), 135.5 (C_{Py}H), 138.1 (C_{Ph}C), 149.6 (C_{Py}H), 157.6 (C_{Py}C) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ = 3022 (w), 1626 (m), 1584 (s), 1564 (m), 1483 (s), 1450 (s), 1408 (m), 1246 (m), 1173 (m), 1105 (m), 1003 (m), 962 (s), 816 (s), 785 (s), 745 (s), 737 (s), 691 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{FeN}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 468.1415; gef. 468.1414. **EA:** Ber.: C 79.66, H 5.39, N 3.00; gef.: C 79.00, H 5.75, N 3.53.

4.8.2. (*E*)-2-(2-Styrylferrocenyl)pyridin (*rac*-180)



rac-180

AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und Phenylethin (29 μL , 0.26 mmol, 1.75 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO_2 , PE/EE 10:1) lieferte zwei Produkte.

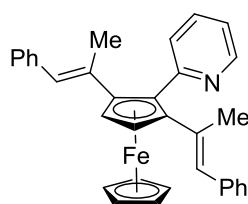
I: **181** (46 mg, 0.1 mmol, 65 %), roter Feststoff (*vide supra*).

II: *rac*-**180** (17 mg, 0.05 mmol, 31 %), rotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.09 (s, 5H, CpH), 4.47 (ABC, 1H, CpH), 4.81 – 4.83 (2 x ABC, 2H, CpH), 6.83 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.12 – 7.15 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.23 (t, J = 7.4 Hz, 1H, C_6H_5), 7.32 – 7.36 (m, 2H, C_6H_5), 7.49 (d, J = 7.5 Hz, 2H, C_6H_5), 7.56 – 7.58 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.61 – 7.65 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.69 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 8.61 (d, J = 4.8 Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 66.9 (C_{CpH}), 69.1 (C_{CpH}), 70.7 (C_{CpH}), 71.0 (C_5H_5), 82.9 (C_{CpC}), 84.5 (C_{CpC}), 120.8 (C_{PyH}), 123.2 (C_{PyH}), 126.2 (C_{PhH}), 126.94 (C_{PhH}), 126.99 (C=C), 127.2 (C=C), 128.7 (C_{PhH}), 135.8 (C_{PyH}), 138.3 (C_{PhC}), 149.3 (C_{PyH}), 159.6 (C_{PyC}) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3051 (w), 1628 (w), 1584 (s), 1560 (m), 1487 (s), 1445 (m), 1416 (m), 1294 (m), 1221 (m), 1150 (m), 1105 (m), 999

(m), 991 (m), 959 (m), 816 (s), 785 (s), 743 (s), 692 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{FeN}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 366.0945; gef. 366.0943.

4.8.3. 2-{2,5-Bis[(*E*)-1-phenyl-1-propen-2-yl]ferrocenyl}pyridin (**182**)

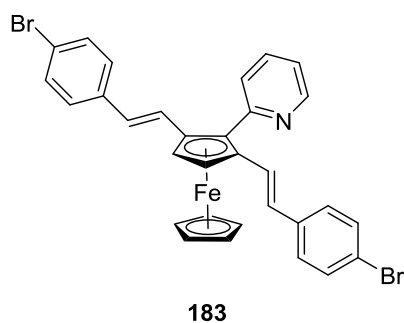


182

AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Phenyl-1-propin (0.04 mL, 0.38 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (20 x 3 cm, SiO_2 , PE/EE 8:1) lieferte **182** (20 mg, 0.04 mmol, 27 %) als orangenes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.03 (s, 6H, 2 x CH_3), 4.30 (s, 5H, CpH), 4.60 (s, 2H, CpH), 6.39 (s, 2H, 2 x $\text{C}=\text{CHPh}$), 7.14 – 7.20 (m, 7H, 2 x C_6H_5 und $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.28 – 7.31 (m, 4H, 2 x C_6H_5), 7.62 – 7.66 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 7.84 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$), 8.57 – 8.58 (m, 1H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 19.8 (CH_3), 67.3 (C_{CpH}), 71.4 (C_5H_5), 86.0 ($\text{C}_{\text{CpC}_5\text{H}_4\text{N}}$), 93.2 (C_{CpC}), 121.3 (C_{PyH}), 126.1 (C_{PhH}), 127.4 (C_{PyH}), 128.1 (C_{PhH}), 128.8 ($\text{C}=\text{CPh}$), 129.0 (C_{PhH}), 134.0 ($\text{C}=\text{CPh}$), 135.3 (C_{PyH}), 138.5 (C_{PhC}), 148.9 (C_{PyH}), 158.5 (C_{PyC}) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3020 (w), 1618 (w), 1585 (m), 1560 (w), 1479 (m), 1441 (m), 1400 (w), 1375 (w), 1107 (m), 1001 (m), 975 (m), 908 (m), 816 (m), 790 (m), 756 (m), 725 (s), 696 (s) cm^{-1} . **HRMS (ESI)** m/z ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{FeN}$ $[(\text{M}+\text{H})^+]$: 496.1728; gef. 496.1726.

4.8.4. 2-{2,5-Bis[(E)-4-bromstyryl]ferrocenyl}pyridin (**183**)



AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Bromphenylethin (69 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte **183** (88 mg, 0.14 mmol, 94 %) als roten Feststoff (Schmp. 213 °C).

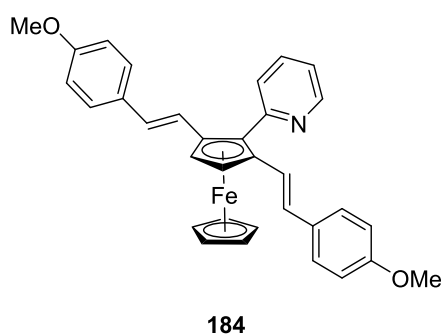
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.15 (s, 5H, CpH), 4.91 (s, 2H, CpH), 6.73 (d, J = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.16 (d, J = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.24 – 7.27 (m, 5H, C₆H₄ + C₅H₄N), 7.41 (d, J = 8.5 Hz, 4H, C₆H₄), 7.60 – 7.62 (m, 1H, C₅H₄N), 7.70 – 7.74 (m, 1H, C₅H₄N), 8.74 – 8.76 (m, 1H, C₅H₄N) ppm.
¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 65.7 (C_{Cp}H), 72.2 (C₅H₅), 84.0 (C_{Cp}C), 87.2 (C_{Cp}C), 120.6 (C_{Ph}CBr), 121.5 (C_{Py}H), 126.2 (C=C), 126.5 (C_{Py}H), 126.9 (C=C), 127.6 (C_{Ph}H), 131.8 (C_{Ph}H), 135.6 (C_{Py}H), 136.9 (C_{Ph}C), 149.7 (C_{Py}H), 157.3 (C_{Py}C) ppm. **IR:** $\tilde{\nu}$ = 3026 (w), 1624 (w), 1584 (m), 1560 (w), 1483 (s), 1446 (w), 1408 (w), 1396 (w), 1244 (w), 1105 (w), 1070 (s), 1005 (s), 961 (s), 858 (m), 808 (s), 785 (m), 690 (m) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₃₁H₂₄FeNBr₂ [(M+H)⁺]: 623.9625; gef. 623.9622. **EA:** Ber.: C 59.56, H 3.71, N 2.24; gef.: C 59.65, H 3.91, N 2.51.

Kristallstrukturanalyse von **183**:

C₃₁H₂₃FeNBr₂, Kristallform: orangene Plättchen, Molekulargewicht 625.19 g/mol, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe P 1, a = 27.263(6) Å, b = 10.459(2) Å, c = 9.1032(18) Å, α = 90.00°, β = 91.545(7)°, γ = 90.00°, V = 2594.8(10) Å³, Z = 4, d_{ber} = 1.603 g/cm³, $F(000)$ = 1252, μ = 3.682 mm⁻¹, Bruker Smart X2S Diffraktometer, T = 199(2) K, MoK α Strahlung = 0.71073 Å, θ -Bereich der Datenerfassung 1.49 – 22.15°, gemessene Reflexe 9158 ($-28 \leq h \leq 28$, $-11 \leq k \leq 11$, $-9 \leq l \leq 9$), Reflexe/Parameter/Restraints 2894/316/2, Strukturauflösung und -verfeinerung mit SHELXL-

2014/7 (Sheldrick, 2014)^[158], Verfeinerungsmethode Full-matrix-least-square, Multi-Scan Absorptionskorrektur (SADABS), Goodness-of-fit (F^2) 1.016, $R1 = 0.1028$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.2297$ (alle Daten), größtes Differenzdichtemaximum und -minimum 0.654 und $-0.480 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

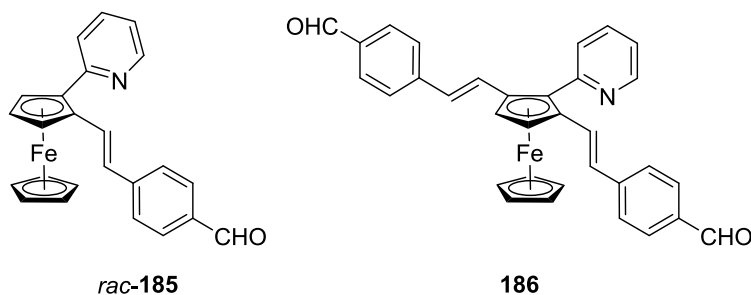
4.8.5. 2-{2,5-Bis[(*E*)-4-methoxystyryl]ferrocenyl}pyridin (**184**)



AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Methoxyphenylethin (50 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 8:1) lieferte **184** (70 mg, 0.13 mmol, 89 %) als roten Feststoff (Schmp. 181 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.81$ (s, 6H, CH₃), 4.14 (s, 5H, CpH), 4.87 (s, 2H, CpH), 6.75 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H, CH), 6.85 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, C₆H₄), 7.01 (d, $J = 16.2$ Hz, 2H, CH), 7.22 – 7.25 (m, 1H, C₅H₄N), 7.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, C₆H₄), 7.64 – 7.72 (m, 2H, C₅H₄N), 8.74 – 8.75 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): $\delta = 55.5$ (OCH₃), 65.2 (C_{Cp}H), 72.1 (C₅H₅), 84.7 (C_{Cp}C), 86.4 (C_{Cp}C), 114.2 (C_{Ph}H), 121.3 (C_{Py}H), 123.8 (C=C), 126.6 (C_{Py}H), 126.9 (C=C), 127.3 (C_{Ph}H), 131.0 (C_{Ph}C), 135.4 (C_{Py}H), 149.5 (C_{Py}H), 157.8 (C_{Py}C), 158.9 (C_{Ph}OMe) ppm. **IR**: $\tilde{\nu} = 2928$ (w), 2835 (w), 1605 (m), 1584 (m), 1510 (s), 1481 (m), 1450 (m), 1439 (m), 1325 (w), 1279 (m), 1250 (s), 1171 (s), 1105 (m), 1032 (m), 999 (s), 964 (m), 955 (s), 854 (m), 816 (s), 806 (s), 777 (s), 739 (s), 515 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₃₃H₃₀FeNO₂ [(M+H)⁺]: 528.1626; gef. 528.1620. **EA**: Ber.: C 75.15, H 5.54, N 2.66; gef.: C 73.74, H 5.80, N 2.75.

4.8.6. (*E*)-2-[2-(4-Formylstyryl)ferrocenyl]pyridin (*rac*-185) und 2-{2,5-Bis[(*E*)-4-formylstyryl]-ferrocenyl}pyridin (186)



AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Ethynylbenzaldehyd (50 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.), nach der säulenchromatographischen Reinigung (25 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 5:1 → PE/EE 3:1) wurden zwei Fraktionen erhalten.

I: ***rac*-185** (19 mg, 0.05 mmol, 33 %), rotes Öl.

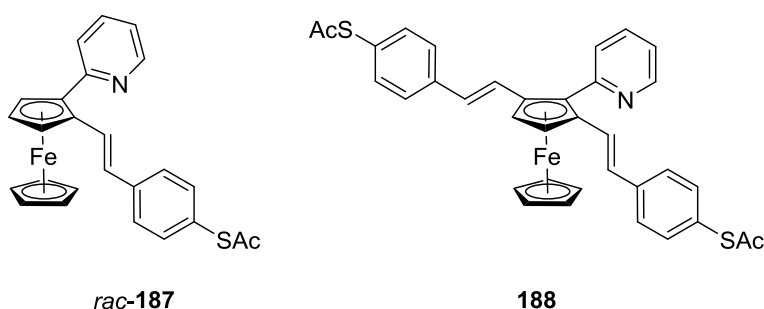
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.11 (s, 5H, CpH), 4.54 (ABC, 1H, CpH), 4.85 – 4.87 (2 x ABC, 2H, CpH), 6.85 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.15 – 7.18 (m, 1H, C₅H₄N), 7.55 – 7.67 (m, 4H, C₅H₄N und C₆H₄), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄), 8.00 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, CH), 8.63 – 8.64 (m, 1H, C₅H₄N), 10.00 (s, 1H, CHO) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 66.8 (C_{Cp}H), 69.8 (C_{Cp}H), 71.16 (C₅H₅), 71.21 (C_{Cp}H), 81.8 (C_{Cp}C), 85.0 (C_{Cp}C), 121.0 (C_{Py}H), 123.0 (C_{Py}H), 125.5 (C=C), 126.5 (C_{Ph}H), 130.4 (C_{Ph}H), 131.8 (C=C), 136.0 (C_{Py}H), 144.6 (C_{Ph}C), 149.3 (C_{Py}H), 159.4 (C_{Py}C), 191.8 (CHO) ppm. Ein Signal (C_{Ph}C) fehlt und wird vermutlich überlagert. IR: $\tilde{\nu}$ = 3045 (w), 2822 (w), 2733 (w), 2690 (s), 1624 (w), 1591 (s), 1562 (s), 1487 (s), 1418 (m), 1304 (m), 1209 (s), 1163 (s), 1105 (m), 1045 (w), 1001 (m), 966 (m), 806 (s), 785 (s), 735 (s), 691 (m) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₂₄H₂₀FeNO [(M+H)⁺]: 394.0894; gef. 394.0893.

II: **186** (45 mg, 0.09 mmol, 57 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.21 (s, 5H, CpH), 5.03 (s, 2H, CpH), 6.85 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.29 – 7.31 (m, 1H, C₅H₄N), 7.37 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.53 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, C₆H₄), 7.61 – 7.63 (m, 1H, C₅H₄N), 7.74 – 7.77 (m, 1H, C₅H₄N), 7.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H, C₆H₄), 8.78 – 8.79

(m, 1H, C₅H₄N), 9.97 (s, 2H, CHO) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 66.3 (C_{Cp}H), 72.5 (C₅H₅), 83.8 (C_{Cp}C), 88.3 (C_{Cp}C), 121.8 (C_{Py}H), 126.2 (C=C), 126.48 (C_{Ph}H), 126.54 (C_{Py}H), 130.2 (C=C), 130.4 (C_{Ph}H), 134.9 (C_{Ph}C), 135.8 (C_{Py}H), 144.0 (C_{Ph}C), 149.8 (C_{Py}H), 156.9 (C_{Py}C), 191.7 (CHO) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3032 (w), 2820 (w), 2731 (w), 1690 (s), 1625 (w), 1591 (s), 1562 (m), 1479 (w), 1450 (w), 1414 (w), 1387 (w), 1304 (m), 1244 (w), 1211 (s), 1163 (s), 1105 (m), 1045 (w), 1003 (w), 962 (m), 860 (m), 808 (s), 787 (m), 746 (m), 660 (m) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₃₃H₂₆FeNO₂ [(M+H)⁺]: 524.1313; gef. 524.1313.

4.8.7. (*E*)-2-{2-[4-(Thioacetyl)styryl]ferrocenyl}pyridin (*rac*-187) und 2-{2,5-Bis[*(E)*-4-(thioacetyl)styryl]-ferrocenyl}pyridin (188)



AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Thioacetyl-4-ethinylbenzol (67 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.), nach der säulenchromatographischen Reinigung (25 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 6:1 → PE/EE 4:1) wurden zwei Fraktionen erhalten.

I: *rac*-**187** (31 mg, 0.07 mmol, 47 %), oranges Öl.

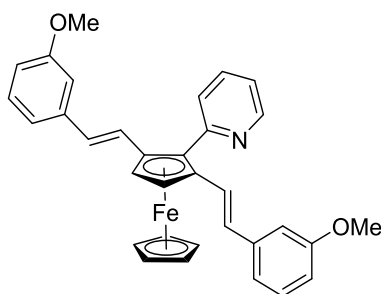
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, 3H, CH₃), 4.09 (s, 5H, CpH), 4.49 (ABC, 1H, CpH), 4.81 (ABC, 1H, CpH), 4.84 (ABC, 1H, CpH), 6.81 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.13 – 7.16 (m, 1H, C₅H₄N), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄), 7.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₆H₄), 7.54 – 7.56 (m, 1H, C₅H₄N), 7.61 – 7.66 (m, 1H, C₅H₄N), 7.79 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H, CH), 8.60 – 8.61 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 30.3 (CH₃), 66.9 (C_{Cp}H), 69.4 (C_{Cp}H), 70.9 (C_{Cp}H), 71.1 (C₅H₅), 82.3 (C_{Cp}C), 84.7 (C_{Cp}C), 120.9 (C_{Py}H), 123.1 (C_{Py}H), 125.7 (C_{Ph}C), 126.0 (C=C), 126.9 (C_{Ph}H), 129.1

(C=C), 134.8 (C_{Ph}H), 135.9 (C_{Py}H), 139.7 (C_{Ph}C), 149.3 (C_{Py}H), 159.5 (C_{Py}C), 194.6 (CO) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3057 (w), 2920 (w), 1701 (s), 1624 (w), 1585 (s), 1562 (m), 1487 (s), 1452 (w), 1416 (m), 1402 (m), 1350 (m), 1296 (w), 1150 (w), 1117 (s), 1105 (s), 1088 (s), 1045 (m), 1001 (m), 947 (s), 908 (m), 808 (s), 785 (s), 729 (s), 611 (s), 478 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₂₅H₂₂FeNOS [(M+H)⁺]: 440.0772; gef. 440.0770.

II: **188** (14 mg, 0.02 mmol, 15 %), orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.42 (s, 6H, CH₃), 4.16 (s, 5H, CpH), 4.93 (s, 2H, CpH), 6.79 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.24 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.25 – 7.27 (m, 1H, C₅H₄N), 7.34 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, C₆H₄), 7.43 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H, C₆H₄), 7.60 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, C₅H₄N), 7.70 – 7.74 (m, 1H, C₅H₄N), 8.75 – 8.76 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 30.3 (CH₃), 65.9 (C_{Cp}H), 72.3 (C₅H₅), 84.0 (C_{Cp}C), 87.5 (C_{Cp}C), 121.6 (C_{Py}H), 126.0 (C_{Ar}C), 126.4 (C=C), 126.6 (C_{Py}H), 126.8 (C_{Ar}H), 127.9 (C=C), 134.8 (C_{Ar}H), 135.7 (C_{Py}H), 139.3 (C_{Ar}C), 149.7 (C_{Py}H), 157.3 (C_{Py}C), 194.5 (C=O) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2924 (w), 1701 (s), 1649 (m), 1585 (m), 1560 (m), 1481 (m), 1419 (m), 1408 (m), 1352 (m), 1115 (s), 1090 (s), 1015 (m), 947 (s), 858 (m), 810 (s), 789 (s), 748 (m), 611 (s), 590 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₃₅H₃₀FeNO₂S₂ [(M+H)⁺]: 616.1067; gef. 616.1068.

4.8.8. 2-{2,5-Bis[(*E*)-3-methoxystyryl]ferrocenyl}pyridin (**189**)

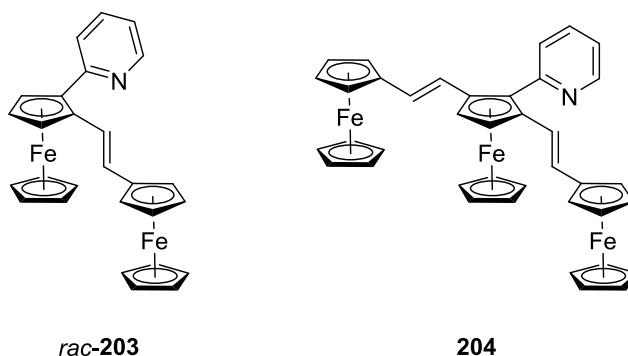


189

AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 26 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) und 3-Methoxyphenylethin (33 mg, 0.25 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, Toluol/EE 10:1) lieferte **189** (32 mg, 0.06 mmol, 60 %) als roten Feststoff (Schmp. 195 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.83 (s, 6H, CH₃), 4.15 (s, 5H, CpH), 4.91 (s, 2H, CpH), 6.76 – 6.80 (m, 4H, CH + C₆H₄), 6.94 (s, 2H, C₆H₄), 7.01 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, C₆H₄), 7.17 (d, *J* = 16.1 Hz, 2H, CH), 7.21 – 7.25 (m, 3H, C₆H₄ + C₅H₄N), 7.62 – 7.64 (m, 1H, C₅H₄N), 7.71 (dt, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 1H, C₅H₄N), 8.74 – 8.74 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 55.4 (CH₃), 65.6 (C_{Cp}H), 72.2 (C₅H₅), 84.2 (C_{Cp}C), 87.1 (C_{Cp}C), 111.7 (C_{Ar}H), 112.3 (C_{Ar}H), 118.8 (C_{Ar}H), 121.4 (C_{Py}H), 126.5 (C=C), 126.6 (C_{Py}H), 127.2 (C=C), 129.7 (C_{Ar}H), 135.5 (C_{Py}H), 139.5 (C_{Ar}C), 149.6 (C_{Py}H), 157.5 (C_{Py}C), 160.0 (C_{Ar}OMe) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 2934 (w), 1628 (w), 1584 (s), 1562 (m), 1489 (m), 1481 (m), 1456 (m), 1267 (s), 1240 (s), 1152 (s), 1040 (s), 1003 (m), 957 (s), 864 (m), 795 (m), 781 (s), 692 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) *m/z* ber. für C₃₃H₃₀FeNO₂ [(M+H)⁺]: 528.1626; gef. 528.1626.

4.8.9. (*E*)-2-(2-Ferrocenylethenyl)ferrocenylpyridin (*rac*-203) und 2-{2,5-Bis[(*E*)-2-ferrocenylethenyl]ferrocenyl}pyridin (**204**)



AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und 1-Ethynylferrocen (80 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.), nach der säulenchromatographischen Reinigung (25 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 5:1) wurden zwei Fraktionen erhalten.

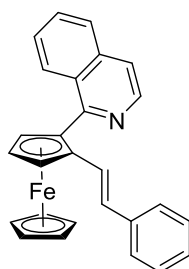
I: **204** (15 mg, 0.02 mmol, 15 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.11 (s, 10H, 2 x C₅H₅), 4.12 (s, 5H, C₅H₅), 4.21 (AA'BB', 4H, CpH), 4.33 (AA'BB', 2H, CpH), 4.38 (AA'BB', 2H, CpH), 4.79 (s, 2H, CpH), 6.49 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH), 6.69 (d, J = 16.0 Hz, 2H, CH), 7.22 – 7.25 (m, 1H, C₅H₄N), 7.62 – 7.64 (m, 1H, C₅H₄N), 7.68 – 7.73 (m, 1H, C₅H₄N), 8.73 (d, J = 4.5 Hz, 1H, C₅H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 64.9 (C_{Cp}H), 66.4 (C_{Cp}H), 66.8 (C_{Cp}H), 68.73 (C_{Cp}H), 68.75 (C_{Cp}H), 69.3 (2 x C₅H₅), 72.1 (C₅H₅), 84.5 (C_{Cp}C), 85.0 (C_{Cp}C), 85.3 (C_{Cp}C₅H₄N), 121.2 (C_{Py}H), 123.0 (C=C), 125.0 (C=C), 126.5 (C_{Py}H), 135.3 (C_{Py}H), 149.4 (C_{Py}H), 157.9 (C_{Py}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3088 (w), 2922 (w), 1630 (w), 1584 (m), 1560 (w), 1481 (w), 1408 (w), 1315 (w), 1105 (m), 1024 (m), 950 (m), 908 (m), 812 (s), 790 (m), 748 (m), 727 (s), 478 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₃₉H₃₄Fe₃N [(M+H)⁺]: 684.0739; gef. 684.0735.

II: *rac*-**203** (24 mg, 0.05 mmol, 34 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.08 (s, 5H, CpH), 4.15 (s, 5H, CpH), 4.24 (AA'BB', 2H, CpH), 4.40 (AA'BB', 1H, CpH), 4.42 (ABC, 1H, CpH), 4.46 (AA'BB', 1H, CpH), 4.73 (ABC, 1H, CpH), 6.54 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.11 – 7.15 (m, 1H, C₅H₄N), 7.16 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.55 – 7.57 (m, 1H, C₅H₄N), 7.60 – 7.65 (m, 1H, C₅H₄N), 8.59 – 8.61 (m, 1H, C₅H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 66.4 (C_{Cp}H), 66.7 (C_{Cp}H), 67.0 (C_{Cp}H), 68.7 (C_{Cp}H), 69.3 (C₅H₅), 70.4 (C_{Cp}H), 71.0 (C₅H₅), 83.7 (C_{Cp}C), 83.8 (C_{Cp}C), 84.7 (C_{Cp}C), 120.7 (C_{Py}H), 123.2 (C_{Py}H), 123.8 (C=C), 125.0 (C=C), 135.7 (C_{Py}H), 149.3 (C_{Py}H), 159.7 (C_{Py}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3086 (w), 1584 (m), 1560 (w), 1487 (m), 1447 (w), 1414 (m), 1150 (w), 1105 (m), 1042 (w), 1024 (m), 955 (w), 808 (s), 785 (s), 741 (m), 480 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₂₇H₂₄Fe₂N [(M+H)⁺]: 474.0608; gef. 474.0610.

4.8.10. (E)-1-(2-Styrylferrocenyl)isochinolin (*rac*-194)

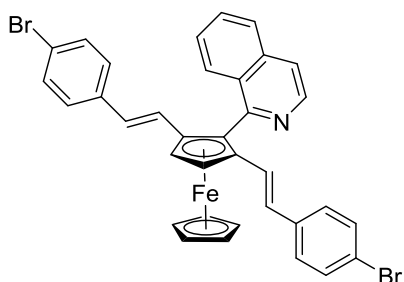


rac-194

AAV 3, 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 30 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) und Phenylethin (32 μ L, 0.30 mmol, 3.0 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 4:1) lieferte *rac*-**194** (30 mg, 0.07 mmol, 72 %) als rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.29 (s, 5H, CpH), 4.56 (ABC, 1H, CpH), 4.78 (ABC, 1H, CpH), 4.90 (ABC, 1H, CpH), 6.78 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.13 – 7.19 (m, 2H, CH + C₆H₅), 7.24 – 7.28 (m, 2H, C₆H₅), 7.33 – 7.34 (m, 2H, C₆H₅), 7.47 – 7.51 (m, 1H, C₉H₆N), 7.60 – 7.65 (m, 2H, C₉H₆N), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.37 (d, J = 8.5 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.66 (d, J = 5.5 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 65.1 (C_{Cp}H), 68.6 (C_{Cp}H), 71.3 (C₅H₅), 73.3 (C_{Cp}H), 83.9 (C_{Cp}C), 86.6 (C_{Cp}C), 119.3 (C_{Hetar}H), 126.1 (C_{Ph}H), 126.3 (C=C), 126.7 (C_{Hetar}H), 126.8 (C_{Ph}H), 127.0 (C_{Hetar}H), 127.9 (C_{Hetar}H), 128.4 (C_{Hetar}C), 128.6 (C_{Ph}H), 129.8 (C_{Hetar}H), 136.4 (C_{Hetar}C), 138.2 (C_{Ph}C), 142.3 (C_{Hetar}H), 158.6 (C_{Hetar}C) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 2926 (w), 1701 (w), 1595 (w), 1582 (m), 1553 (s), 1497 (m), 1441 (m), 1105 (m), 1001 (m), 955 (s), 818 (s), 748 (s), 691 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) m/z ber. für C₂₇H₂₂FeN [(M+H)⁺]: 416.1102; gef. 416.1103.

4.8.11. 1-{2,5-Bis[(*E*)-4-bromstyryl]ferrocenyl}isochinolin (**195**)

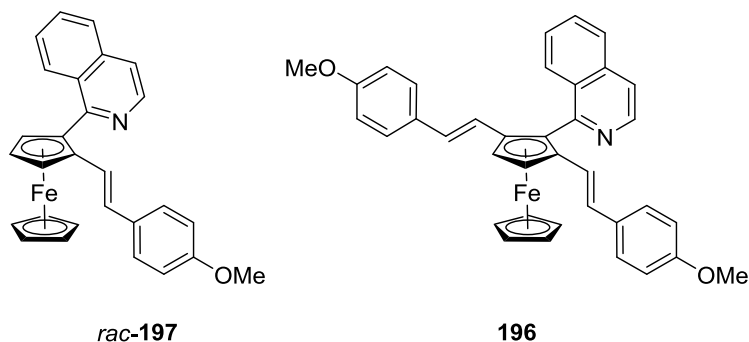


195

AAV 3, 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 30 mg, 0.1 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Bromphenylethin (45 mg, 0.25 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 6:1) lieferte **195** (57 mg, 0.09 mmol, 85 %) als roten Feststoff (Schmp. 206 °C).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.36 (s, 5H, CpH), 4.97 (s, 2H, CpH), 6.61 (br s, 4H, CH), 7.04 (d, J = 8.4 Hz, 4H, C₆H₄), 7.30 (d, J = 8.4 Hz, 4H, C₆H₄), 7.33 – 7.35 (m, 1H, C₉H₆N), 7.55 – 7.59 (m, 2H, C₉H₆N), 7.71 (d, J = 5.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.82 (d, J = 5.6 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 64.9 (C_{Cp}H), 72.6 (C₅H₅), 85.2 (C_{Cp}C), 89.2 (C_{Cp}C), 120.1 (C_{Hetar}H), 120.5 (C_{Ar}C), 125.5 (C=C), 126.84 (C=C), 126.85 (C_{Hetar}H), 127.3 (C_{Hetar}H), 127.4 (C_{Ar}H), 127.8 (C_{Hetar}H), 129.5 (C_{Hetar}C), 130.0 (C_{Hetar}H), 131.7 (C_{Ar}H), 135.9 (C_{Hetar}C), 136.8 (C_{Ar}C), 142.8 (C_{Hetar}H), 156.8 (C_{Hetar}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3043 (w), 2922 (w), 2851 (w), 1626 (m), 1582 (w), 1555 (m), 1485 (s), 1396 (m), 1072 (s), 1005 (s), 953 (s), 853 (m), 829 (s), 808 (s), 708 (s) 488 (s) cm⁻¹. **HRMS (EI)** m/z ber. für C₃₅H₂₅FeNBr₂ (M)⁺: 672.9703; gef. 672.9693. **EA**: Ber.: C 62.26, H 3.73, N 2.07; gef.: C 62.31, H 4.18, N 2.37.

4.8.12. 1-{2,5-Bis[(*E*)-4-methoxystyryl]ferrocenyl}isochinolin (**196**) und (*E*)-1-[(4-Methoxystyryl)ferrocenyl]isochinolin (*rac*-**197**)



AAV 3, 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 33 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) und 4-Methoxyphenylethin (44 mg, 0.33 mmol, 3.0 Äq.), nach der säulenchromatographischen Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 6:1) wurden zwei Fraktionen erhalten.

I: *rac*-**197** (5 mg, 0.01 mmol, 10 %), oranges Öl.

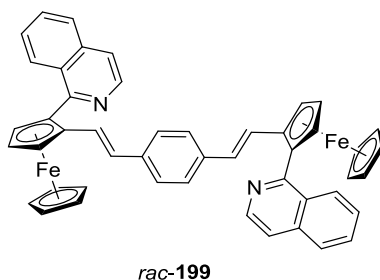
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3H, CH₃), 4.27 (s, 5H, CpH), 4.53 (ABC, 1H, CpH), 4.74 (ABC, 1H, CpH), 4.86 (ABC, 1H, CpH), 6.72 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 6.80 (d, J = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 6.97 (d, J = 16.2 Hz, 1H, CH), 7.26 (d, J = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 7.45 – 7.49 (m, 1H, C₉H₆N), 7.58 – 7.64 (m, 2H, C₉H₆N), 7.83 (d, J = 8.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.36 (d, J = 8.5 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.64 (d, J = 5.6 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 55.4 (OCH₃), 64.9 (C_{Cp}H), 68.4 (C_{Cp}H), 71.3 (C₅H₅), 73.0 (C_{Cp}H), 84.5 (C_{Cp}C), ein Signal (C_{Cp}C) fehlt, 114.1 (C_{Ar}H), 119.3 (C_{Hetar}H), 124.5 (C=C), 126.0 (C=C), 126.6 (C_{Hetar}H), 127.0 (C_{Hetar}H), 127.2 (C_{Ar}H), 128.0 (C_{Hetar}H), 128.5 (C_{Hetar}C), 129.8 (C_{Hetar}H), 131.2 (C_{Ar}C), 136.4 (C_{Hetar}C), 142.4 (C_{Hetar}H), 158.76 und 158.78 (C_{Ar}OMe und C_{Hetar}C) ppm. HRMS (ESI) m/z ber. für C₂₈H₂₄FeNO [(M+H)⁺]: 446.1207; gef. 446.1208.

II: **196** (18 mg, 0.03 mmol, 28 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.75 (s, 6H, CH₃), 4.36 (s, 5H, CpH), 4.93 (s, 2H, CpH), 6.47 (d, J = 16.2 Hz, 2H, CH), 6.63 (d, J = 16.2 Hz, 2H, CH), 6.74 (d, J = 8.8 Hz, 4H, C₆H₄), 7.13 (d, J = 8.8 Hz, 4H, C₆H₄), 7.30 – 7.33 (m, 1H, C₉H₆N), 7.54 – 7.60 (m, 2H, C₉H₆N), 7.69 (d, J = 5.7 Hz, 1H,

C₉H₆N), 7.82 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.81 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, C₉H₆N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 55.4 (OCH₃), 64.3 (C_{Cp}H), 72.4 (C₅H₅), 85.3 (C_{Cp}C), 88.5 (C_{Cp}C), 114.1 (C_{Ar}H), 119.9 (C_{Hetar}H), 123.8 (C=C), 126.1 (C=C), 126.7 (C_{Hetar}H), 127.09 (C_{Ar}H), 127.12 (C_{Hetar}H), 128.0 (C_{Hetar}H), 129.6 (C_{Hetar}C), 129.8 (C_{Hetar}H), 130.9 (C_{Ar}C), 135.8 (C_{Hetar}C), 142.8 (C_{Hetar}H), 157.4 (C_{Hetar}C), 158.8 (C_{Ar}OMe) ppm. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₃₇H₃₂FeNO₂ [(M+H)⁺]: 578.1782; gef. 578.1782.

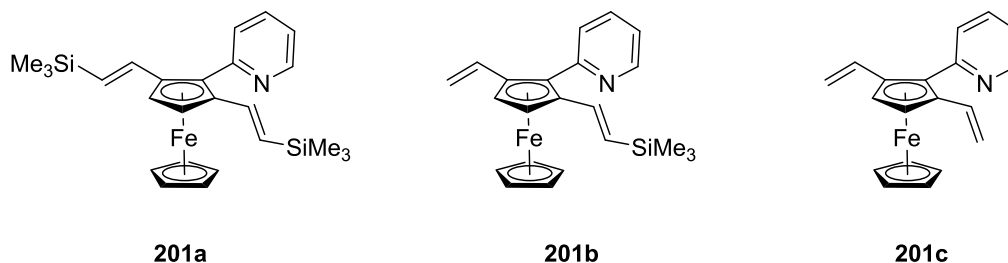
4.8.13. 1,4-Bis[(*E*)-2-(1-isochinolinyl)ferrocenylethenyl]benzol (*rac*-199)



AAV 3, 1-Ferrocenylisochinolin (**47**, 69 mg, 0.22 mmol, 1.0 Äq.) und 1,4-Diethinylbenzol (**198**, 14 mg, 0.11 mmol, 0.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 8:1) lieferte *rac*-**199** (57 mg, 0.08 mmol, 69 % bezogen auf **198**, 10:1 *dr*) als rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.26 (s, 10 H, 2 x C₅H₅), 4.55 (ABC, 1H, CpH), 4.77 (ABC, 1H, CpH), 4.87 (ABC, 1H, CpH), 6.72 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.08 (d, *J* = 16.2 Hz, 2H, CH), 7.21 (s, 4H, C₆H₄), 7.45 – 7.49 (m, 2H, C₉H₆N), 7.58 – 7.64 (m, 4H, C₉H₆N), 7.83 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, C₉H₆N), 8.63 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, C₉H₆N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 65.0 (C_{Cp}H), 68.6 (C_{Cp}H), 71.3 (C₅H₅), 73.3 (C_{Cp}H), 84.08 (C_{Cp}C), 84.10 (C_{Cp}C), 119.3 (C_{Hetar}H), 126.15 (C=C), 126.2 (C_{Ar}H), 126.3 (C=C), 126.7 (C_{Hetar}H), 127.0 (C_{Hetar}H), 127.9 (C_{Hetar}H), 128.4 (C_{Hetar}C), 129.8 (C_{Hetar}H), 136.4 (C_{Hetar}C), 136.7 (C_{Ar}C), 142.4 (C_{Hetar}H), 158.7 (C_{Hetar}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 2959 (w), 1695 (w), 1620 (w), 1582 (m), 1553 (m), 1483 (m), 1420 (m), 1229 (m), 1107 (m), 1001 (m), 955 (m), 818 (s), 748 (s), 492 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₄₈H₃₇Fe₂N₂ [(M+H)⁺]: 753.1656; gef. 753.1656.

4.8.14. 2-{2,5-Bis[(E)-2-(trimethylsilyl)vinyl]ferrocenyl}pyridin (201a), 2-[(E)-2-[2-(Trimethylsilyl)vinyl-5-vinyl]ferrocenyl]pyridin (201b) und 2-(2,5-Divinylferrocenyl)pyridin (201c)



Variante A:

AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und TMSE (0.21 mL, 1.5 mmol, 10.0 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte zwei Produkte.

I: **201b** (9 mg, 0.02 mmol, 15 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 [s, 9H, Si(CH₃)₃], 4.05 (s, 5H, CpH), 4.74 – 4.76 (m, 2H, CpH), 5.08 (d, J = 10.8 Hz, 1H, CHCH₂), 5.42 (d, J = 17.5 Hz, 1H, CHCH₂), 6.10 (d, J = 19.0 Hz, 1H, CHCH), 6.72 (dd, J = 17.5, 10.8 Hz, 1H, CHCH₂), 6.86 (d, J = 19.0 Hz, 1H, CHCH), 7.17 – 7.20 (m, 1H, C₆H₄N), 7.57 – 7.59 (m, 1H, C₆H₄N), 7.65 – 7.69 (m, 1H, C₆H₄N), 8.66 – 8.67 (m, 1H, C₆H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = –1.0 [Si(CH₃)₃], 65.46 (C_{Cp}H), 65.54 (C_{Cp}H), 72.2 (C₅H₅), 84.4 (C_{Cp}C), 85.0 (C_{Cp}C), 86.4 (C_{Cp}C), 112.5 (C=CH₂), 121.2 (C_{Py}H), 126.5 (C_{Py}H), 128.2 [C=CSi(CH₃)₃], 133.8 (C=CH₂), 135.2 (C_{Py}H), 141.0 [C=CSi(CH₃)₃], 149.3 (C_{Py}H), 157.5 (C_{Py}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2951 (w), 1584 (s), 1562 (m), 1481 (s), 1246 (s), 1107 (m), 999 (m), 984 (m), 862 (s), 833 (s), 816 (s), 787 (s), 746 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** m/z ber. für C₂₂H₂₆FeNSi [(M+H)⁺]: 388.1184; gef. 388.1185.

II: **201c** (10 mg, 0.03 mmol, 21 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.08 (s, 5H, CpH), 4.73 (s, 2H, CpH), 5.09 (d, J = 10.8 Hz, 2H, CHCH₂), 5.42 (d, J = 17.5 Hz, 2H, CHCH₂), 6.69 (dd, J = 17.5, 10.8 Hz, 2H, CHCH₂), 7.17 – 7.20

(m, 1H, C₆H₄N), 7.59 – 7.60 (m, 1H, C₆H₄N), 7.65 – 7.68 (m, 1H, C₆H₄N), 8.66 – 8.67 (m, 1H, C₆H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 65.3 (C_{Cp}H), 72.2 (C₅H₅), 84.2 (C_{Cp}C), ein Signal (C_{Cp}C) fehlt, 112.5 (C=C), 121.2 (C_{Py}H), 126.5 (C_{Py}H), 133.7 (C=C), 135.3 (C_{Py}H), 149.4 (C_{Py}H), 157.4 (C_{Py}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 2922 (w), 1620 (m), 1584 (s), 1562 (m), 1479 (s), 1383 (m), 1105 (m), 1026 (s), 999 (m), 893 (s), 814 (s), 789 (s), 735 (s), 629 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₁₉H₁₈FeN [(M+H)⁺]: 316.0789; gef. 316.0788.

Variante B:

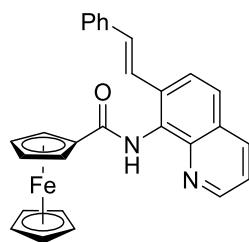
AAV 3, 2-Ferrocenylpyridin (**51**, 39 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und TMSE (0.21 mL, 1.5 mmol, 10.0 Äq.). Nach dem Erhitzen bei 125 °C Ölbadtemperatur für 16 h wurde die Reaktionsmischung auf 23 °C abgekühlt. Anschließend wurden THF (5 mL) und TBAF (1 M in THF, 0.6 mL, 0.6 mmol, 4.0 Äq.) zugegeben, und es wurde für 1.5 h bei 23 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit ges. wss. NH₄Cl-Lösung (5 mL) versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wss. Phase portionsweise mit DCM extrahiert, bis die organische Phase farblos wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wss. NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen. Danach wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 2.5 cm, SiO₂, PE/EE 10:1) lieferte zwei Produkte.

I: **201a** (14 mg, 0.03 mmol, 20 %), rotes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.07 [s, 18H, Si(CH₃)₃], 4.02 (s, 5H, CpH), 4.78 (s, 2H, CpH), 6.09 (d, *J* = 19.0 Hz, 2H, CH), 6.88 (d, *J* = 19.0 Hz, 2H, CH), 7.18 – 7.19 (m, 1H, C₆H₄N), 7.56 – 7.58 (m, 1H, C₆H₄N), 7.65 – 7.69 (m, 1H, C₆H₄N), 8.66 – 8.67 (br s, 1H, C₆H₄N) ppm. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = -0.9 [Si(CH₃)₃], 65.9 (C_{Cp}H), 72.5 (C₅H₅), 85.4 (C_{Cp}C), 86.5 (C_{Cp}C), 121.2 (C_{Py}H), 126.6 (C_{Py}H), 128.1 (C=C), 135.1 (C_{Py}H), 141.1 (C=C), 149.3 (C_{Py}H), 157.6 (C_{Py}C) ppm. **IR**: $\tilde{\nu}$ = 2951 (w), 1583 (m), 1564 (w), 1481 (m), 1244 (m), 1215 (w), 1107 (w), 1001 (m), 984 (m), 860 (s), 833 (s), 814 (s), 786 (m), 746 (s), 737 (s) cm⁻¹. **HRMS (ESI)** *m/z* ber. für C₂₅H₃₄FeNSi₂ [(M+H)⁺]: 460.1579; gef. 460.1581.

II: **201b** (13 mg, 0.03 mmol, 23 %), rotes Öl (*vide supra*).

4.8.15. *N*-[7-(*E*)-Styrylchinolin-8-yl]ferrocencarbamid (**200**)



200

AAV 3, *N*-(8-Chinolinyl)ferrocencarbamid (**67**, 53 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äq.) und Phenylethin (40 μ L, 0.38 mmol, 2.5 Äq.). Die säulenchromatographische Reinigung (25 x 3 cm, SiO₂, PE/EE 4:1 \rightarrow PE/EE 2:1) lieferte **200** (17 mg, 0.04 mmol, 25 %, ca. 90 % Reinheit) als orangenes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 4.39 (s, 5H, CpH), 4.49 + 4.99 (AA'BB', 2 x 2H, CpH), 7.23 – 7.27 (m, 2H, CH + C₆H₅), 7.30 – 7.34 (m, 2H, C₆H₅), 7.40 – 7.43 (m, 1H, C₉H₆N), 7.44 (d, J = 16.1 Hz, 1H, CH), 7.55 – 7.57 (m, 2H, C₆H₅), 7.67 (d, J = 8.8 Hz, 1H, C₉H₆N), 7.98 (d, J = 8.8 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.15 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 8.87 (dd, J = 4.2, 1.6 Hz, 1H, C₉H₆N), 9.40 (br s, 1H, NH) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 69.1 (C_{Cp}H), 70.2 (C₅H₅), 71.1 (C_{Cp}H), 76.0 (C_{Cp}C), 121.4 (C_{Hetar}H), 124.2 (C_{Hetar}H), 125.0 (C_{Hetar}H), 127.0 (C=C), 127.1 (C_{Ph}H), 127.8 (C_{Hetar}C), 127.9 (C_{Hetar}H), 128.7 (C_{Ph}H), 129.9 (C=C), 130.8 (C_{Hetar}C), 131.5 (C_{Hetar}C), 136.1 (C_{Hetar}H), 137.8 (C_{Ph}C), 142.9 (C_{Hetar}C), 149.2 (C_{Hetar}H), 169.8 (C=O) ppm. IR: $\tilde{\nu}$ = 3325 (w), 1672 (s), 1495 (m), 1474 (s), 1445 (m), 1269 (s), 1148 (m), 1105 (m), 1059 (m), 976 (s), 839 (s), 826 (s), 748 (s), 691 (s) cm⁻¹. HRMS (ESI) m/z ber. für C₂₈H₂₃FeN₂O [(M+H)⁺]: 459.1160; gef. 459.1158.

5. Literaturverzeichnis

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/ (05.07.2017)
- [2] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255 – 263.
- [3] a) S. Murahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6403 – 6404; b) S. Murahashi, S. Horii, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4816 – 4817.
- [4] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507 – 514.
- [5] J. L. Garnett, R. J. Hodges, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4546 – 4547.
- [6] G. A. Luinstra, L. Wang, S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *504*, 75 – 91.
- [7] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560 – 564.
- [8] L. Que, W. B. Tolman, *Nature* **2008**, *455*, 333 – 340.
- [9] T. A. Mobley, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3253 – 3254.
- [10] L. Wang, *C&EN* **2017**, *95* (3), 33.
- [11] Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7166 – 7169.
- [12] X. Chen, K. M. Engle, D.-H. Wang, J.-Q. Yu, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5196 – 5217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5094 – 5115.
- [13] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda, N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529 – 531.
- [14] P. H. Dixneuf, H. Doucet, L. Ackermann (Eds.) *C-H Bond Activation and Catalytic Functionalization I*, Springer, Heidelberg, **2016**.
- [15] V. G. Zaitsev, D. Shabashov, O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154 – 13155.
- [16] P. S. Baran, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7904 – 7905.
- [17] Y. Feng, G. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 970 – 973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 958 – 961.
- [18] M. Tamura, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1487 – 1489.
- [19] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4788 – 4790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4610 – 4612.
- [20] A. Fürstner, A. Leitner, M. Méndez, H. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13856 – 13863.
- [21] A. Fürstner, R. Martin, H. Krause, G. Seidel, R. Goddard, C. W. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8773 – 8787.
- [22] D. Noda, Y. Sunada, T. Hatakeyama, M. Nakamura, H. Nagashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6078 – 6079.
- [23] R. Martin, A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4045 – 4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3955 – 3957.
- [24] M. Nakamura, K. Matsuo, S. Ito, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3686 – 3687.

- [25] M. Nakamura, S. Ito, K. Matsuo, E. Nakamura, *Synlett* **2005**, 1794 – 1798.
- [26] J. Norinder, A. Matsumoto, N. Yoshikai, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5858 – 5859.
- [27] L. Ilies, S. Asako, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7672 – 7675.
- [28] N. Yoshikai, A. Matsumoto, J. Norinder, E. Nakamura, *Synlett* **2010**, *2010*, 313 – 316.
- [29] L. Ilies, E. Konno, Q. Chen, E. Nakamura, *Asian J. Org. Chem.* **2012**, *1*, 142 – 145.
- [30] T. Nagano, T. Hayashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 491 – 493.
- [31] N. Yoshikai, S. Asako, T. Yamakawa, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3059 – 3065.
- [32] Y. Sun, H. Tang, K. Chen, L. Hu, J. Yao, S. Shaik, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3715 – 3730.
- [33] L. Ilies, S. Ichikawa, S. Asako, T. Matsubara, E. Nakamura, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2175 – 2179.
- [34] R. Shang, L. Ilies, A. Matsumoto, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6030 – 6032.
- [35] K. Graczyk, T. Haven, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8812 – 8815.
- [36] B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1141 – 1145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1109 – 1113.
- [37] K. Gao, N. Yoshikai, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1208 – 1219.
- [38] P.-S. Lee, N. Yoshikai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 22 – 25.
- [39] T. J. Kealy., P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039 – 1040.
- [40] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 632 – 635.
- [41] P. Stepnicka (Ed.), *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules*, John Wiley & Sons, Chichester, **2008**.
- [42] L.-X. Dai, X.-L. Hou (Eds.), *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [43] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389 – 5393.
- [44] M. O. Okoroafor, D. L. Ward, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1988**, *7*, 1504 – 1511.
- [45] M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685 – 686.
- [46] R. Gómez Arrayás, J. Adrio, J. C. Carretero, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7836 – 7878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7674 – 7715.
- [47] H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Studer, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3 – 16.
- [48] J. Clayden, *Organolithiums: Selectivity for synthesis*, Pergamon, Amsterdam, **2002**.
- [49] S. Siegel, H.-G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2569 – 2572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2456 – 2458.
- [50] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 919 – 939.
- [51] D.-W. Gao, Q. Gu, C. Zheng, S.-L. You, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 351 – 365.
- [52] J.-B. Xia, S.-L. You, *Organometallics* **2007**, *26*, 4869 – 4871.
- [53] D.-W. Gao, Y.-C. Shi, Q. Gu, Z.-L. Zhao, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 86 – 89.

- [54] C. Pi, Y. Li, X. Cui, H. Zhang, Y. Han, Y. Wu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2675 – 2679.
- [55] a) T. Shibata, T. Shizuno, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5514 – 5517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5410 – 5413.
- [56] a) T. Shibata, T. Shizuno, T. Sasaki, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7802 – 7804;
b) M. Murai, K. Matsumoto, Y. Takeuchi, K. Takai, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3102 – 3105;
c) Q.-W. Zhang, K. An, L.-C. Liu, Y. Yue, W. He, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7022 – 7025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6918 – 6921.
- [57] G. Cera, T. Haven, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1506 – 1510; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1484 – 1488.
- [58] M. Moselage, N. Sauermann, S. C. Richter, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6450 – 6453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6352 – 6355.
- [59] O. N. Chupakhin, I. A. Utepova, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, Z. A. Starikova, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 857 – 862.
- [60] K. Sünkel, S. Weigand, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *370*, 224 – 229.
- [61] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219 – 224.
- [62] M. S. Inkpen, S. Du, M. Driver, T. Albrecht, N. J. Long, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2813 – 2816.
- [63] L. A. Bulygina, N. S. Khrushcheva, A. S. Peregudov, V. I. Sokolov, *Russ Chem Bull* **2015**, *64*, 146 – 150.
- [64] K. Itami, K. Mitsudo, T. Kamei, T. Koike, T. Nokami, J. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12013 – 12014.
- [65] N. Chernyak, A. S. Dudnik, C. Huang, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8270 – 8272.
- [66] C. Huang, N. Chernyak, A. S. Dudnik, V. Gevorgyan, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1285 – 1305.
- [67] H. Tang, X.-R. Huang, J. Yao, H. Chen, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4672 – 4682.
- [68] P. Witte, T. K. Lal, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1999**, *18*, 4147 – 4155.
- [69] X. Li, L.-Z. Du, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, m1113.
- [70] J. I. Sarmiento-Sanchez, A. Ochoa-Teran, I. A. Rivero, *ARKIVOC* **2011**, *9*, 177 – 188.
- [71] Q. Gu, H. H. Al Mamari, K. Graczyk, E. Diers, L. Ackermann, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3949 – 3952; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3868 – 3871.
- [72] R. M. Beesley, C. K. Ingold, J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 1080 – 1106.
- [73] C. J. Richards, A. W. Mulvaney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1419 – 1430.
- [74] L.-X. Dai, T. Tu, S.-L. You, W.-P. Deng, X.-L. Hou, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 659 – 667.
- [75] K. H. Ahn, C.-W. Cho, H.-H. Baek, J. Park, S. Lee, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4937 – 4943.
- [76] I. G. Smilovic, E. Casas-Arce, S. J. Roseblade, U. Nettekoven, A. Zanotti-Gerosa, M. Kovacevic, Z. Casar, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1038 – 1042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1014 – 1018.
- [77] M. R. Krout, J. T. Mohr, B. M. Stoltz, *Org. Synth.* **2009**, *86*, 181 – 193.
- [78] S. Özcubukcu, E. Schmitt, A. Leifert, C. Bolm, *Synthesis* **2007**, 389 – 392.
- [79] J. Hu, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 907 – 911.
- [80] Q. Chen, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 428 – 429.

- [81] G. Cahiez, C. Chaboche, C. Duplais, A. Giulliani, A. Moyeux, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1484 – 1488.
- [82] J. Singh, M. Deb, A. J. Elias, *Organometallics* **2015**, *34*, 4946 – 4951.
- [83] M. Sattar, Praveen, C. Durga Prasad, A. Verma, S. Kumar, S. Kumar, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 240 – 253.
- [84] H. Qiao, S. Sun, F. Yang, Y. Zhu, W. Zhu, Y. Wu, Y. Wu, *RSC Adv* **2016**, *6*, 59319 – 59326.
- [85] Y. Nishibayashi, K. Segawa, Y. Arikawa, K. Ohe, M. Hidai, S. Uemura, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 381 – 398.
- [86] H. Wang, S. Zhang, Z. Wang, M. He, K. Xu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5628 – 5631.
- [87] Q. Li, Y. Li, W. Hu, R. Hu, G. Li, H. Lu, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12286 – 12289.
- [88] B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62 – 67.
- [89] H.-G. Schmalz, B. Gotov, A. Böttcher in *Topics Organomet Chem* (Ed.: E. P. Kündig), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**, 157 – 179.
- [90] K. Kamikawa, M. Uemura, *Synlett* **2000**, 938 – 949.
- [91] E. P. Kündig (Ed.) *Topics Organomet Chem*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [92] F. Hu, M. Szostak, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1061 – 1063.
- [93] J.-P. Djukic, A. Maisse, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *567*, 65 – 74.
- [94] J. Deberitz, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *61*, 271 – 285.
- [95] E. Nakamura, N. Yoshikai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6061 – 6067.
- [96] R. Shang, L. Ilies, S. Asako, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14349 – 14352.
- [97] R. Shang, L. Ilies, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086 – 9139.
- [98] A. Benischke, M. Ellwart, M. Becker, P. Knochel, *Synthesis* **2016**, *48*, 1101 – 1107.
- [99] E. R. Fruchey, B. M. Monks, S. P. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13130 – 13133.
- [100] M. Saxarra, *Bachelor-Arbeit*, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [101] L. Ilies, T. Matsubara, S. Ichikawa, S. Asako, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13126 – 13129.
- [102] V. Fiandanese, G. Marchese, V. Martina, L. Ronzini, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4805 – 4808.
- [103] R. B. Bedford, M. Huwe, M. C. Wilkinson, *Chem. Commun.* **2009**, 600 – 602.
- [104] L. Grigorjeva, O. Daugulis, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1204 – 1207.
- [105] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschon, D. T. Gryko, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10084 – 10115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900 – 9930.
- [106] a) X. Guo, G. Deng, C.-J. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2071 – 2074; b) Y. Xie, D. Xu, W.-W. Sun, S.-J. Zhang, X.-P. Dong, B. Liu, Y. Zhou, B. Wu, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 961 – 965.
- [107] Wavefunction Inc., *Spartan '16 for Macintosh*, **2016**. Zur Berechnung der Gleichgewichtsgeometrie im Grundzustand wurde das DFT-Modell B3LYP/6-31G* genutzt.
- [108] K. Watanabe, N. Yamagiwa, Y. Torisawa, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 251 – 258.
- [109] P. Boudjouk, B.-K. Kim, B.-H. Han, *Synth. Commun.* **1996**, *26*, 3479 – 3484.

- [110] M. Yasuda, K. Shimizu, S. Yamasaki, A. Baba, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2790 – 2795.
- [111] a) B. E. Love, E. G. Jones, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3755 – 3756; b) A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, 890 – 891.
- [112] E. T. Chernick, G. Borzsonyi, C. Steiner, M. Ammon, D. Gessner, S. Fruhbeisser, F. Grohn, S. Maier, R. R. Tykwinski, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 316 – 320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 310 – 314.
- [113] G. Cera, T. Haven, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3577 – 3582.
- [114] J. F. Hartwig, *Organotransition metal chemistry. From bonding to catalysis*, University Science Books, Mill Valley, California, **2010**, 552 – 553.
- [115] G. Jones, C. J. Richards, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 653 – 664.
- [116] D. Enders, G. Del Signore, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 747 – 751.
- [117] K. Chen, Z.-W. Li, P.-X. Shen, H.-W. Zhao, Z.-J. Shi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7389 – 7393.
- [118] I. Philipova, G. Stavrakov, A. Chimov, R. Nikolova, B. Shivachev, V. Dimitrov, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 970 – 979.
- [119] a) D.-W. Gao, Q. Yin, Q. Gu, S.-L. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4841 – 4844; b) D.-W. Gao, Y. Gu, S.-B. Wang, Q. Gu, S.-L. You, *Organometallics* **2016**, *35*, 3227 – 3233.
- [120] G. Werner, C. W. Lehmann, H. Butenschön, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1345 – 1355.
- [121] A. C. Benniston, D. Sirbu, C. Turta, M. R. Probert, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6212 – 6219.
- [122] A. R. Petrov, K. Jess, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2013**, *32*, 5946 – 5954.
- [123] T. Yoshino, H. Ikemoto, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2263 – 2267; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2207 – 2211.
- [124] K. Ueura, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1407 – 1409.
- [125] T. Yoshino, S. Matsunaga, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1245 – 1262.
- [126] Z. Shi, M. Bouladakis-Arapinis, F. Glorius, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6489 – 6491.
- [127] Y. Suzuki, B. Sun, K. Sakata, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10082 – 10085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9944 – 9947.
- [128] D.-G. Yu, T. Gensch, F. de Azambuja, S. Vasquez-Céspedes, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17722 – 17725.
- [129] J. R. Hummel, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2400 – 2403.
- [130] J. Park, S. Chang, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14309 – 14313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14103 – 14107.
- [131] B. Sun, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4659 – 4661.
- [132] a) Z.-Z. Zhang, B. Liu, C.-Y. Wang, B.-F. Shi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4094 – 4097; b) N. Sauer mann, M. J. Gonzalez, L. Ackermann, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5316 – 5319.
- [133] B. Sun, T. Yoshino, S. Matsunaga, M. Kanai, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 1491 – 1495.
- [134] M. Moselage, J. Li, L. Ackermann, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 498 – 525.
- [135] R. Tanaka, H. Ikemoto, M. Kanai, T. Yoshino, S. Matsunaga, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5732 – 5735.

- [136] S. Wang, J.-T. Hou, M.-L. Feng, X.-Z. Zhang, S.-Y. Chen, X.-Q. Yu, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2709 – 2712.
- [137] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, X. Guo, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 4318 – 4440.
- [138] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252 – 254.
- [139] a) M. Vollmann, H. Butenschön, *C. R. Chimie* **2005**, 8, 1282 – 1285; b) C. Engrakul, L. R. Sita, *Organometallics* **2008**, 27, 927 – 937; c) I. Baumgardt, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 1076 – 1087; d) N. Krauß, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 6686 – 6695.
- [140] Y. Li, M. Josowicz, L. M. Tolbert, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10374 – 10382.
- [141] S. P. Bew, G. D. Hiatt-Gipson, J. A. Lovell, C. Poullain, *Org. Lett.* **2012**, 14, 456 – 459.
- [142] T. Arai, Y. Ogawa, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Chem. Phys. Lett* **1992**, 196, 145 – 149.
- [143] X. Wu, W. Wu, X. Cui, J. Zhao, M. Wu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 2843 – 2853.
- [144] F.-L. Zhang, K. Hong, T.-J. Li, H. Park, J.-Q. Yu, *Science* **2016**, 351, 252 – 256.
- [145] J. R. Hummel, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 490 – 498.
- [146] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262 – 6267.
- [147] M. S. Inkpen, A. J. P. White, T. Albrecht, N. J. Long, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5663 – 5665.
- [148] M. Yoshida, K. Kawai, R. Tanaka, T. Yoshino, S. Matsunaga, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 5974 – 5977.
- [149] F.-J. Chen, S. Zhao, F. Hu, K. Chen, Q. Zhang, S.-Q. Zhang, B.-F. Shi, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4187 – 4192.
- [150] R. W. Alder, M. E. Blake, S. Bufali, C. P. Butts, A. G. Orpen, J. Schütz, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1586 – 1593.
- [151] X. Ye, J. L. Petersen, X. Shi, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7863 – 7866.
- [152] M. S. Eno, A. Lu, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7824 – 7827.
- [153] M. Linseis, S. Zalis, M. Zabel, R. F. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16671 – 16692.
- [154] Z.-F. Shi, L.-J. Wang, H. Wang, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, 9, 595 – 598.
- [155] M. A. Carroll, A. J. P. White, D. A. Widdowson, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 1551 – 1557.
- [156] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923 – 2925.
- [157] K. Sünkel, S. Weigand, *Polyhedron* **2012**, 44, 133 – 137.
- [158] G. M. Sheldrick, *SHELXL*, rel. 2014/7, Georg-August-Universität, Göttingen, **2014**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	David Christoph Schmiel
Geburtsdatum/-ort	12. Mai 1989 in Hannover
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	verheiratet

Studium

03/2014 – 09/2017	Doktorarbeit an der Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Prof. Dr. Holger Butenschön mit dem Thema: „Cobalt- und Eisen-katalysierte C-H-Aktivierung zur Herstellung planar-chiraler Ferrocen-Derivate“
-------------------	--

10/2011 – 02/2014	Master-Studiengang Wirk- und Naturstoffchemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Master of Science Master-Arbeit: „Untersuchungen zur Chemie von Imidazolylsulfonyl-substituierten Aren-Chrom-Komplexen“
-------------------	--

10/2008 – 12/2011	Bachelor-Studiengang Chemie an der Leibniz Universität Hannover Abschluss: Bachelor of Science Bachelor-Arbeit: „Charakterisierung von Partikelgrößeneffekten in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung in der Röntgenfluoreszenzanalyse“
-------------------	---

Schulbildung

08/2002 – 06/2008	St. Ursula-Schule in Hannover (Gymnasium) Schulabschluss: Abitur
-------------------	---

Wissenschaftliche Beiträge

Publikation

Cobalt-catalyzed ortho-methylation of ferrocenes bearing ortho-directing groups by catalytic directed C-H bond activation, D. Schmiel, H. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3041 – 3048.

Konferenzbeiträge

- 25.06. – 29.06.2017 Poster "Cobalt- and Iron-Catalyzed Directed C-H Activation of ODG Substituted Ferrocenes", OMCOS 19 in Jeju, Südkorea.
- 19.09. – 20.09.2016 Poster "Cobalt- and Iron-Catalyzed C-H Activation of Ferrocene Derivatives", 4. Niedersächsische Katalyse Symposium (NiKaS) in Braunschweig.
- 22.02.2016 Vortrag "Towards the Synthesis of Planar-Chiral Ferrocene Derivatives via Co- or Fe-catalyzed Enantioselective C-H Activation", 14th Ferrocene Colloquium in Konstanz (21.02. – 23.02.2016).
- 28.06. – 02.07.2015 Poster "C-H Activation on Ferrocene Derivatives Catalyzed by First-Row Transition Metals", OMCOS 18 in Sitges-Barcelona, Spanien.
- 22.02. – 24.02.2015 Poster "Cobalt-Catalyzed C-H Activation on Ferrocene Derivatives and Tricarbonylchromium Complexes", 13th Ferrocene Colloquium in Leipzig.
- 17.02. – 19.02.2014 Poster "Towards (η^6 -Aryne)tricarbonylchromium Complexes", 12th Ferrocene Colloquium in Innsbruck, Österreich.