

Über chirale Phosphinoferrocene und deren
Anwendung in der (atropselektiven) Synthese
räumlich gehinderter Biaryle über eine
Suzuki-Miyaura-Reaktion

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Chem. Dieter Schaarschmidt

geboren am 26. Juni 1984 in Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz

eingereicht am 30.10.2014

Gutachter: Prof. Dr. Heinrich Lang
Prof. Dr. Katja Heinze

Tag der Verteidigung: 15.12.2014

Bibliographische Beschreibung und Referat

Dieter Schaarschmidt

Über chirale Phosphinoferrocene und deren Anwendung in der (atropselektiven) Synthese räumlich gehinderter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften

Dissertation 2014, 242 Seiten, 113 Abbildungen, 20 Tabellen

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung drei verschiedener Typen chiraler Phosphinoferrocene sowie deren Anwendung in der Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktion. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Untersuchungen zur Synthese räumlich gehinderter Biaryle sowie auf atropselektiven Biarylkupplungen.

Über eine Ullmann-artige Kupplung von Iodferrocen mit sekundären Alkoholen wurden zunächst chirale Ferrocenylalkylether synthetisiert, die mit Hilfe dirigierter Lithierungen in 1,1'-disubstituierte Phosphinoferrocene der Art $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{OR})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2-PR}'_2)$ sowie planar-chirale 1,2,1'-trisubstituierte Ferrocene des Typs $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-1-PPh}_2\text{-2-OR})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)$ überführt werden konnten. Erstere eignen sich für die Umsetzung räumlich gehinderter Arylhalogenide in der Suzuki-Miyaura-Reaktion, wobei die katalytische Produktivität mit sinkendem Tolman Kegelwinkel der Phosphine steigt. Darüber hinaus ist es möglich, Kupplungsreaktionen zwischen nicht aktivierten Bromaromaten und Phenylboronäure bei ultraniedriger Katalysatorbeladung (1 ppm) durchzuführen. Die 1,2-P,O-substituierten Ferrocene erlauben die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle. Dabei zeigte sich, dass die Enantioselektivität der Umsetzung hauptsächlich durch die planare Chiralität des Ferrocens und nicht durch den chiralen Alkoxy substituenten bestimmt wird.

Darauf aufbauend wurde eine Serie verschieden substituierter planar-chiraler Phosphinoalkenylferrocene der Art $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-PR}'_2\text{-(E)-CH=CHR})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ synthetisiert. Die elektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen zeigte, dass die σ -Donoreigenschaften des Phosphins durch die elektronischen Eigenschaften des alkenylgebundenen Substituenten R nicht verändert werden. Dies erlaubt die unabhängige Variation der σ -Donor-/ π -Akzeptoreigenschaften des Phosphins und des Alkens. Abschließend wurde ein Vertreter der Phosphinoalkenylferrocene in der Synthese tri- und tetra-*ortho*-substituierter Biaryle sowie in atropselektiven Biarylkupplungen eingesetzt. Die Leistungsfähigkeit des Katalysators in der Suzuki-Miyaura-Reaktion wurde durch die Variation der Substratpalette untersucht.

Stichworte: Ferrocen, planare Chiralität, Lithierung, Phosphin, Palladium, Suzuki-Miyaura-Reaktion, atropselektive Biarylkupplung, Röntgenstrukturanalyse

*„I am a firm believer, that without speculation
there is no good and original observation.“*

Charles Robert Darwin
(1809–1882, britischer Naturforscher)

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von September 2009 bis April 2014 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Heinrich Lang am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Lang
danke ich für die Bereitstellung optimaler Bedingungen, für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xii
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xiv
Präambel	1
1 Einleitung	3
2 Kenntnisstand	7
2.1 Planar-chirale Ferrocene	7
2.1.1 Racematspaltung	8
2.1.2 Diastereoselektive <i>ortho</i> -Funktionalisierung	10
2.1.3 Enantioselektive <i>ortho</i> -Funktionalisierung	11
2.2 Übergangsmetall-katalysierte C–C-Kreuzkupplungsreaktionen	12
2.3 Suzuki-Miyaura-Reaktion	14
2.3.1 Katalysezyklus	15
2.3.2 Synthese räumlich gehinderter Biaryle	20
2.3.3 Atropselektive Biarylkupplung	24
2.4 P,O-substituierte Ferrocene	29
3 Theoretischer Teil	33
3.1 P,O-substituierte Ferrocene	33
3.1.1 Synthese der Ferrocenylalkylether	33
3.1.2 Monosubstitution der Ferrocenylalkylether	39
3.1.3 Katalyseuntersuchungen an 1,1'-disubstituierten P,O-Ferrocenen	46
3.1.4 Disubstitution der Ferrocenylalkylether	51
3.1.5 Katalyseuntersuchungen an 1,2-disubstituierten P,O-Ferrocenen	61
3.2 Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene	64
3.2.1 Synthese und Charakterisierung	66
3.2.2 Elektrochemie und Spektroelektrochemie	76
3.2.3 Katalyseuntersuchungen	82
4 Experimenteller Teil	103
4.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte	103
4.1.1 Kernspinresonanzspektroskopie NMR	103
4.1.2 Massenspektrometrie	104
4.1.3 Elementaranalyse	104
4.1.4 Schmelzpunktbestimmung	104

4.1.5	Röntgenstrukturanalyse	104
4.1.6	Gaschromatographie	105
4.1.7	Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC	105
4.1.8	Elektrochemische Untersuchungen	105
4.1.9	Spektroelektrochemische Untersuchungen	106
4.2	Ausgangsverbindungen	107
4.3	Synthesevorschriften	108
4.3.1	Synthese der Ferrocenylalkylether	108
4.3.2	Acetylierung von (1 <i>R</i>)-Menthoxyferrocen	113
4.3.3	Funktionalisierung der Ferrocenylalkylether durch Monolithiierung	114
4.3.4	Synthese der Phosphinoferrocene A-11	119
4.3.5	Funktionalisierung der Ferrocenylalkylether durch Dilithiierung	122
4.3.6	Funktionalisierung von 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (B-2a) durch <i>ortho</i> -dirigierte Lithiierung	132
4.3.7	Synthese der Alkenylferrocene über eine Horner-Wadsworth-Emmons Reaktion	134
4.3.8	Synthese der Alkenylferrocene über eine Heck-Mizoroki-Reaktion	138
4.3.9	Synthese der Phosphinoalkenylferrocene <i>rac</i> - B-10	142
4.3.10	Wittig-Reaktion an 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen (<i>rac</i> - B-7)	145
4.3.11	Oxidation der Phosphinoalkenylferrocene <i>rac</i> - B-5 mit Schwefel	146
4.3.12	Oxidation der Phosphinoalkenylferrocene <i>rac</i> - B-5 mit Selen	147
4.4	Katalyseuntersuchungen	148
4.4.1	Synthese der Palladium(II)-Komplexe B-13	148
4.4.2	Synthese der Edukte	148
4.4.3	Vorschriften für die Durchführung der Katalyseexperimente	150
4.4.4	Charakterisierung der Produkte	151
5	Zusammenfassung	175
	Literaturverzeichnis	195
	Danksagung	197
	Anhang A	199
	Anhang B	201
	Anhang C	203
	Anhang D	205
	Anhang E	207
	Anhang F Kristallographische Daten	209

Anhang G Lebenslauf	219
Anhang H Liste der Veröffentlichungen, Vorträge, Poster und Patente	221

Abbildungsverzeichnis

1.1	Die zwei Enantiomere des Carvons sowie deren Geruchswahrnehmung.	4
2.1	Bestimmung des Stereodeskriptors planar-chiraler Ferrocene nach Cahn, Ingold und Prelog sowie nach Schögl.	7
2.2	Ir/Xylphos-katalysierte enantioselektive Iminhydrierung.	8
2.3	Synthese von planar-chiralem Ferrocen K-2 und dessen Racematspaltung. . .	8
2.4	Synthese und Racematspaltung von 2-(Diphenylphosphino)ferrocencarbonsäure (K-4) nach Breit <i>et al.</i>	9
2.5	Kinetische Racematspaltung von 1,1'-Diallylferrocen <i>rac</i> - K-5	9
2.6	Diastereoselektive <i>ortho</i> -dirigierte Lithiierung von (<i>R</i>)- K-7	10
2.7	Retentive nukleophile Substitutionsreaktion an Ferrocen (<i>R,S_p</i>)- K-8	11
2.8	Ausgangsverbindungen für die diastereoselektive Synthese planar-chiraler Ferrocene.	11
2.9	Synthese des 1,2-Diphosphinoferrocens (<i>S_p</i>)- K-16 nach Kagan <i>et al.</i>	11
2.10	Enantioselektive <i>ortho</i> -Funktionalisierung nach Snieckus <i>et al.</i>	12
2.11	Verschiedene C–C-Kreuzkupplungsreaktionen am Beispiel der Umsetzung eines Arylhalogenids.	13
2.12	Synthese eines Biaryls nach Suzuki und Miyaura.	14
2.13	Industrielle Herstellung von 4'-Chlor-2-nitro-1,1'-biphenyl als Intermediat für das Fungizid Boscalid.	15
2.14	Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	15
2.15	Untersuchung der oxidativen Addition eines Iodaromaten an Pd(PPh ₃) ₄ nach Casado und Espinet.	16
2.16	Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die effiziente Umsetzung von Chlorarenen in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	17
2.17	Oxidative Addition von RX an ein 12-VE Monophosphinpalladiumkomplex. .	18
2.18	Mögliche Reaktionspfade der <i>cis-trans</i> -Isomerisierung von PdL ₂ (R)(X). . . .	18
2.19	Untersuchungen zur Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion ohne den stöchiometrischen Einsatz einer Base.	19
2.20	Zwei Reaktionspfade für die Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	19
2.21	Vergleich der Synthese eines mono- und eines di- <i>ortho</i> -substituierten Biaryls sowie Synthese zweier tri- <i>ortho</i> -substituierter Biaryle.	21
2.22	Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die Synthese mehrfach <i>ortho</i> -substituierter Biaryle.	22
2.23	Vergleich dreier Biarylphosphine in der Synthese von 2,2',4,6,6'-Pentamethyl-1,1'-biphenyl.	23
2.24	Drei Konformere eines <i>N</i> -heterozyklischen Carbens abgeleitet von 4,4'-substituierten 2,2'-Bioxazolen.	24

2.25	<i>N</i> -heterozyklische Carbene zur Synthese tetra- <i>ortho</i> -substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion.	24
2.26	Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion an einem planar-chiralen Arenchromtricarbonylkomplex.	25
2.27	Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion an einem Arylhalogeniden mit zwei stereogenen Zentren.	26
2.28	Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion und anschließende Überführung in ein nur axial-chirales Biaryl.	26
2.29	Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion im Zuge der Totalsynthese des Glycopeptids Vancomycin.	27
2.30	Enantioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion und anschließende Überführung in ein axial-chirales Biarylphosphin.	27
2.31	Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die atropenantioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion.	28
2.32	Synthese von 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl unter Verwendung zwei verschiedener Ferrocenylphosphine.	29
2.33	Planar-chirale Verbindungen für die atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion.	29
2.34	<i>Ortho</i> -dirigierte Funktionalisierung des Ferrocenylarylethers K-32	30
2.35	Synthese der P,O-substituierten Ferrocene <i>rac</i> - K-33a-c	30
2.36	Anwendung des P,O-substituierten Ferrocens <i>rac</i> - K-33b in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	31
2.37	Synthese von <i>rac</i> - K-39 ausgehend von K-38 über eine anionische Phospho-Fries-Verschiebung und anschließende Überführung in <i>rac</i> - K-41	31
3.1	Planar-chirale P,O-substituierte Ferrocene.	33
3.2	Synthese von Ferrocenylalkylethern.	33
3.3	Umsetzung von Ferrocenylacetat mit sekundären Alkylderivativen.	34
3.4	Anwendung von 1,1'-Diiodferrocen in der Synthese von Ferrocenylalkylethern.	36
3.5	Ausschnitt aus dem ¹ H NMR Spektrum des Ferrocenylalkylethers A-4b	37
3.6	Illustration der H,H-Kopplungen des C-1 gebundenen Protons des Ferrocens A-4b	38
3.7	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene A-4b und A-4d	38
3.8	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens A-4e	39
3.9	Synthese der Monoacetylferrocene A-6	39
3.10	Synthese der Phosphinoferrocene A-7	40
3.11	³¹ P{ ¹ H} NMR Spektrum einer Mischung der Phosphinoferrocene A-7a-c	41
3.12	Selektive Funktionalisierung von A-4b in 1'-Position.	41
3.13	Ausschnitt aus dem ¹ H NMR Spektrum des 1,1'-disubstituierten Ferrocens A-8d	42
3.14	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens A-8c	42
3.15	Vorschlag für die molekulare Struktur des Produktes der Monolithiierung von Menthoxyferrocen (A-4b).	43

3.16	Isomerisierung von 1-Brom-1'-lithioferrocen zu 1-Brom-2-lithioferrocen nach Butler und Anwendung der Reaktionsbedingungen auf Ferrocen A-8a	44
3.17	Selektive Funktionalisierung von A-4c in 1'-Position.	44
3.18	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der isomeren Ferrocene A-8e und A-9	45
3.19	Lithiierung und anschließende Methylierung von Ferrocen A-8c	45
3.20	Synthese der Phosphinoferrocene A-11	46
3.21	Synthese der <i>ortho</i> -substituierten Biaryle A-14	47
3.22	Zusammenhang zwischen der katalytischen Produktivität, dem Tolman Kegelwinkel und der Lewis Basizität der Phosphinoferrocene A-11a-c für die Synthese mehrfach <i>ortho</i> -substituierter Biaryle.	49
3.23	Vergleich der Ferrocene A-11a und A-15 in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.	50
3.24	Vergleich zweier P,O-Ferrocene in der Synthese des dreifach <i>ortho</i> -substituierten Biaryls A-14l	51
3.25	Diastereoselektive Synthese der Bis(diphenylphosphino)ferrocene A-16 durch Dilithiierung von A-4	52
3.26	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene (<i>R_p</i>)- A-16a und (<i>S_p</i>)- A-16b	53
3.27	Ausschnitt aus dem ¹ H NMR Spektrum des 1,2,1'-trisubstituierten Ferrocens (<i>R_p</i>)- A-16a	53
3.28	Vorschlag zur qualitativen Vorhersage der Diastereoselektivität der Dilithiierung von A-4c,d	54
3.29	Synthese des [1]Phosphaferrocenophans A-17 sowie dessen Ringöffnung mit Phenyllithium.	55
3.30	Synthese des [1]Silaferrocenophans A-20 sowie dessen Ringöffnung.	56
3.31	Ausschnitt aus dem ¹ H, ¹ H-COSY NMR Spektrum von (<i>S_p</i>)- A-22b	57
3.32	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens (<i>S_p</i>)- A-22b	58
3.33	Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene mit Hilfe eines regioselektiven Brom-Lithium-Austauschs.	59
3.34	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens (<i>R_p</i>)- A-24a	60
3.35	Einführung eines SiMe ₃ -Substituenten an den 1,2-P,O-substituierten Ferrocenen A-24	61
3.36	Verwendung planar-chiraler P,O-Ferrocene in atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktionen.	62
3.37	Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene des Typs III	64
3.38	Verbindungen, die Palladium chelatisierend über das Phosphoratom und die C=C Doppelbindung koordinieren.	65
3.39	Anwendung von drei verschiedenen chiralen Liganden in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an <i>N</i> -Benzylmaleimid.	66
3.40	Anwendung zweier planar-chiraler Phosphinoferrocene in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an 2-Cyclohexenon.	66
3.41	Synthese von 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen <i>rac</i> - B-3	67

3.42	Synthese von 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (S_p)- B-3	67
3.43	Olefinierung von <i>rac</i> - B-3 über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion oder über eine Wittig-Reaktion mit anschließender Heck-Mizoroki Olefinierung.	68
3.44	Heck-Mizoroki-Reaktion von Vinylferrocen <i>rac</i> - B-4 und 4-Iodtoluol.	69
3.45	Aryl-Aryl-Austausch an einem Palladium(II)-Komplex.	69
3.46	Aryl-Aryl-Austausch am Palladium(II)-Komplex B-6a : Auftreten und Aus- bleiben von Nebenreaktionen.	70
3.47	Reaktionsverfolgung der Umsetzung von <i>rac</i> - B-4 und 4-Iodtoluol.	71
3.48	Synthese von Phosphinoalkenylferrocenen <i>rac</i> - B-10	72
3.49	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren der Phosphinoalkenylferrocene B-5a , B-10a-d	73
3.50	Synthese von Phosphinoalkenylferrocen <i>rac</i> - B-11	74
3.51	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene B-5b und B-5e .	75
3.52	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene B-5g und B-10a .	75
3.53	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene B-10b und B-10d .	76
3.54	Zyklisches Voltammogramm von B-5c-S	77
3.55	Zyklisches Voltammogramm von B-5g-S	77
3.56	Korrelation der Redoxpotentiale E^{o1} der Ferrocenoxidation von B-5-S sowie der $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten von B-5-Se mit den σ_{para} Hammett Konstanten der zugehörigen Substituenten.	79
3.57	Zyklisches, Linear Sweep und Square-Wave Voltammogramm von B-5h-S	80
3.58	UV/Vis-NIR Spektren von B-5h-S bei steigenden Potentialen und Dekonvo- lution des NIR-Spektrums von B-5h-S⁺ mittels dreier Gauß-Kurven.	81
3.59	Verschiedene 1,2-Diferrocenylethylene und Charakteristika der IVCT-Banden der monokationischen Verbindungen.	82
3.60	Umsetzung von Phosphinoalkenylferrocen <i>rac</i> - B-5a mit Pd(cod)Cl ₂	82
3.61	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Palladium(II)-Komplexes <i>me- so</i> - B-13	83
3.62	Zeit-Umsatz-Kurve und Auftragung von $\ln c_{\text{Arylhalogenid}}$ über der Zeit für die Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und 2-Tolylboronsäure bei 70 °C.	84
3.63	Synthese der di- und tri- <i>ortho</i> -substituierten Biaryle B-16	86
3.64	Vergleich von Phosphinoalkenylferrocen B-5a mit drei literaturbeschriebenen Molekülen für die Synthese tri- <i>ortho</i> -substituierter Biaryle über eine Suzuki- Miyaura-Reaktion.	87
3.65	Synthese tetra- <i>ortho</i> -substituierter Biaryle B-16	90
3.66	Vergleich von (S_p)- B-5a mit weiteren planar-chiralen Verbindungen in der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion.	94
3.67	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle B-16b und B-16f .	97
3.68	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle B-16g und B-16i .	97
3.69	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle B-16n und B-16y .	98
3.70	ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle B-16z und B-16am .	98
3.71	ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Biaryls B-16an	99

3.72	ORTEP-Darstellung der π -Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur des Biaryls B-16y	100
5.1	Zusammenhang zwischen der katalytischen Produktivität, dem Tolman Kegelwinkel und der Lewis Basizität der Phosphinoferrocene A-11a-c für die Synthese mehrfach <i>ortho</i> -substituierter Biaryle.	175
5.2	Stereoselektive Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene.	176
5.3	Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene.	177

Tabellenverzeichnis

3.1	Kupfer(I)-vermittelte Synthese der Ferrocenylalkylether A-4	35
3.2	Vergleich von Ullmann-artiger Kupplung und Williamsonscher Ethersynthese für die Darstellung von Ferrocenylalkylethern.	36
3.3	Einfluss der molekularen Struktur der Phosphinoferrocene A-11 auf ausgewählte Suzuki-Miyaura-Reaktionen.	48
3.4	Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei niedriger Katalysatorbeladung.	50
3.5	Korrelation der chemischen Verschiebungen zweier Kohlenstoffatome der Phosphine B-5a-h mit den σ_{para} Hammett Konstanten der Substituenten X. . . .	72
3.6	Redoxpotentiale der Phosphinsulfide B-5a-S-h-S und $^1J(^{31}\text{P},^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten der Phosphinselenide B-5a-Se-h-Se mit den Hammett Parametern der zugehörigen Substituenten.	78
3.7	Einfluss von Base, Lösungsmittel und Palladiumquelle auf die Kupplung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin und 2-Tolylboronsäure.	91
3.8	Atropselektive Synthese tri- <i>ortho</i> -substituierter Biaryle B-16 und Chromatogramm von Biaryl B-16ag	92
3.9	Berechnung der Effizienz ACE für die Synthese axial-chiraler Biaryle.	96
3.10	Diederwinkel entlang der durch Suzuki-Miyaura-Reaktion geknüpften Biarylachse.	100
3.11	π -Wechselwirkungen in den Festkörperstrukturen der Biaryle B-16g , B-16n , B-16y und B-16an	101
5.1	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für A-4b , A-4d und A-4e . . .	209
5.2	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für A-8c , A-8e und A-9	210
5.3	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für (<i>R_p</i>)- A-16a , (<i>S_p</i>)- A-16b und (<i>S_p</i>)- A-22b	211
5.4	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für (<i>R_p</i>)- A-24a , B-5b und B-5e . . .	212
5.5	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für B-5g , B-10a und B-10b . . .	213
5.6	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für B-10d , B-13 und B-16b . . .	214
5.7	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für B-16f , B-16g und B-16i . . .	215
5.8	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für B-16n , B-16y und B-16z . . .	216
5.9	Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für B-16am und B-16an	217

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
ACE	<u>A</u> symmetric <u>C</u> atalyst <u>E</u> fficiency, Effizienz eines chiralen Katalysators
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
BINAM	2,2'-Diamino-1,1'-binaphthyl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
CCD	<u>C</u> harge- <u>C</u> oupled <u>D</u> evice
cod	(<i>Z,Z</i>)-Cycloocta-1,5-dien
Cp	Cyclopentadienyl
CSD	<u>C</u> ambridge <u>S</u> tructural <u>D</u> atabase
Cy	Cyclohexyl
dba	Dibenzylidenaceton
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
<i>de</i>	<u>d</u> ia stereomeric <u>e</u> xcess, Diastereomerenüberschuss
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EA	Elementaranalyse
<i>ee</i>	<u>e</u> nantiomeric <u>e</u> xcess, Enantiomerenüberschuss
<i>er</i>	<u>e</u> nantiomeric <u>r</u> atio, Enantiomerenverhältnis
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl
Fur	Furyl
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
gef.	gefunden
HPLC	<u>H</u> igh <u>P</u> ressure <u>L</u> iquid <u>C</u> hromatography, Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HRMS	<u>H</u> igh <u>R</u> esolution <u>M</u> ass <u>S</u> pectrometry, hochauflösende Massenspektrometrie
<i>i</i>	<i>iso</i> oder <i>ipso</i>
IUPAC	<u>I</u> nternational <u>U</u> nion of <u>P</u> ure and <u>A</u> ppplied <u>C</u> hemistry
IVCT	<u>I</u> ntervalence <u>C</u> harge <u>T</u> ransfer

LDA	Lithiumdiisopropylamid
LMCT	<u>L</u> igand-to- <u>M</u> etal <u>C</u> harge <u>T</u> ransfer
<i>m</i>	<i>meta</i>
Me	Methyl
MeFur	Methylfuryl
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
<i>n</i>	<i>normal</i>
NIR	Nahes Infrarot
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
Nu	Nukleophil
<i>o</i>	<i>ortho</i>
ORTEP	<u>O</u> ak <u>R</u> idge <u>T</u> hermal <u>E</u> llipsoid <u>P</u> lot
OTTLE	<u>O</u> ptically <u>T</u> ransparent <u>T</u> hin <u>L</u> ayer <u>E</u> lectrochemical
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
ppm	<u>p</u> arts <u>p</u> er <u>m</u> illion
Pr	Propyl
PVPy	Poly(4-vinylpyridin)
rel.	relativ
<i>sec</i>	<i>sekundär</i>
Smp	Schmelzpunkt
<i>tert</i>	<i>tertiär</i>
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Tetramethylsilan
TOF	<u>T</u> urn <u>o</u> ver <u>F</u> requency, Umsatzfrequenz
Tol	Tolyl
TON	<u>T</u> urn <u>o</u> ver <u>N</u> umber, Umsatzzahl
Ts	Tosyl
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett bis sichtbar
VE	Valenzelektronen
NMR	<u>N</u> uclear <u>M</u> agnetic <u>R</u> esonance, Kernspinresonanz
br	breit
COSY	<u>C</u> orrelated <u>S</u> pectroscopy
d	Dublett
HMBC	<u>H</u> eteronuclear <u>M</u> ultiple <u>B</u> ond <u>C</u> orrelation
m	Multipllett
pt	Pseudotriplett
q	Quartett

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett

Präambel

Im Rahmen dieser Dissertation sind ein Großteil der das Thema der Arbeit betreffenden Ergebnisse in referierten Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Dies betrifft im Detail:

- **2.1 Planar-chirale Ferrocene**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704.
- **3.1.1 Synthese der Ferrocenylalkylether**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4196–4198.
- **3.1.2 Monosubstitution der Ferrocenylalkylether (teilweise) und 3.1.3 Katalyseuntersuchungen an 1,1'-disubstituierten P,O-Ferrocenen**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 411–416.
- **3.2.1 Synthese und Charakterisierung sowie 3.2.2 Elektrochemie und Spektroelektrochemie**
D. Schaarschmidt, A. Hildebrandt, S. Bock, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 742–753.
- **3.2.3 Katalyseuntersuchungen**
D. Schaarschmidt, M. Grumbt, A. Hildebrandt, H. Lang, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6676–6685.

Die Anhänge A–E enthalten die unveränderten Abstracts dieser fünf Veröffentlichungen. Die zugrunde liegenden Manuskripte wurden unter der fachlichen Anleitung von Prof. Dr. Heinrich Lang selbstständig erstellt. Des Weiteren wurden Inhalte dieser Arbeit bei verschiedenen Konferenzen in Form eines Vortrags oder Posters vorgestellt; Anhang H gibt hierzu eine Übersicht.

Die vorliegende Arbeit wurde als Monographie gestaltet. Sie enthält sowohl alle veröffentlichten als auch die unveröffentlichten Ergebnisse (inkl. der experimentellen Daten), die vergleichend diskutiert und in die Literatur eingeordnet werden.

1 Einleitung

Die Menschheit steht im 21. Jahrhundert mit dem fortschreitenden Klimawandel durch die weltweit stetig steigende Emission von Treibhausgasen (z. B. Kohlendioxid) sowie der begrenzten Verfügbarkeit natürlicher Ressourcen (z. B. Erdöl oder Erze) zwei fundamentalen Herausforderungen gegenüber. Der Umgang damit wird sich entscheidend auf die weitere Entwicklung der menschlichen Zivilisation sowie das Leben auf der Erde im Allgemeinen auswirken. Ein möglicher Ansatz zur Überwindung dieser Herausforderungen besteht darin, vorhandene Verfahren und Prozesse effizienter und damit umweltfreundlicher zu gestalten sowie Wertstoffkreisläufe zu etablieren, um Ressourcen nachhaltig nutzen zu können. Die Anwendung dieser Prinzipien führte in Deutschland innerhalb der chemisch-pharmazeutischen Industrie von 1990 bis 2012 zu einer Reduzierung der CO₂-Emission von fast 30 % bzw. aufgrund gleichzeitiger Produktionssteigerungen zu einer Abnahme von 55 % pro hergestelltem Produkt.^[1] Demgegenüber steht eine lediglich 21 %-ige Reduzierung der gesamtdeutschen CO₂-Emission innerhalb des gleichen Zeitraums.^[2] In einer 2013 veröffentlichten Studie der International Energy Agency, dem International Council of Chemical Associations sowie der DECHEMA wird der Katalyse eine Schlüsselrolle für eine weitere weltweite Reduzierung des Energieverbrauchs sowie der Emission von Treibhausgasen innerhalb der chemischen Industrie zugeschrieben.^[3] Bereits heute sind katalytische Verfahren für die Produktion von 80–90 % aller chemischen Erzeugnisse unverzichtbar; dies entspricht einem weltweiten jährlichen Umsatz von rund 3 Billionen US-Dollar.^[4] Durch die starke wirtschaftliche Verflechtung der chemischen Industrie mit anderen Wirtschaftszweigen, z. B. dem verarbeitenden Gewerbe, beruhen ungefähr 25 % der wirtschaftlichen Wertschöpfung der westlichen Industrienationen direkt oder indirekt auf katalytischen Prozessen.^[5] Es existiert wahrscheinlich kein Bereich des täglichen Lebens, bei dem Menschen nicht mit Produkten in Berührung kommen, die ohne Katalysatoren nicht zugänglich wären.

„Katalyse ist die Schlüsseltechnologie der Chemie [...] So leistet sie z. B. wesentliche Beiträge für die Energieversorgung und zum Klima- und Umweltschutz, zwei der wichtigsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts.“^[5]

(Gerhard Ertl, Chemie-Nobelpreisträger 2007)

Katalysatoren verändern die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, ohne selbst im Endprodukt zu erscheinen. Damit ermöglichen sie häufig kürzere und selektivere Reaktionswege, für die ein geringerer Energieaufwand notwendig ist und im Zuge derer weniger unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden. Durch die Minimierung des Rohstoffeinsatzes sowie des Energiebedarfs gestaltet die Katalyse chemische Reaktionen kostengünstiger und umweltverträglicher.

Von besonderer Bedeutung ist die Katalyse für den Bereich der Synthese biologisch relevanter Verbindungen, d. h. für pharmazeutische Wirkstoffe sowie für Agrochemikalien.

Die überwiegende Zahl der an biologischen Prozessen beteiligten Verbindungen (z. B. Erbgut, Proteine, Hormone oder Enzyme) liegen enantiomerenrein vor, aus diesem Grund interagieren die zwei Enantiomere eines stereogenen (Wirkstoff)Moleküls mit biologischen Systemen oft unterschiedlich. Dies lässt sich sehr anschaulich anhand der unterschiedlichen Geruchswahrnehmung der beiden Enantiomere des Monoterpenketons Carvon verdeutlichen (Abbildung 1.1).^[6] Ungleich folgenschwerer sind allerdings die Auswirkungen im Fall chiraler Pharmaka, bei denen häufig nur ein Enantiomer die gewünschte medizinische Wirkung entfaltet, wohingegen sein Spiegelbild bestenfalls inaktiv ist.^[7] Seit 1992 bedingen verschärfte Kriterien der Zulassungsbehörden für Medikamente in den USA und der EU die separate Untersuchung der Enantiomere eines chiralen Wirkstoffmolekül bezüglich derer pharmakologischen und toxikologischen Wirkung, wodurch es seitdem zu einem vermehrten Einsatz enantiomerenreiner Wirkstoffe innerhalb der pharmazeutischen Industrie kam.^[8] Bereits 2004 wurden mehr als die Hälfte der zehn meistverkauften Medikamente enantiomerenrein angeboten.^[9]

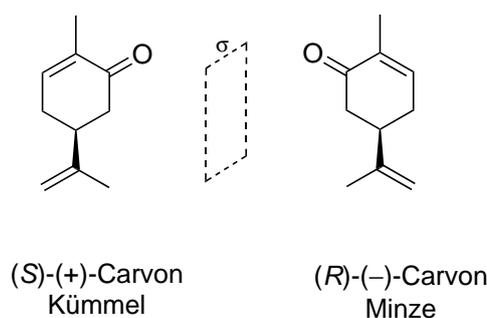


Abbildung 1.1 Die zwei Enantiomere des Carvons sowie deren Geruchswahrnehmung.

Die zunehmende industrielle Herstellung enantiomerenreiner Verbindungen führt zu einem stetig wachsenden Bedarf an immer leistungsfähigeren Verfahren. Die ökonomisch und ökologisch effizienteste Methode in diesem Zusammenhang ist die asymmetrische Katalyse. Sie zeichnet sich gegenüber konkurrierenden Verfahren, wie der klassischen Racematspaltung oder der Verwendung natürlich vorkommender chiraler Ausgangsverbindungen (*chiral pool*), durch einen effizienteren Rohstoffeinsatz und eine höhere Variabilität bzw. Anwendungsbreite aus.^[10] Häufig wird ein katalytisch aktives Metall, in der Regel ein Übergangsmetall, eingesetzt, an das ein chiraler enantiomerenreiner Ligand gebunden ist. Im Prinzip erlaubt diese Vorgehensweise die stereoselektive Herstellung großer Mengen eines Produktes unter Einsatz geringer Mengen eines chiralen Auxiliars, worin die außerordentliche Attraktivität dieses Vorgehens liegt. In den letzten zwei Jahrzehnten wurden innerhalb der akademischen Forschung eine Vielzahl chiraler Liganden für unterschiedlichste asymmetrische Reaktionen entwickelt. Die industrielle Anwendung dieser Ergebnisse gestaltet sich allerdings schwierig, da viele der beschriebenen Systeme nicht die notwendigen industriellen Standards bezüglich Katalysatoraktivität und -stabilität erfüllen.^[9] Darüber hinaus ist die erfolgreiche Anwendung vieler dieser Liganden auf wenige Reaktion oder sogar nur auf wenige spezielle Substrate begrenzt.^[11] Aus diesem Grund hat die Deutsche Gesellschaft für Katalyse „die Entwicklung

von robusten und vorhersagbar erfolgreichen Katalysatorsystemen auf einem quantitativen Verständnis der ablaufenden Vorgänge“ als ein Ziel der Katalyseforschung formuliert.^[9] Dieses lässt sich durch die Entwicklung stabiler, gut funktionalisierbarer Liganden erreichen, mit deren Hilfe im Rahmen der Untersuchung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen die molekulare Ursache für den Erfolg oder den Misserfolg einer asymmetrischen Katalyse festgestellt werden kann.

Gegenstand dieser Dissertation ist die Entwicklung modifizierbarer Phosphiniferrocene und deren Anwendung in der atropselektiven Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Besonderheiten des Ferrocens erläutert, die seine Eignung als Strukturmotiv in dieser Studie rechtfertigen. Dem schließt sich eine Vorstellung der untersuchten katalytischen Reaktion sowie die in diesem Zusammenhang bestehenden Herausforderungen an.

2 Kenntnisstand

2.1 Planar-chirale Ferrocene

Ferrocen (Bis(η^5 -cyclopentadienyl)eisen) wird häufig als gewöhnliche aromatische Verbindung angesehen; dies veranlasste wohl auch Robert Burns Woodward dazu, diesen Namen (*fer-rum* + *benzene* = *ferrocene*) vorzuschlagen.^[12] Im Vergleich zu Benzol zeigen sich allerdings mehrere Besonderheiten, die Ferrocen von anderen organischen Aromaten unterscheidet. Aufgrund der partiell negativ geladenen Cyclopentadienylliganden reagiert es beispielsweise um den Faktor 3×10^6 schneller in einer elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktion.^[13] Werden allerdings oxidierende Elektrophile eingesetzt, führt dies häufig zur Zersetzung des Ferrocens, weshalb sich die Synthese von Nitroferrocen deutlich schwieriger gestaltet als die von Nitrobenzol.^[14] Die Verwendung von Ferrocen als Ligandenrückgrat bietet dem Liganden mehr Freiheitsgrade als Benzol, weil durch freie Drehbarkeit der zwei Cyclopentadienylringe sterische Spannung abgebaut werden kann. Dieses Verhalten ist besonders gut am Beispiel von 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocens (dppf) untersucht.^[15] Der offensichtlichste Unterschied gegenüber Benzol ist die Dreidimensionalität von Ferrocen, wodurch letztendlich die Chiralität 1,2- und 1,3-heterodisubstituierter Ferrocene verursacht wird. Das zugrunde liegende Chiralitätselement ist hierbei die Ebene des disubstituierten Cyclopentadienylringes, weshalb von planarer Chiralität gesprochen wird.

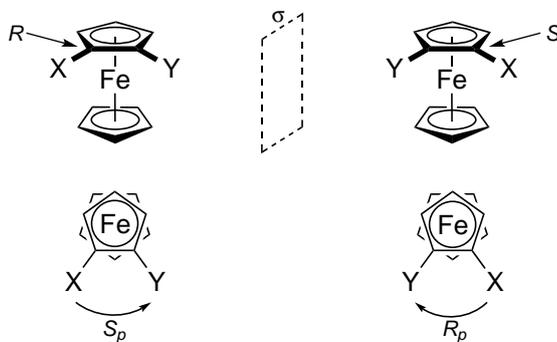


Abbildung 2.1 Bestimmung des Stereodeskriptors planar-chiraler Ferrocene nach Cahn, Ingold und Prelog^[16] (oben) sowie nach Schlögl^[17] (unten) (Priorität $\text{Fe} > \text{X} > \text{Y}$).

Für die Zuweisung des Stereodeskriptors sind zwei Möglichkeiten beschrieben. Nach Schlögl wird das Metallocen in einer Art Newmanprojektion betrachtet und den Substituenten die Prioritäten nach Cahn, Ingold und Prelog zugewiesen. Sind diese dann bei Abfolge von der höchsten zur niedrigsten im Uhrzeigersinn angeordnet, ergibt sich der Stereodeskriptor R_p , andernfalls S_p .^[17] Nach Cahn, Ingold und Prelog wird die planare Chiralität auf die zentrale Chiralität des Kohlenstoffatoms mit dem Substituenten höchster Priorität zurückgeführt, wobei Eisen als vierter Substituent fungiert (Abbildung 2.1).^[16] Für den nicht selten anzutreffenden Fall, dass beide Substituenten X und Y eine niedrigere Priorität als Eisen

aufweisen, ergeben beide Nomenklaturen den entgegengesetzten Stereodeskriptor.

Planar-chirale Ferrocene werden in Gegenwart von Übergangsmetallen in der asymmetrischen homogenen Katalyse eingesetzt. Besonders erfolgreich ist deren Verwendung in der asymmetrischen Hydrierung von Alkenen und Iminen, in allylischen Substitutionsreaktionen sowie der Addition von Organozinkverbindungen an Aldehyde.^[18] Das wohl eindrucksvollste Beispiel in diesem Zusammenhang ist die in Abbildung 2.2 gezeigte Ir/Xyliphos-katalysierte enantioselective Iminhydrierung. Das mit einem Enantiomerenüberschuss von 80 % erhaltene Amin ist ein Intermediat für die Synthese des Herbizids (*S*)-Metolachlor, das von Ciba-Geigy/Syngenta in einem Maßstab von mehr als 10 000 Jahrestonnen produziert wird. Damit stellt die gezeigte Iminhydrierung den größten industriell durchgeführten Prozess auf dem Gebiet der enantioselectiven Katalyse dar.^[19]

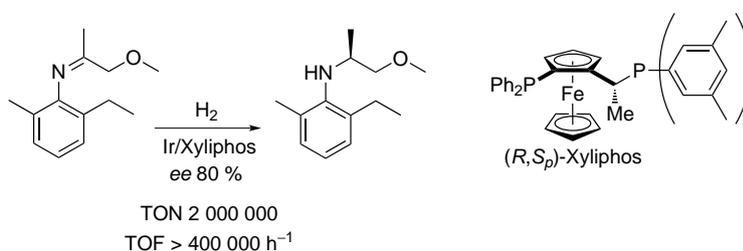


Abbildung 2.2 Ir/Xyliphos-katalysierte enantioselective Iminhydrierung.^[19]

Für die Darstellung enantiomerenreiner bzw. scalemischer planar-chiraler Ferrocene werden im Wesentlichen drei Ansätze verfolgt, die nachfolgend an ausgewählten Beispielen erläutert werden sollen. Eine umfassende Übersicht zu diesem Thema ist 2013 von unserer Arbeitsgruppe in der Fachzeitschrift *Organometallics* veröffentlicht worden.^[20]

2.1.1 Racematspaltung

Im Jahr 1959 gelang Thomson die Isolierung des planar-chiralen Ferrocens (+)-**K-2**, dessen Synthese zuvor von Rinehart und Curby durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion von γ -Ferrocenylbuttersäure (**K-1**) in Gegenwart von Polyphosphorsäure oder Trifluoressigsäureanhydrid beschrieben wurde (Abbildung 2.3).^[21]

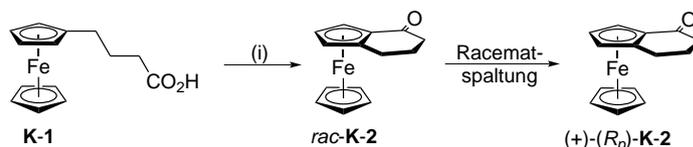


Abbildung 2.3 Synthese von planar-chiralem Ferrocen **K-2** und dessen Racematspaltung.^[20]

(i) Polyphosphorsäure oder Trifluoressigsäureanhydrid.

Durch Umsetzung von *rac*-**K-2** mit (-)-Menthylhydrazid ((-)-Menthyl-*N*-aminocarbamat) und anschließende saure Hydrazonspaltung waren 8 mg des Ferrocens (+)-**K-2** zugänglich.^[22]

Wenige Jahre später bestimmten Schlögl und Mitarbeiter durch Anwendung von Horeaus Methode die absolute Konfiguration dieser Verbindung als R_p .^[23]

Ein praxisorientierteres Beispiel ist die von Breit *et al.* entwickelte klassische Racematspaltung der 2-(Diphenylphosphino)ferrocencarbonsäure (**K-4**) durch Veresterung mit dem Diacetonid der D-Glucose.^[24] Die erhaltenen diastereomeren Ester lassen sich durch Säulenchromatographie trennen, so dass nach basischer Esterhydrolyse beide Enantiomere **K-4** in exzellenter Reinheit ($ee > 99\%$) zugänglich sind. *Rac-K-4* wiederum wird durch *ortho*-dirigierte Lithierung von Ferrocencarbonsäure (**K-3**) mit zwei Äquivalenten *sec*-BuLi und anschließende Phosphinylierung mit ClPPh₂ in sehr guten Ausbeuten erhalten.^[24]

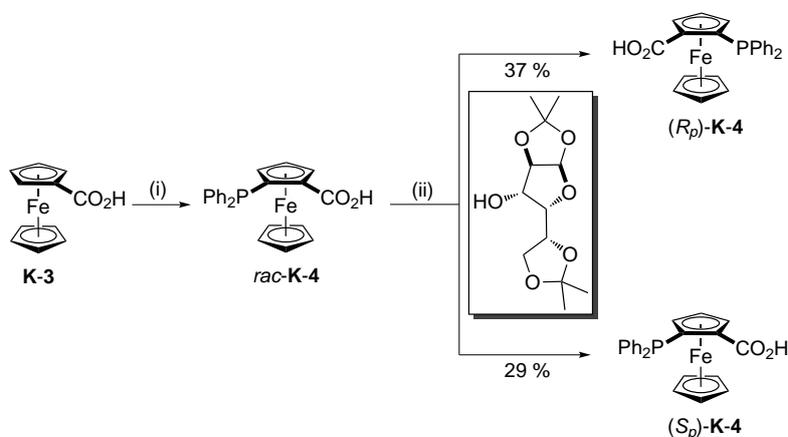


Abbildung 2.4 Synthese und Racematspaltung von 2-(Diphenylphosphino)ferrocencarbonsäure (**K-4**) nach Breit *et al.*^[24]

(i) 1. *sec*-BuLi; 2. ClPPh₂ (93%). (ii) 1. DCC, DMAP; 2. KO-*tert*-Bu, H₂O.

In den letzten Jahrzehnten wurden außerdem eine Reihe enzymatischer und nicht enzymatischer kinetischer Racematspaltungen für planar-chirale Ferrocene entwickelt. Der entscheidende Vorteil dieser Methode gegenüber einer klassischen Racematspaltung ist die Tatsache, dass chirale Auxiliare bei ersterer nur in katalytischen Mengen eingesetzt werden müssen. Dies wurde beispielsweise von Ogasawara und Takahashi am Beispiel der Ringschlussmetathese des 1,1'-Diallylferrocens *rac-K-5* gezeigt (Abbildung 2.5).^[25]

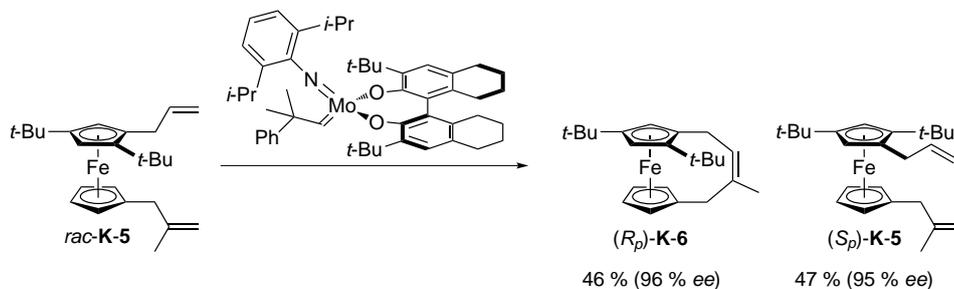


Abbildung 2.5 Kinetische Racematspaltung von 1,1'-Diallylferrocen *rac-K-5*.^[25]

Der eingesetzte axial-chirale Molybdän-carbenkomplex (10 mol-%) weist eine hohe Selekti-

vität bezüglich (R_p)-**K-5** auf, so dass sowohl das [4]Ferrocenophan (R_p)-**K-6** als auch zurückgewonnenes Edukt (S_p)-**K-5** mit hoher Enantioselektivität erhalten werden. Zur Unterdrückung von Homodimerisierung ist es allerdings nötig, die Reaktion unter starker Verdünnung ($0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ *rac*-**K-5**) durchzuführen.

2.1.2 Diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung

Die diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung chiraler, enantiomerenreiner Ferrocene ist die wohl bedeutendste Methode zur Synthese planar-chiraler Ferrocene, wobei in einer Vielzahl von Beispielen die diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocenen ausgenutzt wird. Das prominenteste Beispiel in diesem Zusammenhang ist die *ortho*-dirigierte Lithiierung von *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin (**K-7**), welche 1970 von Ugi und Mitarbeitern vorgestellt wurde.^[26] In Würdigung der Leistungen von Ivar Ugi wird dieses Ferrocen gewöhnlich als Ugi Amin bezeichnet.

Die herausragende Bedeutung des Ugiamins beruht auf mehreren Merkmalen: (i) beide Enantiomere von **K-7** sind durch Racematspaltung mit L-(+)-Weinsäure in hohen Ausbeuten zugänglich, (ii) die Lithiierung von **K-7** erfolgt mit hoher Diastereoselektivität und (iii) die Dimethylaminogruppe lässt sich unter vollständiger Retention gegen weitere Funktionalitäten austauschen.^[20]

Abbildung 2.6 zeigt die *ortho*-dirigierte Lithiierung von (*R*)-**K-7** und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphin. Eines der intermediär auftretenden Lithioferrocene weist eine ungünstige Wechselwirkung zwischen dem Ferrocenrückgrat und der kohlenstoffgebundenen Methylgruppe auf; dies erklärt die hohe Diastereoselektivität (*de* 92 %) zugunsten der Bildung von (*R,S_p*)-**K-8**.^[27]

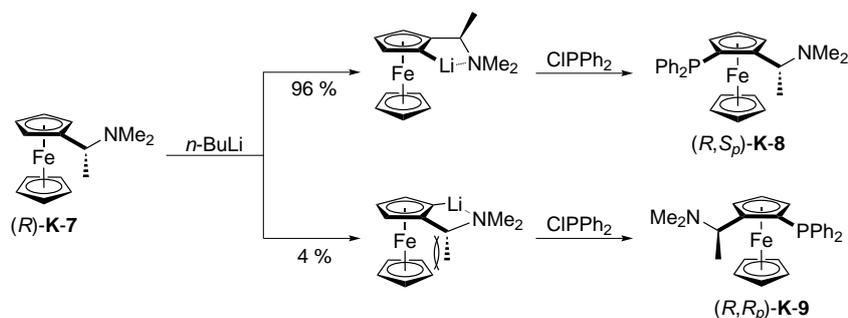


Abbildung 2.6 Diastereoselektive *ortho*-dirigierte Lithiierung von (*R*)-**K-7**.^[20]

Die nukleophile Substitution der Dimethylaminogruppe ist nach Quaternisierung des Stickstoffatoms möglich; diese Reaktion verläuft nach einem S_N1-Mechanismus. Das intermediär auftretende Carbokation wird durch eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Eisen- und dem α -Kohlenstoffatom stabilisiert. Dieses Verhalten dient als Erklärung für den retentiven Verlauf der Substitutionsreaktion, weil auf diese Weise ein Angriff des Nucleophils nur *exo* zum Ferrocenrückgrat möglich ist (Abbildung 2.7).^[28]

Das Reaktionsverhalten des Ugiamins wurde für die Synthese einer Reihe von funktionalisierten Ferrocenylphosphinen ausgenutzt (u. a. Josiphos, BoPhoz, Walphos, Taniaphos,

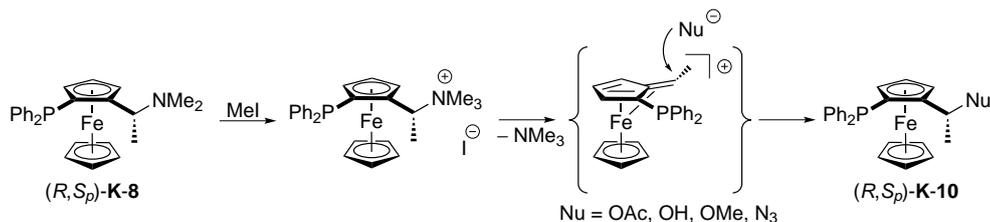


Abbildung 2.7 Retentive nukleophile Substitutionsreaktion an Ferrocen (R,S_p)-**K-8**.^[20]

Ferriphos/Mandyphos und TRAP), die teilweise industrielle Bedeutung für die asymmetrische homogene Katalyse erlangt haben.^[29]

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden weitere chirale *ortho*-dirigierende Gruppen für die Synthese planar-chiraler Ferrocene entwickelt, darunter Acetale,^[30] Oxazoline,^[31] SAMP-Hydrazone^[32] und Sulfoxide^[33] (Abbildung 2.8).

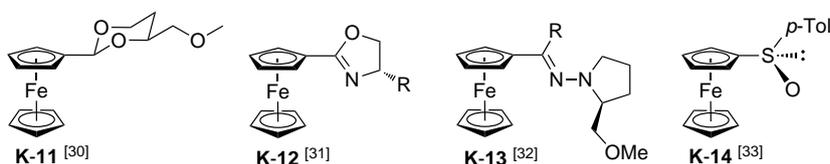


Abbildung 2.8 Ausgangsverbindungen für die diastereoselektive Synthese planar-chiraler Ferrocene.
R = einbindiger organischer Rest.

Das Sulfoxid **K-14** weist die Besonderheit auf, dass die *ortho*-dirigierende Gruppe durch Reaktion mit *t*-BuLi oder Phenyllithium vollständig abgespalten werden kann. Zwar ermöglichen die anderen gezeigten Verbindungen ebenso die Synthese planar-chirale Ferrocene, die kein weiteres Chiralitätselement außer der Chiralitätsebene aufweisen (z. B. saure Acetalspaltung zum Aldehyd, Hydrolyse des Oxazolins zur Carbonsäure, oxidative oder reduktive Hydrazonspaltung zum Keton), allerdings sind die Funktionalisierungsmöglichkeiten bei Ferrocen **K-14** deutlich größer. So kann dessen Reaktionsverhalten beispielsweise für die stereoselektive Synthese des 1,2-Diphosphiniferrocens **K-16** ausgenutzt werden (Abbildung 2.9).^[33]

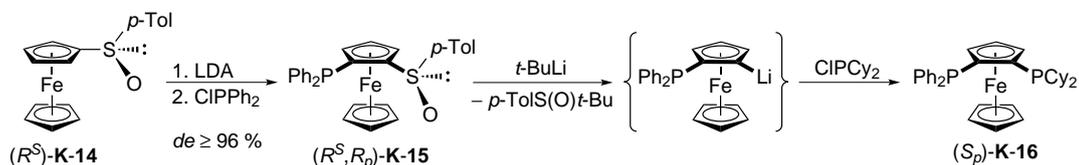


Abbildung 2.9 Synthese des 1,2-Diphosphiniferrocens (S_p)-**K-16** nach Kagan *et al.*^[33]

2.1.3 Enantioselektive *ortho*-Funktionalisierung

Neben der Verwendung chiraler Substrate können ebenso chirale Basen für die stereoselektive Synthese planar-chiraler Ferrocene eingesetzt werden. Mitte der 1990er Jahre wurde durch die Arbeiten von Victor Snieckus ein Durchbruch auf diesem Gebiet erzielt, weil erstmalig

prochirale Ferrocene mit n -BuLi/(-)-Sparteïn in exzellenten Enantioselektivitäten lithiiert werden konnten (Abbildung 2.10).^[34]

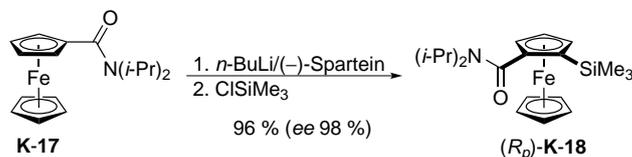


Abbildung 2.10 Enantioselektive *ortho*-Funktionalisierung nach Snieckus *et al.*^[34]

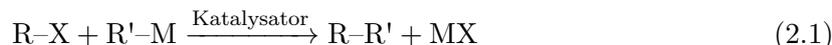
Vor kurzem zeigten O'Brien und Mitarbeiter, dass es für die enantioselektive *ortho*-dirigierte Lithiierung von *N*-Cumyl-*N*-ethylferrocencarboxamiden möglich ist, substöchiometrische Mengen (0.4 Äquivalente) an (-)-Sparteïn einzusetzen, ohne dass hierbei die Ausbeute oder die Enantioselektivität der Umsetzung signifikant beeinträchtigt werden.^[35] Strohmann und Mitarbeiter erweiterten die katalytische, enantioselektive *ortho*-dirigierte Lithiierung auf *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen, das mit *i*-PrLi in Gegenwart von 0.2 Äquivalenten (*R,R*)-Tetramethyl-1,2-cyclohexandiamin mit bis zu 98 % *ee* lithiiert werden kann.^[36] Durch quantenchemische Rechnungen sowie die Isolierung reaktiver Intermediate konnten sie zeigen, dass das chirale Auxiliar nach erfolgter Lithiierung durch etherassistierte Dimerisierung des gebildeten Lithioferrocens freigesetzt wird und damit erneut für die enantioselektive Lithiierung eines Ferrocens zur Verfügung steht.

2.2 Übergangsmetall-katalysierte C–C-Kreuzkupplungsreaktionen

Übergangsmetall-katalysierte C–C-Kreuzkupplungsreaktionen haben sich seit ihrer Entdeckung in den 1970er Jahren von einer Laborkuriosität zu einem unverzichtbaren Werkzeug in der organischen und metallorganischen Chemie entwickelt. Seit einiger Zeit finden sie auf dem Gebiet der Herstellung von Agro- und Feinchemikalien sowie der Synthese von Pharmaka Anwendung in der chemischen Industrie. Die Verleihung des Chemienobelpreises an Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki im Jahr 2010 für "*Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen in der organischen Synthese*" untermauert die herausragende Bedeutung dieser Reaktionen.^[37–40]

Von Kreuzkupplungsreaktionen wird gesprochen, wenn eine kovalente Bindung zwischen einem organischen Elektrophil R–X (meist Aryl-, Vinyl- oder Alkylhalogenid bzw. -pseudohalogenid) und einem nukleophilen Metall- oder Nichtmetallorganyl R'–M (R' = Alkyl, Allyl, Aryl, Alkenyl und Alkynyl) in Gegenwart katalytischer Mengen eines Übergangsmetallkomplexes (meist Palladium) ausgebildet wird (Gleichung 2.1). Im Zuge dieses katalytischen Prozesses werden in der Regel die oxidative Addition des organischen Elektrophils, die Transmetallierung mit dem Metall- oder Nichtmetallorganyl sowie die reduktive Eliminierung des

Kreuzkupplungsproduktes durchlaufen.^[41,42]



Der große Erfolg der C–C-Kreuzkupplungsreaktionen gründet sich auf der geringen Empfindlichkeit der intermediär auftretenden Palladiumorganyle gegenüber Luft und Feuchtigkeit, den vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen sowie der Toleranz der Kupplungsreaktionen gegenüber einer Vielzahl an funktionellen Gruppen. Dadurch ist es möglich hochfunktionalisierte Edukte einzusetzen, so dass im Vergleich zu stöchiometrischen Verfahren kürzere und selektivere Reaktionsfolgen realisiert werden können.^[41,42] Die C–C-Kreuzkupplungsreaktionen sind in mehreren Teilgebieten der Chemie von großem Interesse. Entscheidend für eine Anwendung in der Total- oder Naturstoffsynthese ist die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, die den zu betreibenden synthetischen Aufwand für die Einführung von Schutzgruppen verringert.^[43] Für industrielle Anwendungen bzw. für Routinesynthesen im Forschungslabor sind hingegen die Robustheit dieser Reaktionen sowie die breit anwendbaren Kupplungsbedingungen von Vorteil.^[39,40]

Zu den C–C-Kreuzkupplungsreaktionen zählen die Kumada-, Murahashi-, Sonogashira-, Negishi-, Suzuki-Miyaura-, Stille- und Hiyama-Reaktion. Abbildung 2.11 zeigt eine Übersicht am Beispiel der Umsetzung eines Arylhalogenids.^[41] Die Heck-Reaktion wird häufig im Zusammenhang mit den C–C-Kreuzkupplungsreaktionen genannt, unterscheidet sich aber mechanistisch deutlich von den zuvor genannten Reaktionen. So erfolgt die C–C-Knüpfung im Fall der Heck-Reaktion durch Olefininsertion in eine Pd–C-Bindung und nicht im Zuge einer reduktiven Eliminierung.

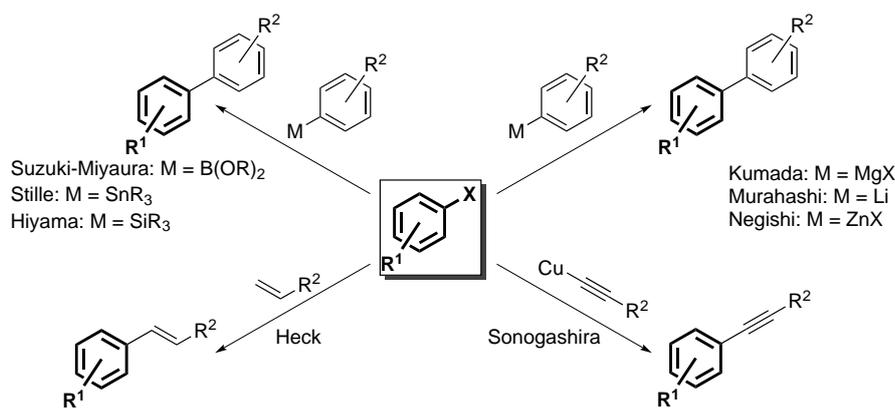


Abbildung 2.11 Verschiedene C–C-Kreuzkupplungsreaktionen am Beispiel der Umsetzung eines Arylhalogenids (modifiziert übernommen aus Referenz 38).

R, R¹, R² = einbindiger organischer Rest; X = Halogenid.

2.3 Suzuki-Miyaura-Reaktion

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion, bei der Organoborverbindungen als nukleophiler Kupplungspartner eingesetzt werden, ist eine der wichtigsten C–C-Kreuzkupplungsreaktionen. Sie wurde von der Gruppe um Akira Suzuki 1979 am Beispiel der Kupplung von 1-Alkenyl- oder 1-Alkinylhalogeniden mit 1-Alkenylboranen bzw. -boronsäureestern zur Synthese konjugierter Diene bzw. Enine vorgestellt.^[44] In den darauffolgenden Jahren gelang es die Substratpalette auf Aryl-, Allyl-, Benzyl- und Alkylhalogenide sowie im Bereich der Organoborverbindungen auf Aryl-, Alkyl- und Alkinylderivate auszuweiten, allerdings wird die Suzuki-Miyaura-Reaktion heutzutage hauptsächlich für die Kupplung von Arylhalogeniden mit aromatischen Boronsäuren, d. h. zur Synthese von Biarylen eingesetzt.^[45,46] Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist in Abbildung 2.12 gezeigt.

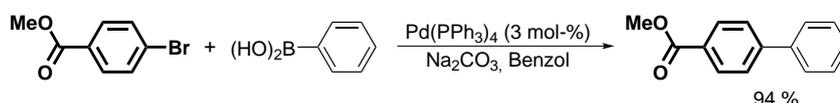


Abbildung 2.12 Synthese eines Biaryls nach Suzuki und Miyaura.^[47]

Die für die Suzuki-Miyaura-Reaktion notwendigen Organoborverbindungen sind in der Regel einfach zugänglich. Dies gelingt beispielsweise durch Hydroborierung von Alkinen oder Alkenen, die Reaktion von Lithiumorganylen bzw. Grignard-Reagenzien mit Trialkylboraten oder unter Ausnutzung Übergangsmetall-katalysierter Verfahren, wie der Kupplung von Arylhalogeniden oder Arenen mit Dialkylboronaten oder Tetraalkylhypodiboraten.^[48] Im Vergleich zu den nukleophilen Kupplungspartnern der anderen C–C-Kreuzkupplungsreaktionen zeichnen sich die Boronsäuren durch ihre thermische Stabilität, die Unempfindlichkeit gegenüber Wasser und Sauerstoff sowie durch ihre geringere Toxizität aus. Vorteilhaft gestaltet sich außerdem, dass die im Zuge der Kreuzkupplungsreaktion gebildeten Borsäurederivate durch wässrige Aufarbeitung sehr einfach abgetrennt werden können. Der zu übertragende Organylest in den eingesetzten Borverbindung weist nur eine geringe Nukleophilie auf. Dies ermöglicht zum einen die Kompatibilität der Reaktion mit einer Vielzahl an funktionellen Gruppen, erfordert zum anderen allerdings den zur Aktivierung der Organoborverbindung notwendigen stöchiometrischen Einsatz einer Base.^[45,46]

Die Suzuki-Miyaura-Reaktion hat große Bedeutung in der Naturstoffsynthese^[43] sowie den Materialwissenschaften, z. B. für die Synthese flüssigkristalliner Verbindungen,^[49,50] erlangt. Sie wird innerhalb der chemischen Industrie für die Herstellung von Pharmaka, Agro- und Feinchemikalien eingesetzt.^[39,40] Die wohl bedeutendste Anwendung ist die Synthese von 4'-Chlor-2-nitro-1,1'-biphenyl als Schlüsselschritt in der Herstellung des Fungizids Boscalid (Abbildung 2.13), welche von der BASF AG in einem Maßstab von mehr als 1 000 Tonnen pro Jahr durchgeführt wird.^[40,51]

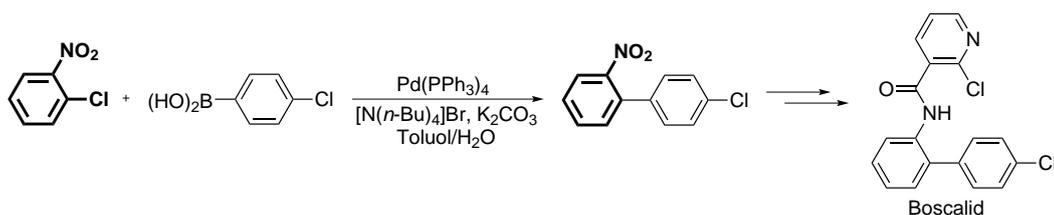


Abbildung 2.13 Industrielle Herstellung von 4'-Chlor-2-nitro-1,1'-biphenyl als Intermediat für das Fungizid Boscalid.^[51]

2.3.1 Katalysezyklus

Der Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion beinhaltet die oxidative Addition des organischen Elektrophils R–X an eine Palladium(0)-Verbindung, die Transmetallierung mit der quaternisierten Boronsäure sowie die reduktive Eliminierung des Produktes R–R' unter C–C-Verknüpfung und Rückbildung der Palladium(0)-Verbindung (Abbildung 2.14).^[41]

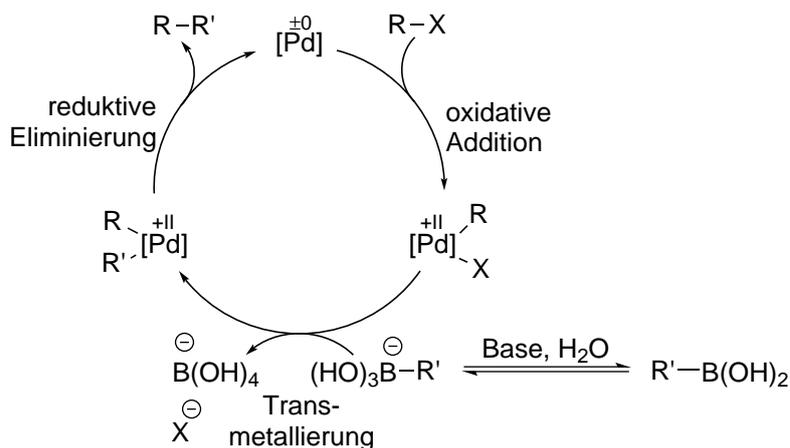
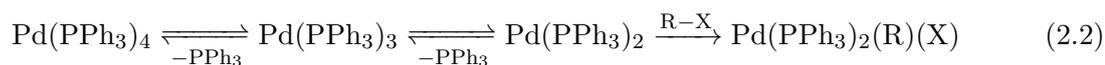


Abbildung 2.14 Katalysezyklus der Suzuki-Miyaura-Reaktion.^[41]

Die katalytische Aktivität geht von koordinativ ungesättigten 12- oder 14-VE Palladium(0)-Komplexen aus, die unter den Bedingungen der Kreuzkupplungsreaktion zunächst aus den eingesetzten Palladium(II)- oder Palladium(0)-Verbindungen gebildet werden müssen. Dies geschieht beispielsweise ausgehend vom 18-VE Komplex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ dadurch, dass katalytisch aktives $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ im Gleichgewicht mit der 18-VE Verbindung vorliegt; die oxidative Addition erfolgt aus dem Gleichgewicht heraus (Gleichung 2.2).^[41]

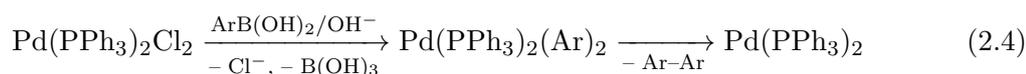


Eine weitere gebräuchliche Quelle für Palladium(0) ist $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, die *in-situ* unter Abspaltung des schwach gebundenen Olefinliganden den aktiven Palladium-Phosphin-Komplex bildet. Werden hingegen Palladium(II)-Verbindungen eingesetzt, z. B. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, müssen diese zunächst reduziert werden. Es konnte gezeigt werden, dass der intra- oder intermolekulare Angriff eines Nucleophils (z. B. AcO^- oder OH^-) auf einen palladiumgebundenen Phosphinliganden eine Möglichkeit für die Reduktion zu einem

Palladium(0)-Komplex darstellt (Gleichung 2.3). Die Triebkraft für diese Reaktion ist die Bildung des Phosphinoxids.^[52]



Eine weitere Variante ist die zweifache Organylierung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ durch die anwesende Boronsäure $\text{ArB}(\text{OH})_2$. Nach reduktiver Eliminierung von Biaryl steht die koordinativ ungesättigte Verbindung $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ zur Verfügung (Gleichung 2.4).^[41,53]



Oxidative Addition

Die oxidative Addition eines Arylhalogenids an einen koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex ist ein fundamentaler Teilschritt in allen Kreuzkupplungsreaktionen. In der metallorganischen Chemie werden für die oxidative Addition eines Moleküls $\text{X}-\text{Y}$ an einen geeigneten Metallkomplex vier verschiedene Reaktionswege unterschieden. Diese sind der Synchron-, ein $\text{S}_{\text{N}}2$ -artiger, ein ionischer sowie ein radikalischer Mechanismus, wobei sich letzterer in einen Ketten- sowie einen Nichtkettenmechanismus unterteilen lässt.^[54]

Casado und Espinet untersuchten die oxidative Addition von substituierten Iodaromaten an $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und verfolgten die Reaktion mittels ^{19}F und ^{31}P NMR Spektroskopie (Abbildung 2.15). Sie konnten zeigen, dass die oxidative Addition zunächst ausschließlich den gezeigten *cis*-Palladium(II)-Komplex liefert, der anschließend langsam zum *trans*-Komplex isomerisiert. Den umgekehrten Prozess, eine Isomerisierung des *trans*- in den *cis*-Komplex konnten sie hingegen nicht beobachten. Offenbar ist das *trans*-Isomer thermodynamisch stabiler.^[55] Die ausschließliche Bildung des *cis*-Palladium(II)-Komplexes ist nur mit einer oxidativen Addition nach dem Synchronmechanismus vereinbar.

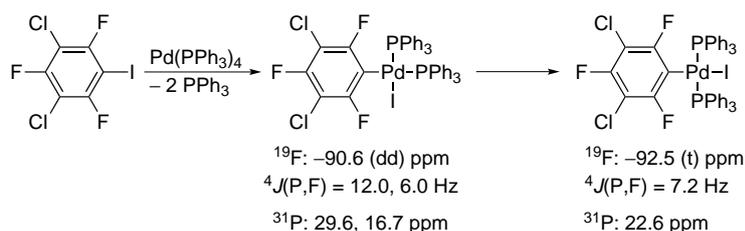


Abbildung 2.15 Untersuchung der oxidativen Addition eines Iodaromaten an $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ nach Casado und Espinet.^[55]

Bis Ende der 1990er Jahre wurden in den Palladium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen fast ausschließlich organische Bromide, Iodide und Triflate als Substrate eingesetzt, obwohl die Chloraromaten wegen ihrer geringeren Kosten und ihrer größeren Vielfalt die geeignetste Substratklasse darstellen. Bei den Bedingungen, unter denen Iod- und Bromaromaten innerhalb weniger Stunden vollständig umgesetzt werden, erwiesen sich die entsprechenden Chlorderivate als unreaktiv, was üblicherweise der hohen Bindungsdissoziationsenergie der $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung zugeschrieben wird. Abhilfe konnte an dieser Stelle durch die Verwendung von

Liganden geschaffen werden, die sich durch eine hohe σ -Donorstärke sowie einen großen räumlichen Anspruch auszeichnen.^[56] Als besonders effizient haben sich Trialkyl-, Dialkylaryl- oder Dialkylbiarylmonophosphine sowie *N*-heterozyklische Carbene herausgestellt; Abbildung 2.16 zeigt eine Übersicht ausgewählter Vertreter.^[57–67] Durch den Einsatz dieser Verbindungen ist es heute sogar möglich, desaktivierte Chloraromaten bei Raumtemperatur (25 °C) bzw. bei niedriger Katalysatorbeladung (0.01 mol-%) umzusetzen.

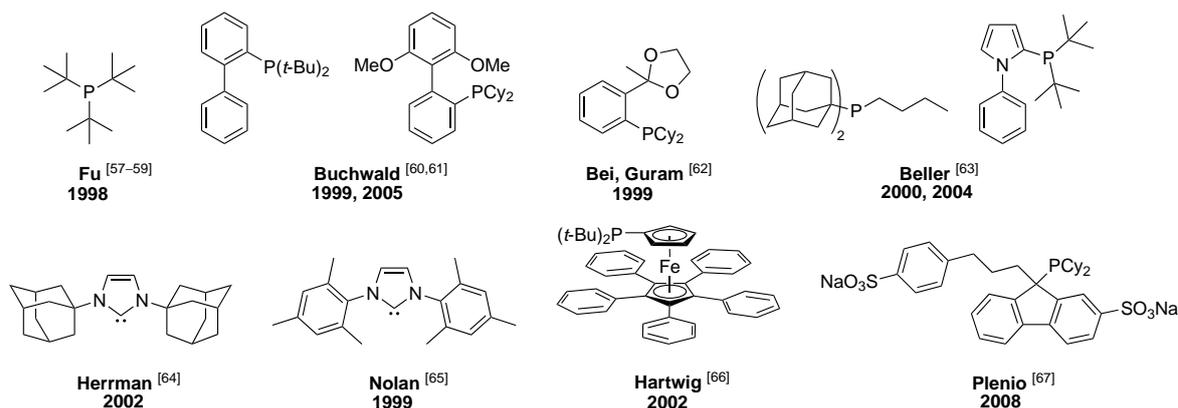


Abbildung 2.16 Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die effiziente Umsetzung von Chlorarenen in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

Hartwig sowie Brown und Jutand untersuchten für unterschiedliche Phosphinliganden *L* die oxidative Addition von Arylhalogeniden an PdL_2 . Für räumlich anspruchsvolle Vertreter (z. B. $\text{P}(t\text{-Bu})_3$) wird ein indirekt proportionaler Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses und der Phosphinkonzentration beobachtet. Offenbar ist in diesen Fällen die aktive Spezies für die oxidative Addition ein 12-VE Monophosphinpalladiumkomplex, der in einem vorgelagerten Gleichgewicht aus PdL_2 gebildet wird (Abbildung 2.17).^[68,69] Hartwig gelang außerdem die Isolierung der im Zuge der oxidativen Addition gebildeten T-förmigen, dreifach koordinierten Palladiumverbindungen. In den Festkörperstrukturen werden agostische Wechselwirkungen zwischen Palladium und einer C–H-Bindung des Phosphins gefunden, was womöglich zur Stabilisierung dieser Verbindungen beiträgt.^[70] Andere experimentelle Beobachtungen untermauern, dass bei Verwendung von räumlich anspruchsvollen Phosphinen der aktive Katalysator nur einen Liganden enthält. So beschrieb Fu, dass für $\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{P}(t\text{-Bu})_3$ in der Suzuki-Miyaura-Reaktion von Chloraromaten und aromatischen Boronsäure ein Phosphin-Palladium-Verhältnis von 1 bis 1.5 optimal ist.^[57] Hartwig stellte fest, dass $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{L}$ ($\text{L} = \text{P}(t\text{-Bu})_3$, $\text{P}(1\text{-Adamantyl})(t\text{-Bu})_2$, $\text{P}(2\text{-Adamantyl})(t\text{-Bu})_2$) deutlich schneller mit Arylhalogeniden reagiert als zuvor isoliertes PdL_2 .^[70]

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass räumlich anspruchsvolle Liganden mit hoher σ -Donorstärke die Verwendung von Chloraromaten in Kreuzkupplungsreaktionen erlauben, weil sie offenbar die Ausbildung von Monoligandpalladiumverbindungen ermöglichen. Die intermediär auftretenden 12-VE Spezies werden dabei entweder durch agostische Wechselwirkungen mit C–H-Bindungen im Ligandenrückgrat, eine weitere schwache Koordination durch ein anwesendes Heteroatom (z. B. Sauerstoff) oder durch π -Wechselwirkungen zu einem aromatischen System stabilisiert.^[56] Theoretische Arbeiten konnten diese Schlussfolgerungen

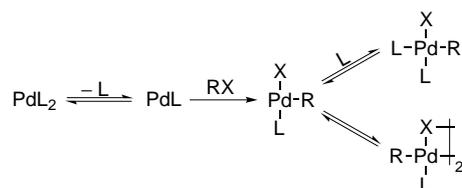


Abbildung 2.17 Oxidative Addition von RX an ein 12-VE Monophosphinpalladiumkomplex.
 L = 2-Elektronendonator; X = Halogenid; R = einbindiger organischer Rest.

untermauern. Die Berechnung der Aktivierungsbarriere für die oxidative Addition von Halogenaromaten ergab für PdL signifikant niedrigere Werte als für PdL₂.^[53]

Für die auf die oxidative Addition direkt folgende Isomerisierung müssen im Wesentlichen drei Reaktionswege betrachtet werden. Nach einem assoziativen Mechanismus wird unter Anlagerung eines zusätzlichen Liganden (z. B. Phosphin, Halogenid oder Lösungsmittel) ein pentakoordinierter Komplex gebildet, der nach Isomerisierung (z. B. über Berry-Pseudorotation) und Ligandendissoziation in den *trans*-Komplex übergeht. Die Bildung dieser Verbindung ist gleichfalls nach einem dissoziativen Mechanismus denkbar, die intermediär gebildete T-förmige Palladium(II)-Verbindung kann über einen Y-förmigen Übergangszustand isomerisieren. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit einer direkten Isomerisierung des quadratisch-planaren Palladium-Komplexes über einen tetraedrischen Übergangszustand (Abbildung 2.18). Mit Hilfe einer umfangreichen kinetischen Untersuchung der *cis-trans*-Isomerisierung konnten Casado und Espinet eine ausschließliche Isomerisierung über einen tetraedrischen Übergangszustand ausschließen. Sie formulieren aufgrund ihrer Beobachtungen insgesamt vier konkurrierende Reaktionswege, von denen sich zwei dem assoziativen und zwei dem dissoziativen Mechanismus zuordnen lassen.^[55]

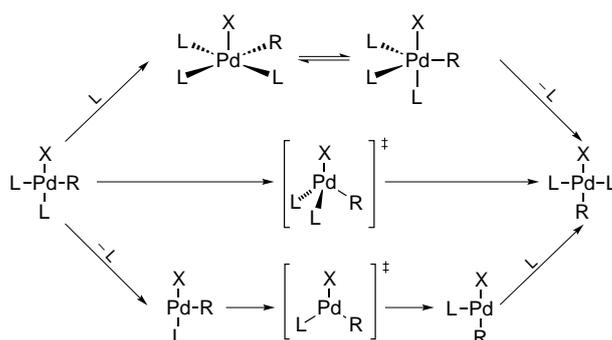


Abbildung 2.18 Mögliche Reaktionspfade der *cis-trans*-Isomerisierung von PdL₂(R)(X).
 L = 2-Elektronendonator; X = Halogenid; R = einbindiger organischer Rest.

Quantenchemische Betrachtungen dieses Prozesses schließen in Übereinstimmung mit dem Experiment die direkte Isomerisierung über einen tetraedrischen Übergangszustand aufgrund der zu hohen Aktivierungsbarriere aus.^[53,71] Die anderen zwei Reaktionswege betreffend zeigte die Gruppe um Maseras, dass für die *cis-trans*-Isomerisierung von PdL₂(R)(X) sowohl der assoziative als auch der dissoziative Mechanismus möglich sein sollte. Interessanterweise ver-

hält es sich im Fall der eng verwandten *trans-cis*-Isomerisierung der nach Transmetallierung erhaltenen Verbindung $\text{PdL}_2(\text{R})_2$ anders. Dieser Prozess sollte den quantenchemischen Rechnungen zufolge ausschließlich nach der dissoziativen Route verlaufen.^[71]

Transmetallierung

Die Transmetallierung, d. h. die Übertragung des Organylrestes von der eingesetzten Organoborverbindung auf das Palladium, bedarf im Fall der Suzuki-Miyaura-Reaktion in der Regel des stöchiometrischen Einsatzes einer Base. Dies resultiert daraus, dass sich Organoborverbindungen gegenüber dem Produkt der oxidativen Addition ($\text{PdL}_2(\text{R})(\text{X})$) inert verhalten.^[72] Lediglich bei Verwendung quaternisierter Borverbindungen, wie z. B. $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ ^[73] oder $[\text{ArB}(\text{OH})_3]^-$,^[74] kann auf den Zusatz einer Base verzichtet werden. Im Gegensatz dazu reagieren Boronsäuren mit Hydroxopalladium(II)-Komplexen und verwandte Verbindungen, die beispielsweise durch die Substitution des Halogenids durch OH^- erhalten werden, auch in Abwesenheit einer Base (Abbildung 2.19).^[72,75]

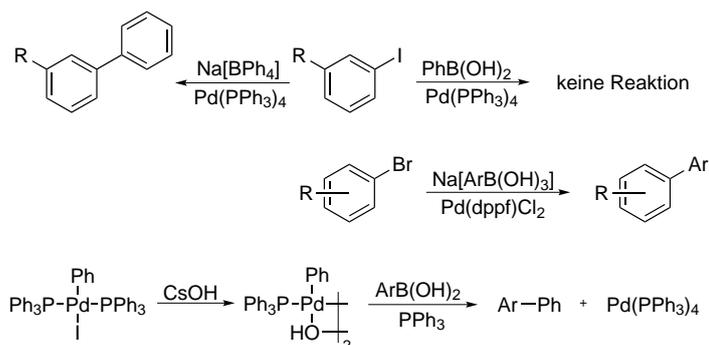


Abbildung 2.19 Untersuchungen zur Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion ohne den stöchiometrischen Einsatz einer Base.^[73–75]

In der Fachliteratur wird die Rolle der Base in der Suzuki-Miyaura-Reaktion und damit der Mechanismus der Transmetallierung kontrovers diskutiert. Nach einem Weg A (Abbildung 2.20) aktiviert die Base (vereinfacht OH^-) die Boronsäure durch Boronatbildung wohingegen sie nach einem Weg B für die Bildung eines Hydroxopalladium(II)-Komplexen verantwortlich ist.

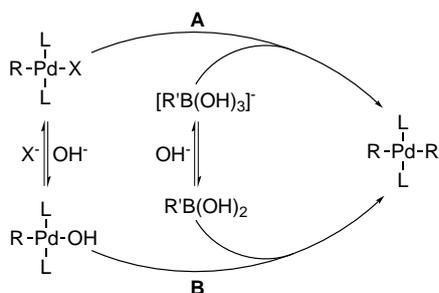


Abbildung 2.20 Zwei Reaktionspfade für die Transmetallierung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

L = 2-Elektronendonator; X = Halogenid; R , R' = einbindiger organischer Rest.

Hartwig und Carrow bestimmten vor kurzem in einer stöchiometrischen Reaktion die Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{Br})$ mit einem Aryltrihydroxyboronat sowie für die Umsetzung der äquivalenten Hydroxopalladium(II)-Verbindung mit einer Arylboronsäure in einer THF/ H_2O -Mischung (25:1). Sie stellten dabei fest, dass die Hydroxopalladium(II)-Verbindung etwa um vier Größenordnungen schneller reagiert als die Halogenidpalladium(II)-Verbindung. Unter den Bedingungen dieser Studie lagen die jeweiligen Spezies der zwei zu betrachtenden Gleichgewichtsreaktionen (Boronsäure \rightleftharpoons Boronat und $[\text{Pd}]\text{-OH} \rightleftharpoons [\text{Pd}]\text{-X}$) jeweils in ähnlichen Konzentrationen vor (zwischen 1:1 und 1:5), so dass dies als Beweis dafür angesehen werden kann, dass die Transmetallierung nach Weg B verläuft.^[75] Hierbei bleibt allerdings offen, ob sich dieser Sachverhalt generalisieren lässt oder ob die Differenzierung nach Weg A oder B stärker von den eingesetzten Substraten (Boronsäure, Halogenid) und den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Additive) abhängt.

Reduktive Eliminierung

Der letzte Schritt im Katalysezyklus ist die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes unter C–C-Verknüpfung, bei der die katalytisch aktive Palladium(0)-Spezies zurückgebildet wird; hierfür muss der Palladiumkomplex *cis*-konfiguriert vorliegen. Dieser Reaktionsschritt erfolgt im Fall von Diarylpalladium(II)-Verbindungen direkt an der vierfach koordinierten Spezies ohne vorherige Dissoziation eines Liganden.^[45] Quantenchemische Rechnungen ergeben für diesen Prozess nur sehr geringe Aktivierungsbarrieren (25–50 kJ/mol).^[53] Die Geschwindigkeit der reduktiven Eliminierung wird durch die Eigenschaften der koordinierten Liganden bestimmt, wobei hierbei zwischen Hilfs- (z. B. Phosphine) und reaktiven Liganden (Abspaltung unter C–C-Verknüpfung) unterschieden werden muss. Elektronenarme und räumlich anspruchsvolle Hilfsliganden beschleunigen die reduktive Eliminierung, wohingegen bei den reaktiven Liganden aufgrund der Stärke der Pd–C-Bindung elektronenreiche Liganden elektronenarmen überlegen sind.^[76] Systematische Abweichungen hiervon konnte Hartwig im Fall der reduktiven Eliminierung von Biarylen ausgehend von Komplexen der Art $\text{PtL}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}')$ beobachten (Diarylpalladium(II)-Verbindungen sind aufgrund einer sehr schnellen reduktiven Eliminierung häufig zu instabil, um kinetische Untersuchungen vorzunehmen. Aus diesem Grund wird sich hierbei der entsprechenden Platin(II)-Verbindungen bedient.). Für $\text{R}, \text{R}' = \text{NMe}_2$ erfolgt wie erwartet die reduktive Eliminierung schneller als bei $\text{R}, \text{R}' = \text{CF}_3$. Allerdings ist eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit für $\text{R} = \text{NMe}_2, \text{R}' = \text{CF}_3$ möglich. Offenbar wird die reduktive Eliminierung durch die Anwesenheit zweier elektronisch verschiedener Arylliganden begünstigt.^[76]

2.3.2 Synthese räumlich gehinderter Biaryle

Trotz des stetig wachsenden Verständnisses des Reaktionsmechanismus der Suzuki-Miyaura-Reaktion sowie der fortschreitenden Anwendung neuer Liganden stellt die Synthese räumlich gehinderter Biaryle bis heute eine Herausforderung dar. Di-, aber vor allem tri- und tetra-*ortho*-substituierte Biaryle sind ein prominentes Strukturmotiv in einer Reihe biologisch aktiver Naturstoffe (z. B. Vancomycin)^[77,78] sowie bedeutender Auxiliare für die homogene

Katalyse (z. B. BINAP).^[79] Diese Beispiele zeigen bereits, dass die Synthese räumlich gehinderter Biaryle sehr eng mit der atropselektiven Biarylsynthese (Abschnitt 2.3.3) verknüpft ist. Darüber hinaus finden mehrfach *ortho*-substituierte Biaryle Anwendung in den Materialwissenschaften, z. B. für flüssigkristalline Materialien^[50] oder als elektro-optische Chromophore.^[80]

Bereits 1981 stellten Suzuki und Miyaura beim Vergleich der Umsetzungen von 2-Bromtoluol und 2-Brommesitylen mit Phenylboronsäure fest, dass im Fall des *ortho*-disubstituierten Arylhalogeniden bei sonst unveränderten Bedingungen eine höhere Reaktionstemperatur und eine längere Reaktionszeit notwendig ist (Abbildung 2.21).^[47] Etwa ein Jahrzehnt später zeigten die gleichen Autoren, dass die Verwendung von Pd(PPh₃)₄ (2 mol-%) als Katalysator die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biarylen sowohl durch die Kupplung von mono- als auch von di-*ortho*-substituierten Boronsäuren ermöglicht. Hierfür ist es allerdings notwendig stärkere Basen als Na₂CO₃ (z. B. Ba(OH)₂, K₃PO₄, Cs₂CO₃) einzusetzen (Abbildung 2.21).^[81] Thallium(I)-hydroxid gestattet es sogar, die Kupplungsreaktion von Iodbenzol und Mesitylboronsäure bei 25 °C durchzuführen.^[82]

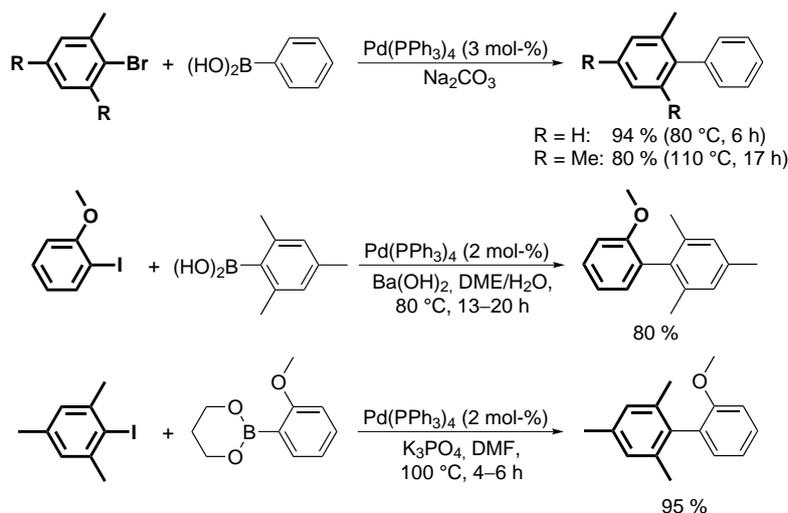


Abbildung 2.21 Vergleich der Synthese eines mono- und eines di-*ortho*-substituierten Biaryls sowie Synthese zweier tri-*ortho*-substituierter Biaryle.^[47,81]

In den folgenden Jahren wurde Pd(PPh₃)₄ in Gegenwart unterschiedlicher Basen mit gewissem Erfolg für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle eingesetzt.^[83] Die Arbeiten von Johnson und Foglesong zeigten allerdings, dass eine Anwendung in der Darstellung tetra-*ortho*-substituierte Biaryle nicht möglich ist.^[84] Fortschritte auf diesem Gebiet wurden vor ca. 15 Jahren durch die Gruppen um Fu und Buchwald erreicht. Dank der Einführung von P(*t*-Bu)₃ bzw. PCy₃^[58] sowie von 2-Biphenylphosphinen^[60] in der Suzuki-Miyaura-Reaktion war erstmalig eine breite Palette tri-*ortho*-substituierter Biaryle zugänglich. Nur wenig später gelang es Buchwald, eine generelle Synthesemethode für die Kupplung *ortho*-disubstituierter Substrate zu Biarylen mit vier *ortho*-Substituenten zu erarbeiten.^[85] Seither wurde eine Vielzahl vielversprechender Katalysatoren für die Synthese tri- und tetra-*ortho*-substituierter Bi-

ryle in der Fachliteratur vorgestellt;^[86–101] Abbildung 2.22 zeigt eine Übersicht ausgewählter Vertreter.

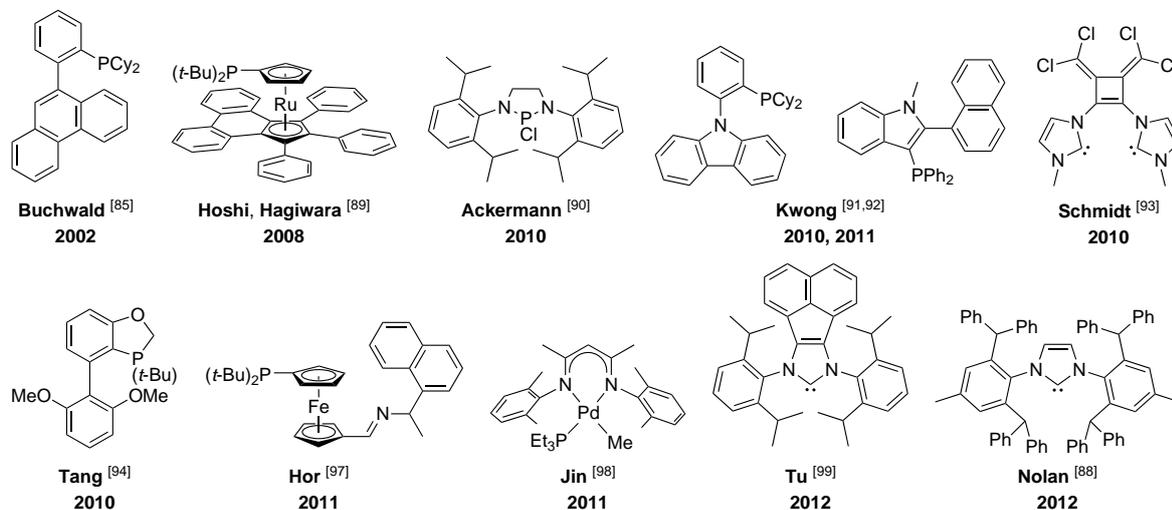


Abbildung 2.22 Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle.

Ein Vergleich dieser Verbindungen mit jenen, die für die Umsetzung unreaktiver Chloraromaten in der Suzuki-Miyaura-Reaktion entwickelt wurden, zeigt, dass für die Synthese räumlich gehinderter Biaryle neben monodentaten Phosphinen und *N*-heterozyklischen Carbenen mit sperrigen Substituenten ebenso Chelatliganden, wie das Biscarben von Schmidt^[93] und der β -Diketiminatoligand von Jin,^[98] geeignet sind. Offenbar werden für die Darstellung mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle andere Anforderungen an den Palladiumkatalysator gestellt als für die Aktivierung für C–Cl-Bindungen. Die sich daraus ergebende Schlussfolgerung, dass die oxidative Addition nicht geschwindigkeitsbestimmend ist, wird von der Beobachtung von Fu und Buchwald untermauert, dass für diese Kupplungsaufgabe die Verwendung eines Phosphins mit einem geringeren Tolman Kegelwinkel von Vorteil ist.^[58,60] Darüber hinausgehende Studien zur Untersuchung des Einflusses der elektronischen und räumlichen Eigenschaften der eingesetzten Phosphine auf die katalytische Aktivität oder Produktivität für die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle waren zu Beginn dieser Dissertation nicht bekannt.

Die besondere Eignung des Phenanthren-basierenden Biarylphosphins aus der Gruppe um Buchwald für die Kupplung räumlich gehinderter Substrate wird auf die besondere Koordination dieser Verbindung an Palladium zurückgeführt. In der Festkörperstruktur des Palladium(0)-Komplexes PdL(η^2 -dba) (L = Phosphin) ist das Palladiumatom durch das Phosphoratom, eine C=C Doppelbindung des Dibenzylidenacetons sowie die alkenartige 9,10-Doppelbindung der Phenanthryleinheit koordiniert. Der Austausch dieses Substituenten gegen 1-Naphthyl oder 2,6-Dimethylphenyl, die beide über keine alkenartige Doppelbindung verfügen, führt zu einer deutlich geringeren katalytischen Produktivität in der Synthese von 2,2',4,6,6'-Pentamethyl-1,1'-biphenyl (Abbildung 2.23).^[85] In einigen anderen Monophos-

phenen wird eine zusätzliche schwache Wechselwirkung zwischen dem Palladiumatom und einem Aromaten (Hoshi, Hagiwara)^[89] oder einem Stickstoffatom (Kwong,^[92] Hor^[97]) als Ursache für das beobachtete katalytische Verhalten angenommen.

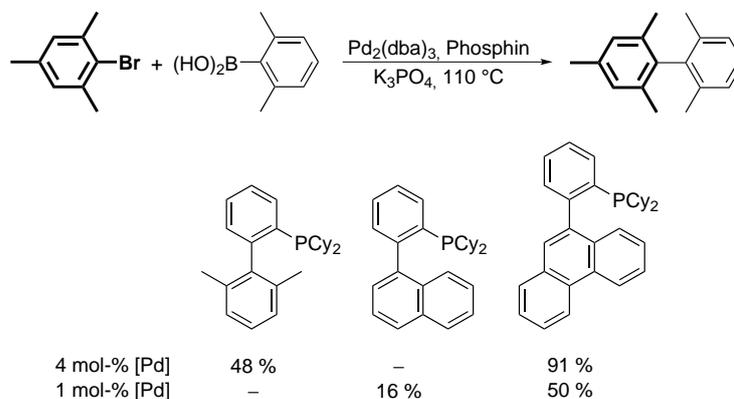


Abbildung 2.23 Vergleich dreier Biarylphosphine in der Synthese von 2,2',4,6,6'-Penta-methyl-1,1'-biphenyl.^[85]

Ein deutlich besseres Verständnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen konnte für die Anwendung *N*-heterozyklischer Carbene erreicht werden. Die grundlegenden Arbeiten hierfür legte Frank Glorius 2003 durch die Entwicklung des Konzeptes des *flexiblen sterischen Anspruchs*.^[86] Dieses fußt auf der Feststellung, dass zur Beschleunigung der einzelnen Elementarschritte der Suzuki-Miyaura-Reaktion jeweils andere Anforderungen an den Katalysator zu stellen sind. Während die oxidativen Addition unreaktiver Substrate (z. B. Chloraromaten) sowie die reduktive Eliminierung durch räumlich anspruchsvolle Liganden beschleunigt wird (siehe Abschnitt 2.3.1), ist davon auszugehen, dass derartige Liganden die Transmetallierung mit *ortho*-substituierten Boronsäuren hemmen. Die Umsetzung dieser gegensätzlichen Ansprüche in einem Liganden gelang durch die Synthese *N*-heterozyklischer Carbene abgeleitet von 4,4'-substituierten 2,2'-Bioxazolinen. Diese Verbindungen weisen zum einen ein starres trizyklisches Rückgrat auf, verfügen andererseits über flexible Cycloalkylsubstituenten. Auf diese Weise kann das Carben verschiedene Konformationen einnehmen, die sich in der Raumerfüllung um das Carben-Kohlenstoffatom unterscheiden (Abbildung 2.24). Die offene Konformation **a** ermöglicht die Anwesenheit räumlich anspruchsvoller Substrate am koordinierten Palladiumatom, wohingegen Konformation **c** die Ausbildung von Monoligandpalladiumverbindungen sowie die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes erleichtert. Der Nachweis des Vorliegens der Konformationen **a** und **b** konnte am Beispiels des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Hilfe der Tieftemperatur NMR Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse geführt werden.^[86]

Die Ringgröße des Cycloalkylsubstituenten beeinflusst die katalytischen Eigenschaften der Carbene. Cyclopentyl- und -hexyl-substituierte Verbindungen können für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle bei 25 °C eingesetzt werden. Die Cycloheptyl-, -octyl- und -dodecyl-Derivate erlauben darüber hinaus die Kupplung *ortho*-disubstituierter Chloraromaten mit *ortho*-disubstituierten Boronsäuren. Durch die IR spektroskopische Bestimmung des

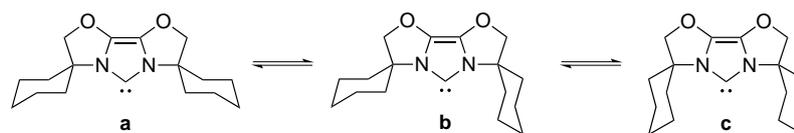


Abbildung 2.24 Drei Konformere eines *N*-heterozyklischen Carbens abgeleitet von 4,4'-substituierten 2,2'-Bioxazolinen (übernommen aus Referenz 86).

Tolman Electronic Parameters konnte Glorius zeigen, dass das unterschiedliche katalytische Verhalten nicht durch geänderte σ -Donor- oder π -Akzeptoreigenschaften, sondern ausschließlich durch den veränderten räumlichen Anspruch der Carbene hervorgerufen wird.^[86]

Das Konzept des *flexiblen sterischen Anspruchs* wurde in den Folgejahren von Organ,^[100] Dorta^[95,96] und Nolan^[88] auf andere *N*-heterozyklische Carbene übertragen (Abbildung 2.25). Mit Hilfe der 2011 und 2012 vorgestellten Verbindungen ist es sogar möglich, tetra-*ortho*-substituierte Biaryle ausgehend von Chloraromaten bei 25 °C zu erhalten, ohne dass hierfür mehr als 1 mol-% des Katalysator eingesetzt werden müssen.

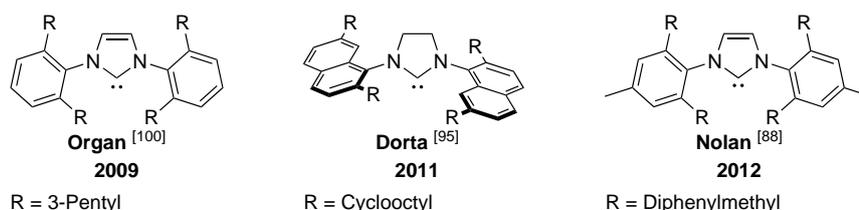


Abbildung 2.25 *N*-heterozyklische Carbene zur Synthese tetra-*ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion.

2.3.3 Atropselektive Biarylkupplung

In Biarylen, die mehrere *ortho*-Substituenten tragen, ist die Drehung um die Biarylachse (C–C Einfachbindung) gehindert. Für Moleküle, die höchstens C_2 -Symmetrie aufweisen, muss es deshalb in Abhängigkeit der zu überwindenden Energiebarriere bei gegebener Temperatur möglich sein, zwei Konformere zu trennen. Für dieses Verhalten wurde von Kuhn 1933 der Begriff Atropisomerie eingeführt. Atropisomere Biaryle gehören zur Klasse der axial-chiralen Moleküle.^[78] Die Höhe der Energiebarriere wird im Wesentlichen durch die van-der-Waals-Radien sowie die Anzahl der *ortho*-Substituenten bestimmt. Darüber hinaus führen räumlich anspruchsvolle Substituenten in *meta*-Position sowie Substituenten in *para*-Position, die einen $-M$ -Effekt ausüben, zu einer Erhöhung der Rotationsbarriere. Konformative Stabilität der Atropisomere liegt bei 25 °C in den meisten tri-*ortho*-substituierten und praktisch allen tetra-*ortho*-substituierten Biarylen vor. In diesen Verbindungen liegt die freie Aktivierungsenthalpie für die Drehung um die C–C Einfachbindung in der Regel oberhalb von 100 kJ·mol⁻¹.^[78]

Chirale Biaryle, mit einer rotationsgehinderten Achse sind, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ein prominentes Strukturmotiv in biologisch aktiven Naturstoffen^[77,78]

sowie in bedeutenden Auxiliaren für die homogene Katalyse.^[79] Die biologische oder technologische Wirkung dieser Verbindungen wird vielfach maßgeblich durch die Konfiguration der Chiralitätsachse bestimmt.^[78] Aus diesem Grund kommt der atropselektiven Biarylsynthese eine besondere Bedeutung zu. Im Fall der Suzuki-Miyaura-Reaktion sind sowohl diastereoselektive als auch enantioselektive Kupplungen bekannt, wobei für Erstere Substrate mit zentraler Chiralität oder solche mit planarer Chiralität Anwendung finden.

Atropdiastereoselektive Kupplungen

Uemura *et al.* entwickelte eine leistungsfähige Synthesemethode für enantiomerenreine axial-chirale Biaryle ausgehend von enantiomerenreinen planar-chiralen Arenchromtricarbonylkomplexen. Diese Vorgehensweise hat mehrere Vorteile: a) durch die Koordination des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexfragmentes an das Aren wird die Kohlenstoff-Halogen-Bindung geschwächt, was die Reaktivität in der oxidativen Addition erhöht und damit die Möglichkeit eröffnet mildere Kupplungsbedingungen anzuwenden; b) das koordinierte Metallkomplexfragment schirmt eine Seite des Arens ab, wodurch höhere Diastereoselektivitäten in der Kupplungsreaktion erreicht werden; c) der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Baustein kann einfach aus dem Molekül entfernt werden und d) prinzipiell sind beide Enantiomere des Biaryls zugänglich. Nachteilig gestalten sich zum einen die aufwendige Synthese der benötigten enantiomerenreinen Arenchromtricarbonylkomplexe und die Empfindlichkeit dieser Zwischenstufen.

Ausgehend von **K-19** wurden durch die Umsetzung mit 2-Tolylboronsäure das kinetische *syn*-Produkt **K-20a** und das thermodynamische *anti*-Produkt **K-20b** erhalten je nachdem ob die Reaktion in Methanol bei 75 °C oder in Xylol bei 140 °C durchgeführt wurde. Nach Reduktion des Aldehyden, Veresterung mit Acetanhydrid und anschließender Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments wurden beide Enantiomere **K-21** in optisch reiner Form isoliert (Abbildung 2.26). Die Autoren konnten diese Methode als Schlüsselschritt für die Totalsynthese des Naturstoffs (-)-Steganon anwenden.^[102]

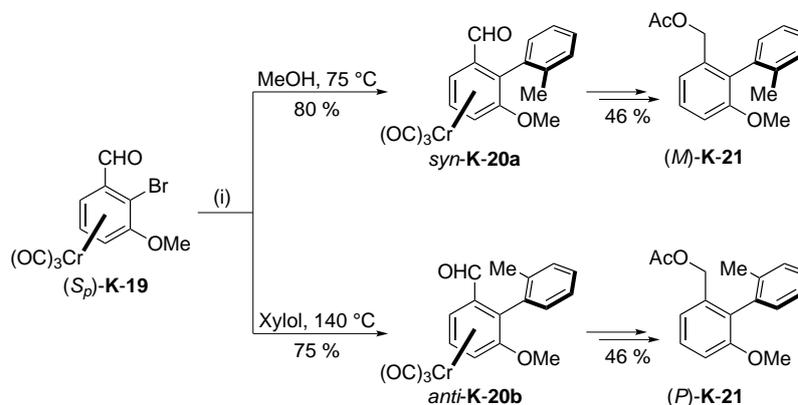


Abbildung 2.26 Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion an einem planar-chiralen Arenchromtricarbonylkomplex.^[102]

(i) 2-Tolylboronsäure, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 .

Eine andere Möglichkeit zur diastereoselektiven Biarylsynthese bietet der Einsatz von Arylhalogeniden, die in der Nähe der Abgangsgruppe ein stereogenes Zentrum tragen. Colobert *et*

al. erhielt nach diesem Ansatz axial-chirale Biaryle mit hoher Diastereoselektivität ausgehend von β -Methoxysulfoxid **K-22** (Abbildung 2.27). Der Einsatz des äquivalenten nicht stereogenen Sulfons in dieser Kupplungsreaktion, bei der das Biaryl mit einem Diastereomerenüberschuss von 70 % isoliert wird, zeigt zwar, dass das chirale Kohlenstoffatom einen stärkeren Einfluss auf die asymmetrische Induktion ausübt, untermauert allerdings auch, dass nur bei Anwesenheit beider Chiralitätszentren vollständige Kontrolle über die Konfiguration der Biarylachse besteht. Darüber hinaus ist die relative Konfiguration der zwei Chiralitätszentren entscheidend für die Diastereoselektivität der Suzuki-Miyaura-Reaktion. Die Verwendung des Epimers von **K-22** mit umgekehrter Konfiguration am benzylichen Kohlenstoffatom ergibt Biaryl **K-23** in einem Diastereomerenverhältnis von lediglich 45:55.^[103]

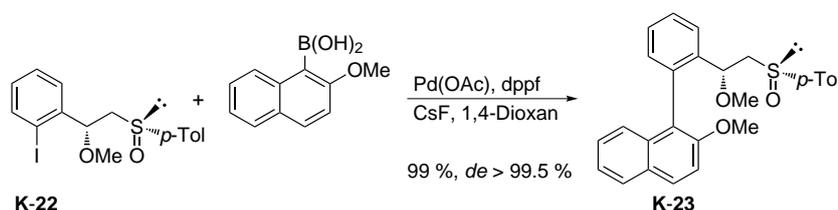


Abbildung 2.27 Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion an einem Arylhalogeniden mit zwei stereogenen Zentren.^[103]

Vor kurzem übertrug die gleiche Gruppe diese Erkenntnisse auf das chirale Sulfoxid **K-24**. Vorteilhaft gestaltet sich hierbei die Möglichkeit das Sulfoxid zum Thioether zu reduzieren, wodurch beispielsweise das ausschließlich axial-chirale Biaryl **K-26** in enantiomerenreiner Form zugänglich ist (Abbildung 2.28). Das funktionalisierte Biaryl kann wiederum als Ausgangsverbindung für die Synthese axial-chiraler Auxiliare für die asymmetrische Katalyse oder in der Totalsynthese axial-chiraler Naturstoffe dienen.^[104]

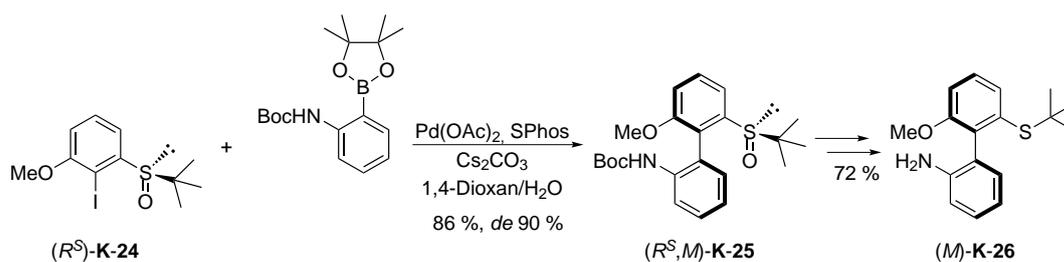


Abbildung 2.28 Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion und anschließende Überführung in ein nur axial-chirales Biaryl.^[104]
SPhos = 2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl.

Eine hohe Diastereoselektivität wird nur erreicht, wenn sich die bereits vorhandenen Chiralitätselemente in der Nähe der zu knüpfenden Biarylachse befinden. Dies kann für die Suzuki-Miyaura-Reaktion im Zuge der Totalsynthese des Glycopeptids Vancomycin, die von Nicolaou *et al.* entwickelt wurde, nicht sichergestellt werden. Die Reaktion des enantiomerenreinen Aryliodids **K-27** mit einer substituierten Arylboronsäure ergibt das Kupplungsprodukt in einer Ausbeute von 80 %; allerdings werden die beiden epimeren Verbindungen **K-28a** und **b** zu gleichen Anteilen gebildet (Abbildung 2.29). Für eine diastereoselektive Biarylkupplung

ist deshalb der Einsatz eines chiralen Phosphins (BINAP) nötig.^[105]

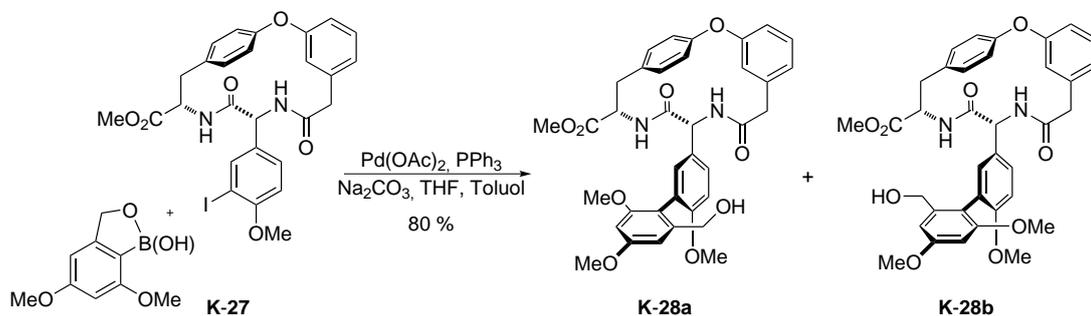


Abbildung 2.29 Diastereoselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion im Zuge der Totalsynthese des Glycopeptids Vancomycin.^[105]

Atropenantioselektive Kupplungen

Von der ersten atropenantioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion berichteten im Jahr 2000 die Gruppen um Cammidge^[106] und Buchwald.^[107] Als chirale Liganden kamen hierbei neben etablierten axial- und planar-chiralen Phosphinen und Aminen das axial-chirale Biarylphosphin (*S*)-**K-29** zum Einsatz. Das Protokoll von Buchwald ermöglicht die Synthese funktionalisierter Biaryle mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 92%. Die anschließende Überführung des Phosphonats **K-30** in das Phosphin **K-31** eröffnet so einen katalytischen Zugang zu enantiomerenreinen Biarylphosphinen (Abbildung 2.30).^[107,108]

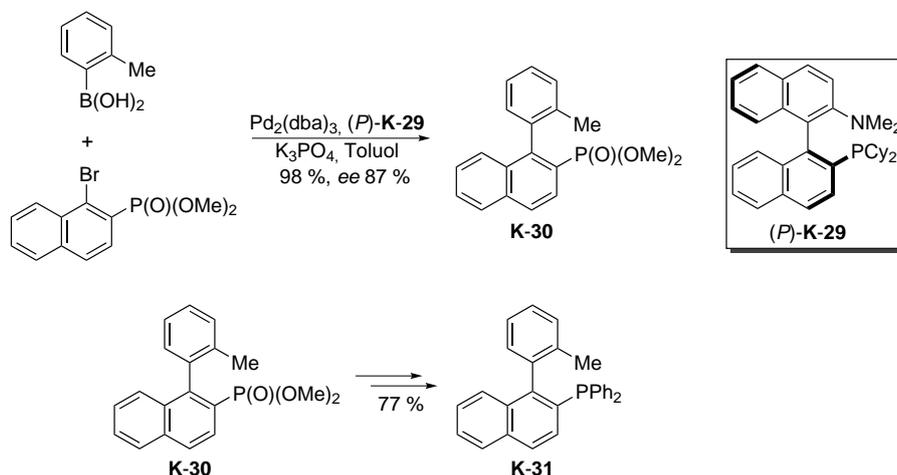


Abbildung 2.30 Enantioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion und anschließende Überführung in ein axial-chirales Biarylphosphin.^[107,108]

In Fortführung der Arbeiten von Cammidge *et al.* wurde gezeigt, dass enantiomerenrein erhältliche Verbindungen, z. B. BINAP, BINAM oder von Ugi's Amin abgeleitete planar-chirale Ferrocenylphosphine, die in anderen asymmetrischen Reaktionen bereits besonders erfolgreich eingesetzt wurden, ausgezeichnete Enantiomerenüberschüsse liefern.^[109–112] Darüber hinaus wurden eine Reihe enantiomerenreiner zentral- und/oder axial-chiraler Liganden für die atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion vorgestellt;^[113–123] Abbildung 2.31

zeigt eine repräsentative Auswahl. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer asymmetrischen Kupplungsreaktion mit nanopartikulärem Palladium in Gegenwart chiraler Liganden. [124,125]

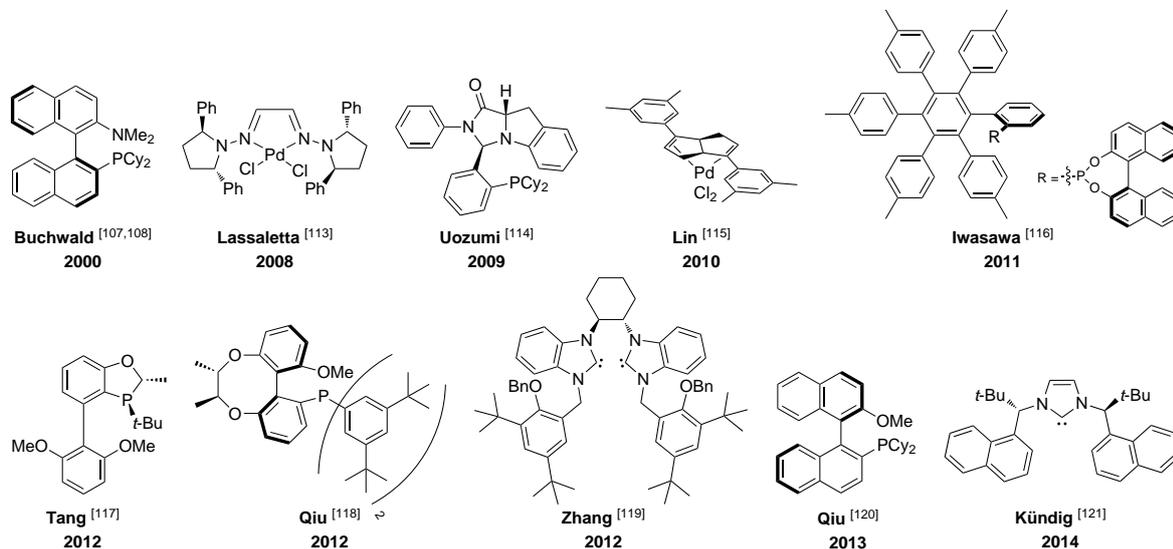


Abbildung 2.31 Ausgewählte literaturbeschriebene Verbindungen für die atropenantioselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion.

Die Synthese räumlich gehinderter Biaryle sowie die atropselektive Biarylsynthese über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion werden innerhalb der Fachliteratur fast ausschließlich als separate Forschungsthemen betrachtet. Es existieren lediglich zwei sehr aktuelle Beispiele dafür, dass ein effizienter Katalysator für die Synthese drei- und vierfach *ortho*-substituierter Biaryle für eine Anwendung in einer atropselektiven Kupplungsreaktion weiterentwickelt wurde. [96,117] Viele der Phosphine und *N*-heterozyklischen Carbene, welche die Synthese räumlich gehinderter Biaryle bei niedriger Katalysatorbeladung (≤ 1 mol-%) und Temperaturen zwischen 25 und 100 °C innerhalb von Stunden erlauben, weisen den Nachteil auf, entweder achiral oder nicht enantiomerenrein zugänglich zu sein (Abbildung 2.22). Andererseits zeichnen sich die in Gegenwart enantiomerenreiner Liganden durchgeführten atropselektiven Biarylsynthesen häufig durch die Notwendigkeit sehr hoher Katalysatorbeladungen (≥ 5 mol-%) und Reaktionszeiten im Bereich einiger Tage aus. Dieses Missverhältnis kann am Beispiel der Synthese von 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl unter Verwendung zwei verschiedener Ferrocenylphosphine verdeutlicht werden (Abbildung 2.32). Zwar ergibt planar-chirales (*R,S_p*)-1-(2-(Diphenylphosphino)ferrocenyl)-*N,N*-dimethylethanamin [111] das Kupplungsprodukt mit hoher Enantioselektivität, allerdings ist im Vergleich zu racemischen *N*-(1-(1-Naphthyl)ethyl)-(1'-(di-*tert*-butylphosphino)ferrocenyl)methanimin [97] eine deutlich höhere Palladium- und Phosphinbeladung sowie die dreifache Reaktionszeit nötig, um eine vergleichbare Ausbeute zu erzielen.

Wie das Beispiel in Abbildung 2.32 zeigt, ist ein planar-chirales Ferrocen ein geeignetes Strukturmotiv für eine atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion. Allerdings sind deutliche Fortschritte bezüglich der Katalysatoreffizienz nötig.

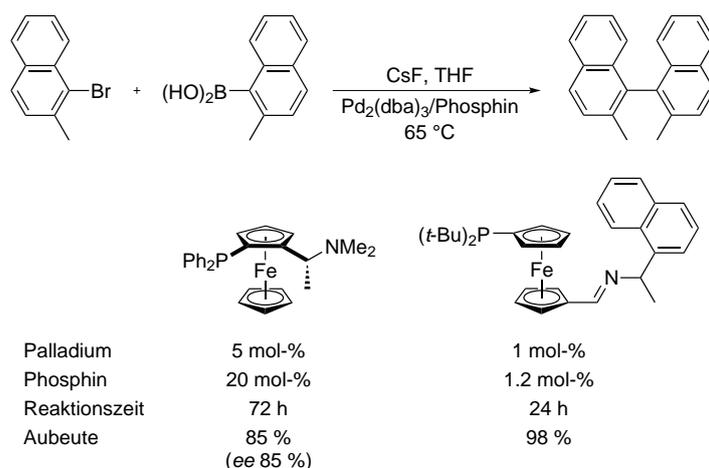


Abbildung 2.32 Synthese von 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl unter Verwendung zwei verschiedener Ferrocenylphosphine.^[97,111]

Auf dem Gebiet der planar-chiralen Verbindungen sind neben den von *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethanamin abgeleiteten Mono- und Diphosphinen bisher die in Abbildung 2.33 gezeigten Ferrocene sowie ein [2.2]Paracyclophan für die atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion beschrieben.^[123,126–128] Das von Johannsen vorgestellte planar-chirale Dicyclohexylsubstituierte Ferrocen zeigt dabei mit mäßigen 54% *ee* bei der Synthese von 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl die höchste Enantioselektivität.^[126] Dies zeigt, dass bislang keine planar-chiralen Suzuki-Miyaura-Katalysatoren beschrieben sind, die atropisomere Biaryle in exzellenten Enantiomerenüberschüssen in effizienter Weise herzustellen vermögen, wodurch weitere Anstrengungen auf diesem Forschungsgebiet gerechtfertigt werden.

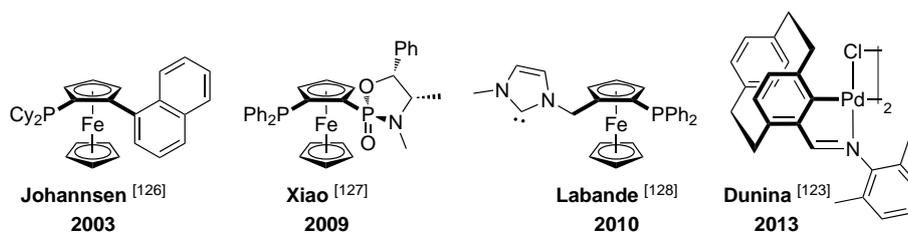


Abbildung 2.33 Planar-chirale Verbindungen für die atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion.

2.4 P,O-substituierte Ferrocene

In einer vorangegangenen Arbeit wurde die Synthese P,O-substituierter Ferrocene durch *ortho*-dirigierte Lithiierung des Ferrocenylarylethers **K-32** und anschließende Phosphinylierung untersucht. Das dafür notwendige Edukt **K-32** wird nach einer Vorschrift von Plenio durch die Kupfer(I)-katalysierte Kupplung von Iodferrocen und 4-*tert*-Butylphenol erhalten.^[129] Die *ortho*-dirigierte Funktionalisierung des Ferrocens ergibt in Abhängigkeit des Substrat:*n*-BuLi Verhältnis bis zu vier verschiedene Phosphinoferrocene *rac*-**K-33–36** (Abbildung 2.34). Das Substitutionsmuster des Sauerstoff-funktionalisierten Cyclopentadienyl- sowie des Phe-

nylringes ist dabei in Übereinstimmung mit dem *ortho*-dirigierenden Effekt des Ethersubstituenten.^[130]

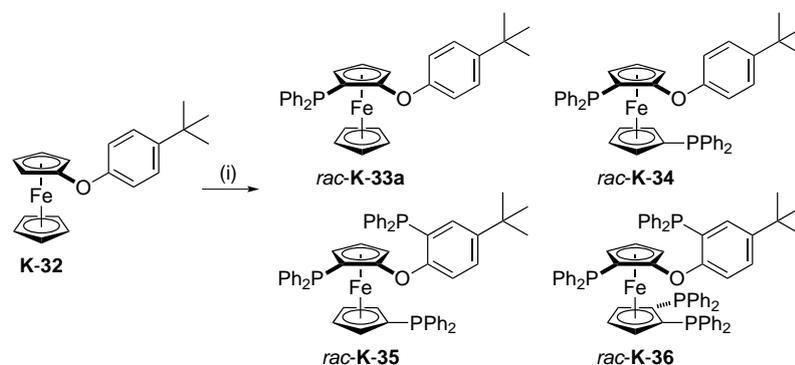


Abbildung 2.34 *Ortho*-dirigierte Funktionalisierung des Ferrocenylarylethers **K-32**.^[130]
(i) 1. *n*-BuLi/tmeda, *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. ClPPh₂, -78 °C, 1 h.

Bei einem **K-32**:*n*-BuLi Verhältnis von 1:1 ist es möglich, die Monophosphinoferrrocene **rac-K-33a** und **b** nach säulenchromatographischer Abtrennung diphosphinylierter Verbindungen in Ausbeuten von 64 bzw. 55 % zu isolieren (Abbildung 2.35). Im Gegensatz dazu, muss die Synthese des Dicyclohexyl-substituierten Ferrocens **rac-K-33c** in einem zweistufigen Prozess erfolgen, wobei Tri-*n*-butylzinn-funktionalisiertes **rac-K-37** als Zwischenstufe durchlaufen wird.

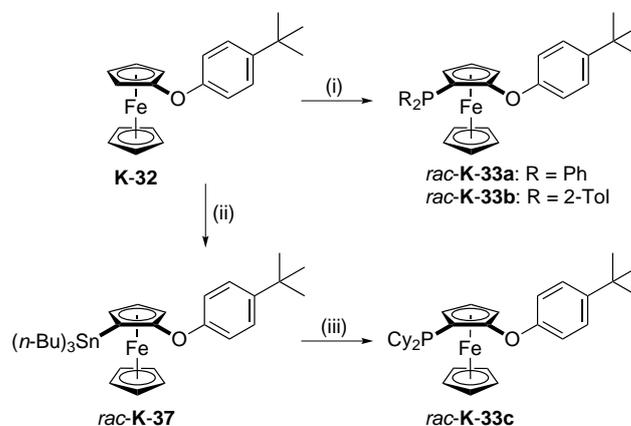


Abbildung 2.35 Synthese der P,O-substituierten Ferrocene **rac-K-33a-c**.^[130]
(i) 1. *n*-BuLi/tmeda, *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. ClPR₂, THF, -78 °C, 1 h (R = Ph (64 %), 2-Tol (55 %)). (ii) 1. *n*-BuLi/tmeda, *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. ClSn(*n*-Bu)₃, THF, -78 °C, 1 h (23 %). (iii) 1. *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; 2. ClPCy₂, -78 °C, 1 h (91 %).

Die Phosphinoferrrocene wurden in Gegenwart von Pd₂(dba)₃ in der Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt. Phosphin **rac-K-33c** eignet sich aufgrund der hohen Lewis-Basizität sowie des räumlichen Anspruchs dieser Verbindung für die Umsetzung aktivierter, nicht aktivierter sowie deaktivierter Chloraromaten mit verschiedenen Boronsäuren. Interessanterweise stellte sich heraus, dass Di(2-tolyl)-substituiertes Ferrocen **rac-K-33b** die Synthese dreifach *ortho*-substituierter Biaryle bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol-% sowie einer Reaktionstemperatur von lediglich 50 °C ermöglicht. Zwei repräsentative Beispiele sind in Abbildung 2.36 gezeigt.

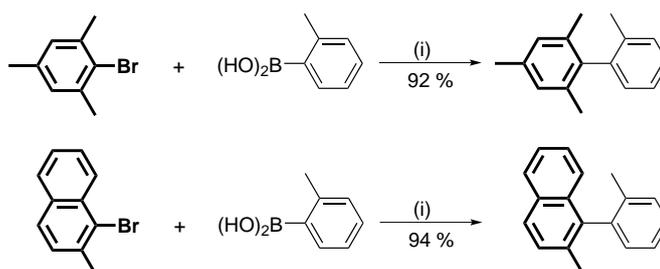


Abbildung 2.36 Anwendung des P,O-substituierten Ferrocens *rac*-**K-33b** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion.^[130]

(i) K_3PO_4 , $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, *rac*-**K-33b**, Toluol, 0.1 mol-% [Pd], 50 °C, 24 h.

Für eine Anwendung dieser Verbindung in einer atropselektiven Kupplungsreaktion galt es, eine stereoselektive Syntheseroute für diese Verbindung zu entwickeln. In Anlehnung an die bereits diskutierten Arbeiten von Snieckus *et al.* (Abschnitt 2.1.3) wurde für die Lithiierung von Ferrocen **K-32** die Stickstoffbase tmeda durch das chirale Alkaloid (–)-Sparteine ersetzt. Dieses Protokoll ergab das planar-chirale Ferrocen allerdings nur mit einem Enantiomerenüberschuss von 40%. Die Anwendung des erhaltenen scalemischen Phosphins in einer atropselektiven Kupplungsreaktion war erwartungsgemäß nicht erfolgreich.^[130]

In jüngster Zeit wurde von unserer Arbeitsgruppe ein alternativer Zugang zu P,O-substituierten Ferrocenen über eine anionische Phospho-Fries-Verschiebung vorgestellt. Diese gelingt an Ferrocen **K-38** durch Deprotonierung mit LDA bei –30 °C (Abbildung 2.37). Gebildetes *rac*-**K-39** wurde in 94 %-iger Ausbeute isoliert. Diese Reaktion ist das erste Beispiel für eine anionische Phospho-Fries-Verschiebung an einer metallorganischen Verbindung. Phosphonat *rac*-**K-39** konnte anschließend zum primären Phosphin *rac*-**K-40** reduziert werden, welches über eine P–C-Kreuzkupplungsreaktion in Gegenwart von Palladium Diphenylphosphinoferrocen *rac*-**K-41** in 52 %-iger Ausbeute liefert.^[131]

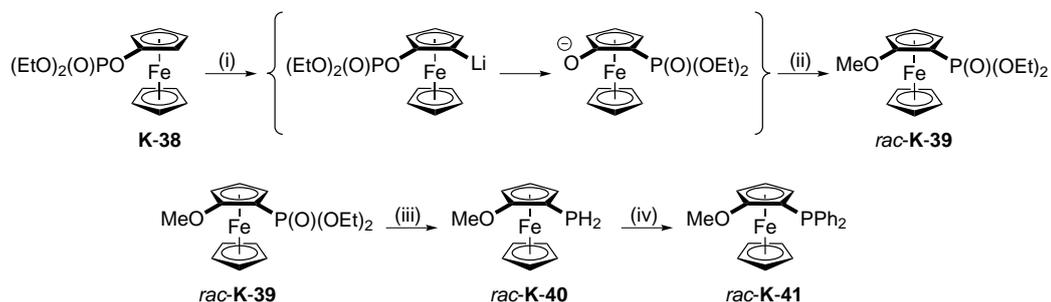


Abbildung 2.37 Synthese von *rac*-**K-39** ausgehend von **K-38** über eine anionische Phospho-Fries-Verschiebung und anschließende Überführung in *rac*-**K-41**.^[131]

(i) LDA (2 Äq.), THF, –30 °C, 4 h. (ii) SO_4Me_2 (3 Äq.), –30 → 50 °C, 1 h (94 %). (iii) 1. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (4 Äq.), ClSiMe_3 (4 Äq.), THF, 25 °C; 2. *rac*-**K-39**, 40 °C, 12 h. (iv) $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (2 Äq.), K_3PO_4 (2 Äq.), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (4 mol-%), Toluol, 110 °C, 12 h (52 %).

3 Theoretischer Teil

3.1 P,O-substituierte Ferrocene

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits planar-chirale P,O-substituierte Ferrocene abgeleitet von Ferrocenylarylethern synthetisiert und in der Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt.^[130] Eine Anwendung dieser Verbindungen in atropselektiven Varianten dieser Kreuzkupplungsreaktion war allerdings nicht erfolgreich, weil die Ferrocene nicht in enantiomerenreiner Form erhalten werden konnten. Aus diesem Grund galt es zu prüfen, ob die strukturell ähnlichen Verbindungen des Typ **I** über eine diastereoselektive *ortho*-dirigierte Lithiierung von chiralen, enantiomerenreinen Ferrocenylalkylethern zugänglich sind (Abbildung 3.1).

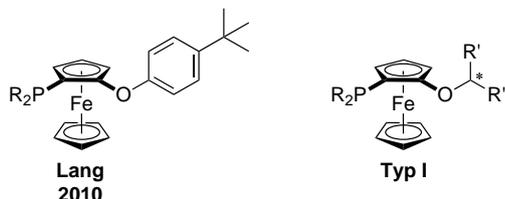


Abbildung 3.1 Planar-chirale P,O-substituierte Ferrocene.
R, R', R''= einbindiger organischer Rest.

3.1.1 Synthese der Ferrocenylalkylether

Ferrocenylalkylether **A-4** können im Sinne einer Williamson'schen Ethersynthese aus Hydroxyferrocen (**A-3**) und einem geeigneten Elektrophil RX, z. B. Alkylhalogenid oder -tosylat, in Gegenwart einer Base dargestellt werden.^[132,133] Ferrocen **A-3** wird durch Verseifen von Ferrocenylacetat (**A-2**) erhalten,^[132,134,135] welches wiederum aus Iodferrocen (**A-1a**) durch Kupfer(I)-vermittelte Kupplung mit Essigsäure zugänglich ist (Abbildung 3.2).^[136] Auf eine Isolierung des als sehr luftempfindlich beschriebenen Hydroxyferrocenes wird meist verzichtet,^[137] da die Synthese von **A-4** als Eintopfverfahren durchgeführt werden kann.^[136,138,139] Darüber hinaus finden Ferrocenylsilylether, welche z. B. durch die Reaktion von Lithioferrocen mit Bis(trialkylsilyl)peroxid zugänglich sind, als synthetisches Äquivalent für Hydroxyferrocen Anwendung.^[140]

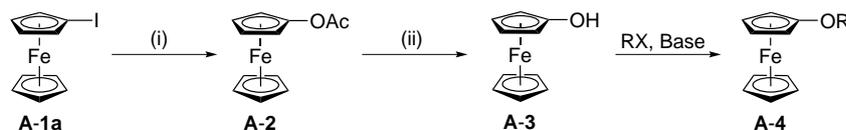


Abbildung 3.2 Synthese von Ferrocenylalkylethern.

(i) AcOH, Cu₂O, CH₃CN, Rückfluss, 3 h (93 %). (ii) 1. KOH, EtOH/H₂O, Rückfluss, 20 min; 2. HCl, EtOH/H₂O, 25 °C, 10 min (95 %).

Die Synthese von Ferrocenylalkylethern über eine Williamson'sche Ethersynthese ist in der

Fachliteratur auf primäre Alkylderivative beschränkt. Abweichend davon waren zu Beginn dieser Arbeiten lediglich Isopropoxy- und *tert*-Butoxyferrocen bekannt, welche allerdings durch Photolyse von Haloferrocenen in einer wässrigen Lösung der Alkohole in 21 bzw. 8%iger Ausbeute erhalten wurden.^[141] Der Einsatz sekundärer Alkylderivate in der Synthese von **A-4** ist jedoch von Interesse, da auf diese Weise die größte Nähe zwischen der Ferrocenyleinheit und einem asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom hergestellt werden kann. Dies sollte wiederum für die *ortho*-dirigierte diastereoselektive Lithierung von Vorteil sein. Die Umsetzung von Ferrocenylacetat mit Cyclohexylbromid in Gegenwart von Kaliumhydroxid lieferte allerdings Cyclohexyloxyferrocen **A-4a** lediglich in einer Ausbeute von 3% (Abbildung 3.3). Die Verwendung strukturell verwandter Elektrophile abgeleitet von (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-Menthol (Menthylchlorid, Menthylmethansulfonat, Menthyl-4-nitrobenzolsulfonat) in der Umsetzung mit Ferrocenylacetat oder Hydroxyferrocen war ebenso nicht erfolgreich.

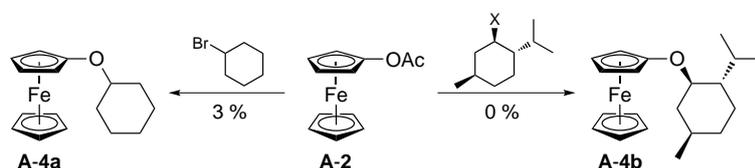


Abbildung 3.3 Umsetzung von Ferrocenylacetat mit sekundären Alkylderivativen.
Reaktionsbedingungen: KOH, DMF, 100 °C, 18 h. X = Cl, OSO₂Me₂, OSO₂-4-NO₂-C₆H₄

Offenbar ist ein nukleophiler Angriff von Hydroxyferrocen bzw. dessen Anion an die verwendeten sekundären Alkylhalogenide nicht bzw. nur schwer möglich. Aus diesem Grund wurde versucht, eine Ferrocenverbindung als Elektrophil einzusetzen, was durch die Umsetzung von Iodferrocen mit Menthol in einer Ullmann-artigen Reaktion in Gegenwart einer Kupfer(I)-verbindung realisiert werden sollte. Hierfür fand zunächst ein Protokoll von Buchwald Anwendung (CuI, 1,10-Phenanthrolin, Cs₂CO₃, Toluol, 90 °C), welches für die selektive O-Arylierung von α,ω -Aminoalkoholen erarbeitet wurde.^[142] Allerdings konnte nach diesem Verfahren kein Menthoxyferrocen (**A-4b**) erhalten werden. Im Gegensatz dazu lieferten die Reaktionsbedingungen von Bolm (CuI, KO-*tert*-Bu, NMP, 70 °C), die ursprünglich für die Synthese Stickstoff-substituierter Ferrocene entwickelt wurden,^[143] neben unumgesetzten Iodferrocen **A-4b** in ca. 10%-iger Ausbeute. Das Produkt war allerdings zu einem geringen Anteil mit *tert*-Butoxyferrocen verunreinigt. Offenbar konkurriert die eingesetzte Base KO-*tert*-Bu mit dem Nukleophil. Dies lässt sich durch den Einsatz des Natriumsalzes von Menthol, das aus der Umsetzung des Alkohols mit Natriumhydrid in NMP zugänglich ist, vollständig vermeiden. Darüber hinaus kann unter diesen Bedingungen Ferrocenylalkylether **A-4b** in guten Ausbeuten (64%) isoliert werden. Eine weitere Steigerung der Ausbeute auf 82% ist durch den Einsatz von 2,2'-Bipyridin als Ligand für Kupfer(I) möglich.

Ullmann-artige Reaktionen werden häufig mit katalytischen Mengen einer Kupferverbindung durchgeführt. Die Synthese von **A-4b** in Gegenwart von 0.1 Äquivalenten CuI liefert allerdings nur eine Ausbeute von 19%. Dies belegt zwar, dass diese Kupplungsreaktion bezogen auf Kupfer(I) substöchiometrisch ist, zeigt andererseits aber, dass Desaktivierungsprozesse die Produktivität des Katalysators deutlich beeinträchtigen. Aus diesem Grund wurde für al-

le weiteren Reaktionen mit stöchiometrischen Mengen CuI gearbeitet. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die verwandte Synthese von Ferrocenylarylethern sehr gute Ausbeuten bei Verwendung von 5 mol-% eines Kupferkatalysators ermöglicht. [129]

Tabelle 3.1 Kupfer(I)-vermittelte Synthese der Ferrocenylalkylether **A-4**. ^a

$$\text{A-1a} \xrightarrow{\text{NaOR}} \text{A-4}$$

Eintrag	Alkohol	Ausbeute / % ^b	Eintrag	Alkohol	Ausbeute / % ^b
1		45	6		76
2		82, 19 ^c	7		24
3		57	8		22
4		38	9		18 ^d
5		74	10		13

^a Reaktionsbedingungen: Iodferrocen (1.0 Äq.), NaOR (3.0 Äq.), CuI (1.0 Äq.), 2,2'-Bipyridin (0.2 Äq.), NMP (5 mL/mmol Iodferrocen), 70 °C, 18 h.

^b Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte in Bezug auf eingesetztes Iodferrocen.

^c 0.1 Äquivalente CuI, 0.02 Äquivalente 2,2'-Bipyridin.

^d 2.0 Äquivalente NaOR

Die optimierten Reaktionsbedingungen für diese Kupfer(I)-vermittelte Kupplung wurde auf andere Alkohole übertragen (Tabelle 3.1). Sowohl sekundäre (Einträge 1–6) als auch primäre Alkohole (Einträge 7–10) konnten erfolgreich eingesetzt werden, wobei sekundäre Alkohole die Ferrocenylalkylether in höheren Ausbeuten lieferten (38–82 gegenüber 13–24 %). Hingegen erwiesen sich tertiäre Alkohole (*tert*-Butanol, Triphenylcarbinol und 1-Adamantanol) als unreaktiv; in keinem Fall wurde das Kupplungsprodukt in einer Ausbeute > 5 % gebildet. Neben den gewünschten Ethern wurde als einziges Nebenprodukt Ferrocen identifiziert, welches zusammen mit unumgesetzten Iodferrocen mittels Säulenchromatographie abgetrennt werden konnte. Die Hydrodehalogenierung des Arylhalogeniden, die zur Bildung von Ferrocen führt, ist eine häufig anzutreffende Nebenreaktion in Ullmann-artigen Kupplungen. [144]

Die Umsetzung von 1,1'-Diiodferrocen (**A-1b**) mit einem sechsfachen Überschuss an Natriummentholat lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung ein nicht weiter trennbares Gemisch aus zwei Ferrocenen in einem Verhältnis von 1:1 (Abbildung 3.4). Dabei

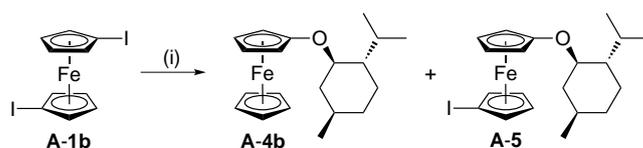


Abbildung 3.4 Anwendung von 1,1'-Diodferrocen in der Synthese von Ferrocenylalkylethern.

(i) Natriummentholat, CuI, 2,2'-Bipyridin, NMP, 70 °C, 18 h.

handelte es sich um Verbindung **A-4b** sowie das 1,1'-disubstituierte Ferrocen **A-5**, welches mit Hilfe hochauflösender Massenspektrometrie sowie anhand der charakteristischen chemischen Verschiebung des Iod-substituierten quartären Kohlenstoffatoms im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum bei 40.0 ppm identifiziert werden konnte. Die Bildung des monosubstituierten Ferrocenes **A-4b** ist auf Hydrodehalogenierung von **A-1b** oder **A-5** zurückzuführen. Diese Nebenreaktion ist vermutlich auch dafür verantwortlich, dass das Produkt einer doppelten C–O-Knüpfungsreaktion nicht gebildet wurde.

Tabelle 3.2 vergleicht die Ausbeuten in der Synthese von vier Ferrocenylalkylethern über eine Ullmann-artige Kupplung und die Williamsonschen Ethersynthese. Offenbar ergänzen sich beide Synthesemethoden. So ist die Kupfer-vermittelte Reaktion von Vorteil bei Verwendung räumlich anspruchsvoller sekundärer Alkylderivate (Einträge 1 und 2), wohingegen die nukleophile Substitutionsreaktion bei primären bzw. räumlich wenig anspruchsvollen sekundären Alkylhalogeniden (Einträge 3 und 4) überlegen ist.

Tabelle 3.2 Vergleich von Ullmann-artiger Kupplung und Williamsonscher Ethersynthese für die Darstellung von Ferrocenylalkylethern.

Eintrag	Produkt	Ausbeute / %	
		Ullmann	Williamson
1		82	0
2		45	3
3		10	32
4		24	50

Bei den Ferrocenylalkylethern **A-4** handelt es sich um orange Feststoffe bzw. orange/rote Öle, die sich in Lösung bzw. während der Säulenchromatographie langsam zersetzen. Dieser Prozess geht einher mit einer Verbreiterung der Resonanzen in den NMR Spektren, was mit

der Bildung einer paramagnetischen Spezies erklärbar ist. Diese Zersetzungsprodukte lassen sich durch Filtration vollständig abtrennen. Im Gegensatz dazu sind die Reinsubstanzen unter aeroben Bedingungen über mehrere Jahre ohne jegliche Beeinträchtigung ihrer Identität lagerbar.

Die NMR spektroskopische Charakterisierung der synthetisierten Ferrocene bestätigt deren Konstitution als monosubstituierte Ferrocene, die im ^1H NMR Spektrum zwei Pseudotriplets bei ca. 3.8 und 4.1 ppm ($^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9\text{ Hz}$), die je zwei Protonen entsprechen, sowie ein Singulett bei 4.2 ppm mit einer integralen Intensität von fünf Protonen ergeben. Besonders charakteristisch für die Ferrocenylalkylether ist die chemische Verschiebung des Sauerstoffsubstituierten quartären Kohlenstoffatoms des Ferrocenylrestes, der bei 125.2–127.8 ppm beobachtet wird. Wurde ein chiraler Alkohol in der Synthese von **A-4** eingesetzt, ergibt die Prochiralität der α - und β -Positionen des monosubstituierten Cyclopentadienylrestes in der Regel eine Verdopplung des Signalsatzes sowie ein komplexeres Kopplungsgeschehen. Dies ist beispielhaft anhand von Verbindung **A-4b** in Abbildung 3.5 gezeigt. Für die Protonen in α -Position werden zwei vollkommene separierte sowie für die Protonen in β -Position zwei wenig überlappende Signalsätze beobachtet. Mit Hilfe iterativer Spektrensimulation war es möglich, die exakte Signallage sowie die Beträge der Kopplungskonstanten zu ermitteln.

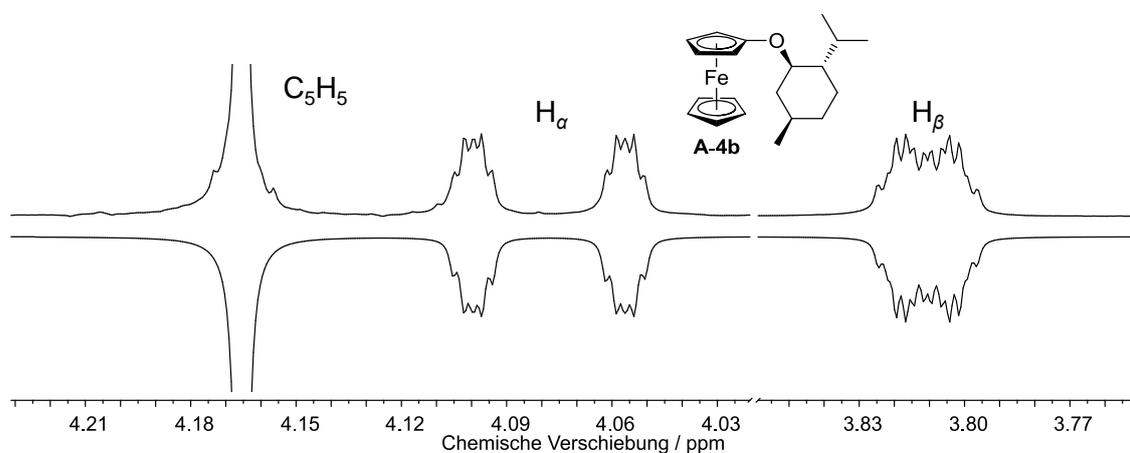


Abbildung 3.5 Ausschnitt aus dem ^1H NMR Spektrum des Ferrocenylalkylethers **A-4b**. Gegenüberstellung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Spektrums. (CDCl_3 , 25°C).

Darüber hinaus erlaubt das ^1H NMR Spektrum des Methoxy-substituierten Ferrocenes die Bestimmung der absoluten Konfiguration des C-1 Atoms des Cyclohexans. So wird für das an C-1 gebundene Wasserstoffatom ein Dublett-von-Dubletts-von-Dubletts bei 3.53 ppm mit Kopplungskonstanten von ca. 11, 11 und 4 Hz erhalten. Aufgrund der Winkelabhängigkeit der vicinalen $^3J(\text{H,H})$ Kopplungskonstante (Karplus-Beziehung) kann abgeleitet werden, dass sich das betreffende Wasserstoffatom in axialer Position befinden muss und mit zwei verschiedenen Protonen in axialer und einem weiteren in äquatorialer Position koppelt.^[145] Dies lässt sich nur mit der Abbildung 3.6 gezeigten (*1R*)-Konfiguration in Einklang bringen. Dies belegt, dass die Kupfer(I)-vermittelte Synthese von **A-4b** wie zu erwarten unter Retention

der Konfiguration verläuft.

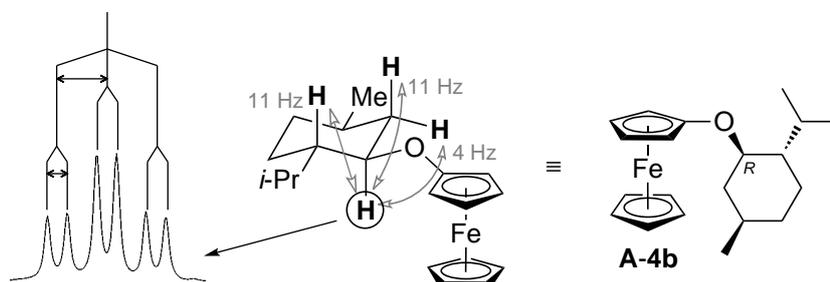


Abbildung 3.6 Illustration der H,H-Kopplungen des C-1 gebundenen Protons des Ferrocens **A-4b**.

Der stereochemische Verlauf der Kupplungsreaktion konnte zusätzlich mit Hilfe der Röntgen-einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Für Ferrocenylalkylether **A-4b,d** sowie **e** war es möglich, durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ geeignete Kristalle für die Röntgen-diffraktometrie zu erhalten; die ORTEP-Darstellungen der Festkörperstrukturen sind in den Abbildungen 3.7 und 3.8 gezeigt. Für die zwei chiralen Vertreter wurde eine (*1R*)- bzw. (*2R*)-Konfiguration des Sauerstoff-substituierten Kohlenstoffatoms bestimmt, die mit der Konfiguration der eingesetzten Alkohole übereinstimmt. Die Ferrocenyleinheiten der drei Verbindungen nehmen eine ekliptische (**A-4b**: $6.2(2)$; **A-4e**: $-10.6(2)$ $^{\circ}$) oder gestaffelte Konformation (**A-4d**: $30.9(2)$ $^{\circ}$) ein.

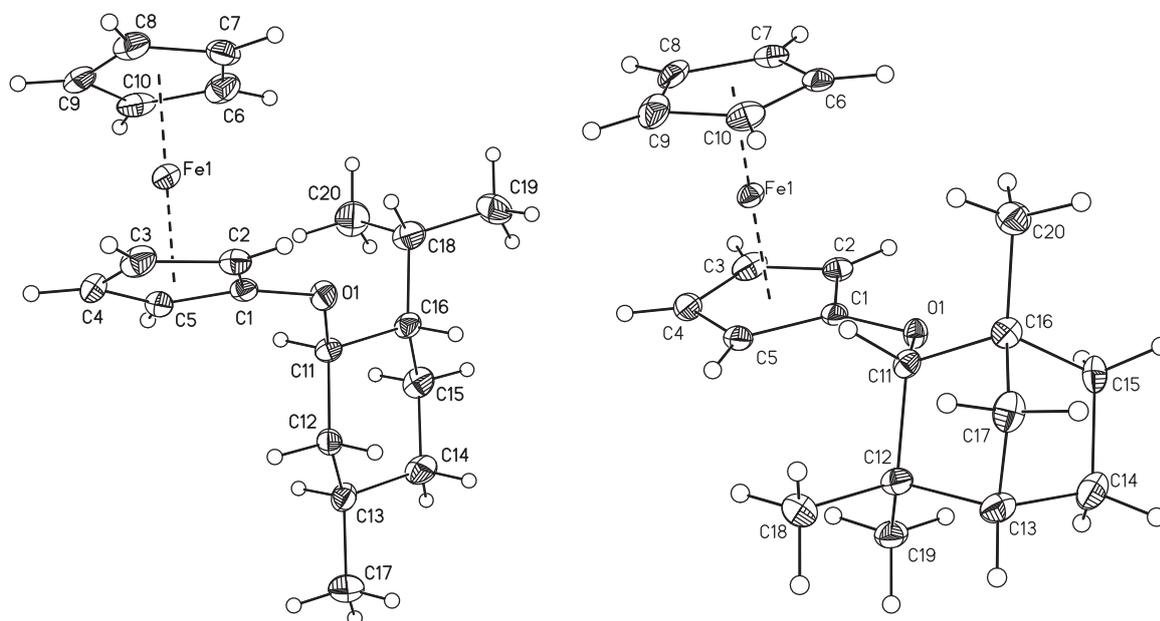


Abbildung 3.7 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene **A-4b** (links) und **A-4d** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (\AA) und -winkel ($^{\circ}$): **A-4b**: D1–Fe1 1.6549(4), D2–Fe1 1.6529(4), C1–O1 1.365(2), O1–C11 1.442(3); D1–Fe1–D2 179.50(2), C1–O1–C11 117.67(19); **A-4d**: D1–Fe1 1.6563(3), D2–Fe1 1.6560(3), C1–O1 1.360(2), O1–C11 1.447(2); D1–Fe1–D2 179.17(2), C1–O1–C11 117.65(14) (D1 = Zentroid von C_5H_4 ; D2 = Zentroid von C_5H_5).

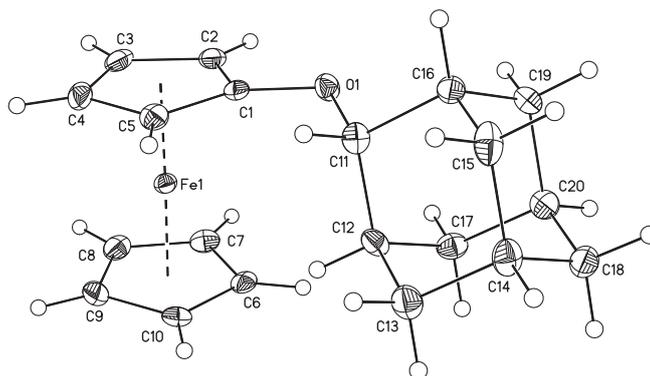


Abbildung 3.8 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens **A-4e**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): D1–Fe1 1.6591(2), D2–Fe1 1.6523(2), C1–O1 1.372(2), O1–C11 1.4543(18); D1–Fe1–D2 177.80(2), C1–O1–C11 117.48(13) (D1 = Zentroid von C₅H₄; D2 = Zentroid von C₅H₅).

3.1.2 Monosubstitution der Ferrocenylalkylether

Acetylierung von Menthoxyferrocen

Ferrocene lassen sich in sehr guten Ausbeuten durch elektrophile Substitution funktionalisieren. Am Beispiel der Acetylierung von Menthoxyferrocen **A-4b** galt es zu prüfen, ob diese bzw. verwandte Reaktionen zur selektiven Synthese eines planar-chiralen Ferrocenes geeignet sind. Die Umsetzung von **A-4b** mit Essigsäureanhydrid, das gleichzeitig auch als Lösungsmittel diente, lieferte in Gegenwart von BF₃·Et₂O eine Mischung verschiedener Monoacetylferrocene **A-6** (Abbildung 3.9), die weder mittels Säulenchromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation aufgetrennt werden konnte. Die NMR spektroskopische Charakterisierung zeigte, dass die zwei epimeren 1,3-disubstituierten Ferrocene **A-6a,b** sowie das 1,1'-disubstituierte Ferrocen **A-6c** in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1:2 gebildet wurden. Das Substitutionsmuster der drei Ferrocene kann hierbei zweifelsfrei aus den Kopplungskonstanten im ¹H NMR Spektrum abgeleitet werden. Zu einem wesentlich geringeren Anteil (< 5%) wurden zwei weitere Acetylverbindungen nachgewiesen, bei denen es sich wahrscheinlich um die beiden epimeren 1,2-disubstituierten Ferrocene handelt. Dies wird dadurch untermauert, dass die Analyse dieser Mischung durch GC-MS für alle Fraktionen ein ähnliches Massenspektrum mit dem gleichen Basispeak (*m/z* 245 u [M–Menthyl+2H]⁺) ergab.

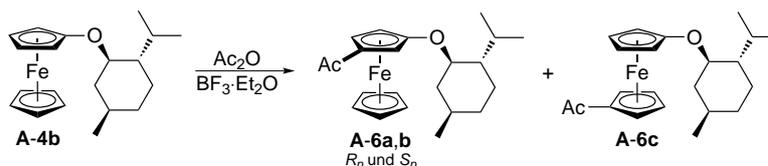


Abbildung 3.9 Synthese der Monoacetylferrocene **A-6**.

Dieses Ergebnis ordnet sich in literaturbeschriebene elektrophile aromatische Substitutionen an substituierten Ferrocenen ein. So wurde bezogen auf eine homoannuläre Substitution stets bevorzugte Reaktion in 3-Position beobachtet, was bei räumlich anspruchsvollen Sub-

stituenten besonders stark ausgeprägt war.^[146] Bemerkenswert ist allerdings, dass im Fall der Acetylierung von **A-4b** 1,1'-disubstituiertes **A-6c** als Hauptprodukt gebildet wird. So wäre zu erwarten gewesen, dass aufgrund des +*M*-Effektes des Menthoxy substituent der substituierte Cyclopentadienylring die höchste Nucleophilie aufweist. Als mögliche Erklärung hierfür dient eine Koordination des Sauerstoffatoms des Menthoxy substituenten an die Lewis säure und die damit einhergehende Desaktivierung des substituierten Cyclopentadienylringes, wie es bereits von McCabe für die Acylierung von Methoxyferrocen formuliert wurde.^[147]

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass die selektive Darstellung eines planar-chiralen Ferrocenes ausgehend von einem Ferrocenylalkylether **A-4** über eine elektrophile aromatische Substitution offenbar nicht möglich ist.

Lithiierung von Menthoxy- und Borneoxyferrocen

Die Synthese planar-chiraler Ferrocene beinhaltet als Schlüsselschritt überwiegend eine *ortho*-dirigierte Metallierung, bei der es sich in aller Regel um eine Lithiierung handelt. Die angewendeten Reaktionsbedingungen (Lithiumorganyl, Lösungsmittel, Hilfsbase/Additiv, Temperatur) sind beinahe genauso vielfältig wie die Bandbreite an *ortho*-dirigierenden Gruppen. Die Versuche zur Lithiierung von Ferrocenylalkylether **A-4b** zeigten, wie es bereits für die Ferrocenylarylether beobachtet wurde,^[130] dass bei Verwendung von *n*-BuLi in etherischen Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran, Diethylether) innerhalb von 8 Stunden bei ca. -50 bzw. -20 °C nur sehr geringe Umsätze erzielt werden. Im Gegensatz dazu wird in *n*-Hexan bei 25 °C mit Hilfe von *n*-BuLi/tmeda innerhalb von 12 Stunden die fast vollständige Umsetzung von Menthoxyferrocen (**A-4b**) erreicht. Die nachfolgende Reaktion mit Chlordiphénylphosphin und anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung ergibt als Hauptprodukt (ca. 70 %) ein nicht weiter trennbares Gemisch aus drei Phosphinoferrocenen **A-7** (Abbildung 3.10). Daneben wird zu einem geringen Anteil (< 10 %) ein Gemisch aus zwei Diphénylphosphinoferrocenen gebildet.

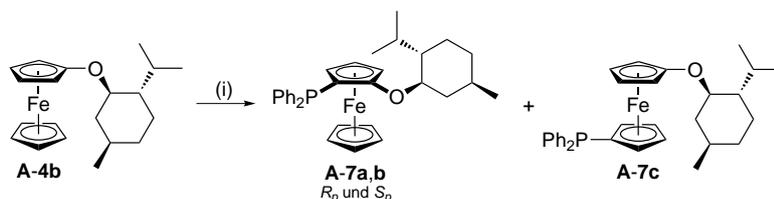


Abbildung 3.10 Synthese der Phosphinoferrocene **A-7**.

(i) 1. *n*-BuLi/tmeda, *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. ClPPh₂, $-78 \rightarrow 25$ °C, 2 h (Gesamtausbeute **A-7**: 64 %).

Wie im Fall der Acetylierung von **A-4b** handelt es sich bei den Verbindungen **A-7** um die beiden epimeren planar-chiralen Ferrocene **A-7a,b** und das 1,1'-disubstituierte **A-7c**, die gemäß ³¹P{¹H} NMR Spektroskopie in einem Verhältnis von 1.9:1.2:1 erhalten wurden (Abbildung 3.11). Die Ferrocene **A-7a** und **b** weisen allerdings ein 1,2-Substitutionsmuster auf, was aus der ³¹P-¹³C Kopplungskonstante des Sauerstoff-substituierten quartären Kohlenstoffs des Ferrocens geschlussfolgert werden kann (²*J*(P,C) = 16 Hz ($\delta = 128.5, 129.2$ ppm)). Aus dem molaren Verhältnis dieser beiden Verbindungen ergibt sich ein

Diastereomerenüberschuss von 23 %. Die Bildung von 1,1'-disubstituiertem **A-7c** zeigt, dass sich Ferrocenylalkylether und -arylether in ihrem Lithiierungsverhalten unterscheiden, da bei den letzteren in allen identifizierten Produkten stets eine 1,2-Disubstitution des Sauerstoff-funktionalisierten Cyclopentadienylinges gefunden wurde.^[130]

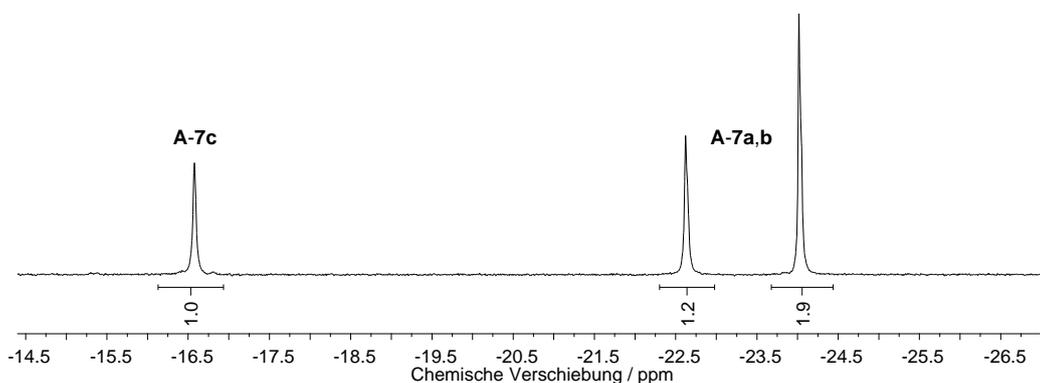


Abbildung 3.11 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum einer Mischung der Phosphinoferrocene **A-7a-c** (CDCl_3 , 25°C).

Unerwarteterweise liefert die Lithiierung von **A-4b** in Abwesenheit von *tmeda* ausschließlich ein 1,1'-disubstituiertes Ferrocen. Dieses kann entweder direkt mit einem Elektrophil oder nach Zinkatierung über eine Negishi-Kreuzkupplungsreaktion mit Aryliodiden in die Ferrocene **A-8** überführt werden (Abbildung 3.12). Diese Verbindungen zeichnen sich durch acht chemisch inäquivalente Protonen der Ferrocenyleinheit aus. Für Phenyl-substituiertes **A-8d** werden im ^1H NMR Spektrum sieben separierte Signale im Bereich von 3.8–4.7 ppm beobachtet, lediglich für die beiden α -ständigen Protonen des Phenyl-substituierten Cyclopentadienylinges wird ein nicht weiter aufgespaltenes Pseudotriplett bei 4.69 ppm erhalten. Alle H,H Kopplungskonstanten lassen sich direkt aus dem ^1H NMR Spektrum ablesen bzw. können durch iterative Spektrensimulation ermittelt werden (Abbildung 3.13).

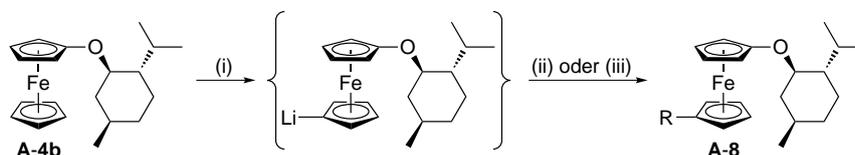


Abbildung 3.12 Selektive Funktionalisierung von **A-4b** in 1'-Position.

(i) *n*-BuLi, *n*-Hexan, 25°C , 12 h. (ii) Elektrophil, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 2 h (R = Sn(*n*-Bu) $_3$ (**A-8a**, 57 %), CPh $_2$ OH (**A-8b**, 36 %)). (iii) Zn(thf) $_2$ Cl $_2$, Aryliodid, Pd(PPh $_3$) $_4$, THF, 70°C , 60 h (R = Ph (**A-8c**, 27 %), C $_6$ H $_4$ -2-Br (**A-8d**, 52 %)).

Die Identität des Ferrocens **A-8c** konnte zusätzlich durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 3.14), geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten. Mit einem Torsionswinkel von $-167.1(2)^\circ$ nimmt das Ferrocen annähernd eine antiperiplanare Konformation ein. Interessanterweise ist der Phenylsubstituent nicht coplanar mit dem Cyclopentadienyling (Schnittwinkel der Ebenen: $30.9(2)^\circ$), was vermutlich auf Packungseffekte zurückzuführen ist.

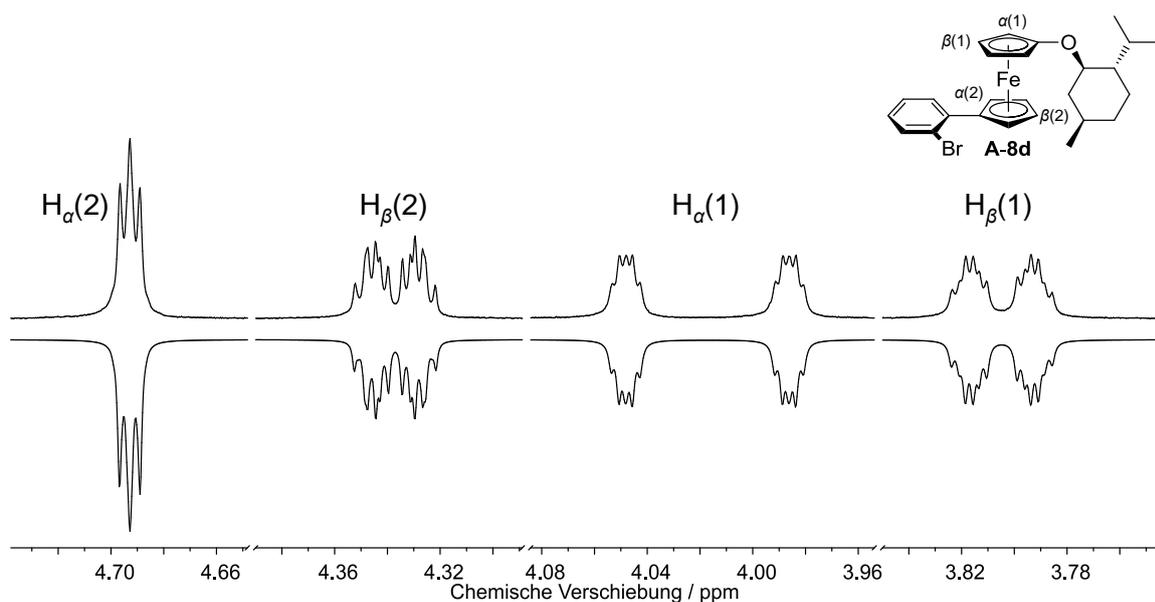


Abbildung 3.13 Ausschnitt aus dem ^1H NMR Spektrum des 1,1'-disubstituierten Ferrocens **A-8d**. Gegenüberstellung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Spektrums (CDCl_3 , 25°C).

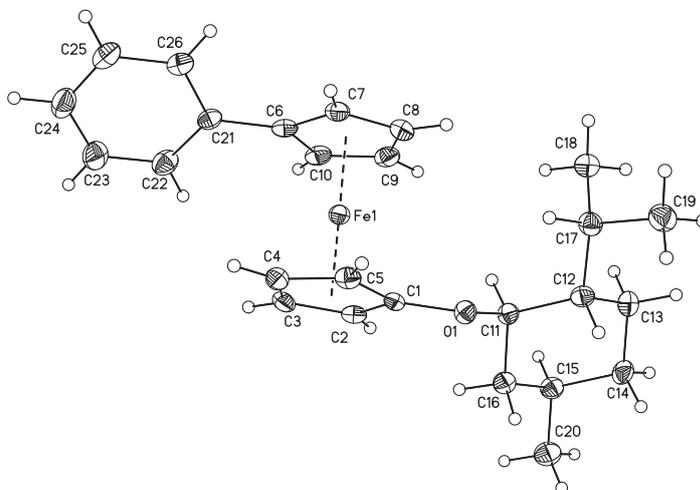


Abbildung 3.14 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens **A-8c**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–O1 1.364(2), C6–C21 1.474(3), C11–O1 1.4478(19), D1–Fe1 1.6569(2), D2–Fe1 1.6514(2); C1–O1–C11 118.87(13), D1–Fe1–D2 179.24(2) (D1 = Zentroid von C1–C5; D2 = Zentroid von C6–C10).

Die selektive Bildung der 1,1'-disubstituierten Ferrocene **A-8** wirft die Frage auf, ob der Alkylethersubstituent an diesem Prozess beteiligt ist. Der Vergleich der chemischen Verschiebung für die Protonen des unsubstituierten Cyclopentadienylringes in **A-4b** (4.18 ppm) und Ferrocen (4.16 ppm) zeigt, dass der Menthoxy substituent keinen aktivierenden Einfluss auf die C_5H_5 -Einheit ausübt. Es lässt sich somit ableiten, dass beide Verbindungen ähnliche pK_S -Werte für die Deprotonierung des unsubstituierten Cyclopentadienylringes aufweisen sollten.

Allerdings wird Ferrocen unter den Bedingungen der Synthese von **A-8** (*n*-BuLi, *n*-Hexan) nicht umgesetzt.^[148] Darüber hinaus wird für die Lithiierung von Ferrocenen, die einen räumlich anspruchsvollen, an der Reaktion unbeteiligten Substituenten tragen, in der Fachliteratur neben der Bildung einer 1,1'-disubstituierten Verbindung stets ein 1,3-disubstituiertes Isomer beobachtet.^[149] Der Menthoxy substituent muss offenbar im Lithierungsprozess beteiligt sein. Naheliegender ist die Koordination eines Lithiumatoms, was zu einer Deaggregation des in *n*-Hexan vorliegenden *n*-BuLi-Hexamers führt und mit einer Aktivitätssteigerung der eingesetzten Base einhergeht. Darüber hinaus wäre in Einklang mit der beobachteten Regioselektivität die Bildung der in Abbildung 3.15 gezeigten Verbindung denkbar, bei der jedes Lithiumatom dreifach koordiniert vorliegt. Donorstabilisierte C₂Li₂-Anordnungen sind ein häufig anzutreffendes Strukturmotiv in der Organolithiumchemie und werden ebenso in den Kristallstrukturen substituierter Lithioferrocene erhalten.^[36,150] Diese Strukturen zeichnen sich allerdings ausnahmslos durch eine 1,2-Disubstitution des Ferrocenes aus. Daraus ergibt sich die Frage, ob die beobachtete selektive Lithiierung in 1'-Position ein Phänomen kinetischer oder thermodynamischer Produktkontrolle ist.

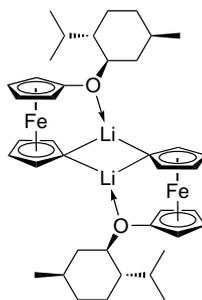


Abbildung 3.15 Vorschlag für die molekulare Struktur des Produktes der Monolithiierung von Menthoxyferrocen (**A-4b**).

Wie Butler zeigen konnte, ist es durch Behandlung von 1-Brom-1'-lithioferrocen mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin möglich, dieses in 1-Brom-2-lithioferrocen zu isomerisieren (Abbildung 3.16). Die Triebkraft für diese Reaktion ist die Stabilisierung des Lithiumatoms in *ortho*-Position zum Bromsubstituent.^[151] Die Übertragung dieser Reaktion auf Menthoxyferrocen **A-4b** ist ausgehend von Ferrocen **A-8a** möglich, das durch Transmetallierung mit *n*-BuLi in 1-Menthoxy-1'-lithioferrocen überführt werden kann. Die Zugabe eines Äquivalents 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin nach den Bedingungen von Butler und anschließende Umsetzung mit Tri-*n*-butylzinnchlorid lieferte allerdings kein 1,2-disubstituiertes Ferrocen (Abbildung 3.16). Das Ausbleiben einer Isomerisierung erlaubt die Schlussfolgerung, dass es sich bei der Lithiierung von **A-4b** in 1'-Position um thermodynamische Produktkontrolle handelt bzw. dass das Lithiumatom in *ortho*-Position zum Menthoxy substituenten weniger stark stabilisiert wäre.

Die selektive Lithiierung des Ferrocenylalkylethers **A-4b** in 1'-Position lässt sich auf Borneoxyferrocen (**A-4c**) übertragen. Hierfür ist allerdings die stärkere Base *sec*-BuLi notwendig, da bei Verwendung von *n*-BuLi nach 12 Stunden Reaktionszeit ein Umsatzgrad < 5 %

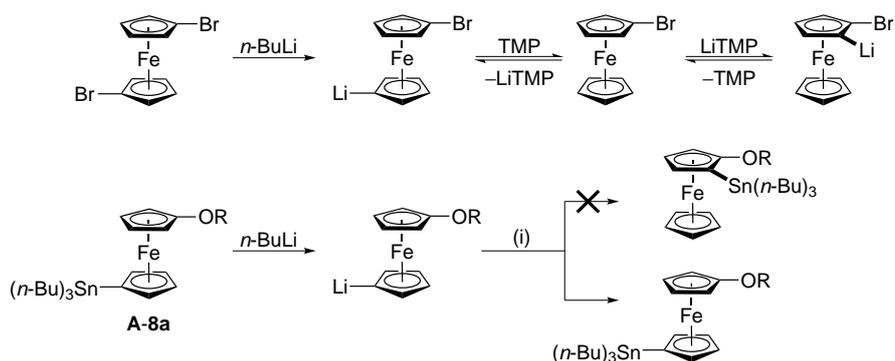


Abbildung 3.16 Isomerisierung von 1-Brom-1'-lithioferrocen zu 1-Brom-2-lithioferrocen nach Butler^[151] und Anwendung der Reaktionsbedingungen auf Ferrocen **A-8a**.

(i) 1. TMP, THF, $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h; 2. $\text{ClSn}(n\text{-Bu})_3$, $-78 \rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h. R = (1*R*)-Menthyl.

erreicht war. Nachfolgende Reaktion mit Chlordiphenylphosphin und Oxidation mit elementarem Schwefel lieferte Ferrocen **A-8e** in einer Gesamtausbeute von 44 % nach säulenchromatographischer Abtrennung des Eduktes **A-4c** (Abbildung 3.17). Die Überführung in das Phosphinsulfid **A-8e** war notwendig, da sich das entsprechende freie Phosphin als empfindlich gegenüber Luftsauerstoff herausstellte.

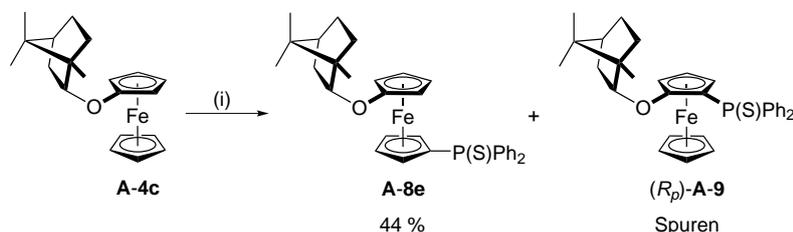


Abbildung 3.17 Selektive Funktionalisierung von **A-4c** in 1'-Position.

(i) 1. *sec*-BuLi, *n*-Hexan, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 12 h; 2. ClPPh₂, $-78 \rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h; 3. S₈, CH₂Cl₂, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h.

Ferrocen **A-8e** wurde als gelber Feststoff in analysenreiner Form erhalten; die NMR Spektren geben keine Hinweise auf die Bildung isomerer Verbindungen. Interessanterweise lieferte die Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowohl gelbe als auch einige wenige orange Kristalle. Durch Einkristallstrukturanalyse wurde festgestellt, dass es sich bei den gelben Kristallen um Verbindung **A-8e** handelt. Diese Verbindung kristallisiert als partiell meroedrischer Zwilling, wodurch die Strukturverfeinerung stark erschwert wird. Zwar besteht kein begründeter Zweifel an der Identität der Verbindung, allerdings sind zur Erstellung des Strukturmodells ungewöhnlich viele Einschränkungen notwendig. Außerdem sind die Standardabweichungen der bestimmten Bindungslängen überdurchschnittlich hoch. Bei den orangen Kristallen handelt es hingegen sich um die isomere 1,2-disubstituierte Verbindung (*R_p*)-**A-9**, die im Zuge der Umsetzung von Ferrocen **A-4c** in Spuren gebildet wurde. Die Konfiguration der Chiralitätsebene wurde dabei in Bezug auf die absolute Konfiguration des (1*S*)-Borneylsubstituenten bestimmt und durch anomale Dispersion bestätigt. Abbildung 3.18 zeigt das Ergebnis beider Röntgenstrukturanalysen.

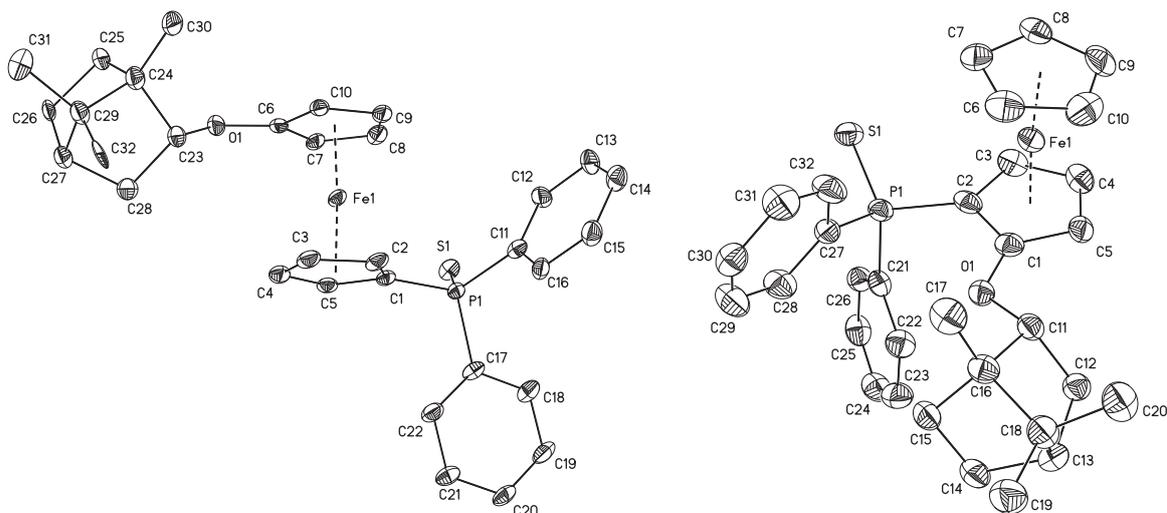


Abbildung 3.18 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der isomeren Ferrocene **A-8e** (links) und **A-9** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 (**A-8e**) oder 50% (**A-9**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **A-8e**: C1–P1 1.802(10), C6–O1 1.357(14), C11–P1 1.814(10), C17–P1 1.810(8), C23–O1 1.45(2), P1–S1 1.952(7), D1–Fe1 1.651(3), D2–Fe2 1.659(3); C1–P1–C11 105.1(6), C1–P1–C17 104.5(6), C1–P1–S1 113.8(5), C6–O1–C23 118.6(12), C11–P1–C17 105.5(6), C11–P1–S1 113.8(4), C17–P1–S1 113.3(5), D1–Fe1–D2 176.51(17) (D1 = Zentroid von C₅H₄P; D2 = Zentroid von C₅H₄O); **A-9**: C1–O1 1.340(6), C2–P1 1.793(5), C11–O1 1.441(6), C21–P1 1.827(5), C27–P1 1.830(5), P1–S1 1.9620(18), D1–Fe1 1.6618(7), D2–Fe1 1.6685(7); C1–O1–C11 116.5(4), C2–P1–C21 103.6(2), C2–P1–C27 109.8(2), C2–P1–S1 112.35(17), C21–P1–C27 104.6(2), C21–P1–S1 112.69(17), C27–P1–S1 113.08(17), D1–Fe1–D2 174.82(5) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₅).

Die regioselektive Lithiierung der Ferrocenylalkylether in 1'-Position verhindert die direkte Synthese eines planar-chiralen Ferrocenes. Dies kann folglich nur über eine konsekutive zweifache Funktionalisierung von Menthoxyferrocen gelingen. Aus diesem Grund wurde die 1,1'-disubstituierten Verbindungen **A-8c** mit einem Äquivalent *n*-BuLi versetzt und das erhaltene Lithioferrocen mit Methyljodid zur Reaktion gebracht (Abbildung 3.19).

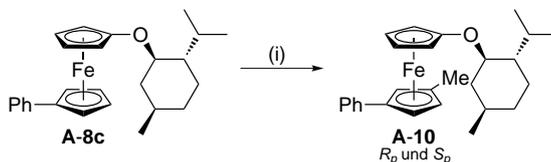


Abbildung 3.19 Lithiierung und anschließende Methylierung von Ferrocen **A-8c**.

(i) 1. *n*-BuLi, *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. MeI, –78 → 25 °C, 2 h (38 %).

Gemäß des NMR Spektrums des Produktes **A-10** wurden zwei epimere, dreifach substituierte Ferrocene als 1:1-Mischung gebildet. Das Substitutionsmuster von **A-10** lässt sich aus dem ¹H, ¹³C HMBC Spektrum ableiten. Für die Protonen der Methylgruppe werden Kopplungen zu einem quartären sowie zwei tertiären Kohlenstoffatomen beobachtet; dies ist nur mit einer 1,3-Disubstitution des Methyl-tragenden Cyclopentadienylringes vereinbar. Die Protonen dieser zwei Kohlenstoffatome koppeln allerdings nicht mit dem Sauerstoff-substituierten quartären

Kohlenstoffatom, so dass die Lithiierung im Zuge der Synthese von **A-10** nur am Phenylfunktionalisierten Cyclopentadienylring abgelaufen sein kann. Dieses Experiment zeigt, dass die Funktionalisierung von **A-8c** zwar regio- jedoch nicht diastereoselektiv verläuft.

3.1.3 Katalyseuntersuchungen an 1,1'-disubstituierten P,O-Ferrocenen

Die selektive Funktionalisierung der Ferrocenylalkylether ermöglicht die Synthese von Verbindungen, die als Liganden für Palladium in der Suzuki-Miyaura-Reaktion Anwendung finden können. Ausgehend von Brom-substituiertem Ferrocen **A-8d** können chirale, enantiomerenreine Phosphinoferrocene **A-11** (Typ **II**) durch Halogen-Metall-Austausch und anschließende Umsetzung mit einem Chlorphosphin dargestellt werden (Abbildung 3.20). Die Identität dieser Verbindungen ist durch NMR Spektroskopie sowie hochauflösende Massenspektrometrie eindeutig belegbar.

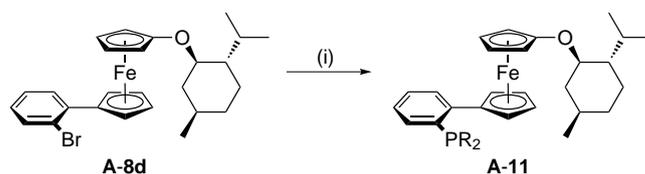


Abbildung 3.20 Synthese der Phosphinoferrocene **A-11**.

(i) 1. *n*-BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; 2. ClPR₂, $-78 \rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h (R = Ph (**a**), 48 %), 2-Tol (**b**), 38 %), 2-Fur (**c**), 34 %)).

Die Ferrocene **A-11** wurden in Gegenwart von Pd₂(dba)₃ in der Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt. Abbildung 3.21 zeigt die Anwendung von Ferrocen **A-11a** in der Umsetzung räumlich gehinderter Arylhalogenide mit aromatischen Boronsäuren zur Synthese *ortho*-substituierter Biaryle.

Es geht daraus hervor, dass Phosphin **A-11a** die Umsetzung nicht- (**A-14a**, **e**, **g**, **h**, **k**) und deaktivierter Arylbromide (**A-14b**, **f**, **j**) sowie aktivierter Arylchloride (**A-14c**) bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol% ermöglicht. Der *in-situ* erzeugte Katalysator toleriert räumlich gehinderte Arylhalogenide, so hat die Einführung sperriger *ortho*-Substituenten (z. B. Alkyl- oder Arylgruppen, Ethylenglycolketten oder Nitrogruppen) bzw. die Verwendung von 1-Naphthyl- oder 9-Anthracenylderivaten keinen negativen Einfluss auf die Kupplungsreaktion. Lediglich im Fall des räumlich besonders anspruchsvollen Diphenylphosphinosubstituenten wird das Produkt **A-14d** in nur 20 %-iger Ausbeute neben unumgesetzten Edukt erhalten.

Die Effizienz von PPh₂-substituiertem **A-11a** wird besonders anhand der Synthese von Biaryl **A-14g** deutlich, das eine *tert*-Butyl- und eine Methylgruppe in *ortho*-Position zur Biarylachse trägt. Im Vergleich zu kommerziell erhältlichem SPhos (2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl) aus der Gruppe um Buchwald^[61] wird das Kupplungsprodukt sowohl bei deutlich niedriger Katalysatorbeladung (0.1 gegenüber 10 mol-%) als auch geringerer Reaktionstemperatur (50 gegenüber $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) in 98 gegenüber 89 %-iger Ausbeute erhalten. Nachteilig hingegen ist, wie der Vergleich der Synthese der Biaryle **A-14h** und **i** zeigt, die geringe Toleranz gegenüber *ortho*-substituierten Boronsäuren. Trotz einer Erhöhung der Re-

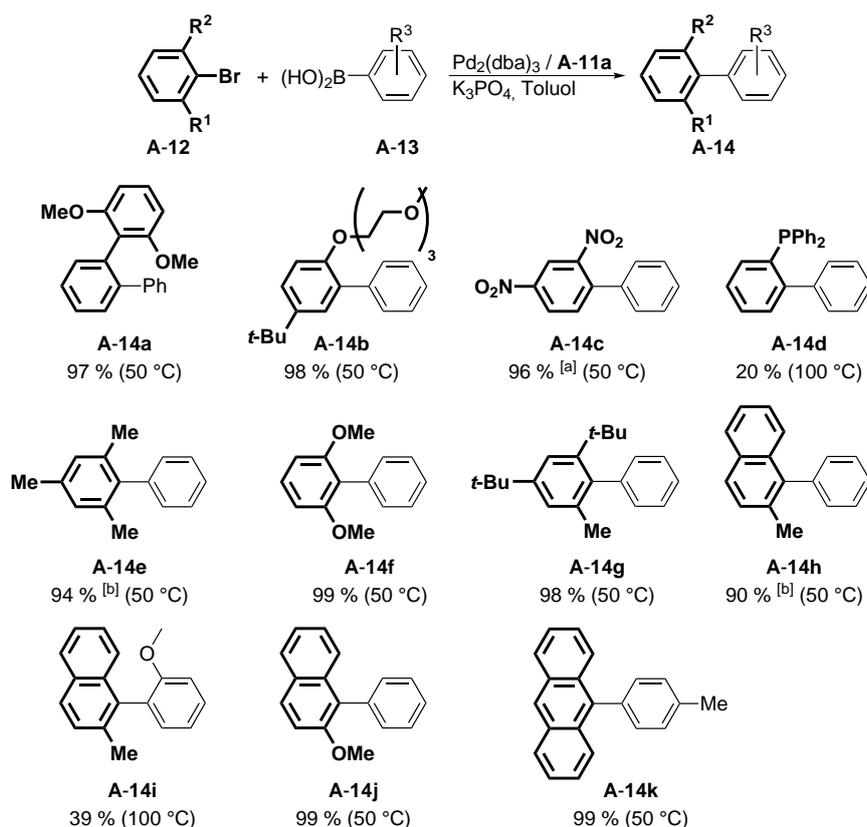


Abbildung 3.21 Synthese der *ortho*-substituierten Biaryle **A-14**.

Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), K_3PO_4 (3.0 mmol), Toluol (2 mL), 0.05 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0.2 mol-% **A-11a**, 24 h. Die Reaktionszeiten wurden nicht optimiert. Die angegebenen Ausbeuten wurden mittels NMR Spektroskopie (Acenaphthen als interner Standard) ermittelt und sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung. [a] Verwendung von 2,4-Dinitrochlorbenzol. [b] 6 Stunden Reaktionszeit.

aktionstemperatur um 50 °C und einer Vervielfachung der Reaktionszeit sinkt die Ausbeute von 90 auf 39%. Aufgrund der Tatsache, dass die Erhöhung der Katalysatorkonzentration nicht zu einer signifikanten Verbesserung führte, wurde der Einfluss der molekularen Struktur der Phosphinoferrocene **A-11a–c** ($\text{R} = \text{Ph}$ (**a**), 2-Tol (**b**), 2-Fur (**c**)) auf diese bzw. verwandten Reaktionen untersucht. Wie aus Tabelle 3.3 hervorgeht, ermöglicht Ferrocen **A-11a** höhere Ausbeuten als **A-11b** (Einträge 1 und 2), wird aber wiederum von dem Di(2-furyl)-substituierten Ferrocen **A-11c** übertroffen (Einträge 3–6). Es lässt sich zusammenfassen, dass die Ausbeuten der Suzuki-Miyaura-Reaktionen mit sinkendem räumlichen Anspruch (und sinkender Lewis-Basizität) der verwendeten Phosphinoferrocene ansteigen. Als Maß zur qualitativen Beschreibung des räumlichen Anspruchs der Phosphine **A-11a–c** kann auf den Tolman Kegelwinkel der Verbindungen PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}$ (145°),^[152] 2-Tol (194°),^[152] 2-Fur (133°)^[153]) zurückgegriffen werden. Die Möglichkeit, die räumliche Hinderung des Substrates durch die Verwendung von Liganden mit kleineren Tolman Kegelwinkeln kompensieren zu können (Abbildung 3.22), deutet darauf hin, dass für die Umsetzung solcher Substrate die Transmetallierung einen entscheidenden Einfluss auf die Gesamtgeschwindigkeit der Suzuki-Miyaura-Reaktion ausübt. Wäre die oxidative Addition oder die reduktive Eliminierung ge-

schwindigkeitsbestimmend, müsste die höchste Produktivität vom räumlich anspruchsvollsten Phosphin ausgehen.

Tabelle 3.3 Einfluss der molekularen Struktur der Phosphinoferrocene **A-11** auf ausgewählte Suzuki-Miyaura-Reaktionen.^a

Eintrag	Produkt ^b	Ausbeute / %		
		A-11b	A-11a	A-11c
1 ^c		20	94	n. b.
2 ^c		47	90	n. b.
3		< 10	< 10	40
4		n. b.	20	50
5		n. b.	22	84
6		n. b.	39	93

^a Reaktionsbedingungen: Arylbromid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), K₃PO₄ (3.0 mmol), Toluol (2 mL), 0.05 mol-% Pd₂(dba)₃, 0.2 mol-% **A-11**, 100 °C, 24 h.

^b Die Arylhalogenidkomponente ist fett gezeichnet.

^c 50 °C, 6 Stunden Reaktionszeit.

n. b. nicht bestimmt

Bezüglich der Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion können in der Fachliteratur Beobachtungen gefunden werden, die im Einklang mit den zuvor erläuterten Ergebnissen stehen. Bereits vor einigen Jahren stellten Fu *et al.* fest, dass für die Synthese räumlich gehinderter Biaryle die Verwendung von PCy₃ gegenüber P(*t*-Bu)₃ vorteilhafter sein kann.^[58] Vor kurzem berichtete die Gruppe um Kwong über ein 1-Methyl-2-aryl-1*H*-indol, das in 3-Position eine Phosphinyleinheit trägt.^[91] Es konnte am Beispiel der Umsetzung von 2,6-Dimethylchlorbenzol mit Mesitylboronsäure gezeigt werden, dass das PPh₂-substituierte Indol gegenüber dem PCy₂-substituierten Analogon eine deutlich überlegene katalytische Produktivität aufweist. Wenig später berichtete die gleiche Gruppe über die Anwendung von 9-(2-Phosphinyl)phenyl-9*H*-carbazolen in der Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle.^[92] Für die Umsetzung von 2,6-Dimethylchlorbenzol

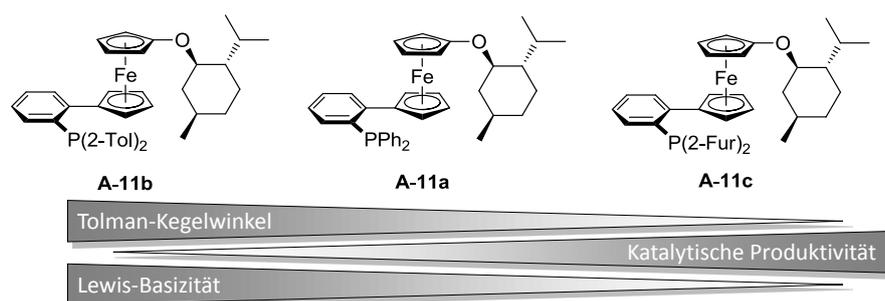


Abbildung 3.22 Zusammenhang zwischen der katalytischen Produktivität, dem Tolman Kegelwinkel und der Lewis Basizität der Phosphinoferrocene **A-11a–c** für die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle.

mit 2-Tolylboronsäure konnte beispielhaft belegt werden, dass die PCy_2 - und $P(i-Pr)_2$ -substituierten Carbazole Derivaten mit größerem ($P(t-Bu)_2$) als auch kleinerem (PPh_2 , PEt_2) Tolman Kegelwinkel deutlich überlegen waren. Im Gegensatz dazu berichtete die Gruppe um Ackermann vor wenigen Jahren über die Anwendung substituierter Diaminochlorphosphine in der Suzuki-Miyaura-Reaktion für die Synthese tetra-*ortho*-substituierter Biaryle.^[90] Sie konnten feststellen, dass der räumlich anspruchsvollste Vertreter in einer Reihe von Diaminochlorphosphinen (*t*-Bu, Mesityl, 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) die größte Ausbeute am gewünschten Kupplungsprodukt 2',6'-Dimethoxy-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl lieferte.

Alle vier Beispiele zeigen, dass im Fall der Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion dem räumlichen Anspruch des eingesetzten Liganden eine Schlüsselrolle zufällt. Vor dem Hintergrund der Abhängigkeit der Aktivierungsbarrieren der einzelnen Teilschritte des Katalysezyklus sowohl vom eingesetzten Katalysator als auch vom Substrat wäre es sicherlich falsch zu behaupten, dass stets das Phosphin mit dem kleinsten Tolman Kegelwinkel überlegene Eigenschaften in dieser Reaktion aufweist. Es muss allerdings anerkannt werden, dass die in der Fachliteratur weit verbreitete Lehrmeinung, ein guter Suzuki-Katalysator verfügt notwendigerweise über einen großen Tolman Kegelwinkel, nicht auf die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle anwendbar ist.

Die Anwendung des chiralen, enantiomerenreinen Ferrocens **A-11c** ermöglicht die Synthese des axial-chiralen Biaryls **A-14i** in 93 %-iger Ausbeute (Tabelle 3.3, Eintrag 6). Die Analyse dieses Produktes mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase zeigt, dass **A-14i** mit einem Enantiomerenüberschuss von lediglich 2–7% gebildet wird. Offenbar übt der Menthoxy substituent, welcher der alleinige Ursprung der Chiralität von **A-11c** ist, kaum Einfluss auf die Konfiguration der im Zuge der reduktiven Eliminierung gebildeten Biarylachse aus. Hierbei wird zwangsläufig die Frage aufgeworfen, ob sich die Anwesenheit dieses Strukturelements überhaupt auf die Palladium-katalysierte Reaktion auswirkt. Aus diesem Grund wurde (2-Diphenylphosphinophenyl)ferrocen (**A-15**)^[154] mit Ferrocen **A-11a** anhand der Umsetzungen von 2-Bromtoluol mit Phenylboronsäure sowie 2-Chlorbenzotrinitril mit 4-Tolylboronsäure verglichen (Abbildung 3.23).

Es zeigte sich, dass bei Verwendung des P,O-substituierten Ferrocens beide Kupplungsprodukte in deutlich höherer Ausbeute erhalten werden. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich

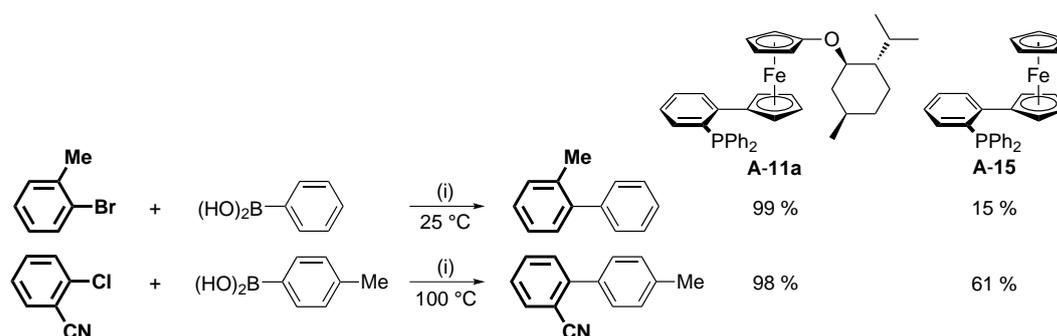


Abbildung 3.23 Vergleich der Ferrocene **A-11a** und **A-15** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion. (i) Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), K_3PO_4 (3.0 mmol), Toluol (2 mL), 5×10^{-3} mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0.02 mol-% **A-11a** oder **A-15**, 24 h.

eine Wechselwirkung des Sauerstoffatoms des Menthoxy substituents mit dem Palladiumatom, wie sie in strukturell verwandten Ferrocenen gefunden wurde.^[139,155] Die damit einhergehende Stabilisierung des Palladiumkatalysators sollte Desaktivierungsprozesse verlangsamen und somit die Durchführung der Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei niedriger Katalysatorbeladung ermöglichen. Aus diesem Grund wurde die Umsetzung von vier nicht-aktivierten bzw. desaktivierten Bromaromaten mit Phenylboronsäure sowie von 2-Chlorbenzonitril mit 4-Tolylboronsäure bei einer Katalysatorbeladung von 1×10^{-2} bis 1×10^{-4} mol-% durchgeführt (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4 Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei niedriger Katalysatorbeladung.^a

Eintrag	Produkt ^b	[Pd] / mol-%	ϑ / $^\circ\text{C}$	Ausbeute / %	TON
1		1×10^{-2}	25	99	9 900
		1×10^{-3}	50	98	98 000
		1×10^{-4}	100	75	750 000
2		1×10^{-3}	100	65	65 000
3		1×10^{-3}	100	59	59 000
4		1×10^{-3}	100	28	28 000
5		1×10^{-2}	100	98	9 800
		1×10^{-3}	100	9	9 000

^a Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), K_3PO_4 (3.0 mmol), Toluol (2 mL), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, **A-11a**, (Pd:P = 1:2), 24 h.

^b Die Arylhalogenidkomponente ist fett gezeichnet.

Im Fall der Umsetzung von 2-Bromtoluol (Eintrag 1) ist es möglich, bei einer Katalysatorkonzentration von 1×10^{-4} mol-% (entspricht 1 ppm) das Produkt in 75%-iger Ausbeute zu

erhalten, was einer Umsatzzahl (TON) von 750 000 entspricht. Für desaktivierte (Eintrag 2) bzw. räumlich gehinderte Bromaromaten (Einträge 3 und 4) werden bei 1×10^{-3} mol-% Katalysator Umsatzzahlen von 28 000 bis 65 000 erzielt. Unter identischen Bedingungen wird das Produkt der Umsetzung des aktivierten Chloraromaten 2-Chlorbenzonnitril mit 4-Tolylboronsäure (Eintrag 5) nur zu 9% erhalten, bei 10-fach höherer Katalysatorbeladung wird hingegen eine praktisch quantitative Ausbeute erreicht. Ein Vergleich von **A-11a** mit literaturbeschriebenen Phosphinen zeigt, dass nur sehr wenige Beispiele bekannt sind, welche die Umsetzung von nicht-aktivierten Bromaromaten mit Umsatzzahlen von deutlich über 100 000 ermöglichen.^[156,157] Dabei erreicht ein Calix[4]aren-basiertes Monophosphin von Sémeril und Matt für die Suzuki-Miyaura-Reaktion von 4-Bromtoluol und Phenylboronsäure mit 14.55×10^6 die höchste Umsatzzahl (Palladiumbeladung: 2×10^{-6} mol-%).^[158] Diese Ergebnisse zeigen allerdings, dass **A-11a** deutlich besser für Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei niedriger Katalysatorbeladung geeignet ist als planar-chirales P,O-substituiertes Ferrocen **K-33a** (TON 34 000 für die Umsetzung von 2-Bromtoluol mit Phenylboronsäure).^[130]

Wird hingegen das Verhalten von 1,1'-substituiertem **A-11c** mit dem von 1,2-substituiertem **K-33b** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zur Synthese des dreifach *ortho*-substituierten Biaryls 2-Methyl-1-(2-tolyl)naphthalin (**A-14I**) verglichen, so wird deutlich, dass hierbei das 1,2-substituierte Ferrocen überlegen ist (Abbildung 3.24). Offenbar stellt die 1,2-P,O-Substitution des Ferrocens ein privilegiertes Strukturmotiv für die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle dar.

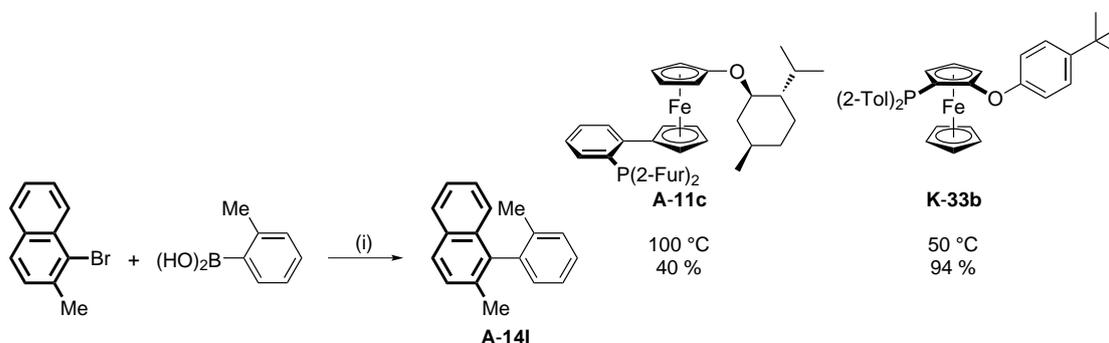


Abbildung 3.24 Vergleich zweier P,O-Ferrocene in der Synthese des dreifach *ortho*-substituierten Biaryls **A-14I**.

(i) Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), K_3PO_4 (3.0 mmol), Toluol (2 mL), 0.05 mol-% $Pd_2(dba)_3$, 0.2 mol-% Phosphin, 24 h.

3.1.4 Disubstitution der Ferrocenylalkylether

Untersuchungen zur Synthese 1,2,1'-trisubstituierter Ferrocene durch Dilithiierung von Ferrocenylalkylethern **A-4** wurden notwendig, da die Monolithiierung dieser Verbindungen keinen Zugang zu planar-chiralen 1,2-P,O-substituierten Ferrocene ermöglichte. Wie im Fall von Ferrocen^[159] bzw. monosubstituierten Ferrocenen^[160] ist es möglich, **A-4** mit *n*-BuLi/tmeda in *n*-Hexan bei 25 °C innerhalb von 12 Stunden an beiden Cyclopentadienylringen zu lithiieren. Durch anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphin wurde eine Mischung aus zwei diastereomeren Bis(diphenylphosphino)ferrocenen **A-16** erhalten (Abbildung 3.25); das Ver-

hältnis dieser zwei Verbindungen wurde aus den Integralen in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren bestimmt. In Übereinstimmung mit einer Substitution in α -Position zum Sauerstoff sowie am zuvor unsubstituierten Cyclopentadienylring werden in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren je zwei vollständig separierte Resonanzsignale um -17 ppm und im Bereich von -20 bis -25 ppm beobachtet.

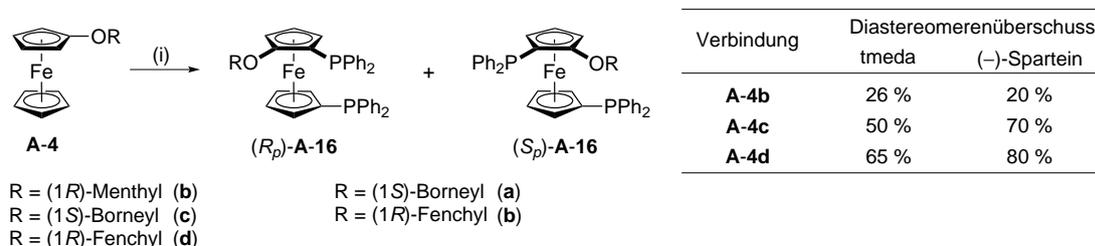


Abbildung 3.25 Diastereoselektive Synthese der Bis(diphenylphosphino)ferrocene **A-16** durch Dilithierung von **A-4**.

(i) 1. *n*-BuLi/tmeda oder *n*-BuLi/(-)-Sparteinein (2 Äq.), *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. ClPPh₂ (2 Äq.), $-78 \rightarrow 25$ °C, 12 h ((*R_p*)-**A-16a**: 42, (*S_p*)-**A-16b**: 39%).

Die Diastereoselektivität dieser Reaktion hängt sowohl von der eingesetzten Base als auch vom chiralen Substituenten R ab. Für Menthoxyferrocen (**A-4b**) wird mit *n*-BuLi/tmeda ein *de* von 26 % erzielt, der auch durch den Einsatz von *n*-BuLi/(-)-Sparteinein kaum beeinflusst wird (*de* 20 %) und nahe der Diastereoselektivität der wenig regioselektiven Monolithierung von **A-4b** liegt (*de* 23 %). Im Gegensatz dazu ist die Diastereoselektivität der Dilithierung der Ferrocenylalkylether **A-4c** und **A-4d** deutlich höher und lässt sich in beiden Fällen durch die Verwendung des Alkaloids (-)-Sparteinein weiter erhöhen (Abbildung 3.25).^[161] Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C war es möglich, das Hauptdiastereomer auf > 95 % anzureichern. Mit Hilfe der gleichen Methode konnten Einkristalle der zwei Bis(diphenylphosphino)ferrocene **A-16** erhalten werden; die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen sind in Abbildung 3.26 gezeigt.

Die Ferrocene **A-16a,b** kristallisieren in der monoklinen Sohncke-Raumgruppe $P2_1$ ((*R_p*)-**A-16a**) bzw. in der orthorhombischen Sohncke-Raumgruppe $P2_12_12_1$ ((*S_p*)-**A-16b**). Für letztere Verbindungen enthält die asymmetrische Einheit zwei unabhängige Moleküle, wovon aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eines gezeigt ist. Die Konfiguration der Chiralitätsebene wurde in Bezug auf die absolute Konfiguration des (1*S*)-Borneyl- bzw. (1*R*)-Fenchylsubstituenten bestimmt und durch anomale Dispersion bestätigt. Mit einem Torsionswinkel von $-175.07(3)$ ((*R_p*)-**A-16a**) und $178.71(5)^\circ$ ((*S_p*)-**A-16b**) nimmt das Ferrocen bezogen auf die Stellung der zwei Diphenylphosphinosubstituenten annähernd eine antiperiplanare Konformation ein, was ebenso bei anderen 2-substituierten 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenen gefunden wurde.^[162] Das gefundene 1,2,1'-Substitutionsmuster des Ferrocenrückgrats belegt, dass der Alkoxy substituent einen *ortho*-dirigierenden Effekt ausübt, da sonst, wie für die Dilithierung von Isopropylferrocen gezeigt werden konnte,^[163] überwiegende die Bildung des 1,3,1'-Isomers zu erwarten gewesen wäre.

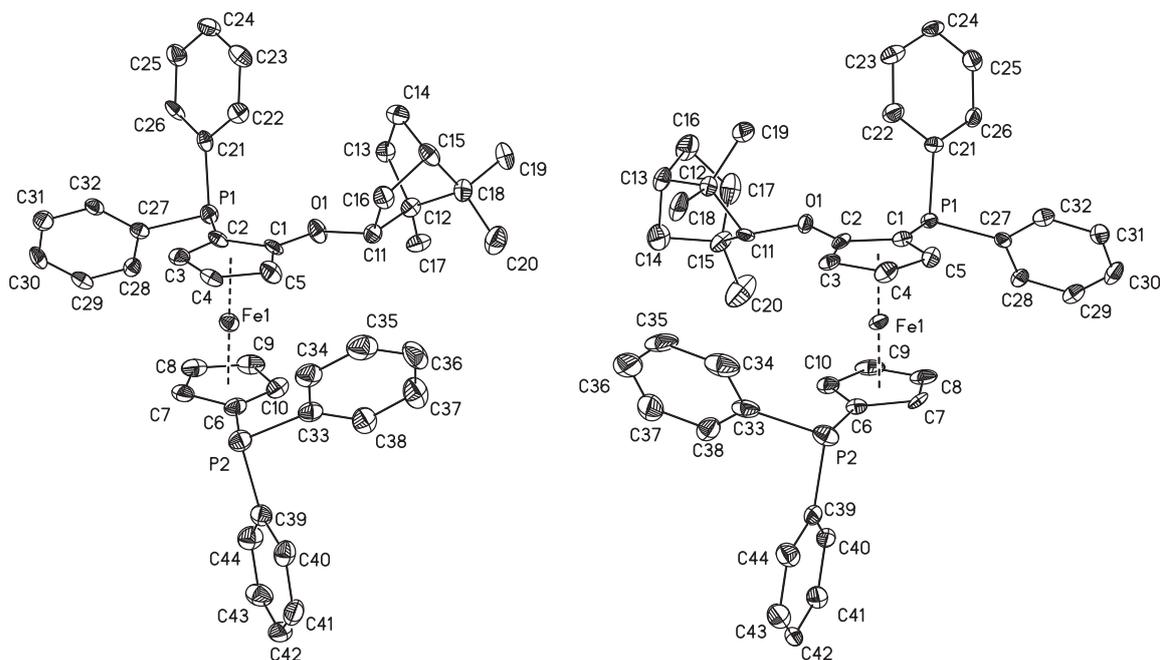


Abbildung 3.26 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene (R_p)-**A-16a** (links) und (S_p)-**A-16b** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): (R_p)-**A-16a**: C1–O1 1.354(4), C2–P1 1.815(3), C6–P2 1.823(3), C11–O1 1.430(4), D1–Fe1 1.6647(6), D2–Fe1 1.6487(6); C1–O1–C11 118.6(3), D1–Fe1–D2 179.37(4); (S_p)-**A-16b**: C1–P1 1.807(6), C2–O1 1.352(6), C6–P2 1.822(6), C11–O1 1.445(7), D1–Fe1 1.6593(9), D2–Fe1 1.6523(9); C2–O1–C11 118.1(5), D1–Fe1–D2 178.98(6) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₄).

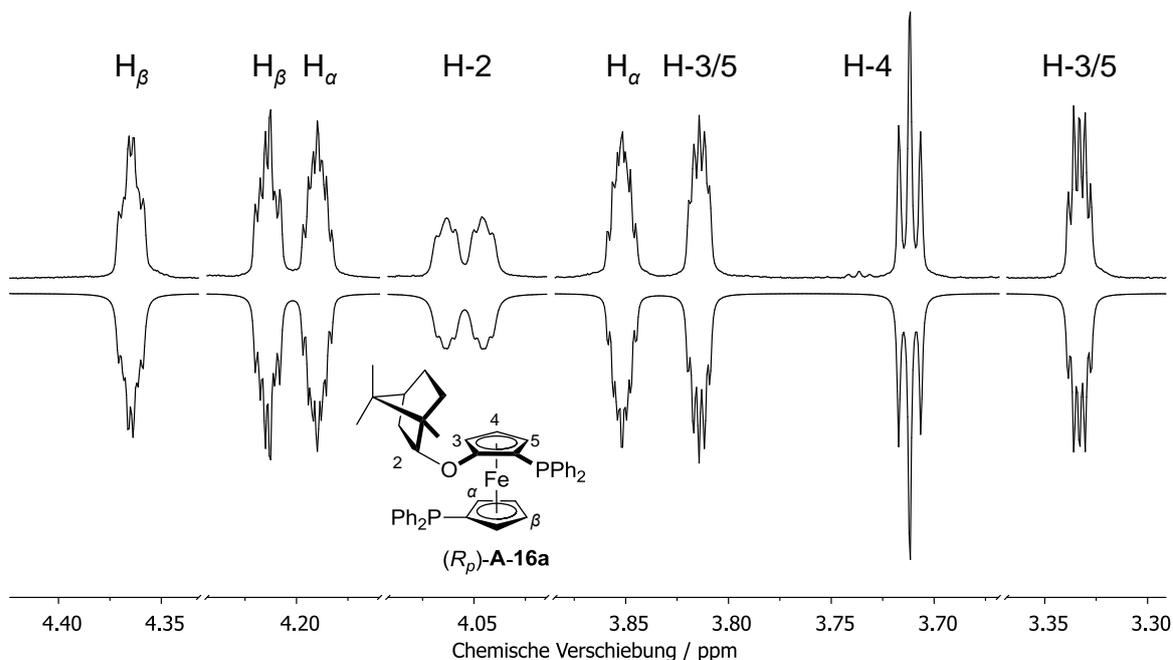


Abbildung 3.27 Ausschnitt aus dem ^1H NMR Spektrum des 1,2,1'-trisubstituierten Ferrocens (R_p)-**A-16a**. Gegenüberstellung des gemessenen (oben) und simulierten (unten) Spektrums (CDCl_3 , 25 °C).

Die ^1H NMR Spektren der Ferrocene **A-16a** und **b** weisen im Bereich von 3.3–4.6 ppm jeweils acht vollständig separierte Resonanzsignale für die sieben Protonen der Ferrocenyleinheit sowie das Proton an C-2 des Alkoxy substituenten auf. Für das (1*S*)-Borneyl-substituierte Ferrocen (*R_p*)-**A-16a** konnte dieser Teil des ^1H NMR Spektrums durch iterative Spektrensimulation vollständig beschrieben werden (Abbildung 3.27). Die ermittelten Beträge der $J(\text{H,H})$ und $J(\text{P,H})$ Kopplungskonstanten bestätigen die formulierte Konstitution.

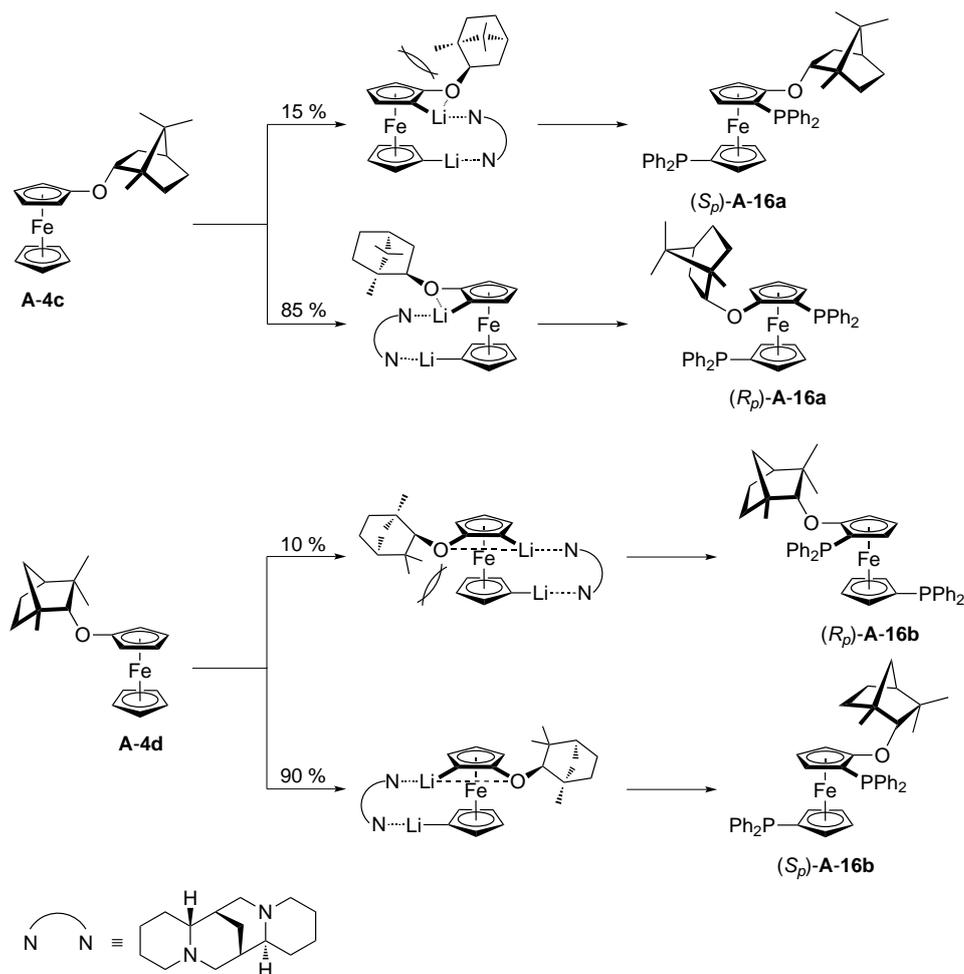


Abbildung 3.28 Vorschlag zur qualitativen Vorhersage der Diastereoselektivität der Dilitiierung von **A-4c,d**.

Abbildung 3.28 zeigt einen Vorschlag zur Vorhersage der Diastereoselektivität der Dilitiierung der Ferrocenylalkylether **A-4c,d**; für die zwei Reaktionen sind beide epimeren Dilithioferrocene in vereinfachter Form dargestellt.^[164] Je eines dieser Diastereomere weist ungünstige Wechselwirkungen zwischen dem Ferrocenrückgrat und der C-1 Methylgruppe (**A-4c**) bzw. den C-3 Methylgruppen (**A-4d**) auf. Die daraus hervorgehende Bis(diphenylphosphino)ferrocene sind die zu geringerem Anteil gebildeten Diastereomere. Die relative Orientierung der Alkoxy substituenten zum Ferrocenrückgrat in den beiden anderen gezeigten Diastereomeren entspricht der, wie sie in den Festkörperstrukturen der Ferrocene **A-16a** und **A-16b** gefunden wurde. Dies ist zwar kein Beweis dafür, dass im Zuge

der Dilithiierung der Ferrocenylalkylether diese Zwischenstufen durchlaufen werden, belegt aber, dass die gezeigten Konformationen relative Energieminima darstellen.

Zur Darstellung eines 1,2-P,O-substituierten Monophosphinoferrocens wurde **A-4c** nach Dilithiierung mit *n*-BuLi/(-)-Sparteïn zunächst mit einem Äquivalent Dichlorphenylphosphin zu [1]Phosphaferrocenophan **A-17** umgesetzt, das als Gemisch zweier Diastereomere anfällt (Abbildung 3.29). Für dessen Ringöffnung sind drei isomere Produkte denkbar: die 1,2-P,O-substituierten Ferrocene (*R_p*)- und (*S_p*)-**A-18** sowie das 1,1'-substituierte Ferrocen **A-19**. Das ³¹P{¹H} NMR Spektrum, das nach der Umsetzung von **A-17** mit Phenyllithium und anschließender Protonierung aufgenommen wurde, zeigt drei Resonanzen bei -16.5, -20.2 und -20.7 ppm mit einer integralen Intensität von 90:7.5:1.5. Anhand der chemischen Verschiebung kann abgeleitet werden, dass die Ringöffnung des [1]Phosphaferrocenophans **A-17** mit 90%-iger Selektivität zugunsten des 1,1'-disubstituierten Ferrocens **A-19** erfolgt. Dieses Ferrocen ist ebenso durch Lithiierung von **A-4c** und anschließende Phosphinylierung auf direktem Weg zugänglich. Für die zu ca. 10% gebildeten planar-chiralen Ferrocene (*R_p*)- und (*S_p*)-**A-18** ergibt die mittels NMR Spektroskopie ermittelte Verteilung erwartungsgemäß einen Diastereomerenüberschuss von ungefähr 70%. Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde von Butler *et al.* für (*S*)-*N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin beobachtet.^[165]

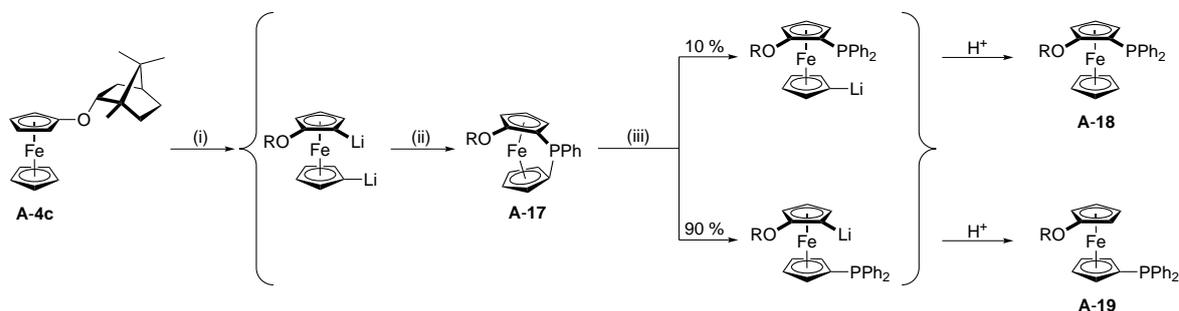


Abbildung 3.29 Synthese des [1]Phosphaferrocenophans **A-17** sowie dessen Ringöffnung mit Phenyllithium.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das zu ca. 85% gebildete (*R_p*)-Diastereomer gezeigt. (i) *n*-BuLi/(-)-Sparteïn (2 Äq.), *n*-Hexan, 25 °C, 12 h. (ii) Cl₂PPh (1 Äq.), -78 → 25 °C, 12 h. (iii) PhLi (2.5 Äq.), THF, -50 °C, 1 h (Gesamtausbeute **A-18** und **A-19**: 36%).

Bei der regioselektiven Ringöffnung von **A-17**, welche zur Bildung des Ferrocens **A-19** führt, muss es sich um kinetische Produktkontrolle handeln. Wie am Beispiel von Ferrocen **A-4b** gezeigt werden konnte, wird das Lithiumatom in 1'-Position zum Alkoxy substituenten besser stabilisiert als in 2-Position, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Bildung von **A-18** gegenüber **A-19** thermodynamisch bevorzugt ist. Eine Äquilibrierung des Reaktionssystems vor der wässrigen Aufarbeitung zugunsten von **A-18** kann nur durch Abspaltung von Phenyllithium unter Rückbildung des Ferrocenophanes **A-17** erfolgen. Allerdings ist diese Reaktion in der Fachliteratur beispiellos, was vor dem Hintergrund der Ringspannung des [1]Ferrocenophans nicht verwundert.

Eine scheinbare Umkehr der Regiochemie sollte sich allerdings durch die Verwendung von [1]Silaferrocenophanen erreichen lassen, da die Einführung der Phosphinyleinheit erst nach

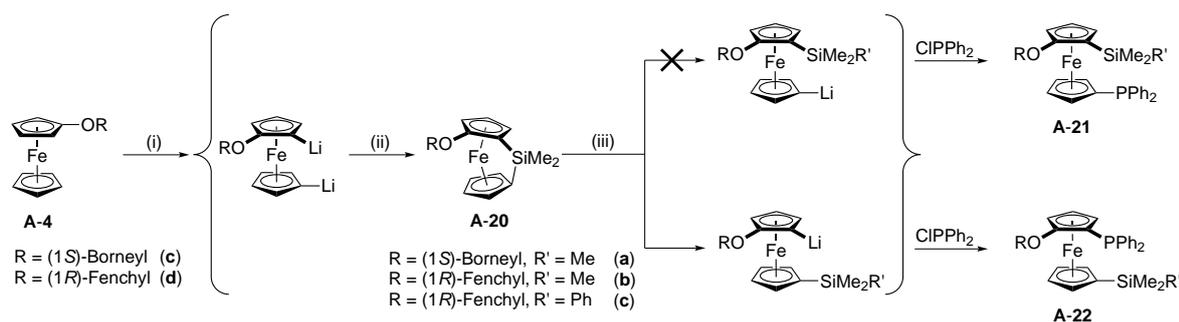


Abbildung 3.30 Synthese des [1]Silaferrocenophans **A-20** sowie dessen Ringöffnung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das (R_p)-Diastereomer gezeigt. (i) $n\text{-BuLi}/(-)$ -Sparteine (2 Äq.), $n\text{-Hexan}$, 25°C , 12 h. (ii) Cl_2SiMe_2 (1 Äq.), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 12 h. (iii) $\text{R}'\text{Li}$ (2.5 Äq.), THF , -50°C , 1 h (Gesamtausbeute **A-22a**: 6.7, **b**: 4.2, **c**: 2.3 %).

der Ringöffnung erfolgt (Abbildung 3.30). Diese Reaktionsroute wurde für die Ferrocenylalkylether **A-4c** und **d** durchgeführt. Nach Dilithiierung mit $n\text{-BuLi}/(-)$ -Sparteine wurden die [1]Silaferrocenophane **A-20** durch Umsetzung mit Dimethyldichlorsilan als Gemisch zweier Diastereomere erhalten. Ohne weitere Aufreinigung erfolgte die Ringöffnung durch Zugabe eines Überschusses an Methyl- oder Phenyllithium sowie nach einer Stunde Reaktionszeit die Phosphinylierung mit Chlordiphenylphosphin. Das nach wässrig-etherischer Aufarbeitung erhaltene Substanzgemisch konnte mittels Säulenchromatographie aufgetrennt werden. Neben geringer Mengen des Eduktes **A-4** wurden hierbei außer dem Koppelprodukt Methyl-diphenyl- bzw. Triphenylphosphin vor allem substituierte Ferrocene, die keine Phosphinyleinheit tragen, abgetrennt. Die Bildung der zuletzt genannten Verbindungen geht vermutlich auf eine baseninduzierte Oligomerisierung von **A-20** zurück. Als vierte Fraktion wurde **A-22** als Gemisch zweier Diastereomere erhalten. Lediglich für **A-22c** war durch säulenchromatographische Aufreinigung ein praktisch diastereomerenreines Produkt zugänglich. Darüber hinaus konnte (S_p)-**A-22b** durch Umkristallisation aus $n\text{-Hexan}$ bei -30°C in analysenreiner Form erhalten werden. In keiner der drei Reaktionen wurde ein Ferrocen der Art **A-21** identifiziert. Dies belegt nicht zwangsläufig eine höhere Selektivität für die Ringöffnung von **A-20** im Vergleich zu [1]Phosphaferrocenophan **A-17**, weil die Gesamtausbeuten an den 1,2-P,O-substituierten Ferrocenen **A-22** sehr gering sind (**a**: 6.7, **b**: 4.2, **c**: 2.3 %). Offenbar deutet dies auf Schwierigkeiten mit der Synthese eines monomeren Ferrocens durch anionische Ringöffnung von **A-20** hin, was wiederum in Einklang mit der Bildung oligomerer Ferrocenylsilane steht. In der Literatur wurden [1]Silaferrocenophane zwar erfolgreich in der anionischen Ringöffnungspolymerisation eingesetzt,^[166] allerdings existiert kein Beispiel für die Synthese eines monomeren Ferrocens, wie es in Abbildung 3.30 gezeigt ist. Im Gegensatz dazu, ist die Ringöffnung von [1]Phosphaferrocenophanen eine etablierte Syntheseroute für die Darstellung 1,1'-heterodisubstituierter Ferrocene,^[167,168] was die deutlich höhere Ausbeute von 36 % im Fall der Verwendung von [1]Phosphaferrocenophan **A-17** erklärt.

Im ^1H NMR Spektrum von (S_p)-**A-22b** werden im Bereich von 3.4–4.6 ppm acht separierte Signale für die sieben Protonen des Ferrocens sowie für das Wasserstoffatom an C-2 des (1*R*)-Fenchylsubstituenten beobachtet. Mit Hilfe des $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrums lassen sich die sieben Ferrocenprotonen zwei Spinsystemen mit drei bzw. vier Kopplungspartnern zuweisen

(Abbildung 3.31). In diesem Spektralbereich werden im $^1\text{H},^{31}\text{P}$ HMBC NMR Spektrum dieser Substanz wiederum zwei Kopplungen zwischen Phosphor ($\delta = -21.8$ ppm) und den Protonen bei 3.44 und 3.98 ppm erhalten, die sich beide dem drei Protonen beinhaltendem Spinsystem zuordnen lassen.

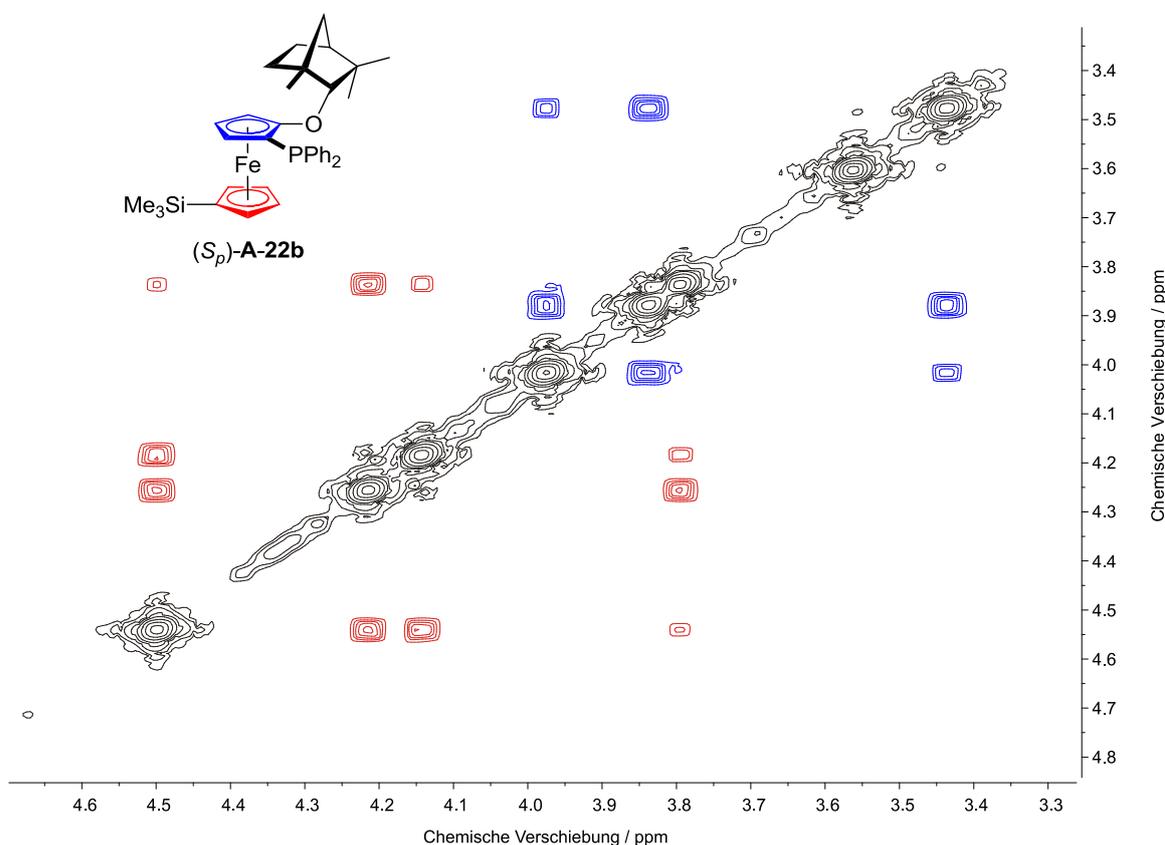


Abbildung 3.31 Ausschnitt aus dem $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY NMR Spektrum von (S_p) -**A-22b** (CDCl_3 , 25°C).

Die Entscheidung zugunsten einer 1,2-P,O-Substitution kann anhand der $^{31}\text{P},^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante des Sauerstoff-substituierten quartären Kohlenstoffatoms ($\delta = 130.3$ ppm, $^2J(\text{P},\text{C}) = 14.9$ Hz) getroffen werden, die belegt, dass sich das Phosphin in α -Position zum Ethersubstituenten am Ferrocen befindet. Die Anwesenheit des Silylsubstituenten kann durch das Auftreten eines zusätzlichen Singuletts für die SiMe_3 -Protonen bei 0.11 ppm sowie einer Resonanz bei -0.1 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum nachgewiesen werden. Für SiMe_2Ph -substituiertes (S_p) -**A-22c** werden aufgrund des prochiralen Siliziumatoms erwartungsgemäß zwei Singuletts für die Methylgruppen ($\delta_{\text{H}} = 0.26, 0.35$ ppm; $\delta_{\text{C}} = -1.8, -1.5$ ppm) beobachtet. Außerdem weist das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum im Bereich von 127 bis 140 ppm einen zusätzlichen Signalsatz für einen Phenylring auf, der im Gegensatz zu den Resonanzen der PPh_2 -Einheit keine Dublettierung aufweist.

Diese Schlussfolgerungen werden durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abbildung 3.32), darüber hinaus erlaubt diese Untersuchungsmethode die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Chiralitätsebene (S_p). Verbindung (S_p) -**A-22b** kristallisiert in

der monoklinen Sohncke-Raumgruppe $P2_1$; im Festkörper nimmt das Ferrocen bezogen auf die Stellung von Phosphor und Silizium annähernd eine antiklinal ekliptische Konformation ein (Torsionswinkel: $-153.41(3)^\circ$), wobei die relative Stellung von Sauerstoff und Silizium synklinal ist. Diese Konformation ist auch für andere 1,2,1'-heterotrisubstituierte Ferrocene beschrieben.^[169]

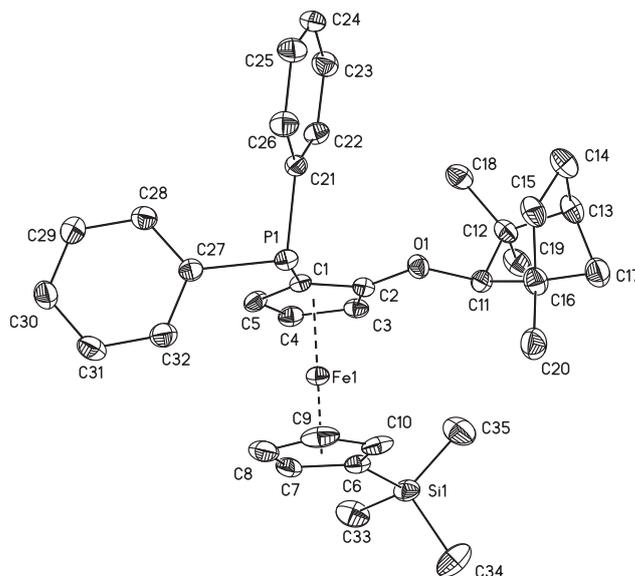


Abbildung 3.32 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens (S_p)-**A-22b**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–P1 1.814(3), C2–O1 1.354(4), C6–Si1 1.849(4), C11–O1 1.435(4), C21–P1 1.833(3), C27–P1 1.834(3), C33–Si1 1.867(4), C34–Si1 1.851(4), C35–Si1 1.859(5), D1–Fe1 1.6531(5), D2–Fe1 1.6501(5); C1–P1–C21 101.76(14), C1–P1–C27 99.15(15), C2–O1–C11 119.2(3), C6–Si1–C33 106.45(18), C6–Si1–C34 107.84(19), C6–Si1–C35 114.31(19), C21–P1–C27 102.01(16), C33–Si1–C34 108.9(2), C33–Si1–C35 110.2(2), C34–Si1–C35 109.0(2), D1–Fe1–D2 177.55(4) (D1 = Zentroid von C_5H_3 ; D2 = Zentroid von C_5H_4).

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene ist ein regioselektiver Brom-Lithium-Austausch an den Dibromferrocenen **A-23**, welche nach Dilithiierung der Ferrocenylalkylether **A-4** durch Umsetzung mit Dibromtetrachlorethan als Gemisch zweier Diastereomere zugänglich sind (Abbildung 3.33). Eine Trennung der epimeren Verbindungen war weder mittels Säulenchromatographie noch durch Versuche einer fraktionierenden Kristallisation möglich, so dass kein eindeutiger Identitätsbeweis mittels NMR Spektroskopie geführt werden konnte. Allerdings erlaubte die hochauflösende Massenspektrometrie den Nachweis der Ferrocene **A-23**, die durch das charakteristische Isotopenmuster einer Dibromverbindung (natürliche Häufigkeit ^{79}Br : 50.7, ^{81}Br : 49.3 %) identifiziert wurden.

In der Literatur wurde ein selektiver Brom-Lithium-Austausch bisher an *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamin sowie *N,N*-Dimethylaminomethylferrocen durchgeführt. Unter ähnlichen experimentellen Bedingungen findet für ersteres Substrat ausschließlich Brom-Lithium-Austausch in α -Position zum *N,N*-Dimethyl-1-aminoethyl-Substituenten statt,^[170] wohinge-

gen im Fall des zweiten Substrates ebenso ein Halogen-Metall-Austausch am einfach substituierten Cyclopentadienylring bzw. ein zweifacher Halogen-Metall-Austausch zu beobachten ist (Verhältnis 65:28:3).^[171] Wird eine Lösung von **A-23a** in *n*-Hexan bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Äquivalent *n*-BuLi versetzt und nach einer Stunde Chlordiphenylphosphin zugegeben, werden lediglich 10 % des eingesetzten Dibromferrocens **A-23a** umgesetzt. Das nach der säulenchromatographischen Abtrennung des Koppelproduktes *n*-Butyldiphenylphosphin aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum enthält drei Signale bei -15.4 , -21.1 und -22.3 ppm, die sich **A-25** sowie (*R_p*)- und (*S_p*)-**A-24** zuordnen lassen. Die Selektivität des Brom-Lithium-Austauschs ist hierbei $> 20:1$ zugunsten der Bildung der Ferrocene **A-24**. Die beobachtete Lithiierung in α -Position zum Alkoxy substituenten ist wie im Fall der Ringöffnung der Ferrocenophane **A-17** und **A-20** vermutlich auf kinetische Produktkontrolle zurückzuführen. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf bis zu $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und die Verlängerung der Reaktionszeit auf vier Stunden führt lediglich zu einer Steigerung des Umsatzes an **A-23a** auf ca. 30 %. Wird hingegen in einer Mischung aus *n*-Hexan und Diethylether (Verhältnis 1:1) gearbeitet, beträgt der Umsatz nach einer Stunde Reaktionszeit bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ca. 80 %. Die Produktzusammensetzung, d. h. das Verhältnis der Regioisomere **A-24a** und **A-25a**, wird durch die Anpassung der Reaktionsbedingungen nicht signifikant verändert. Durch säulenchromatographische Reinigung und anschließende Kristallisation aus *n*-Hexan wird (*R_p*)-**A-24a** in 56 %-iger Ausbeute isoliert. Es soll noch Erwähnung finden, dass in keinem der durchgeführten Reaktionen Bis(diphenylphosphino)ferrocen **A-16a** erhalten wurde, dessen Bildung auf eine zweifache Lithiierung von **A-23a** zurückzuführen gewesen wäre.

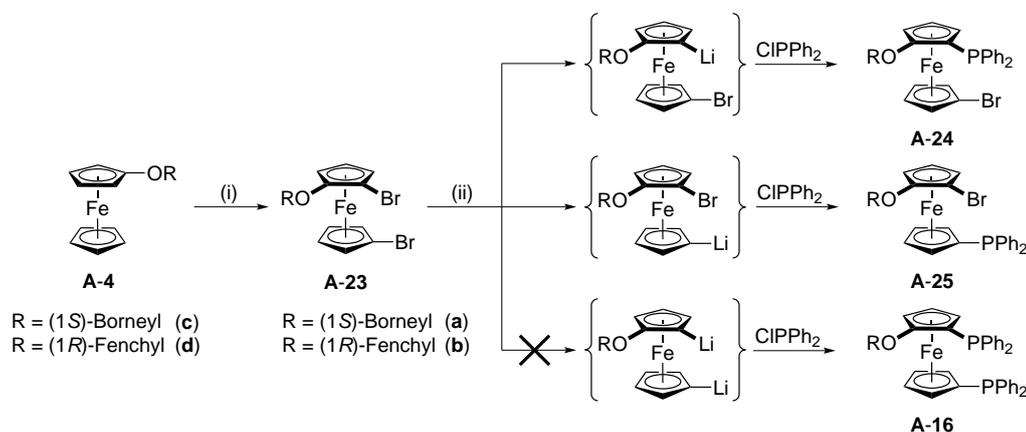


Abbildung 3.33 Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene mit Hilfe eines regioselektiven Brom-Lithium-Austauschs.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das (*R_p*)-Diastereomer gezeigt. (i) 1. *n*-BuLi/(−)-Sparteïn (2 Äq.), *n*-Hexan, $25\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h; 2. $\text{C}_2\text{Br}_2\text{Cl}_4$ (2 Äq.), Et_2O , $-78 \rightarrow 25\text{ }^\circ\text{C}$, 12 h (**A-23a**: 80, **b**: 77 %). (ii) *n*-BuLi (1 Äq.), *n*-Hexan/ Et_2O (1:1), $-60\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h (**A-24a**: 56, **b**: 63 %).

Die Übertragung der optimierten Reaktionsbedingungen auf Ferrocenylalkylether **A-4d** resultiert ebenso in einem Umsatz des Dibromferrocens von etwa 80 %. Nach säulenchromatographischer Abtrennung von *n*-Butyldiphenylphosphin wird die epimere Mischung **A-24b** (*S_p*:*R_p* = 94:6) in 63 %-iger Ausbeute als oranges Öl isoliert. Eine weitere Anreicherung von (*S_p*)-**A-24b** durch Umkristallisation wie im Fall des analogen Borneylderivats war nicht er-

folgreich.

Beide Ferrocene weisen in ihren ^1H NMR Spektren im Bereich von 3.5–4.5 ppm sieben separierte bzw. nur partiell überlappende Resonanzen für die sieben Protonen des Ferrocenrückgrats sowie das Proton an C-2 des Alkoxy-substituenten auf. Die 1,2-P,O-Substitution kann anhand der ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstante des Sauerstoff-substituierten quartären Kohlenstoffatoms ($\delta = 129.7$ ppm, $^2J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz ((R_p) -**A-24a**); $\delta = 131.3$ ppm, $^2J(\text{P,C}) = 14.5$ Hz ((S_p) -**A-24b**)) nachgewiesen werden. Charakteristisch sind daneben die Resonanzen bei 78.1 (a) und 77.8 ppm (b), die den bromtragenden Kohlenstoffatomen des einfach funktionalisierten Cyclopentadienylringes zuzuweisen sind. Erwartungsgemäß werden in den ^1H , ^{13}C HMBC Spektren die Kopplungen von drei bzw. vier Protonen des Ferrocens mit diesen quartären Kohlenstoffatomen beobachtet.

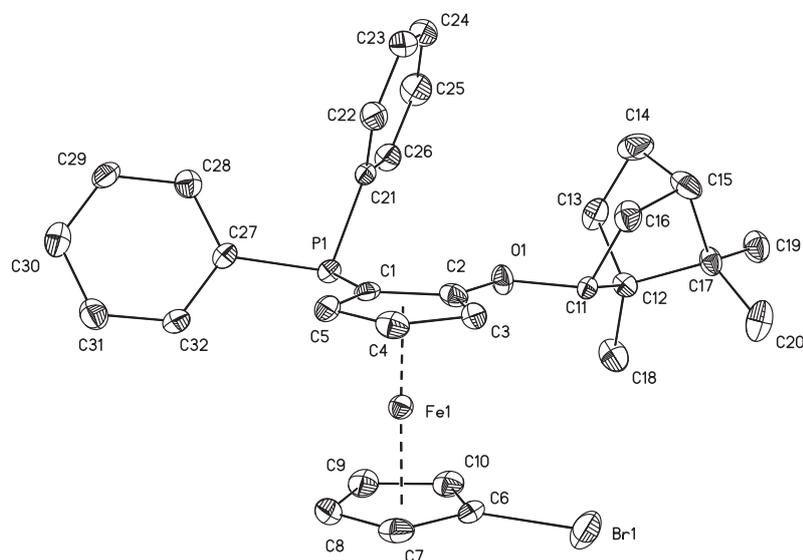


Abbildung 3.34 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Ferrocens (R_p)-**A-24a**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$): C1–P1 1.819(4), C2–O1 1.364(4), C6–Br1 1.888(4), C11–O1 1.438(4), C21–P1 1.833(4), C27–P1 1.832(4), D1–Fe1 1.6486(6), D2–Fe2 1.6429(6); C1–P1–C21 99.37(18), C1–P1–C27 100.15(18), C2–O1–C11 115.8(3), C21–P1–C27 102.79(18), D1–Fe1–D2 178.05(5) (D1 = Zentroid von C_5H_3 ; D2 = Zentroid von C_5H_4).

Bei der Kristallisation von (R_p)-**A-24a** aus *n*-Hexan bei -30 °C konnten Einkristalle erhalten werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Wie aus Abbildung 3.34 hervorgeht, wird durch diese Analyse sowohl die Konstitution als auch die absolute Konfiguration der genannten Verbindung bestätigt. (R_p)-**A-24a** kristallisiert in der orthorhombischen Sohncke-Raumgruppe $P2_12_12_1$; wie im Fall von 1,2,1'-trisubstituiertem (S_p)-**A-22b** nimmt das Ferrocen im Festkörper bezogen auf Phosphor und dem Substituenten in 1'-Position annähernd eine antiklinal ekliptische Konformation ein (Torsionswinkel: $136.40(3)$ °), wobei die relative Stellung von Sauerstoff zu Brom synklinal ist.

Bevor die 1,2-P,O-disubstituierten Ferrocene **A-24** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt werden können, ist es erforderlich das Bromatom durch einen Substituenten zu ersetzen, der

sich unter den Bedingungen dieser Kreuzkupplungsreaktion inert verhält. Zu diesem Zweck wurden **A-24a** und **b** nach Lithiierung mit *n*-BuLi mit einem Äquivalent Trimethylchlorsilan zu den Verbindungen **A-22** umgesetzt (Abbildung 3.35). Im Fall von **A-22b** wurde das erhaltene Produkt aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert, um das zu einem geringen Anteil vorhandene R_p -Isomer abzutrennen.

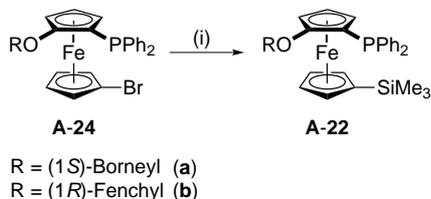


Abbildung 3.35 Einführung eines SiMe₃-Substituenten an den 1,2-P,O-substituierten Ferrocenen **A-24**.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das (R_p)-Diastereomer gezeigt. (i) 1. *n*-BuLi (1 Äq.), THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h; 2. ClSiMe₃ (1 Äq.), $-78 \rightarrow 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 h (**A-22a**: 83, **b**: 67 %).

Die Wahl des Trimethylsilylsubstituenten wurde aus mehrerlei Gründen getroffen. Im Fall des Borneyl-substituierten Ferrocens war es durch Ringöffnung von [1]Silaferrocenophan **A-20a** (Abbildung 3.30) nicht möglich (R_p)-**A-22a** diastereomerenrein zu erhalten; dies kann allerdings durch den Austausch von Br gegen SiMe₃ an Ferrocen (R_p)-**A-24a** ohne Probleme erfolgen. Der Nachweis, dass beide Reaktionsrouten das gleiche Produkt liefern, kann mit Hilfe der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektroskopie geführt werden. So wird sowohl für das Hauptprodukt der Ringöffnung von **A-20a** als auch für Ferrocen (R_p)-**A-22a** ein Singulett bei -20.3 ppm beobachtet.

Anders gestaltet es sich für das Fenchyl-substituierte Bromferrocen **A-24b**, das lediglich als epimere Mischung isoliert wurde. Die Überführung in das SiMe₃-substituierten Derivat ermöglicht es, wie im Fall der Alternativsynthese durch Ringöffnung des entsprechenden [1]Silaferrocenophans, diastereomerenreines (S_p)-**A-22b** durch Umkristallisation zu erhalten. Ein Vergleich der Gesamtausbeuten beider Reaktionsrouten ausgehend von Ferrocenylalkylether **A-4d** zeigt allerdings eindeutig, dass die Synthese unter Ausnutzung eines regioselektiven Brom-Lithium-Austauschs (33 %) der Ringöffnung der [1]Silaferrocenophanes (4 %) überlegen ist.

Darüber hinaus kann die Einführung des Silylsubstituenten als Modellreaktion zur Immobilisierung dieser Verbindungen gesehen werden, wie es von Togni und Pugin bereits für Derivate des *N,N*-Dimethyl-1-ferrocenylethylamins gezeigt wurde.^[170]

3.1.5 Katalyseuntersuchungen an 1,2-disubstituierten P,O-Ferrocenen

Die planar-chiralen P,O-Ferrocene **A-22a** und **b** sowie deren 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-Analoga **A-16a** und **b** wurden in Gegenwart von Pd₂(dba)₃ zur Synthese ausgewählter tri-*ortho*-substituierter Biaryle **A-14** eingesetzt (Abbildung 3.36). Das Enantiomerenverhältnis der isolierten Produkte (Angabe in Klammern) wurde mittels HPLC unter Verwendung einer chiralen stationären Phase bestimmt. Im Vordergrund dieser Untersuchung liegt die Bestimmung des Einflusses der chiralen Katalysatoren auf die Enantiose-

lektivität der Umsetzung, aus diesem Grund wurden die Reaktionsbedingungen (0.5 mol-% Katalysatorbeladung, 70 °C) nicht optimiert. Allerdings zeigt der Vergleich mit (2-Methoxyferrocenyl)diphenylphosphin, dass eine generelle Senkung der Reaktionstemperatur, welche die Stereodiskriminierung in nicht unerheblichem Maße beeinflusst, nicht möglich sein sollte.^[131] Es ist ersichtlich, dass mit Hilfe aller eingesetzten Phosphine sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Geringe Unterschiede zwischen den Phosphinen **A-22a** und **b** zeigen sich lediglich im Fall von Biaryl **A-14l**. Die Verwendung von achiralem Diphenylphosphinoferrocen in der Synthese von **A-14n** unter sonst identischen Bedingungen liefert das Produkt in einer praktisch unveränderten Ausbeute von 85 %. Dieses Experiment belegt, dass die Substitution des Ferrocens in 2-Position, d. h. die Erzeugung der planaren Chiralität, die katalytische Produktivität nicht negativ beeinflusst.

Im Gegensatz zu den 1,1'-disubstituierten Ferrocenen **A-11** zeigen sich die planar-chiralen P,O-Ferrocene **A-22** generell für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle geeignet (vgl. Tabelle 3.3), wodurch die in Abschnitt 3.1.4 vorgestellten Untersuchungen zusätzlich rechtefertigt werden.

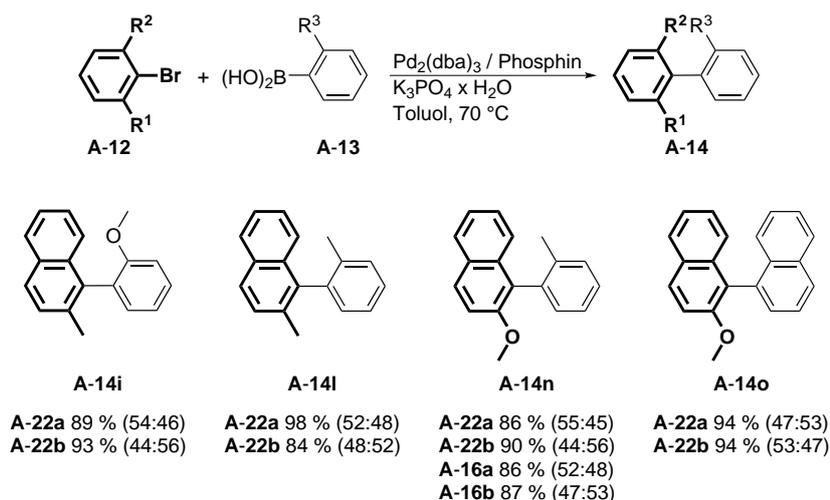


Abbildung 3.36 Verwendung planar-chiraler P,O-Ferrocene in atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktionen.

Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol), Toluol (2 mL), 0.25 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1.0 mol-% **A-22** oder 0.5 mol-% **A-16**, 70 °C, 24 h. Die Reaktionszeiten wurden nicht optimiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte und sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung. Die Angaben in Klammern geben das Verhältnis der gebildeten Enantiomere an, das mittels HPLC unter Verwendung einer CHIRALCEL OD-H oder OJ-H Säule bestimmt wurde.

Die durch den Einsatz der planar-chiralen Phosphinoferrocene erzielbaren Enantioselektivitäten sind mit *ee* 4–12 % eher gering. Dennoch erlauben die Ergebnisse die Ableitung von Folgerungen für eine Weiterentwicklung dieses Forschungsgebietes. So zeigt der Vergleich der Diphosphine **A-16** mit den Monophosphinen **A-22**, dass letztere das Produkt **A-14n** mit höherer Enantioselektivität bilden (*ee* 10–12 gegenüber 4–6 %). Dies belegt nicht zwangsläufig eine teilweise oder vollständige P,O- (**A-22**) gegenüber P,P-Koordination (**A-16**) des Palladiums, da die höhere Stereodiskriminierung unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ebenso

durch die Anwesenheit von zwei (**A-22**) gegenüber einem (**A-16**) planar-chiralen Ferrocenen pro Palladium hervorgerufen worden sein kann.

Eine Gegenüberstellung von (R_p)-**A-22a** und (S_p)-**A-22b** zeigt, dass die Biaryle in annähernd identischen Enantiomerenüberschüssen gebildet werden. Die Analyse des Enantiomerenverhältnisses belegt allerdings, dass das jeweils andere Enantiomer der axial-chiralen Biaryle bevorzugt gebildet wird, d. h. dass sich die zwei planar-chiralen Ferrocene in der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion pseudoenantiomer verhalten. Offenbar wird die Enantioselektivität der Kupplungsreaktion maßgeblich von der planaren Chiralität des eingesetzten Ferrocens und nicht durch den chiralen sauerstoffgebundenen Alkylsubstituenten bestimmt, wodurch, wie auch im Fall des 1,1'-disubstituierten Ferrocens **A-11c**, eine substantielle Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Palladium während der reduktiven Eliminierung ausgeschlossen werden kann. Ein wesentlicher Einfluss der Konfiguration der Alkoxysubstituenten auf die Stereodiskriminierung im Zuge der Suzuki-Miyaura-Reaktion ist eher unwahrscheinlich, weil aufgrund der unterschiedlichen Konstitution des Borneyl- und Fenchylrestes kein vollständig pseudoenantiomeres Verhalten zu erwarten ist. Die deutlich verschiedenen Diastereomerenüberschüsse in der Dilithiierung der Ferrocenylalkylether **A-4c** und **d** belegen dies (Abbildung 3.25). Somit kann ausgeschlossen werden, dass die geringen Enantiomerenüberschüsse der Biaryle **A-14** durch ein *mismatch* der absoluten Konfiguration des Ferrocens und des Alkoxysubstituenten hervorgerufen werden.

Die Verwendung von strukturverwandtem (R_p)-(2-Methoxyferrocenyl)diphenylphosphin anstelle von (R_p)-**A-22a** in der Synthese von **A-14i** und **A-14n** lieferte nahezu racemische Produkte (*ee* 1–2%).^[172] Dies zeigt, dass der sauerstoffgebundene Rest durchaus einen Einfluss auf die Enantioselektivität der Biarylkupplung ausübt. Dies widerlegt allerdings die zuvor getroffenen Schlussfolgerungen nicht, da der beobachtete Effekt wahrscheinlich auf der unterschiedlichen Raumerfüllung einer Methylgruppe einerseits und dem (1*S*)-Borneylsubstituenten andererseits beruht. Konsequenterweise wären höhere Enantioselektivitäten zu erwarten, wenn der räumliche Anspruch der Alkoxygruppen weiter gesteigert würde, wie dies durch die Verwendung tertiärer Alkylderivate im Prinzip denkbar ist. Allerdings müsste für die Darstellung tertiärer Ferrocenylalkylether zunächst eine geeignete Synthesemethode entwickelt werden, da sich tertiäre Alkohole bzw. deren Alkoholate als unreaktiv in der Ullmann-artigen Kupplung mit Iodferrocen herausgestellt haben.

Darüber hinaus ist vorstellbar, dass ein Austausch des Alkoxysubstituenten gegen einen anderen Lewis-basischen Donor (z. B. Alkenylsubstituent), der stärker mit Palladium wechselwirken kann, die Enantioselektivität der Biarylsynthese erhöht.

3.2 Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene

Neben den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen P,O-substituierten Ferrocenen der Typen **I** and **II** sollten planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene des Typs **III** (Abbildung 3.37) in der Synthese räumlich gehinderter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt werden. Die Überlegungen, die zur Auswahl dieses Strukturmotives führten, sollen im folgenden kurz erläutert werden.

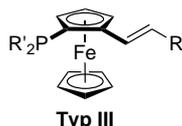
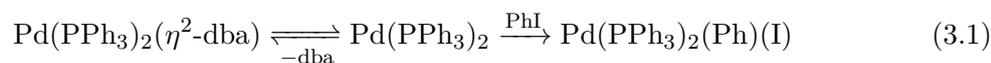


Abbildung 3.37 Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene des Typs **III**.

R, R' = einbindiger organischer Rest.

Viele Kreuzkupplungsreaktionen werden in Gegenwart von Olefinen durchgeführt, da die Generierung des Katalysators häufig *in-situ* durch Umsetzung der Palladiumverbindungen Pd₂(dba)₃ oder Pd(dba)₂ mit einem geeigneten Liganden (z. B. Phosphin, *N*-heterozyklisches Carben) erfolgt.^[173] Die röntgenkristallographische Charakterisierung der bei dieser Umsetzung erhaltenen Palladium(0)verbindungen belegt, dass das Dibenzylidenacetone nicht vollständig ersetzt wird, sondern meist ein η²-koordiniertes Alken als Ligand an Palladium verbleibt.^[61,62,174] Fairlamb und Jutand zeigten durch den vergleichenden Einsatz verschiedener dba-Analoga, die mit elektronenschiebenden oder -ziehenden Resten substituiert waren, dass das koordinierte Olefin die Aktivität des Katalysators in der Suzuki-Miyaura-Reaktion beeinflusst.^[175] Dabei wies die Palladiumverbindung mit dem elektronenreichsten Olefinliganden eine um mehr als eine Größenordnung höhere Aktivität als die Palladiumverbindung mit dem elektronenärmsten Olefin auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass elektronenarme Olefine aufgrund der π-Rückbindung stärker an Palladium gebunden sind, so dass die Gleichgewichtskonzentration von Pd(PPh₃)₂, an das die oxidative Addition erfolgt, gesenkt wird (Gleichung 3.1). Die Geschwindigkeitskonstante für die oxidative Addition bleibt hingegen unverändert.^[175]



Diese Ergebnisse führen zwangsläufig zu der Frage, ob das Olefin nach dem einmaligen Durchlaufen des Katalysezykluses, d. h. nach der Rückbildung der Palladium(0)verbindung, erneut an das Metall koordiniert. Die deutlich größere Konzentration des Arylhalogeniden gegenüber der Konzentration des bei der Bildung der katalytisch aktiven Spezies abgespaltenen Olefins zeigt, dass eine erneute Koordination nicht von vornherein angenommen werden kann. Allerdings belegen Untersuchungen von Crociani und Scriveranti an Palladiumverbindungen mit einem Iminophosphinliganden in An- und Abwesenheit von Alkenen, dass das eingesetzte Alken die thermodynamische Stabilität des Katalysators deutlich erhöht. Dies schließt eine alleinige Beteiligung des Alkens bei der Generierung der katalytisch aktiven Spezies aus, so dass von einer erneuten η²-Koordination des Olefins nach erfolgter reduktiver Eliminierung

rung auszugehen ist.^[176] Die experimentell beobachtete Steigerung der thermodynamischen Stabilität des Katalysators kann durch kovalente Anbindung des Olefins an den Palladiumgebundenen Liganden weiter erhöht werden. Dies wurde von Grützmacher und Le Floch am Beispiel eines Dibenzocycloheptenyldibenzophospholes (Abbildung 3.38), das ein Palladiumdichloridfragment chelatisierend mit dem Phosphoratom und der 10,11-Doppelbindung des Dibenzocycloheptenylsubstituenten koordiniert, gezeigt.^[157] Die hohe Stabilität der gebildeten Palladiumverbindung erlaubt die Kupplung von verschiedenen Brombenzolen mit Phenylboronsäure bei sehr niedriger Katalysatorbeladung (1 ppm [Pd], TON bis zu 9.9×10^5).

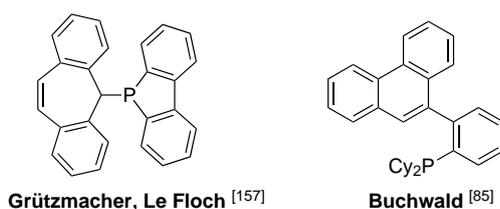


Abbildung 3.38 Verbindungen, die Palladium chelatisierend über das Phosphoratom und die C=C Doppelbindung koordinieren.

Bei dem in Abbildung 3.38 gezeigten Phosphin von Buchwald handelt es sich um eine weitere Verbindung, bei der eine Koordination einer C=C Doppelbindung (9,10-Doppelbindung) im Palladiumkomplex beobachtet wurde.^[85] Diese Verbindung ermöglicht in Gegenwart von Palladium Suzuki-Miyaura-Reaktionen zur Synthese vierfach *ortho*-substituierter Biaryle. Hingegen führt der Austausch des 9-Phenanthrylsubstituenten gegen 1-Naphthyl oder 2,6-Dimethylphenyl zu deutlich geringen Ausbeuten in diesen Kupplungsreaktionen. Offenbar ist der alkenartige Charakter der 9,10-Doppelbindung des Phenanthrylsubstituenten für die hohe katalytische Effizienz unerlässlich.

Der erste hybride P,Olefin-Ligand für Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen wurde 2004 von Grützmacher synthetisiert.^[177] Seit dem wurde eine Vielzahl derartiger Verbindungen vorgestellt, die mit großem Erfolg in asymmetrischen Hydrierungen,^[177–179] der 1,4-Addition von aromatischen Boronsäuren an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^[178,180–183] oder in allylischen Substitutionsreaktionen^[181,184] eingesetzt worden sind. Abbildung 3.39 zeigt die Anwendung eines Bisphosphins, eines Bisolefins sowie eines P,Olefin-Liganden von Hayashi in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an *N*-Benzylmaleimid, wobei der hybride Ligand sowohl die höchste Produktivität als auch die höchste Enantioselektivität aufweist.^[180]

Bolm verwendete ein Phosphinoalkenylferrocen in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an 2-Cyclohexanon. Durch Vergleich mit dem entsprechenden Phosphinoalkylferrocen konnte ermittelt werden, dass die Alkenyleinheit sowohl die katalytische Produktivität als auch die Stereoselektivität positiv beeinflusst (Abbildung 3.40).^[182]

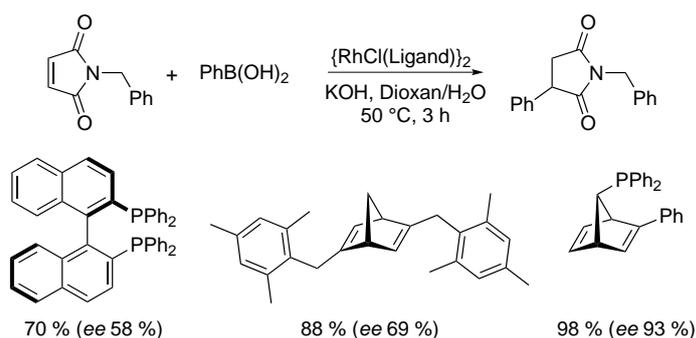


Abbildung 3.39 Anwendung von drei verschiedenen chiralen Liganden in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an *N*-Benzylmaleimid.^[180]

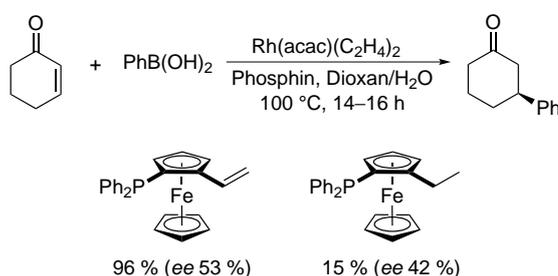


Abbildung 3.40 Anwendung zweier planar-chiraler Phosphinoferrocene in der Rhodium-katalysierten Addition von Phenylboronsäure an 2-Cyclohexenon.^[182]

Zusammenfassend zeichnet die Fachliteratur im Zusammenhang mit dem Einsatz von P,Olefin-Liganden in (asymmetrischen) Kreuzkupplungsreaktionen das Bild, dass von den Ferrocenen des Typs **III** angenommen werden kann, für die atropselektive Synthese räumlich gehinderter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion geeignet zu sein.

3.2.1 Synthese und Charakterisierung

Die Phosphinoalkenylferrocene des Typs **III** werden in Anlehnung an eine Vorschrift von Bunz *et al.* ausgehend von Formylferrocen (**B-1**), welches über eine Vilsmeier-Formylierung von Ferrocen zugänglich ist, dargestellt.^[185] Nach Überführung in das zyklische Vollacetal **B-2a**, kann die Diphenylphosphino-Gruppe durch *ortho*-dirigierte Lithiierung mit *sec*-BuLi und anschließender Umsetzung mit ClPPh₂ eingeführt werden. Säurekatalysierte Acetalspaltung liefert das planar-chirale 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-**B-3**) als Racemat (Abbildung 3.41). Das Reaktionsprodukt ist aufgrund von unvollständiger bzw. zweifacher Lithiierung von **B-2a** zu geringen Anteilen (< 10 %) mit Formylferrocen sowie 2,1'-Bis(diphenylphosphino)formylferrocen verunreinigt, wird allerdings nach einmaliger Umkristallisation aus Toluol in analysenreiner Form in einer Gesamtausbeute von 54 % bezogen auf das eingesetzte Formylferrocen erhalten.

Die Bildung von **B-3** kann mit Hilfe der NMR Spektroskopie eindeutig nachvollzogen werden. So wird im ³¹P{¹H} NMR Spektrum ein Singulett bei -23.0 ppm für die Diphenylphosphino-Gruppe beobachtet. Das Substitutionsmuster des Ferrocens wiederum lässt sich aus dem ¹H NMR Spektrum ableiten, in dem für den unsubstituierten Cyclopentadienylring ein Singu-

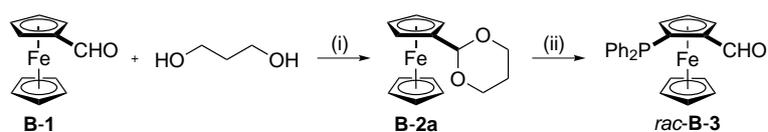


Abbildung 3.41 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen *rac*-**B-3**.

(i) *p*-TsOH, Toluol, Rückfluss, 12 h (88 %). (ii) 1. *sec*-BuLi, THF, -10 °C, 2 h; 2. ClPPh₂, -78 → 25 °C, 12 h; 3. *p*-TsOH, CH₂Cl₂/H₂O, Rückfluss, 3 h (61 %).

lett bei 4.22 ppm mit einer integralen Intensität von fünf Protonen sowie im Bereich von 4.1–5.1 ppm drei Resonanzen für den substituierten Cyclopentadienylring erhalten werden. Die aus dem ¹H{³¹P} NMR Spektrum abgeleiteten *J*(H,H) Kopplungskonstanten (4.07 und 5.10 ppm: ³*J* = 2.6 und ⁴*J* = 1.3 Hz sowie 4.70 ppm: ³*J* = 2.6 Hz) belegen die in Abbildung 3.41 gezeigte Konstitution.^[130] Das dem Aldehydproton zuzuweisende Signal bei 10.22 ppm wird aufgrund einer Kopplung zum benachbarten Phosphoratom zu einem Dublett (⁴*J* = 2.8 Hz) aufgespalten. Das Auftreten dieser Kopplung sowie der Betrag der Kopplungskonstante lässt sich nur mit einer 1,2-Substitution von **B-3** erklären.

Aldehyd **B-3** wird nach einer Vorschrift von Kagan in Form seines *S_p*-Isomers praktisch enantiomerenrein (98 % *ee*) isoliert.^[30] Hierzu wird Formylferrocen (**B-1**) in einer dreistufigen Reaktion in das chirale Acetal **B-2b** überführt, welches in analoger Weise zu **B-2a** mit Butyllithium in *ortho*-Stellung deprotoniert werden kann, so dass nach Phosphinylierung und anschließender Acetalspaltung (*S_p*)-**B-3** erhalten wird (Abbildung 3.42). Die Anwesenheit der Methoxymethylgruppe in **B-2b** führt zu einer Erhöhung des *ortho*-dirigierenden Effektes des Acetals. Aus diesem Grund wird die bei **B-2a** als Konkurrenzreaktion stattfindende Lithiierung des unsubstituierten Cyclopentadienylringes bei diesem Substrat nicht beobachtet.

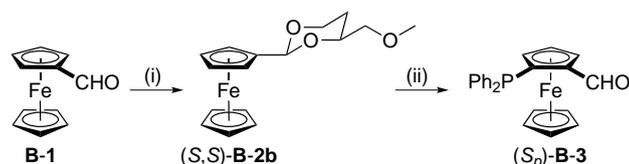


Abbildung 3.42 Synthese von 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*S_p*)-**B-3**.

(i) 1. CH(OMe)₃, *p*-TsOH, 80–90 °C, 12 h; 2. (*S*)-(-)-1,2,4-Butantriol, CHCl₃, *p*-TsOH, 60 °C, 2 h; 3. NaH, THF, 0 °C; 4. MeI, 25 °C, 12 h. (ii) 1. *tert*-BuLi, Et₂O, 25 °C, 2 h; 2. ClPPh₂, -78 → 25 °C, 12 h; 3. *p*-TsOH, CH₂Cl₂/H₂O, Rückfluss, 3 h.

Die Überführung des Aldehyden **B-3** in die Phosphinoalkenylferrocene des Typs **III** kann entweder über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion mit Diethylbenzylphosphonaten (**B-5a–c**) oder über eine Wittig-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid und anschließender Heck-Mizoroki Olefinierung (**B-5d–h**) (Abbildung 3.43) erfolgen. Die Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion liefert im Fall der Ferrocene **B-5a–c** in Übereinstimmung mit dem Betrag der Kopplungskonstante der vicinalen Protonen der Alkenylideneinheit (³*J*(H,H) = 16 Hz) ausschließlich *E*-Alkene.^[145] Die mäßige Ausbeute des 4-Methoxyphenylderivates **B-5c** (38 %) resultiert aus der geringeren Stabilität des durch Deprotonierung von Diethyl-4-methoxybenzylphosphonat erhaltenen elektronenreichen Carbanions und der damit einhergehenden verringerten Reaktivität.

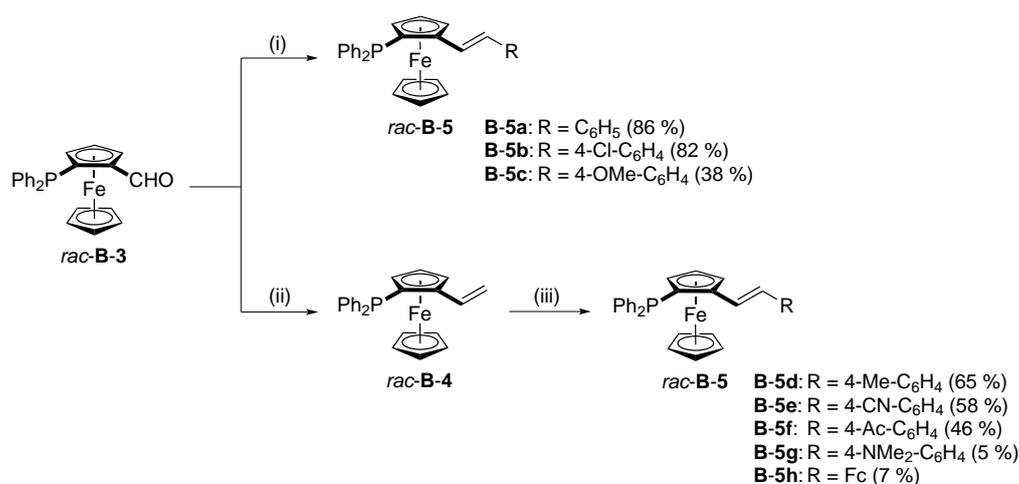


Abbildung 3.43 Olefinierung von *rac-B-3* über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion oder über eine Wittig-Reaktion mit anschließender Heck-Mizoroki Olefinierung.

(i) 1. $\text{RCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, *n*-BuLi, THF, -78°C , 1 h; 2. *rac-B-3*, 60°C , 12 h. (ii) 1. MePPh_3Br , *n*-BuLi, THF, -78°C , 1 h; 2. *rac-B-3*, 60°C , 12 h (89 %). (iii) RX (X = Br (e, f, g), I (d, h)), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5 mol-%), K_2CO_3 , $[\text{N}(\textit{n}\text{-Bu})_4]\text{Br}$, DMF, 100°C , 24 h.

Die begrenzte kommerzielle Verfügbarkeit substituierter Diethylbenzylphosphonate bzw. die mit den Reaktionsbedingungen einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion nicht zuvereinbarenden funktionellen Gruppen (z. B. Ac oder CN) bedingte die Anwendung einer Reaktionsfolge von Wittig-Reaktion und Heck-Mizoroki Olefinierung für die Synthese weiterer Phosphinoalkenylferrocene **B-5d–h**. Vinylferrocen *rac-B-4* ist nach einer Vorschrift von Štěpnička *et al.* zugänglich.^[186] Die Bedingungen für die Heck-Mizoroki-Reaktion (5 mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, K_2CO_3 , DMF) wurden ohne weitere Optimierung einer Arbeit über die Kupplung von Vinylferrocen mit Brombenzolen entnommen.^[187] Im Fall der Umsetzung von **B-4** mit elektronenreichen Arylhalogeniden (4-Brom-*N,N*-dimethylanilin, Iodferrocen) werden die gewünschten 1,2-disubstituierten Ethylene **B-5g** und **B-5h** nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten (5 und 7%). Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass Hammett-Korrelationen für die Olefinierung substituierter Arylhalogeniden positive ρ -Werte ergeben, d. h. elektronenziehende Substituenten beschleunigen die Umsetzung wohingegen elektronschiebende Gruppen diese verlangsamen.^[188] Die Verwendung von 4-Iod-*N,N*-dimethylanilin statt des entsprechenden Bromderivates führt zu keiner Erhöhung der Ausbeute der Heck-Mizoroki-Reaktion, so dass ein geschwindigkeitsbestimmender Einfluss der oxidativen Addition des Arylhalogeniden an Palladium(0) ausgeschlossen werden kann. Offensichtlich ist ein anderer Elementarschritt im Katalysezyklus (z. B. Ligandendissoziation, Olefinkoordination, Olefininsertion) für die geringere Reaktivität elektronreicher Arylhalogenide verantwortlich.

Die Synthese von **B-5h** unterscheidet sich in Hinblick auf die Stereoselektivität der Bildung der C=C Doppelbindung von der Synthese der Phenylvinylferrocene **B-5d–g**, bei denen ausschließlich die Bildung eines *E*-konfigurierten Alkens beobachtet wurde. Diferrocenylethylen **B-5h** hingegen wurde als *E,Z*-Mischung (*E:Z* = 6:1) nach säulenchromatographischer Abtrennung der Edukte isoliert. Durch Umkristallisation aus Toluol bei -30°C konnte (*E*)-**B-5h** in analysenreiner Form erhalten werden.

Im Zuge der Umsetzung von Vinylferrocen **B-4** mit 4-Iodtoluol wurden neben dem disubstituierten Ferrocen **B-5d** aufgrund eines P,C_{Cp} -Bindungsbruchs monosubstituiertes (*E*)-2-(4-Methylphenyl)vinylferrocen (**B-6c**) (**B-5d**:**B-6c** = 5:3) gebildet (Abbildung 3.44).

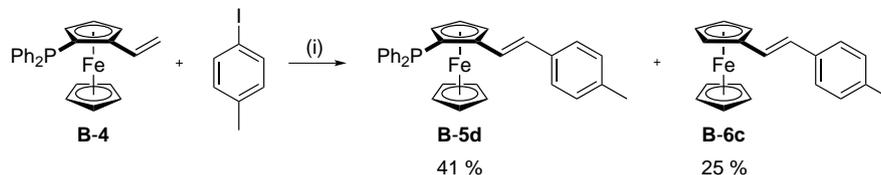


Abbildung 3.44 Heck-Mizoroki-Reaktion von Vinylferrocen *rac*-**B-4** und 4-Iodtoluol.
(i) $Pd(OAc)_2$ (5 mol-%), K_2CO_3 , $[N(n-Bu)_4]Br$, DMF, 100 °C, 24 h.

In Palladium(II)-Komplexen vom Typ $Pd(Ar)(X)(PAr'_3)_2$ kann ein reversibler Aryl-Aryl-Austausch zwischen Palladium(II) und dem koordinierten Phosphinliganden über intermediär gebildete Tetraarylphosphoniumsalze ablaufen. Die Triebkraft für diese Reaktion sind unterschiedliche Konstitutionsstabilitäten der isomeren Komplexe $Pd(Ar)(X)(PAr'_3)_2$ und $Pd(Ar')(X)(PArAr'_2)_2$ (Abbildung 3.45).^[189] Die Gruppe um Herrmann konnte bereits 1995 zeigen, dass die Verwendung von Triarylphosphinen in einer Heck-Mizoroki-Reaktion die Entstehung von Nebenprodukten verursacht, deren Bildung auf einem mit einer P,C_{Ar} -Bindungsspaltung ausgelösten Aryl-Aryl-Austausch beruhen.^[190] Der fortwährende P,C_{Ar} -Bindungsbruch, der auch als Phosphinabbau bezeichnet wird, führt zur Unterkoordination der Palladiumzentren und schließlich zur Zersetzung der Palladium(II)-Komplexe. Dabei entstehen neben Palladiumschwarz auch reduzierte Arene.

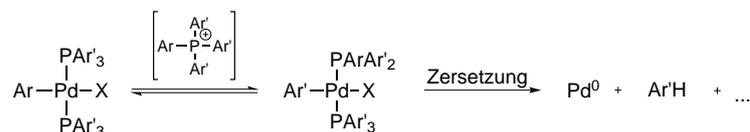


Abbildung 3.45 Aryl-Aryl-Austausch an einem Palladium(II)-Komplex.
Ar, Ar' = einbindiger aromatischer Rest; X = Halogenid.

Die Übertragung des in Abbildung 3.45 gezeigten Reaktionsverhaltens auf den während der Umsetzung von **B-4** mit Arylhalogeniden gebildeten Palladium(II)-Komplex **B-6a** ist in Abbildung 3.46 dargestellt. Ein Aryl-Aryl-Austausch (**B-6a** \rightleftharpoons **B-6b**) wurde ausschließlich im Fall der Verwendung von 4-Iodtoluol als Arylhalogenid indirekt durch die Bildung von (*E*)-2-(4-methylphenyl)vinylferrocen (**B-6c**) beobachtet. Im Gegensatz dazu wurden weder Vinylferrocen noch das 1,2-divinylsubstituierte Ferrocen **B-6d** gefunden, deren Anwesenheit entweder auf einen P,C_{Cp} -Bindungsbruch an Ferrocen **B-4** oder auf die Reaktion von **B-6b** mit **B-4** zurückzuführen gewesen wäre. Dies legt den Schluss nahe, dass die Bildung des Palladium(II)-Komplexes **B-6b** erst nach vollständiger Umsetzung von **B-4** auftritt.

Aus diesem Grund wurde diese Heck-Mizoroki-Reaktion mittels NMR Spektroskopie unter Verwendung von Acenaphthen als internem Standard verfolgt. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches erfolgte dabei durch Aufnahme eines 1H und $^{31}P\{^1H\}$ NMR Spektrums einer Probe aus dem Reaktionsgemisch in bestimmten Zeitabständen; als Referenz diente das Singulett der vier Methylenprotonen von Acenaphthen bei 3.39 ppm. Das

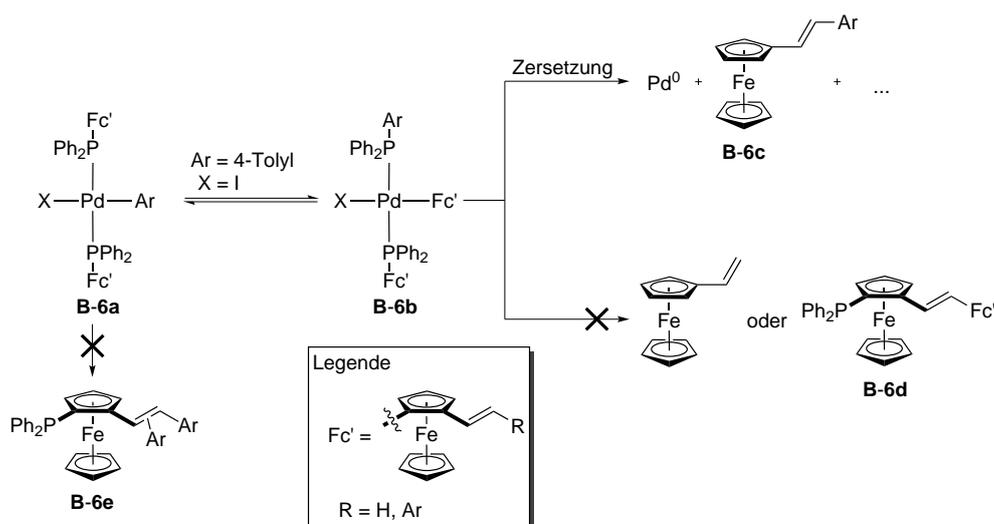


Abbildung 3.46 Aryl-Aryl-Austausch am Palladium(II)-Komplex **B-6a**: Auftreten und Ausbleiben von Nebenreaktionen.

Ar = einbindiger aromatischer Rest; X = Halogenid.

Verhältnis der Ferrocene **B-4** und **B-5d** konnte aus dem Verhältnis der integralen Intensität im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum ermittelt werden, wohingegen die absoluten Anteile jeweils aus den Integralen der drei Resonanzen des substituierten Cyclopentadienylringes im ^1H NMR Spektrum zugänglich waren. Aufgrund von Signalüberlagerungen zwischen den Ferrocenen **B5-d** und **B-6c** wurden bei Anwesenheit von letzterem die Singulets der C_5H_5 -Gruppen zur Anteilsbestimmung herangezogen. Abbildung 3.47 zeigt das Ergebnis dieser Reaktionsverfolgung über einen Zeitraum von 24 Stunden. Es ist erkennbar, dass der P,C_{Cp} -Bindungsbruch, der zur Bildung von **B-6c** führt, erst dann eintritt, nachdem Vinylferrocen **B-4** vollständig verbraucht bzw. ein maximaler Anteil an **B-5d** erreicht wurde. In Übereinstimmung mit dem aus den NMR Spektren abgeleiteten P,C_{Cp} -Bindungsbruch, wird eine beginnende Graufärbung des Reaktionsgemisches, die auf das Ausfallen von Palladiumschwarz hindeutet, nach ca. 9 Stunden Reaktionszeit beobachtet. Nach 14 Stunden kann keine weitere Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches festgestellt werden. Auf der Grundlage dieser Untersuchung wurde die Reaktionszeit für die Heck-Mizoroki-Reaktion von Vinylferrocen **B-4** und 4-Iodtoluol von 24 auf 9 Stunden reduziert. Dies führte zu einer Steigerung der Ausbeute an Ferrocen **B-5d** von 41 auf 65 %.

Es sollte noch Erwähnung finden, dass bei den durchgeführten Heck-Mizoroki-Reaktionen keine Produkte der Struktur **B-6e** erhalten wurden (Abbildung 3.46). Offensichtlich ist die Insertion eines Arylliganden in **B-6a** in die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung der durch Heck-Mizoroki-Reaktion gebildeten 1,2-disubstituierten Ethylene **B-5d-h** auch bei Verwendung eines Überschusses an Arylhalogenid (1.5 Äquivalente) nicht begünstigt. Dies ist vor dem Hintergrund, dass Palladium(II)-Komplexe vom Typ **B-6a** als Zwischenstufe in anderen Kreuzkupplungsreaktionen, z. B. der Suzuki-Miyaura-Reaktion, auftreten, von Interesse. So kann davon ausgegangen werden, dass auch im Zuge der Anwendung der Phosphinoalkenylferrocene des Typs **III** in der Suzuki-Miyaura-Reaktion keine Insertion eines Arylliganden in die $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung stattfinden sollte, so dass eine dadurch verursachte Beeinflussung

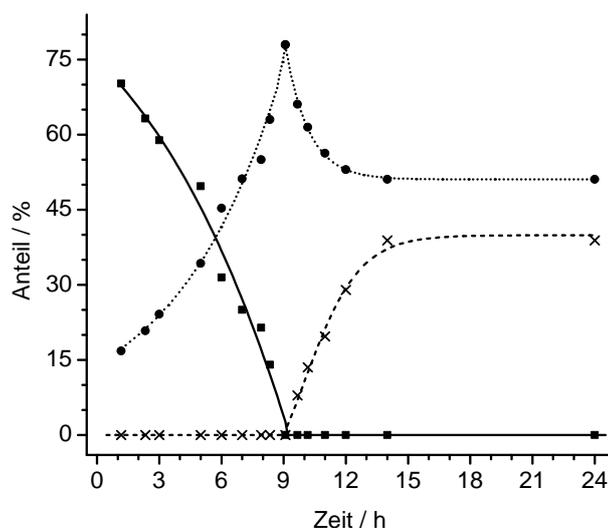


Abbildung 3.47 Reaktionsverfolgung der Umsetzung von *rac*-**B-4** und 4-Iodtoluol.
Legende: *rac*-**B-4** (■), *rac*-**B-5d** (●), **B-6c** (×).

der katalytischen Aktivität oder Produktivität ausgeschlossen werden kann.

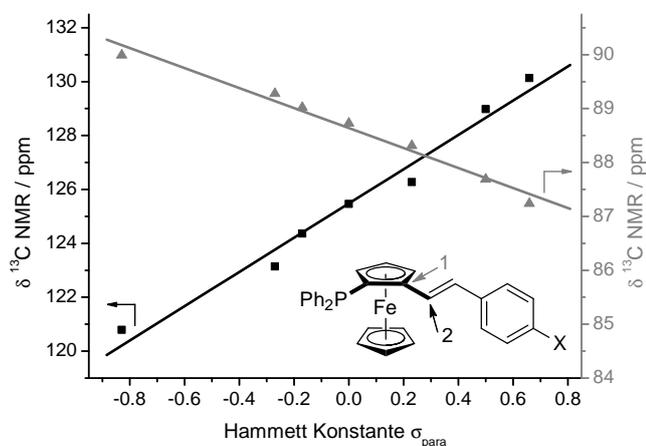
Der elektronische Einfluss des phenylvinyl-gebundenen Substituenten ist in den NMR Spektren der Verbindungen **B-5a–h** eindeutig erkennbar. Elektronenschiebende Substituenten verursachen eine Abschirmung der Protonen der Alkyldeneinheit (**B-5g** (NMe₂): 6.96 und 6.71 ppm), wohingegen elektronenziehende Reste diese entschirmen (**B-5f** (Ac): 7.40 und 6.83 ppm). Eine Gegenüberstellung der σ_{para} Hammett Konstanten der Substituenten mit den chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkyldeneinheit ist aufgrund von Signalüberlagerungen im relevanten spektralen Bereich nicht möglich. Allerdings bieten sich die chemischen Verschiebungen zweier benachbarter Kohlenstoffatome C-1 (▲) und C-2 (■) für eine solche Korrelation an (Tabelle 3.5). Für den Ferrocenylkohlenstoff C-1 steigt die chemische Verschiebung mit zunehmendem elektronenschiebendem Charakter des Substituenten (sinkender Hammett Konstante), wohingegen für den Vinylkohlenstoff C-2 der umgedrehte Effekt beobachtet wird. Innerhalb der Serie **B-5a–h** wird dabei ein spektraler Bereich von 2.8 (C-1) bzw. 9.3 ppm (C-2) überschritten. In Übereinstimmung mit literaturbeschriebenen Beispielen^[191,192] ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der chemischen Verschiebung und der σ_{para} Hammett Konstante ($R^2 = 0.98$).

Beide Geradengleichungen ergeben für Diferrocenylethylen **B-5h** eine hypothetische σ Konstante von -0.52 , d. h. der Ferrocenylsubstituent liegt seine elektronischen Eigenschaften betreffend zwischen C₆H₄-4-OMe und C₆H₄-4-NMe₂.

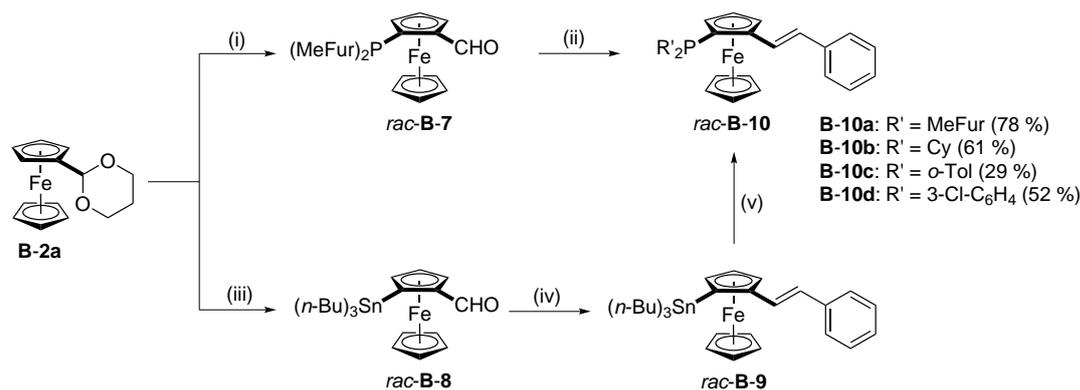
Neben der Variation des vinylischen Substituenten R sollten durch unterschiedliche phosphorgebundene Substituenten R' Phosphine erhalten werden, die sich in ihren elektronischen und räumlichen Eigenschaften unterscheiden. Die Einführung der PR'₂-Gruppe kann, wie aus Abbildung 3.48 hervorgeht, entweder im ersten oder im letzten Schritt der Synthese der Moleküle des Typs **III** erfolgen. Dies wird im letzteren Fall durch die Darstellung

Tabelle 3.5 Korrelation der chemischen Verschiebungen zweier Kohlenstoffatome der Phosphine **B-5a-h** mit den σ_{para} Hammett Konstanten der Substituenten X.

Verbindung (Substituent)	$\delta^{13}\text{C}$ in ppm ^a		σ_{para} ^b
	C-1	C-2	
B-5g (NMe ₂)	89.99	120.79	-0.83
B-5h (Fc)	89.63	122.22	—
B-5c (OMe)	89.28	123.14	-0.27
B-5d (Me)	89.02	124.36	-0.17
B-5a (H)	88.73	125.46	0.00
B-5b (Cl)	88.31	126.27	0.23
B-5f (Ac)	87.69	128.98	0.50
B-5e (CN)	87.24	130.13	0.66

^a CDCl₃, 25 °C.^b entnommen aus Referenz 193.

des Tri-*n*-butylstannyl-Derivates **B-8** erreicht. Nach erfolgter Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion zum Aufbau der C=C Doppelbindung besteht die Möglichkeit über eine Transmetallierung mit *n*-BuLi und anschließender Umsetzung mit ClPR'₂, die Stannylgruppe gegen eine Phosphinyleinheit auszutauschen. Die Entscheidung welcher der beiden Reaktionswege effizienter ist, kann nicht alleinig auf Grundlage der Anzahl der Synthesestufen erfolgen. Es muss beispielsweise auch Berücksichtigung finden, dass die Einführung der Phosphinyleinheit im letzten Syntheseschritt Ausbeuteverluste durch Phosphoroxidation während der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion ausschließt oder dass die Synthese verschiedener Phosphinoalkenylferrocene **B-10**, die alle über die gleiche Phenylvinyleinheit verfügen, ausgehend von nur einem Stannylferrocen möglich ist.

**Abbildung 3.48** Synthese von Phosphinoalkenylferrocenen *rac*-**B-10**.

(i) 1. *sec*-BuLi, THF, -10 °C, 2 h; 2. ClP(MeFur)₂, -78 → 25 °C, 12 h; 3. *p*-TsOH, CH₂Cl₂/H₂O, Rückfluss, 3 h (63%). (ii) 1. PhCH₂P(O)(OEt)₂, *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; 2. *rac*-**B-7**, 60 °C, 12 h. (iii) 1. *sec*-BuLi, THF, -10 °C, 2 h; 2. ClSn(*n*-Bu)₃, -78 → 25 °C, 12 h; 3. *p*-TsOH, CH₂Cl₂/H₂O, Rückfluss, 3 h (73%). (iv) 1. PhCH₂P(O)(OEt)₂, *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; 2. *rac*-**B-8**, 60 °C, 12 h (67%). (v) 1. *n*-BuLi, THF, -78 °C, 1 h; 2. ClPR'₂.

Die unterschiedliche Substitution des Phosphoratoms in **B-5a** und **B-10a-d** hat einen deutlichen Einfluss auf dessen chemische Verschiebung im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (Abbildung 3.49). Innerhalb dieser Reihe ist der Phosphor durch die elektronenziehenden 2-(5-Methylfuryl)-Gruppen am stärksten abgeschirmt (**B-10a**: -69.5 ppm), wohingegen er durch die elektronenschiebenden, räumlich anspruchsvollen Cyclohexylreste am stärksten entschirmt wird (**B-10b**: -14.7 ppm).

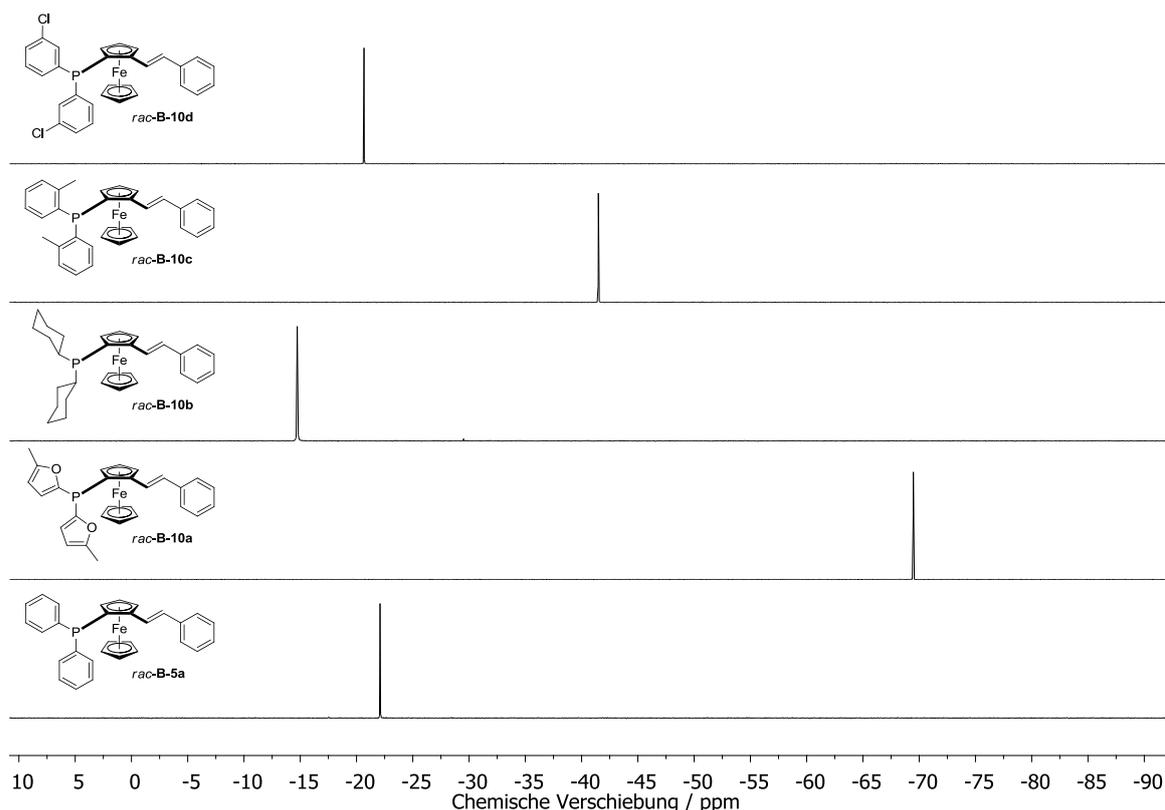


Abbildung 3.49 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren der Phosphinoalkenylferrocene **B-5a**, **B-10a-d** (CDCl_3 , 25°C).

Neben der Synthese Phenylvinyl-substituierter Ferrocene des Typs **III** galt es zu prüfen, ob (*E*)-2-Methylvinyl-substituierte Ferrocene erhalten werden können. Aus diesem Grund wurde Ferrocenalddehyd **B-7** mit Ethyltriphenylphosphoniumbromid unter den Bedingungen der Schlosser-Variante der Wittig-Reaktion umgesetzt (Abbildung 3.50). Die Schlosser-Variante der Wittig-Reaktion erlaubt im Gegensatz zu einer nicht modifizierten Wittig-Reaktion die Synthese von Olefinen ausgehend von labilen Phosphonium-Yliden mit hohen *E*-Selektivitäten.^[194,195] Phosphinoalkenylferrocen **B-11** wird nach einer abgewandelten Vorschrift von Wang *et al.* als durch säulenchromatographische Methoden nicht weiter trennbares *E:Z*-Gemisch erhalten.^[196] Die Integration der zwei Resonanzsignale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektrum (-68.8 und -69.1 ppm) ergibt ein Verhältnis von 7:3. Aufschluss über die Identität des Haupt- und Nebenproduktes liefert die Analyse der Kopplungskonstanten der vinylichen Protonen im zugehörigen ^1H NMR Spektrum. Das dem Hauptprodukt zuzuweisende Signal bei 5.64 ppm, welches dem zur Methylgruppe benachbarten vinylichem Proton entspricht, wird als Dublett von Quartetts ($^3J = 11.4, 7.1$ Hz) beobachtet. Die Grö-

ße der H,H-Kopplungskonstante entlang der C=C Doppelbindung von 11.4 Hz belegt deren *Z*-Konfiguration. Der Vergleich der Synthese von **B-11** mit der von Štěpnička *et al.* beschriebenen Wittig-Reaktion von (*S_p*)-**B-3** und Ethyltriphenylphosphoniumbromid, das ein 2-Methylvinyl-substituiertes Ferrocen in einem *E:Z*-Verhältnis von 1:5 lieferte,^[186] zeigt, dass die Schlosser-Variante zu einer Vergrößerung des Anteils des *E*-Isomers führt. Allerdings ist die erreichte Anreicherung für die präparative Darstellung von (*E*)-**B-11** ungenügend.

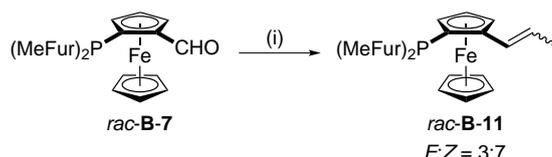


Abbildung 3.50 Synthese von Phosphinoalkenylferrocen *rac*-**B-11**.

(i) 1. EtPPh₃Br, PhLi, LiBr, THF, -78 °C → 25 °C, 30 min; 2. *rac*-**B-7**, -78 °C; 3. PhLi, LiBr, -78 °C → 25 °C → -78 °C, 90 min; 4. *tert*-BuOH; 5. KO-*tert*-Bu, 25 °C, 1 h (47%).

Für die Phosphinoalkenylferrocene **B-5b,e,g** sowie **B-10a,b,d** konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation gesättigter Lösungen von **B-5b,e,g** und **B-10a,d** in Chloroform bzw. von **B-10b** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten. Die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen sind in den Abbildungen 3.51–3.53 dargestellt. Die Bildunterschriften enthalten ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Die Phosphinoalkenylferrocene kristallisieren in den triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (**B-10b**), in der monoklinen Raumgruppe *P*2₁/*c* (**B-5b,g**) und in den orthorhombischen Raumgruppen *Pbca* (**B-5e**, **B-10a**) und *Pna*2₁ (**B-10d**). Die Festkörperstruktur bestätigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der NMR Spektroskopie die 1,2-Substitution der Ferrocene sowie die *E*-Konfiguration der C=C Doppelbindungen. In **B-5g** (Diederwinkel: -2.0(2) °) und **B-10b** (5.8(7) °) nimmt die Ferrocenyleinheit eine ekliptische Konformation an, wohingegen in den weiteren vier Verbindungen (**B-5b**: -22.3(2), **B-5e**: -21.3(2), **B-10a**: 17.0(2), **B-10d**: 13.9(2) °) eine Konformation beobachtet wird, die zwischen ekliptisch und gestaffelt liegt. Der Phenylring der Phenylvinyleinheit und der Cyclopentadienylring des Ferrocens sind nicht vollständig coplanar. Die ermittelten Schnittwinkel der beiden Ebenen (**B-5b**: 29.0(6), **B-5e**: 23.26(10), **B-5g**: 4.0(2), **B-10a**: 8.6(7), **B-10b**: 33.13(8), **B-10d**: 12.4(7) °) liegen allerdings in dem Bereich, der für dieses Strukturelement in der Literatur beschrieben ist.^[197]

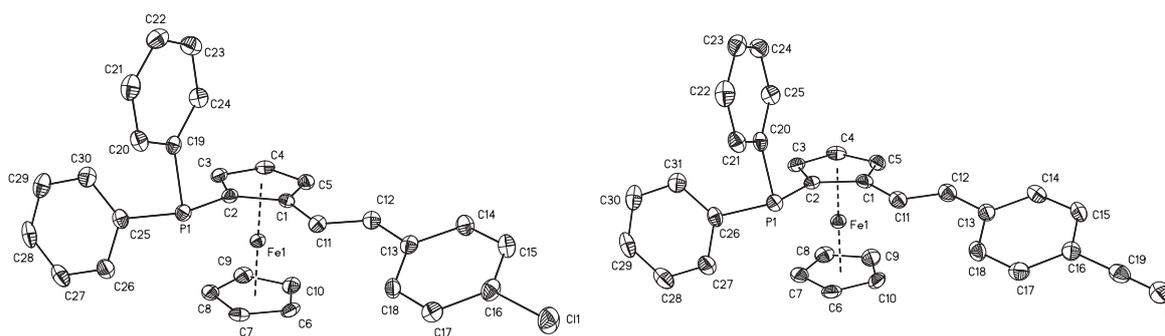


Abbildung 3.51 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene **B-5b** (links) und **B-5e** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **B-5b**: C1–C11 1.458(2), C2–P1 1.8123(17), C11–C12 1.331(2), C12–C13 1.468(2), C16–C11 1.7465(17), C19–P1 1.8351(17), C25–P1 1.8390(17), D1–Fe1 1.6373(2), D2–Fe1 1.6512(2); C1–C11–C12 124.74(16), C2–P1–C19 100.87(7), C2–P1–C25 101.98 (7), C11–C12–C13 127.45(16), C19–P1–C25 101.34(8), D1–Fe1–D2 178.25(2); **B-5e**: C1–C11 1.458(2), C2–P1 1.8123(17), C11–C12 1.331(2), C12–C13 1.468(2), C16–C11 1.7465(17), C19–P1 1.8351(17), C25–P1 1.8390(17), D1–Fe1 1.6373(2), D2–Fe1 1.6512(2); C1–C11–C12 124.74(16), C2–P1–C19 100.87(7), C2–P1–C25 101.98 (7), C11–C12–C13 127.45(16), C19–P1–C25 101.34(8), D1–Fe1–D2 178.25(2) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₅).

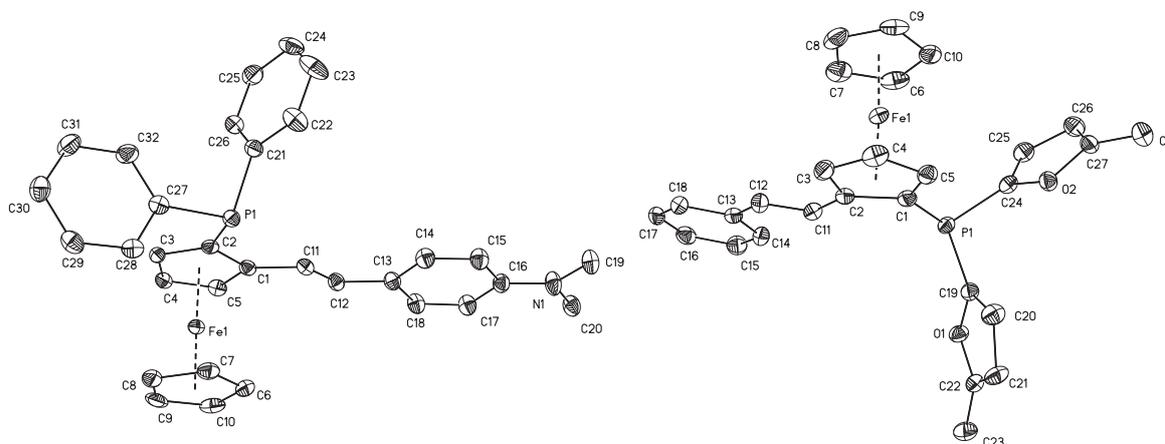


Abbildung 3.52 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene **B-5g** (links) und **B-10a** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **B-5g**: C1–C11 1.459(3), C2–P1 1.818(2), C11–C12 1.335(3), C12–C13 1.459(3), C16–N1 1.371(3), C19–N1 1.444(3), C20–N1 1.447(3), C21–P1 1.836(2), C27–P1 1.844(2), D1–Fe1 1.6466(3), D2–Fe1 1.6518(3); C1–C11–C12 125.1(2), C2–P1–C21 101.04(10), C2–P1–C27 100.14(10), C11–C12–C13 127.3(2), C16–N1–C19 120.02(19), C16–N1–C20 120.33(19), C19–N1–C20 119.60(19), C21–P1–C27 102.82(10), D1–Fe1–D2 178.35(3); **B-10a**: C1–P1 1.820(2), C2–C11 1.460(3), C11–C12 1.326(3), C12–C13 1.472(3), C19–O1 1.385(3), C19–P1 1.813(2), C22–C23 1.483(3), C22–O1 1.368(3), C24–O2 1.384(3), C24–P1 1.797(2), C27–C28 1.482(3), C27–O2 1.378(3), D1–Fe1 1.6456(3), D2–Fe1 1.6534(3); C1–P1–C19 99.36(11), C1–P1–C24 103.79(11), C2–C11–C12 127.2(2), C11–C12–C13 126.0(2), C19–P1–C24 103.46(10), D1–Fe1–D2 177.37(3) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₅).

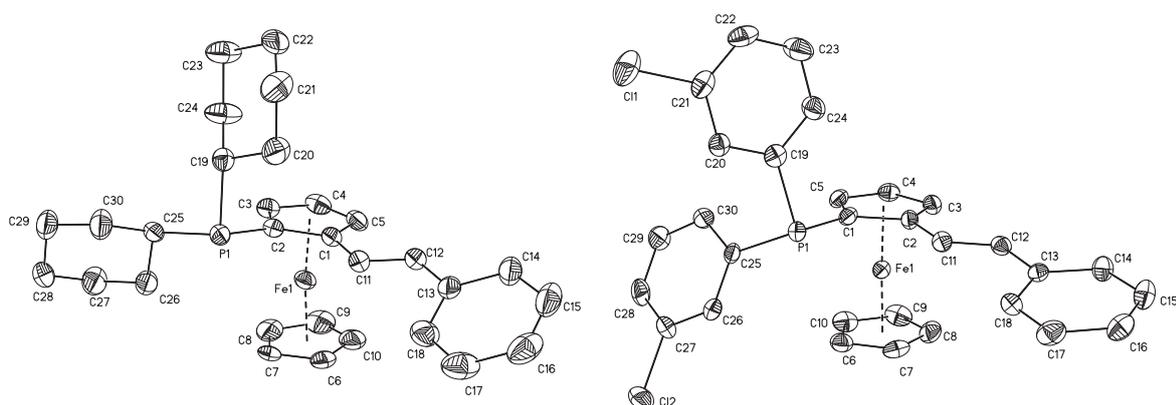


Abbildung 3.53 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Ferrocene **B-10b** (links) und **B-10d** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **B-10b**: C1–C11 1.455(3), C2–P1 1.828(2), C11–C12 1.321(3), C12–C13 1.469(4), C19–P1 1.881(2), C25–P1 1.859(2), D1–Fe1 1.6509(3), D2–Fe1 1.6860(3); C1–C11–C12 125.7(2), C2–P1–C19 99.33(10), C2–P1–C25 103.79(10), C11–C12–C13 126.7(2), C19–P1–C25 101.76(10), D1–Fe1–D2 174.13(2); **B-10d**: C1–P1 1.805(3), C2–C11 1.466(3), C11–C12 1.336(3), C12–C13 1.469(3), C19–P1 1.834(3), C21–C11 1.728(3), C25–P1 1.838(2), C27–C12 1.750(2), D1–Fe1 1.6390(3), D2–Fe1 1.6543(3); C2–C11–C12 126.0(2), C11–C12–C13 125.7(2), C1–P1–C19 100.48(11), C1–P1–C25 104.03(12), C19–P1–C25 100.32(11), D1–Fe1–D2 177.65(3) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₅).

3.2.2 Elektrochemie und Spektroelektrochemie

Der Einfluss des Vinyl-gebundenen Substituenten R auf die elektronischen Charakteristika der Ferrocene des Typs **III**, welche wiederum deren Koordinationsfähigkeit gegenüber Palladium und somit die katalytischen Eigenschaften bestimmen, wurde mittels zyklischer Voltammetrie ermittelt. Die Phosphinoalkenylferrocene **B-5a–h** wurden dafür zunächst mit elementarem Schwefel in die Phosphinsulfide **B-5a-S–h-S** überführt, um das Auftreten irreversibler Redoxprozesse durch die schrittweise Oxidation des Phosphoratoms freier Phosphinoferrocene während der voltammetrischen Messungen zu verhindern.^[168,198] Abbildung 3.54 zeigt das zyklische Voltammogramm der Verbindung **B-5c-S** aufgenommen in zwei verschiedenen Potentialbereichen.

Im Bereich von –450–550 mV wird für **B-5c-S** ein ferrocenbasierter Redoxprozess bei 165 mV beobachtet. Die Separation des anodischen und kathodischen Peakpotentials ist mit 74 mV nahe dem theoretisch erwarteten Wert (58 mV) für einen Einelektronenprozess. Der anodische (i_{pa}) und kathodische Peakstrom (i_{pc}) sind annähernd gleich groß, was auf ein reversibles Redoxverhalten hinweist. Für die Ferrocene **B-5a-S–f-S** wird im gesamten untersuchten Potentialbereich ein qualitativ gleiches elektrochemisches Verhalten erhalten; Tabelle 3.6 fasst die bestimmten Redoxpotentiale zusammen. Darüber hinaus tritt bei Methoxy-substituiertem **B-5c-S** eine irreversible Oxidation bei 810 mV auf ($E_{pc} = 530$ mV). Die damit einhergehende Zersetzung des Analyten führt zu einer deutlichen Verringerung des kathodischen Peakstromes für die Reduktion des zuvor erzeugten Ferroceniums, die Lage des ferrocenbasierten Redoxprozesses wird davon allerdings nicht beeinflusst. Der zweite Redoxvorgang ist vermutlich

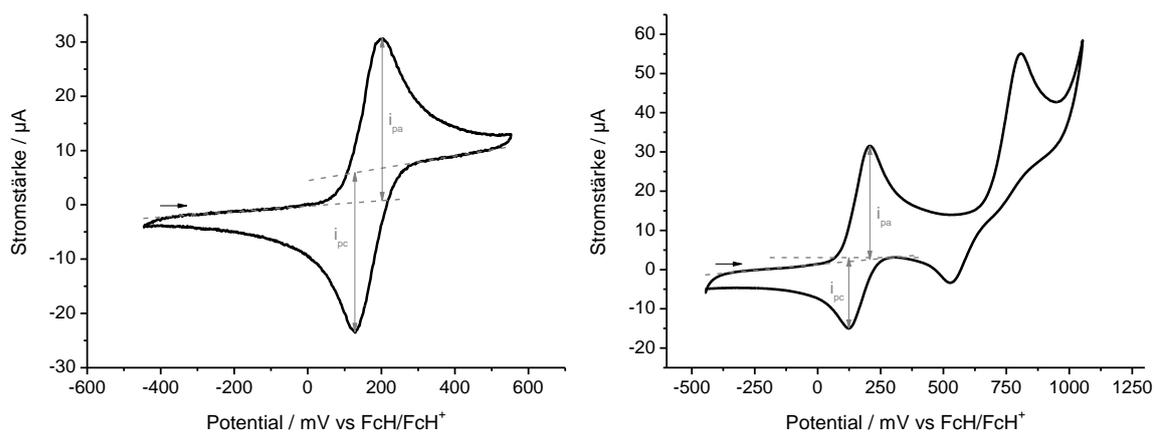


Abbildung 3.54 Zyklisches Voltammogramm von **B-5c-S** im Potentialbereich von -450 – 550 mV (links) und -450 – 1050 mV (rechts).
Vorschubgeschwindigkeit: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Elektrolyt: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$ in CH_2Cl_2 , Analytkonzentration: $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20°C .

auf die Oxidation des elektronenreichen 4-Methoxyphenylvinyl-Substituenten zurückzuführen, was wiederum die Abwesenheit dieses Prozesses bei den Ferrocenen **B-5-S** erklärt, die entweder weniger elektronenschiebende Substituenten als OMe oder elektronenziehende Reste tragen. Die Oxidation elektronenreicher Aromaten wurde beispielsweise auch von Zhu und Wolf bei elektrochemischen Untersuchungen an Thienyl-substituierten Ferrocenen beobachtet.^[199]

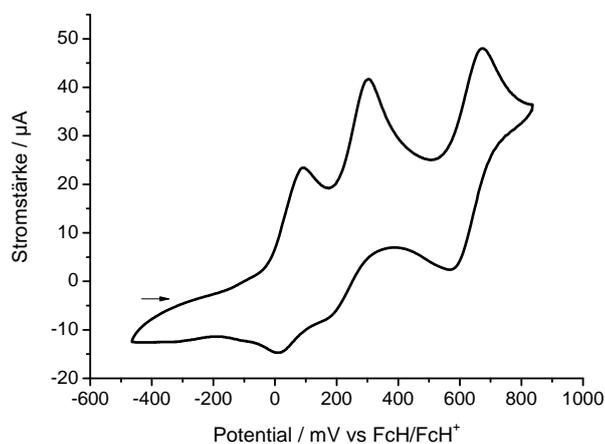


Abbildung 3.55 Zyklisches Voltammogramm von **B-5g-S** im Potentialbereich von -460 – 830 mV.
Vorschubgeschwindigkeit: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Elektrolyt: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$ in CH_2Cl_2 , Analytkonzentration: $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20°C .

Dimethylamino-funktionalisiertes Phosphinoalkenylferrocen **B-5g-S** liefert im zyklischen Voltammogramm (Abbildung 3.55) drei irreversible Redoxprozesse bei $E_{pa} = 90$, 305 und 675 mV. Der Redoxvorgang bei 90 mV kann der Oxidation des Ferrocens zugewiesen werden. Darüber hinaus ist eine Zuordnung der zwei weiteren Redoxvorgänge zur Oxidation des 4-*N,N*-Dimethylaminophenylvinyl-Substituenten bzw. der Dimethylaminogruppe nicht ohne Zweifel möglich. Der Vergleich des elektrochemischen Verhaltens von **B-5c-S** und **B-5g-S** er-

laubt ebenso wie die Berücksichtigung von literaturbeschriebenen Werte für die Redoxpotentiale der Oxidation von Dimethylaminogruppen^[192,200] keine zuverlässige Interpretation. Es sollte noch Erwähnung finden, dass es für **B-5g-S** im Gegensatz zu **B-5c-S** nicht möglich war, durch Verkleinerung des Potentialbereiches einen vollständig reversiblen elektrochemischen Vorgang für die ferrocenbasierte Oxidation zu erhalten. Der relativ geringe Potentialunterschied zwischen den ersten beiden Redoxprozessen (215 mV) erlaubt wahrscheinlich aufgrund von Disproportionierungsgleichgewichten nicht die selektive Erzeugung einer einfach oxidierten Verbindungen. Darüber hinaus ist es nicht auszuschließen, dass eine Konjugation der positiven Ladung innerhalb der einfach oxidierten Verbindung auftritt, wodurch die chemische Stabilität dieser Spezies unter den Messbedingungen drastisch reduzieren werden kann.

Tabelle 3.6 Redoxpotentiale der Phosphinsulfide **B-5a-S–h-S** und $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten der Phosphinselenide **B-5a-Se–h-Se** mit den Hammett Parametern der zugehörigen Substituenten.

Verbindung (Substituent)	$E^{o'}$ in mV (ΔE_p in mV)	$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ in Hz	σ_{para} ^b
B-5g (NMe ₂)	90, 10 ^a 305, 175 ^a 675, 565 ^a	n.b.	-0.83
B-5c (OMe)	165 (74) 810, 530 ^a	730.4	-0.27
B-5d (Me)	180 (70)	730.8	-0.17
B-5a (H)	200 (75)	730.0	0.00
B-5b (Cl)	210 (74)	730.5	0.23
B-5f (Ac)	245 (74)	731.3	0.50
B-5e (CN)	260 (74)	730.7	0.66
B-5h (Fc)	-65 (70) 430 (72)	n.b.	—

^a E_{pa} und E_{pc} .

^b entnommen aus Referenz 193.

n. b. nicht bestimmt.

Die Redoxpotentiale der Ferrocenoxidation von **B-5a-S–g-S** korrelieren mit den elektronischen Charakteristika der phenylvinyl-gebundenen Substituenten, d. h. dieser Substituent beeinflusst die Elektronendichte am Eisenatom. Wie erwartet werden Phosphinoalkenylferrocene **B-5-S** mit einem elektronenschiebenden Substituenten bei niedrigeren Potentialen oxidiert als solche mit einem elektronenziehenden. Eine Quantifizierung des Substituenteneinflusses kann, wie in der Fachliteratur bereits gezeigt werden konnte,^[192,201] mit Hilfe der σ_{para} Hammett Konstanten erfolgen. So ergibt die Auftragung des Redoxpotentials $E^{o'}$ über der entsprechenden Hammett Konstante einen linearen Zusammenhang (Abbildung 3.56, $R^2 = 0.99$). Die Berechnung des Potentials für die Ferrocenoxidation des Dimethylamino-funktionalisierten Phosphinoalkenylferrocens **B-5g-S** unter Anwendung der aus der Korrelation erhaltenen Geradengleichung ergibt 115 mV, wohingegen der experimentell bestimmte Wert lediglich 50 mV beträgt. Diese Diskrepanz wird durch den geringen Potentialunterschied zwischen der ersten und zweiten Oxidation von **B-5g-S** verursacht.

Wie unsere Arbeitsgruppe an einer Reihe Ferrocenyl-substituierter Oligopyrrole zeigen konnte, führt die Anwesenheit einer nachfolgenden Oxidation ($\Delta E^{\circ} < 500$ mV) aufgrund von intramolekularem Ladungstransfer zu einer thermodynamischen Stabilisierung der einfach oxidierten Spezies. Dies resultiert in einer Erniedrigung des Potentials des ersten Redoxvorganges um einen Betrag in der Größenordnung von 50 mV.^[202]

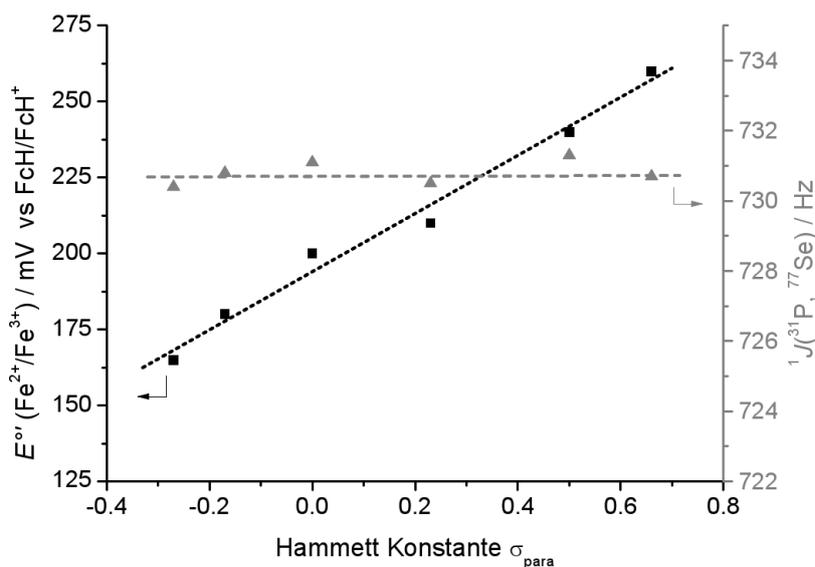


Abbildung 3.56 Korrelation der Redoxpotentiale $E^{\circ'}$ der Ferrocenoxidation (■) von **B-5-S** sowie der $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten (▲) von **B-5-Se** mit den σ_{para} Hammett Konstanten der zugehörigen Substituenten.

Es stellte sich nun die Frage, ob die Substitution der Phenylvinyleinheit auch die σ -Donoreigenschaften der PPh_2 -Gruppe beeinflusst. Rückschlüsse auf die σ -Donorfähigkeit von Phosphinen können aus den $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten der entsprechenden Selenophosphine gezogen werden, wobei stark σ -donierende Phosphine kleine Kopplungskonstanten ergeben. Die Selenophosphine **B-5a-Se-f-Se** wurden aus den jeweiligen Phosphinen durch Umsetzung mit elementarem Selen hergestellt; Tabelle 3.6 fasst die mittels ^{31}P NMR Spektroskopie ermittelten Kopplungskonstanten zusammen. Die Verbindungen **B-5a-Se-f-Se** ergeben Kopplungskonstanten im Bereich von 730.0–731.3 Hz, d. h. innerhalb der Serie variieren diese lediglich um 1.3 Hz. Der Vergleich mit $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-4-}tert\text{-Bu-C}_6\text{H}_4\text{-2-P(Se)Ph}_2)]$ ($^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 730.6$ Hz) zeigt, dass diese Werte typisch für ein 1,2-heterodisubstituiertes Diphenylphosphinoferrocen sind.^[130] Darüber hinaus ergibt sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen den ermittelten Kopplungskonstante und der σ_{para} Hammett Konstante des phenylvinyl-gebundenen Substituenten (Abbildung 3.56).

Offenbar ist der elektronische Einfluss des phenylvinyl-gebundenen Substituenten auf die Ferrocenyleinheit beschränkt, so dass durch Variation dieses Substituenten die σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften der $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindung eingestellt werden können, ohne hierbei auf die Eigenschaften des Phosphins einzuwirken. Es ist auf diese Weise vorstellbar, dass Ferrocene des Typs **III** eine gezielte Einflussnahme auf einzelne Teilschritte innerhalb

des Katalysezyklus ermöglichen, um beispielsweise die Stereoselektivität zu erhöhen, ohne hierbei Aktivität oder Produktivität des katalytischen Prozesses zu beeinträchtigen.

Diferrocenylethylen **B-5h-S** enthält als einzige der untersuchten Verbindungen zwei Ferrocenyleinheiten. Da diese chemisch nicht äquivalent sind, verwundert es nicht, dass im zyklischen Voltammogramm zwei gut separierte Redoxereignisse bei -65 und 430 mV beobachtet werden (Abbildung 3.57). Durch Vergleich mit den Ferrocenen innerhalb der Serie **B-5a-S-g-S** wird deutlich, dass zunächst der monosubstituierte Ferrocenylrest und anschließend das Phosphinothioyl-funktionalisierte Ferrocen oxidiert wird.

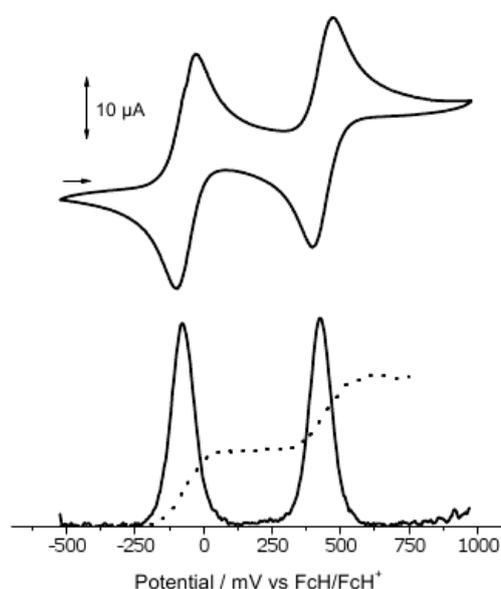


Abbildung 3.57 Zyklisches (oben), Linear Sweep und Square-Wave Voltammogramm (unten) von **B-5h-S**.

Elektrolyt: $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{N}(\text{n-Bu})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CH_2Cl_2 , Analytkonzentration: $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 20°C .

Zur Klärung der Frage, ob die beobachtete Redoxaufspaltung von 495 mV allein auf die unterschiedliche chemische Umgebung der Ferrocene sowie die Stabilisierung der monokationischen Spezies **B-5h-S⁺** durch elektrostatische Abstoßung zurückzuführen ist, oder ob **B-5h-S⁺** durch intramolekularen Elektronentransfer zusätzlich resonanzstabilisiert ist, wurden UV/Vis-NIR spektroelektrochemische Messungen durchgeführt. Diese Untersuchung erfolgte in einer OTTLE-Zelle (Optically Transparent Thin Layer Electrochemical) durch stufenweises Anheben des Potentials von -200 – 1300 mV gegen Ag/AgCl und Aufnahme von UV/Vis-NIR Spektren (280 – 3000 nm). Dieses Vorgehen erlaubt die konsekutive *in-situ* Erzeugung von gemischt-valentem **B-5h-S⁺** und dikationischem **B-5h-S²⁺** sowie deren spektroskopischer Charakterisierung im zuvor genannten Spektralbereich. Wie erwartet zeigt **B-5h-S** eine ferrocenotypische Absorption (*d-d*-Übergang) bei 460 nm und keinerlei Absorptionen im NIR-Bereich (800 – 3000 nm) (Abbildung 3.58). Die Bildung von gemischt-valentem **B-5h-S⁺**

führt zur Entstehung einer breiten Bande im NIR-Bereich mit Maxima bei 1550 und 2450 nm, die ihre maximale Intensität bei einem Potential von 525 mV gegen Ag/AgCl erreicht. Mit der weiteren schrittweisen Erhöhung des Potentials, d. h. mit der Oxidation von **B-5h-S**⁺ zu **B-5h-S**²⁺, nimmt die Intensität dieser Bande wiederum ab. Die dikationische Verbindung **B-5h-S**²⁺ zeigt keine Absorptionen oberhalb von 1000 nm.

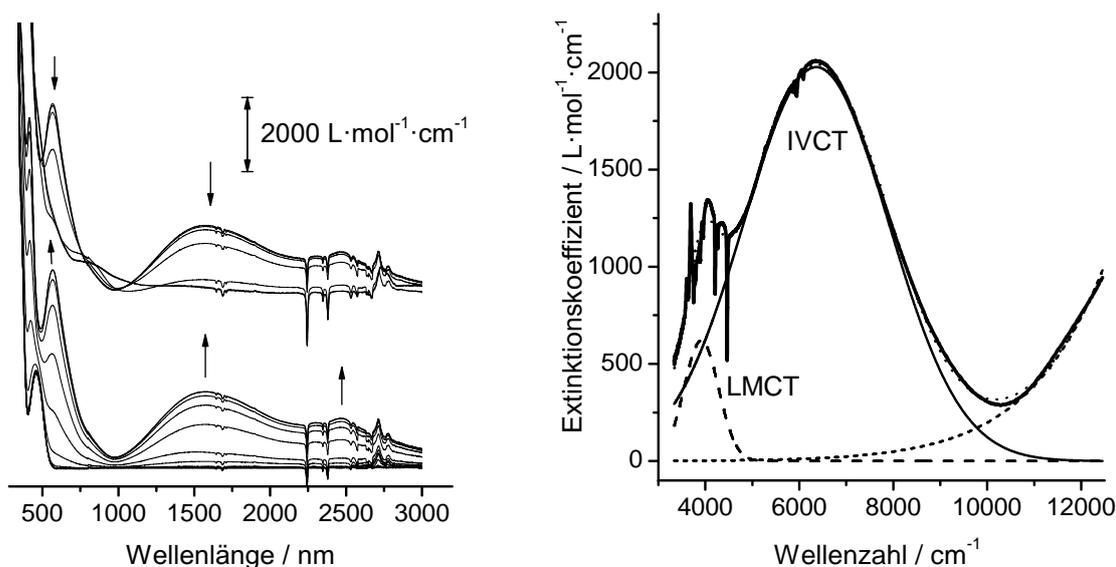


Abbildung 3.58 UV/Vis-NIR Spektren (links) von **B-5h-S** bei steigenden Potentials (unten: -200–525 mV, oben: 525–1300 mV gegen Ag/AgCl, Pfeile deuten steigende oder fallende Absorption an) und Dekonvolution des NIR-Spektrums (rechts) von **B-5h-S**⁺ mittels dreier Gauß-Kurven. Elektrolyt: 0.1 mol·L⁻¹ [N(*n*-Bu)₄][B(C₆F₅)₄] in CH₂Cl₂, Analytkonzentration: 2.0 mmol·L⁻¹, 20 °C.

Die bei einem Potential von 525 mV gegen Ag/AgCl aufgenommene Absorption ist in Abbildung 3.58 in einem Bereich von ca. 3 300–12 500 cm⁻¹ dargestellt und mit Hilfe der Methode der Dekonvolution in drei Gauß-Kurven zerlegt. Die Parameter dieser Kurven wurden iterativ so angepasst, um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen der Summe der drei Gauß-Kurven (gepunktete Linie) und dem gemessenen Spektrum zu gewährleisten. Physikalisch lassen sich diese Banden als Ligand-Metall-Chargetransfer (LMCT, gestrichelte Linie) bei $\tilde{\nu}_{\max} = 3\,900\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 850\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 620\text{ cm}^{-1}$) und Intervalence Chargetransfer (IVCT, durchgezogene Linie) bei $\tilde{\nu}_{\max} = 6\,350\text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\max} = 2\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 3\,600\text{ cm}^{-1}$) interpretieren. Eine dritte Bande (kurz gestrichelte Linie) dient der Modellierung des Übergangs zu den höherenergetischen Absorptionen im UV/Vis-Bereich des Spektrums. Das Auftreten einer IVCT-Bande in **B-5h-S**⁺ bestätigt einen Elektronentransfer zwischen den beiden Metallatomen in dieser gemischt-valenten Verbindung. Die im zyklischen Voltammogramm beobachtete Redoxaufspaltung ist somit zum Teil auf eine Resonanzstabilisierung von **B-5h-S**⁺ zurückzuführen.

Abbildung 3.59 vergleicht die Parameter der experimentell bestimmten IVCT-Banden von **B-5h-S** mit denen zwei weiterer *E*- sowie einem *Z*-konfiguriertem 1,2-Diferrocenylethylen von

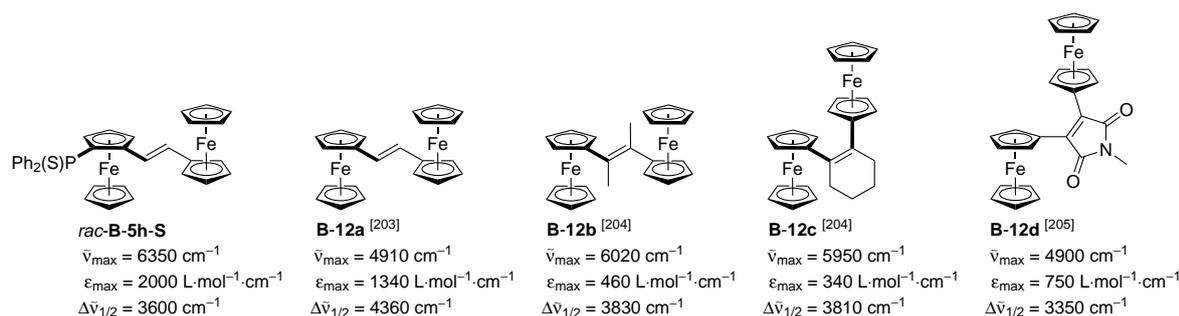


Abbildung 3.59 Verschiedene 1,2-Diferrocenylethylene und Charakteristika der IVCT-Banden der monokationischen Verbindungen.

Ribou^[203] sowie Chen *et al.*^[204] und mit 3,4-Diferrocenyl-*N*-methylmaleimid von Lehrich *et al.*^[205] Das in dieser Arbeit untersuchte **B-5h-S**⁺ weist die mit Abstand absorptionsstärkste IVCT-Bande innerhalb dieser Serie auf, die außerdem am weitesten hypsochrom verschoben ist. Offenbar erleichtert der elektronenziehende Phosphinothiylrest die intramolekulare Metall-Metall-Kommunikation. Eine Klassifizierung der Stärke dieser Wechselwirkung kann nach Brunschwig, Creutz und Sutin durch Vergleich der theoretischen und experimentell bestimmten Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ der IVCT-Bande nach Gleichung 3.2 erfolgen.^[206] Für Klasse II Verbindungen nach Robin and Day^[207] ergibt sich die theoretische Halbwertsbreite innerhalb des Hush-Modells aus der Lage des Absorptionsmaximums nach Gleichung 3.3.^[208] Der für **B-5h-S**⁺ erhaltene Wert $\Gamma = 0.06$ erlaubt dessen Charakterisierung als schwach-gekoppeltes Klasse II System.

$$\Gamma = 1 - \frac{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{(\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{theo}}} \quad (3.2) \quad (\Delta\tilde{\nu}_{1/2})_{\text{theo}} = \sqrt{2310 \cdot \tilde{\nu}_{\max}} \quad (3.3)$$

3.2.3 Katalyseuntersuchungen

Planar-chirales Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** wurde in Gegenwart von Palladium in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zur Synthese räumlich gehinderter Biaryle eingesetzt. Das Phosphoratom in **B-5a** koordiniert an Palladium, was durch die Reaktion von diesem Ferrocen mit Pd(cod)Cl₂ nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3.60). Das ³¹P{¹H} NMR Spektrum des Produktes weist zwei Singulets bei 18.0 und 17.2 ppm auf, das Verhältnis der Integrale entspricht 7:3. Es handelt sich dabei um die beiden diastereomeren Palladiumdichlorid-Komplexe *rac*- und *meso*-**B-13**. Der Einsatz von praktisch enantiomerenreinem (*S_p*)-**B-5a** in dieser Reaktion führt zur Bildung von (*S_p*,*S_p*)-**B-13**, für das somit nur das Singulett bei 18.0 ppm im ³¹P{¹H} NMR Spektrum beobachtet wird.

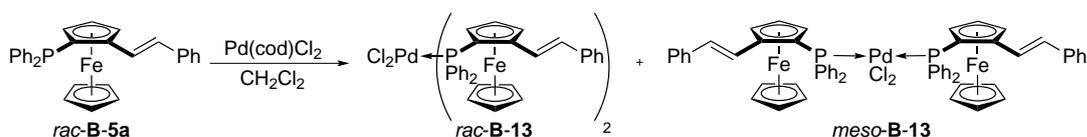


Abbildung 3.60 Umsetzung von Phosphinoalkenylferrocen *rac*-**B-5a** mit Pd(cod)Cl₂.

Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **B-13** in Chloroform bei 25 °C wurden Einkristalle von *meso*-**B-13** erhalten. Abbildung 3.61 zeigt die durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestimmte molekulare Struktur dieser Verbindung. *Meso*-**B-13** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ und weist kristallographische Inversionssymmetrie an Pd1 auf. Das Palladiumatom ist durch zwei Phosphor- und zwei Chloratome in einer *trans*-Anordnung quadratisch-planar umgeben (P1–Pd1–Cl1 91.72(6), P1–Pd1–Cl1A 88.28(6), P1–Pd1–P1A 180.00(8) °). Aufgrund der Inversionssymmetrie zeigen die zwei Ferrocenylgruppen in unterschiedliche Richtungen; die Ebene des substituierten Cyclopentadienylringes und die Ebene um Pd1 bilden einen Winkel von 58.2(2) °. Das Ferrocen selbst nimmt mit einem Diederwinkel von –13.2(5) ° eine Konformation zwischen ekliptisch und gestaffelt ein.

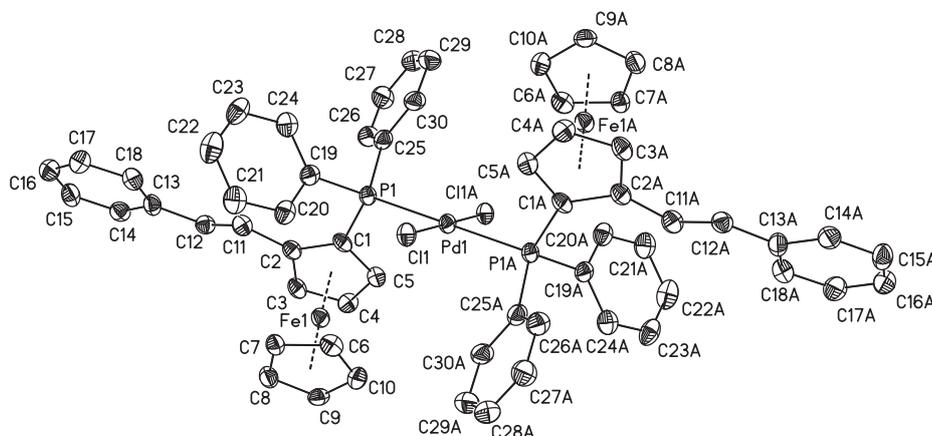


Abbildung 3.61 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Palladium(II)-Komplexes *meso*-**B-13**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetrieeerzeugte Atome sind durch das Suffix A gekennzeichnet; Symmetrieeoperation: $-x, -y + 1, -z$. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): C1–P1 1.809(6), C2–C11 1.472(10), C11–C12 1.332(10), C12–C13 1.480(10), C19–P1 1.833(7), C25–P1 1.828(7), P1–Pd1 2.3375(16), Cl1–Pd1 2.3041(16), D1–Fe1 1.6513(11), D2–Fe1 1.6575(11); C1–P1–C19 105.1(3), C1–P1–C25 105.4(3), C1–P1–Pd1 112.8(2), C2–C11–C12 122.0(7), C11–C12–C13 127.7(7), C19–P1–C25 104.9(3), C19–P1–Pd1 119.9(2), C25–P1–Pd1 107.6(2), P1–Pd1–Cl1 91.72(6), P1–Pd1–Cl1A 88.28(6), P1–Pd1–P1A 180.00(8), D1–Fe1–D2 175.45(8) (D1 = Zentroid von C₅H₃; D2 = Zentroid von C₅H₅).

Die katalytisch aktive Spezies für die Suzuki-Miyaura wurde *in-situ* durch die Umsetzung der Palladium(0)-Verbindung Pd₂(dba)₃ und dem Phosphin **B-5a** in einem molaren Verhältnis von 1:4 erzeugt. Dabei erfolgte die Bestimmung des Gehaltes an Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium in einer käuflichen Probe durch ¹H NMR Spektroskopie nach der Arbeit von Zalesskiy und Ananikov.^[209] Abbildung 3.62 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven für die Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und 2-Tolylboronsäure bei 70 °C (■), die unter Verwendung von Acenaphthen als internem Standard mittels GC ermittelt wurde. Vollständiger Umsatz des Arylhalogeniden wird bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol-% innerhalb von 30 Minuten erreicht. Die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Konzentration des Arylhalogeniden über der Zeit ergibt in Übereinstimmung mit einer Kinetik erster Ordnung einen linearen Zusammenhang ($R^2 = 0.99$).

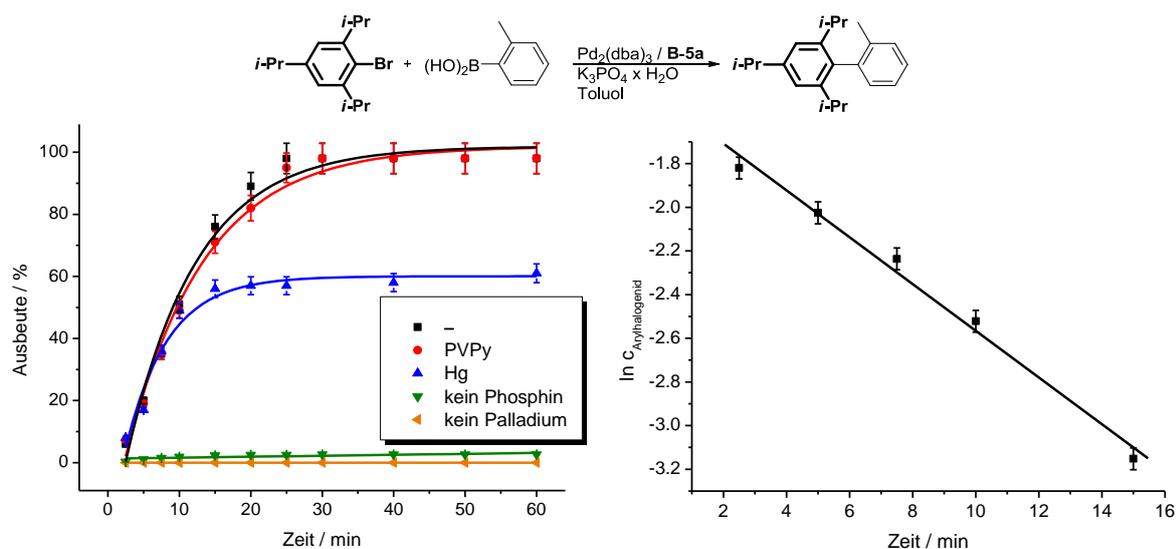


Abbildung 3.62 Zeit-Umsatz-Kurve (links) und Auftragung von $\ln c_{\text{Arylhalogenid}}$ über der Zeit (rechts) für die Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und 2-Tolylboronsäure bei 70 °C.

Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (0.5 mmol), Boronsäure (0.75 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol), Toluol (3 mL), 0.05 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0.2 mol-% *rac*-**B-5a**.

Keine signifikante Änderung des Reaktionsverhaltens wird beobachtet, wenn diese Kreuzkupplung in Gegenwart von quervernetztem Poly(4-vinylpyridin) (PVPy, > 500 Äq. bezogen auf Palladium) (●) durchgeführt wird. PVPy ist aufgrund einer multidentaten Koordination der Pyridin-Stickstoffe an Palladium in der Lage, lösliche Palladium-Spezies (z. B. Nanopartikel) vollständig aus der Reaktion zu entfernen, ohne hierbei die Aktivität molekularer Palladiumkomplexe zu beeinträchtigen.^[210] Im Gegensatz dazu führt die Zugabe eines Überschuss an metallischem Quecksilber zu Beginn der Reaktion (▲) zu einem Einbrechen des katalytischen Prozesses nach ca. 10 Minuten; dies ist verbunden mit in einer Änderung der Farbe der Reaktionslösung von schwach gelb nach schwarz. Dennoch ist das Zeit-Umsatz-Verhalten mit den beiden zuvor diskutierten Reaktionen innerhalb der ersten 10 Minuten identisch. Quecksilber bildet, eine ausreichende Durchmischung des Reaktionsmediums vorausgesetzt, mit vorhandenen Palladium(0)partikeln innerhalb kürzester Zeit ein Amalgam, von dem wiederum keine katalytische Aktivität ausgeht. Allerdings ist von metallischem Quecksilber ebenso bekannt, mit molekularen Palladium(0)komplexen zu reagieren, so dass eine Aktivitätsverringerung bei Quecksilberzugabe lediglich die Anwesenheit von Palladium(0)intermediaten nachweist.^[210] Wären Palladiumpartikel die katalytisch aktive Spezies dürfte sowohl in Anwesenheit von PVPy als auch von Quecksilber keine Produktbildung beobachtet werden.^[211] Dementsprechend muss ein homogener Katalysator, der durch die Reaktion von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und **B-5a** gebildet wird, für die Umsetzung von 1-Brom-2,4,6-triisopropylbenzol und 2-Tolylboronsäure verantwortlich sein. In Übereinstimmung mit dieser Schlussfolgerung wird in Abwesenheit von entweder Palladium (◀) oder dem Phosphin (▼) praktisch keine Umsetzung des Arylhalogeniden innerhalb von zwei Stunden erreicht.

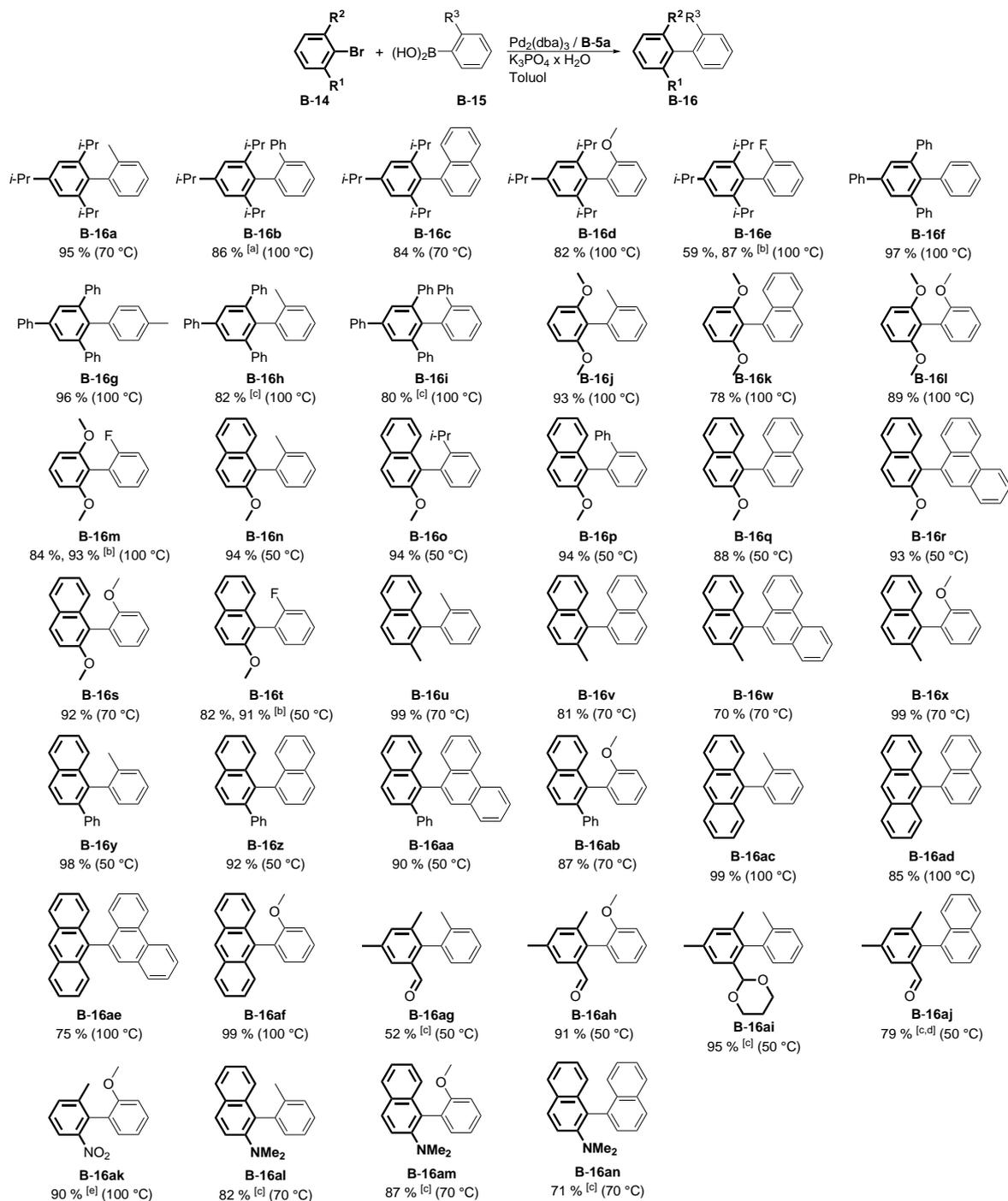
Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle

Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** fand Anwendung für die Synthese einer Vielzahl di- und tri-*ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion bei 50–100 °C und einer Katalysatorbeladung von 0.1–0.5 mol-% (Abbildung 3.63). Zur Gewährleistung eines möglichst vollständigen Umsatzes des Arylhalogeniden wurde innerhalb dieser Studie generell eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt. Nach wässriger/etherischer Aufarbeitung und anschließender Säulenchromatographie war es in der Regel möglich, die Kupplungsprodukte in guten bis exzellenten Ausbeuten zu erhalten.

Ein Vergleich von Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** mit Diphenylphosphinoferrocen zeigte, dass trotz einer Verfünfachung der Katalysatorbeladung (0.1 gegenüber 0.5 mol-%) und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 50 auf 70 °C das Biaryl **B-16n** lediglich in 85 %iger Ausbeute erhalten wird (gegenüber 94 % bei Verwendung von **B-5a**). Xiao berichtet in der Synthese **B-16q** (1 mol-% Pd(OAc)₂, CsF, 1,4-Dioxan, 4 h), das bei Verwendung von Diphenylphosphinoferrocen nur 8 % des Produktes erhalten werden konnten,^[127] wohingegen bei Verwendung von **B-5a** eine 88 %-ige Ausbeute erreicht wurde. Offenbar verbessert die Anwesenheit der Alkenyleinheit die katalytischen Eigenschaften des Ferrocenes erheblich. Diese Feststellung wird auch dadurch untermauert, dass **B-5a** die Umsetzung räumlich gehinderter Arylhalogenide, wie z. B. 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol oder 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin,^[109] ermöglicht, die bisher kaum Anwendung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion fanden.

Die Gegenüberstellung von Ferrocen **B-5a** mit zwei literaturbeschriebenen Phosphinen von Barder *et al.* (**B-17a**)^[61] sowie To und Kwong (**B-17c**)^[92] und einem *N*-heterozyklischen Carben von Tu *et al.* (**B-17b**)^[99] in Abbildung 3.64 illustriert dessen Leistungsfähigkeit für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle. Durch den Vergleich der Reaktionsbedingungen wird deutlich, dass bei Verwendung von Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** bei niedriger Temperatur und/oder niedriger Katalysatorbeladung gearbeitet werden kann, um die gezeigten Biaryle in vergleichbaren Ausbeuten zu erhalten.

Die elektronischen und räumlichen Eigenschaften der *ortho*-Substituenten des Arylhalogeniden bestimmen die Temperatur, die notwendig ist, um einen quantitativen Umsatz der Ausgangsstoffe zu gewährleisten. So werden aktiviertes 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd und nicht aktiviertes 2-(2-Brom-3,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan bei 50 °C vollständig umgesetzt, wohingegen Arylhalogenide mit räumlichen anspruchsvolleren (*i*-Pr, Ph) oder elektronenschiebenden Substituenten (OMe) höhere Reaktionstemperaturen verlangen. Der gleiche Zusammenhang besteht auch zwischen 1-Brom-2-methoxy- und 1-Brom-2-phenylnaphthalin, die beide bei 50 °C gekuppelt werden können, sowie 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin, das einer stärkeren thermischen Aktivierung (70 °C) bedarf. Im Gegensatz dazu kann desaktiviertes 1-Brom-2-methoxynaphthalin (50 °C) bei einer niedrigeren Temperatur umgesetzt werden als nicht aktiviertes 1-Brom-2-methylnaphthalin (70 °C), was auch von Hor und Mitarbeitern beobachtet wurde.^[97] Dieser Vergleich zeigt, dass die oxidative Addition des Arylhalogeniden an Palladium(0) für die durchgeführten Reaktionen nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Die Frage, ob die Transmetallierung oder die reduktive Eliminierung die Gesamtge-


Abbildung 3.63 Synthese der di- und tri-*ortho*-substituierten Biaryle **B-16**.

Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), $K_3PO_4 \times H_2O$ (3.0 mmol), Toluol (3 mL), 0.05 mol-% $Pd_2(dba)_3$, 0.2 mol-% *rac*-**B-5a**, 24 h. Die Reaktionszeiten wurden nicht optimiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte und sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung. [a] 0.25 mol-% $Pd_2(dba)_3$, 1.0 mol-% *rac*-**B-5a**, 5 mL Toluol. [b] Verwendung von $K_3PO_4 \times 3H_2O$ als Base. [c] 0.1 mol-% $Pd_2(dba)_3$, 0.4 mol-% *rac*-**B-5a**, 2.0 mmol Boronsäure, 4.0 mmol $K_3PO_4 \times H_2O$, 6 mL Toluol. [d] Synthese des Produktes ausgehend von 2-(2-Brom-3,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan mit anschließender Acetalspaltung. [e] Verwendung von 2-Chlor-3-nitrotoluol als Arylhalogenid.

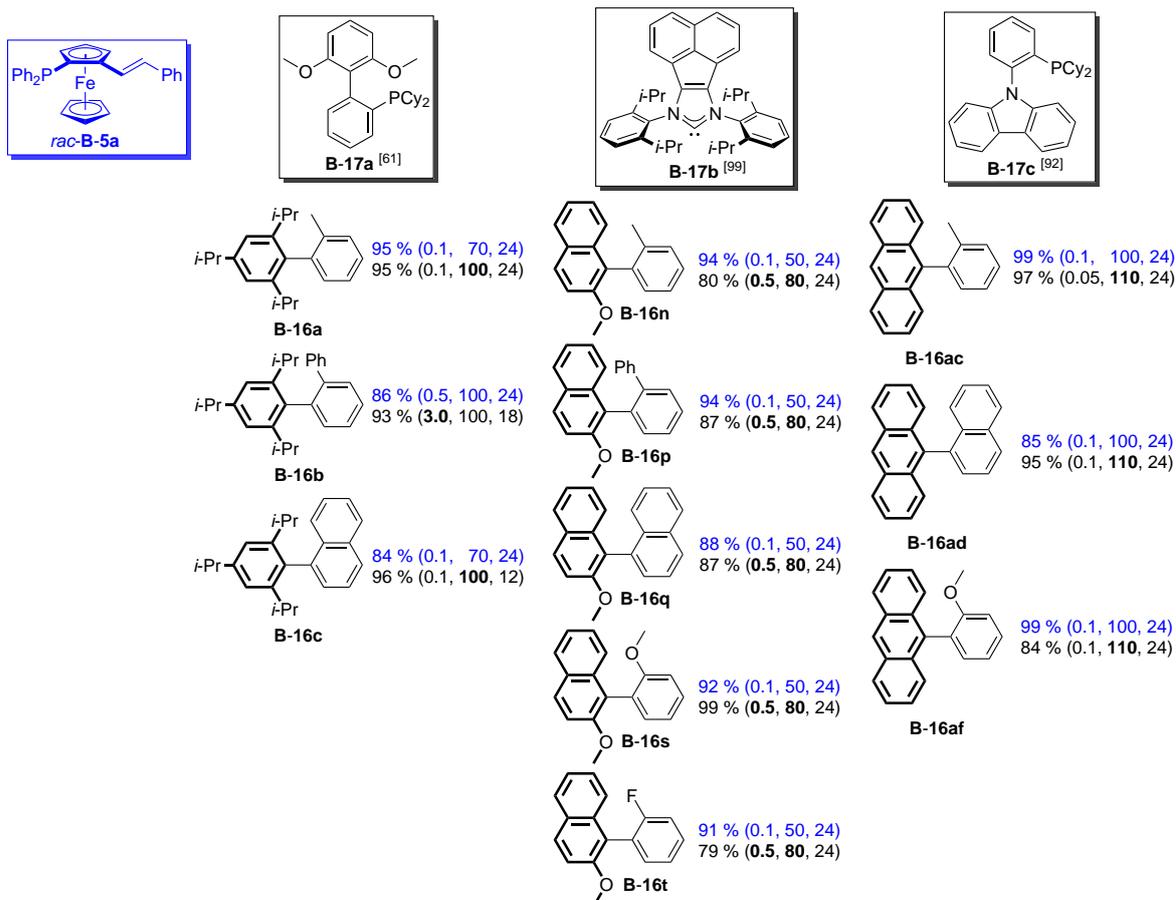


Abbildung 3.64 Vergleich von Phosphinoalkenylferrocen *rac*-**B-5a** mit drei literaturbeschriebenen Molekülen für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion.

Legende: Ausbeute (Katalysatorbeladung in mol-%, Temperatur in °C, Reaktionszeit in Stunden). Erste Zeile: **B-5a**, zweite Zeile: Vergleichssystem.

schwindigkeit der Suzuki-Miyaura-Reaktion bestimmt, lässt sich für die Synthese von **B-16n** und **B-16x** nach dem Ausschlussprinzip beantworten. Im Zuge der Synthese beider Moleküle erfolgt die reduktive Eliminierung aus Diarylpalladium(II)-Komplexen heraus, die je einen Phenyl- und einen Naphthyliganden tragen, die wiederum mit einer Methyl- und einer Methoxygruppe substituiert sind. Beide Komplexe sind bezogen auf ihre elektronischen und räumlichen Eigenschaften sehr ähnlich, woraus eine ähnliche Aktivierungsbarriere für die Knüpfung der C–C-Bindung resultiert.^[76] Die experimentelle Beobachtung zeigt allerdings, dass die Synthese von **B-16x** einer stärkeren Aktivierung bedarf, demnach muss die Transmetallierung geschwindigkeitsbestimmend sein. Diese Schlussfolgerung steht mit der Beobachtung aus dem vorangegangenen Kapitel in Übereinstimmung, dass für die Umsetzung räumlich gehinderter Substrate höhere Produktivitäten in der Suzuki-Miyaura-Reaktion bei der Verwendung von Phosphinen mit kleineren Tolman Kegelwinkeln erhalten werden, was auf einen signifikanten Beitrag der Transmetallierung an der Gesamtgeschwindigkeit dieses Prozesses erkennen lässt.^[212]

Eine Gegenüberstellung des Verhaltens der verwendeten aromatischen Boronsäuren zeigt, dass sich 2-Tolyl-, 2-Biphenyl-, 1-Naphthyl- und 9-Anthracenylboronsäure sehr ähnlich ver-

halten. Biaryle ausgehend von Boronsäuren mit einem polycyclischen aromatischen Grundgerüst wurden in einigen Fällen in geringeren Ausbeuten isoliert als die Vergleichsverbindungen abgeleitet von Phenylboronsäuren (z. B. **B-16v,w** gegenüber **B-16u** und **B-16ad,ae** gegenüber **B-16ac**), was wahrscheinlich auf die geringere Löslichkeit der ersteren zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu war bei Verwendung von 2-Methoxyphenyl- anstatt von 2-Tolylboronsäure meist eine höhere Reaktionstemperatur notwendig, um einen vollständigen Verbrauch des Arylhalogeniden sicherzustellen (z. B. **B-16a** gegenüber **B-16d**, **B-16n** gegenüber **B-16s** und **B-16y** gegenüber **B-16ab**). Bei der Umsetzung von 2-Fluorphenylboronsäure konnten bessere Ergebnisse erzielt werden, wenn $K_3PO_4 \times 3H_2O$ statt des Monohydrates als Base zum Einsatz kam (**B-16e**: 87 statt 59 %, **B-16m**: 94 statt 84 %, **B-16t**: 91 statt 82 %). Es ist bekannt, dass der stöchiometrische Zusatz von Wasser in der Suzuki-Miyaura-Reaktion, der das Gleichgewicht zwischen Boronsäure und seinem trimeren Anhydrid (Boroxin) beeinflusst, einen signifikanten Anstieg der katalytischen Aktivität hervorrufen kann.^[213] Elektronenarme Boronsäuren, wie z. B. 2-Fluorphenylboronsäure, neigen allerdings weniger stark zur Anhydridbildung als elektronenreiche,^[214] so dass die beobachtete Produktivitätssteigerung im Fall der Verwendung von $K_3PO_4 \times 3H_2O$ eine andere Ursache haben muss. Der höhere Wasseranteil verursacht eine größere OH^- Konzentration und folglich ein größeres OH^- -Boronsäure-Verhältnis, wodurch wiederum die Geschwindigkeit der Transmetallierung beeinflusst wird. Amatore *et al.* konnten zeigen, dass die elektronenreiche 4-Methoxyphenylboronsäure die höchste Geschwindigkeit in der Transmetallierung bei einem kleineren OH^- -Boronsäure-Verhältnis erreicht als Phenylboronsäure.^[215] Für die Umsetzung elektronenarmer Boronsäuren ist offenbar ein größeres OH^- -Boronsäure-Verhältnis von Vorteil.

Im Zuge der Synthese der Biaryle **B-16a–an** wurden Verbindungen gefunden (i. d. R. $\ll 5\%$), deren Bildung auf eine partielle Hydrodehalogenierung der Arylhalogeniden, hydrolytische Deboronierung der Boronsäuren oder deren Homokupplung zurückzuführen sind. Das Auftreten dieser Nebenprodukte hängt wahrscheinlich mit der Anwesenheit von Wasser und Luft-sauerstoff während der Reaktionen zusammen, die meistens an Luft und ohne Entgasen des verwendeten Toluols durchgeführt wurden. Offenbar ist der aus der Reaktion von $Pd_2(dba)_3$ und **B-5a** hervorgehende Katalysator so robust, dass er gute bis exzellente Ausbeuten an den gewünschten Biarylen ermöglicht, ohne dass hierfür die Anwendung der Schlenktechnik oder das Arbeiten in der Glovebox notwendig ist. Für die Synthese von Verbindung **B-16b** stellte sich die säulenchromatographische Abtrennung von Biphenyl, das durch hydrolytische Deboronierung der verwendeten Boronsäure gebildet wird, als schwierig heraus. Die Aufreinigung von **B-16b** ist allerdings bei Ausschluss von Luft während der Reaktion nicht notwendig, da unter diesen Bedingungen die zuvor genannten Nebenreaktionen unterbunden werden. Trotz Anwendung der Schlenktechnik können allerdings Nebenreaktionen für bestimmte Arylhalogeniden und Boronsäuren nicht immer verhindert werden. Während der Kupplung von 2-(2-Brom-3,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan und 1-Naphthylboronsäure wird aufgrund von Hydrodeboronierung 2-(3,5-Dimethylphenyl)-1,3-dioxan zu ca. 10% gebildet, dessen säulenchromatographische Abtrennung von Biaryl 2-(3,5-Dimethyl-2-(naphthalin-1-yl)phenyl)-1,3-dioxan misslang. Eine Trennung beider Verbindungen war erst nach säurekatalysierter Acetalspal-

tung möglich.

Die Produktivität der Umsetzung von 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd oder 2-Chlor-3-nitrotoluol in der Suzuki-Miyaura-Reaktion war von der eingesetzten Boronsäure abhängig. So werden beide Arylhalogenide mit 2-Methoxyphenylboronsäure vollständig umgesetzt und die entsprechende Biaryle **B-16ah** und **B-16ak** in sehr guten Ausbeuten isoliert ohne dass hierfür Schlenktechnik angewendet werden muss. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von 2-Tolyl- oder 1-Naphthylboronsäure stets zu unvollständiger Umsetzung der Edukte. Darüber hinaus waren in den Reaktionsmischungen zu einem beträchtlichen Anteil aromatischen Verbindungen enthalten, die durch Hydrodehalogenierung der Arylhalogenide und Boronsäurehomokupplung gebildet wurden. Als Mechanismus für die Homokupplung der Boronsäure wird eine Palladium(II)-Peroxyverbindung, die durch die Oxidation von Palladium(0) mit molekularem Sauerstoff gebildet wird, als Zwischenstufe angenommen.^[48] Da diese Reaktionen allerdings unter einer Argonatmosphäre mit sorgsam entgastem Toluol durchgeführt wurden, muss die Oxidation des Palladium anderweitig erfolgt sein. 2-Tolyl- und 1-Naphthylboronsäure unterscheiden sich auffallend im Bezug auf den Umsatzgrad des Arylhalogeniden. Dieser beträgt bei 2-Tolylboronsäure etwa 70–80 %, so dass Verbindung **B-16ag** in 52 %-iger Ausbeute isoliert wird, wohingegen die Kupplung von 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd und 1-Naphthylboronsäure das entsprechende Biaryl lediglich zu ca. 10 % ergibt. Offenbar ist der räumliche Anspruch der Boronsäure von entscheidender Bedeutung für die Produktivität bei diesen Suzuki-Miyaura-Reaktionen, wodurch erneut die entscheidende Rolle der Transmetallierung untermauert wird. Es könnte an dieser Stelle eingewandt werden, dass die Schwierigkeiten in der Umsetzung von 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd und 2-Chlor-3-nitrotoluol auf eine begrenzte Toleranz des Katalysators gegenüber bestimmten funktionellen Gruppen (z. B. CHO, NO₂) zurückzuführen seien. Aus diesem Grund soll nochmals betont werden, dass beide Arylhalogenide mit 2-Methoxyphenylboronsäure mit hoher Selektivität gekuppelt werden und dass die GC-MS Analyse der Reaktionsmischungen keine Belege für eine direkte Beteiligung der Aldehyd- oder der Nitrogruppe liefert. Allerdings verbessert die Überführung des Aldehyden in das Vollacetal sowohl das Auftreten von Nebenreaktionen als auch die Produktausbeute (**B-16ag**: 52 gegenüber **B-16ai**: 95 %). Dies bekräftigt nicht zwangsläufig eine mögliche Inkompatibilität des Katalysators und der Aldehydgruppe, da sich die elektronischen Eigenschaften beider Arylhalogenide deutlich voneinander unterscheiden, was sich wiederum auf alle Elementarschritte im Katalysezyklus auswirkt.

Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** fand ebenso Anwendung für die Synthese tetra-*ortho*-substituierter Biaryle; die Ergebnisse sind in Abbildung 3.65 zusammengefasst. Der Vergleich der Kupplung von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol mit entweder 2-Tolyl- oder 2,6-Dimethylphenylboronsäure zur Synthese der Biaryle **B-16j** oder **B-16ao** zeigt, dass die Ausbeute trotz einer Verzehnfachung der Katalysatorkonzentration (0.1 bzw. 1.0 mol-%) von 93 auf 52 % fällt. Das hervorstechende Merkmal von Ferrocen **B-5a** ist eher dessen Eignung für die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle. Alle in Abbildung 3.65 gezeigten Reaktionen zeichnen sich, wie bereits für einige Kupplungen von Arylhalogeniden mit mono-*ortho*-

substituierten Boronsäuren dargelegt, durch eine unvollständige Umsetzung der Edukte sowie die Bildung von Nebenprodukten in Folge von Hydrodebromierung oder Boronsäurehomokupplung aus. Die Ausbeuten liegen im Bereich von 8–52 %. Versuche zur Optimierung der Reaktionsbedingungen (Base, Lösungsmittel) zeigten, dass die Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel von Vorteil ist. Dies steht allerdings im Gegensatz zur Beobachtung in der Synthese von tri-*ortho*-substituiertem **B-16h**, bei der 1,4-Dioxan (< 20 %) eine geringere Ausbeute als Toluol (82 %) ergab. Möglicherweise ist 1,4-Dioxan in der Lage, intermediär auftretende Palladiumverbindungen zu stabilisieren, was zwar einerseits in einer geringeren Aktivität resultiert aber andererseits die Produktivität des Katalysators durch die Erhöhung der Langzeitstabilität steigert.

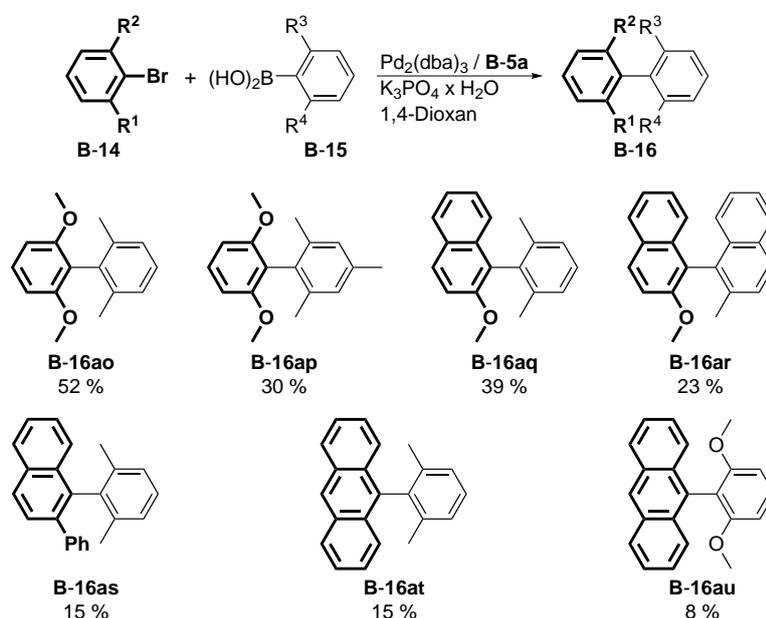


Abbildung 3.65 Synthese tetra-*ortho*-substituierter Biaryle **B-16**.

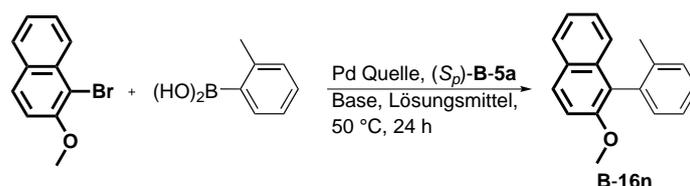
Reaktionsbedingungen: Arylhalogenid (1.0 mmol), Boronsäure (1.5 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol), 1,4-Dioxan (5 mL), 0.5 mol-% $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 2.0 mol-% *rac*-**B-5a**, 100 °C, 48 h. Die Reaktionszeiten wurden nicht optimiert. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte und sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung.

Atropselektive Biarylkupplung

Praktisch enantiomerenreines Ferrocen (*S_p*)-**B-5a** wurde in der atropselektiven Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle eingesetzt. Für diese Reaktionen wird typischerweise eine Abhängigkeit der beobachteten Enantioselektivität von den Reaktionsbedingungen gefunden. Beispielsweise konnten Sawai *et al.* zeigen, dass in der Kupplung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin mit 1-Naphthylboronsäure durch die Variation der eingesetzten Base der Enantiomerenüberschuss des Produktes von 18 auf 69 % erhöht werden kann.^[124] Aus diesem Grund wurde am Beispiel der Synthese von Biaryl **B-16n** der Einfluss von Base, Lösungsmittel und Palladiumquelle untersucht (Tabelle 3.7). Die Kreuzkupplung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin und 2-Tolylboronsäure ergibt bei 50 °C mit den meisten Kombinationen aus Base und Lösungsmittel Biaryl **B-16n** in Ausbeuten ≥ 90 %. Lediglich

bei Verwendung von Kaliumhydroxid (Eintrag 9) verbleiben die Ausgangsstoffe beinahe unumgesetzt. Die Enantioselektivität dieser Umsetzung wird eindeutig von der Base und dem Lösungsmittel beeinflusst, allerdings ist dieser Effekt mit einer Schwankungsbreite von 16–27 % deutlich weniger stark ausgeprägt als bei Sawai *et al.* Die höchste Enantioselektivität (Eintrag 1) erzielte der Einsatz von $K_3PO_4 \times H_2O$ in Toluol, weshalb alle nachfolgenden Reaktionen unter diesen Bedingungen durchgeführt wurden. Im Gegensatz dazu bewirkt weder die Variation der Palladiumquelle ($Pd_2(dba)_3$, $Pd(OAc)_2$, (S_p, S_p) -**B-12**) noch des Palladium:Phosphin Verhältnisses (1:1, 1:2, 1:4) eine Änderung der Atropselektivität der Synthese von **B-16n**. Darüber hinaus zeichnet sich das Produkt, das durch Abbruch der Reaktion nach 6 Stunden isoliert wurde (ca. 80 % Umsatz), durch die gleiche Enantiomerenanreicherung von 27 % aus. Dies ermöglicht die Schlussfolgerung, dass bei den hier durchgeführten Reaktionen stets die gleiche katalytisch aktive Spezies gebildet wird, die während der gesamten Reaktionszeit unverändert vorliegt.

Tabelle 3.7 Einfluss von Base, Lösungsmittel und Palladiumquelle auf die Kupplung von 1-Brom-2-methoxynaphthalin und 2-Tolylboronsäure. ^a



Eintrag	Base	Lösungsmittel	Palladiumquelle	Ausbeute / %	ee / % ^b
1	$K_3PO_4 \times H_2O$	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	94	27
2	Cs_2CO_3	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	94	23
3	CsF	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	96	24
4	KF	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	88	23
5	K_2CO_3	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	96	21
6	$K_3PO_4 \times H_2O$	1,4-Dioxan	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	96	21
7	CsF	1,4-Dioxan	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	94	19
8 ^c	$Ba(OH)_2 \times 8H_2O$	1,2-Dimethoxyethan	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	91	16
9 ^c	KOH	1,2-Dimethoxyethan	$Pd_2(dba)_3$ / 4 (S_p) - B-5a	< 5	—
10	$K_3PO_4 \times H_2O$	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 2 (S_p) - B-5a	91	27
11	$K_3PO_4 \times H_2O$	Toluol	$Pd_2(dba)_3$ / 8 (S_p) - B-5a	96	27
12 ^d	$K_3PO_4 \times H_2O$	Toluol	$Pd(OAc)_2$ / 2 (S_p) - B-5a	78	27
13 ^d	$K_3PO_4 \times H_2O$	Toluol	(S_p, S_p) - B-13	77	27

^a Reaktionsbedingungen: 1-Brom-2-methoxynaphthalin (1.0 mmol), 2-Tolylboronsäure (1.5 mmol), Base (3.0 mmol), Lösungsmittel (3 mL), 0.1 mol-% [Pd], 50 °C, 24 h. Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Produkte und sind Mittelwerte einer Doppelbestimmung.

^b Enantiomerenüberschüsse wurden mittels HPLC unter Verwendung einer CHIRALCEL OD-H Säule bestimmt.

^c 70 °C, 48 h.

^d 6 h.

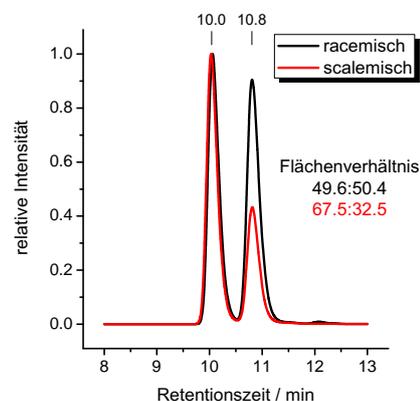
Tabelle 3.8 fasst die Ergebnisse der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktionen zusammen. Außerdem sind die Chromatogramme (HPLC, CHIRALCEL OD-J Säule) einer racemischen und einer scalemischen Probe von Biaryl **B-16ag** gezeigt, aus denen das Verhältnis beider Enantiomere bestimmt wurde. Die Enantioselektivitäten sind mit bis zu ee 36 % lediglich mäßig, variieren allerdings stark (0–36 %) in Abhängigkeit der eingesetzten Kupplungspartner.

Tabelle 3.8 Atropselektive Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle **B-16** (links) ^a und Chromatogramm von Biaryl **B-16ag** (rechts).

Eintrag	Verbindung	<i>ee</i> ^b	Eintrag	Verbindung	<i>ee</i> ^b
1	B-16n	27	12	B-16z	28
2	B-16o	9	13	B-16aa	23
3	B-16p	12	14	B-16ab	2
4	B-16q	24	15	B-16ag	35
5	B-16r	21	16	B-16ah	2
6	B-16s	2	17	B-16ai	1
7	B-16t	0	18	B-16aj	36
8	B-16u	21	19	B-16ak	4
9	B-16v	27	20	B-16al	0
10	B-16x	22	21	B-16am	5
11	B-16y	1	22	B-16an	19

^a Die Reaktionsbedingungen sind mit der Ausnahme, dass *rac*-**B-5a** durch (*S_p*)-**B-5a** ersetzt wurde, mit denen aus Abbildung 3.64 identisch.

^b Enantiomerenüberschüsse wurden mittels HPLC unter Verwendung einer CHIRALCEL OD-H oder OJ-H Säule bestimmt.



Der Einsatz von 2-Methoxyphenylboronsäure in der Suzuki-Miyaura-Reaktion liefert beinahe ausschließlich ein racemisches Produkt (Tabelle 3.8, Einträge 6, 14, 16, 19 und 21); eine mäßige Enantioselektivität (*ee* 22 %) wird lediglich bei der Synthese von Biaryl **B-16x** (Eintrag 10) beobachtet. Im Fall von 2-Tolylboronsäure ist die Anreicherung eines Enantiomers im Produkt vom eingesetzten Arylhalogenid abhängig. Während 1-Bromnaphthalin, die eine Methoxy- (Eintrag 1) oder eine Methylgruppe (Eintrag 8) in 2-Position tragen, Biaryle mit *ee* 27 und 21 % ergeben, resultiert die Verwendung von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (Eintrag 11) oder 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin (Eintrag 20) in der Bildung des Racemats. Ebenso verhält es sich mit 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd und dessen Trimethylenglycolacetalen (Einträge 15 und 17), deren Kupplung mit 2-Tolylboronsäure zu Enantiomerenanreicherungen von einerseits 35 und andererseits 1 % führt. Im Gegensatz dazu werden bei Verwendung von 1-Naphthylboronsäure die entsprechenden Biaryle ausnahmslos mit mäßiger Enantioselektivität (*ee* 19–36 %) erhalten (Einträge 4, 9, 12, 18 und 22).

Der Einfluss der *ortho*-Substitution der Boronsäure auf die Enantioselektivität wurde anhand von sieben Beispielen durch Kupplung mit 1-Brom-2-methoxynaphthalin untersucht (Einträge 1–7). Dabei wurde die folgende Reihenfolge der Enantiomerenanreicherung der Biaryle **B-16n–t** erhalten: C₆H₄-2-Me > 1-Naphthyl > 9-Phenanthryl > C₆H₄-2-Ph > C₆H₄-2-*i*-Pr > C₆H₄-2-OMe > C₆H₄-2-F. Die beiden Boronsäuren mit den kleinsten *ortho*-Substituenten (OMe, F) ergeben die entsprechenden Biaryle **B-16s** und **B-16t** als Racemat. Im Gegensatz dazu können mit Boronsäuren, die räumlich anspruchsvollere Substituenten tragen, Enantiomerenüberschüsse bis zu 27 % erzielt werden. Allerdings zeigt der Vergleich von 2-Isopropylphenylboronsäure (Eintrag 2, *ee* 9 %) und 2-Tolylboronsäure (Eintrag 1, *ee* 27 %), dass außer den räumlichen Charakteristika der Boronsäure offenbar weitere Faktoren von Bedeutung sind.

Tang *et al.* berichteten vor kurzem über eine atropselektive Suzuki-Miyaura-Reaktion, bei der

auf Basis von DFT-Rechnungen die hohe Stereoselektivität auf π -Wechselwirkungen in den Diarylpalladium(II)-Komplexen zwischen dem ausgedehnten π -System eines Arylliganden (aus Boronsäure) und einem Carbonylbenzoxazolidinon-Substituenten an der zweiten Aryleinheit (aus Arylhalogenid) vor der reduktiven Eliminierung zurückgeführt wurden.^[117,216] Aus diesem Grund wurde die Kupplung von 1-Brom-2-phenylnaphthalin mit verschiedenen Boronsäuren (Einträge 11–14) durchgeführt, um den Einfluss möglicher π -Wechselwirkungen zwischen dem *ortho*-Phenylsubstituenten und dem von der Boronsäure auf das Palladium übertragenen Arylrest auf die Enantioselektivität dieser Reaktionen zu untersuchen. Der Vergleich der Enantiomerenanreicherung der Biaryle **B-16y–ab** zeigt, dass für die Umsetzung von 1-Brom-2-phenylnaphthalin der Austausch phenylbasierter Boronsäuren (Einträge 11 (2-Tolyl) und 14 (2-Methoxyphenyl)) gegen Verbindungen mit einem ausgedehnteren Aromaten (Einträge 12 (1-Naphthyl) und 13 (9-Phenanthryl)) die Stereoselektivität sichtbar steigert. Es wäre hierbei allerdings verfrüht, die Erhöhung der Selektivität auf π -Wechselwirkungen zurückzuführen, da eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit den Kupplungen von 1-Brom-2-methoxy- oder 1-Brom-2-methylnaphthalin und den beiden zuletzt genannten Boronsäuren keine Steigerung der Stereoselektivität durch den *ortho*-Phenylsubstituenten am Arylhalogenid erkennen lässt (**B-16z**: 28 gegenüber **B-16q**: 24, **B-16v**: 23; **B-16aa**: 23 gegenüber **B-16r**: 21, **B-16w**: 28 %). Möglicherweise ist die Anwesenheit einer polarisierbaren Gruppe (Carbonylbenzoxazolidinon-, Bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphinyl-Substituent) zur effizienten Chiralitätsübertragung notwendig.^[117,216]

Zur Einordnung der erhaltenen Atropselektivitäten in die Literatur soll Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** zunächst mit weiteren planar-chiralen Verbindungen verglichen werden. Auf dem Gebiet der Ferrocene, deren einziges Chiralitätselement die Chiralitätsebene ist, wurden von der Gruppe von Labande ein Phosphino-*N*-heterozyklisches Carben (**B-18a**)^[128] sowie von Jensen und Johannsen ein 2-Aryl-1-phosphinoferrocen (**B-18b**)^[126] in der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt. Darüber hinaus stellte die Gruppe um Dunina vor kurzem die Anwendung des planar-chiralen [2.2]Paracyclophanes **B-18c** in dieser Umsetzung vor.^[123] Planar-chirale Ferrocene, die außerdem asymmetrisch substituierte Atome aufweisen, wurden von den Gruppen um Espinet (**B-18d**)^[111] und Xiao (**B-18e**)^[127] für die enantioselektive Synthese axial-chiraler Biaryle verwendet. Abbildung 3.66 zeigt die molekulare Struktur der planar-chiralen Verbindungen sowie die Ausbeute und den Enantiomerenüberschuss des Biaryls, das mit der höchsten Enantioselektivität erhalten wurde.

Das Ferrocen **B-18b** und das [2.2]Paracyclophan **B-18c** liefern im Bereich der nur planar-chiralen Verbindungen den größten Enantiomerenüberschuss. Die Bedeutung dieser zwei Arbeiten ist allerdings durch die Beschränkung auf je nur ein synthetisiertes Biaryle begrenzt. Etwas geringere Enantioselektivitäten werden mit dem Ferrocen **B-18a** sowie mit (*S_p*)-**B-5a** erzielt. Durch die Verwendung von planar- und zentral-chiralem Phosphinoferrocen **B-18d** lassen sich Biaryle mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen erhalten. Im Gegensatz dazu ermöglicht 1,3,2-Oxazaphospholidin-2-oxid **B-18e**, das immerhin vier Chiralitätselemente enthält, die Synthese axial-chiraler Biaryle nur mit mäßiger Enantioselektivität. Ob dies auf eine sogenannte *mismatched*-Kombination der planaren und zentralen Chiralität zurückzuführen

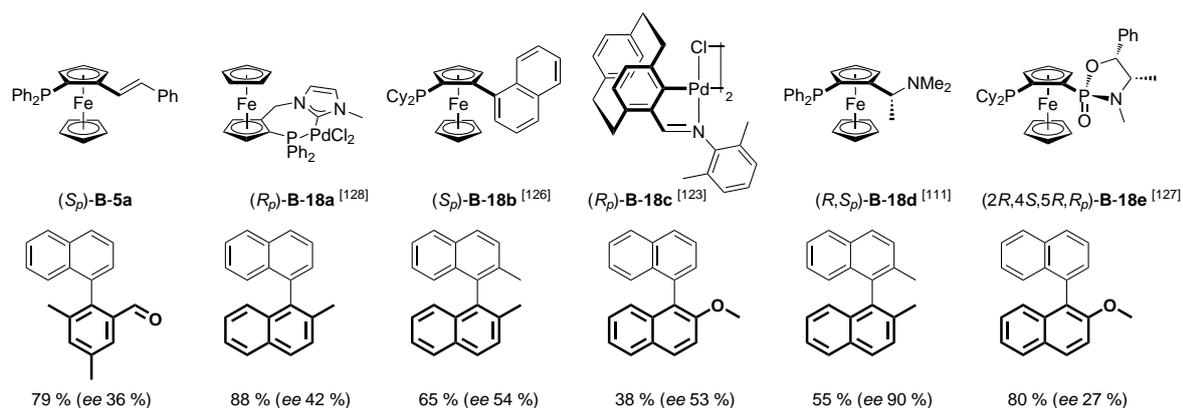


Abbildung 3.66 Vergleich von (*S_p*)-**B-5a** mit weiteren planar-chiralen Verbindungen in der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion.

ist, lässt sich auf Grundlage der Ergebnisse von Xiao weder bestätigen noch ausschließen.^[127] Es lässt sich bisher zusammenfassen, dass Ferrocen **B-5a** keinen wesentlichen Beitrag leistet, eine nur planar-chirale Verbindung zu etablieren, die exzellente Enantiomerenüberschüsse in einer atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion ermöglicht. Vielmehr ordnet es sich in eine Reihe chiraler Ferrocene ein, die in dieser Reaktion lediglich mäßige Enantioselektivitäten ergeben. Darüber hinaus lassen sich durch den Vergleich der molekularen Strukturen dieser Verbindungen keine unmittelbaren Schlüsse ziehen, wie **B-5a** modifiziert werden sollte. Zwar zeigt der Vergleich zu den Typ **II** Molekülen aus dem vorangegangenen Kapitel, dass die alleinige Anwesenheit einer Chiralitätsebene ohne eine Wechselwirkung beider ferrocengebundenen Substituenten mit Palladium nicht ausreichend ist, allerdings führt die Koordination des katalytisch aktiven Metalls mit zwei stark σ -donierenden Resten wie in Verbindung **B-18a** zu keiner Verbesserung der Enantioselektivität im Vergleich zu **B-5a** oder **B-18b**, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass eine chelatisierende Koordination des Palladiums durch das Ferrocen nicht ausschließlich vorliegt.

Außer durch die erzielten Enantioselektivitäten lassen sich verschiedene Katalysatoren ebenso bezüglich deren Effizienzen vergleichen. Zu deren Quantifizierung soll die von Todd und Richards definierte *Asymmetric Catalyst Efficiency* (ACE, Effizienz eines chiralen Katalysators) (Gleichung 3.4) verwendet werden.^[217] Dabei wird neben dem Enantiomerenüberschuss (*ee* in %) ebenso die Ausbeute (*Y* in %) der Reaktion sowie die Katalysatorkonzentration (c_K in mol-%) berücksichtigt. Durch die Multiplikation mit dem Verhältnis aus molarer Masse des Produktes (M_P) und des Katalysators (M_K) gibt der Wert von ACE das Verhältnis aus der Masse des Überschusses des zum größeren Teil gebildeten Enantiomers und der Masse des eingesetzten Katalysators an.

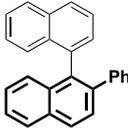
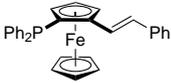
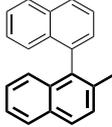
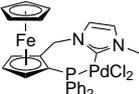
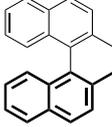
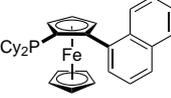
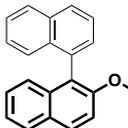
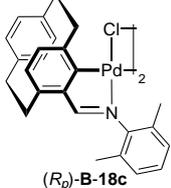
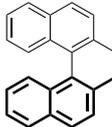
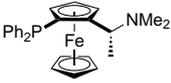
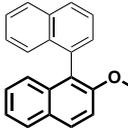
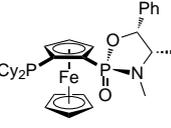
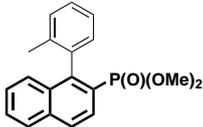
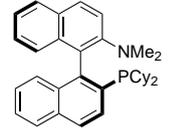
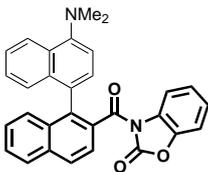
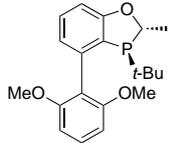
$$\text{ACE} = \frac{M_P}{M_K} \times \frac{1}{c_K} \times \frac{ee}{100} \times Y \quad (3.4)$$

Die Reaktionszeit, die zur Bewertung der Effizienz eines Prozesses von nicht unerheblicher Bedeutung ist, soll für die hier durchgeführten Berechnungen unberücksichtigt bleiben, weil sowohl in dieser Arbeit als auch in vielen Beispielen in der Fachliteratur mit einer konstanten, nicht optimierten Reaktionszeit gearbeitet wird, die folglich kaum Aussagekraft besitzt.

Tabelle 3.9 enthält die anhand der Synthese der abgebildeten Biaryle berechneten Effizienz ACE sowie der dazu benötigten Parameter für die bereits in Abbildung 3.66 gezeigten planar-chiralen Verbindungen **B-5a** und **B-18a–e** sowie für das axial-chirale Auxiliar **B-18f** von Buchwald^[107,108] und das zentral-chirale Biaryl **B-18g** von Tang *et al.*^[117] Die Auswahl des Kupplungsproduktes, das zur Berechnung der Effizienz ACE herangezogen wurde, erfolgte nicht alleinig auf Grundlage der Enantioselektivität, sondern auch unter Berücksichtigung der Ausbeute und der Katalysatorkonzentration, so dass die in Tabelle 3.9 angegebenen Werte die höchsten innerhalb der zugrunde liegenden Arbeiten darstellen sollten. Es ist offensichtlich, dass die zwei planar-chiralen Ferrocene **B-5a** und **B-18a** mit 60.7 und 141.4 die mit Abstand effizientesten Auxiliare innerhalb dieser Reihe darstellen. Verglichen mit **B-18f** (11.9) und **B-18g** (13.1), die mit besonderem Erfolg in der atropselektiven Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt wurden, ist der ACE um den Faktor 5–10 größer, was auf die um mehr als eine Größenordnung geringere Katalysatorkonzentration zurückzuführen ist. Es sei an dieser Stelle noch darauf verwiesen, dass der Unterschied im ACE zwischen **B-5a** und **B-18a** hauptsächlich auf die verschiedenen molaren Massen der Katalysatoren zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Phosphinoalkenylferrocen **B-5a** in Gegenwart von Palladium die Synthese tri-*ortho*-substituierter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion unter milden Reaktionsbedingungen ermöglicht. Die Kupplungsprodukte können bei Verwendung von (*S_p*)-**B-5a** mit bis zu *ee* 36 % erhalten werden, die Berechnung der Effizienz des chiralen Katalysators ergibt einen um den Faktor 5 größeren Wert als bei zwei in der Literatur etablierten Auxiliaren. Offenbar stellt die molekulare Struktur der Phosphinoalkenylferrocene ein privilegiertes Strukturmotiv dar, das weitere Untersuchungen an dieser Verbindung bzw. strukturverwandter Derivate in Zukunft rechtfertigt.

Tabelle 3.9 Berechnung der Effizienz ACE für die Synthese axial-chiraler Biaryle.

Produkt M _P / g·mol ⁻¹	Katalysator ^a M _K / g·mol ⁻¹	c _K / mol-%	Y / % (ee / %)	ACE	Referenz
 330.42	 (S _p)- B-5a / Pd ₂ (dba) ₃ 1402.54	0.1	92 (28)	60.7	—
 268.35	 (R _p)- B-18a 641.65	0.1	89 (38)	141.4	128
 282.38	 (S _p)- B-18b / Pd ₂ (dba) ₃ 1728.99	2.0	65 (54)	2.9	126
 284.35	 (R _p)- B-18c 960.68	0.5	94 (37)	20.6	123
 282.38	 (R,S _p)- B-18d / [Pd(CH ₃ CN) ₄][BF ₄] ₂ 2209.56	3.0	55 (90)	2.1	111
 284.35	 (2R,4S,5R,R _p)- B-18e / Pd(OAc) ₂ 1407.47	5.0	80 (27)	0.9	127
 326.33	 (S _a)- B-18f / Pd ₂ (dba) ₃ 1050.25	2.0	91 (84)	11.9	107
 458.51	 (2S,3S)- B-18g / Pd(OAc) ₂ 637.77	5.0	95 (96)	13.1	117

^a Die Berechnung der molaren Masse des Katalysators erfolgte unter Berücksichtigung der molaren Massen der eingesetzten Palladiumkomplexe und Liganden sowie deren stöchiometrischen Verhältnis.

Röntgeneinkristallstrukturanalyse der Biaryle

Einkristalle der Biaryle **B-16b**, **B-16f**, **B-16g**, **B-16i**, **B-16n**, **B-16y**, **B-16z**, **B-16am** und **B-16an** wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels *n*-Hexan bei 25 °C erhalten. Die molekulare Struktur dieser Verbindungen sind in den Abbildungen 3.67–3.71 gezeigt.

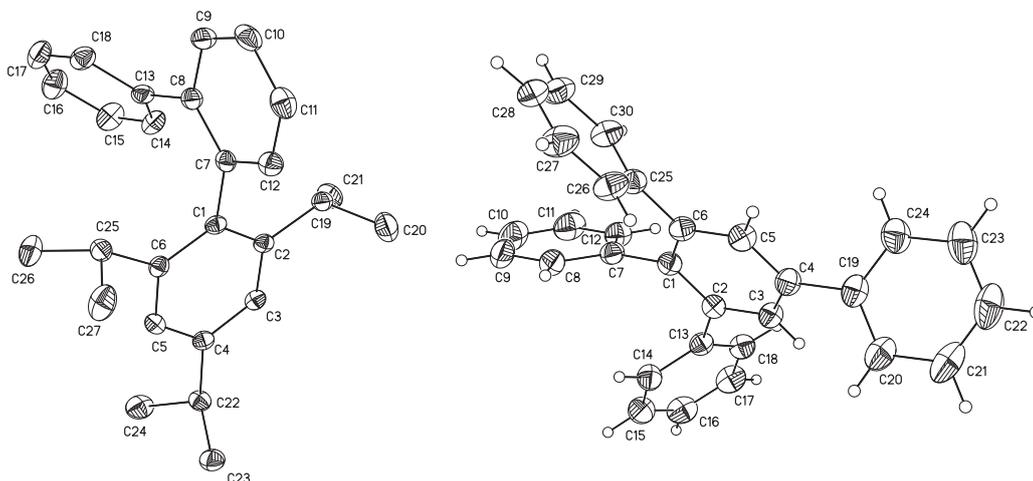


Abbildung 3.67 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16b** (links) und **B-16f** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % (**B-16b**) bzw. 30 % (**B-16f**) Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind für **B-16b** der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **B-16b**: C1–C7 1.5044(18), C2–C19 1.5238(19), C4–C22 1.5197(18), C6–C25 1.5262(18), C8–C13 1.494(2); C20–C19–C21 109.78(12), C23–C22–C24 110.75(12), C26–C25–C27 110.90(12); **B-16f**: C1–C7 1.4924(18), C2–C13 1.4921(17), C4–C19 1.4873(19), C6–C25 1.4913(18).

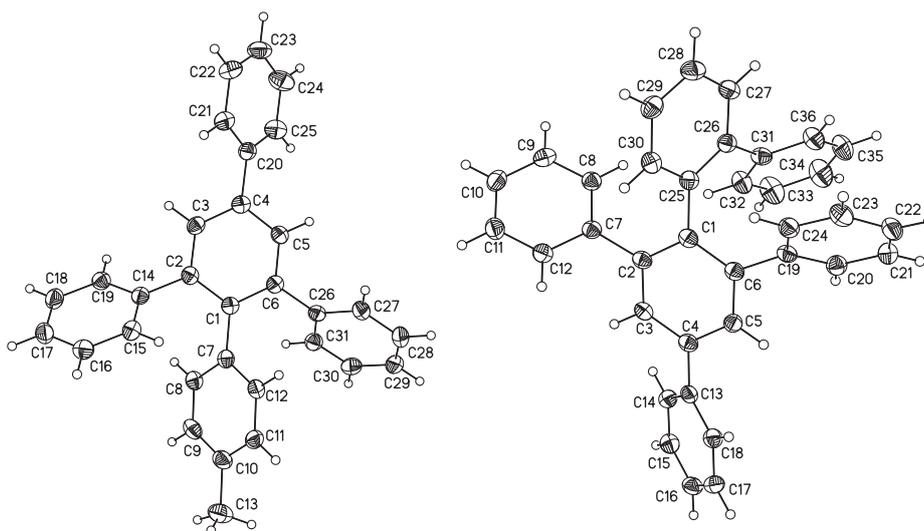


Abbildung 3.68 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16g** (links) und **B-16i** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å): **B-16g**: C1–C7 1.486(2), C2–C14 1.493(2), C4–C20 1.488(2), C6–C26 1.494(2), C10–C13 1.500(2); **B-16i**: C1–C25 1.495(2), C2–C7 1.496(2), C4–C13 1.486(2), C6–C19 1.497(2), C26–C31 1.495(2).

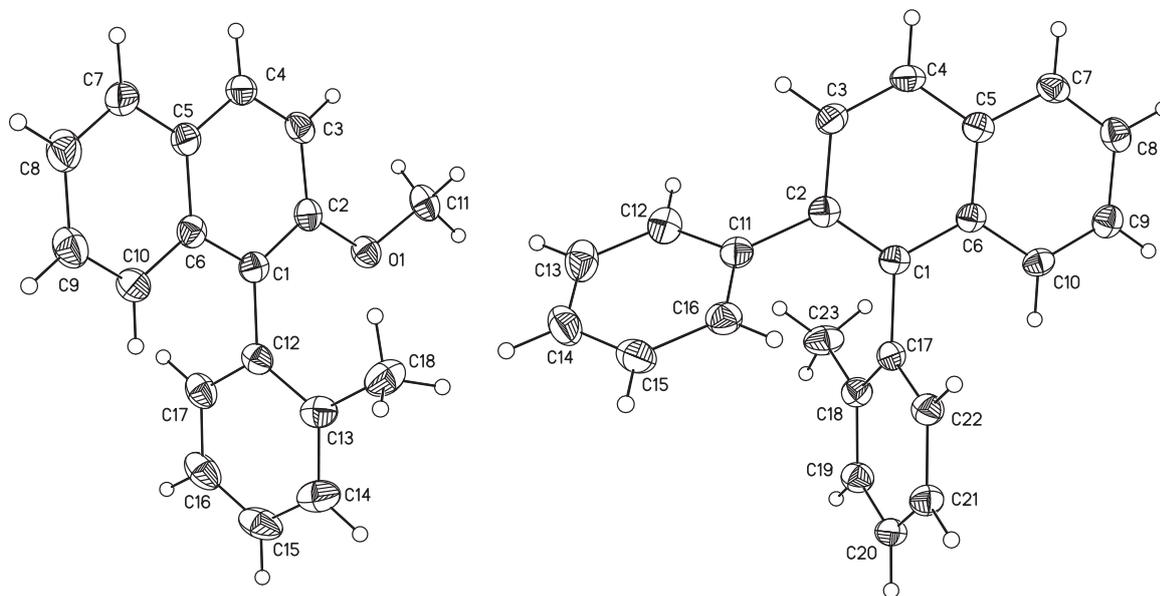


Abbildung 3.69 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16n** (links) und **B-16y** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å): **B-16n**: C1–C12 1.493(2), C2–O1 1.3701(18), C11–O1 1.4314(18), C13–C18 1.494(2); C2–O1–C11 118.10(12); **B-16y**: C1–C17 1.5019(18), C2–C11 1.4946(19), C18–C23 1.5002(19).

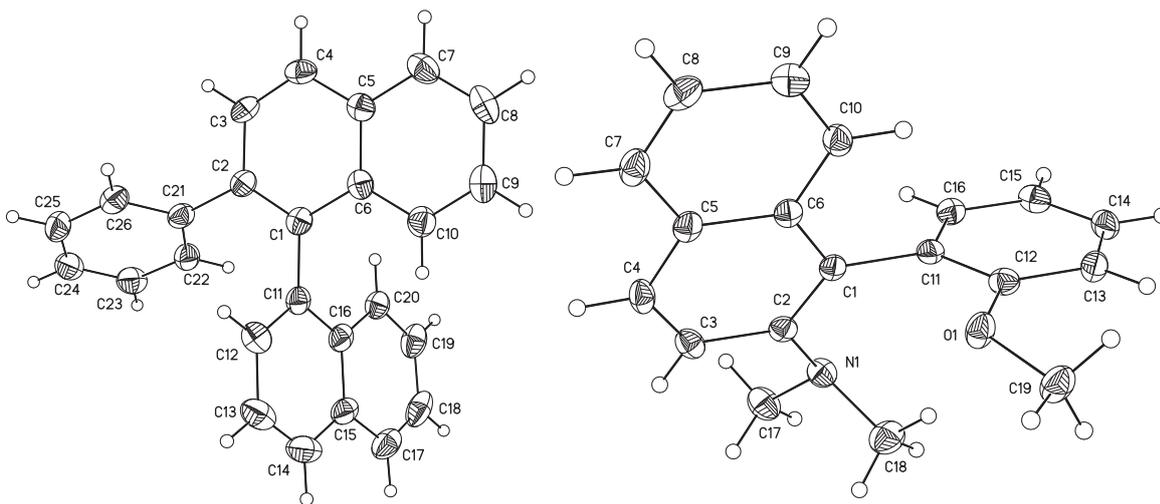


Abbildung 3.70 ORTEP-Darstellung der Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16z** (links) und **B-16am** (rechts).

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): **B-16z**: C1–C11 1.508(3), C2–C21 1.493(3); **B-16am**: C1–C11 1.4968(17), C2–N1 1.4252(17), C12–O1 1.3674(16), C17–N1 1.4552(19), C18–N1 1.4547(19), C19–O1 1.4256(16); C2–N1–C17 115.85(11), C2–N1–C18 115.19(12), C12–O1–C19 118.15(10), C17–N1–C18 110.99(12).

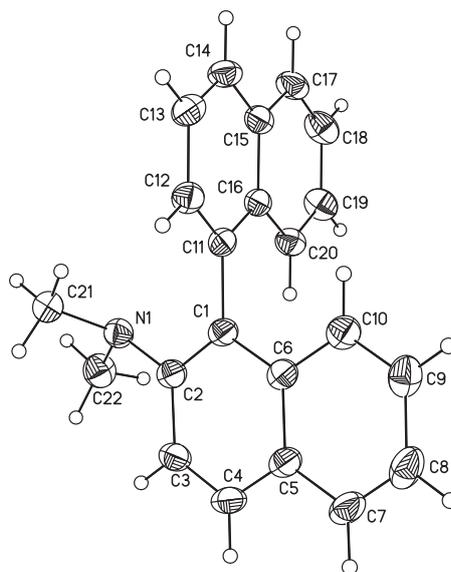


Abbildung 3.71 ORTEP-Darstellung der Festkörperstruktur des Biaryls **B-16an**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°): C1–C11 1.5025(19), C2–N1 1.4239(19), C21–N1 1.460(2), C22–N1 1.460(2); C2–N1–C21 112.95(12), C2–N1–C22 115.58(13), C21–N1–C22 110.67(13).

Biaryle zeigen charakteristischerweise eine Abhängigkeit des Diederwinkels der zwei Arylreste zueinander von der Art und Anzahl der *ortho*-Substituenten (Tabelle 3.10). Für di-*ortho*-substituierte Biaryle **B-16f** und **B-16g** werden Diederwinkel zwischen 57 und 60° sowie für alle weiteren tri-*ortho*-substituierten Verbindungen Winkel zwischen 60 und 85° erhalten. Es fällt auf, dass für Biaryle mit *ortho*-ständigen Phenylresten vergleichsweise kleine Diederwinkel beobachtet werden, die im Fall von **B-16g** und **B-16i** unterhalb des unteren Quartils für di- (57.8°) und tri-*ortho*-substituierte Biaryle (63.8°) liegen.^[218] Dies mag darauf zurückzuführen sein, dass der planare Phenylrest (verglichen mit einer Methyl- oder Methoxygruppe) eine Konformation mit einer stärkeren Überlappung der π -Orbitale des Biaryls ermöglicht. Im Gegensatz dazu weist das ebenfalls Phenyl-substituierte Biaryl **B-16y** mit 85.01(4)° den größten Diederwinkel der untersuchten Verbindungen auf. Ob diese Abweichung auf zwischenmolekulare π -Wechselwirkungen zurückzuführen ist, wurde durch Analyse der relativen Orientierung der Aromaten im Festkörper unter Zuhilfenahme des Programms PLATON untersucht.^[219] Für keines der untersuchten Biaryle wurden Hinweise auf eine graphitanaloge π -Stapelung gefunden (annähernd parallele Orientierung der zwei Ebenen mit einem Abstand kleiner 4 Å). Währenddessen weisen die Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16g**, **B-16n**, **B-16y** und **B-16an** geometrische Parameter auf, wie sie für T-förmige π -Wechselwirkungen zu erwarten sind (annähernd orthogonale Orientierung der zwei Ebenen mit einem Zentroid–Zentroid Abstand um 5 Å, Tabelle 3.11). Diese π -Wechselwirkungen werden durch elektrostatische Interaktionen aufgrund des Quadrupolmoments des Aromaten sowie durch London-Dispersion hervorgerufen. Damit einher geht eine Stabilisierung in der Größenordnung von 8–12 kJ·mol⁻¹,^[220,221] was durch quantenchemische Rechnungen am Benzol-Dimer untermauert wurde.^[222] Abbildung 3.72 zeigt die T-förmigen π -Wechselwirkungen in der Festkörper-

struktur von Verbindung **B-16y**, die sich entlang der kristallographischen *b*-Achse erstrecken. Diese Wechselwirkungen treten sowohl zwischen den Naphthyleinheiten zweier benachbarten Moleküle (schwarze Linie) als auch zwischen dem 2-Tolylsubstituenten und der Naphthyleinheit des übernächsten Moleküls (graue Linie) auf. Die zuletzt genannte Interaktion erzwingt eine annähernd orthogonale Orientierung der zwei beteiligten Substituenten, wodurch der hohe Diederwinkel entlang der Biarylachse erklärt wird. Vergleichbare Wechselwirkungen, die zur Ausbildung einer eindimensionalen Ketten führen, werden für Biaryle **B-16g** und **B-16n** beobachtet. Darüber hinaus bildet Dimethylamino-substituiertes **B-16an** aufgrund von π -Wechselwirkungen eine dimere Struktur. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf eine Darstellung verzichtet, Tabelle 3.11 fasst die gefundenen geometrischen Parameter zusammen.

Tabelle 3.10 Diederwinkel entlang der durch Suzuki-Miyaura-Reaktion geknüpften Biarylachse.

Biaryl	Diederwinkel ^a	Biaryl	Diederwinkel ^a
B-16b	81.48(4) [3]	B-16n	83.12(4) [3]
B-16f	59.90(6) [2]	B-16y	85.01(4) [3]
B-16f ^b	58.19(6) [2]	B-16z	76.89(5) [3]
B-16g	57.03(8) [2]	B-16am	72.23(4) [3]
B-16i	60.15(4) [3]	B-16an	77.72(3) [3]

^a Der Wert in eckigen Klammern gibt die Anzahl der *ortho*-Substituenten an.

^b Asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle.

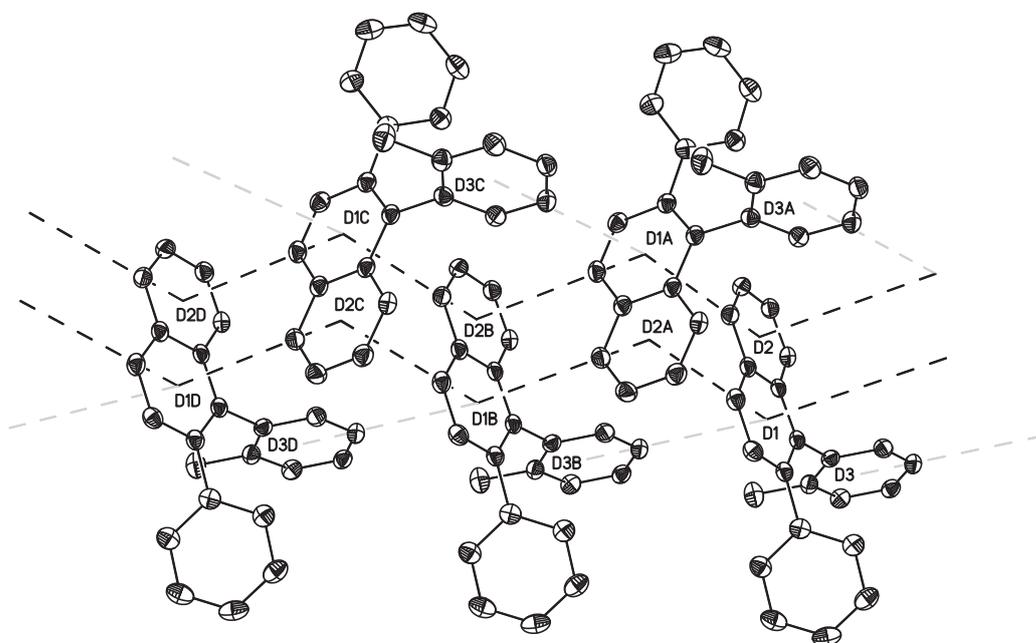


Abbildung 3.72 ORTEP-Darstellung der π -Wechselwirkungen in der Festkörperstruktur des Biaryls **B-16y**.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Symmetrieeoperationen: A: $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; B: $x, -1+y, z$; C: $1-x, -\frac{3}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; D: $x, -2+y, z$ (D1 = Zentroid C1-C6; D2 = Zentroid C5-C10; D3 = Zentroid C17-C22).

Tabelle 3.11 π -Wechselwirkungen in den Festkörperstrukturen der Biaryle **B-16g**, **B-16n**, **B-16y** und **B-16an**.

Biaryl	Ebene I · · Ebene J	D(I)–D(J)	$\alpha / ^\circ$ ^a	$\beta / ^\circ$ ^b	$\gamma / ^\circ$ ^c	D(I)_O / Å ^d	D(J)_O / Å ^e
B-16g	C20–C25 · · C7 ⁱ –C12 ⁱ	5.0804	82.31	9.75	81.76	–0.7285	–5.0071
B-16n	C5–C10 · · C12 ⁱⁱ –C17 ⁱⁱ	5.1117	84.76	4.18	84.81	0.4625	–5.0981
B-16y	C1–C6 · · C5 ⁱⁱⁱ –C10 ⁱⁱⁱ	5.0021	86.57	5.57	88.47	0.1337	–4.9785
	C5–C10 · · C1 ⁱⁱⁱ –C6 ⁱⁱⁱ	5.0094	86.57	4.09	89.51	0.0425	–4.9967
	C1–C6 · · C17 ^{iv} –C22 ^{iv}	4.9781	84.29	13.18	84.19	–0.5035	4.8469
B-16an	C1–C6 · · C11 ^v –C16 ^v	4.9997	77.72	17.39	89.42	–0.0503	–4.7712

^a Winkel zwischen Ebene I und Ebene J.^b Winkel zwischen D(I)–D(J) Vektor und Normale zu Ebene I.^c Winkel zwischen D(I)–D(J) Vektor und Normale zu Ebene J.^d Abstand von D(I) und orthogonaler Projektion von D(I) auf Ebene J.^e Abstand von D(J) und orthogonaler Projektion von D(J) auf Ebene I.Symmetrieoperationen: (i) $\frac{3}{2} - y, \frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + z$; (ii) $x, 1 + y, z$; (iii) $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; (iv) $x, -1 + y, z$; (v) $1 - x, -y, 1 - z$.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechniken und verwendete Geräte

Die experimentellen Arbeiten wurden unter Anwendung der Standardschlenktechnik ausgeführt. Für Reaktionen, bei denen der Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gewährleistet sein musste, wurden mehrfach im Ölpumpenvakuum evakuierte, mit Argon (Reinheit 5.0) befüllte Schlenkgefäße verwendet. Während der Evakuierung wurden die Gefäße auf 200–300 °C erwärmt. Die Reaktionen wurden unter einem permanentem Inertgasüberdruck (ca. 0.1 bar) durchgeführt. Die Zugabe von Lösungsmitteln, Lösungen bzw. flüssigen Substanzen erfolgte durch ein Septum mit Hilfe von Kunststoff-Einwegspritzen mit Edelstahlkanülen; feste Reagenzien wurden wenn möglich im Inertgasgegenstrom eingefüllt. Alternativ wurden die Schlenkgefäße nach der Feststoffzugabe mehrmals evakuiert und mit Inertgas befüllt.

Zur Durchführung von Reaktionen bei tiefer Temperatur wurden die Schlenkgefäße in isolierten Polyurethangefäßen auf die geforderte Temperatur gekühlt. Als Kältemischungen kamen Isopropanol/fl. Stickstoff (< -20 °C) und Eis/Natriumchlorid (> -20 °C) zum Einsatz; die Temperaturkontrolle erfolgte durch Tieftemperaturthermometer.

Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden in einer Stickstoffatmosphäre (Reinheit 5.0) getrocknet und anschließend destilliert: 1,4-Dioxan, *N*-Methyl-2-pyrrolidon und Tetrahydrofuran über Natrium. Diethylether, *n*-Hexan, Dichlormethan und Toluol wurden mit der Lösungsmittelreinigungsanlage MB SPS-800 der Fa. MBraun getrocknet und entgast. Die Lösungsmittel wurden anschließend in Schlenkgefäßen geeigneter Größe (ggf. über aktiviertem Molekularsieb 4A) unter einer inerten Atmosphäre gelagert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden ohne vorhergehende Reinigung eingesetzt.

Zur säulenchromatographischen Reinigung kamen Glassäulen mit Glasfrittenböden unterschiedlicher Länge und Dicke zum Einsatz. Im Allgemeinen wurde eine Chromatographiersäule mit ca. 100 mL stationärer Phase pro g Probe bestückt. Die Zusammensetzung der mobilen Phase wurde mittels Dünnschichtchromatographie bestimmt. Als stationäre Phase kamen Kieselgel (Korngröße 60 µm, 230–400 mesh (ASTM) (Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG)) und Aluminiumoxid (Korngröße 90 µm, Standard (Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG)) zum Einsatz. Filtrationen erfolgten über Frittenböden G 4 mit einer aufliegenden Kieselgurschicht (gereinigt und gegläht; Erg. B. 6 (Fa. Riedel de Häen)).

4.1.1 Kernspinresonanzspektroskopie NMR

Die Aufnahme der NMR Spektren erfolgte in deuterierten Lösungsmitteln bei 25 °C an einem Gerät der Fa. Bruker (Typ Avance III 500). Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben.

^1H (500.30 MHz):	Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 7.26$ ppm; rel. SiMe_4 : $\delta = 0.00$ ppm)
^{13}C (125.80 MHz):	Standard intern durch Lösungsmittel (CDCl_3 : $\delta = 77.00$ ppm; rel. SiMe_4 : $\delta = 0.00$ ppm)
^{31}P (202.53 MHz):	externer Standard ($\text{P}(\text{OMe})_3$: $\delta = 139.0$ ppm; rel. 85 %-ige H_3PO_4 : $\delta = 0.0$ ppm)
^{119}Sn (186.57 MHz):	externer Standard (SnMe_4 : $\delta = 0.0$ ppm)

Die iterative Spektrensimulation wurde mit Hilfe des Daisy Moduls der TopSpin Software von Bruker durchgeführt.

4.1.2 Massenspektrometrie

Hochauflösende ESI-TOF Massenspektren (Electro-Spray-Ionisation-Time-of-Flight) wurden einem Gerät der Fa. Bruker (Typ Daltonik micrOTOF-QII) aufgenommen.

4.1.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzungen der dargestellten Verbindungen erfolgte an dem CHN-Analysengerät FLASHEA 1112 Series der Fa. Thermo. Alle Angaben erfolgen in Massenprozent der entsprechenden Elemente und sind die Mittelwerte einer Doppelbestimmung.

4.1.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden an einem Gerät des Typs MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp bestimmt.

4.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Diffraktometer der Fa. Oxford Diffraction (Typ Oxford Gemini S) mit einem CCD-Flächendetektor unter Verwendung von Graphit monochromatisierter Mo-K_α - ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder Cu-K_α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit in einem perfluoriertem Polyalkylether der Fa. DuPont (Krytox GPL 107), der zur Erhöhung der Viskosität Polytetrafluorethylen enthält. Einige Kristalle wurden bei tiefer Temperatur gemessen, dies erfolgte mit Hilfe der Tieftemperatureinheit Cryojet der Fa. Oxford Instruments zur Kühlung von Kristallen im Stickstoffstrom auf bis zu 100 K.

Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden gelöst; die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 . Hierfür kam das SHELX Programmpaket zum Einsatz.^[223] Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parame-

tern als sogenanntes *riding mode* verfeinert. Die kristallographischen R -Werte sind wie folgt definiert:

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{obs}^2 - \overline{F_{obs}^2}|}{\sum_{hkl} F_{obs}^2} \quad (4.1) \quad R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_{obs}| - |F_{calc}||}{\sum_{hkl} |F_{obs}|} \quad (4.2)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2)^2}} \quad (4.3) \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{N_{Ref} - N_{Par}}} \quad (4.4)$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{obs}^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \quad (4.5) \quad P = \frac{F_{obs}^2 + 2 \cdot F_{calc}^2}{3} \quad (4.6)$$

Die Parameter a und b (Gleichung 4.5) werden im SHELX Programmpaket automatisch optimiert.

Die Analyse von zwischenmolekularen Wechselwirkungen (z. B. π -Wechselwirkungen) erfolgte mit Hilfe des Programms PLATON.^[219] Die ORTEP-Darstellungen der Festkörperstrukturen wurden unter Verwendung des SHELXTL Programmpakets erstellt.^[223]

4.1.6 Gaschromatographie

Gaschromatographische Analysen wurden an einem Gerät der Fa. Varian (Typ Star 3400CX) mit gekoppeltem Massenspektrometer (Typ Saturn 3) durchgeführt. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoßionisation. Es wurde eine Kapillarsäule (Polyphenylmethylsiloxan: 5 % Phenyl, 95 % Dimethyl; 0.25 μm , 0.25 mm \times 30 m) mit Helium als Trägergas verwendet.

4.1.7 Hochdruckflüssigkeitschromatographie HPLC

HPLC Analysen wurden an einem Gerät der Fa. Knauer bestehend aus der HPLC Pumpe K-500 und dem UV Detektor K-2000 ($\lambda = 245 \text{ nm}$) durchgeführt. Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses kam als stationäre Phase eine CHIRALCEL OD-H oder OJ-H Säule (4.6 \times 250 mm) der Fa. Daicel zum Einsatz.

4.1.8 Elektrochemische Untersuchungen

Elektrochemische Untersuchungen an Analyten der Konzentration 1.0 mmol·L⁻¹ wurden in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan bei 20 °C in einer getrockneten und mit Argon gespülten Zelle (Volumen 1 mL) durchgeführt. 0.1 mol·L⁻¹ Lösungen von [N(*n*-Bu)₄][B(C₆F₅)₄] oder [N(*n*-Bu)₄][PF₆] in Dichlormethan wurden als Elektrolyt eingesetzt. Für die Messung kam eine Drei-Elektroden-Anordnung bestehend aus einem Platindraht (Gegenelektrode), einer Arbeitselektrode aus glasartigem Kohlenstoff (Elektrodenfläche 0.031 cm²) und einer Ag/Ag⁺-Referenzelektrode zum Einsatz. Vor den Messungen wurde die Arbeitselektrode mit einem

Poliertuch des Typs MicroCloth der Fa. Buehler und Diamantpasten (1 und 0.25 μm) der gleichen Firma poliert. Die Referenzelektrode besteht aus einem Silberdraht, der in eine Lösung von AgNO_3 ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in Acetonitril eintaucht. Diese Lösung befindet sich in einer Glaskapillare, die durch eine Vycor-Glasmembran der Fa. BASi verschlossen ist. Zur Trennung vom Analyten wird die Kapillare in eine zweite mit einer Vycor-Glasmembran verschlossenen Glaskapillare eingebracht, die mit einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lösung von $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ oder $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{PF}_6]$ in Dichlormethan gefüllt ist. Zur gesteuerten Potentialkontrolle kam ein Potentiostat der Fa. Radiometer Analytical (Typ Voltalab PGZ 100) unter Verwendung der Software Voltmaster 4 (Voltalab 21) zum Einsatz.

Durch Wiederholungsmessungen konnte gezeigt werden, dass die ermittelten Potentiale innerhalb einer Schwankung von 5 mV reproduzierbar sind. Während der Messungen werden die Potentiale gegen Ag/Ag^+ aufgezeichnet; die abgebildeten Ergebnisse sind allerdings gemäß der IUPAC Empfehlung gegen das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar angegeben.^[224] Dazu wurde jedes Experiment in Gegenwart von $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Decamethylferrocen (Fc^*) als internem Standard wiederholt. Unter diesen Messbedingungen wurden das $\text{Fc}^*/\text{Fc}^{*+}$ -Redoxpaar bei einem Potential von -619 mV ($\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) gegen FcH/FcH^+ beobachtet, während das Ferrocen/Ferrocenium Redoxpaar ein Redoxpotential von 220 mV ($\Delta E_p = 61 \text{ mV}$) gegen Ag/Ag^+ aufwies.

4.1.9 Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die Aufnahme von potentialabhängigen *in-situ* UV/Vis-NIR Spektren erfolgte in einer OTTLE-Zelle (Optically Transparent Thin Layer Electrochemical)^[225] an Analyten der Konzentration $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in einer $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Lösung von $[\text{N}(n\text{-Bu})_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in Dichlormethan bei 20°C . Es kam ein Spektrometer der Fa. Varian (Typ Cary 5000) und ein Potentiostat der Fa. Radiometer Analytical (Typ Voltalab PGZ 100) zum Einsatz. Innerhalb einer Messreihe wurde das angelegte Potential schrittweise um 100, 50 oder 25 mV erhöht; die Spektrenaufnahme erfolgte ca. 10 Minuten nach jeder Potentialerhöhung. Die Reversibilität der Oxidation wurde durch die Reduktion des Analyten nach dem Ende des Experiments bei einem Potential von -500 mV und erneute Aufnahme eines Spektrums sichergestellt. Die mittels Dekonvolution der erhaltenen Spektren ermittelten physikalischen Parameter der Übergänge sind innerhalb von $\epsilon_{\text{max}} = 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 50 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 50 \text{ cm}^{-1}$ reproduzierbar.

4.2 Ausgangsverbindungen

Die für die nachfolgend beschriebenen Synthesen notwendigen Edukte sind entweder im Handel erhältlich, standen im Arbeitskreis zur Verfügung oder wurden nach folgenden Literaturzitatzen dargestellt:

Verbindung	Referenz
9-Bromanthracen	226
2-Brom-1,3-dimethoxybenzol	227
2-Brom-2',6'-dimethoxybiphenyl	61
2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd	228
2-Brom-1,5-di- <i>tert</i> -butyl-3-methylbenzol	229
1-Brom-2-methoxynaphthalin	230
1-Brom-2-methylnaphthalin	231
(2-Bromphenyl)diphenylphosphin	232
1-Brom-2-phenylnaphthalin	233
2-Brom-4- <i>tert</i> -butyl-1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzol	130
2-Brom-1,3,5-trimethylbenzol	234
2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol	235
CIP(2-Tol) ₂ , CIPCy ₂ , CIP(2-Fur) ₂ , CIP(MeFur) ₂	236
(Diethylamino)dichlorphosphin	237
1,1'-Diodferrocen (A-1b)	238
2,6-Dimethoxyphenylboronsäure	239
(<i>S_p</i>)-2-(Diphenylphosphino)formylferrocen ((<i>S_p</i>)- B-3)	30
Formylferrocen (B-1)	240
Ferrocenylacetat (A-2)	136
2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (B-2a)	185
(2-Ferrocenylphenyl)diphenylphosphin (A-15)	154
Iodferrocen (A-1a)	241
2-Isopropylphenylboronsäure	242
Mesitylboronsäure	243
(<i>S,S</i>)-4-(Methoxymethyl)-2-ferrocenyl-1,3-dioxan (B-2b)	30
2-Methoxyphenylboronsäure	244
(2-Methylnaphthalin-1-yl)boronsäure	110
Pd(cod)Cl ₂	245

Käuflich erworbene Chemikalien wurden in der Regel ohne weitere Reinigung eingesetzt. Davon abweichend wurde Acenaphthen zweifach sublimiert, 1,6-Dimethylphenylboronsäure über Kieselgel filtriert (*n*-Hexan:Diethylether = 2:1), Dichlordimethyl- und Chlortrimethylsilan wurden destilliert und über Magnesiumspänen gelagert.

4.3 Synthesevorschriften

4.3.1 Synthese der Ferrocenylalkylether

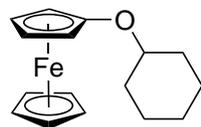
Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Ferrocenylalkylether über eine Ullmann-artige Kupplung ASV1

In einem Schlenkrohr, das mit einer geeigneten Gasableitung versehen ist, werden der entsprechende Alkohol (3.0 Äq.) und Natriumhydrid (3.0 Äq.) in *N*-Methyl-2-pyrrolidon (5 mL/mmol Iodferrocen) suspendiert und bei 70 °C bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung gerührt. Nach Abkühlung auf 25 °C werden Iodferrocen (**A-1a**) (1.0 Äq.), Kupfer(I)-iodid (1.0 Äq.) und 2,2'-Bipyridin (0.2 Äq.) zugegeben; die Lösung wird im Ultraschallbad sorgsam entgast. Es wird für 18 Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend auf 25 °C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt (250 mL) und mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (3 × 50 mL), über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Iodferrocen und Ferrocen werden mit *n*-Hexan abgetrennt, das Produkt wird als zweite Fraktion mit *n*-Hexan:Diethylether (95:5) eluiert.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der Ferrocenylalkylether über eine Williamsorsche Ethersynthese ASV2

In einem Schlenkrohr werden Ferrocenylacetat (**A-2**) (1.0 Äq.) und Kaliumhydroxid (2.0 Äq.) in Dimethylformamid (7 mL/mmol **A-2**) gelöst und für 20 Minuten bei 25 °C gerührt. Nach der Zugabe des Alkylderivates (2.0 Äq.) wird die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren für 7 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird mit Wasser verdünnt (100 mL) und Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (*n*-Hexan) gereinigt.

Cyclohexyloxyferrocen (**A-4a**)



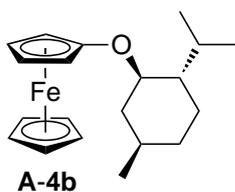
A-4a

Die Synthese von **A-4a** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.48 g Cyclohexanol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (203 mg, 0.71 mmol, 45 % bezogen auf Iodferrocen).

Alternativ erfolgte die Synthese von **A-4a** nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV2 ausgehend von 0.50 g (2.05 mmol) Ferrocenylacetat (**A-2**), 230 mg Kaliumhydroxid und 0.67 g Cyclohexylbromid. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (17 mg, 0.06 mmol, 3 % bezogen auf Ferrocenylacetat).

Smp: 53–55 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.23–1.41 (m, 3 H; CH_2), 1.43–1.52 (m, 2 H; CH_2), 1.55–1.62 (m, 1 H; CH_2), 1.77–1.85 (m, 2 H; CH_2), 1.99–2.07 (m, 2 H; CH_2), 3.79–3.85 (m, 3 H; CH_2 und $\text{H}_\beta/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.06 (pt, $^3+^4J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, 2 H; $\text{H}_\alpha/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.18 ppm (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 24.0 (2 C; CH_2), 25.5 (1 C; CH_2), 32.4 (2 C; CH_2), 56.0 (2 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.6 (2 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.6 (5 C; C_5H_5), 78.6 (1 C; OCH), 125.3 ppm (1 C; *i*- C_5H_4); EA (%): $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeO}$ (284.17 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 67.62, H 7.09; gef. C 67.29, H 7.11.

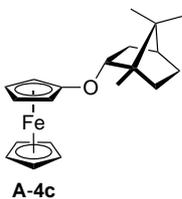
(1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**)



Die Synthese von **A-4b** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 1.50 g (–)-Menthol, 231 mg Natriumhydrid, 1.00 g (3.21 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 0.61 g Kupfer(I)-iodid und 100 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (0.89 g, 2.63 mmol, 82 % bezogen auf Iodferrocen). Einkristalle von **A-4b** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei –40 °C erhalten werden.

Smp: 58–59 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.83–1.10 (m, 12 H), 1.29–1.46 (m, 2 H), 1.65–1.73 (m, 2 H), 2.19–2.33 (m, 2 H), 3.53 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.6, 10.6, 4.3$ Hz, 1 H; OCH), 3.81 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.83 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.07 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.11 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.18 ppm (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 16.5 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.9 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (1 C; CH_3), 23.4 (1 C; C-3/ C_6H_9), 25.7 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (1 C; C-5/ C_6H_9), 34.4 (1 C; C-4/ C_6H_9), 40.6 (1 C; C-6/ C_6H_9), 48.0 (1 C; C-2/ C_6H_9), 56.2 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 56.8 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.5 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.6 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.7 (5 C; C_5H_5), 80.5 (1 C; C-1/ C_6H_9), 125.4 ppm (1 C; *i*- C_5H_4); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{FeO}$: 340.1484, gef. 340.1489 [M] $^+$; EA (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{FeO}$ (340.28 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 70.59, H 8.29; gef. C 70.47, H 8.39.

(1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**)

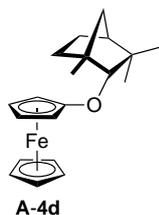


Die Synthese von **A-4c** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 1.48 g (–)-Borneol, 231 mg Natriumhydrid, 1.00 g (3.21 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 0.61 g Kupfer(I)-iodid und 100 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (0.62 g, 1.83 mmol, 57 % bezogen auf Iodferrocen).

Smp: 92–94 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.91 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.96 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.98 (s, 3 H; CH_3), 1.17 (dd, $J(\text{H},\text{H}) = 13.3, 3.3$ Hz, 1 H; H-3/ C_7H_8), 1.20–1.32 (m, 2 H; H-5 und H-6/ C_7H_8), 1.70–1.78 (m, 2 H; H-4 und H-5/ C_7H_8), 2.04 (ddd, $J(\text{H},\text{H}) = 14.8, 10.0, 3.9$ Hz, 1 H; H-6/ C_7H_8), 2.28 (dddd, $J(\text{H},\text{H}) = 13.5, 9.3, 4.6, 3.4$ Hz, 1 H; H-3/ C_7H_8), 3.79 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.5, 2.5$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.82 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.5, 2.5$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.87 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.5$ Hz,

$^4J(\text{H,H}) = 1.4, 1.4 \text{ Hz}$, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.10–4.15 (m, 2 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$ und H-2/ C_7H_8), 4.16 ppm (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 13.9$ (1 C; CH_3), 19.0 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.7 (1 C; C-6/ C_7H_8), 28.0 (1 C; C-5/ C_7H_8), 37.2 (1 C; C-3/ C_7H_8), 45.1 (1 C; C-4/ C_7H_8), 47.6 (1 C; C-7/ C_7H_8), 49.2 (1 C; C-1/ C_7H_8), 55.3 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 57.0 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.6 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.8 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.4 (5 C; C_5H_5), 85.2 (1 C; C-2/ C_7H_8), 126.7 ppm (1 C; *i*- C_5H_4); EA (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeO}$ (338.26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 71.01, H 7.75; gef. C 70.84, H 7.95.

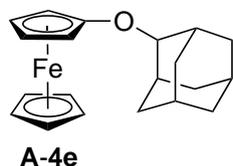
(1*R*)-Fenchyloxyferrocen (**A-4d**)



Die Synthese von **A-4d** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.74 g (+)- α -Fenchol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (208 mg, 0.61 mmol, 38 % bezogen auf Iodferrocen). Einkristalle von **A-4d** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -40 °C erhalten werden.

Smp: 68–70 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.82$ (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.02 (dddd, $J(\text{H,H}) = 12.3, 12.3, 3.5, 1.8 \text{ Hz}$, 1 H; H-6/ C_7H_8), 1.14 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (dd, $J(\text{H,H}) = 10.3, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H; H-7/ C_7H_8), 1.21 (s, 3 H; CH_3), 1.42 (dddd, $J(\text{H,H}) = 12.5, 12.5, 5.6, 4.1 \text{ Hz}$, 1 H; H-5/ C_7H_8), 1.56 (ddd, $J(\text{H,H}) = 10.2, 3.9, 2.1 \text{ Hz}$, 1 H; H-7/ C_7H_8), 1.66–1.73 (m, 2 H; H-4 und H-5/ C_7H_8), 1.80–1.87 (m, 1 H; H-6/ C_7H_8), 3.46 (d, $J(\text{H,H}) = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H; H-2/ C_7H_8), 3.75–3.82 (m, 2 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.91–3.93 (m, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.08–4.11 (m, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.18 ppm (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 20.1$ (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.4 (1 C; CH_3), 25.8 (1 C; C-5/ C_7H_8), 26.2 (1 C; C-6/ C_7H_8), 30.6 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 39.7 (1 C; C-3/ C_7H_8), 41.4 (1 C; C-7/ C_7H_8), 49.0 (1 C; C-4/ C_7H_8), 49.3 (1 C; C-1/ C_7H_8), 55.8 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 57.3 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.3 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.7 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.5 (5 C; C_5H_5), 92.5 (1 C; C-2/ C_7H_8), 127.8 ppm (1 C; *i*- C_5H_4); EA (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FeO}$ (338.26 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 71.01, H 7.75; gef. C 70.92, H 7.95.

2-Adamantanoxoferrocen (**A-4e**)

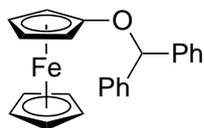


Die Synthese von **A-4e** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.73 g 2-Adamantanol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (3.21 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (0.40 g, 1.19 mmol, 74 % bezogen auf Iodferrocen). Einkristalle von **A-4e** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -40 °C erhalten werden.

Smp: 103–105 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.51\text{--}1.57$ (m, 2 H), 1.73–1.80 (m, 4 H), 1.81–1.94 (m, 4 H), 2.08–2.18 (m, 4 H), 3.80 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H; $\text{H}_\beta/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.00 (t, $^3J(\text{H,H}) = 3.0 \text{ Hz}$, 1 H; OCH), 4.05 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H; $\text{H}_\alpha/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.16 ppm (s, 5 H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 27.2$ (1 C; CH), 27.3 (1 C; CH), 31.7 (2 C; CH_2), 32.3 (1 C; CH), 36.6 (2 C; CH_2), 37.5

(2 C; CH₂), 56.1 (2 C; C_α-C₅H₄), 61.6 (2 C; C_β-C₅H₄), 68.6 (5 C; C₅H₅), 83.0 (1 C; OCH), 125.8 ppm (1 C; *i*-C₅H₄); EA (%): C₂₀H₂₄FeO (336.25 g·mol⁻¹): ber. C 71.44, H 7.19; gef. C 71.34, H 7.32.

Benzhydroxyferrocen (**A-4f**)

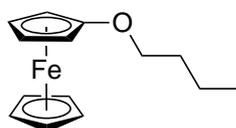


A-4f

Die Synthese von **A-4f** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.89 g Benzhydrol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (0.45 g, 1.22 mmol, 76 % bezogen auf Iodferrocen).

Smp: 91–93 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 3.79 (pt, ³⁺⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 2 H; H_β/C₅H₄), 4.06 (pt, ³⁺⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 2 H; H_α/C₅H₄), 4.17 (s, 5 H; C₅H₅), 5.95 (s, 1 H; OCH), 7.27–7.32 (m, 2 H; *p*-C₆H₅), 7.35–7.43 ppm (m, 8 H; C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 57.1 (2 C; C_α-C₅H₄), 61.9 (2 C; C_β-C₅H₄), 68.6 (5 C; C₅H₅), 84.7 (1 C; OCH), 126.1 (1 C; *i*-C₅H₄), 126.8 (4 C; *o*-C₆H₅), 127.7 (2 C; *p*-C₆H₅), 128.5 (4 C; *m*-C₆H₅), 141.7 ppm (2 C; *i*-C₆H₅); EA (%): C₂₃H₂₀FeO (368.25 g·mol⁻¹): ber. C 75.02, H 5.47; gef. C 74.95, H 5.68.

n-Butoxyferrocen (**A-4g**)

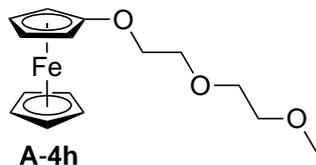


A-4g

Die Synthese von **A-4g** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 356 mg 1-Butanol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranges Öl isoliert (101 mg, 0.39 mmol, 24 % bezogen auf Iodferrocen).

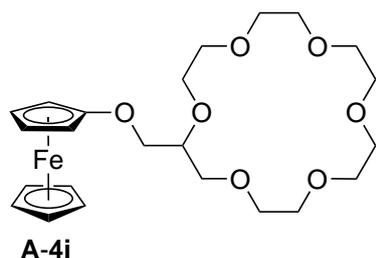
Alternativ erfolgte die Synthese von **A-4g** nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV2 ausgehend von 0.50 g (2.05 mmol) Ferrocenylacetat (**A-2**), 230 mg Kaliumhydroxid und 0.56 g 1-Brombutan. Die Titelverbindung wurde als oranges Öl isoliert (265 mg, 1.02 mmol, 50 % bezogen auf Ferrocenylacetat).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.00 (t, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 3 H; CH₃), 1.45–1.52 (m, 2 H; H₃CCH₂), 1.67–1.73 (m, 2 H; H₃CCH₂CH₂), 3.79 (t, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 2 H; OCH₂), 3.83 (pt, ³⁺⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 2 H; H_β/C₅H₄), 4.09 (pt, ³⁺⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 2 H; H_α/C₅H₄), 4.19 ppm (s, 5 H; C₅H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 13.9 (1 C; CH₃), 19.4 (1 C; H₃CCH₂), 31.6 (1 C; H₃CCH₂CH₂), 55.2 (2 C; C_α-C₅H₄), 61.7 (2 C; C_β-C₅H₄), 68.3 (5 C; C₅H₅), 70.0 (1 C; OCH₂), 126.5 ppm (1 C; *i*-C₅H₄); HRMS: *m/z*: ber. C₁₄H₁₈FeO: 258.0702, gef. 258.0712 [*M*]⁺.

(2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy)ferrocen (A-4h)

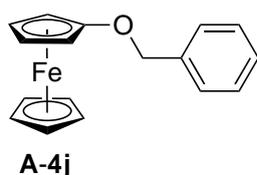
Die Synthese von **A-4h** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.58 g 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranges Öl isoliert (107 mg, 0.35 mmol, 22 % bezogen auf Iodferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.39$ (s, 3H; OCH_3), 3.56–3.60 (m, 2H; H_3COCH_2), 3.68–3.71 (m, 2H; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2$), 3.75–3.78 (m, 2H; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.81 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 2H; $\text{H}_\beta/\text{C}_5\text{H}_4$), 3.95–3.95 (m, 2H; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 4.09 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 2H; $\text{H}_\alpha/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.19 ppm (s, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125. MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 55.4$ (2C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 59.0 (1C; OCH_3), 61.8 (2C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.4 (5C; C_5H_5), 69.7 (1C; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 69.8 (1C; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 70.7 (1C; $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2$), 71.9 (1C; H_3COCH_2), 126.2 ppm (1C; $i\text{-C}_5\text{H}_4$); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeO}_3$: 304.0756, gef. 304.0767 [M] $^+$.

((1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclootadecan-2-yl)methoxy)ferrocen (A-4i)

Die Synthese von **A-4i** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 1.89 g 2-Hydroxymethyl-18-Krone-6, 154 mg Natriumhydrid, 1.00 g (3.21 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 0.61 g Kupfer(I)-iodid und 100 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als rotes Öl isoliert (281 mg, 0.59 mmol, 18 % bezogen auf Iodferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.58\text{--}3.71$ (m, 20H), 3.77 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 2H; $\text{H}_\beta/\text{C}_5\text{H}_4$), 3.80–3.88 (m, 5H), 4.05 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 2H; $\text{H}_\alpha/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.16 ppm (s, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 55.2$ (1C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 55.3 (1C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.7 (2C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.3 (5C; C_5H_5), 69.7 (1C; CH_2), 69.9 (1C; CH_2), 70.5 – 70.8 (10C; CH_2), 77.5 (1C; OCH), 126.3 ppm (1C; $i\text{-C}_5\text{H}_4$); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{FeO}_7$: 478.1649, gef. 478.1652 [M] $^+$.

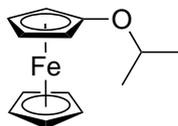
Benzoyloxyferrocen (A-4j)

Die Synthese von **A-4j** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.52 g Benzylalkohol, 115 mg Natriumhydrid, 0.50 g (1.60 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 305 mg Kupfer(I)-iodid und 50 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff isoliert (59 mg, 0.20 mmol, 13 % bezogen auf Iodferrocen).

Smp: 122–124 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.85$ (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 2H; $\text{H}_\beta/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.16 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 2H; $\text{H}_\alpha/\text{C}_5\text{H}_4$), 4.21 (s, 5H; C_5H_5), 4.86 (s, 2H; OCH_2), 7.31–7.35 (m, 1H; $p\text{-C}_6\text{H}_5$), 7.37–7.44 ppm (m, 4H; C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 55.8$ (2C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 61.9 (2C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 68.5

(5 C; C₅H₅), 72.6 (1 C; OCH₂), 126.5 (1 C; *i*-C₅H₄), 127.6 (2 C; *o*-C₆H₅), 128.0 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.6 (2 C; *m*-C₆H₅), 137.2 ppm (1 C; *i*-C₆H₅); HRMS: *m/z*: ber. für C₁₇H₁₆FeO: 292.0545, gef. 292.0554 [*M*]⁺.

Isopropoxyferrocen (**A-4k**)



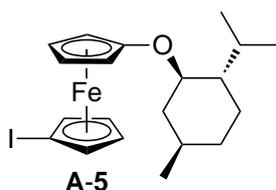
A-4k

Die Synthese von **A-4k** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 0.58 g 2-Propanol, 231 mg Natriumhydrid, 1.00 g (3.21 mmol) Iodferrocen (**A-1a**), 0.61 g Kupfer(I)-iodid und 100 mg 2,2'-Bipyridin. Die Titelverbindung wurde als oranges Öl isoliert (78 mg, 0.32 mmol, 10 % bezogen auf Iodferrocen).

Alternativ erfolgte die Synthese von **A-4k** nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV2 ausgehend von 0.50 g (2.05 mmol) Ferrocenylacetat (**A-2**), 230 mg Kaliumhydroxid und 0.50 g 2-Brompropan. Die Titelverbindung wurde als oranges Öl isoliert (161 mg, 0.66 mmol, 32 % bezogen auf Ferrocenylacetat).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.32 (d, ³*J*(H,H) = 6.1 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 3.82 (pt, ³⁺⁴*J*(H,H) = 2.0 Hz, 2 H; H_β/C₅H₄), 4.06 (pt, ³⁺⁴*J*(H,H) = 2.0 Hz, 2 H; H_α/C₅H₄), 4.14 (sept, ³*J*(H,H) = 6.1 Hz, 1H; CH(CH₃)₂), 4.18 ppm (s, 5 H; C₅H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 22.5 (2 C; CH(CH₃)₂), 56.0 (2 C; C_α-C₅H₄), 61.7 (2 C; C_β-C₅H₄), 68.6 (5 C; C₅H₅), 72.9 (1 C; CH(CH₃)₂), 125.2 ppm (1 C; *i*-C₅H₄); HRMS: *m/z*: ber. für C₁₃H₁₆FeO: 244.0545, gef. 244.0536 [*M*]⁺.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-iodferrocen (**A-5**)



A-5

Die Synthese von **A-5** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV1 ausgehend von 2.14 g (-)-Menthol, 329 mg Natriumhydrid, 1.00 g (2.28 mmol) 1,1'-Diiodferrocen (**A-1b**), 0.87 g Kupfer(I)-iodid und 143 mg 2,2'-Bipyridin. Es wurden 590 mg eines orangen Öls erhalten, das als eine 1:1 Mischung der Titelverbindung mit **A-4b** identifiziert wurde.

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 16.7 (1 C; CH(CH₃)₂), 21.0 (1 C; CH(CH₃)₂), 22.3 (1 C; CH₃), 23.5 (1 C; C-3/C₆H₉), 25.8 (1 C; CH(CH₃)₂), 31.4 (1 C; C-5/C₆H₉), 34.4 (1 C; C-4/C₆H₉), 40.0 (1 C; *i*-C₅H₄I), 40.6 (1 C; C-6/C₆H₉), 48.1 (1 C; C-2/C₆H₉), 59.1 (1 C; C₅H₄), 59.7 (1 C; C₅H₄), 65.3 (1 C; C₅H₄), 65.4 (1 C; C₅H₄), 69.9 (1 C; C₅H₄), 70.0 (1 C; C₅H₄), 75.0 (1 C; C₅H₄), 75.3 (1 C; C₅H₄), 80.7 (1 C; C-1/C₆H₉), 126.5 ppm (1 C; *i*-C₅H₄O); HRMS: *m/z*: ber. für C₂₀H₂₇FeIO: 466.0451, gef. 466.0443 [*M*]⁺.

4.3.2 Acetylierung von (1*R*)-Menthoxyferrocen

In einem Schlenkrohr werden 1.00 g (2.94 mmol, 1.0 Äq.) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**) in 10 mL Acetanhydrid suspendiert und tropfenweise mit 0.6 mL (0.67 g, 4.74 mmol, 1.6 Äq.) BF₃·Et₂O versetzt. Nach 30 Minuten Rühren bei 25 °C wird die Reaktionsmischung auf

Eis gegossen und mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Die organische Phase wird mit Dichlormethan (25 mL) aufgenommen und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt; nicht umgesetztes **A-4b** wird mit *n*-Hexan abgetrennt und das Produktgemisch mit *n*-Hexan:Dichlormethan (1:1) eluiert. Es wird ein dunkelorange Öl erhalten (0.85 g, 2.22 mmol, 76 % bezogen auf (1*R*)-Menthoxyferrocen), das eine 1:1:2 Mischung aus den beiden epimeren 1,3-disubstituierten Ferrocen und dem 1,1'-disubstituierten Ferrocen darstellt.

HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{FeO}_2$: 383.1668, gef. 383.1668 $[M+H]^+$; ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FeO}_2$: 245.0259, gef. 245.0254 $[M-\text{Menthyl}+2H]^+$.

4.3.3 Funktionalisierung der Ferrocenylalkylether durch Monolithierung

Synthese der Phosphinoferrocene **A-7**

Zu einer Lösung von 1.00 g (2.94 mmol, 1.0 Äq.) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**) und 0.44 mL *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (0.34 g, 2.94 mmol, 1.0 Äq.) in *n*-Hexan (10 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 1.2 mL, 2.94 mmol, 1.0 Äq.) gegeben und anschließend 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Kühlung auf -78 °C erfolgt die Zugabe von 0.54 mL (0.65 g, 2.94 mmol, 1.0 Äq.) ClPPh₂; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 90 Minuten nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether (3×50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt; nicht umgesetztes Edukt wird mit *n*-Hexan abgetrennt und das Produktgemisch mit *n*-Hexan:Diethylether (95:5) eluiert. Es wird ein oranges Öl erhalten (0.99 g, 1.89 mmol, 64 % bezogen auf (1*R*)-Menthoxyferrocen), das eine 1.9:1.2:1.0 Mischung der isomeren Verbindungen **A-7a**, **b** und **c** darstellt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4): $\delta = -16.6$ (s; **A-7c**), -22.6 (s; **A-7a** oder **b**), -24.0 ppm (s; **A-7a** oder **b**).

Allgemeine Synthesevorschrift für 1,1'-disubstituierte Ferrocene **A-8 ASV3**

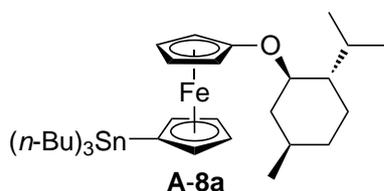
Zu einer Lösung des Ferrocenylalkylethers (1.0 Äq.) in *n*-Hexan (3 mL/mmol Ferrocenylalkylether) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.0 Äq.) oder *sec*-BuLi in Cyclohexan/*n*-Hexan (92:8) (1.0 Äq.) gegeben und anschließend 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Das so erhaltene Lithioferrocen wird entweder mit einem Elektrophil zur Reaktion gebracht oder nach Zinkatierung in einer Negishi-Kreuzkupplungsreaktion eingesetzt.

Umsetzung mit einem Elektrophil: Nach Kühlung auf -78 °C erfolgt die Zugabe des Elektrophils (1.0 Äq.); es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 90 Minuten nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether

(3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt.

Negishi-Kreuzkupplung: Nach Kühlung auf -30 °C erfolgt die Zugabe von Zn(thf)₂Cl₂ (1.2 Äq.) und Tetrahydrofuran (5 mL/mmol Ferrocenylalkylether); es werden weitere 30 Minuten nach Entfernung des Kältebades gerührt. Die Reaktionsmischung wird nach der Zugabe des Arylhalogeniden (1.2 Äq.) und Pd(PPh₃)₄ (0.03 Äq.) für 60 Stunden auf 70 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird der Ansatz mit Wasser (50 mL) versetzt und mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) gereinigt.

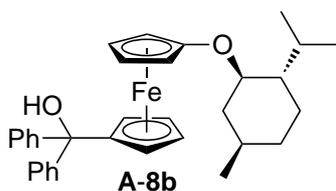
1-(1*R*)-Menthoxy-1'-tri-*n*-butylstannylferrocen (A-8a)



Die Synthese von **A-8a** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 ausgehend von 1.00 g (2.94 mmol) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**), 1.2 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 0.8 mL Tri-*n*-butylzinnchlorid. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan) als rotes Öl isoliert (1.05 g, 1.67 mmol, 57 % bezogen auf (1*R*)-Menthoxyferrocen).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.82–1.10 (m, 27 H), 1.30–1.42 (m, 8 H), 1.49–1.72 (m, 8 H), 2.19–2.30 (m, 2 H), 3.49 (ddd, ³*J*(H,H) = 10.6, 10.6, 4.3 Hz, 1 H; OCH), 3.70–3.76 (m, 2 H; H_β-C₅H₄O), 3.99–4.06 (m, 4 H; H_α-C₅H₄O und C₅H₄Sn), 4.32–4.37 ppm (m, 2 H; C₅H₄Sn); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 10.3 (¹*J*(¹¹⁹Sn, ¹³C) = 347 Hz, ¹*J*(¹¹⁷Sn, ¹³C) = 331 Hz, 3 C; SnCH₂), 13.7 (3 C; SnCH₂CH₂CH₂CH₃), 16.5 (1 C; CH(CH₃)₂), 21.0 (1 C; CH(CH₃)₂), 22.3 (1 C; CH₃), 23.4 (1 C; C-3/C₆H₉), 25.7 (1 C; CH(CH₃)₂), 27.4 (*J*(¹¹⁹Sn, ¹³C) = 58 Hz, 3 C; CH₂), 29.2 (*J*(¹¹⁹Sn, ¹³C) = 19 Hz, 3 C; CH₂), 31.4 (1 C; C-5/C₆H₉), 34.5 (1 C; C-4/C₆H₉), 40.7 (1 C; C-6/C₆H₉), 48.1 (1 C; C-2/C₆H₉), 56.6 (1 C; C_α-C₅H₄O), 57.0 (1 C; C_α-C₅H₄O), 61.72 (1 C; C_β-C₅H₄O), 61.75 (1 C; C_β-C₅H₄O), 68.6 (1 C; *i*-C₅H₄Sn), 71.8 (1 C; C₅H₄Sn), 71.9 (1 C; C₅H₄Sn), 74.8 (1 C; C₅H₄Sn), 75.1 (1 C; C₅H₄Sn), 80.6 (1 C; OCH), 125.2 ppm (1 C; *i*-C₅H₄O); ¹¹⁹Sn{¹H} NMR (186.6 MHz, CDCl₃, 25 °C, SnMe₄): δ = -20.2 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₂H₅₄FeOSn: 630.2548, gef. 630.2543 [*M*]⁺.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(diphenylhydroxymethyl)ferrocen (A-8b)

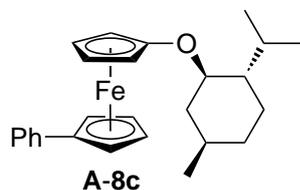


Die Synthese von **A-8b** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 ausgehend von 250 mg (0.74 mmol) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**), 0.30 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 134 mg Benzophenon. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als oranges Öl isoliert (138 mg, 0.26 mmol, 36 % bezogen auf

(1*R*)-Menthoxyferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.78–1.04 (m, 11 H), 1.11 (dd, $J(\text{H,H})$ = 12.1, 11.1, 11.1 Hz, 1 H; H-6/ C_6H_9), 1.22–1.51 (m, 2 H), 1.63–1.73 (m, 2 H), 2.16–2.23 (m, 1 H), 2.29–2.39 (m, 1 H), 3.40 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.7, 10.7, 4.3 Hz, 1 H; OCH), 3.77–3.82 (m, 2 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 4.05 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.3, 1.3 Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 4.07–4.12 (m, 3 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$ und $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 4.26 (pt, $^{3+4}J(\text{H,H})$ = 1.9 Hz, 2 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 4.54 (s, 1 H; OH), 7.19–7.23 (m, 2 H; C_6H_5), 7.24–7.29 (m, 4 H; C_6H_5), 7.31–7.35 ppm (m, 4 H; C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 16.2 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.2 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (1 C; CH_3), 23.2 (1 C; C-3/ C_6H_9), 25.6 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 (1 C; C-5/ C_6H_9), 34.2 (1 C; C-4/ C_6H_9), 41.1 (1 C; C-6/ C_6H_9), 48.1 (1 C; C-2/ C_6H_9), 60.0 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 60.2 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 62.69 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 62.72 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 69.06 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 69.11 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 69.55 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 69.57 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 78.2 (1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{OH}$), 84.1 (1 C; OCH), 99.1 (1 C; CPh_2OH), 124.5 (1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$), 126.5 (2 C; *p*- C_6H_5), 127.13 (2 C; C_6H_5), 127.14 (2 C; C_6H_5), 127.27 (2 C; C_6H_5), 127.28 (2 C; C_6H_5), 147.57 (1 C; *i*- C_6H_5), 147.62 ppm (1 C; *i*- C_6H_5); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{FeO}_2$: 522.2216, gef. 522.2192 [M] $^+$.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-phenylferrocen (**A-8c**)

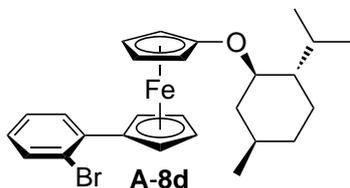


Die Synthese von **A-8c** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 ausgehend von 1.00 g (2.94 mmol) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**), 1.2 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M), 0.98 g $\text{Zn}(\text{thf})_2\text{Cl}_2$, 0.72 g Iodbenzol und 102 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) als oranger Feststoff isoliert (326 mg, 0.78 mmol, 27% bezogen auf (1*R*)-Menthoxyferrocen). Einkristalle von **A-8c** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei –30 °C erhalten werden.

Smp: 76–77 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.76–1.07 (m, 12 H), 1.23–1.40 (m, 2 H), 1.62–1.70 (m, 2 H), 2.14–2.24 (m, 2 H), 3.45 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.6, 10.6, 4.3 Hz, 1 H; OCH), 3.66 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.4, 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 3.69 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.4, 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 3.89 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 3.95 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 4.31–4.36 (m, 2 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 4.61–4.65 (m, 2 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 7.16–7.20 (m, 1 H; *p*- C_6H_5), 7.25–7.31 (m, 2 H; *m*- C_6H_5), 7.48–7.54 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 16.5 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.2 (1 C; CH_3), 23.4 (1 C; C-3/ C_6H_9), 25.7 (1 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.4 (1 C; C-5/ C_6H_9), 34.4 (1 C; C-4/ C_6H_9), 40.6 (1 C; C-6/ C_6H_9), 48.1 (1 C; C-2/ C_6H_9), 58.1 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 58.5 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 63.84 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 63.87 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 67.2 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 67.4 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 70.02 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 70.09 (1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 80.9 (1 C; OCH), 85.8 (1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}$), 125.8 (1 C; *p*- C_6H_5), 125.9 (1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$), 126.2 (2 C; *o*- C_6H_5), 128.2 (2 C; *m*- C_6H_5), 139.3 ppm (1 C; *i*- C_6H_5); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{FeO}$: 416.1797, gef. 416.1797

$[M]^+$; EA (%): $C_{26}H_{32}FeO$ ($416.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 75.00, H 7.75; gef. C 75.01, H 8.00.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen (**A-8d**)

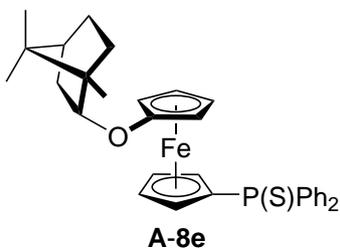


Die Synthese von **A-8d** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 ausgehend von 3.00 g (8.82 mmol) (1*R*)-Menthoxyferrocen (**A-4b**), 3.5 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M), 2.97 g $Zn(thf)_2Cl_2$, 2.99 g 1-Brom-2-iodbenzol und 0.31 g $Pd(PPh_3)_4$. Die Titelverbindung wurde nach säulen-

chromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) als rotes Öl isoliert (2.27 g, 4.58 mmol, 52 % bezogen auf (1*R*)-Menthoxyferrocen).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 0.78–1.05 (m, 12 H), 1.24–1.40 (m, 2 H), 1.62–1.70 (m, 2 H), 2.14–2.23 (m, 2 H), 3.47 (ddd, $^3J(H,H) = 10.6, 10.6, 4.2$ Hz, 1 H; OCH), 3.70 (ddd, $^3J(H,H) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(H,H) = 1.4$ Hz, 1 H; H_β - C_5H_4O), 3.82 (ddd, $^3J(H,H) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(H,H) = 1.4$ Hz, 1 H; H_β - C_5H_4O), 3.99 (ddd, $^3J(H,H) = 2.6$ Hz, $^4J(H,H) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; H_α - C_5H_4O), 4.05 (ddd, $^3J(H,H) = 2.6$ Hz, $^4J(H,H) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; H_α - C_5H_4O), 4.33 (ddd, $^3J(H,H) = 2.4, 2.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.7$ Hz, 1 H; H_β - C_5H_4C), 4.35 (ddd, $^3J(H,H) = 2.4, 2.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.7$ Hz, 1 H; H_β - C_5H_4C), 4.68–4.70 (m, 2 H; H_α - C_5H_4C), 7.05 (ddd, $^3J(H,H) = 8.0, 7.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.7$ Hz, 1 H; H-4/ C_6H_4Br), 7.24–7.28 (m, 1 H; H-5/ C_6H_4Br), 7.53 (dd, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz, $^4J(H,H) = 1.2$ Hz, 1 H; H-3/ C_6H_4Br), 7.81 ppm (dd, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, $^4J(H,H) = 1.7$ Hz, 1 H; H-6/ C_6H_4Br); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 16.5 (1 C; $CH(CH_3)_2$), 20.9 (1 C; $CH(CH_3)_2$), 22.2 (1 C; CH_3), 23.4 (1 C; C-3/ C_6H_9), 25.7 (1 C; $CH(CH_3)_2$), 31.4 (1 C; C-5/ C_6H_9), 34.4 (1 C; C-4/ C_6H_9), 40.5 (1 C; C-6/ C_6H_9), 48.1 (1 C; C-2/ C_6H_9), 58.1 (1 C; C_α - C_5H_4O), 58.5 (1 C; C_α - C_5H_4O), 63.79 (1 C; C_β - C_5H_4O), 63.80 (1 C; C_β - C_5H_4O), 69.3 (1 C; C_5H_4C), 69.4 (1 C; C_5H_4C), 71.0 (1 C; C_5H_4C), 71.3 (1 C; C_5H_4C), 80.9 (1 C; C-1/ C_6H_9), 86.6 (1 C; *i*- C_5H_4C), 122.6 (1 C; C-2/ C_6H_4Br), 125.8 (1 C; *i*- C_5H_4O), 126.8 (1 C; C-5/ C_6H_4Br), 127.2 (1 C; C-4/ C_6H_4Br), 132.4 (1 C; C-6/ C_6H_4Br), 133.4 (1 C; C-3/ C_6H_4Br), 139.1 ppm (1 C; C-1/ C_6H_4Br); HRMS: *m/z*: ber. für $C_{26}H_{31}BrFeO$: 494.0904, gef. 494.0903 $[M]^+$.

1-(1*S*)-Borneoxy-1'-diphenylphosphinothioylferrocen (**A-8e**)



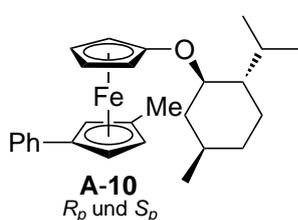
Die Synthese von **A-8e** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 ausgehend von 0.77 g (2.28 mmol) (1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**), 1.75 mL einer Lösung von *sec*-BuLi (1.3 M) und 0.42 mL Chlordiphenylphosphin. Das nach säulen-

chromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) erhaltene Phosphin wurde anschließend mit 80 mg Schwefel (1.1 Äq.) in Dichlormethan oxidiert. Säulenchromatographische Abtrennung des überschüssigen Schwefels (Aluminiumoxid, *n*-Hexan:Dichlormethan (1:0 → 0:1)) ergab die Titelverbindung als gelben Feststoff (0.56 g, 1.01 mmol, 44 % bezogen auf (1*S*)-Borneoxyferrocen). Einkristalle von **A-8e** und (*R_p*)-2-(1*S*)-Borneoxy-1-diphenylphosphinothioylferrocen (**A-9**)

konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Smp: $141\text{--}144\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.88$ (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.92 (s, 3 H; CH_3), 0.96 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1.00 (dd, $J(\text{H,H}) = 13.2, 3.2$ Hz, 1 H; H-3/ C_7H_8), $1.13\text{--}1.28$ (m, 2 H; H-5 und H-6/ C_7H_8), $1.65\text{--}1.76$ (m, 2 H; H-4 und H-5/ C_7H_8), 1.94 (ddd, $J(\text{H,H}) = 12.8, 6.8, 3.1$ Hz, 1 H; H-6/ C_7H_8), 2.23 (dddd, $J(\text{H,H}) = 12.7, 9.2, 4.4, 3.5$ Hz, 1 H; H-3/ C_7H_8), 3.65 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 3.78 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6, 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 3.91 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 4.07 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4, 1.4$ Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 4.20 (ddd, $J(\text{H,H}) = 9.4, 3.0, 2.0$ Hz, 1 H; H-2/ C_7H_8), $4.31\text{--}4.33$ (m, 1 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), $4.46\text{--}4.48$ (m, 1 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), $4.51\text{--}4.53$ (m, 2 H; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), $7.37\text{--}7.51$ (m, 6 H; C_6H_5), $7.65\text{--}7.72$ (m, 2 H; C_6H_5), $7.72\text{--}7.79$ ppm (m, 2 H; C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 13.7$ (1 C; CH_3), 19.1 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.4 (1 C; C-6/ C_7H_8), 27.8 (1 C; C-5/ C_7H_8), 36.8 (1 C; C-3/ C_7H_8), 45.0 (1 C; C-4/ C_7H_8), 47.4 (1 C; C-7/ C_7H_8), 49.1 (1 C; C-1/ C_7H_8), 57.2 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 57.9 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 64.06 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 64.08 (1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4\text{O}$), 72.4 (d, $J(\text{P,C}) = 10.3$ Hz, 1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), 72.9 (d, $J(\text{P,C}) = 10.5$ Hz, 1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), 73.1 (d, $J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz, 1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), 73.4 (d, $J(\text{P,C}) = 13.0$ Hz, 1 C; $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), 74.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 99.0$ Hz, 1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{P}$), 84.9 (1 C; C-2/ C_7H_8), 127.5 (1 C; *i*- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$), 127.95 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz, 2 C; *m*- C_6H_5), 127.99 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz, 2 C; *m*- C_6H_5), 130.9 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.9$ Hz, 1 C; *p*- C_6H_5), 131.0 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.9$ Hz, 1 C; *p*- C_6H_5), 131.36 (d, $^2J(\text{P,C}) = 16.6$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 131.44 (d, $^2J(\text{P,C}) = 16.6$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 134.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 99.6$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 135.1 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 99.8$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4): $\delta = 41.7$ ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{FeOPS}$: 554.1491, gef. 554.1477 [M] $^+$; EA (%): $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{FeOPS}$ ($554.50\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 69.31, H 6.36; gef. C 69.28, H 6.50.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-phenyl-3'-methylferrocen (A-10)



Nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV3 wurden 330 mg (0.79 mmol, 1.0 Äq.) 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-phenylferrocen (**A-8c**) mit einer Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 0.32 mL, 0.79 mmol, 1.0 Äq.) lithiiert und nach Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Methyljodid (0.05 mL, 112 mg, 0.79 mmol, 1.0 Äq.) umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) wurde die Titelverbindung als 1:1 Gemisch zweier Epimere als oranges Öl erhalten (128 mg, 0.30 mmol, 38 % bezogen auf 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-phenylferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.77\text{--}1.04$ (m, 12 H), $1.23\text{--}1.39$ (m, 2 H), $1.60\text{--}1.70$ (m, 2 H), 2.07 (s, 3 H; CH_3 (R_p oder S_p)), 2.08 (s, 3 H; CH_3 (R_p oder S_p)), $2.09\text{--}2.15$ (m, 1 H), $2.17\text{--}2.28$ (m, 1 H), $3.36\text{--}3.44$ (m, 1 H; OCH), $3.58\text{--}3.70$ (m, 2 H; C_5H_4), $3.71\text{--}3.82$ (m, 2 H; C_5H_4), $4.18\text{--}4.26$ (m, 1 H; C_5H_3), $4.47\text{--}4.56$ (m, 2 H; C_5H_3), $7.11\text{--}7.19$ (m, 1 H; *p*- C_6H_5), $7.22\text{--}7.28$ (m, 2 H; *m*- C_6H_5), $7.43\text{--}7.48$ ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz,

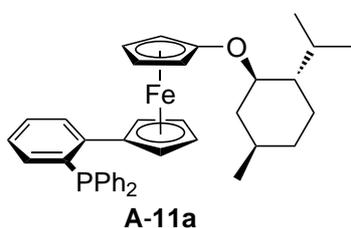
CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 14.60 (1 C; CH₃ (*R_p* oder *S_p*)), 14.63 (1 C; CH₃ (*R_p* oder *S_p*)), 16.5 (1 C; CH(CH₃)₂), 21.0 (1 C; CH(CH₃)₂), 22.2 (1 C; CH₃), 23.3 (1 C; C-3/C₆H₉), 25.57 (1 C; CH(CH₃)₂ (*R_p* oder *S_p*)), 25.58 (1 C; CH(CH₃)₂ (*R_p* oder *S_p*)), 31.4 (1 C; C-5/C₆H₉), 34.4 (1 C; C-4/C₆H₉), 40.59 (1 C; C-6/C₆H₉ (*R_p* oder *S_p*)), 40.61 (1 C; C-6/C₆H₉ (*R_p* oder *S_p*)), 48.2 (1 C; C-2/C₆H₉), 59.6 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 59.8 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 60.0 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 60.1 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 64.3 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 64.39 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 64.41 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 64.5 (1 C; C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 66.4 (1 C; C-5/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 66.7 (1 C; C-5/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 68.4 (1 C; C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 68.6 (1 C; C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 71.1 (1 C; C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 71.2 (1 C; C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 81.44 (1 C; OCH (*R_p* oder *S_p*)), 81.46 (1 C; OCH (*R_p* oder *S_p*)), 84.94 (1 C; C-1/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 84.97 (1 C; C-1/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 85.42 (1 C; C-3/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 85.51 (1 C; C-3/C₅H₃ (*R_p* oder *S_p*)), 125.5 (1 C; *p*-C₆H₅), 125.7 (1 C; *i*-C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 125.8 (1 C; *i*-C₅H₄ (*R_p* oder *S_p*)), 126.06 (2 C; *o*-C₆H₅ (*R_p* oder *S_p*)), 126.07 (2 C; *o*-C₆H₅ (*R_p* oder *S_p*)), 128.2 (2 C; *m*-C₆H₅), 139.5 ppm (1 C; *i*-C₆H₅); HRMS: *m/z*: ber. für C₂₇H₃₅FeO₂: 431.2032, gef. 431.2080 [*M*+H]⁺.

4.3.4 Synthese der Phosphinoferrocene A-11

Allgemeine Synthesevorschrift ASV4

Zu einer Lösung von 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen (**A-8d**) (1.0 Äq.) in Tetrahydrofuran (5 mL/mmol **A-8d**) wird bei -78 °C innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.0 Äq.) getropft und anschließend für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Chlorphosphin (1.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 90 Minuten nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-diphenylphosphinophenyl)ferrocen (**A-11a**)

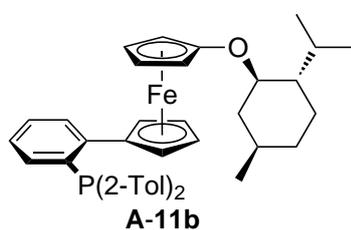


Die Synthese von **A-11a** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV4 ausgehend von 1.75 g (3.53 mmol) 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen (**A-8d**), 1.4 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 0.65 mL Chlordiphenylphosphin. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als oranges Öl isoliert (1.02 g, 1.70 mmol, 48 % bezogen auf 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.77–1.07 (m, 12 H), 1.27–1.40 (m, 2 H), 1.63–1.71 (m, 2 H), 2.16–2.24 (m, 2 H), 3.47 (ddd, ³*J*(H,H) = 10.6, 10.6, 4.2 Hz, 1 H; OCH), 3.71 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.6, 2.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 1 H; H_β-C₅H₄O), 3.73 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.6, 2.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.5 Hz, 1 H; H_β-C₅H₄O), 3.97 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.6 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; H_α-C₅H₄O), 4.01 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.6 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; H_α-

C₅H₄O), 4.19–4.23 (m, 2 H; H_β-C₅H₄C), 4.42–4.44 (m, 2 H; H_α-C₅H₄C), 6.85 (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ³J(P,H) = 4.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-3/C₆H₄P), 7.12 (ddd, ³J(H,H) = 7.6, 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-4/C₆H₄P), 7.21–7.26 (m, 4 H; *o*-C₆H₅), 7.29–7.37 (m, 7 H; H-5/C₆H₄P, *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 8.01 ppm (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(P,H) = 4.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-6/C₆H₄P); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 16.4 (1 C; CH(CH₃)₂), 20.9 (1 C; CH(CH₃)₂), 22.2 (1 C; CH₃), 23.3 (1 C; C-3/C₆H₉), 25.6 (1 C; CH(CH₃)₂), 31.3 (1 C; C-5/C₆H₉), 34.3 (1 C; C-4/C₆H₉), 40.5 (1 C; C-6/C₆H₉), 48.0 (1 C; C-2/C₆H₉), 57.7 (1 C; C_α-C₅H₄O), 58.2 (1 C; C_α-C₅H₄O), 63.72 (1 C; C_β-C₅H₄O), 63.76 (1 C; C_β-C₅H₄O), 69.1 (1 C; C_β-C₅H₄C), 69.3 (1 C; C_β-C₅H₄C), 71.7 (d, ⁴J(P,C) = 8.4 Hz, 1 C; C_α-C₅H₄C), 71.9 (d, ⁴J(P,C) = 8.5 Hz, 1 C; C_α-C₅H₄C), 80.6 (1 C; C-1/C₆H₉), 88.1 (d, ³J(P,C) = 7.4 Hz, 1 C; *i*-C₅H₄C), 125.5 (1 C; *i*-C₅H₄O), 126.1 (1 C; C-4/C₆H₄P), 128.1 (1 C; C-5/C₆H₄P), 128.2–128.3 (m, 6 C; *m*-C₆H₅, *p*-C₆H₅), 131.4 (d, ⁴J(P,C) = 5.0 Hz, 1 C; C-6/C₆H₄P), 133.6–134.0 (m, 5 C; C-3/C₆H₄P, *o*-C₆H₅), 135.6 (d, ¹J(P,C) = 16.0 Hz, 1 C; C-2/C₆H₄P), 137.94 (d, ¹J(P,C) = 12.1 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 137.96 (¹J(P,C) = 12.5 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 144.4 ppm (d, ²J(P,C) = 26.3 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄P); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): δ = -12.1 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₈H₄₁FeOP: 600.2240, gef. 600.2230 [*M*]⁺.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-di(2-tolyl)phosphinophenyl)ferrocen (**A-11b**)



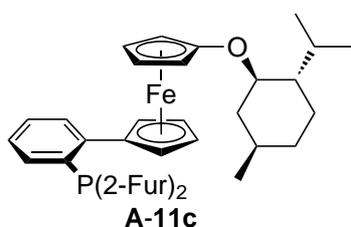
Die Synthese von **A-11b** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV4 ausgehend von 0.85 g (1.72 mmol) 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen (**A-8d**), 0.69 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 0.43 g Chlordi(2-tolyl)phosphin. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (90:10))

und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C als oranger Feststoff isoliert (0.41 g, 0.66 mmol, 38 % bezogen auf 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen).

Smp: 97–99 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.74–1.06 (m, 12 H), 1.24–1.39 (m, 2 H), 1.61–1.70 (m, 2 H), 2.13–2.23 (m, 2 H), 2.27 (s, 6 H; C₆H₄CH₃), 3.43 (ddd, ³J(H,H) = 10.6, 10.6, 4.2 Hz, 1 H; OCH), 3.63 (ddd, ³J(H,H) = 2.5, 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1 H; H_β-C₅H₄O), 3.66 (ddd, ³J(H,H) = 2.5, 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1 H; H_β-C₅H₄O), 3.93 (ddd, ³J(H,H) = 2.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; H_α-C₅H₄O), 3.95 (ddd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3, 1.3 Hz, 1 H; H_α-C₅H₄O), 4.15–4.21 (m, 2 H; C₅H₄C), 4.38 (s, 2 H; C₅H₄C), 6.75–6.82 (m, 3 H; H-3/C₆H₄P, H-3/C₆H₄CH₃), 7.05–7.11 (m, 3 H; H-4/C₆H₄P, H-4/C₆H₄CH₃), 7.16–7.20 (m, 2 H; H-6/C₆H₄CH₃), 7.23 (ddd, *J* = 7.4, 7.4, 1.2 Hz, 2 H; H-5/C₆H₄CH₃), 7.33 (ddd, ³J(H,H) = 7.6, 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1 H; H-5/C₆H₄P), 7.98 ppm (ddd, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, ⁴J(P,H) = 4.4 Hz, 1 H; H-6/C₆H₄P); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 16.4 (1 C; CH(CH₃)₂), 21.0 (1 C; CH(CH₃)₂), 21.19 (d, ³J(P,C) = 21.4 Hz, 1 C; C₆H₄CH₃), 21.21 (d, ³J(P,C) = 21.4 Hz, 1 C; C₆H₄CH₃), 22.2 (1 C; CH₃), 23.3 (1 C; C-3/C₆H₉), 25.6 (1 C; CH(CH₃)₂), 31.4 (1 C; C-5/C₆H₉), 34.4 (1 C; C-4/C₆H₉), 40.5 (1 C; C-6/C₆H₉), 48.0 (1 C; C-2/C₆H₉), 57.6 (1 C; C_α-C₅H₄O), 58.2

(m, 1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ O), 63.9 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 64.0 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 69.36 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 69.44 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 71.5 (d, 4J (P,C) = 8.4 Hz, 1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ C), 71.6 (d, 4J (P,C) = 8.8 Hz, 1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ C), 80.6 (1 C; C-1/C $_6$ H $_9$), 87.8 (d, 3J (P,C) = 7.3 Hz, 1 C; *i*-C $_5$ H $_4$ C), 125.5 (1 C; *i*-C $_5$ H $_4$ O), 125.9 (2 C; C-4/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 126.1 (1 C; C-4/C $_6$ H $_4$ P), 128.1 (1 C; C-5/C $_6$ H $_4$ P), 128.4 (2 C; C-5/C $_6$ H $_4$ P), 130.0 (d, 3J (P,C) = 4.4 Hz, 1 C; C-6/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 130.01 (d, 3J (P,C) = 4.5 Hz, 1 C; C-6/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 131.4 (d, 3J (P,C) = 5.6 Hz, 1 C; C-6/C $_6$ H $_4$ P), 133.4 (m, 2 C; C-3/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 134.0 (1 C; C-3/C $_6$ H $_4$ P), 134.2 (d, 1J (P,C) = 14.9 Hz, 1 C; C-2/C $_6$ H $_4$ P), 136.1 (d, 1J (P,C) = 13.0 Hz, 1 C; C-2/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 136.2 (d, 1J (P,C) = 12.9 Hz, 1 C; C-2/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 142.3 (d, 2J (P,C) = 26.4 Hz, 2 C; C-1/C $_6$ H $_4$ CH $_3$), 144.8 ppm (d, 2J (P,C) = 27.2 Hz, 1 C; C-1/C $_6$ H $_4$ P); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl $_3$, 25 °C, H $_3$ PO $_4$): δ = -27.1 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C $_{40}$ H $_{46}$ FeOP: 629.2631, gef. 629.2637 [$M+H$] $^+$; EA (%): C $_{40}$ H $_{45}$ FeOP (628.60 g·mol $^{-1}$) ber. C 76.43, H 7.22; gef. C 75.98, H 7.46.

1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-di(2-furyl)phosphinophenyl)ferrocen (A-11c)



Die Synthese von **A-11c** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV4 ausgehend von 0.60 g (1.21 mmol) 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen (**A-8d**), 0.48 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 0.24 g Chlordi(2-furyl)phosphin. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (85:15))

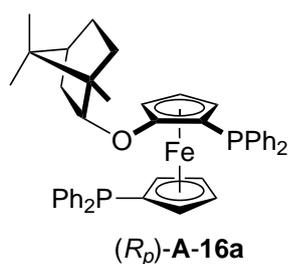
als oranges Öl isoliert (0.24 g, 0.41 mmol, 34% bezogen auf 1-(1*R*)-Menthoxy-1'-(2-bromphenyl)ferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl $_3$, 25 °C, TMS): δ = 0.76–1.06 (m, 12 H), 1.24–1.38 (m, 2 H), 1.62–1.70 (m, 2 H), 2.14–2.23 (m, 2 H), 3.47 (ddd, 3J (H,H) = 10.6, 10.6, 4.2 Hz, 1 H; OCH), 3.75 (ddd, 3J (H,H) = 2.6, 2.5 Hz, 4J (H,H) = 1.5 Hz, 1 H; H $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 3.77 (ddd, 3J (H,H) = 2.6, 2.5 Hz, 4J (H,H) = 1.5 Hz, 1 H; H $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 3.98 (ddd, 3J (H,H) = 2.6 Hz, 4J (H,H) = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; H $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ O), 4.04 (ddd, 3J (H,H) = 2.6 Hz, 4J (H,H) = 1.4, 1.4 Hz, 1 H; H $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ O), 4.23 (ddd, 3J (H,H) = 2.4, 2.4 Hz, 4J (H,H) = 1.5 Hz, 1 H; H $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 4.25 (ddd, 3J (H,H) = 2.4, 2.4 Hz, 4J (H,H) = 1.6 Hz, 1 H; H $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 4.39–4.41 (m, 2 H; H $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ C), 6.35–6.38 (m, 2 H; H-4/C $_4$ H $_3$ O), 6.52–6.55 (m, 2 H; H-3/C $_4$ H $_3$ O), 7.15–7.23 (m, 2 H; H-3 und H-4/C $_6$ H $_4$ P), 7.31–7.35 (m, 1 H; H-5/C $_6$ H $_4$ P), 7.59–7.61 (m, 2 H; H-5/C $_4$ H $_3$ O), 7.91 ppm (ddd, 3J (H,H) = 7.7 Hz, 4J (H,H) = 1.0 Hz, 4J (P,H) = 4.7 Hz, 1 H; H-6/C $_6$ H $_4$ P); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl $_3$, 25 °C, TMS): δ = 16.4 (1 C; CH(CH $_3$) $_2$), 21.0 (1 C; CH(CH $_3$) $_2$), 22.2 (1 C; CH $_3$), 23.4 (1 C; C-3/C $_6$ H $_9$), 25.7 (1 C; CH(CH $_3$) $_2$), 31.4 (1 C; C-5/C $_6$ H $_9$), 34.4 (1 C; C-4/C $_6$ H $_9$), 40.5 (1 C; C-6/C $_6$ H $_9$), 48.1 (1 C; C-2/C $_6$ H $_9$), 57.9 (1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ O), 58.3 (1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ O), 63.68 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 63.72 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ O), 69.1 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 69.2 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$ C), 71.6 (d, 4J (P,C) = 8.2 Hz, 1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ C), 71.8 (d, 4J (P,C) = 8.3 Hz, 1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$ C), 80.8 (1 C; C-1/C $_6$ H $_9$), 88.7 (d, 3J (P,C) = 7.5 Hz, 1 C; *i*-C $_5$ H $_4$ C), 110.6 (d, 3J (P,C) = 5.3 Hz, 2 C; C-4/C $_4$ H $_3$ O), 121.01 (d, 2J (P,C) = 22.0 Hz, 1 C; C-3/C $_4$ H $_3$ O), 121.02 (d, 2J (P,C) = 22.6 Hz, 1 C; C-3/C $_4$ H $_3$ O), 125.6 (1 C; *i*-C $_5$ H $_4$ O), 126.2 (1 C; C-4/C $_6$ H $_4$ P), 128.5 (1 C; C-5/C $_6$ H $_4$ P), 131.8 (d, 4J (P,C) = 7.9 Hz, 1 C; C-6/C $_6$ H $_4$ P), 132.9 (1 C; C-3/C $_6$ H $_4$ P), 133.7 (d,

$^1J(\text{P,C}) = 5.6 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₆H₄P), 143.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 26.4 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₆H₄P), 147.1 (m, 2 C; C-5/C₄H₃O), 151.2 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.9 \text{ Hz}$, 2 C; C-2/C₄H₃O); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): $\delta = -55.4 \text{ ppm}$ (s); HRMS: m/z : ber. für C₃₄H₃₇FeO₃P: 580.1825, gef. 580.1825 [M]⁺.

4.3.5 Funktionalisierung der Ferrocenylalkylether durch Dilithiierung

(*R_p*)-1,1'-Bis(diphenylphosphino)-2-(1*S*)-borneoxyferrocen (**A-16a**)

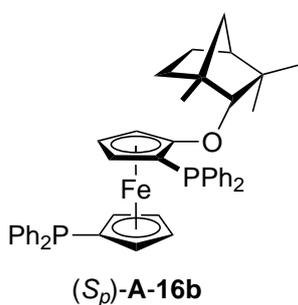


Zu einer Lösung von (1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**) (1.00 g, 2.96 mmol, 1.0 Äq.) und (-)-Sparteïn (1.39 g, 1.4 mL, 5.92 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 2.4 mL, 5.92 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf -78 °C werden 1.1 mL Chlordiphenylphosphin (1.31 g, 5.92 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)). Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C erhalten (0.88 g, 1.24 mmol, 42% bezogen auf (1*S*)-Borneoxyferrocen). Einkristalle von **A-16a** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 144–145 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 0.76\text{--}0.95$ (m, 11 H; CH₃, C(CH₃)₂, H-3 und H-5/C₇H₈), 1.00–1.10 (m, 1 H; H-6/C₇H₈), 1.47–1.64 (m, 3 H; H-4, H-5 und H-6/C₇H₈), 2.09–2.19 (m, 1 H; H-3/C₇H₈), 3.33 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5-C₅H₃), 3.71 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.7$, 2.7 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 3.81 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/C₅H₃), 3.85 (dddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{P,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$, 1.3 Hz, 1 H; H_α-C₅H₄), 4.04–4.08 (ddd, $J(\text{H,H}) = 9.1$, 2.3, 1.7 Hz, 1 H; H-2/C₇H₈), 4.19 (dddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{P,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$, 1.3 Hz, 1 H; H_α-C₅H₄), 4.21 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$, 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H; H_β-C₅H₄), 4.36 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$, 2.4 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H; H_β-C₅H₄), 7.21–7.37 (m, 18 H; C₆H₅), 7.40–7.47 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 13.8$ (1 C; CH₃), 19.1 (1 C; C(CH₃)₂), 19.6 (1 C; C(CH₃)₂), 26.4 (1 C; C-6/C₇H₈), 27.7 (1 C; C-5/C₇H₈), 37.1 (1 C; C-3/C₇H₈), 45.0 (1 C; C-4/C₇H₈), 47.5 (1 C; C-1 oder C-7/C₇H₈), 49.2 (1 C; C-1 oder C-7/C₇H₈), 58.6–58.7 (m, 1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 64.5 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 1.9$, 1.9 Hz, 1 C; C-4/C₅H₃), 65.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₅H₃), 67.1 (d, $J(\text{P,C}) = 4.1 \text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 73.4 (dd, $J(\text{P,C}) = 3.6$, 2.4 Hz, 1 C; C_β-C₅H₄), 73.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 13.2 \text{ Hz}$, 1 C; C_α-C₅H₄), 74.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.2 \text{ Hz}$, 1 C; C_α-C₅H₄), 74.5 (dd, $J(\text{P,C}) = 4.4$, 2.4 Hz, 1 C; C_β-C₅H₄), 75.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 6.9 \text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₅H₄), 84.8 (1 C; C-2/C₇H₈), 127.8–127.9 (m, 3 C; *m*- und *p*-C₆H₅), 128.0–128.1

(m, 6 C; C₆H₅), 128.3–128.4 (m, 2 C; C₆H₅), 128.6 (1 C; *p*-C₆H₅), 129.2 (d, ²*J*(P,C) = 12.7 Hz, 1 C; C-2/C₅H₃), 132.9 (d, ²*J*(P,C) = 19.3 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 133.35 (d, ²*J*(P,C) = 19.4 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 133.38 (d, ²*J*(P,C) = 19.4 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 134.3 (d, ²*J*(P,C) = 20.4 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 137.5 (d, ¹*J*(P,C) = 9.5 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.08 (d, ¹*J*(P,C) = 9.9 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.13 (d, ¹*J*(P,C) = 12.1 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.7 ppm (d, ¹*J*(P,C) = 10.2 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): δ = -16.7 (s, 1 P; C₅H₄P), -20.7 ppm (s, 1 P; C₅H₃P); HRMS: *m/z*: ber. für C₄₄H₄₅FeOP₂: 707.2290, gef. 707.2300 [*M*+H]⁺; EA (%): C₄₄H₄₄FeOP₂ (706.61 g·mol⁻¹): ber. C 74.79, H 6.28; gef. C 74.42, H 6.57.

(*S_p*)-1,1'-Bis(diphenylphosphino)-2-(1*R*)-fenchyloxyferrocen (**A-16b**)



Zu einer Lösung von (1*R*)-Fenchyloxyferrocen (**A-4d**) (1.50 g, 4.43 mmol, 1.0 Äq.) und (-)-Sparteïn (2.08 g, 2.0 mL, 8.87 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.5 mL, 8.87 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf -78 °C werden 1.6 mL Chlordiphenylphosphin (1.96 g, 8.87 mmol, 2.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt.

Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)). Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C erhalten (1.23 g, 1.74 mmol, 39% bezogen auf (1*R*)-Fenchyloxyferrocen). Einkristalle von **A-16b** konnten durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 157–159 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.51 (s, 3 H; C(CH₃)₂), 0.86–0.95 (m, 1 H; H-6/C₇H₈), 1.09–1.12 (m, 4 H; C(CH₃)₂ und H-7/C₇H₈), 1.22 (s, 3 H; CH₃), 1.23–1.40 (m, 2 H; H-5/C₇H₈), 1.49–1.62 (m, 3 H; H-4, H-6 und H-7/C₇H₈), 3.32 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, *J*(P,H) = 1.3 Hz, 1 H; H-3 oder H-5/C₅H₃), 3.39 (d, *J*(H,H) = 1.0 Hz, 1 H; H-2/C₇H₈), 3.76 (dd, ³*J*(H,H) = 2.6, 2.6 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 3.84–3.87 (m, 1 H; H_β-C₅H₄), 3.94 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.6, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, *J*(P,H) = 1.3 Hz, 1 H; H₃- oder H-5/C₅H₃), 4.21–4.23 (m, 1 H; H_β-C₅H₄), 4.27–4.29 (m, 1 H; H_α-C₅H₄), 4.54–4.57 (m, 1 H; H_β-C₅H₄), 7.23–7.39 (m, 18 H; C₆H₅), 7.47–7.53 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 19.6 (1 C; C(CH₃)₂), 20.4 (1 C; CH₃), 25.4 (1 C; C-5/C₇H₈), 26.1 (1 C; C-6/C₇H₈), 30.6 (1 C; C(CH₃)₂), 39.6 (1 C; C-3/C₇H₈), 41.2 (1 C; C-7/C₇H₈), 49.1 (1 C; C-4/C₇H₈), 49.2 (1 C; C-1/C₇H₈), 57.9 (1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 64.3 (br, 1 C; C-4/C₅H₃), 65.4 (d, ¹*J*(P,C) = 7.9 Hz, 1 C; C-1/C₅H₃), 66.4 (1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 73.3 (dd, *J*(P,C) = 3.4, 2.1 Hz, 1 C; C_β-C₅H₄), 73.5 (d, ²*J*(P,C) = 13.5 Hz, 1 C; C_α-C₅H₄), 74.2 (d, ²*J*(P,C) = 13.5 Hz, 1 C; C_α-C₅H₄), 74.4 (dd, *J*(P,C) = 4.3, 2.8 Hz, 1 C; C_β-C₅H₄), 75.4 (d, ¹*J*(P,C) = 6.4 Hz, 1 C; *i*-C₅H₄), 91.1 (1 C; C-2/C₇H₈), 127.7–127.9 (m, 3 C; *m*- und *p*-C₆H₅), 128.0–128.2 (m, 6 C; *m*-C₆H₅), 128.4 (2 C; *p*-C₆H₅), 128.8 (1 C; *p*-C₆H₅),

130.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 14.9$ Hz, 1 C; C-2/C₅H₃), 132.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.2$ Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 133.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.3$ Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 133.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.3$ Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 134.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.8$ Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 137.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.4$ Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 11.9$ Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.0$ Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.5 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.0$ Hz, 1 C; *i*-C₆H₅); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): $\delta = -16.9$ (s, 1 P; C₅H₄P), -22.5 ppm (s, 1 P; C₅H₃P); HRMS: m/z : ber. für C₄₄H₄₅FeOP₂: 707.2290, gef. 707.2269 [$M+\text{H}$]⁺; EA (%): C₄₄H₄₄FeOP₂ (706.61 g·mol⁻¹): ber. C 74.79, H 6.28; gef. C 74.58, H 6.42.

Synthese und Ringöffnung von [1]Phosphaferrocenophan **A-17**

Zu einer Lösung von (1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**) (1.35 g, 3.99 mmol, 1.0 Äq.) und (-)-Sparteïn (1.87 g, 1.8 mL, 7.98 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (20 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.2 mL, 7.98 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf -78 °C werden 0.54 mL Dichlorphenylphosphin (0.71 g, 3.99 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt, in wenig *n*-Hexan (5 mL) gelöst und über eine Schicht Kieselgur filtriert. [1]Phosphaferrocenophan **A-17** wird als rotes Öl erhalten und ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

A-17: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): $\delta = 8.4$ (s; (*R_p*)-**A-17**), 7.9 ppm (s; (*S_p*)-**A-17**).

[1]Phosphaferrocenophan **A-17** gelöst in 40 mL Tetrahydrofuran wird bei -78 °C mit einer Lösung von Phenyllithium in Dibutylether (1.9 M, 5.3 mL, 9.98 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für eine Stunde bei -50 °C gerührt. Danach werden 1 mL Methanol hinzugegeben und auf 25 °C erwärmt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)). Es wird ein oranges Öl dreier isomerer disubstituierter Phosphinoferrocene (0.88 g; 1.68 mmol, 36 % bezogen auf (1*S*)-Borneoxyferrocen) erhalten.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): $\delta = -16.5$ (s; **A-19**), -20.2 (s; (*R_p*)-**A-18**), -20.7 ppm (s; (*S_p*)-**A-18**).

Synthese von 1-Diphenylphosphino-2-(1*S*)-borneoxy-1'-trimethylsilylferrocen (**A-22a**) durch Ringöffnung von [1]Silaferrocenophan **A-20a**

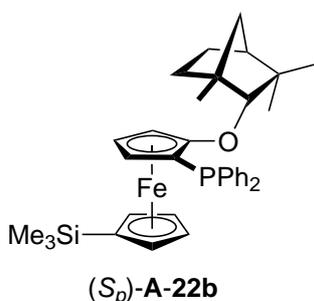
Zu einer Lösung von (1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**) (2.00 g, 5.91 mmol, 1.0 Äq.) und (-)-Sparteïn (2.77 g, 2.7 mL, 11.8 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (20 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 4.7 mL, 11.8 mmol, 2.0 Äq.) getropft

und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf –78 °C werden 0.72 mL Dichlordimethylsilan (0.76 g, 5.91 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt, in wenig *n*-Hexan (5 mL) gelöst und über eine Schicht Kieselgur filtriert. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote Öl wird in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, nach Abkühlung auf –78 °C mit einer Lösung von Methyllithium in Diethylether (1.6 M, 9.2 mL, 14.8 mmol, 2.5 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei –50 °C gerührt. Anschließend werden 2.7 mL Chlordiphenylphosphin (3.26 g, 14.8 mmol, 2.5 Äq.) hinzugegeben, 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)). Es wird ein oranges Öl zweier isomerer Phosphinoferrocene (236 mg; 0.40 mmol, 7% bezogen auf (1*S*)-Borneoxyferrocen) erhalten.

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄): δ = –20.3 (s, (*R_p*)-**A-22a**), –21.2 ppm (s, (*S_p*)-**A-22a**).

Synthese von

(*S_p*)-1-Diphenylphosphino-2-(1*R*)-fenchyloxy-1'-trimethylsilylferrocen
((*S_p*)-**A-22b**) durch Ringöffnung von [1]Siliferrocenophan **A-20b**



Zu einer Lösung von (1*R*)-Fenchyloxyferrocen (**A-4c**) (1.49 g, 4.40 mmol, 1.0 Äq.) und (–)-Sparteïn (2.06 g, 2.0 mL, 8.81 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.5 mL, 8.81 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf –78 °C werden 0.54 mL Dichlordimethylsilan (0.57 g, 4.40 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des

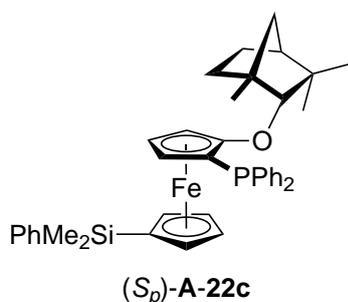
Kältebades gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt, in wenig *n*-Hexan (5 mL) gelöst und über eine Schicht Kieselgur filtriert. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote Öl wird in 40 mL Tetrahydrofuran gelöst, nach Abkühlung auf –78 °C mit einer Lösung von Methyllithium in Diethylether (1.6 M, 6.9 mL, 11.0 mmol, 2.5 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei –50 °C gerührt. Anschließend werden 2.0 mL Chlordiphenylphosphin (2.43 g, 11.0 mmol, 2.5 Äq.) hinzugegeben, 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wird mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) und anschließend aus *n*-Hexan bei –30 °C umkristal-

lisiert. Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff (111 mg; 0.19 mmol, 4% bezogen auf (1*R*)-Fenchyloxyferrocen) erhalten. Einkristalle von **A-22b** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Smp: $160\text{--}162\text{ }^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.11$ (s, 9 H; SiMe_3), 0.54 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.85–0.95 (m, 1 H; H-6/ C_7H_8), 1.11–1.18 (m, 4 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und H-7/ C_7H_8), 1.23–1.33 (m, 4 H; CH_3 und H-5/ C_7H_8), 1.33–1.41 (m, 1 H; H-5/ C_7H_8), 1.51–1.63 (m, 3 H; H-4, H-6 und H-7/ C_7H_8), 3.44 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 3.56 (d, $J(\text{H,H}) = 1.0\text{ Hz}$, 1 H; H-2/ C_7H_8), 3.79 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$, 1.2 Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.84 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$, 2.5 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 3.98 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 4.14 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2$, 1.2 Hz, 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.21 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$, 2.2 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.50 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2$, 2.2 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 7.21–7.28 (m, 3 H; *m*- und *p*- C_6H_5), 7.30–7.39 (m, 5 H; C_6H_5), 7.51–7.59 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = -0.1$ (3 C; SiMe_3), 19.6 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (1 C; CH_3), 25.5 (1 C; C-5/ C_7H_8), 26.2 (1 C; C-6/ C_7H_8), 30.4 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 39.6 (1 C; C-3/ C_7H_8), 41.3 (1 C; C-7/ C_7H_8), 49.2 (1 C; C-4/ C_7H_8), 49.3 (1 C; C-1/ C_7H_8), 56.5 (d, $J(\text{P,C}) = 1.7\text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 63.0 (1 C; C-4/ C_5H_3), 64.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 7.4\text{ Hz}$, 1 C; C-1/ C_5H_3), 65.7 (1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 72.1 (1 C; *i*- C_5H_4), 73.4 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.6 (d, $J(\text{P,C}) = 2.5\text{ Hz}$, 1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.76 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.82 (d, $J(\text{P,C}) = 1.8\text{ Hz}$, 1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 91.4 (1 C; C-2/ C_7H_8), 127.7–127.9 (m, 3 C; *m*- und *p*- C_6H_5), 128.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.6\text{ Hz}$, 2 C; *m*- C_6H_5), 128.8 (1 C; *p*- C_6H_5), 130.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 15.2\text{ Hz}$, 1 C; C-2/ C_5H_3), 132.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.1\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 134.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.1\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 137.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.9\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.5 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 12.5\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4): $\delta = -21.8$ ppm (s, 1 P); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{FeOPSi}$: 594.2165, gef. 594.2215 [M] $^+$; EA (%): $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{FeOPSi}$ ($594.62\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber. C 70.70, H 7.29; gef. C 70.62, H 7.21.

Synthese von

(*S_p*)-1-Diphenylphosphino-2-(1*R*)-fenchyloxy-1'-dimethylphenylsilylferrocen
(*(S_p)*-**A-22c**) durch Ringöffnung von [1]Silaferrocenophan **A-20b**



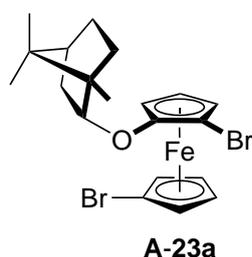
Zu einer Lösung von (1*R*)-Fenchyloxyferrocen (**A-4c**) (1.37 g, 4.05 mmol, 1.0 Äq.) und (–)-Sparteïn (1.90 g, 1.9 mL, 8.10 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.2 mL, 8.10 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 0.49 mL Dichlordimethylsilan (0.52 g, 4.05 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben; es werden 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 Stunden nach Entfer-

nung des Kältebades gerührt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt, in wenig *n*-Hexan (5 mL) gelöst und über eine Schicht Kieselgur filtriert. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote Öl wird in 40 mL Tetrahydrofuran ge-

löst, nach Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Lösung von Phenyllithium in Dibutylether (1.9 M, 5.3 mL, 10.1 mmol, 2.5 Äq.) versetzt und für eine Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend werden 1.9 mL Chlordiphenylphosphin (2.23 g, 10.1 mmol, 2.5 Äq.) hinzugegeben, 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wird mit Diethylether ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt (*n*-Hexan:Diethylether (96:4)). Die Titelverbindung wird als oranges Öl (60 mg; 0.091 mmol, 2% bezogen auf (1*R*)-Fenchyloxyferrocen) erhalten.

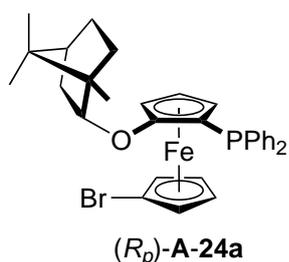
^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.36$ (s, 3 H; SiPhMe₂), 0.46 (s, 3 H; SiPhMe₂), 0.53 (s, 3 H; C(CH₃)₂), 0.87–0.97 (m, 1 H; H-6/C₇H₈), 1.09–1.18 (m, 4 H; C(CH₃)₂ und H-7/C₇H₈), 1.23–1.32 (m, 4 H; CH₃ und H-5/C₇H₈), 1.33–1.41 (m, 1 H; H-5/C₇H₈), 1.50–1.62 (m, 3 H; H-4, H-6 und H-7/C₇H₈), 3.39 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.0\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.0\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/C₅H₃), 3.47 (d, $J(\text{H,H}) = 0.8\text{ Hz}$, 1 H; H-2/C₇H₈), 3.71 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6, 2.6\text{ Hz}$, 1 H; H-4/C₅H₃), 3.87 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2, 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H_α-C₅H₄), 3.91 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.0\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.0\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/C₅H₃), 4.20 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2, 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H_α-C₅H₄), 4.25 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2, 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H_β-C₅H₄), 4.55 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.2, 2.2\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H_β-C₅H₄), 7.22–7.28 (m, 3 H; C₆H₅), 7.30–7.39 (m, 8 H; C₆H₅), 7.47–7.51 (m, 2 H; *o*-C₆H₅Si), 7.53–7.59 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅P); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = -1.8$ (1 C; SiPhMe₂), -1.5 (1 C; SiPhMe₂), 19.6 (1 C; C(CH₃)₂), 20.5 (1 C; CH₃), 25.5 (1 C; C-5/C₇H₈), 26.1 (1 C; C-6/C₇H₈), 30.5 (1 C; C(CH₃)₂), 39.6 (1 C; C-3/C₇H₈), 41.3 (1 C; C-7/C₇H₈), 49.1 (1 C; C-4/C₇H₈), 49.3 (1 C; C-1/C₇H₈), 56.7 (d, $J(\text{P,C}) = 1.7\text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 63.1 (1 C; C-4/C₅H₃), 64.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 7.9\text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₅H₃), 65.9 (1 C; C-3 oder C-5/C₅H₃), 69.8 (1 C; *i*-C₅H₄), 73.9 (d, $J(\text{P,C}) = 2.4\text{ Hz}$, 1 C; C_β-C₅H₄), 74.0 (1 C; C_α-C₅H₄), 74.1–74.2 (m, 2 C; C₅H₄), 91.2 (1 C; C-2/C₇H₈), 127.6–127.9 (m, 5 C; *m*- und *p*-C₆H₅), 128.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.4\text{ Hz}$, 2 C; *m*-C₆H₅P), 128.79 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.82 (1 C; *p*-C₆H₅), 130.4 (d, $^2J(\text{P,C}) = 15.3\text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₅H₃), 132.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.2\text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅P), 133.6 (2 C; *o*-C₆H₅Si), 134.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.2\text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅P), 137.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.9\text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅P), 139.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 12.0\text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅P), 139.6 ppm (1 C; *i*-C₆H₅Si); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H₃PO₄): $\delta = -22.1\text{ ppm}$ (s, 1 P); HRMS: *m/z*: ber. für C₄₀H₄₅FeOPSi: 656.2322, gef. 656.2363 [*M*]⁺.

Synthese von (*R_p*)-1-Diphenylphosphino-2-(1*S*)-borneoxy-1'-bromferrocen ((*R_p*)-A-24a) durch Brom-Lithium-Austausch an Dibromferrocen A-23a



Zu einer Lösung von (1*S*)-Borneoxyferrocen (**A-4c**) (1.32 g, 3.90 mmol, 1.0 Äq.) und (-)-Sparteïn (1.83 g, 1.8 mL, 7.81 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.1 mL, 7.81 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf -78 °C werden 2.54 g (7.81 mmol, 2.0 Äq.) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan gelöst in 50 mL Diethylether innerhalb von 10 Minuten zugetropft; es werden 30 Minuten bei -78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan). Dibromferrocen **A-23a** wird als gelbes Öl erhalten (1.55 g, 3.12 mmol, 80 % bezogen auf (1*S*)-Borneoxyferrocen) und ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

A-23a: HRMS: *m/z*: ber. für C₂₀H₂₄Br₂FeO: 495.9519, gef. 495.9565 [*M*]⁺.

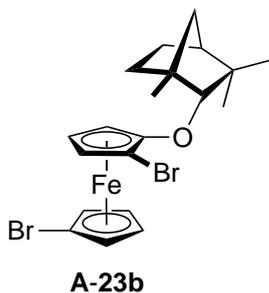


Zu einer Lösung von 1,1'-Dibrom-2-(1*S*)-borneoxyferrocen (**A-23a**) (1.23 g, 2.48 mmol, 1.0 Äq.) in 20 mL einer 1:1 Mischung aus *n*-Hexan und Diethylether werden bei -60 °C innerhalb von zwei Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 0.99 mL, 2.48 mmol, 1.0 Äq.) getropft und anschließend eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 0.46 mL Chlordiphenylphosphin (0.55 g, 2.48 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben, 30 Minuten bei -78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan:Dichlormethan (90:10)). Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff nach Umkristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C erhalten (0.83 g, 1.38 mmol, 56 % bezogen auf **A-23a**). Einkristalle von **A-24a** konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 116–118 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.77–0.86 (m, 4 H; C(CH₃)₂ und H-5/C₇H₈), 0.89 (dd, *J* = 13.2, 3.1 Hz, 1 H; H-3/C₇H₈), 0.94 (s, 3 H; C(CH₃)₂), 1.00 (s, 3 H; CH₃), 1.02–1.11 (m, 1 H; H-6/C₇H₈), 1.48–1.67 (m, 3 H; H-4, H-5 und H-6/C₇H₈), 2.24 (dddd, *J*(H,H) = 12.7, 9.0, 4.6, 3.1 Hz, 1 H; H-3/C₇H₈), 3.52 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.7 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.4 Hz, *J*(P,H) = 1.4 Hz, 1 H; H-3 oder H-5/C₅H₃), 3.89–3.93 (m, 2 H; H-3 oder H-5/C₅H₃ und H_β-C₅H₄), 4.01 (dd, ³*J*(H,H) = 2.7, 2.7 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.07 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.5, 2.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 1 H; H_β-C₅H₄), 4.23 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.5 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.3, 1.3 Hz,

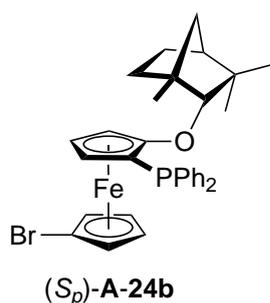
1 H; H $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$), 4.26 (ddd, $J(\text{H,H}) = 9.1, 2.7, 1.9$ Hz, 1 H; H-2/C $_7$ H $_8$), 4.34 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3, 1.3$ Hz, 1 H; H $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$), 7.24–7.30 (m, 3 H; *m*- und *p*-C $_6$ H $_5$), 7.32–7.40 (m, 5 H; C $_6$ H $_5$), 7.43–7.50 ppm (m, 2 H; *o*-C $_6$ H $_5$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl $_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 13.9$ (1 C; CH $_3$), 19.0 (1 C; C(CH $_3$) $_2$), 19.6 (1 C; C(CH $_3$) $_2$), 26.4 (1 C; C-6/C $_7$ H $_8$), 27.7 (1 C; C-5/C $_7$ H $_8$), 37.1 (1 C; C-3/C $_7$ H $_8$), 45.0 (1 C; C-4/C $_7$ H $_8$), 47.5 (1 C; C-1 oder C-7/C $_7$ H $_8$), 49.3 (1 C; C-1 oder C-7/C $_7$ H $_8$), 61.9 (1 C; C-3 oder C-5/C $_5$ H $_3$), 65.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1.3$ Hz, 1 C; C-4/C $_5$ H $_3$), 66.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.7$ Hz, 1 C; C-1/C $_5$ H $_3$), 67.9 (d, $J(\text{P,C}) = 4.1$ Hz, 1 C; C-3 oder C-5/C $_5$ H $_3$), 68.5 (1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$), 70.2 (1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$), 70.5 (d, $J(\text{P,C}) = 2.7$ Hz, 1 C; C $_{\beta}$ -C $_5$ H $_4$), 71.9 (1 C; C $_{\alpha}$ -C $_5$ H $_4$), 78.1 (1 C; *i*-C $_5$ H $_4$), 85.1 (1 C; C-2/C $_7$ H $_8$), 127.8–128.0 (m, 3 C; *m*- und *p*-C $_6$ H $_5$), 128.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.2$ Hz, 2 C; *m*-C $_6$ H $_5$), 128.7 (1 C; *p*-C $_6$ H $_5$), 129.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz, 1 C; C-2/C $_5$ H $_3$), 133.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.5$ Hz, 2 C; *o*-C $_6$ H $_5$), 134.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.3$ Hz, 2 C; *o*-C $_6$ H $_5$), 137.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.4$ Hz, 1 C; *i*-C $_6$ H $_5$), 138.9 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 12.0$ Hz, 1 C; *i*-C $_6$ H $_5$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl $_3$, 25 °C, H $_3$ PO $_4$): $\delta = -21.1$ ppm (s, 1 P); HRMS: m/z : ber. für C $_{32}$ H $_{34}$ BrFeOP: 600.0877, gef. 600.0903 [M] $^+$.

Synthese von (*S_p*)-1-Diphenylphosphino-2-(1*R*)-fenchyloxy-1'-bromferrocen ((*S_p*)-A-24b) durch Brom-Lithium-Austausch an Dibromferrocen A-23b



Zu einer Lösung von (1*R*)-Fenchyloxyferrocen (**A-4c**) (1.34 g, 3.96 mmol, 1.0 Äq.) und (–)-Sparteïn (1.86 g, 1.8 mL, 7.92 mmol, 2.0 Äq.) in *n*-Hexan (15 mL) wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 3.2 mL, 7.92 mmol, 2.0 Äq.) getropft und anschließend für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach Abkühlung auf –78 °C werden 2.58 g (7.92 mmol, 2.0 Äq.) 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan gelöst in 50 mL Diethylether innerhalb von 10 Minuten zugetropft; es werden 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO $_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan). Dibromferrocen **A-23b** wird als gelbes Öl erhalten (1.51 g, 3.04 mmol, 77% bezogen auf (1*R*)-Fenchyloxyferrocen) und ohne weitere Reinigung im nächsten Reaktionsschritt eingesetzt.

A-23b: HRMS: m/z : ber. für C $_{20}$ H $_{24}$ Br $_2$ FeO: 495.9519, gef. 495.9493 [M] $^+$.

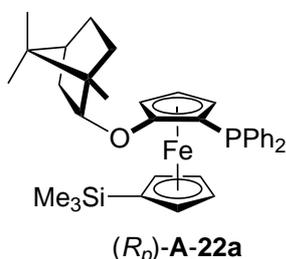


Zu einer Lösung von 1,1'-Dibrom-2-(1*R*)-fenchyloxyferrocen (**A-23b**) (1.81 g, 3.65 mmol, 1.0 Äq.) in 25 mL einer 1:1 Mischung aus *n*-Hexan und Diethylether werden bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von zwei Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 1.5 mL, 3.65 mmol, 1.0 Äq.) getropft und anschließend eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 0.67 mL Chlordiphenylphosphin (0.81 g, 3.65 mmol, 1.0 Äq.) hinzugegeben, 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Was-

ser (50 mL) wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Hexan:Dichlormethan (90:10)). Die Titelverbindung wird als oranges Öl als Gemisch zweier Diastereomere (ca. 94:6) erhalten (1.38 g, 2.29 mmol, 63 % bezogen auf **A-23b**).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.57$ (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.86–0.99 (m, 1 H; H-6/ C_7H_8), 1.14–1.21 (m, 4 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ und H-7/ C_7H_8), 1.26–1.44 (m, 5 H; CH_3 und H-5/ C_7H_8); 1.51–1.67 (m, 3 H; H-4, H-6 und H-7/ C_7H_8), 3.55 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 3.66 (d, $J(\text{H,H}) = 1.2\text{ Hz}$, 1 H; H-2/ C_7H_8), 3.95–3.98 (m, 2 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3 und $\text{H}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.01 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$, 2.6 Hz , 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.19–4.23 (m, 2 H; C_5H_4), 4.48 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$, 1.3 Hz , 1 H; $\text{H}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 7.25–7.30 (m, 3 H; C_6H_5), 7.34–7.40 (m, 5 H; C_6H_5), 7.51–7.58 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 19.6$ (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 20.6 (1 C; CH_3), 25.4 (1 C; C-5/ C_7H_8), 26.1 (1 C; C-6/ C_7H_8), 30.4 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 39.6 (1 C; C-3/ C_7H_8), 41.3 (1 C; C-7/ C_7H_8), 49.2 (1 C; C-4/ C_7H_8), 49.4 (1 C; C-1/ C_7H_8), 60.9 (d, $J(\text{P,C}) = 1.9\text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 66.0 (1 C; C-4/ C_5H_3), 66.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.2\text{ Hz}$, 1 C; C-1/ C_5H_3), 67.6 (1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 68.9 (d, $J(\text{P,C}) = 1.1\text{ Hz}$, 1 C; $\text{C}_\beta\text{-C}_5\text{H}_4$), 70.4–70.5 (m, 2 C; C_5H_4), 71.5 (1 C; $\text{C}_\alpha\text{-C}_5\text{H}_4$), 77.8 (1 C; *i*- C_5H_4), 91.9 (1 C; C-2/ C_7H_8), 127.8–128.0 (m, 3 C; *m*- und *p*- C_6H_5), 128.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.3\text{ Hz}$, 2 C; *m*- C_6H_5), 128.7 (1 C; *p*- C_6H_5), 131.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 14.5\text{ Hz}$, 1 C; C-2/ C_5H_3), 133.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.5\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 134.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.6\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 137.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.1\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5), 138.8 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 12.0\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4): $\delta = -22.9\text{ ppm}$ (s, 1 P); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{BrFeOP}$: 600.0877, gef. 600.0880 [M] $^+$.

Synthese von

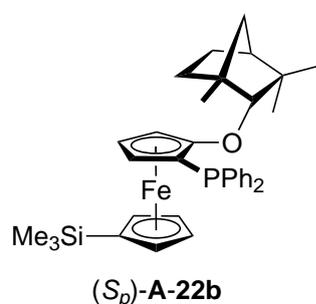
(R_p)-1-Diphenylphosphino-2-(1*S*)-borneoxy-1'-trimethylsilylferrocen*((R_p)-A-22a)* durch Brom-Lithium-Austausch an Bromferrocen **A-24a**

Zu einer Lösung von *(R_p)*-1-Diphenylphosphino-2-(1*S*)-borneoxy-1'-bromferrocen (*(R_p)-A-24a*) (196 mg, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) in 10 mL Tetrahydrofuran wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 0.13 mL, 0.33 mmol, 1.0 Äq.) getropft und anschließend für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 41 μL (0.33 mmol, 1.0 Äq.) Chlortrimethylsilan zugegeben, 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 30 Minuten nach Entfernung des Kältebades ge-

rührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und über eine Schicht Aluminiumoxid filtriert. Die Titelverbindung wird als oranges Öl erhalten (161 g, 0.27 mmol, 83 % bezogen auf **A-24a**).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.13$ (s, 9 H; SiMe_3), 0.77–0.90 (m, 5 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, H-3 und H-5/ C_7H_8), 0.92 (s, 3 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 0.99 (s, 3 H), 1.03–1.13 (m, 1 H; H-6/ C_7H_8), 1.49–1.58 (m, 1 H; H-5/ C_7H_8), 1.59–1.67 (m, 2 H; H-4 und H-6/ C_7H_8), 2.20 (dddd, $J(\text{H,H}) = 12.3, 8.9, 4.6, 3.2\text{ Hz}$, 1 H; H-3/ C_7H_8), 3.46 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.3\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 3.81–3.86 (m, 2 H; H-4/ C_5H_3 und $\text{H}_{\alpha}\text{-C}_5\text{H}_4$), 3.99 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3\text{ Hz}$, $J(\text{P,H}) = 1.3\text{ Hz}$, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 4.10 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.3\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.1, 1.1\text{ Hz}$, 1 H; $\text{H}_{\alpha}\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.12–4.18 (m, 2 H; H-2/ C_7H_8 und $\text{H}_{\beta}\text{-C}_5\text{H}_4$), 4.39 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.3, 2.3\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.1\text{ Hz}$, 1 H; $\text{H}_{\beta}\text{-C}_5\text{H}_4$), 7.22–7.30 (m, 3 H; *m*- und *p*- C_6H_5), 7.32–7.40 (m, 5 H; $\text{C}_6\text{H-5}$), 7.48–7.52 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = -0.1$ (3 C; SiMe_3), 13.8 (1 C; CH_3), 19.0 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.6 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (1 C; C-6/ C_7H_8), 27.7 (1 C; C-5/ C_7H_8), 37.1 (1 C; C-3/ C_7H_8), 45.0 (1 C; C-4/ C_7H_8), 47.5 (1 C; C-1 oder C-7/ C_7H_8), 49.3 (1 C; C-1 oder C-7/ C_7H_8), 57.3 (d, $J(\text{P,C}) = 1.6\text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 63.1 (br, 1 C; C-4/ C_5H_3), 65.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 7.9\text{ Hz}$, 1 C; C-1/ C_5H_3), 66.3 (d, $J(\text{P,C}) = 3.5\text{ Hz}$, 1 C; C-3 oder C-5/ C_5H_3), 72.1 (1 C; *i*- C_5H_4), 73.4 (1 C; $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.6 (d, $J(\text{P,C}) = 2.0\text{ Hz}$, 1 C; $\text{C}_{\beta}\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.7 (1 C; $\text{C}_{\alpha}\text{-C}_5\text{H}_4$), 73.9 (d, $J(\text{P,C}) = 2.0\text{ Hz}$, 1 C; $\text{C}_{\beta}\text{-C}_5\text{H}_4$), 84.7 (1 C; C-2/ C_7H_8), 127.7–127.9 (m, 3 C; *m*- und *p*- C_6H_5), 128.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 7.4\text{ Hz}$, 2 C; *m*- C_6H_5), 128.7 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 12.9\text{ Hz}$, 1 C; C-2/ C_5H_3), 132.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.1\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 134.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.8\text{ Hz}$, 2 C; *o*- C_6H_5), 137.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.7\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.5 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 12.5\text{ Hz}$, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4): $\delta = -20.3\text{ ppm}$ (s, 1 P); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{FeOPSi}$: 594.2165, gef. 594.2208 $[M]^+$.

Synthese von

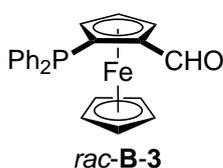
***(S_p)*-1-Diphenylphosphino-2-(1*R*)-fenchyloxy-1'-trimethylsilylferrocen**
((*S_p*)-A-22b**) durch Brom-Lithium-Austausch an Bromferrocen **A-24b****

Zu einer Lösung von (*S_p*)-1-Diphenylphosphino-2-(1*R*)-fenchyloxy-1'-bromferrocen ((*S_p*)-**A-24b**) (0.50 g, 0.83 mmol, 1.0 Äq.) in 20 mL Tetrahydrofuran wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.5 M, 0.33 mL, 0.83 mmol, 1.0 Äq.) getropft und anschließend für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden 0.11 mL (0.83 mmol, 1.0 Äq.) Chlortrimethylsilan zugegeben, 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 30 Minuten nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) wird mit Diethylether ($3 \times 50\text{ mL}$) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und über eine Schicht Aluminiumoxid filtriert. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ umkristallisiert. Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff erhalten (331 g, 0.56 mmol, 67% bezogen auf **A-24b**). Die analytischen Daten entsprechen denen von (*S_p*)-**A-22b**, das über die Zwischenstufe des [1]Silaferrocenophans **A-20b** synthetisiert wurde.

4.3.6 Funktionalisierung von 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (**B-2a**) durch *ortho*-dirigierte Lithiierung

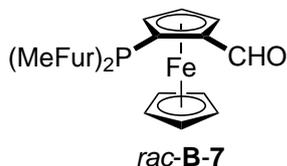
Allgemeine Synthesevorschrift ASV5

Zu der Suspension von 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (1.0 Äq.) in Tetrahydrofuran (4 mL/mmol) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von *sec*-BuLi in Cyclohexan/*n*-Hexan (92:8) (1.1 Äq.) getropft. Die orange Suspension wurde für 10 Minuten bei dieser Temperatur und anschließend für 2 Stunden bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach erneuter Abkühlung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde das Elektrophil (1.1 Äq.) tropfenweise innerhalb von 5 Minuten zugegeben, für 30 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurde mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Der organische Rückstand wurde anschließend nach Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0.05 Äq.) in einer Mischung aus Dichlormethan und Wasser (3:1) für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wurde über eine Schicht Aluminiumoxid (Dichlormethan) filtriert und anschließend entweder durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt.

2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-B-3)

Die Synthese von *rac*-B-3 erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV5 ausgehend von 8.00 g (29.4 mmol) 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (B-2a), 24.9 mL einer Lösung von *sec*-BuLi (1.3 M), 5.9 mL (7.13 g) Chlordiphenylphosphin und 280 mg *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat. Die Titelverbindung wurde nach Umkristallisation aus Toluol als orange Nadeln erhalten (7.10 g, 17.8 mmol, 61 % bezogen auf 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 4.06 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $J(\text{P,H}) = 1.3$ Hz, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 4.22 (s, 5 H; C_5H_5), 4.70 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$, 2.5 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 5.10 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $J(\text{P,H}) = 1.3$ Hz, 1 H; H-3 oder H-5/ C_5H_3), 7.14–7.20 (m, 2 H), 7.23–7.28 (m, 3 H), 7.38–7.45 (m, 3 H), 7.52–7.58 (m, 2 H), 10.22 ppm (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.8$ Hz, 1 H; CHO); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 70.9 (5 C; C_5H_5), 71.4 (d, $J(\text{P,C}) = 1.8$ Hz, 1 C; C_5H_3), 73.9 (1 C; C_5H_3), 76.3 (d, $J(\text{P,C}) = 4.4$ Hz, 1 C; C_5H_3), 80.7 (d, $J(\text{P,C}) = 16.8$ Hz, 1 C; C_5H_3), 83.4 (d, $J(\text{P,C}) = 14.0$ Hz, 1 C; C_5H_3), 128.2–128.5 (m, 5 C; *m*- C_6H_5 und *p*- C_6H_5), 129.5 (1 C; *p*- C_6H_5), 132.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 18.4$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 135.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.0$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 136.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.6$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.4$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 193.3 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 10.2$ Hz, 1 C; CHO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) δ = -23.0 ppm (s). Die analytischen Daten entsprechen denen von (*S_p*)-B-3.^[30]

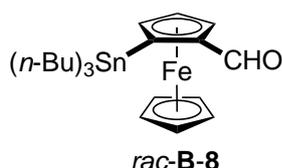
2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen (*rac*-B-7)

Die Synthese von *rac*-B-7 erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV5 ausgehend von 5.00 g (18.4 mmol) 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (B-2a), 15.5 mL einer Lösung von *sec*-BuLi (1.3 M), 4.64 g Chlordi(5-methylfuran-2-yl)phosphin und 175 mg *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat. Die Titelverbindung wurde nach Umkristallisation aus Toluol als orange Nadeln erhalten (4.74 g, 11.7 mmol, 64 % bezogen auf 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan).

Smp: 145 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.27 (br, 3 H; CH_3), 2.41 (br, 3 H; CH_3), 4.17 (s, 5 H; C_5H_5), 4.71 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$, 2.6 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.77 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 1 H; H-3/ C_5H_3), 5.01 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 5.89–5.92 (m, 1 H; H-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.06–6.10 (m, 1 H; H-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.45 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.1$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 1.5$ Hz, 1 H; H-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.77 (pt, $^3J(\text{H,H}) = 2.7$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 2.7$ Hz, 1 H; H-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 10.28 ppm (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.9$ Hz, 1 H; CHO); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.8 (1 C; CH_3), 14.0 (1 C; CH_3), 70.6–70.8 (6 C; C_5H_5 und C-5/ C_5H_3), 74.1 (1 C; C-4/ C_5H_3), 77.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.3$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 78.0 (d, $^1J(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 82.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.2$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 106.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 5.5$ Hz, 1 C; C-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 107.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 6.9$ Hz, 1 C; C-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 120.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 22.0$ Hz, 1 C; C-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 122.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 25.1$ Hz, 1 C; C-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 148.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, 1 C; C-2/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$),

149.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 3.9 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 156.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.7 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 157.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 193.5 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 10.7 \text{ Hz}$, 1 C; CHO); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = -71.4 \text{ ppm}$ (s); EA (%): $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{FeO}_3\text{P}$ ($406.19 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 62.09, H 4.71; gef. C 61.98, H 4.78.

2-(Tri-*n*-butylstannyl)formylferrocen (*rac*-**B-8**)



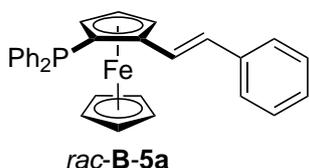
Die Synthese von *rac*-**B-8** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV5 ausgehend von 8.00 g (29.4 mmol) 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan (**B-2a**), 24.9 mL einer Lösung von *sec*-BuLi (1.3 M), 8.8 mL (10.57 g) Tri-*n*-butylzinnchlorid und 280 mg *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Dichlormethan (5:1)) als dunkelrotes Öl erhalten (10.90 g, 21.7 mmol, 73% bezogen auf 2-Ferrocenyl-1,3-dioxan).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.91$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, 9 H; CH_3), 1.01–1.15 (m, 6 H; SnCH_2), 1.31–1.41 (m, 6 H; CH_3CH_2), 1.49–1.65 (m, 6 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.21 (s, 5 H; C_5H_5), 4.46–4.50 (m, 1 H; C_5H_3), 4.73 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4, 2.4 \text{ Hz}$, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.91 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H; C_5H_3), 9.93 ppm (s, 1 H; CHO); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 10.8$ ($^1J(^{117}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 341.6 \text{ Hz}$, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 357.6 \text{ Hz}$, 3 C; SnCH_2), 13.7 (3 C; CH_3), 27.3 ($^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 61.0 \text{ Hz}$, 3 C; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.2 ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 18.8 \text{ Hz}$, 3 C; SnCH_2CH_2), 69.3 (s, 5 C; C_5H_5), 72.3 (1 C; C-2/ C_5H_3), 73.2 ($J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 23.4 \text{ Hz}$, 1 C; C_5H_3), 75.3 ($^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 32.8 \text{ Hz}$, 1 C; C-4/ C_5H_3), 79.9 ($J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 34.2 \text{ Hz}$, 1 C; C_5H_3), 84.3 ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 29.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/ C_5H_3), 194.6 ppm (1 C; CHO); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, SnMe_4) $\delta = -21.3 \text{ ppm}$ (s); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{FeOSn}$: 505.1215, gef. 505.1193 [$M+\text{H}$] $^+$.

4.3.7 Synthese der Alkenylferrocene über eine Horner-Wadsworth-Emmons Reaktion

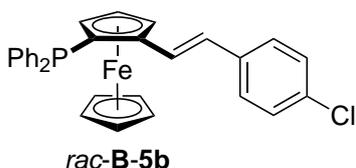
Allgemeine Synthesevorschrift ASV6

Zu einer Lösung des entsprechenden Diethylbenzylphosphonats (3.1 Äq.) in Tetrahydrofuran (8 mL/mmol Formylferrocen) wird bei -78 °C innerhalb von 10 Minuten die Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (2.0 Äq.) gegeben. Nachdem die Lösung 30 Minuten bei -78 °C gerührt wurde, wird eine Lösung des Formylferrocens (1.0 Äq.) in Tetrahydrofuran (5 mL/mmol) innerhalb von 3 Minuten hinzugegeben und anschließend das Kältebad entfernt. Die Reaktionsmischung wird für 90 Minuten bei 25 °C und weitere 12 Stunden bei 60 °C gerührt. Nach der Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung wird die organische Phase abgetrennt, dreimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird über eine Schicht Aluminiumoxid (Dichlormethan) filtriert und anschließend aus Toluol umkristallisiert.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-5a**)**

Die Synthese von *rac*-**B-5a** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV6 ausgehend von 2.49 g Diethylbenzylphosphonat, 2.8 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 1.40 g (3.52 mmol) 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-**B-3**). Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff erhalten (1.42 g, 3.01 mmol, 86 % bezogen auf 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen).

Smp: 157–158 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 3.84 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, ³*J*(P,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-3/C₅H₃), 4.06 (s, 5 H; C₅H₅), 4.43 (dd, ³*J*(H,H) = 2.4, 2.4 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.88 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, ⁴*J*(P,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-5/C₅H₃), 6.78 (d, ³*J*(H,H) = 16.1 Hz, 1 H; HC=CHPh), 7.14–7.25 (m, 7 H; C₆H₅ und HC=CHPh), 7.27–7.32 (m, 2 H; C₆H₅), 7.38–7.44 (m, 5 H; C₆H₅), 7.57–7.63 ppm (m, 2 H; C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 67.5 (d, ³*J*(P,C) = 3.0 Hz, 1 C; C-5/C₅H₃), 70.3 (5 C; C₅H₅), 70.4 (1 C; C-4/C₅H₃), 72.4 (d, ²*J*(P,C) = 3.5 Hz, 1 C; C-3/C₅H₃), 76.2 (d, ¹*J*(P,C) = 8.8 Hz, 1 C; C-2/C₅H₃), 88.7 (d, ²*J*(P,C) = 21.0 Hz, 1 C; C-1/C₅H₃), 125.5 (d, ³*J*(P,C) = 12.2 Hz, 1 C; HC=CHPh), 126.0 (2 C; *o*-C₆H₅CH=CH), 126.9 (1 C; *p*-C₆H₅CH=CH), 127.0 (d, ⁴*J*(P,C) = 1.5 Hz, 1 C; HC=CHPh), 127.8 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.1–128.3 (4 C; *m*-C₆H₅), 128.5 (2 C; *m*-C₆H₅CH=CH), 129.2 (1 C; *p*-C₆H₅), 132.0 (d, ²*J*(P,C) = 17.8 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 135.2 (d, ²*J*(P,C) = 21.3 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 137.2 (d, ¹*J*(P,C) = 9.0 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 137.8 (1 C; *i*-C₆H₅CH=CH), 139.8 ppm (d, ¹*J*(P,C) = 10.5 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = –22.1 ppm (s); EA (%): C₃₀H₂₅FeP (472.34 g·mol^{–1}) ber. C 76.28, H 5.33; gef. C 75.93, H 5.52. Die analytischen Daten entsprechen denen von (*S_p*)-**B-5a**.^[186]

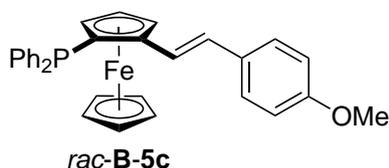
2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-chlorphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5b**)**

Die Synthese von *rac*-**B-5b** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV6 ausgehend von 4.10 g Diethyl-(4-chlorbenzyl)phosphonat, 4.0 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 2.00 g (5.02 mmol) 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-**B-3**). Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff erhalten (2.10 g, 4.14 mmol, 82 % bezogen auf 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen). Einkristalle von **B-5b** konnten durch Kristallisation aus Chloroform bei –30 °C erhalten werden.

Smp: 183–184 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 3.87 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, ³*J*(P,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-3/C₅H₃), 4.06 (s, 5 H; C₅H₅), 4.45 (dd, ³*J*(H,H) = 2.4, 2.4 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.87 (ddd, ³*J*(H,H) = 2.4 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.2 Hz, ⁴*J*(P,H) = 1.2 Hz, 1 H; H-5/C₅H₃), 6.72 (d, ³*J*(H,H) = 16.1 Hz, 1 H; HC=CHC₆H₄Cl), 7.14–7.21 (m, 3 H; C₆H₅ und HC=CHC₆H₄Cl), 7.21–7.28 (m, 5 H; C-3/C₆H₄Cl und C₆H₅), 7.29–7.34 (m, 2 H; C-2/C₆H₄Cl), 7.39–7.45 (m, 3 H; C₆H₅), 7.57–7.64 ppm (m, 2 H; C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 67.5 (d, ³*J*(P,C) = 3.0 Hz, 1 C; C-5/C₅H₃),

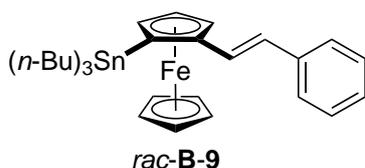
70.4 (5 C; C₅H₅), 70.6 (1 C; C-4/C₅H₃), 72.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-3/C₅H₃), 76.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₅H₃), 88.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₅H₃), 125.7 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.5 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHC₆H₄Cl), 126.3 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11.9 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHC₆H₄Cl), 127.1 (2 C; C-2/C₆H₄Cl), 127.8 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.1–128.3 (4 C; *m*-C₆H₅), 128.7 (2 C; C-3/C₆H₄Cl), 129.3 (1 C; *p*-C₆H₅), 132.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.8 \text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅), 132.3 (1 C; C-4/C₆H₄Cl), 135.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.1 \text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅), 136.3 (1 C; C-1/C₆H₄Cl), 137.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 8.3 \text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.7 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.3 \text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) $\delta = -22.3 \text{ ppm}$ (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₀H₂₄ClFeP: 506.0649, gef. 506.0561 [*M*]⁺; EA (%): C₃₀H₂₄ClFeP (506.78 g·mol⁻¹) ber. C 71.10, H 4.77; gef. C 71.02, H 4.82.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-methoxyphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5c**)



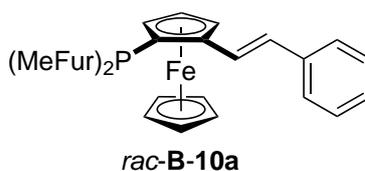
Die Synthese von *rac*-**B-5c** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV6 ausgehend von 4.02 g Diethyl-(4-methoxybenzyl)phosphonat, 4.0 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 2.00 g (5.02 mmol) 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-**B-3**). Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff erhalten (0.96 g, 1.91 mmol, 38 % bezogen auf 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen).

Smp: 134–137 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 3.81$ (s, 3 H; OMe), 3.82–3.86 (m, 1 H; H-3/C₅H₃), 4.06 (s, 5 H; C₅H₅), 4.42 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.3, 2.3 \text{ Hz}$, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.84–4.88 (m, 1 H; H-5/C₅H₃), 6.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.1 \text{ Hz}$, 1 H; HC=CHC₆H₄OMe), 6.82–6.88 (m, 2 H; H-3/C₆H₄OMe), 7.06 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.1 \text{ Hz}$, $^4J(\text{P,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1 H; HC=CHC₆H₄OMe), 7.15–7.28 (m, 5 H; C₆H₅), 7.32–7.37 (m, 2 H; H-2/C₆H₄OMe), 7.38–7.46 (m, 3 H; C₆H₅), 7.57–7.65 ppm (m, 2 H; C₆H₅); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 55.3$ (1 C; OMe), 67.3 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/C₅H₃), 70.2 (1 C; C-4/C₅H₃), 70.3 (5 C; C₅H₅), 72.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.5 \text{ Hz}$, 1 C; C-3/C₅H₃), 75.7 (d, $^1J(\text{P,C}) = 8.5 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₅H₃), 89.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.2 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₅H₃), 114.0 (2 C; C-3/C₆H₄OMe), 123.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 11.9 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHC₆H₄OMe), 126.6 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHC₆H₄OMe), 127.1 (2 C; C-2/C₆H₄OMe), 127.7 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.0–128.2 (4 C; *m*-C₆H₅), 129.2 (1 C; *p*-C₆H₅), 130.7 (1 C; C-1/C₆H₄OMe), 132.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.5 \text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅), 135.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.1 \text{ Hz}$, 2 C; *o*-C₆H₅), 137.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 8.8 \text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.4 \text{ Hz}$, 1 C; *i*-C₆H₅), 158.8 ppm (1 C; C-4/C₆H₄OMe); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) $\delta = -21.9 \text{ ppm}$ (s); EA (%): C₃₁H₂₇FeOP (502.36 g·mol⁻¹) ber. C 74.12, H 5.42; gef. C 73.83, H 5.43.

2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-9**)

Die Synthese von *rac*-**B-9** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV6 ausgehend von 15.11 g Diethylbenzylphosphonat, 17.1 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 10.75 g (21.4 mmol) 2-(Tri-*n*-butylstannyl)formylferrocen (*rac*-**B-8**). Die Titelverbindung wurde als dunkelrotes Öl nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Dichlormethan (7:1)) erhalten (10.50 g, 18.2 mmol, 85 % bezogen auf 2-(Tri-*n*-butylstannyl)formylferrocen).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.96 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 9 H; CH_3), 1.08–1.25 (m, 6 H; SnCH_2), 1.37–1.48 (m, 6 H; CH_3CH_2), 1.57–1.75 (m, 6 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.12 (s, 5 H; C_5H_5), 4.16 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.50 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3, 2.3 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.77–4.81 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.71 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.0 Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 6.87 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.0 Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 7.22–7.28 (m, 1 H; *p*- C_6H_5), 7.33–7.39 (m, 2 H; *m*- C_6H_5), 7.41–7.46 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 10.7 ($^1J(^{117}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 331.6 Hz, $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 347.2 Hz, 3 C; SnCH_2), 13.7 (3 C; CH_3), 27.5 ($^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 59.2 Hz, 3 C; $\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 29.4 ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 19.0 Hz, 3 C; SnCH_2CH_2), 67.1 ($^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 28.8 Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 69.1 (s, 5 C; C_5H_5), 71.6 (1 C; C-2/ C_5H_3), 71.7 ($^3J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 36.2 Hz, 1 C; C-4/ C_5H_3), 75.8 ($^2J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ = 40.4 Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 88.9 (1 C; C-1/ C_5H_3), 125.7 (2 C; *o*- C_6H_5), 126.0 (1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 126.6 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.7 (2 C; *m*- C_6H_5), 128.7 (1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 138.1 ppm (1 C; *i*- C_6H_5); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ NMR (186.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C, SnMe_4) δ = -22.0 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{FeSn}$: 578.1659, gef. 578.1695 [M] $^+$.

2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-10a**)

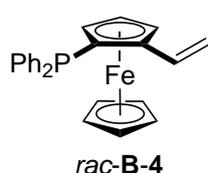
Die Synthese von *rac*-**B-10a** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV6 ausgehend von 1.02 g Diethylbenzylphosphonat, 1.5 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 0.75 g (1.85 mmol) 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen (*rac*-**B-7**). Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff erhalten (0.69 g, 1.44 mmol, 78 % bezogen auf 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen). Einkristalle von **B-10a** konnten durch Kristallisation aus Chloroform bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 109–111 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.28 (br, 3 H; CH_3), 2.43 (br, 3 H; CH_3), 4.05 (s, 5 H; C_5H_5), 4.46 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5, 2.5 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.56 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.3 Hz, $^3J(\text{P,H})$ = 1.3 Hz, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.76–4.80 (m, 1 H; H-5/ C_5H_3), 5.88–5.93 (m, 1 H; H-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.07–6.12 (m, 1 H; H-4/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.40–6.44 (m, 1 H; H-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$), 6.72–6.81 (m, 2 H; H-3/ $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HC}=\text{CHPh}$), 7.21–7.27 (m, 1 H; *p*- C_6H_5), 7.27–7.39 (m, 3 H; *m*- C_6H_5 und $\text{HC}=\text{CHPh}$), 7.45–7.52 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 13.9 (1 C; CH_3), 14.0 (1 C; CH_3),

67.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4.5 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/C₅H₃), 70.2 (5 C; C₅H₅), 70.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 C; C-4/C₅H₃), 73.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₅H₃), 74.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-3/C₅H₃), 88.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 25.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-1/C₅H₃), 106.8 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4.7 \text{ Hz}$, 1 C; C-4/C₄H₂O), 107.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 6.4 \text{ Hz}$, 1 C; C-4/C₄H₂O), 120.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 19.1 \text{ Hz}$, 1 C; C-3/C₄H₂O), 122.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 23.7 \text{ Hz}$, 1 C; C-3/C₄H₂O), 125.6 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.1 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHPh), 126.0 (2 C; *o*-C₆H₅), 126.8 (1 C; *p*-C₆H₅), 126.9 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1 C; HC=CHPh), 128.6 (2 C; *m*-C₆H₅), 137.9 (1 C; *i*-C₆H₅), 149.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 4.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₄H₂O), 150.4 (d, $^1J(\text{P,C}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 C; C-2/C₄H₂O), 156.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.0 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/C₄H₂O), 156.6 ppm (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.5 \text{ Hz}$, 1 C; C-5/C₄H₂O); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) $\delta = -71.4 \text{ ppm}$ (s); EA (%): C₂₈H₂₅FeO₂P (480.32 g·mol⁻¹) ber. C 70.02, H 5.25; gef. C 69.90, H 5.49.

4.3.8 Synthese der Alkenylferrocene über eine Heck-Mizoroki-Reaktion

2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**)



Zu der Suspension von Methyltriphenylphosphoniumbromid (4.31 g, 12.1 mmol, 1.2 Äq.) in 100 mL Tetrahydrofuran wird bei 0 °C innerhalb von 10 Minuten eine Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (4.4 mL, 11.0 mmol, 1.1 Äq.) gegeben und anschließend für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen (*rac*-**B-3**) (4.00 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) in 25 mL Tetrahydrofuran zugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionsmischung für 12 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach der Zugabe von gesättigter Natriumchloridlösung wird die organische Phase abgetrennt und dreimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine Schicht Aluminiumoxid (Dichlormethan) filtriert. Die Titelverbindung wird als oranger Feststoff erhalten (3.55 g, 8.96 mmol, 89% bezogen auf 2-(Diphenylphosphino)formylferrocen).

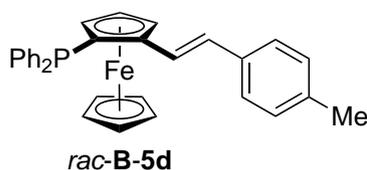
^1H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): $\delta = 3.71\text{--}3.74$ (m, 1 H), 4.03 (s, 5 H), 4.34 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$, 2.5 Hz, 1 H), 4.72–4.75 (m, 1 H), 5.04 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.8 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 5.39 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 17.4 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, $^5J(\text{P,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H), 6.75 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 17.4$, 10.8 Hz, $^4J(\text{P,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.12–7.17 (m, 2 H), 7.21–7.25 (m, 3 H), 7.37–7.42 (m, 3 H), 7.53–7.58 ppm (m, 2 H); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) $\delta = -21.8 \text{ ppm}$ (s). Die analytischen Daten entsprechen denen von (*S_p*)-**B-4**.^[186]

Allgemeine Synthesevorschrift ASV7

Zu der Lösung von 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**) (1.0 Äq.) in DMF (22 mL/mmol) werden das Arylhalogenid (1.5 Äq.), Pd(OAc)₂ (0.05 Äq.), K₂CO₃ (10 Äq.) und [N(*n*-Bu)₄]Br (2.0 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird sorgsam entgast und anschließend für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird Wasser hinzugegeben (100 mL) und mit Diethylether extrahiert (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Extrakt-

te werden mit Wasser gewaschen (2×50 mL), über MgSO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck aufkonzentriert und säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gereinigt.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-methylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5d**)

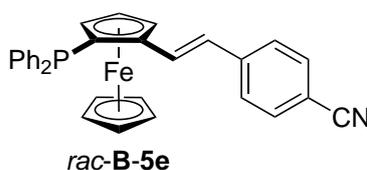


Die Synthese von *rac*-**B-5d** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 ausgehend von 0.95 g (2.38 mmol) 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**), 0.78 g 4-Iodtoluol, 27 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 3.31 g K_2CO_3 und 1.54 g $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (4:1)) erhalten (0.75 g, 1.55 mmol, 65 % bezogen auf 2-Diphenylphosphinovinylferrocen).

Die Verfolgung dieser Reaktion mittels NMR Spektroskopie erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 unter der Zugabe von 1.0 Äq. Acenaphthen als internem Standard. Proben der Reaktionslösung (ca. 0.5 mL) wurden in definierten Zeitintervallen genommen. Die Lösung wurde nach Zugabe von Diethylether (5 mL) über eine Schicht Kieselgel filtriert und unter vermindertem Druck aufkonzentriert.

Smp: 160–162 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.32 (s, 3 H; Me), 3.81–3.84 (m, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.05 (s, 5 H; C_5H_5), 4.42 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5, 2.5 Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.87 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, $^4J(\text{P,H})$ = 1.4 Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.75 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 16.1 Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.08–7.25 (m, 8 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$, H-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ und C_6H_5), 7.27–7.32 (m, 2 H; H-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.38–7.45 (m, 3 H; C_6H_5), 7.57–7.64 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 21.2 (1 C; Me), 67.4 (d, $^3J(\text{P,C})$ = 3.0 Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 70.3–70.4 (6 C; C_5H_5 und C-4/ C_5H_3), 72.2 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 3.5 Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 76.0 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 8.7 Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 89.0 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 21.0 Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 124.3 (d, $^3J(\text{P,C})$ = 11.9 Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$), 125.9 (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 127.0 (d, $^4J(\text{P,C})$ = 1.5 Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Me}$), 127.7 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.0–128.2 (4 C; *m*- C_6H_5), 129.19 (1 C; *p*- C_6H_5), 129.25 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 132.0 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 17.4 Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 135.0 (1 C; C-1/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.2 (d, $^2J(\text{P,C})$ = 21.0 Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 136.7 (1 C; C-4/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 137.3 (d, $^1J(\text{P,C})$ = 8.4 Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.8 ppm (d, $^1J(\text{P,C})$ = 10.7 Hz, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) δ = –22.0 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeP}$: 486.1195, gef. 486.1208 [M] $^+$; EA (%): $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeP}$ (486.36 g·mol $^{-1}$) ber. C 76.55, H 5.60; gef. C 76.00, H 5.77.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-cyanophenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5e**)

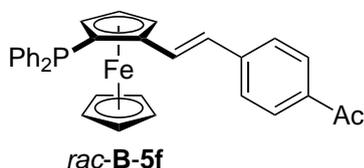


Die Synthese von *rac*-**B-5e** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 ausgehend von 0.43 g (1.08 mmol) 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**), 0.30 g 4-Brombenzonitril, 12 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 1.50 g K_2CO_3 und 0.70 g $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$. Die Titelverbindung wurde als roter Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (4:1)) erhalten (0.31 g, 0.62 mmol, 58 % bezogen auf 2-Diphenylphosphinovinylferrocen). Einkristalle von **B-5e**

konnten durch Kristallisation aus Chloroform bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Smp: $197\text{--}198\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 3.92\text{--}3.95$ (m, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.07 (s, 5 H; C_5H_5), 4.52 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5, 2.5$ Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.89 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 1.3$ Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CN}$), 7.14–7.20 (m, 2 H; *o*- C_6H_5), 7.21–7.28 (m, 3 H; C_6H_5), 7.36 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 2.6$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CN}$), 7.40–7.47 (m, 5 H; H-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ und C_6H_5), 7.53–7.57 (m, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 7.58–7.63 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 67.8$ (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.8$ Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 70.5 (5 C; C_5H_5), 71.1 (1 C; C-4/ C_5H_3), 73.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.4$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 77.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.6$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 87.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.4$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 109.5 (1 C; C-4/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 119.2 (1 C; CN), 124.8 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.8$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CN}$), 126.2 (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 127.9 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.1–128.4 (4 C; *m*- C_6H_5), 129.4 (1 C; *p*- C_6H_5), 130.1 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.0$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CN}$), 132.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.5$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 132.3 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 135.1 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.4$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 136.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 8.3$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.0$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 142.1 ppm (1 C; C-1/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4) $\delta = -22.7$ ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeNP}$: 497.0991, gef. 497.1012 [M] $^+$; EA (%): $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeNP}$ ($497.35\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 74.86, H 4.86, N 2.82; gef. C 73.71, H 4.85, N 2.84.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-acetylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5f**)

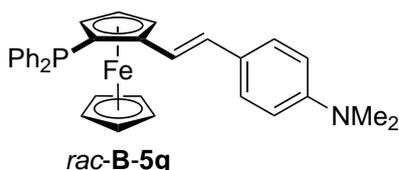


Die Synthese von *rac*-**B-5f** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 ausgehend von 0.70 g (1.77 mmol) 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**), 0.53 g 4'-Bromacetophenon, 20 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 2.45 g K_2CO_3 und 1.14 g $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]\text{Br}$. Die Titelverbindung wurde als roter Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (4:1)) erhalten (0.42 g, 0.82 mmol, 46 % bezogen auf 2-Diphenylphosphinovinylferrocen).

Smp: $118\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 2.60$ (s, 3 H; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.93–3.96 (m, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.10 (s, 5 H; C_5H_5), 4.52 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5, 2.5$ Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.93 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 1.4$ Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 7.19–7.30 (m, 5 H; C_6H_5), 7.40 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 2.5$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 7.43–7.47 (m, 3 H; C_6H_5), 7.47–7.51 (m, 2 H; H-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 7.60–7.68 (m, 2 H; *o*- C_6H_5), 7.89–7.93 ppm (m, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ac}$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 26.4$ (1 C; $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 67.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.3$ Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 70.4 (5 C; C_5H_5), 70.9 (1 C; C-4/ C_5H_3), 72.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.4$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 76.8 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.4$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 87.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.9$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 125.6 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.9$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 125.8 (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 127.8 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.0–128.4 (4 C; *m*- C_6H_5), 128.7 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 129.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.0$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{Ac}$), 129.3 (1 C; *p*- C_6H_5), 132.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 17.7$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 135.09 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.0$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 135.14 (1 C;

C-4/C₆H₄Ac), 136.9 (d, ¹J(P,C) = 8.8 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.6 (d, ¹J(P,C) = 10.0 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 142.4 (1 C; C-1/C₆H₄Ac), 197.3 ppm (1 C; C(O)CH₃); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -22.4 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₂H₂₇FeOP: 514.1144, gef. 514.1075 [M]⁺.

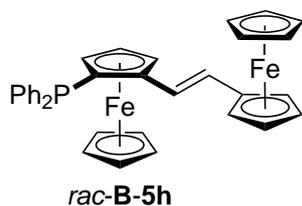
2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-(4-dimethylaminophenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5g**)



Die Synthese von *rac*-**B-5g** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 ausgehend von 0.70 g (1.77 mmol) 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**), 0.53 g 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin, 20 mg Pd(OAc)₂, 2.45 g K₂CO₃ und 1.14 g [N(*n*-Bu)₄]Br. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (4:1)) erhalten (48 mg, 0.093 mmol, 5% bezogen auf 2-Diphenylphosphinovinylferrocen). Einkristalle von **B-5g** konnten durch Kristallisation aus Chloroform bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 173–174 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 2.95 (s, 6 H; CH₃), 3.78 (ddd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, ³J(P,H) = 1.4 Hz, 1 H; H-3/C₅H₃), 4.04 (s, 5 H; C₅H₅), 4.38 (dd, ³J(H,H) = 2.4, 2.4 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.84 (ddd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, ⁴J(P,H) = 1.4 Hz, 1 H; H-5/C₅H₃), 6.63–6.69 (m, 2 H; H-3/C₆H₄NMe₂), 6.71 (d, ³J(H,H) = 16.0 Hz, 1 H; HC=CHC₆H₄NMe₂), 6.96 (dd, ³J(H,H) = 16.0 Hz, ⁴J(P,H) = 2.2 Hz, 1 H; HC=CHC₆H₄NMe₂), 7.14–7.25 (m, 5 H; C₆H₅), 7.27–7.32 (m, 2 H; H-2/C₆H₄NMe₂), 7.38–7.43 (m, 3 H; C₆H₅), 7.56–7.60 ppm (m, 2 H; *o*-C₆H₅); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 40.5 (2 C; CH₃), 67.1 (d, ³J(P,C) = 3.3 Hz, 1 C; C-5/C₅H₃), 70.0 (1 C; C-4/C₅H₃), 70.2 (5 C; C₅H₅), 71.9 (d, ²J(P,C) = 3.4 Hz, 1 C; C-3/C₅H₃), 75.3 (d, ¹J(P,C) = 7.9 Hz, 1 C; C-2/C₅H₃), 90.0 (d, ²J(P,C) = 21.1 Hz, 1 C; C-1/C₅H₃), 112.6 (2 C; C-3/C₆H₄NMe₂), 120.8 (d, ³J(P,C) = 11.9 Hz, 1 C; HC=CHC₆H₄NMe₂), 126.5 (1 C; C-1/C₆H₄NMe₂), 127.0 (2 C; C-2/C₆H₄NMe₂), 127.3 (d, ⁴J(P,C) = 1.4 Hz, 1 C; HC=CHC₆H₄NMe₂), 127.7 (1 C; *p*-C₆H₅), 128.0–128.2 (4 C; *m*-C₆H₅), 129.1 (1 C; *p*-C₆H₅), 132.1 (d, ²J(P,C) = 17.5 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 135.2 (d, ²J(P,C) = 21.0 Hz, 2 C; *o*-C₆H₅), 137.4 (d, ¹J(P,C) = 8.5 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 139.9 (d, ¹J(P,C) = 10.7 Hz, 1 C; *i*-C₆H₅), 149.7 ppm (1 C; C-4/C₆H₄NMe₂); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -21.7 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₂H₃₁FeNP: 516.1538, gef. 516.1520 [M+H]⁺; EA (%): C₃₂H₃₀FeNP (515.41 g·mol⁻¹) ber. C 74.57, H 5.87, N 2.72; gef. C 73.73, H 6.06, N 2.75.

2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-ferrocenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-5h**)



Die Synthese von *rac*-**B-5h** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV7 ausgehend von 0.70 g (1.77 mmol) 2-Diphenylphosphinovinylferrocen (*rac*-**B-4**), 0.83 g Iodferrocen, 20 mg Pd(OAc)₂, 2.45 g K₂CO₃ und 1.14 g [N(*n*-Bu)₄]Br. Die Titelverbindung wurde als roter Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Diethylether (4:1)) erhalten (70 mg, 0.12 mmol, 7% bezogen

auf 2-Diphenylphosphinovinylferrocen).

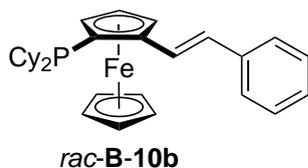
Smp: 212 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.72 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 1.3$ Hz, 1 H; H-3/ C_5H_3), 3.95 (s, 5 H; C_5H_5), 4.07 (s, 5 H; C_5H_5), 4.16–4.20 (m, 2 H; C_5H_4), 4.32 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$, 1.3 Hz, 1 H; C_5H_4), 4.34–4.37 (m, 2 H; C_5H_4 und H-4/ C_5H_3), 4.74 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 1.3$ Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.0$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHFc}$), 6.70 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 16.0$ Hz, $^4J(\text{P,H}) = 2.0$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHFc}$), 7.18–7.30 (m, 5 H; C_6H_5), 7.38–7.43 (m, 3 H; C_6H_5), 7.54–7.60 ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 66.2 (1 C; C_5H_4), 66.7 (1 C; C_5H_4), 67.2 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.8$ Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 68.5 (1 C; C_5H_4), 68.6 (1 C; C_5H_4), 69.2 (5 C; C_5H_5), 69.7 (1 C; C-4/ C_5H_3), 70.3 (5 C; C_5H_5), 71.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2.9$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 75.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 7.5$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 83.8 (1 C; *i*- C_5H_4), 89.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.0$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 122.2 (d, $^3J(\text{P,C}) = 10.9$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHFc}$), 125.1 (d, $^4J(\text{P,C}) = 2.2$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHFc}$), 127.9 (1 C; *p*- C_6H_5), 128.0–128.3 (4 C; *m*- C_6H_5), 129.1 (1 C; *p*- C_6H_5), 132.2 (d, $^2J(\text{P,C}) = 18.0$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 135.0 (d, $^2J(\text{P,C}) = 20.8$ Hz, 2 C; *o*- C_6H_5), 137.1 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.1$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5), 139.6 ppm (d, $^1J(\text{P,C}) = 10.8$ Hz, 1 C; *i*- C_6H_5); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) δ = –21.2 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Fe}_2\text{P}$: 580.0701, gef. 580.0667 [M] $^+$.

4.3.9 Synthese der Phosphinoalkenylferrocene *rac*-B-10

Allgemeine Synthesevorschrift ASV8

Zu einer Lösung von 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-9) (1.0 Äq.) in Tetrahydrofuran (10 mL/mmol) wird bei –78 °C innerhalb von 10 Minuten die Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (1.1 Äq.) gegeben und anschließend eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Chlorphosphin (1.1 Äq.) zugegeben, 30 Minuten bei –78 °C und weitere 12 Stunden nach Entfernung des Kältebades gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe von Wasser dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

2-Dicyclohexylphosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-10b)



Die Synthese von *rac*-B-10b erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV8 ausgehend von 2.50 g (4.33 mmol) 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-9), 1.9 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 1.11 g Dicyclohexylchlorphosphin. Die Titelverbindung wurde als roter Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Dichlormethan (7:1)) und Umkristallisation aus *n*-Pentan bei –30 °C erhalten (1.27 g, 2.62 mmol, 61 % bezogen auf 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen). Einkristalle von B-10b konnten durch Kristallisation aus *n*-Hexan

bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Smp: $135\text{--}137\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 0.60\text{--}1.76$ (m, 17 H; C_6H_{11}), $1.78\text{--}1.93$ (m, 3 H; C_6H_{11}), $1.96\text{--}2.09$ (m, 1 H; C_6H_{11}), $2.36\text{--}2.47$ (m, 1 H; C_6H_{11}), 4.03 (s, 5 H; C_5H_5), $4.13\text{--}4.16$ (m, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.36 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.3, 2.3$ Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), $4.70\text{--}4.73$ (m, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHPh}$), $7.12\text{--}7.18$ (m, 1 H; *p*- C_6H_5), $7.20\text{--}7.29$ (m, 3 H; *m*- C_6H_5 und $\text{HC}=\text{CHPh}$), $7.39\text{--}7.44$ ppm (m, 2 H; *o*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 26.2$ (1 C; C-4/ C_6H_{11}), 26.5 (1 C; C-4/ C_6H_{11}), $27.2\text{--}27.8$ (4 C; C_6H_{11}), 28.9 (d, $J(\text{P,C}) = 3.6$ Hz, 1 C; C_6H_{11}), 29.8 (d, $J(\text{P,C}) = 8.2$ Hz, 1 C; C_6H_{11}), 31.3 (d, $J(\text{P,C}) = 17.3$ Hz, 1 C; C_6H_{11}), 32.7 (d, $J(\text{P,C}) = 19.8$ Hz, 1 C; C_6H_{11}), 32.9 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.2$ Hz, 1 C; C-1/ C_6H_{11}), 35.5 (d, $^1J(\text{P,C}) = 13.4$ Hz, 1 C; C-1/ C_6H_{11}), 65.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 2.3$ Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 69.5 (1 C; C-4/ C_5H_3), 70.4 (5 C; C_5H_5), 70.5 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4.5$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 77.6 (d, $^1J(\text{P,C}) = 19.9$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 88.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 18.6$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 125.1 (1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 125.9 (2 C; *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 126.6 (1 C; *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 127.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 12.5$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 128.6 (2 C; *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 138.1 ppm (1 C; *i*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, H_3PO_4) $\delta = -14.7$ ppm (s); EA (%): $\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{FeP}$ ($484.43\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 74.38, H 7.70; gef. C 73.93, H 7.72.

2-Di(2-tolyl)phosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-10c)

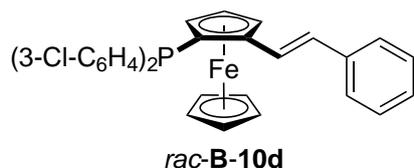


Die Synthese von *rac*-B-10c erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV8 ausgehend von 2.50 g (4.33 mmol) 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-9), 1.9 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 1.18 g Di(2-tolyl)chlorphosphin. Die Titelverbindung wurde als oranger Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Dichlormethan (7:1)) erhalten (0.63 g , 1.26 mmol , 29% bezogen auf 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen).

Smp: $167\text{--}168\text{ }^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 2.18$ (d, $^4J(\text{P,H}) = 1.2$ Hz, 3 H; CH_3), 2.93 (s, 3 H; CH_3), $3.97\text{--}4.00$ (m, 1 H; H-3/ C_5H_3), 4.05 (s, 5 H; C_5H_5), 4.50 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1 H; H-4/ C_5H_3), 4.93 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 1 H; H-5/ C_5H_3), 6.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz, 1 H; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 6.85 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.0$ Hz, $^3J(\text{P,H}) = 4.3$ Hz, 1 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), $6.98\text{--}7.06$ (m, 2 H), $7.08\text{--}7.14$ (m, 2 H), $7.15\text{--}7.23$ (m, 3 H), $7.27\text{--}7.34$ (m, 4 H), $7.37\text{--}7.42$ ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, TMS): $\delta = 20.9$ (d, $^3J(\text{P,C}) = 19.1$ Hz, 1 C; CH_3), 22.0 (d, $^3J(\text{P,C}) = 23.9$ Hz, 1 C; CH_3), 67.5 (d, $^3J(\text{P,C}) = 3.4$ Hz, 1 C; C-5/ C_5H_3), 70.2 (5 C; C_5H_5), 70.5 (1 C; C-4/ C_5H_3), 72.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.3$ Hz, 1 C; C-3/ C_5H_3), 76.3 (d, $^1J(\text{P,C}) = 9.0$ Hz, 1 C; C-2/ C_5H_3), 88.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 21.6$ Hz, 1 C; C-1/ C_5H_3), 125.5 (1 C; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 125.68 (1 C; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 125.72 (d, $^3J(\text{P,C}) = 15.5$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 126.0 (2 C; *o*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 126.78 (1 C; *p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 126.83 (d, $^4J(\text{P,C}) = 1.3$ Hz, 1 C; $\text{HC}=\text{CHPh}$), 127.6 (1 C; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 128.5 (2 C; *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$), 129.2 (1 C; $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.7 (d, $^3J(\text{P,C}) = 4.1$ Hz, 1 C; C-6/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 129.9 (d, $^3J(\text{P,C}) = 5.7$ Hz, 1 C; C-6/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$), 131.3 (d, $^2J(\text{P,C}) =$

2.3 Hz, 1 C; C-3/C₆H₄CH₃), 134.7 (d, ¹J(P,C) = 8.3 Hz, 1 C; C-2/C₆H₄CH₃), 136.2 (1 C; C₆H₄CH₃), 137.9 (1 C; *i*-C₆H₅CH=CH), 139.6 (d, ¹J(P,C) = 13.3 Hz, 1 C; C-2/C₆H₄CH₃), 140.2 (d, ²J(P,C) = 23.7 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄CH₃), 143.3 ppm (d, ²J(P,C) = 28.6 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄CH₃); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -41.5 ppm (s); EA (%): C₃₂H₂₉FeP (500.39 g·mol⁻¹) ber. C 76.81, H 5.84; gef. C 76.35, H 5.84.

2-Di(3-chlorphenyl)phosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-10d**)



Die Synthese von *rac*-**B-10d** erfolgte nach der allgemeinen Synthesevorschrift ASV8 ausgehend von 2.80 g (4.85 mmol) 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-9**), 2.1 mL einer Lösung von *n*-BuLi (2.5 M) und 1.54 g Di(3-chlorphenyl)chlorphosphin. Die Titelverbindung wurde

als oranger Feststoff nach säulenchromatographischer Reinigung (*n*-Hexan:Dichlormethan (7:1)) erhalten (1.35 g, 2.50 mmol, 52% bezogen auf 2-(Tri-*n*-butylstannyl)-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen). Einkristalle von **B-10d** konnten durch Kristallisation aus Chloroform bei -30 °C erhalten werden.

Smp: 154 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 3.81–3.85 (m, 1 H; H-3/C₅H₃), 4.09 (s, 5 H; C₅H₅), 4.49 (dd, ³J(H,H) = 2.5, 2.5 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.90–4.93 (m, 1 H; H-5/C₅H₃), 6.79 (d, ³J(H,H) = 16.1 Hz, 1 H; HC=CHPh), 7.04 (dddd, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(P,H) = 7.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2, 1.2 Hz, 1 H; H-6/C₆H₄Cl), 7.11–7.25 (m, 5 H), 7.28–7.34 (m, 2 H), 7.34–7.48 (m, 5 H), 7.58 ppm (ddd, ³J(P,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2, 1.2 Hz, 1 H; H-2/C₆H₄Cl); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 67.9 (d, ³J(P,C) = 3.6 Hz, 1 C; C-5/C₅H₃), 70.4 (5 C; C₅H₅), 70.8 (1 C; C-4/C₅H₃), 72.1 (d, ²J(P,C) = 3.6 Hz, 1 C; C-3/C₅H₃), 74.4 (d, ¹J(P,C) = 8.4 Hz, 1 C; C-2/C₅H₃), 89.0 (d, ²J(P,C) = 22.3 Hz, 1 C; C-1/C₅H₃), 124.8 (d, ³J(P,C) = 12.1 Hz, 1 C; HC=CHPh), 126.0 (2 C; *o*-C₆H₅CH=CH), 127.1 (1 C; *p*-C₆H₅CH=CH), 127.5 (d, ⁴J(P,C) = 1.6 Hz, 1 C; HC=CHPh), 128.4 (1 C; C₆H₄Cl), 128.6 (2 C; *m*-C₆H₅CH=CH), 129.5–129.7 (3 C; C₆H₄Cl), 130.1 (d, ²J(P,C) = 17.9 Hz, 1 C; C-6/C₆H₄Cl), 131.7 (d, ¹J(P,C) = 19.0 Hz, 1 C; C₆H₄Cl), 133.0 (d, ¹J(P,C) = 21.4 Hz, 1 C; C₆H₄Cl), 134.4 (d, ³J(P,C) = 8.4 Hz, 1 C; C-3/C₆H₄Cl), 134.5 (d, ³J(P,C) = 5.9 Hz, 1 C; C-3/C₆H₄Cl), 134.6 (d, ²J(P,C) = 21.8 Hz, 1 C; C-2/C₆H₄Cl), 137.6 (1 C; *i*-C₆H₅CH=CH), 139.2 (d, ¹J(P,C) = 12.5 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄Cl), 141.6 ppm (d, ¹J(P,C) = 14.7 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄Cl); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -20.7 ppm (s); EA (%): C₃₀H₂₃Cl₂FeP (542.23 g·mol⁻¹) ber. C 66.57, H 4.28; gef. C 66.35, H 4.39.

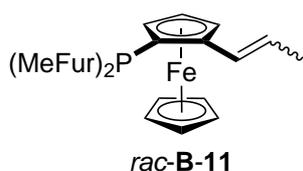
Di(3-chlorphenyl)chlorphosphin

Zu Magnesiumspänen (2.00 g, 82.3 mmol, 2.1 Äq.), die mit Diethylether bedeckt sind, wird eine Lösung von 1-Brom-3-chlorbenzol (9.7 mL, 15.75 g, 82.3 mmol, 2.1 Äq.) in 150 mL Diethylether so schnell gegeben, dass die Reaktionslösung gelinde siedet. Nach beendeter Zugabe wird für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit 150 mL Tetrahydrofuran verdünnt und auf -40 °C abgekühlt. Hierzu werden innerhalb von 30 Minuten (Diethylamino)dichlorphosphin (8.03 g, 39.2 mmol, 1.0 Äq.) zugetropft. Nach

beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch zunächst auf 25 °C erwärmt und schließlich für zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach der vorsichtigen Hydrolyse des überschüssigen Grignard-Reagenz werden 250 mL Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wird in Toluol (100 mL) aufgenommen und nach Zugabe von Phosphortrichlorid (3.8 mL, 5.92 g, 43.1 mmol, 1.1 Äq.) für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile durch Vakuumdestillation (100 °C, 1 mbar) entfernt. Die Titelverbindung wird als hellgelbes Öl erhalten (9.75 g, 33.7 mmol, 86 % bezogen auf (Diethylamino)dichlorphosphin).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 7.31–7.49 (m, 6 H), 7.53–7.61 ppm (m, 2 H); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 77.0 ppm (s).

4.3.10 Wittig-Reaktion an 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen (*rac*-**B-7**)



Zu der Suspension von Ethyltriphenylphosphoniumbromid (1.01 g, 2.71 mmol, 1.1 Äq.) und Lithiumbromid (235 mg, 2.71 mmol, 1.1 Äq.) in 20 mL Tetrahydrofuran wird bei –78 °C innerhalb von 5 Minuten eine Lösung von Phenyllithium in Dibutylether (1.4 mL, 2.71 mmol, 1.1 Äq.) gegeben und anschließend das Kältebad entfernt. Nach Rühren bei 25 °C für 30 Minuten wird erneut auf –78 °C abgekühlt, 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen (1.00 g, 2.46 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und 5 Minuten gerührt. Anschließend werden erneut Lithiumbromid (235 mg, 2.71 mmol, 1.1 Äq.) und eine Lösung von Phenyllithium in Dibutylether (1.4 mL, 2.71 mmol, 1.1 Äq.) hinzugefügt; die Reaktionsmischung wird für je 30 Minuten bei –78, 25 und –78 °C gerührt. Daraufhin werden zunächst 200 mg *tert*-Butanol (2.71 mmol, 1.1 Äq.) und darauffolgend 332 mg Kalium-*tert*-butanolat (2.95 mmol, 1.2 Äq.) zugegeben und eine Stunde bei 25 °C gerührt. Nach der Zugabe einer gesättigten Natriumchloridlösung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Diethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird durch eine Schicht Aluminiumoxid (Dichlormethan) filtriert. Die Titelverbindung wird als *E:Z* Isomerengemisch in Form eines orangen Öls erhalten (480 mg, 1.15 mmol, 47 % bezogen auf 2-(Di(5-methylfuran-2-yl)phosphino)formylferrocen).

HRMS: *m/z*: ber. für C₂₃H₂₃FeO₂P: 418.0780, gef. 418.0784 [*M*]⁺; (*Z*)-**B-11**: ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 1.77 (dd, ³*J*(H,H) = 7.1 Hz, ⁴*J*(H,H) = 1.7 Hz, 3 H; HC=CHCH₃), 2.26 (br, 3 H; CH₃), 2.42 (br, 3 H; CH₃), 4.00 (s, 5 H; C₅H₅), 4.38 (dd, ³*J*(H,H) = 2.5, 2.5 Hz, 1 H; H-4/C₅H₃), 4.44–4.46 (m, 1 H; C₅H₃), 4.60–4.64 (m, 1 H; C₅H₃), 5.64 (dt, ³*J*(H,H) = 11.4, 7.1 Hz, 1 H; HC=CHCH₃), 5.86–5.92 (m, 1 H; C₄H₂O), 5.86–5.92 (m, 1 H; C₄H₂O), 6.31–6.36 (m, 1 H; C₄H₂O), 6.49–6.54 (m, 1 H; HC=CHCH₃), 6.71–6.76 ppm (m,

1 H; C₄H₂O); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -68.8 ppm (s); (*E*)-**B-11**: ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS) δ = 1.76 (dd, ³J(H,H) = 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 3H; HC=CHCH₃), 2.27 (br, 3H; CH₃), 2.42 (br, 3H; CH₃), 3.99 (s, 5H; C₅H₅), 4.32 (dd, ³J(H,H) = 2.5, 2.5 Hz, 1H; H-4/C₅H₃), 4.42–4.44 (m, 1H; C₅H₃), 4.54–4.57 (m, 1H; C₅H₃), 5.80–5.86 (m, 1H; HC=CHCH₃), 5.86–5.92 (m, 1H; C₄H₂O), 5.86–5.92 (m, 1H; C₄H₂O), 6.31–6.36 (m, 1H; C₄H₂O), 6.44–6.50 (m, 1H; HC=CHCH₃), 6.71–6.76 ppm (m, 1H; C₄H₂O); ³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = -69.1 ppm (s).

4.3.11 Oxidation der Phosphinoalkenylferrocene *rac*-**B-5** mit Schwefel

Allgemeine Synthesevorschrift ASV9

Das entsprechende Phosphinoalkenylferrocen *rac*-**B-5** (1.0 Äq.) gelöst in Dichlormethan wird bei 25 °C nach Zugabe von elementarem Schwefel (1.1 Äq.) für 30 Minuten gerührt. Das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Dichlormethan (1:0→0:1)) gereinigt. Die Titelverbindung wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-5a-S**)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 42.0 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₀H₂₅FePS: 504.0759, gef. 504.0709 [*M*]⁺.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-chlorphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5b-S**)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 41.9 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₀H₂₄ClFePS: 538.0370, gef. 538.0358 [*M*]⁺.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-methoxyphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5c-S**)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 42.1 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₁H₂₇FeOPS: 534.0865, gef. 534.0785 [*M*]⁺.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-methylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5d-S**)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 42.1 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₁H₂₇FePS: 518.0915, gef. 518.0855 [*M*]⁺.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-cyanophenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5e-S**)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, CDCl₃, 25 °C, H₃PO₄) δ = 41.7 ppm (s); HRMS: *m/z*: ber. für C₃₁H₂₄FeNPS: 529.0711, gef. 529.0633 [*M*]⁺.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-acetylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5f-S)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 41.8$ ppm (s); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FeOPS}$: 547.0943, gef. 547.0952 $[M+\text{H}]^+$.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-(4-dimethylaminophenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5g-S)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 42.3$ ppm (s); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{FeNPS}$: 548.1259, gef. 548.1188 $[M+\text{H}]^+$.

2-Diphenylphosphinothioyl-(2-(*E*)-ferrocenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-5h-S)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 42.2$ ppm (s); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{Fe}_2\text{PS}$: 612.0422, gef. 612.0352 $[M]^+$.

4.3.12 Oxidation der Phosphinoalkenylferrocene *rac*-B-5 mit Selen**Allgemeine Synthesevorschrift ASV10**

Das entsprechende Phosphinoalkenylferrocen *rac*-B-5 (1.0 Äq.) gelöst in Dichlormethan wird bei 25 °C nach Zugabe von elementarem Selen (1.1 Äq.) für 30 Minuten gerührt. Anschließend wird über eine Schicht Kieselgur filtriert und unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingengt. Die Titelverbindung wird in quantitativer Ausbeute erhalten.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-B-5a-Se)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.8$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 731.1$ Hz); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{FePSe}$: 552.0206, gef. 552.0197 $[M]^+$.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-(4-chlorphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5b-Se)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.6$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 730.5$ Hz); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{ClFePSe}$: 585.9814, gef. 585.9722 $[M]^+$.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-(4-methoxyphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5c-Se)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.9$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 730.4$ Hz); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeOPSe}$: 582.0312, gef. 582.0275 $[M]^+$.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-(4-methylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-B-5d-Se)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.9$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 730.8$ Hz); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FePSe}$: 566.0362, gef. 566.0327 $[M]^+$.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-(4-cyanophenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5e-*Se***)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.3$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 730.7$ Hz);
HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{FeNPSe}$: 577.0158, gef. 577.0108 $[M]^+$.

2-Diphenylphosphinoselenoyl-(2-(*E*)-(4-acetylphenyl)vinyl)ferrocen (*rac*-**B-5f-*Se***)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 30.5$ ppm (s, $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}) = 731.3$ Hz);
HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FeOPSe}$: 594.0312, gef. 594.0288 $[M]^+$.

4.4 Katalyseuntersuchungen

4.4.1 Synthese der Palladium(II)-Komplexe **B-13**

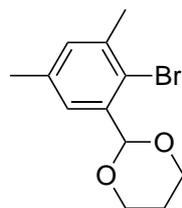
Der Komplex $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (30 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äq.) und 2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (*rac*-**B-5a**) (100 mg, 0.21 mmol, 2.0 Äq.) werden in Dichlormethan (15 mL) gelöst und bei 25 °C für eine Stunde gerührt. Die klare rote Lösung wird anschließend unter vermindertem Druck bis zur Trockne eingeengt. Der erhaltene Rückstand wird zunächst mit Diethylether (5×15 mL) und anschließend mit *n*-Hexan (15 mL) gewaschen, worauf die Titelverbindung als oranger Feststoff in einem Verhältnis *rac*:*meso* von 7:3 (96 mg, 0.09 mmol, 81 % bezogen auf $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$) erhalten wird. Einkristalle von *meso*-**B-13** wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **B-13** in Chloroform bei 25 °C erhalten.

Die Anwendung dieses Syntheseprotokolls auf $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$ (45 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äq.) und (*S_p*)-2-Diphenylphosphino-(2-(*E*)-phenylvinyl)ferrocen (150 mg, 0.32 mmol, 2.0 Äq.) ergibt (*S_p*,*S_p*)-**B-13** (152 mg, 0.14 mmol, 85 % bezogen auf $\text{Pd}(\text{cod})\text{Cl}_2$) als orangenen Feststoff.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_3PO_4) $\delta = 18.0$ (s; *rac*-**B-13**), 17.2 ppm (s; *meso*-**B-13**); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{ClFe}_2\text{P}_2\text{Pd}$: 1085.0826, gef. 1085.0761 $[M-\text{Cl}]^+$; EA (%): $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Pd}$ (1122.00 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 64.23, H 4.49; gef. C 63.83, H 4.54.

4.4.2 Synthese der Edukte

2-(2-Brom-2,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan

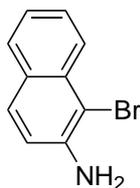


2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd (2.00 g, 9.4 mmol, 1.0 Äq.), 1,3-Propandiol (1.43 g, 1.35 mL, 18.8 mmol, 2.0 Äq.) und *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0.14 g, 0.75 mmol, 0.08 Äq.) werden in Chloroform (150 mL) gelöst und für 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Apparatur enthält einen Soxhlet-Aufsatz, die Extraktionshülse ist mit MgSO_4 gefüllt, um das während der Acetalbildung entstehende Wasser zu binden. Danach werden wasserfreies Kaliumcarbonat (0.10 g, 0.75 mmol, 0.08 Äq.) zugegeben und die Reaktionslösung unter Rühren auf 25 °C ab-

gekühlt. Es wird von entstandenen Feststoffen über Kieselgur abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Überschuss 1,3-Propandiol wird durch Filtration über eine Schicht Aluminiumoxid (Dichlormethan) entfernt. Die Titelverbindung wird als farbloses Öl in quantitativer Ausbeute erhalten (2.54 g, 9.4 mmol, 100 % bezogen auf 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.45 (ddd, $J(\text{H,H})$ = 13.5, 3.8, 2.5, 1.3 Hz, 1 H), 2.19–2.31 (m, 4 H), 2.37 (s, 3 H; CH_3), 3.99–4.08 (m, 2 H), 4.23–4.31 (m, 2 H), 5.81 (s, 1 H), 7.01–7.08 (m, 1 H), 7.32–7.37 ppm (m, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.8 (1 C), 23.5 (1 C), 25.7 (1 C), 67.6 (2 C), 101.4 (1 C), 121.5 (1 C), 125.9 (1 C), 132.1 (1 C), 137.0 (1 C), 137.3 (1 C), 138.0 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrNaO}_2$: 293.0148, gef. 293.0196 [$M+\text{Na}$] $^+$.

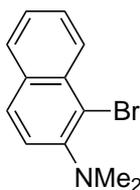
1-Brom-2-naphthylamin



Die Lösung von 2-Naphthylamin (6.22 g, 43.4 mmol, 1.0 Äq.) in Acetonitril (170 mL) wird bei 0 °C innerhalb von 10 Minuten portionsweise mit *N*-Bromsuccinimid (7.73 g, 43.4 mmol, 1.0 Äq.) versetzt und anschließend für 60 Minuten bei dieser Temperatur sowie weitere 2 Stunden bei 25 °C gerührt. Nach der Zugabe von Wasser (300 mL) wird mit Essigsäureethylester (3×100 mL) extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Hexan:EtOAc (5:1)) gereinigt. Die Titelverbindung wird als dunkler Feststoff erhalten (8.81 g, 39.7 mmol, 91 % bezogen auf 2-Naphthylamin).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 4.37 (br, 2 H; NH_2), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 1 H), 7.30 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 1 H), 7.52 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.3 Hz, 1 H), 7.62 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 1 H), 7.68–7.72 (m, 1 H), 8.06 ppm (ddd, $J(\text{H,H})$ = 8.5, 1.3, 0.8 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 104.0 (1 C), 117.7 (1 C), 122.9 (1 C), 124.9 (1 C), 127.7 (1 C), 128.1 (1 C), 128.55 (1 C), 128.58 (1 C), 133.1 (1 C), 142.0 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[246]

1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin



1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Sorokin *et al.* synthetisiert.^[247] Zu der Lösung von 1-Brom-2-naphthylamin (6.00 g, 27.0 mmol, 1.0 Äq.) in einer Mischung aus Methanol und Wasser (7:1, 150 mL) wird Kaliumcarbonat (11.45 g, 108 mmol, 4.0 equiv.) gegeben. Die erhaltene Suspension wird innerhalb von 5 Minuten portionsweise mit Dimethylsulfat (10.2 mL, 13.63 g, 108 mmol, 4.0 equiv.) versetzt und anschließend für 18 Stunden bei 25 °C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit wässriger Kalilauge (20 %) alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und unter

vermindertem Druck aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) gereinigt. Die Titelverbindung wird als farblose Flüssigkeit erhalten (2.51 g, 10.0 mmol, 37% bezogen auf 1-Brom-2-naphthylamin).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.92$ (s, 6 H; NMe_2), 7.37–7.44 (m, 2 H), 7.55 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.4, 6.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3$ Hz, 1 H), 7.75–7.80 (m, 2 H), 8.31 ppm (ddd, $J(\text{H,H}) = 8.5, 1.5, 0.9$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 44.6$ (2 C; NMe_2), 117.5 (1 C), 120.0 (1 C), 124.9 (1 C), 126.9 (1 C), 127.4 (1 C), 127.9 (1 C), 128.4 (1 C), 131.3 (1 C), 133.4 (1 C), 149.8 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrN}$: 250.0226, gef. 250.0256 [$M+\text{H}$] $^+$.

4.4.3 Vorschriften für die Durchführung der Katalyseexperimente

Allgemeine Vorschrift SM1

Diese Vorschrift wurde für die Synthese der Biaryle **A-14a–m** unter Verwendung der chiralen P,O-Ferrocene **A-11** angewandt.

Die Boronsäure (1.5 mmol), K_3PO_4 (3.0 mmol) und Acenaphthen (154 mg, 1.0 mmol; interner Standard) werden in ein ausgeheiztes Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen eingewogen. Das Schlenkrohr wird mehrmals evakuiert und mit Argon befüllt. Je 1 mL einer Lösung von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.5 mM) und des entsprechenden Ferrocens **A-11** (2 mM) in wasserfreiem Toluol werden im Schutzgasgegenstrom zugegeben und die erhaltene Mischung bei 25 °C für 5 Minuten gerührt. Anschließend wird der Arylhalogenid (1.0 mmol) über eine Spritze zugegeben (die Zugabe fester Arylhalogenide erfolgt bei der initialen Befüllung der Schlenkrohre) und die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren für 24 Stunden auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird das Gemisch mit Diethylether verdünnt (25 mL) und mit Wasser gewaschen (2×50 mL). Die organische Phase wird über eine Schicht Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (10 mbar, 25 °C) vollständig entfernt. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des erhaltenen Rohproduktes wird dieses vollständig in wenig Tetrachlorkohlenstoff (1 mL) gelöst und ein Aliquot (ca. 0.3 mL) nach Zugabe von ca. 0.3 mL CDCl_3 ^1H NMR spektroskopisch vermessen.

Für Kreuzkupplungsreaktionen bei einer niedrigeren Katalysatorbeladung wurden die Stammlösungen von $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ und der Ferrocene **A-11** mit wasserfreiem Toluol entsprechend verdünnt.

Im Fall der Synthese der Biaryle **A-14b, c** und **i** wurde das Kupplungsprodukt isoliert. Hierfür wurde die Kreuzkupplungsreaktion in Abwesenheit von Acenaphthen durchgeführt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt.

Allgemeine Vorschrift SM2

Diese Vorschrift wurde für die Synthese der Biaryle **A-14i, l, n** und **o** unter Verwendung der planar-chiralen P,O-Ferrocene **A-16** und **A-22** angewandt.

Der Arylhalogenid (1.0 mmol), die Boronsäure (1.5 mmol), $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (3.0 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.3 mg, 0.0025 mmol) und das Ferrocen **A-16** (5.9 mg, 0.01 mmol) oder **A-22**

(3.5 mg, 0.005 mmol) werden in ein ausgeheiztes Schlenkrohr mit Magnetrührstäbchen eingewogen. Das Schlenkrohr wird mehrmals evakuiert und mit Argon befüllt. Wasserfreies Toluol (3 mL) wird im Schutzgasgegenstrom zugegeben und die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren für 24 Stunden auf 70 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird das Gemisch mit Diethylether verdünnt (25 mL) und mit Wasser gewaschen (2 × 50 mL). Die organische Phase wird über eine Schicht Aluminiumoxid filtriert und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Allgemeine Vorschrift SM3

Diese Vorschrift wurde für die Synthese der Biaryle **B-16a–au** unter Verwendung des planar-chiralen Phosphinoalkenylferrocens **B-5a** angewandt.

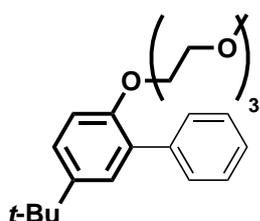
Der Arylhalogenid (1.0 mmol), die Boronsäure (1.5 mmol) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (3.0 mmol) oder $K_3PO_4 \times 3H_2O$ (3.0 mmol) sowie Lösungen von $Pd_2(dba)_3$ (1 mL, 0.5 mM) und Ferrocen **B-5a** (2 mL, 1 mM) in wasserfreiem Toluol werden zusammen mit einem Magnetrührstäbchen in eine 4 mL Schraubflasche gegeben. Die Flasche wird mit einer Schraubkappe, die ein PTFE-beschichtetes Septum enthält, verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren für 24 Stunden auf die angegebene Temperatur erwärmt. Nach Abkühlung auf 25 °C wird das Gemisch mit Diethylether verdünnt (25 mL) und mit Wasser gewaschen (2 × 50 mL). Die organische Phase wird über eine Schicht Aluminiumoxid filtriert und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Das Rohprodukt wird anschließend säulenchromatographisch gereinigt.

Für die Synthese der Biaryle **B-16b, h, i, ag, ai, aj** und **al–au** wurde der Ausschluss von Sauerstoff durch die Durchführung dieser Reaktionen in ausgeheizten Schlenkrohren sichergestellt. Die Reaktionsmischungen wurden darüber hinaus vor dem Beginn der Reaktion sorgsam entgast.

Bei Kreuzkupplungsreaktionen mit einer Katalysatorbeladung von 0.2 mol-% (**B-16h, i, ag, ai, aj, al, am** und **an**) wurden 2 bzw. 4 mL der Stammlösungen von $Pd_2(dba)_3$ und Ferrocen **B-5a** verwendet. Für Reaktionen mit höherer Katalysatorbeladung (**B-16b** und **ao–au**) wurden $Pd_2(dba)_3$ und **B-5a** als Feststoffe eingewogen.

4.4.4 Charakterisierung der Produkte

5-*tert*-Butyl-2-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)biphenyl (**A-14b**)

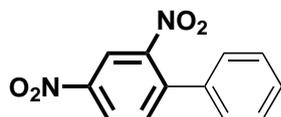


Die Synthese von 5-*tert*-Butyl-2-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)biphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM1 (0.1 mol-% [Pd]) ausgehend von 2-Brom-4-*tert*-butyl-1-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)benzol (375 mg), Phenylboronsäure (183 mg) und K_3PO_4 (637 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Diethylether) als

hellgelbes Öl isoliert (365 mg, 98 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.36 (s, 9 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.38 (s, 3 H; OCH_3), 3.51–3.56 (m, 2 H; CH_2OCH_3), 3.58–3.65 (m, 6 H; CH_2), 3.75–3.80 (m, 2 H; $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 4.09–4.13 (m, 2 H; ArOCH_2), 6.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1 H; H-3/ C_6H_3), 7.29–7.44 (m, 5 H; H-4 und H-6/ C_6H_3 , *o*- C_6H_5 , *p*- C_6H_5), 7.57–7.61 ppm (m, 2 H; *m*- C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 31.5 (3 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.1 (1 C; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.9 (1 C; OCH_3), 68.4 (1 C; ArOCH_2), 69.6 (1 C; $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$), 70.5 (1 C; CH_2), 70.6 (1 C; CH_2), 70.8 (1 C; CH_2), 71.9 (1 C; CH_2OCH_3), 112.6 (1 C; C-3/ C_6H_3), 125.1 (1 C; C-6/ C_6H_3), 126.6 (1 C; *p*- C_6H_5), 127.8 (2 C; *o*- C_6H_5), 128.0 (1 C; C-4/ C_6H_3), 129.6 (2 C; *m*- C_6H_5), 130.4 (1 C; *i*- C_6H_5), 139.0 (1 C; C-1/ C_6H_3), 143.8 (1 C; C-5/ C_6H_3), 153.5 ppm (1 C; C-2/ C_6H_3); EA (%): $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 74.16, H 8.66; gef. C 74.15, H 9.00.

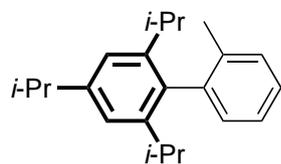
2,4-Dinitrobiphenyl (A-14c)



Die Synthese von 2,4-Dinitrobiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM1 (0.1 mol-% [Pd]) ausgehend von 2,4-Dinitrochlorbenzol (203 mg), Phenylboronsäure (183 mg) und K_3PO_4 (637 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Diethylether) als gelber Feststoff isoliert (234 mg, 96 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 107–109 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.32–7.37 (m, 2 H; C_6H_5), 7.45–7.50 (m, 3 H; C_6H_5), 7.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, 1 H; H-6/ C_6H_3), 8.46 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.5$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H; H-5/ C_6H_3), 8.69 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1 H; H-3/ C_6H_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 119.6 (1 C; C-3/ C_6H_3), 126.4 (1 C; C-5/ C_6H_3), 127.6 (2 C; *p*- C_6H_5), 129.0 (2 C; *m*- C_6H_5), 129.5 (1 C; *p*- C_6H_5), 133.2 (1 C; C-6/ C_6H_3), 135.1 (1 C; *i*- C_6H_5), 142.2 (1 C; C-1/ C_6H_3), 146.8 (1 C; C-4/ C_6H_3), 149.0 ppm (1 C; C-2/ C_6H_3); EA (%): $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (244.20 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber. C 59.02, H 3.30, N 11.47; gef. C 59.16, H 3.32, N 11.20.

2,4,6-Triisopropyl-2'-methylbiphenyl (B-16a)

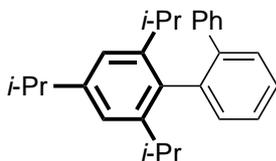


Die Synthese von 2,4,6-Triisopropyl-2'-methylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (283 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (280 mg, 95 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 6 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.98 (s, 3 H; CH_3), 2.44 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.94 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 7.02–7.09 (m, 3 H), 7.16–7.21 (m, 1 H), 7.22–7.28 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.3 (1 C; CH_3), 23.5 (2 C; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.1

(2 C; CH(CH₃)₂), 24.9 (2 C; CH(CH₃)₂), 30.3 (2 C; CH(CH₃)₂), 34.2 (1 C; CH(CH₃)₂), 120.6 (2 C), 125.3 (1 C), 126.8 (1 C), 129.5 (1 C), 130.2 (1 C), 135.8 (1 C), 136.7 (1 C), 140.3 (1 C), 146.1 (2 C), 147.7 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[61]

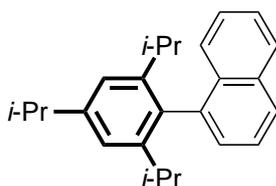
2,4,6-Triisopropyl-2'-phenylbiphenyl (B-16b)



Die Synthese von 2,4,6-Triisopropyl-2'-phenylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.5 mol-% [Pd], 5 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (283 mg), 2-Biphenylboronsäure (297 mg) und K₃PO₄ × H₂O (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (307 mg, 86 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2,4,6-Triisopropyl-2'-phenylbiphenyl konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.87 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.04 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.27 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 2.57 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; CH(CH₃)₂), 2.89 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 6.93 (s, 2 H; C₆H₂(*i*-Pr)₃), 7.08–7.17 (m, 5 H), 7.25 (dd, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H), 7.38 (ddd, ³J(H,H) = 7.4, 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1 H), 7.45 (ddd, ³J(H,H) = 7.6, 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1 H), 7.52 ppm (dd, ³J(H,H) = 7.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, 1 H); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 22.7 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.1 (2 C; CH(CH₃)₂), 25.4 (2 C; CH(CH₃)₂), 30.4 (2 C; CH(CH₃)₂), 34.1 (1 C; CH(CH₃)₂), 120.5 (2 C), 126.3 (1 C), 126.7 (1 C), 127.2 (1 C), 127.4 (2 C), 129.4 (2 C), 129.6 (1 C), 131.3 (1 C), 135.6 (1 C), 138.8 (1 C), 141.2 (2 C), 146.2 (2 C), 147.9 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[61]

1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)naphthalin (B-16c)

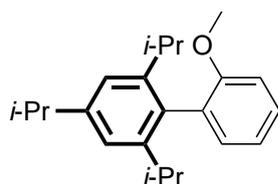


Die Synthese von 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (283 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und K₃PO₄ × H₂O (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (377 mg, 84 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 0.96 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.04 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.36 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 2.34 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; CH(CH₃)₂), 3.01 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 7.13 (s, 2 H; C₆H₂(*i*-Pr)₃), 7.30 (dd, ³J(H,H) = 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.1 Hz, 1 H), 7.32–7.36 (m, 1 H), 7.41 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1 H), 7.46 (ddd, ³J(H,H) = 8.1, 6.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 1 H), 7.52 (dd, ³J(H,H) = 8.2, 6.9 Hz, 1 H), 7.86 (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H), 7.90 ppm (d, ³J(H,H) = 8.2 Hz, 1 H); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 23.9 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.1 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.8 (2 C; CH(CH₃)₂), 30.6 (2 C; CH(CH₃)₂), 34.3 (1 C;

CH(CH₃)₂), 120.7 (2 C), 125.3 (1 C), 125.6 (1 C), 125.7 (1 C), 126.5 (1 C), 127.0 (1 C), 127.3 (1 C), 128.0 (1 C), 133.3 (1 C), 133.5 (1 C), 134.4 (1 C), 138.7 (1 C), 147.3 (2 C), 148.2 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[61]

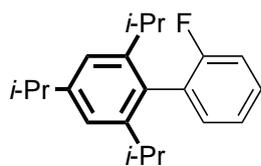
2,4,6-Triisopropyl-2'-methoxybiphenyl (B-16d)



Die Synthese von 2,4,6-Triisopropyl-2'-methoxybiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (283 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und K₃PO₄ × H₂O (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (254 mg, 82 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

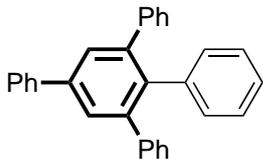
¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.10 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.35 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 2.59 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; CH(CH₃)₂), 2.98 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 3.74 (s, 3 H; OMe), 6.97–7.03 (m, 2 H), 7.07–7.11 (m, 3 H), 7.36 ppm (ddd, ³J(H,H) = 8.2, 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 23.8 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.0 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.3 (2 C; CH(CH₃)₂), 30.6 (2 C; CH(CH₃)₂), 34.1 (1 C; CH(CH₃)₂), 55.1 (1 C; OMe), 110.4 (1 C), 120.1 (1 C), 120.5 (2 C), 128.1 (1 C), 129.4 (1 C), 131.6 (1 C), 133.1 (1 C), 146.7 (2 C), 147.5 (1 C), 157.4 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[248]

2,4,6-Triisopropyl-2'-fluorbiphenyl (B-16e)



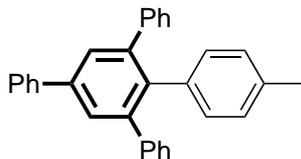
Die Synthese von 2,4,6-Triisopropyl-2'-fluorbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triisopropylbenzol (283 mg), 2-Fluorphenylboronsäure (210 mg) und K₃PO₄ × 3H₂O (799 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (259 mg, 87 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 127–128 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.08 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 1.31 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H; CH(CH₃)₂), 2.55 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2 H; CH(CH₃)₂), 2.95 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H; CH(CH₃)₂), 7.07 (s, 2 H; C₆H₂(*i*-Pr)₃), 7.10–7.21 (m, 3 H), 7.31–7.38 ppm (m, 1 H); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 23.9 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.0 (2 C; CH(CH₃)₂), 24.2 (2 C; CH(CH₃)₂), 30.7 (2 C; CH(CH₃)₂), 34.3 (1 C; CH(CH₃)₂), 115.4 (d, J(F,C) = 22.7 Hz, 1 C), 120.7 (2 C), 123.7 (d, J(F,C) = 3.6 Hz, 1 C), 128.0 (d, ²J(F,C) = 18.3 Hz, 1 C; C-1/C₆H₄F), 128.7 (d, J(F,C) = 7.9 Hz, 1 C), 130.1 (1 C), 132.3 (d, J(F,C) = 3.7 Hz, 1 C), 147.0 (2 C), 148.5 (1 C), 160.3 ppm (d, ¹J(F,C) = 243.4 Hz, 1 C; C-2/C₆H₄F); HRMS: *m/z*: ber. für C₂₁H₂₇FN: 321.1989, gef. 321.1979 [*M*+Na]⁺.

2,4,6-Triphenylbiphenyl (B-16f)

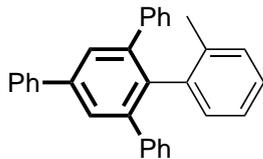
Die Synthese von 2,4,6-Triphenylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol (385 mg), Phenylboronsäure (183 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (371 mg, 97 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2,4,6-Triphenylbiphenyl konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 6.88–6.92 (m, 2 H), 6.98–7.06 (m, 3 H), 7.13–7.24 (m, 10 H), 7.39 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.4, 7.4$ Hz, 1 H), 7.48 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.6, 7.6$ Hz, 2 H), 7.69–7.76 ppm (m, 4 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 125.9 (1 C), 126.3 (2 C), 127.18 (2 C), 127.21 (2 C), 127.5 (1 C), 127.6 (4 C), 128.3 (2 C), 128.8 (2 C), 129.9 (4 C), 131.7 (2 C), 138.2 (1 C), 139.3 (1 C), 140.1 (1 C), 140.5 (1 C), 141.9 (2 C), 142.5 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[249]

2,4,6-Triphenyl-4'-methylbiphenyl (B-16g)

Die Synthese von 2,4,6-Triphenyl-4'-methylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol (385 mg), 4-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (380 mg, 96 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2,4,6-Triphenyl-4'-methylbiphenyl konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.22 (s, 3 H; CH_3), 6.75–6.79 (m, 2 H), 6.79–6.84 (m, 2 H), 7.14–7.25 (m, 10 H), 7.36–7.41 (m, 1 H), 7.45–7.51 (m, 2 H), 7.70 (s, 2 H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ar}_4$), 7.71–7.75 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 21.1 (1 C; CH_3), 126.2 (2 C), 127.2 (2 C), 127.5 (1 C), 127.6 (4 C), 128.0 (2 C), 128.3 (2 C), 128.8 (2 C), 129.9 (4 C), 131.5 (2 C), 135.4 (1 C), 136.1 (1 C), 138.2 (1 C), 139.9 (1 C), 140.5 (1 C), 142.1 (2 C), 142.5 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[250]

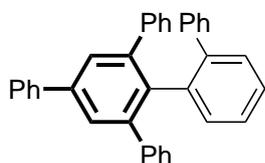
2,4,6-Triphenyl-2'-methylbiphenyl (B-16h)

Die Synthese von 2,4,6-Triphenyl-2'-methylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol (385 mg), 2-Tolylboronsäure (272 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (921 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (90:10)) als farbloser

Feststoff isoliert (325 mg, 82 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 177–179 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.88 (s, 3 H; CH_3), 6.88–6.97 (m, 3 H), 7.00 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4, 7.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.6 Hz, 1 H), 7.11–7.23 (m, 10 H), 7.37–7.42 (m, 1 H), 7.46–7.52 (m, 2 H), 7.72 (s, 2 H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ar}_4$), 7.74–7.77 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.1 (1 C; CH_3), 124.7 (1 C), 126.4 (2 C), 126.8 (1 C), 127.1 (2 C), 127.5 (5 C), 128.0 (2 C), 128.8 (2 C), 129.3 (1 C), 129.5 (4 C), 132.1 (1 C), 136.5 (1 C), 137.6 (1 C), 138.8 (1 C), 140.1 (1 C), 140.5 (1 C), 141.8 (2 C), 142.6 ppm (2 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{25}$: 397.1951, gef. 397.1940 [$M+\text{H}$] $^+$.

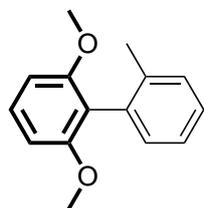
2,4,6-Triphenyl-2'-phenylbiphenyl (B-16i)



Die Synthese von 2,4,6-Triphenyl-2'-phenylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol (385 mg), 2-Biphenylboronsäure (396 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (921 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (366 mg, 80 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2,4,6-Triphenyl-2'-phenylbiphenyl konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

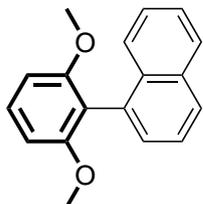
Smp: 209–211 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 6.74–6.78 (m, 2 H), 6.90–6.95 (m, 4 H), 7.02–7.22 (m, 13 H), 7.36–7.40 (m, 1 H), 7.44–7.49 (m, 2 H), 7.60 (s, 2 H; $\text{C}_6\text{H}_2\text{Ar}_4$), 7.70–7.74 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 126.06 (1 C), 126.08 (2 C), 126.3 (1 C), 127.0 (2 C), 127.3 (1 C), 127.4 (m, 5 C), 127.5 (2 C), 128.4 (2 C), 128.8 (2 C), 128.9 (2 C), 129.6 (4 C), 129.8 (1 C), 133.4 (1 C), 137.1 (1 C), 137.2 (1 C), 140.1 (1 C), 140.4 (1 C), 140.8 (1 C), 141.2 (1 C), 141.6 (2 C), 142.4 ppm (2 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{27}$: 459.2107, gef. 459.2085 [$M+\text{H}$] $^+$.

2,6-Dimethoxy-2'-methylbiphenyl (B-16j)



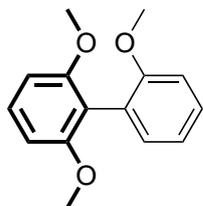
Die Synthese von 2,6-Dimethoxy-2'-methylbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (212 mg, 93 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.05 (s, 3 H; CH_3), 3.68 (s, 6 H; OMe), 6.62 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 7.09–7.14 (m, 1 H), 7.17–7.30 ppm (m, 4 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 19.7 (1 C; CH_3), 55.8 (2 C; OMe), 104.0 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 119.0 (1 C), 125.2 (1 C), 127.2 (1 C), 128.6 (1 C), 129.5 (1 C), 130.7 (1 C), 134.2 (1 C), 137.3 (1 C), 157.7 ppm (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[92]

1-(2,6-Dimethoxyphenyl)naphthalin (B-16k)

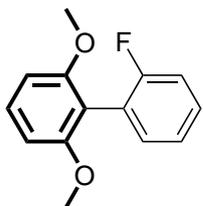
Die Synthese von 1-(2,6-Dimethoxyphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (206 mg, 78 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.65 (s, 6 H; OMe), 6.74 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 7.34–7.52 (m, 5 H), 7.57 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.0 Hz, 1 H), 7.85–7.91 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 55.9 (2 C; OMe), 104.2 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 117.7 (1 C), 125.3 (1 C), 125.39 (1 C), 125.44 (1 C), 126.0 (1 C), 127.4 (1 C), 128.0 (1 C), 128.2 (1 C), 129.1 (1 C), 132.6 (1 C), 132.7 (1 C), 133.6 (1 C), 158.5 ppm (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[251]

2,6-Dimethoxy-2'-methoxybiphenyl (B-16l)

Die Synthese von 2,6-Dimethoxy-2'-methoxybiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (217 mg, 89 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.75 (s, 6 H; OMe), 3.77 (s, 3 H; OMe), 6.68 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 6.99–7.06 (m, 2 H), 7.20 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1 H), 7.29–7.37 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 55.8 (1 C; OMe), 56.0 (2 C; OMe), 104.3 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 111.2 (1 C), 116.4 (1 C), 120.2 (1 C), 123.6 (1 C), 128.5 (1 C), 128.7 (1 C), 132.1 (1 C), 157.5 (1 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 158.1 ppm (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[92]

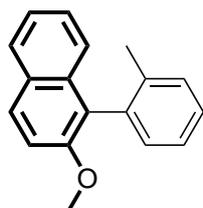
2,6-Dimethoxy-2'-fluorbiphenyl (B-16m)

Die Synthese von 2,6-Dimethoxy-2'-fluorbiphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 2-Fluorphenylboronsäure (210 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}$ (799 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (216 mg, 93 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 102–104 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.78 (s, 6 H; OMe), 6.70 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H; H-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 7.16 (ddd, J = 9.3, 8.3, 0.8 Hz; 1 H), 7.22 (ddd,

$J = 7.7, 7.6, 1.1$ Hz, 1 H), 7.32–7.38 ppm (m, 3 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 55.9$ (2 C; OMe), 104.1 (2 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 113.3 (1 C; C-1/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 115.2 (d, $^2J(\text{F},\text{C}) = 22.7$ Hz, 1 C; C-3/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 121.9 (d, $^2J(\text{F},\text{C}) = 16.6$ Hz, 1 C; C-1/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$), 123.3 (d, $J(\text{F},\text{C}) = 3.3$ Hz, 1 C), 128.8 (d, $J(\text{F},\text{C}) = 8.1$ Hz, 1 C), 129.5 (1 C), 132.9 (d, $J(\text{F},\text{C}) = 3.9$ Hz, 1 C), 158.0 (2 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OMe})_2$), 160.3 ppm (d, $^1J(\text{F},\text{C}) = 246.3$ Hz, 1 C; C-2/ $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FO}_2$: 233.0972, gef. 233.0977 [$M+\text{H}$] $^+$.

2-Methoxy-1-(2-tolyl)naphthalin (A-14n, B-16n)

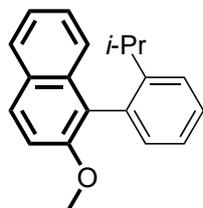


Die Synthese von 2-Methoxy-1-(2-tolyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM2 (0.5 mol-% [Pd]) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (**A-16a**: 214 mg (86 %); **A-16b**: 216 mg (87 %); **A-22a**: 214 mg (86 %); **A-22b**: 224 mg (90 % bezogen auf den Arylhalogeniden)).

Die Synthese von 2-Methoxy-1-(2-tolyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (233 mg, 94 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2-Methoxy-1-(2-tolyl)naphthalin konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 2.05$ (s, 3 H; CH_3), 3.87 (s, 3 H; OMe), 7.24 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.1$ Hz, 1 H), 7.30–7.43 (m, 7 H), 7.85–7.89 (m, 1 H), 7.93 ppm (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 9.0$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 19.7$ (1 C; CH_3), 56.6 (1 C; OMe), 113.6 (1 C), 123.5 (1 C), 124.5 (1 C), 125.0 (1 C), 125.6 (1 C), 126.3 (1 C), 127.5 (1 C), 127.8 (1 C), 128.96 (1 C), 129.00 (1 C), 129.8 (1 C), 130.8 (1 C), 133.5 (1 C), 136.1 (1 C), 137.6 (1 C), 153.7 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.4 mL/min, *n*-Hexan): 44.7, 50.2 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[252]

1-(2-Isopropylphenyl)-2-methoxynaphthalin (B-16o)

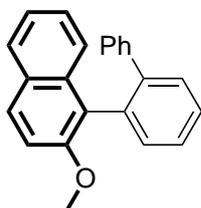


Die Synthese von 1-(2-Isopropylphenyl)-2-methoxynaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2-Isopropylphenylboronsäure (246 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (259 mg, 94 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 88–89 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 1.01$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.16 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 3 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz,

1 H; $CH(CH_3)_2$), 3.86 (s, 3 H; OMe), 7.15 (dd, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, $^4J(H,H) = 1.1$ Hz, 1 H), 7.27–7.38 (m, 4 H), 7.40 (d, $^3J(H,H) = 9.0$ Hz, 1 H), 7.46 (ddd, $^3J(H,H) = 7.7, 7.7$ Hz, $^4J(H,H) = 1.3$ Hz, 1 H), 7.51 (dd, $^3J(H,H) = 7.8$ Hz, $^4J(H,H) = 1.1$ Hz, 1 H), 7.81–7.88 (m, 1 H), 7.92 ppm (d, $^3J(H,H) = 9.0$ Hz, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 23.8$ (1 C; $CH(CH_3)_2$), 24.0 (1 C; $CH(CH_3)_2$), 30.3 (1 C; $CH(CH_3)_2$), 56.3 (1 C; OMe), 113.3 (1 C), 123.4 (1 C), 124.5 (1 C), 125.30 (1 C), 125.31 (1 C), 125.5 (1 C), 126.2 (1 C), 127.7 (1 C), 127.9 (1 C), 128.86 (1 C), 128.88 (1 C), 130.9 (1 C), 134.1 (1 C), 134.9 (1 C), 148.3 (1 C), 153.9 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $C_{20}H_{20}NaO$: 299.1406, gef. 299.1421 [$M+Na$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 31.8, 35.9 min.

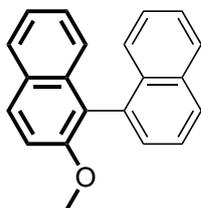
1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-2-methoxynaphthalin (B-16p)



Die Synthese von 1-([1,1'-Biphenyl]-2-yl)-2-methoxynaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2-Biphenylboronsäure (297 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (291 mg, 94 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 3.52$ (s, 3 H; OMe), 6.99–7.07 (m, 5 H), 7.11 (d, $^3J(H,H) = 9.0$ Hz; 1 H), 7.29–7.37 (m, 3 H), 7.45–7.56 (m, 4 H), 7.74–7.79 ppm (m, 2 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 56.0$ (1 C; OMe), 113.1 (1 C), 123.3 (1 C), 124.4 (1 C), 125.2 (1 C), 126.25 (1 C), 126.31 (1 C), 127.1 (1 C), 127.2 (2 C), 127.7 (1 C), 127.9 (1 C), 128.6 (2 C), 128.8 (1 C), 129.0 (1 C), 129.8 (1 C), 131.9 (1 C), 133.9 (1 C), 134.8 (1 C), 141.8 (1 C), 143.0 (1 C), 153.5 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 55.0, 71.3 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[252]

2-Methoxybinaphthyl (A-14o, B-16q)



Die Synthese von 2-Methoxybinaphthyl erfolgte nach der Vorschrift SM2 (0.5 mol-% [Pd]) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (A-22a:

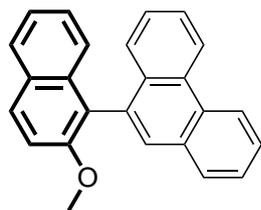
267 mg (94 %); A-22b: 266 mg (94 % bezogen auf den Arylhalogeniden)).

Die Synthese von 2-Methoxybinaphthyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (250 mg, 88 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): $\delta = 3.77$ (s, 3 H; OMe), 7.15–7.19 (m, 1 H), 7.21–7.30 (m, 2 H), 7.31–7.36 (m, 2 H), 7.43–7.49 (m, 3 H), 7.63 (dd, $^3J(H,H) = 8.2, 7.0$ Hz,

1 H), 7.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.2 \text{ Hz}$, 1 H), 7.93–7.97 (m, 2 H), 7.99 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 56.8$ (1 C; OMe), 113.9 (1 C), 123.3 (1 C), 123.6 (1 C), 125.50 (1 C), 125.54 (1 C), 125.7 (1 C), 125.8 (1 C), 126.2 (1 C), 126.4 (1 C), 127.7 (1 C), 127.8 (1 C), 128.2 (1 C), 128.4 (1 C), 129.0 (1 C), 129.5 (1 C), 133.0 (1 C), 133.7 (1 C), 134.3 (1 C), 134.5 (1 C), 154.6 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.4 mL/min, *n*-Hexan): 103.3, 120.5 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[127]

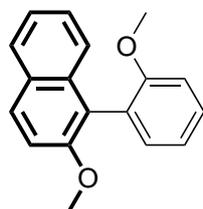
9-(2-Methoxynaphthalin-1-yl)phenanthren (B-16r)



Die Synthese von 9-(2-Methoxynaphthalin-1-yl)phenanthren erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 9-Phenanthrenylboronsäure (333 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (311 mg, 93 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 189–190 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.65$ (s, 3 H; OMe), 7.07–7.14 (m, 1 H), 7.17–7.25 (m, 2 H), 7.25–7.32 (m, 2 H), 7.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1 \text{ Hz}$, 1 H), 7.48–7.56 (m, 2 H), 7.59 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$, 7.1 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H), 7.62 (s, 1 H), 7.75–7.81 (m, 2 H), 7.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1 \text{ Hz}$, 1 H), 8.69 ppm (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$, 8.0 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 56.7$ (1 C; OMe), 113.8 (1 C), 122.6 (1 C), 122.8 (1 C), 123.2 (1 C), 123.6 (1 C), 125.5 (1 C), 126.4 (1 C), 126.45 (1 C), 126.51 (1 C), 126.53 (1 C), 126.6 (1 C), 126.8 (1 C), 127.8 (1 C), 128.7 (1 C), 129.1 (2 C), 130.0 (1 C), 130.3 (1 C), 130.5 (1 C), 131.9 (1 C), 132.1 (1 C), 133.2 (1 C), 134.3 (1 C), 154.8 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{NaO}$: 357.1250, gef. 357.1247 [$M+\text{Na}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.9 mL/min, *n*-Hexan): 71.3, 113.4 min.

2-Methoxy-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin (B-16s)

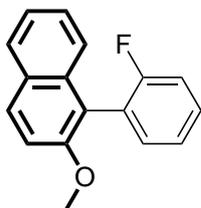


Die Synthese von 2-Methoxy-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 9-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (243 mg, 92 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 3.71$ (s, 3 H; OMe), 3.86 (s, 3 H; OMe), 7.07–7.15 (m, 2 H), 7.25 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.31–7.36 (m, 2 H), 7.38–7.43 (m, 2 H), 7.45 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$, 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H), 7.81–7.86 (m, 1 H), 7.90 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0 \text{ Hz}$, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 55.7$ (1 C; OMe), 56.9 (1 C; OMe), 111.3 (1 C), 114.2 (1 C), 120.6 (1 C), 122.1 (1 C), 123.4 (1 C), 125.2 (1 C), 125.4 (1 C), 126.1 (1 C), 127.8 (1 C), 128.8 (1 C), 129.0 (1 C), 129.1

(1 C), 132.4 (1 C), 133.7 (1 C), 154.3 (1 C), 157.8 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:*i*-PrOH (98:2)): 14.3, 16.1 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[252]

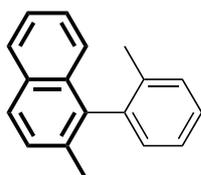
1-(2-Fluorophenyl)-2-methoxynaphthalin (B-16t)



Die Synthese von 1-(2-Fluorophenyl)-2-methoxynaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2-Fluorphenylboronsäure (210 mg) und $K_3PO_4 \times 3H_2O$ (799 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (229 mg, 91 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 76–77 °C; 1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 3.89 (s, 3 H; OMe), 7.25 (ddd, J = 9.2, 8.4, 0.8 Hz, 1 H), 7.30 (ddd, J = 7.4, 7.4, 1.0 Hz, 1 H), 7.34–7.42 (m, 4 H), 7.42–7.50 (m, 2 H), 7.84–7.88 (m, 1 H), 7.94 ppm (d, $^3J(H,H)$ = 9.0 Hz, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 56.7 (1 C; OMe), 113.6 (1 C), 115.7 (d, $J(F,C)$ = 22.2 Hz, 1 C), 118.8 (1 C), 123.6 (1 C), 123.82 (d, $J(F,C)$ = 3.6 Hz, 1 C), 123.83 (d, $^2J(F,C)$ = 17.3 Hz, 1 C; C-1/ C_6H_4F), 124.7 (1 C), 126.6 (1 C), 128.0 (1 C), 129.0 (1 C), 129.3 (d, $J(F,C)$ = 8.1 Hz, 1 C), 129.9 (1 C), 133.1 (d, $J(F,C)$ = 3.8 Hz, 1 C), 133.4 (1 C), 154.4 (1 C), 160.6 ppm (d, $^1J(F,C)$ = 246.3 Hz, 1 C; C-2/ C_6H_4F); HRMS: m/z : ber. für $C_{17}H_{14}FO$: 253.1023, gef. 253.1036 [$M+H$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 49.4, 62.8 min.

2-Methyl-1-(2-tolyl)naphthalin (A-14l, B-16u)



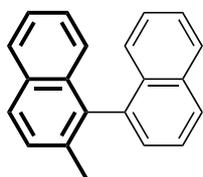
Die Synthese von 2-Methyl-1-(2-tolyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM2 (0.5 mol-% [Pd]) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloses Öl isoliert (A-22a: 228 mg (98 %); A-22b: 195 mg (84 % bezogen auf den Arylhalogeniden)).

Die Synthese von 2-Methyl-1-(2-tolyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloses Öl isoliert (230 mg, 99 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 1.93 (s, 3 H; CH_3), 2.17 (s, 3 H; CH_3), 7.11–7.15 (m, 1 H), 7.24 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.29–7.45 (m, 6 H), 7.79 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.85 ppm (d, $^3J(H,H)$ = 8.1 Hz, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 19.5 (1 C; CH_3), 20.3 (1 C; CH_3), 124.7 (1 C), 125.7 (1 C), 125.87 (1 C), 125.93 (1 C), 127.1 (1 C), 127.4 (1 C), 127.8 (1 C), 128.5 (1 C), 129.98 (1 C), 130.04 (1 C), 132.0 (1 C), 132.6 (1 C), 133.1 (1 C), 136.8 (1 C), 137.5 (1 C), 139.2 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 12.4, 18.0 min. Die analytischen Daten entsprechen

den Literaturangaben.^[253]

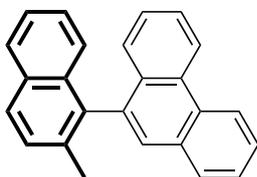
2-Methylbinaphthyl (B-16v)



Die Synthese von 2-Methylbinaphthyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (217 mg, 81 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 2.11 (s, 3 H; CH_3), 7.15–7.22 (m, 2 H), 7.23–7.26 (m, 2 H), 7.35–7.39 (m, 2 H), 7.42–7.49 (m, 2 H), 7.58 (dd, $^3J(H,H) = 8.3, 7.0$ Hz, 1 H), 7.84–7.88 (m, 2 H), 7.91–7.95 ppm (m, 2 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 20.5 (1 C; CH_3), 124.8 (1 C), 125.6 (1 C), 125.8 (1 C), 125.9 (1 C), 126.0 (1 C), 126.1 (1 C), 126.3 (1 C), 127.5 (1 C), 127.6 (1 C), 127.73 (1 C), 127.74 (1 C), 128.3 (1 C), 128.6 (1 C), 132.0 (1 C), 132.6 (1 C), 133.5 (1 C), 133.7 (1 C), 134.4 (1 C), 136.1 (1 C), 137.5 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 27.1, 38.1 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[254]

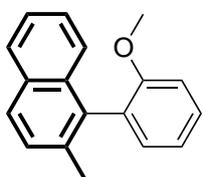
9-(2-Methylnaphthalin-1-yl)phenanthren (B-16w)



Die Synthese von 9-(2-Methylnaphthalin-1-yl)phenanthren erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 9-Phenanthrenylboronsäure (333 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (222 mg, 70 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 143–144 °C; 1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 2.21 (s, 3 H; CH_3), 7.21–7.26 (m, 1 H), 7.30–7.37 (m, 2 H), 7.38–7.45 (m, 2 H), 7.55 (d, $^3J(H,H) = 8.4$ Hz, 1 H), 7.64–7.72 (m, 3 H), 7.75 (ddd, $^3J(H,H) = 8.3, 7.1$ Hz, $^4J(H,H) = 1.3$ Hz, 1 H), 7.89–7.96 (m, 3 H), 8.84 ppm (t, $^3J(H,H) = 8.0$ Hz, 2 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 20.5 (1 C; CH_3), 122.7 (1 C), 122.9 (1 C), 124.9 (1 C), 126.0 (1 C), 126.3 (1 C), 126.58 (1 C), 126.63 (1 C), 126.7 (1 C), 126.79 (1 C), 126.80 (1 C), 127.7 (1 C), 127.8 (1 C), 128.4 (1 C), 128.6 (2 C),^[255] 130.2 (1 C), 130.6 (1 C), 131.8 (1 C), 131.9 (1 C), 132.0 (1 C), 133.5 (1 C), 134.6 (1 C), 135.9 (1 C), 136.1 ppm (1 C); HRMS: *m/z*: ber. für $C_{25}H_{19}$: 319.1481, gef. 319.1481 [$M+H$]⁺.

2-Methyl-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin (A-14i, B-16x)



Die Synthese von 2-Methyl-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM1 (0.1 mol-% [Pd]) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und K_3PO_4 (637 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als

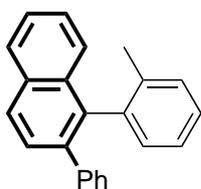
farbloses Öl isoliert (230 mg, 93 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Die Synthese von 2-Methyl-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM2 (0.5 mol-% [Pd]) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloses Öl isoliert (**A-22a**: 222 mg (89 %); **A-22b**: 230 mg (93 % bezogen auf den Arylhalogeniden)).

Die Synthese von 2-Methyl-1-(2-methoxyphenyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-methylnaphthalin (221 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloses Öl isoliert (245 mg, 99 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

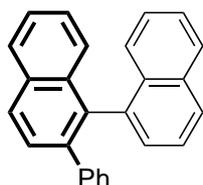
1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 2.25 (s, 3 H; CH_3), 3.70 (s, 3 H; OMe), 7.07–7.15 (m, 2 H), 7.17 (dd, $^3J(H,H) = 7.4$ Hz, $^4J(H,H) = 1.8$ Hz, 1 H), 7.31–7.36 (m, 1 H), 7.38–7.49 (m, 4 H), 7.81 (d, $^3J(H,H) = 8.4$ Hz, 1 H), 7.84–7.87 ppm (m, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 20.5 (1 C; CH_3), 55.5 (1 C OMe), 111.2 (1 C), 120.7 (1 C), 124.5 (1 C), 125.6 (1 C), 125.9 (1 C), 127.2 (1 C), 127.8 (1 C), 128.3 (1 C), 128.5 (1 C), 128.8 (1 C), 131.8 (1 C), 132.0 (1 C), 132.9 (1 C), 133.9 (1 C), 134.6 (1 C), 157.4 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 31.2, 33.5 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[253]

2-Phenyl-1-(2-tolyl)naphthalin (**B-16y**)



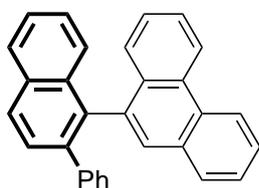
Die Synthese von 2-Phenyl-1-(2-tolyl)naphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (283 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (288 mg, 98 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2-Phenyl-1-(2-tolyl)naphthalin konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

Smp: 115–117 °C; 1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 1.96 (s, 3 H; CH_3), 7.19–7.33 (m, 9 H), 7.44–7.49 (m, 1 H), 7.49–7.54 (m, 1 H), 7.56 (ddd, $^3J(H,H) = 8.0$, 6.6 Hz, $^4J(H,H) = 1.3$ Hz, 1 H), 7.68 (d, $^3J(H,H) = 8.5$ Hz, 1 H), 7.98–8.04 ppm (m, 2 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 19.9 (1 C; CH_3), 125.2 (1 C), 125.7 (1 C), 126.27 (1 C), 126.32 (1 C), 126.6 (1 C), 127.3 (1 C), 127.5 (2 C), 127.6 (1 C), 127.9 (1 C), 128.2 (1 C), 129.6 (2 C), 129.7 (1 C), 131.6 (1 C), 132.5 (1 C), 132.7 (1 C), 136.9 (1 C), 137.1 (1 C), 138.2 (1 C), 138.5 (1 C), 141.9 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $C_{23}H_{19}$: 295.1481, gef. 295.1473 [$M+H$]⁺; HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 22.6, 39.4 min.

2-Phenyl-1,1'-binaphthyl (B-16z)

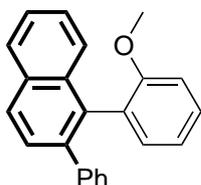
Die Synthese von 2-Phenyl-1,1'-binaphthyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (283 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (304 mg, 92 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von 2-Phenyl-1,1'-binaphthyl konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

1H NMR (500.4 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 6.99–7.06 (m, 3 H), 7.06–7.12 (m, 2 H), 7.22–7.30 (m, 4 H), 7.36–7.44 (m, 3 H), 7.44–7.50 (m, 1 H), 7.67 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.80 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz, 1 H), 7.86 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz, 1 H), 7.96 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz, 1 H), 8.02 ppm (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 125.2 (1 C), 125.5 (1 C), 125.7 (1 C), 126.0 (1 C), 126.27 (1 C), 126.28 (1 C), 126.6 (1 C), 127.2 (1 C), 127.4 (2 C), 127.5 (1 C), 127.8 (1 C), 128.0 (1 C), 128.2 (1 C), 128.3 (1 C), 129.16 (1 C), 129.17 (2 C), 132.6 (1 C), 133.2 (1 C), 133.3 (1 C), 133.6 (1 C), 135.7 (1 C), 136.9 (1 C), 139.5 (1 C), 141.9 ppm (1 C); HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 23.6, 31.8 min. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[256]

9-(2-Phenylnaphthalin-1-yl)phenanthren (B-16aa)

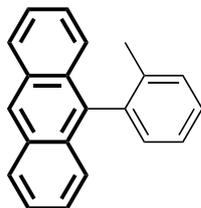
Die Synthese von 9-(2-Phenylnaphthalin-1-yl)phenanthren erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (283 mg), 9-Phenanthrenylboronsäure (333 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (342 mg, 90 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 186–187 °C; 1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 6.95–7.05 (m, 3 H), 7.17–7.23 (m, 2 H), 7.23–7.29 (m, 1 H), 7.35 (d, $^3J(H,H)$ = 8.1 Hz, 1 H), 7.40 (ddd, $^3J(H,H)$ = 8.1, 6.9 Hz, $^4J(H,H)$ = 1.1 Hz, 1 H), 7.46–7.51 (m, 2 H), 7.54–7.59 (m, 2 H), 7.61 (ddd, $^3J(H,H)$ = 8.3, 6.9 Hz, $^4J(H,H)$ = 1.3 Hz, 1 H), 7.66 (ddd, $^3J(H,H)$ = 8.3, 7.0 Hz, $^4J(H,H)$ = 1.4 Hz, 1 H), 7.72 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.75 (dd, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, $^4J(H,H)$ = 1.0 Hz, 1 H), 7.99 (d, $^3J(H,H)$ = 8.2 Hz, 1 H), 8.06 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 1 H), 8.72 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 1 H), 8.75 ppm (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 122.5 (1 C), 122.8 (1 C), 125.7 (1 C), 126.28 (1 C), 126.32 (1 C), 126.37 (1 C), 126.48 (1 C), 126.56 (1 C), 126.61 (1 C), 127.2 (1 C), 127.5 (1 C), 127.6 (2 C), 127.9 (1 C), 128.0 (1 C), 128.5 (1 C), 128.6 (1 C), 129.1 (2 C), 129.9 (1 C), 130.0 (1 C), 130.1 (1 C), 131.5 (1 C), 132.7 (1 C), 132.8 (1 C), 133.4 (1 C), 135.5 (1 C), 135.6 (1 C), 139.6 (1 C), 141.9 ppm (1 C); HRMS: *m/z*: ber. für $C_{30}H_{20}Na$: 403.1457, gef. 403.1441 [$M+Na$]⁺; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.7 mL/min, *n*-Hexan): 44.6, 59.0 min.

1-(2-Methoxyphenyl)-2-phenylnaphthalin (B-16ab)

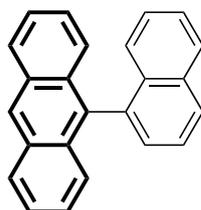
Die Synthese von 1-(2-Methoxyphenyl)-2-phenylnaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (283 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (270 mg, 87 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 155–157 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.40 (s, 3 H; OMe), 6.73 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H), 6.79 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4, 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.9 Hz, 1 H), 6.96 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1 H), 7.00–7.12 (m, 5 H), 7.17 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3, 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz, 1 H), 7.27 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 6.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.3 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 6.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1 H), 7.44–7.50 (m, 2 H), 7.76–7.83 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 55.2 (1 C; OMe), 110.7 (1 C), 120.2 (1 C), 125.5 (1 C), 126.0 (1 C), 126.2 (1 C), 126.7 (1 C), 127.3 (2 C), 127.6 (1 C), 127.89 (1 C), 127.97 (1 C), 128.00 (1 C), 128.7 (1 C), 129.4 (2 C), 132.67 (1 C), 132.72 (2 C), 134.2 (1 C), 139.0 (1 C), 142.4 (1 C), 157.6 ppm (1 C); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{O}$: 311.1430, gef. 311.1440 [$M+\text{H}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 39.1, 52.5 min.

9-(2-Tolyl)anthracen (B-16ac)

Die Synthese von 9-(2-Tolyl)anthracen erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 2-Tolylboronsäure (204 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (265 mg, 99 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.89 (s, 3 H; CH_3), 7.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H), 7.38–7.42 (m, 1 H), 7.44–7.50 (m, 4 H), 7.51–7.55 (m, 2 H), 8.07 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H), 8.51 ppm (s, 1 H; H-10/ C_{14}H_9); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 19.7 (1 C; CH_3), 125.1 (2 C), 125.4 (2 C), 125.8 (1 C), 126.4 (1 C), 126.5 (2 C), 127.8 (1 C), 128.5 (2 C), 129.97 (2 C), 130.01 (1 C), 131.2 (1 C), 131.5 (2 C), 136.4 (1 C), 137.8 (1 C), 138.2 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[257]

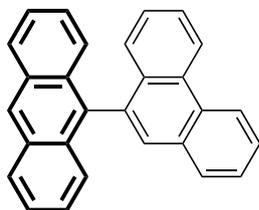
9-(1-Naphthyl)anthracen (B-16ad)

Die Synthese von 9-(1-Naphthyl)anthracen erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 1-Naphthylboronsäure (258 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (258 mg,

85 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 6.98 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.08 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1, 6.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1 H), 7.14 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H), 7.28–7.39 (m, 5 H), 7.43 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.0 Hz, 1 H), 7.58 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 7.0 Hz, 1 H), 7.90 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H), 7.95 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1 H), 7.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H), 8.48 ppm (s, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 125.2 (2 C), 125.47 (2 C), 125.52 (1 C), 125.9 (1 C), 126.2 (1 C), 126.5 (1 C), 126.88 (1 C), 126.90 (2 C), 128.1 (1 C), 128.2 (1 C), 128.4 (2 C), 129.1 (2 C), 131.0 (2 C), 131.4 (2 C), 133.5 (1 C), 133.7 (1 C), 134.9 (1 C), 136.5 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[92]

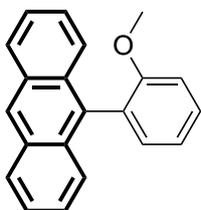
9-(Anthracen-9-yl)phenanthren (B-16ae)



Die Synthese von 9-(Anthracen-9-yl)phenanthren erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 9-Phenanthrenylboronsäure (333 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (265 mg, 75 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 7.17 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H), 7.22–7.28 (m, 2 H), 7.31 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.7 Hz, 1 H), 7.43–7.51 (m, 2 H), 7.56 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz, 2 H), 7.62–7.72 (m, 2 H), 7.78 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3, 7.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 1 H), 7.84 (s, 1 H), 7.92 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 1 H), 8.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H), 8.63 (s, 1 H), 8.88 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 122.7 (1 C), 122.8 (1 C), 125.2 (2 C), 125.6 (2 C), 126.7 (1 C), 126.84 (1 C), 126.87 (1 C), 126.93 (3 C), 127.0 (1 C), 127.4 (1 C), 128.4 (2 C), 128.8 (1 C), 129.9 (1 C), 130.4 (1 C), 130.5 (1 C), 131.1 (2 C), 131.5 (2 C), 131.7 (1 C), 132.6 (1 C), 134.8 (1 C), 135.1 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[258]

9-(2-Methoxyphenyl)anthracen (B-16af)

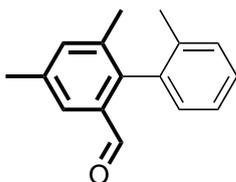


Die Synthese von 9-(2-Methoxyphenyl)anthracen erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (281 mg, 99 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.62 (s, 3 H; OMe), 7.15–7.21 (m, 2 H), 7.29 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 2 H), 7.46 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.9 Hz, 2 H), 7.55 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3, 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz, 1 H), 7.61–7.66 (m, 2 H), 8.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H),

8.50 ppm (s, 1 H; H-10/C₁₄H₉); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 55.7 (1 C; OMe), 111.3 (1 C), 120.7 (1 C), 125.0 (2 C), 125.2 (2 C), 126.5 (1 C), 126.8 (2 C), 127.3 (1 C), 128.4 (2 C), 129.3 (1 C), 130.4 (2 C), 131.5 (2 C), 132.9 (1 C), 133.8 (1 C), 158.0 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[259]

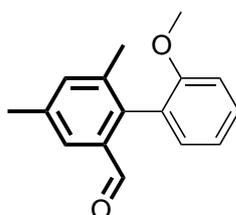
2',4,6-Trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd (B-16ag)



Die Synthese von 2',4,6-Trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd (213 mg), 2-Tolylboronsäure (272 mg) und K₃PO₄ × H₂O (921 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (116 mg, 52 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

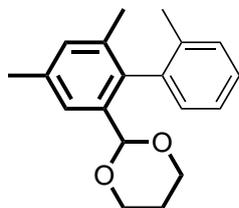
Smp: 49–51 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 1.99 (s, 3 H; CH₃), 2.00 (s, 3 H; CH₃), 2.42 (s, 3 H; CH₃), 7.08 (d, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1 H), 7.23–7.38 (m, 4 H), 7.67 (br, 1 H; C₆H₂), 9.59 ppm (s, 1 H; CHO); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 19.4 (1 C; CH₃), 19.9 (1 C; CH₃), 21.0 (1 C; CH₃), 124.9 (1 C), 125.9 (1 C), 128.0 (1 C), 129.9 (1 C), 130.0 (1 C), 133.9 (1 C), 136.40 (1 C), 136.41 (1 C), 136.5 (1 C), 137.1 (1 C), 137.4 (1 C), 142.4 (1 C), 192.9 ppm (1 C; CHO); HRMS: *m/z*: ber. für C₁₆H₁₆NaO: 247.1093, gef. 247.1127 [*M*+Na]⁺; HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:*i*-PrOH (98:2)): 10.0, 10.8 min.

2'-Methoxy-4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd (B-16ah)



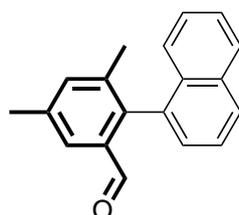
Die Synthese von 2'-Methoxy-4,6-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-carbaldehyd erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Brom-3,5-dimethylbenzaldehyd (213 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und K₃PO₄ × H₂O (691 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (218 mg, 91 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 49–50 °C; ¹H NMR (500.3 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 2.07 (s, 3 H; CH₃), 2.41 (s, 3 H; CH₃), 3.75 (s, 3 H; OMe), 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 1 H; H-3/C₆H₄), 7.04 (ddd, ³J(H,H) = 7.4, 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 1 H; H-5/C₆H₄), 7.09 (dd, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 1 H; H-6/C₆H₄), 7.35 (br, 1 H; C₆H₂), 7.40 (ddd, ³J(H,H) = 8.3, 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 1 H; H-4/C₆H₄), 7.67 (br, 1 H; C₆H₂), 9.65 ppm (s, 1 H; CHO); ¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 19.6 (1 C; CH₃), 21.0 (1 C; CH₃), 55.4 (1 C; OMe), 110.7 (1 C), 120.5 (1 C), 124.7 (1 C), 125.3 (1 C), 129.5 (1 C), 131.8 (1 C), 134.3 (1 C), 136.3 (1 C), 137.3 (1 C), 137.8 (1 C), 139.3 (1 C), 157.0 (1 C), 193.2 ppm (1 C; CHO); HRMS: *m/z*: ber. für C₁₆H₁₆NaO₂: 263.1043, gef. 263.1063 [*M*+Na]⁺; HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:*i*-PrOH (98:2)): 24.5, 25.9 min.

2-(2',4,6-Trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,3-dioxan (B-16ai)

Die Synthese von 2-(2',4,6-Trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,3-dioxan erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 2-(2-Brom-3,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan (271 mg), 2-Tolylboronsäure (272 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (921 mg) bei 50 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (97:3)) als farbloses Öl isoliert (268 mg, 95 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 1.25 (ddd, $J(H,H)$ = 13.5, 3.6, 2.5, 1.3 Hz, 1 H), 1.91 (s, 3 H; CH_3), 1.97 (s, 3 H; CH_3), 2.14 (dddd, $J(H,H)$ = 12.5, 12.5, 12.5, 5.0, 5.0 Hz, 1 H), 2.38 (s, 3 H; CH_3), 3.51–3.62 (m, 2 H), 4.03–4.13 (m, 2 H), 4.91 (s, 1 H), 7.03–7.10 (m, 2 H), 7.18–7.29 (m, 3 H), 7.42 ppm (br, 1 H); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 19.7 (1 C), 20.0 (1 C), 21.2 (1 C), 25.7 (1 C), 67.25 (1 C), 67.31 (1 C), 100.3 (1 C), 123.8 (1 C), 125.4 (1 C), 127.2 (1 C), 129.6 (1 C), 129.8 (1 C), 131.1 (1 C), 135.6 (1 C), 136.3 (1 C), 136.67 (1 C), 136.73 (1 C), 137.1 (1 C), 138.7 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $C_{19}H_{22}NaO_2$: 305.1512, gef. 305.1504 [$M+Na$] $^+$; HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:MTBE (90:10)): 8.7, 11.4 min.

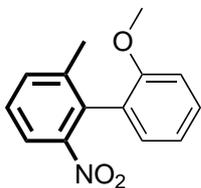
3,5-Dimethyl-2-(naphthalin-1-yl)-benzaldehyd (B-16aj)

Die Synthese von 3,5-Dimethyl-2-(naphthalin-1-yl)-benzaldehyd erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 2-(2-Brom-3,5-dimethylphenyl)-1,3-dioxan (271 mg), 1-Naphthylboronsäure (344 mg) und $K_3PO_4 \times H_2O$ (921 mg) bei 50 °C. Das Kupplungsprodukt konnte nicht von 2-(3,5-Dimethylphenyl)-1,3-dioxan (ca. 10 %) abgetrennt werden, weshalb die beiden Acetale zu den Aldehyden gespalten wurden. Hierzu wurde das Rohprodukt in 50 mL eines Gemisches aus Dichlormethan und Wasser (3:1) gelöst und in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (10 mg, 0.05 mmol) für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf 25 °C wurde die organische Phase abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und unter vermindertem Druck aufkonzentriert. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (97:3)) als farbloser Feststoff isoliert (205 mg, 79 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

Smp: 98–99 °C; 1H NMR (500.3 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 1.96 (s, 3 H; CH_3), 2.49 (s, 3 H; CH_3), 7.27–7.36 (m, 2 H), 7.36–7.45 (m, 2 H), 7.51 (dd, $^3J(H,H)$ = 7.3, 7.3 Hz, 1 H), 7.56 (dd, $^3J(H,H)$ = 7.5, 7.5 Hz, 1 H), 7.77 (br, 1 H), 7.88–7.99 (m, 2 H), 9.46 ppm (s, 1 H; CHO); $^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.8 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS): δ = 19.4 (1 C; CH_3), 21.0 (1 C; CH_3), 124.9 (1 C), 125.2 (1 C), 125.7 (1 C), 126.2 (1 C), 126.6 (1 C), 128.0 (1 C), 128.3 (1 C), 128.4 (1 C), 132.7 (1 C), 133.5 (1 C), 134.5 (1 C), 135.1 (1 C), 136.4 (1 C), 137.8 (1 C), 138.2 (1 C), 141.0 (1 C), 192.7 ppm (1 C; CHO); HRMS: m/z : ber. für $C_{19}H_{16}NaO$: 283.1093, gef. 283.1072 [$M+Na$] $^+$; HPLC (Chiralcel OJ-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:MTBE (90:10)):

19.1, 20.7 min.

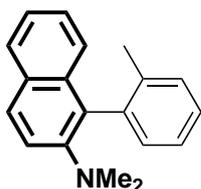
2'-Methoxy-2-methyl-6-nitro-1,1'-biphenyl (B-16ak)



Die Synthese von 2'-Methoxy-2-methyl-6-nitro-1,1'-biphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.1 mol-% [Pd], 3 mL Toluol) ausgehend von 2-Chlor-3-nitrotoluol (172 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (228 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Dichlormethan (75:25)) als gelber Feststoff isoliert (219 mg, 90 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

M.p. 96–97 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.14 (s, 3 H; CH_3), 3.74 (s, 3 H; OMe), 6.96–7.09 (m, 3 H), 7.34–7.41 (m, 2 H), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1 H), 7.74 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.3 (1 C; CH_3), 55.5 (1 C; OMe), 111.0 (1 C), 120.8 (1 C), 121.2 (1 C), 125.1 (1 C), 127.6 (1 C), 129.55 (1 C), 129.60 (1 C), 132.4 (1 C), 133.9 (1 C), 139.7 (1 C), 150.4 (1 C), 156.3 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NNaO}_3$: 266.0788, gef. 266.0805 [$M+\text{Na}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan:*i*-PrOH (98:2)): 15.6, 17.2 min.

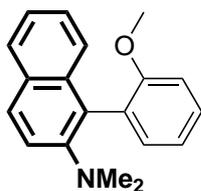
N,N-Dimethyl-1-(2-tolyl)-2-naphthylamin (B-16al)



Die Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-(2-tolyl)-2-naphthylamin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin (250 mg), 2-Tolylboronsäure (272 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (921 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) als farbloses Öl isoliert (214 mg, 82 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.91 (s, 3 H; CH_3), 2.50 (s, 6 H; NMe_2), 7.11–7.27 (m, 7 H), 7.31 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 1 H), 7.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.0$ Hz, 1 H), 7.71 ppm (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 19.9 (1 C; CH_3), 43.8 (2 C; NMe_2), 119.4 (1 C), 123.6 (1 C), 125.1 (1 C), 125.6 (1 C), 126.0 (1 C), 127.1 (1 C), 127.7 (1 C), 128.3 (1 C), 129.6 (1 C), 129.7 (1 C), 130.1 (1 C), 131.5 (1 C), 133.4 (1 C), 137.4 (1 C), 138.7 (1 C), 148.8 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}$: 262.1590, gef. 262.1554 [$M+\text{H}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 24.9, 25.8 min.

N,N-Dimethyl-1-(2-methoxyphenyl)-2-naphthylamin (B-16am)



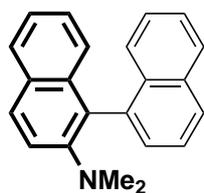
Die Synthese von *N,N*-Dimethyl-1-(2-methoxyphenyl)-2-naphthylamin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin (250 mg), 2-Methoxyphenylboronsäure (304 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (921 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an

Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (241 mg, 87 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von *N,N*-Dimethyl-1-(2-methoxyphenyl)-2-

naphthylamin konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

Smp: 92–93 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.50 (s, 6 H; NMe_2), 3.57 (s, 3 H; OMe), 6.93 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2 Hz, 1 H), 6.96 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4, 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz, 1 H), 7.08 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1 H), 7.12–7.23 (m, 3 H), 7.26–7.33 (m, 2 H), 7.63–7.67 (m, 1 H), 7.68 ppm ($^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 43.8 (2 C; NMe_2), 55.4 (1 C; OMe), 110.9 (1 C), 119.7 (1 C), 120.7 (1 C), 123.4 (1 C), 125.3 (1 C), 125.7 (1 C), 127.0 (1 C), 127.7 (1 C), 128.2 (1 C), 128.4 (1 C), 128.5 (1 C), 129.6 (1 C), 132.4 (1 C), 133.6 (1 C), 149.3 (1 C), 157.6 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NO}$: 278.1539, gef. d 278.1627 [$M+\text{H}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 25.4, 43.7 min.

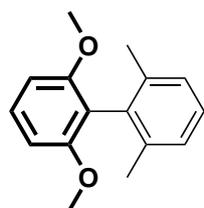
N,N-Dimethyl-[1,1'-binaphthyl]-2-amin (B-16an)



Die Synthese von *N,N*-Dimethyl-[1,1'-binaphthyl]-2-amin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (0.2 mol-% [Pd], 6 mL Toluol) ausgehend von 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin (250 mg), 1-Naphthylboronsäure (344 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (921 mg) bei 70 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid (*n*-Hexan:Diethylether (95:5)) als farbloser Feststoff isoliert (211 mg, 71 % bezogen auf den Arylhalogeniden). Einkristalle von *N,N*-Dimethyl-[1,1'-binaphthyl]-2-amin konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan bei 25 °C erhalten werden.

M.p. 128–129 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.52 (s, 6 H; NMe_2), 7.10 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.14–7.19 (m, 1 H), 7.27–7.33 (m, 2 H), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.44–7.48 (m, 2 H), 7.51 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.9 Hz, 1 H), 7.62 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 7.2 Hz, 1 H), 7.83 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.1 Hz, 1 H), 7.89–7.96 ppm (m, 3 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 43.9 (2 C; NMe_2), 119.7 (1 C), 123.6 (1 C), 125.59 (1 C), 125.61 (1 C), 125.7 (1 C), 125.8 (1 C), 126.0 (1 C), 126.6 (1 C), 127.4 (1 C), 127.65 (1 C), 127.69 (1 C), 128.2 (1 C), 128.8 (1 C), 128.9 (1 C), 129.6 (1 C), 133.1 (1 C), 133.8 (1 C), 134.3 (1 C), 137.1 (1 C), 149.8 ppm (1 C); HRMS: m/z : ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}$: 298.1590, gef. 298.1644 [$M+\text{H}$] $^+$; HPLC (Chiralcel OD-H, Flussrate 0.5 mL/min, *n*-Hexan): 41.7, 46.0 min.

2,6-Dimethoxy-2',6'-dimethyl-1,1'-biphenyl (B-16ao)

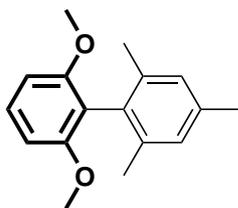


Die Synthese von 2,6-Dimethoxy-2',6'-dimethyl-1,1'-biphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (217 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (126 mg, 52 % bezogen auf den

Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.07 (s, 6 H; CH_3), 3.76 (s, 6 H; OMe), 6.72 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H), 7.17 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H), 7.20–7.27 (m, 1 H), 7.38 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.0 (2 C; CH_3), 55.7 (2 C; OMe), 103.9 (2 C), 117.7 (1 C), 126.8 (2 C), 127.0 (1 C), 128.6 (1 C), 134.1 (1 C), 137.0 (2 C), 157.4 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[90]

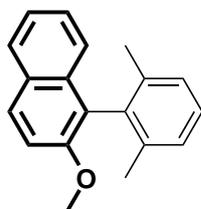
2',6'-Dimethoxy-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl (B-16ap)



Die Synthese von 2',6'-Dimethoxy-2,4,6-trimethyl-1,1'-biphenyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 2-Brom-1,3-dimethoxybenzol (217 mg), 2,4,6-Trimethylphenylboronsäure (246 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (90:10)) als farbloser Feststoff isoliert (77 mg, 30 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

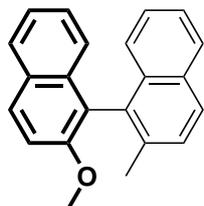
^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.03 (s, 6 H; CH_3), 2.38 (s, 3 H; CH_3), 3.76 (s, 6 H; OMe), 6.71 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 2 H), 7.00 (s, 2 H), 7.36 ppm (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.3 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 19.9 (2 C; CH_3), 21.2 (1 C; CH_3), 55.7 (2 C; OMe), 103.9 (2 C), 117.6 (1 C), 127.8 (2 C), 128.4 (1 C), 130.9 (1 C), 136.3 (1 C), 136.9 (2 C), 157.6 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[90]

1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxynaphthalin (B-16aq)



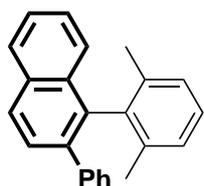
Die Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxynaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (102 mg, 39 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.93 (s, 6 H; CH_3), 3.87 (s, 3 H; OMe), 7.17–7.25 (m, 3 H), 7.26–7.39 (m, 3 H), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H), 7.87 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.5 Hz, 1 H), 7.93 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.1 (2 C; CH_3), 56.4 (1 C; OMe), 113.5 (1 C), 123.3 (1 C), 123.5 (1 C), 124.4 (1 C), 126.5 (1 C), 127.2 (2 C), 127.3 (1 C), 128.0 (1 C), 128.9 (1 C), 129.1 (1 C), 132.9 (1 C), 135.7 (1 C), 137.4 (2 C), 153.4 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[85]

2-Methoxy-2'-methyl-1,1'-binaphthyl (B-16ar)

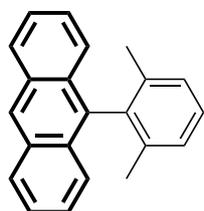
Die Synthese von 2-Methoxy-2'-methyl-1,1'-binaphthyl erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 1-Brom-2-methoxynaphthalin (237 mg), (2-Methylnaphthalin-1-yl)boronsäure (279 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Diethylether (98:2)) als farbloser Feststoff isoliert (69 mg, 23 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 2.09 (s, 3 H; CH_3), 3.72 (s, 3 H; OMe), 7.00 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.12 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.15–7.21 (m, 2 H), 7.30 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 6.9 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.9 Hz, 1 H), 7.35 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 6.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 1 H), 7.43 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H), 7.49 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.83–7.85 (m, 3 H), 7.96 ppm (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.0 Hz, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.3 (1 C; CH_3), 56.6 (1 C; OMe), 113.8 (1 C), 122.1 (1 C), 123.6 (1 C), 124.7 (1 C), 125.1 (1 C), 125.8 (2 C), ^[255] 126.5 (1 C), 127.5 (1 C), 127.88 (1 C), 127.91 (1 C), 128.7 (1 C), 129.2 (1 C), 129.3 (1 C), 132.1 (1 C), 132.4 (1 C), 133.2 (1 C), 133.6 (1 C), 134.9 (1 C), 154.5 ppm (1 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben. ^[260]

1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-phenylnaphthalin (B-16as)

Die Synthese von 1-(2,6-Dimethylphenyl)-2-phenylnaphthalin erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 1-Brom-2-phenylnaphthalin (283 mg), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan) als farbloser Feststoff isoliert (47 mg, 15 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

M.p. 114–115 °C; ^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.85 (s, 6 H; CH_3), 7.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H), 7.14–7.25 (m, 6 H), 7.33–7.41 (m, 2 H), 7.50 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.0, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1 H), 7.63 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 1 H), 7.91–7.98 ppm (m, 2 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.4 (2 C; CH_3), 125.7 (1 C), 126.0 (1 C), 126.4 (1 C), 126.5 (1 C), 127.2 (2 C), 127.3 (1 C), 127.55 (2 C), 127.62 (1 C), 128.0 (1 C), 128.4 (1 C), 129.0 (2 C), 132.0 (1 C), 132.9 (1 C), 135.8 (1 C), 137.2 (2 C), 137.6 (1 C), 138.0 (1 C), 141.7 ppm (1 C); HRMS: *m/z*: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{21}$: 309.1638, gef. 309.1653 [$M+\text{H}$]⁺.

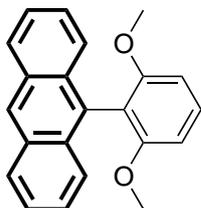
9-(2,6-Dimethylphenyl)anthracen (B-16at)

Die Synthese von 9-(2,6-Dimethylphenyl)anthracen erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 2,6-Dimethylphenylboronsäure (225 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (95:5))

als farbloser Feststoff isoliert (42 mg, 15 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.78 (s, 6 H; CH_3), 7.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2 H), 7.33–7.43 (m, 3 H), 7.44–7.54 (m, 4 H), 8.09 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 2 H), 8.52 ppm (s, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 20.0 (2 C; CH_3), 125.2 (2 C), 125.6 (2 C), 125.8 (2 C), 126.2 (1 C), 127.4 (2 C), 127.6 (1 C), 128.6 (2 C), 129.5 (2 C), 131.6 (2 C), 135.6 (1 C), 137.5 (1 C), 137.8 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[85]

9-(2,6-Dimethoxyphenyl)anthracen (B-16au)



Die Synthese von 9-(2,6-Dimethylphenyl)anthracen erfolgte nach der Vorschrift SM3 (1.0 mol-% [Pd], 5 mL 1,4-Dioxan) ausgehend von 9-Bromanthracen (257 mg), 2,6-Dimethoxyphenylboronsäure (273 mg) und $\text{K}_3\text{PO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (691 mg) bei 100 °C. Die Titelverbindung wurde nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (*n*-Hexan:Toluol (90:10))

als farbloser Feststoff isoliert (25 mg, 8 % bezogen auf den Arylhalogeniden).

^1H NMR (500.3 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 3.55 (s, 6 H; OMe), 6.81 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 2 H), 7.33 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.6, 6.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 2 H), 7.44 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.2, 6.4 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.9 Hz, 2 H), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 8.4 Hz, 1 H), 7.60 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.6 Hz, 2 H), 8.05 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, 2 H), 8.49 ppm (s, 1 H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 55.9 (2 C; OMe), 104.3 (2 C), 115.4 (1 C), 124.9 (2 C), 125.0 (2 C), 126.4 (1 C), 126.5 (2 C), 128.5 (2 C), 129.6 (1 C), 130.2 (1 C), 130.5 (2 C), 131.5 (2 C), 158.9 ppm (2 C). Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.^[85]

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung chiraler Phosphinoferrocene sowie deren Anwendung in der Palladium-katalysierten Suzuki-Miyaura-Reaktion. Der Schwerpunkt lag dabei auf Studien zur Synthese räumlich gehinderter Biaryle sowie auf atropselektiven Biarylkupplungen.

Die Untersuchungen lassen sich gemäß des strukturellen Baus der eingesetzten Ferrocene wie folgt unterteilen:

3.1 P,O-substituierte Ferrocene

3.2 Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene

In Abschnitt 3.1 konnte demonstriert werden, dass Ferrocenylalkylether durch die Kupfer(I)-vermittelte Ullmann-artige Kupplung von Iodferrocen und einem Alkoholat eines primären oder sekundären Alkohols zugänglich sind. Für die chiralen Alkohole (1*R*)-Menthol, (1*S*)-Borneol und (1*R*)-Fenchol wird dabei vollständige Retention der Konfiguration beobachtet. Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens chiraler Ferrocenylalkylether zeigte die Möglichkeit einer selektiven Monolithierung am unsubstituierten Cyclopentadienylring, wodurch die Synthese verschiedentlich funktionalisierter chiraler 1,1'-disubstituierter Ferrocene gestattet wird. Die auf diese Weise erhaltenen P,O-substituierten Verbindungen **A-11** wurden in Gegenwart von Palladium in der Suzuki-Miyaura-Reaktion eingesetzt. Es konnte festgestellt werden, dass Ferrocen **A-11a** die Umsetzung räumlich anspruchsvoller Arylhalogenide mit Phenylboronsäure bei milden Bedingungen (50 °C, 0.1 mol-% Katalysatorbeladung) ermöglicht. Nachteilig gestaltet sich hingegen die geringe Toleranz gegenüber einer *ortho*-Substitution der Boronsäure.

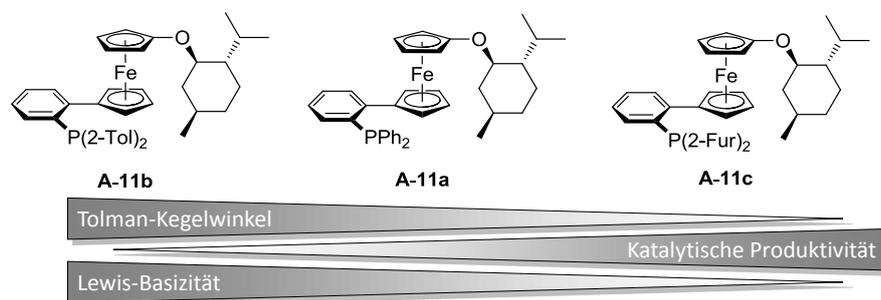


Abbildung 5.1 Zusammenhang zwischen der katalytischen Produktivität, dem Tolman Kegelwinkel und der Lewis Basizität der Phosphinoferrocene **A-11a–c** für die Synthese mehrfach *ortho*-substituierter Biaryle.

Hierbei ergab der Vergleich der P,O-substituierten Ferrocene **A-11a–c**, dass der Tolman Kegelwinkel der Phosphine die katalytische Produktivität stark beeinflusst. Ferrocen **A-11c** liefert die Kupplungsprodukte in den höchsten Ausbeuten, wodurch der entscheidende Einfluss

der Transmetallierung auf die Gesamtgeschwindigkeit der Suzuki-Miyaura-Reaktion belegt wird. Wäre die oxidative Addition geschwindigkeitsbestimmend, müsste die höchste Produktivität von dem Phosphin mit dem höchsten σ -Donorvermögen und dem größten räumlichen Anspruch (**A-11b**) ausgehen.

Die Anwendung der chiralen Phosphine **A-11** in einer atropselektiven Biarylsynthese war nicht erfolgreich, allerdings zeigte eine Gegenüberstellung mit einer literaturbekannten Verbindung, dass der Menthoxy substituent die Katalysatorstabilität erhöht und somit die Durchführung der Suzuki-Miyaura-Reaktionen bei niedriger Katalysatorbeladung ermöglicht. Für die Umsetzung von 2-Bromtoluol mit Phenylboronsäure sind 1 ppm Katalysator ausreichend, um das Produkt in 75%-iger Ausbeute zu erhalten; dies entspricht einer Umsatzzahl von 750 000.

Untersuchungen zur Dilithierung der chiralen Ferrocenylalkylether erwiesen, dass für die (1*S*)-Borneyl- und (1*R*)-Fenchyl-substituierten Verbindungen deutlich höhere Diastereoselektivitäten erreicht werden können als für das von (1*R*)-Menthol abgeleitete Ferrocen. Durch den stöchiometrischen Zusatz des Alkaloids (-)-Sparteine können 1,2,1'-trisubstituierte Produkte in einem Diastereomerenverhältnis von bis zu 9:1 erhalten werden. Darauf aufbauend wurde eine Route für die Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene entwickelt, die als Schlüsselschritt den regioselektiven Brom-Lithium-Austausch an den Verbindungen **A-23** beinhaltet. Ausgehend von den eingesetzten Ferrocenylalkylethern sind die planar-chiralen Ferrocene (*R_p*)-**A-22a** und (*S_p*)-**A-22b** in einer Gesamtausbeute von 37 bzw. 33 % zugänglich.

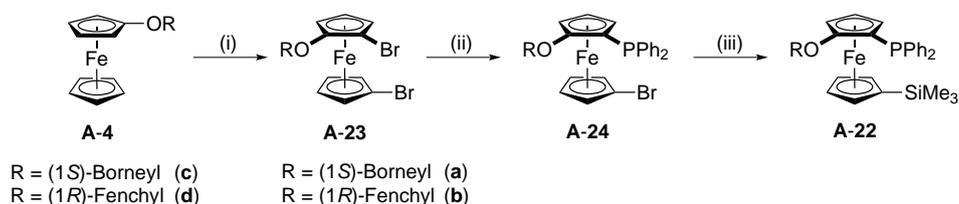


Abbildung 5.2 Stereoselektive Synthese 1,2-P,O-substituierter Ferrocene.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur das (*R_p*)-Diastereomer gezeigt. (i) 1. *n*-BuLi/(-)-Sparteine (2 Äq.), *n*-Hexan, 25 °C, 12 h; 2. C₂Br₂Cl₄ (2 Äq.), Et₂O, -78 → 25 °C, 12 h (**A-23a**: 80, **b**: 77 %). (ii) 1. *n*-BuLi (1 Äq.), *n*-Hexan/Et₂O (1:1), -60 °C, 1 h; 2. ClPPh₂, -78 → 25 °C, 12 h (**A-24a**: 56, **b**: 63 %). (iii) 1. *n*-BuLi (1 Äq.), THF, -78 °C, 1 h; 2. ClSiMe₃ (1 Äq.), -78 → 25 °C, 1 h (**A-22a**: 83, **b**: 67 %).

Der Einsatz dieser Verbindungen in der Suzuki-Miyaura-Reaktion belegte deren Eignung für die Synthese dreifach *ortho*-substituierter Biaryle; die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse liegen in einem Bereich von 4–12 %. Die Gegenüberstellung von (*R_p*)-**A-22a** und (*S_p*)-**A-22b** zeigte, dass sich beide Ferrocene in den Kupplungsreaktionen pseudoenantiomer verhalten. Die Atropselektivität wird demnach maßgeblich von der planaren Chiralität des Ferrocenrückgrats festgelegt.

In Abschnitt 3.2 wurden planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene ausgehend von Formylferrocen synthetisiert. Unter Ausnutzung verschiedener Synthesestrategien bzw. Kupplungsreaktionen konnten Ferrocene mit verschiedenen Phosphor- und Alkenyl-gebundenen Substituenten erhalten werden.

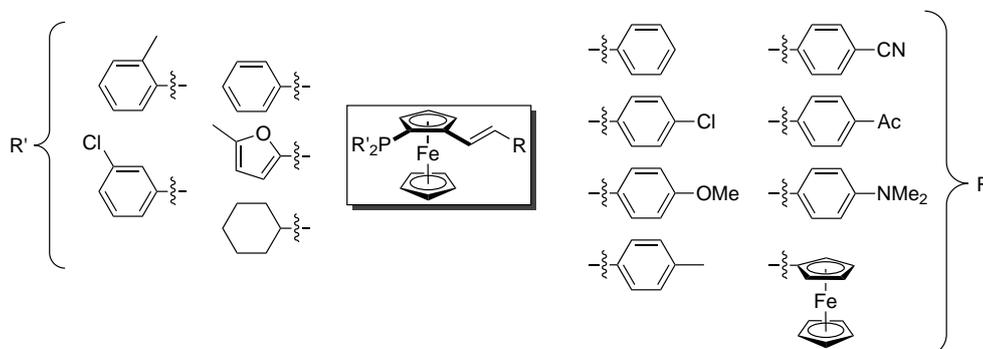


Abbildung 5.3 Planar-chirale Phosphinoalkenylferrocene.

Die elektrochemische Untersuchung der entsprechenden Phosphinsulfide ergab einen linearen Zusammenhang zwischen dem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redoxpotential und der σ_{para} Hammett Konstante des Substituenten der Phenylvinyleinheit. Im Gegensatz dazu zeigte die Bestimmung der $^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ Kopplungskonstanten der Selenophosphine, dass die Modifikation des Alkenylsubstituenten zu keiner Änderung der σ -Donoreigenschaften des Phosphors führt. Die Variation der Substituenten R und R' der Phosphinoalkenylferrocene erlaubt somit die unabhängige Einstellung der σ -Donor- bzw. π -Akzeptoreigenschaften sowohl der Alkenyl- als auch der Phosphinyleinheit und damit die selektive Beeinflussung einzelner Teilschritte katalytischer Prozesse.

Die elektrochemische Charakterisierung des synthetisierten Diferrocenylethylens ($\text{R} = \text{Ferrocenyl}$) zeigt, dass beide redoxaktiven Einheiten separat voneinander oxidiert werden; die Redoxaufspaltung beträgt 495 mV. *In-situ* spektroelektrochemische Messungen belegen durch das Auftreten einer IVCT-Bande bei $\tilde{\nu}_{\text{max}} = 6350 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = 3600 \text{ cm}^{-1}$) einen Elektronentransfer zwischen den beiden Metallatomen in der gemischt-valenten monokationischen Verbindung. Die Analyse der Parameter des IVCT-Übergangs führt zu einer Einordnung als schwach-gekoppeltes Klasse II System nach Robin und Day.

Das planar-chirale Phosphinoalkenylferrocen $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-PPh}_2\text{-}(E)\text{-CH=CHPh})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ wurde in Gegenwart von Palladium in der Suzuki-Miyaura-Reaktion zur Synthese räumlich gehinderter Biaryle eingesetzt. Durch Kontrolllexperimente wurde sichergestellt, dass die beobachtete katalytische Aktivität von einem *in-situ* erzeugten molekularen Palladiumkomplex und nicht von durch Zersetzung gebildeten Palladiumpartikeln ausgeht. Das Phosphinoalkenylferrocen erlaubt die Synthese dreifach *ortho*-substituierter Biaryle bei milden Bedingungen (50–100 °C, 0.1 mol-% Katalysatorbeladung). Die außerordentliche Eignung dieser Verbindung für diese Kupplungsaufgabe zeigt sich im Vergleich mit literaturbeschriebenen

nen Katalysatoren sowie anhand der Tatsache, dass Substrate mit sperrigen Substituenten, die bisher kaum Beachtung in der Suzuki-Miyaura-Reaktion gefunden haben (z. B. 2-Brom-1,3,5-triphenylbenzol oder 1-Brom-*N,N*-dimethyl-2-naphthylamin), praktisch problemlos umgesetzt werden können. Im Unterschied dazu ist die Anwendung disubstituierter Boronsäuren zur Synthese tetra-*ortho*-substituierter Biaryle stark limitiert.

Die Analyse des katalytischen Verhaltens des eingesetzten Phosphinoalkenylferrocens in der Biarylsynthese in Abhängigkeit der *ortho*-Substituenten der verwendeten Substrate deutet zweifelsfrei darauf hin, dass die Transmetallierung geschwindigkeitsbestimmend ist. Dies steht mit der Beobachtung, dass Ferrocen **A-11c** die höchste Produktivität in der Synthese räumlich gehinderter Biaryle aufweist, in Einklang.

Die Verwendung des (*S_p*)-Enantiomers des Phosphinoalkenylferrocens ermöglicht die atropselektive Synthese dreifach *ortho*-substituierter Biaryle, die mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 36 % isoliert wurden. Die Stereoselektivität der Kupplungsreaktion wird zum Teil durch den räumlichen Anspruch des *ortho*-Substituenten der Boronsäure beeinflusst. Allerdings konnte anhand mehrerer Beispiele festgestellt werden, dass geringe Modifikationen an den verwendeten Substraten die Enantioselektivitäten drastisch beeinflussen können. Hier offenbart sich, dass das Verständnis der molekularen Ursachen der Stereodiskriminierung im Zuge der Suzuki-Miyaura-Reaktion begrenzt ist. Der Vergleich des eingesetzten planarchiralen Ferrocens mit Literaturbeispielen ergibt unter Berücksichtigung von Enantioselektivität, Ausbeute und notwendigem Katalysatoreinsatz eine um den Faktor 5 größere Effizienz der asymmetrischen Induktion. Offenbar stellt die molekulare Struktur der Phosphinoalkenylferrocene ein privilegiertes Strukturmotiv dar, das weitere Untersuchungen an dieser Verbindung bzw. strukturverwandten Derivaten in Zukunft rechtfertigt, um dessen Befähigung für die Synthese vierfach *ortho*-substituierter Biaryle sowie für atropselektive Kupplungen zu steigern.

Literaturverzeichnis

- [1] Verband der Chemischen Industrie, *Chemiewirtschaft in Zahlen 2014*, Frankfurt am Main, **2014**.
- [2] Trend der Emissionen von Kohlendioxid, Methan und Distickstoffoxid, Umweltbundesamt, Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 bis 2012 (Stand 15.04.2014).
- [3] International Energy Agency, *Technology Roadmap – Energy and GHG Reductions in the Chemical Industry via Catalytic Processes*, Paris, **2013**.
- [4] J. G. de Vries, S. D. Jackson, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2009.
- [5] DECHEMA, *Katalyse in Deutschland*, Frankfurt am Main, **2007**.
- [6] L. Friedman, J. G. Miller, *Science* **1971**, *172*, 1044–1046.
- [7] B. S. Sekhon, *Int. J. PharmTech. Res.* **2010**, *2*, 1584–1594.
- [8] J. McConathy, M. J. Owens, *J. Clin. Psychiatry* **2003**, *5*, 70–73.
- [9] DECHEMA, *Roadmap der deutschen Katalysforschung*, Frankfurt am Main, **2010**.
- [10] a) I. Ojima, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 3rd ed., **2010**; b) M. L. Crawley, B. M. Trost, *Applications of Transition Metal Catalysis in Drug Discovery and Development: An Industrial Perspective*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, **2012**.
- [11] T. P. Yoon, E. N. Jacobsen, *Science* **2003**, *299*, 1691–1693.
- [12] R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3458–3459.
- [13] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 5th ed., **2005**, p. 464.
- [14] R. S. Monson, *Advanced Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1971**, pp. 65–66.
- [15] a) K. S. Gan, T. S. A. Hor in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, pp. 3–104; b) S. W. Chien, T. S. A. Hor in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Ed.: P. Štěpnička), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2008**, pp. 33–116.
- [16] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413–447.

- [17] K. Schli \ddot{u} gl in *Topics in Stereochemistry* (Eds.: N. L. Allinger, E. L. Eliel), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **1967**, pp. 39–91.
- [18] L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Chiral Ferrocenes in Asymmetric Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [19] a) H.-U. Blaser, W. Brieden, P. Pugin, F. Spindler, M. Struder, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16; b) H.-U. Blaser, P. Pugin, F. Spindler, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *231*, 1–20.
- [20] D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704.
- [21] K. L. Rinehart, Jr., R. J. Curby, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3290–3291.
- [22] J. B. Thomson, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *6*, 26–27.
- [23] a) K. Schli \ddot{u} gl, H. Falk, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 570; b) H. Falk, K. Schli \ddot{u} gl, *Mon. Chem.* **1965**, *96*, 266–275.
- [24] B. Breit, D. Breuninger, *Synthesis* **2005**, 2782–2786.
- [25] a) M. Ogasawara, S. Watanabe, L. Fan, K. Nakajima, T. Takahashi, *Organometallics* **2006**, *25*, 5201–5203; b) M. Ogasawara, S. Watanabe, K. Nakajima, T. Takahashi, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1109–1113.
- [26] a) D. Marquarding, H. Klusacek, H. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389–5393; b) D. Marquarding, H. Klusacek, H. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 360–361.
- [27] L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. K. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 482–486.
- [28] a) G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 77–78; b) G. W. Gokel, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 178–179; c) G. W. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3052–3058.
- [29] a) T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395–401; b) T. Hayashi in *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science* (Eds.: A. Togni, T. Hayashi), VCH, Weinheim, **1995**, pp. 105–142; c) A. Togni in *Metalloenes: synthesis reactivity applications* (Eds.: A. Togni, R. L. Haltermann), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp. 685–721; d) U. Burckhardt, S. Drommi, A. Togni, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *296*, 183–194; e) H.-U. Blaser, W. Brieden, B. Pugin, F. Spindler, M. Struder, A. Togni, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 3–16; f) P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497–537; g) H.-U. Blaser, W. Chen, F. Camponovo, A. Togni in *Ferrocenes: Ligands, Materials and Biomolecules* (Ed.: P. Štěpnička), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2008**, pp. 205–235.

- [30] a) O. Riant, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5835–5836; b) O. Riant, O. Samuel, T. Flessner, S. Taudien, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6733–6745.
- [31] a) C. J. Richards, T. Damalidis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, *Synlett* **1995**, 74–76; b) T. Sammakia, H. A. Latham, D. R. Schaad, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 10–11; c) Y. Nishibayashi, S. Uemura, *Synlett* **1995**, 79–81.
- [32] a) D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, J. Runsink, *Synlett* **1997**, 1462–1464; b) D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2579–2581; c) D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, J. Runsink, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2839–2850; d) D. Enders, R. Peters, R. Lochtmann, G. Raabe, J. Runsink, J. W. Bats, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3399–3426; e) D. Enders, T. Klumpen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *637-639*, 698–709; f) D. Enders, T. Klumpen, G. Raabe, *Synlett* **2003**, 1198–1200; g) D. Enders, E. A. Jonas, T. Klumpen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2149–2162.
- [33] a) F. Rebière, O. Riant, L. Ricard, H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 644–646; b) O. Riant, G. Argouarch, D. Guillaneux, O. Samuel, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3511–3514; c) G. Argouarch, O. Samuel, O. Riant, J.-C. Daran, H. B. Kagan, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2893–2899; d) B. Ferber, H. B. Kagan, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 493–507.
- [34] a) M. Tsukazaki, M. Tinkl, A. Roglans, B. J. Chapell, N. J. Taylor, V. Snieckus, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 685–686; b) R. S. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 629–631; c) R. Laufer, U. Veith, N. J. Taylor, V. Snieckus, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 356–369.
- [35] C. Genet, S. J. Canipa, P. O'Brien, S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9336–9337.
- [36] P. Steffen, C. Unkelbach, M. Christmann, W. Hiller, C. Strohmann, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10019–10023.
- [37] a) J.-E. Björkqvall, *Palladium-Catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis*, **2010**, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010; b) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6855–6869; c) E. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870–6897.
- [38] X.-F. Wu, P. Anbarasan, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9231–9234.
- [39] a) M. Beller, A. Zapf, W. Mägerlein, *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 575–582; b) N. Yasuda, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 279–287; c) C. E. Tucker, J. G. de Vries, *Top. Catal.* **2002**, *19*, 111–118; d) J.-P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2651–2710.
- [40] a) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027–3043; b) C. A. Busacca, D. R. Fandrick, J. J. Song, C. H. Senanayake, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1825–1864.

- [41] a) A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2004**; b) D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2nd ed., **2010**, pp. 234–257.
- [42] S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439.
- [43] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4516–4563.
- [44] N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *36*, 3437–3440.
- [45] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483.
- [46] a) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147–168; b) N. Miyaura, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *219*, 11–59; c) A. Suzuki, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2004**, *80*, 359–371; d) A. Suzuki, *Chem. Commun.* **2005**, 4759–4763; e) A. Suzuki, Y. Yamamoto, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 894–901; f) N. Miyaura in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2004**, pp. 41–123.
- [47] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513–519.
- [48] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [49] a) C. A. Briehn, M.-S. Schiedel, E. M. Bonse, W. Schuhmann, P. Biji $\frac{1}{2}$ uerle, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4817–4820; b) O. Deeg, P. Kirsch, D. Pauluth, P. Biji $\frac{1}{2}$ uerle, *Chem. Commun.* **2002**, 2762–2763.
- [50] a) J. T. Manka, F. Guo, J. Huang, H. Yin, J. M. Farrar, M. Sienkowska, V. Benin, P. Kaszynski, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9574–9588; b) A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6832–6835.
- [51] a) K. Eicken, H. Rang, A. Harreus, N. Goetz, E. Ammermann, G. Lorenz, S. Strathmann, **1997**, Patent DE 19531813 (BASF AG); b) K. Eicken, M. Rack, F. Wetterich, E. Ammermann, G. Lorenz, S. Strathmann, **1999**, Patent DE 19735224 (BASF AG).
- [52] a) C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278; b) C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314–321.
- [53] L. Xue, Z. Lin, *Chem. Commun.* **2010**, *39*, 1692–1705.
- [54] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2nd ed., **2010**, pp. 25–44.
- [55] A. L. Casado, P. Espinet, *Organometallics* **1998**, *17*, 954–959.
- [56] a) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4350–4386; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342–1363; c) M. Miura, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2251–2253; d) R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, D. Holder, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2283–2321; e) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2824–2870; f) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461–1473;

- g) N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449; h) G. A. Molander, B. Canturk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9404–9425.
- [57] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3586–3587.
- [58] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4020–4028.
- [59] G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1555–1564.
- [60] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550–9561.
- [61] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- [62] X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, J. L. Petersen, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6797–6803.
- [63] a) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; b) A. Ehrentraut, M. Zapf, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 209–217; c) A. Zapf, R. Jackstell, F. Rataboul, T. Riermeier, A. Monsees, C. Fuhrmann, N. Shaikh, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Commun.* **2004**, 38–39; d) F. Rataboul, A. Zapf, R. Jackstell, S. Harkal, T. Riermeier, A. Monsees, U. Dingerdissen, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2983–2990.
- [64] a) C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1421–1423; b) W. A. Herrmann, K. Jöfele, D. v. Preysing, S. K. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *687*, 229–248.
- [65] a) C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3804–3805; b) G. A. Grasa, M. S. Viciu, J. Huang, C. Zhang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, *21*, 2866–2873; c) A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69–82.
- [66] N. Kataoka, Q. Shelby, J. P. Stambuli, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5553–5566.
- [67] a) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4267–4279; b) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Organometallics* **2008**, *27*, 3924–3932; c) C. A. Fleckenstein, H. Plenio, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 694–711.
- [68] E. Galardon, S. Ramdeehul, J. M. Brown, A. Cowley, K. K. Hii, A. Jutand, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1838–1842.
- [69] a) J. F. Hartwig, F. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5373–5374; b) F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6944–6945; c) F. Barrios-Landeros, B. P. C. and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8141–8154.

- [70] a) J. P. Stambuli, M. Bihl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9346–9347; b) J. P. Stambuli, C. D. Incarvito, M. Bihl, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1184–1194.
- [71] A. A. C. Braga, G. Ujaque, F. Maseras, *Organometallics* **2006**, *25*, 3647–3658.
- [72] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7506–7515.
- [73] N. A. Bumagin, V. V. Bykov, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 14437–14450.
- [74] A. N. Cammidge, V. H. M. Goddard, H. Gopee, N. L. Harrison, D. L. Hughes, C. J. Schubert, B. M. Sutton, G. L. Watts, A. J. Whitehead, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4071–4074.
- [75] B. P. Carrow, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2116–2119.
- [76] J. F. Hartwig, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1936–1947.
- [77] a) G. Bringmann, C. Günther, M. Ochse, O. Schupp, S. Tasler in *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Vol. 82* (Eds.: W. Herz, H. Falk, G. W. Kirby, R. E. Moore), Springer, Wien, **2001**, pp. 1–249; b) D. H. Williams, B. Bardsley, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1264–1286; c) K. C. Nicolaou, C. N. C. Boddy, S. Bräse, N. Winsinger, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2230–2287; d) G. Bringmann, M. Ochse, R. Günzler, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2069–2077; e) B. K. Hubbard, C. T. Walsh, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 752–789; f) T. Watanabe, Y. Tanaka, R. Shoda, R. Sakamoto, K. Kamikawa, M. Uemura, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4152–4158.
- [78] a) G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5518–5563; b) G. Bringmann, T. Gulder, T. A. M. Gulder, M. Breuning, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 563–639.
- [79] a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350; b) Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155–3211; c) J. M. Bruel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857–897; d) M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1801–1836.
- [80] H. Kang, A. Facchetti, H. Jiang, E. Cariati, S. Righetto, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, C. L. Stern, Z. Liu, S.-T. Ho, E. C. Brown, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3267–3286.
- [81] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Synlett* **1992**, 207–210.
- [82] J. C. Anderson, H. Namli, C. A. Roberts, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15123–15134.
- [83] a) A. Bahl, W. Grahn, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reissner, P. G. Jones, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1485–1488; b) T. R. Hoye, M. Chen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7940–7942; c) G. Bringmann, R. Günzler, P. A. Keller, R. Walter, M. R. Boyd, F. Lang, A. Garcia, J. J. Walsh, I. Tellitu, K. V. Bhaskar, T. R. Kelly, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1090–1097; d) H. Zhang, F. Y. Kwong, Y. Tian,

- K. S. Chan, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6886–6890; e) H. Chaumeil, S. Signorella, C. Le Drian, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9655–9662.
- [84] M. G. Johnson, R. J. Foglesong, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7001–7002.
- [85] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162–1163.
- [86] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818–3821; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195–15201; c) S. Wißert, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1523–1533.
- [87] a) O. Navarro, R. A. Kelly, III, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 16194–16195; b) R. Singh, M. S. Viciu, N. Kramareva, O. Navarro, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1829–1832.
- [88] a) A. Chartoire, M. Lesieur, L. Falivene, A. M. Z. Slawin, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4517–4521; b) G. Bastug, S. P. Nolan, *Organometallics* **2014**, *33*, 1253–1258.
- [89] a) T. Hoshi, T. Nakazawa, I. Saitoh, A. Mori, T. Suzuki, J. Sakai, H. Hagiwara, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2063–2066; b) T. Hoshi, I. Saitoh, T. Nakazawa, T. Suzuki, J. Sakai, H. Hagiwara, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4013–4016; c) T. Hoshi, T. Honma, A. Mori, M. Konishi, T. Sato, H. Hagiwara, T. Suzuki, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11513–11524.
- [90] L. Ackermann, H. K. Potukuchi, A. Althammer, R. Born, P. Mayer, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1004–1007.
- [91] C. M. So, W. K. Chow, P. Y. Choy, C. P. Lau, F. Y. Kwong, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7996–8001.
- [92] S. C. To, F. Y. Kwong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5079–5081.
- [93] A. Schmidt, A. Rahimi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2995–2997.
- [94] a) W. Tang, A. G. Capacci, X. Wei, W. Li, A. White, N. D. Patel, J. Savoie, J. J. Gao, S. Rodriguez, B. Qu, N. Haddad, B. Z. Lu, D. Krishnamurthy, N. K. Yee, C. H. Senanayake, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6015–6019; b) Q. Zhao, C. Li, C. H. Senanayake, W. Tang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2261–2265.
- [95] L. Wu, E. Drinkel, F. Gaggia, S. Capolicchio, A. Linden, L. Falivene, L. Cavallo, R. Dorta, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12886–12890.
- [96] L. Wu, A. Salvador, A. Ou, M. W. Shi, B. W. Skelton, R. Dorta, *Synlett* **2013**, *24*, 1215–1220.
- [97] S. Teo, Z. Weng, T. S. A. Hor, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 2928–2934.

- [98] D.-H. Lee, M.-J. Jin, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 252–255.
- [99] T. Tu, Z. Sun, W. Fang, M. Xu, Y. Zhou, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4250–4253.
- [100] a) M. G. Organ, S. Çalimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2419–2423; b) C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370–3388.
- [101] S. M. Raders, J. N. Moore, J. K. Parks, A. D. Miller, T. M. Leiting, S. P. Kelley, R. D. Rogers, K. H. Shaughnessy, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4649–4664.
- [102] a) M. Uemura, A. Daimon, Y. Hayashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1943–1944; b) K. Kamikawa, M. Uemura, *Synlett* **2000**, 938–949.
- [103] P.-E. Broutin, F. Colobert, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3281–3284.
- [104] F. Colobert, V. Valdivia, S. Choppin, F. R. Leroux, I. Fernández, E. Álvarez, N. Khair, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5130–5133.
- [105] K. C. Nicolaou, H. Li, C. N. C. Boddy, J. M. Ramanjulu, T.-Y. Yue, S. Natarajan, X.-J. Chu, S. Bräse, F. Rübbsam, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2584–2601.
- [106] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *Chem. Commun.* **2000**, 1723–1724.
- [107] J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12051–12052.
- [108] X. Shen, G. O. Jones, D. A. Watson, B. Bhayana, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11278–11287.
- [109] K. Mikami, T. Miyamoto, M. Hatano, *Chem. Commun.* **2004**, 2082–2083.
- [110] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4377–4386.
- [111] M. Genov, A. Almorín, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9346–9352.
- [112] a) A.-S. Castanet, F. Colobert, P.-E. Broutin, M. Obringer, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 659–665; b) M. Genov, A. Almorín, P. Espinet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 625–627.
- [113] a) A. Bermejo, A. Ros, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15798–15799; b) A. Ros, B. Estepa, A. Bermejo, E. Alvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4740–4750.
- [114] Y. Uozumi, Y. Matsuura, T. Arakawa, Y. M. A. Yamada, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2746–2748.
- [115] a) S.-S. Zhang, Z.-Q. Wang, M.-H. Xu, G.-Q. Lin, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5546–5549; b) X. He, S. Zhang, Y. Guo, H. Wang, G. Lin, *Organometallics* **2012**, *31*, 2945–2948.
- [116] T. Kamei, A. H. Sato, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2638–2641.

- [117] W. Tang, N. D. Patel, G. Xu, X. Xu, J. Savoie, S. Ma, M.-H. Hao, S. Keshipeddy, A. G. Capacci, X. Wei, Y. Zhang, J. J. Gao, W. Li, S. Rodriguez, B. Z. Lu, N. K. Yee, C. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2012**, *12*, 2258–2261.
- [118] a) S. Wang, J. Li, T. Miao, W. Wu, Q. Li, Y. Zhuang, Z. Zhou, L. Qiu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1966–1969; b) W. Wu, S. Wang, Y. Zhou, Y. He, Y. Zhuang, L. Li, P. Wan, L. Wang, Z. Zhou, L. Qiu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2395–2402.
- [119] G. Shigeng, J. Tang, D. Zhang, Q. Wang, Z. Chen, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 223–229.
- [120] Y. Zhou, S. Wang, W. Wu, Q. Li, Y. He, Y. Zhuang, L. Li, J. Pang, Z. Zhou, L. Qiu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5508–5511.
- [121] L. Benhamou, C. Besnard, E. P. Kizil, *Organometallics* **2014**, *33*, 260–266.
- [122] a) P. Kasák, K. Mereiter, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3416–3426; b) T. Takemoto, S. Iwasa, H. Hamada, K. Shibatomi, M. Kameyama, Y. Motoyama, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3397–3401; c) V. R. Jumde, A. Iuliano, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 2151–2155; d) G. Grach, G. Pieters, A. Dinut, V. Terrasson, R. Medimagh, A. Bridoux, V. Razafimahaleo, A. Gaucher, S. Marque, J. Marrot, D. Prim, R. Gil, J. G. Planas, C. V. nas, I. Thomas, J.-P. Roblin, Y. Troin, *Organometallics* **2011**, *30*, 4074–4086; e) T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Sugimoto, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9006–9009; f) L. Sun, W.-M. Dai, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 9072–9079; g) M. Mešková, M. Putala, *Tetrahedron: Asymmetry* **2013**, *24*, 894–902; h) T. Wang, X.-Q. Hao, J.-J. Huang, K. Wang, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2014**, *33*, 194–205.
- [123] O. N. Gorunova, M. V. Livantsov, Y. K. Grishin, M. M. Ilyin Jr., K. A. Kochetkov, A. V. Churakov, L. G. Kuz'mina, V. N. Khrustalev, V. V. Dunina, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *737*, 59–63.
- [124] K. Sawai, R. Tatumi, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7023–7025.
- [125] K. Mori, Y. Kondo, H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8949–8954.
- [126] J. F. Jensen, M. Johannsen, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3025–3028.
- [127] D. Vinci, N. Martins, O. Saidi, J. Bacsá, A. Brigas, J. Xiao, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 171–175.
- [128] a) N. Debono, A. Labande, E. Manoury, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 1879–1882; b) P. Loxq, N. Debono, S. Güzülcemal, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, B. Çetinkaya, A. Labande, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 338–347.
- [129] M. R. an der Heiden, G. D. Frey, H. Plenio, *Organometallics* **2004**, *23*, 3548–3551.

- [130] a) D. Schaarschmidt, *Diplomarbeit*, TU Chemnitz, **2009**; b) D. Schaarschmidt, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4811–4821.
- [131] M. Korb, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2014**, *33*, 2099–2108.
- [132] A. N. Nesmejanow, W. A. Ssasonowa, V. N. Drosd, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2717–2729.
- [133] a) R. Epton, G. Marr, G. K. Rogers, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, C42–C44; b) S. Akabori, M. Ohtomi, M. Sato, S. Ebine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1455–1458; c) J. C. Anderson, A. J. Blake, J. C. Arnall-Culliford, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3586–3591.
- [134] A. N. Nesmeyanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd, *Tetrahedron Lett.* **1959**, *17*, 13–15.
- [135] M. Herberhold, H.-D. Brendel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 205–209.
- [136] S. Akabori, M. Sato, S. Ebine, *Synthesis* **1981**, 278–280.
- [137] Hydroxyferrocen kann durch Verseifen von Ferrocenylacetat in praktisch quantitativer Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden, der unter inerten Bedingungen lagerbar ist.
- [138] a) S. Akabori, Y. Habata, M. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 783–784; b) E. T. Singewald, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1725–1728; c) C. Herrmann, P. F. Salas, J. F. Cawthray, C. de Kock, B. O. Patrick, P. J. Smith, M. J. Adam, C. Orvig, *Organometallics* **2012**, *31*, 5736–5747.
- [139] R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2004**, *23*, 2744–2751.
- [140] a) H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Commun.* **1996**, 2123–2124; b) H. Plenio, C. Aberle, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4438–4446; c) M. Herberhold, H.-D. Brendel, A. Hofmann, B. Hofmann, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *556*, 173–187; d) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2004**, 1823–1826.
- [141] K. Shibata, Y. Saito, M. Matsui, Y. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 3349–3350.
- [142] A. Shafir, P. A. Lichtor, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3490–3491.
- [143] S. i;½zçubukçu, E. Schmitt, A. Leifert, C. Bolm, *Synthesis* **2007**, 0389–0392.
- [144] J. W. Tye, Z. Weng, R. Giri, J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2231–2235.
- [145] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 7th ed., **2005**, pp. 112–113.
- [146] a) K. L. Rinehart, Jr., K. L. Motz, S. Moon, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2749–2754; b) M. Rosenblum, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5443–5449; c) D. W. Slocum, C. R. Ernst, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *51*, 5217–5220.

- [147] R. W. McCabe, D. E. Parry, S. P. Saberi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1023–1029.
- [148] R. Sanders, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *512*, 219–224.
- [149] a) P. B. Valkovich, G. W. Gokel, I. K. Ugi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *14*, 2947–2950; b) D. J. Cardin, T. Gibson, J. A. Peel, *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, *5*, 681–694; c) P. F. Brandt, D. L. Compton, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1998**, *17*, 2702–2706; d) C. Pichon, B. Odell, J. M. Brown, *Chem. Commun.* **2004**, 598–599.
- [150] C. Chen, R. Frlhlich, G. Kehr, G. Erker, *Organometallics* **2008**, *27*, 3248–3253.
- [151] I. R. Butler, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 15–19.
- [152] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [153] N. G. Andersen, B. A. Keay, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 997–1030.
- [154] F. Y. Kwong, K. S. Chan, C. H. Yeung, A. S. C. Chan, *Chem. Commun.* **2004**, 2336–2337.
- [155] a) S. Teo, Z. Weng, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2006**, *25*, 1199–1205; b) R. C. J. Atkinson, V. C. Gibson, N. J. Long, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7540–7546.
- [156] J.-C. Hierso, M. Beaupérin, P. Meunier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3767–3780.
- [157] C. Thoumazet, L. Ricard, H. Grtzmacher, P. Le Floch, *Chem. Commun.* **2005**, 1592–1594.
- [158] L. Monnereau, D. Sémeril, D. Matt, L. Toupet, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9237–9247.
- [159] M. D. Rausch, D. J. Ciappenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [160] a) T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4405–4408; b) T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138–1151.
- [161] (–)-Spartein wurde bereits von Snieckus *et al.* für die Erhöhung der Stereoselektivität einer diastereoselektiven *ortho*-dirigierten Lithiierung eingesetzt. Siehe hierzu: C. Metallinos, V. Snieckus, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1935–1938.
- [162] a) O. B. Shawkataly, H. Khalil, H.-K. Fun, K. Chinnakali, S.-G. Teoh, Y. Ito, M. Sawamura, *Acta Cryst. C* **1993**, *49*, 1898–1900; b) M. Lamač, I. Císařová, P. Štěpnička, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1549–1562.
- [163] a) T. Aratani, T. Gonda, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2265–2268; b) T. Aratani, T. Gonda, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5453–5464.

- [164] 1,1'-Dilithioferrocen Amin-Addukte bilden im Festkörper komplizierte Strukturen aus. Siehe hierzu: a) I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Reglinski, S. J. Rettig, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 183–194; b) I. R. Butler, W. R. Cullen, J. Ni, S. J. Rettig, *Organometallics* **1985**, *4*, 2196–2201.
- [165] a) I. R. Butler, W. R. Cullen, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 147–153; b) I. R. Butler, W. R. Cullen, S. J. Rettig, *Organometallics* **1986**, *5*, 1320–1328.
- [166] a) R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 797–798; b) R. Rulkens, Y. Ni, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12121–12122; c) Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102–4114; d) I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857–865.
- [167] I. R. Butler, W. R. Cullen, T. J. Kim, S. J. Rettig, J. Trotter, *Organometallics* **1985**, *4*, 972–980.
- [168] J. Podlaha, P. Štěpnička, J. Ludvík, I. Císařová, *Organometallics* **1996**, *15*, 543–550.
- [169] a) M. Li, K. Yuan, Y.-Y. Li, B.-X. Cao, J. Sun, X.-L. Hou, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 3347–3352; b) C. Xu, J.-F. Gong, Y.-H. Zhang, Y. Zhu, C.-X. Du, Y.-J. Wu, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 456–459; c) M. Grumbt, *Masterarbeit*, TU Chemnitz, **2014**.
- [170] a) C. Kießner, B. Pugin, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10274–10275; b) R. Schneider, C. Kießner, I. Weber, A. Togni, *Chem. Commun.* **1999**, 2415–2416; c) B. Pugin, H. Landert, F. Spindler, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 974–979; d) B. Pugin, V. Groehn, R. Moser, H.-U. Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 544–549; e) X. Feng, B. Pugin, E. Kießners, G. Sedelmeier, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1803–1807; f) B. Pugin, H.-U. Blaser, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 953–962.
- [171] M. Madalska, P. Linnicke, V. Ivanovski, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **2013**, *32*, 5852–5861.
- [172] M. Korb, *laufende Dissertation*, TU Chemnitz, **2014**.
- [173] Für einen Überblick über den Einfluss von Olefinen auf Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen siehe: J. B. Johnson, T. Rovis, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 852–884.
- [174] a) Z. Weng, S. Teo, L. L. Koh, T. S. A. Hor, *Organometallics* **2004**, *23*, 4342–4345; b) M. Majchrzak, S. Kostera, M. Kubicki, I. Kownacki, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15535–15539.
- [175] a) I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, A. F. Lee, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4435–4438; b) Y. Macé, A. R. Kapdi, I. J. S. Fairlamb, A. Jutand, *Organometallics* **2006**, *25*, 1795–1800.
- [176] a) A. Scrivanti, V. Beghetto, U. Matteoli, S. Antonaroli, A. Marini, B. Crociani, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9752–9758; b) B. Crociani, S. Antonaroli, A. Marini, U. Matteoli, A. Scrivanti, *Dalton Trans.* **2006**, 2698–2705.

- [177] P. Maire, S. Deblon, F. Breher, J. Geier, C. Bihler, H. Rieger, H. Schönborg, H. Grützner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4198–4205.
- [178] E. Piras, F. Läng, H. Rieger, D. Stein, M. Wörle, H. Grützner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5849–5858.
- [179] R. Shintani, R. Narui, Y. Tsutsumi, S. Hayashi, T. Hayashi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6123–6125.
- [180] a) R. Shintani, W.-L. Duan, T. Nagano, A. Okada, T. Hayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4687–4690; b) W.-L. Duan, H. Iwamura, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2130–2138.
- [181] T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4212–4215.
- [182] R. T. Stemmler, C. Bolm, *Synlett* **2007**, 1365–1370.
- [183] a) P. Kasák, V. B. Arion, M. Widhalm, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 3084–3090; b) P. Štěpnička, M. Lamač, I. Císařová, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 446–456; c) R. Mariz, A. Briceño, R. Dorta, R. Dorta, *Organometallics* **2008**, *27*, 6605–6613; d) E. Drinkel, A. Briceño, R. Dorta, R. Dorta, *Organometallics* **2010**, *29*, 2503–2514; e) J. Csizmadiová, M. Mečiarová, E. Rakovský, B. Horváth, R. Šebesta, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 6110–6116; f) H. Grugel, F. Albrecht, T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3780–3783; g) R. Narui, S. Hayashi, H. Otomo, R. Shintani, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2012**, *23*, 284–293; h) M. Ogasawara, Y.-Y. Tseng, S. Arai, T. Morita, T. Nakaya, W.-Y. Wu, T. Takahashi, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9377–9384.
- [184] a) R. Shintani, W.-L. Duan, K. Okamoto, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3400–3405; b) Z. Liu, H. Du, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3054–3057; c) Z. Liu, Z. Cao, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5369–5372; d) Z. Cao, Y. Liu, X. Feng, M. Zhuang, H. Du, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2164–2167; e) Y. Liu, Z. Cao, H. Du, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4479–4483; f) Y. Liu, H. Du, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 740–743.
- [185] W. Steffen, M. Laskoski, G. Collins, U. H. F. Bunz, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 132–138.
- [186] P. Štěpnička, I. Císařová, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8785–8798.
- [187] J. H. Seok, S. H. Park, M. E. El-Khouly, Y. Araki, O. Ito, K.-Y. Kay, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1818–1825.
- [188] V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4191–4197.
- [189] a) F. Zaragoza Diwald, *Side Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 279–281; b) K.-C. Kong, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6313–6315; c) F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**,

- 119, 12441–12453; d) V. V. Grushin, *Organometallics* **2000**, *19*, 1888–1900; e) S. A. Macgregor, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 67–76.
- [190] a) W. A. Herrmann, C. Broi $\frac{1}{2}$ mer, K. i $\frac{1}{2}$ fele, M. Beller, H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, C1–C4; b) W. A. Herrmann, C. Broi $\frac{1}{2}$ mer, K. i $\frac{1}{2}$ fele, M. Beller, H. Fischer, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *103*, 133–146.
- [191] a) M. S. Blais, M. D. Rausch, *Organometallics* **1994**, *13*, 3557–3563; b) D. Gloyna, H. Kli $\frac{1}{2}$ ppel, K.-D. Schleinitz, K.-G. Berndt, R. Radeglia, *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 269–275; c) F. L. Setliff, J. W. Hawley, A. D. Toland, *Proc. Arkansas Acad. Sci.* **1995**, *49*, 166–168.
- [192] A. Hildebrandt, H. Lang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11831–11837.
- [193] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [194] M. Schlosser, K. F. Christmann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 115.
- [195] R. Bri $\frac{1}{2}$ ckner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, Moderne Synthesemethoden*, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, 3rd ed., **2004**, pp. 455–480.
- [196] Q. Wang, D. Deredas, C. Huynh, M. Schlosser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 570–574.
- [197] Eine CSD Suche (Version 1.16, November 2013) nach dem Ebenenschnittwinkel in strukturverwandten Verbindungen ergab 107 Treffer. Die statistische Auswertung lieferte einen Mittelwert von 19.5°, ein unteres Quartil von 5.9° sowie ein oberes Quartil von 44.3°.
- [198] a) F. Barrière, R. U. Kirss, W. E. Geiger, *Organometallics* **2005**, *24*, 48–52; b) B. D. Swartz, C. Nataro, *Organometallics* **2005**, *24*, 2447–2451.
- [199] Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10121–10125.
- [200] K. Hu, D. H. Evans, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *423*, 29–35.
- [201] T. Bobula, J. Hudlický, P. Novák, R. Gyepes, I. Císařová, P. Štěpnička, M. Kotora, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3911–3920.
- [202] U. Pfaff, A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, T. Ri $\frac{1}{2}$ ffer, P. J. Low, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 6106–6117.
- [203] A.-C. Ribou, J.-P. Launay, M. L. Sachtleben, H. Li, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3735–3740.
- [204] Y. J. Chen, D.-S. Pan, C.-F. Chiu, J.-X. Su, S. J. Lin, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 953–958.
- [205] A. Hildebrandt, S. W. Lehrich, D. Schaarschmidt, R. Jaeschke, K. Schreiter, S. Spange, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1114–1121.

- [206] B. S. Brunswick, C. Creutz, N. Sutin, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 168–184.
- [207] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1968**, *10*, 247–422.
- [208] a) N. S. Hush in *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 8* (Ed.: F. A. Cotton), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **1967**, pp. 391–444; b) N. S. Hush, *Electrochim. Acta* **1968**, *13*, 1005–1023; c) D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 424–440.
- [209] S. S. Zaleskiy, V. P. Ananikov, *Organometallics* **2012**, *31*, 2302–2309.
- [210] a) J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *198*, 317–341; b) N. T. S. Phan, M. van der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609–679; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1536–1554.
- [211] a) W. J. Sommer, K. Yu, J. S. Sears, Y. Ji, X. Zheng, R. J. Davis, C. D. Sherrill, C. W. Jones, M. Weck, *Organometallics* **2005**, *24*, 4351–4361; b) D. J. M. Snelders, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11407–11416.
- [212] D. Schaarschmidt, H. Lang, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 411–416.
- [213] M. an der Heiden, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1789–1797.
- [214] A. L. Korich, P. M. Iovine, *Dalton Trans.* **2009**, *39*, 1423–1431.
- [215] C. Amatore, A. Jutand, G. Le Duc, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2492–2503.
- [216] G. Xu, W. Fu, G. Liu, C. H. Senanayake, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 570–573.
- [217] S. El-Fayyoumy, M. H. Todd, C. J. Richards, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, *5*, 67.
- [218] Eine CSD Suche (Version 1.16, November 2013) nach dem Diederwinkel entlang der Biarylachse ergab für 2,6-di-substituierte 1,1'-Biaryle einen Mittelwert von 71.7° (unteres Quartil: 57.8°, oberes Quartil: 86.8°, 2683 Treffer) und für tri-ortho-substituierte Biaryle einen Mittelwert von 76.1° (unteres Quartil: 63.8°, oberes Quartil: 88.3°, 4304 Treffer).
- [219] A. L. Spek, *Acta Cryst. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [220] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3478–3483.
- [221] E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, Sausalito, **2006**, p. 184.
- [222] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887–10893.
- [223] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112–122.

- [224] G. Gritzner, J. Kuta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [225] M. Krejčík, M. Daněk, F. J. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179–187.
- [226] H. Hock, F. Ernst, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2732–2740.
- [227] M. Sauer, C. Yeung, J. H. Chong, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 775–788.
- [228] J. N. Moorthy, S. Samanta, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9786–9789.
- [229] S. K. E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025–6039.
- [230] B. Andersh, D. L. Murphy, R. J. Olson, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2091–2098.
- [231] R. Adams, L. O. Binder, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2773–2776.
- [232] D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Like, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *645*, 14–26.
- [233] A. C. Spivey, F. Zhu, M. B. Mitchell, S. G. Davey, R. L. Jarvest, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7379–7385.
- [234] Autorenkollektiv, *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 22nd ed., **2004**.
- [235] L. Hintermann, T. T. Dang, A. Labonne, T. Kribber, L. Xiao, P. Naumov, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7167–7179.
- [236] C. Schreiner, *Dissertation*, TU Chemnitz, **2010**.
- [237] J. W. Perich, R. B. Johns, *Synthesis* **1988**, 142–144.
- [238] I. R. Butler, S. B. Wilkes, S. J. McDonald, L. J. Hobson, A. Taralp, C. P. Wilde, *Polyhedron* **1993**, *12*, 129–131.
- [239] I. Sircar, K. S. Gudmundsson, R. Martin, J. Liang, S. Nomura, H. Jayakumar, B. R. Teegarden, D. M. Nowlin, P. M. Cardarelli, J. R. Mah, S. Connell, R. C. Griffith, E. Lazarides, *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10*, 2051–2066.
- [240] G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 650–656.
- [241] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2502–2505.
- [242] D. Zehm, W. Fudickar, M. Hans, U. Schilde, A. Kelling, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11429–11441.
- [243] J. Morgan, J. T. Pinhey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1990**, 715–720.
- [244] Y. Fu, S. Laurent, R. N. Muller, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3966–3973.

- [245] D. Drew, J. R. Doyle, A. G. Shaver in *Inorganic Syntheses: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses, Vol. 28* (Ed.: R. J. Angelici), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, **1990**, pp. 346–349.
- [246] E. P. A. Couzijn, D. W. F. van den Engel, J. C. Slootweg, F. J. J. de Kanter, A. W. Ehlers, M. Schakel, K. Lammertsma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3741–3751.
- [247] V. I. Sorokin, V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 496–498.
- [248] J. E. Milne, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028–13032.
- [249] T. Matsuda, N. Miura, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3424–3427.
- [250] C. P. G. Rühl, J. Niere, P. D. Morrison, R. C. Jones, T. Caradoc-Davies, A. J. Canty, M. G. Gardiner, V.-A. Tolhurst, P. J. Marriott, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4501–4509.
- [251] J.-M. Becht, A. Gissot, A. Wagner, C. Mioskowski, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3209–3215.
- [252] T. Tu, Z. Sun, W. Fang, M. Xu, Y. Zhou, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4250–4253.
- [253] A. N. Cammidge, V. H. M. Goddard, H. Gopee, N. L. Harrison, D. L. Hughes, C. J. Schubert, B. M. Sutton, G. L. Watts, A. J. Whitehead, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4071–4074.
- [254] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4377–4386.
- [255] Isochronie zweier Resonanzen.
- [256] B. Schilling, D. E. Kaufmann, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 701–709.
- [257] D. Zehm, W. Fudickar, M. Hans, U. Schilde, A. Kelling, T. Linker, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11429–11441.
- [258] J.-K. Bin, J.-I. Hong, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 802–808.
- [259] C. Wolf, H. Xu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 162–167.
- [260] Y. Tami, T. Nakano, S. Miyano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 439–445.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst gebührt mein Dank meinem Betreuer, Prof. Dr. Heinrich Lang, für das in mich gesetzte Vertrauen, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Themas sowie seine stete Unterstützung. Ich danke ihm für seine Ermutigung, wissenschaftliche Ergebnisse auf Tagungen zu präsentieren und diese in Fachzeitschriften zu veröffentlichen. Frau Prof. Dr. Katja Heinze danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. John F. Hartwig sowie Prof. Dr. Dieter Vogt für die freundliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppen sowie die Unterstützung während meiner Aufenthalte in Berkeley und Eindhoven bedanken.

Allen jetzigen und ehemaligen Kollegen im Labor B114 sowie der gesamten Arbeitsgruppe Anorganische Chemie danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft. Für die Aufnahme von Massenspektren sowie die Anfertigung von Elementaranalysen möchte ich Dr. Roy Buschbeck, Brigitte Kempe, Ute Stöß, Janine Fritsch und Katrin Müller meinen Dank aussprechen. Bei Jutta Ruder sowie Ute Stöß bedanke ich mich für die Unterstützung bei administrativen und organisatorischen Angelegenheiten.

Besonderer Dank gilt Dr. Sascha Dietrich, Colin Georgi, Dr. Alexander Hildebrandt, Marcus Korb, Christian Schliebe, Sascha Tripke und Dr. André Tuchscherer für chemische und überfachliche Gespräche in geselliger Runde. Darüber hinaus danke ich Colin und Marcus für ihre Hilfe bei der Reparatur diverser Geräte.

Dr. Alexander Hildebrandt schulde ich Dank für unzählige Diskussionen in den vergangenen Jahren sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit und fast aller meiner Manuskripte. Ich bedanke mich außerdem für seine Freundschaft und die vielen Einladungen zur außeruniversitären Unternehmungen. Dr. Claus Schreiner, zu dem ich leider keinen Kontakt mehr habe, danke ich dafür, dass er mich an seinem Können und Wissen hat teilhaben lassen. Marcus Korb und Dr. Tobias Rüffer danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft nicht nur auf dem Gebiet der Röntgenstrukturanalyse. Bei Marcus möchte ich mich außerdem für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Für die mehrjährige finanzielle Unterstützung sowie die Ermöglichung meines Aufenthaltes an der UC Berkeley spreche ich dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst meinen Dank aus.

Am wichtigsten war ohne Zweifel die Unterstützung durch meine lieben Eltern sowie meine ganze Familie. Ich danke ihnen für all das, was sie für mich taten.

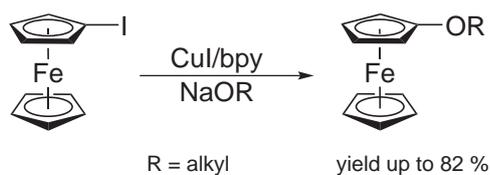
Anhang A

Copper(I)-Mediated Synthesis of Ferrocenyl Alkyl Ethers

Dieter Schaarschmidt and Heinrich Lang

published in *Organometallics* **2010**, *29*, 4196–4198.

This article is dedicated to Professor Stefan Spange on the occasion of his 60th birthday.



Abstract

The copper(I)-mediated Ullman-type coupling of iodoferrocene and diverse alcoholates has been used for the preparation of a series of ferrocenyl alkyl ethers. In this manner oxygen-substituted ferrocenes that cannot be synthesized via the classical Williamson ether synthesis are accessible in good yields. The structure of three samples in the solid state is reported.

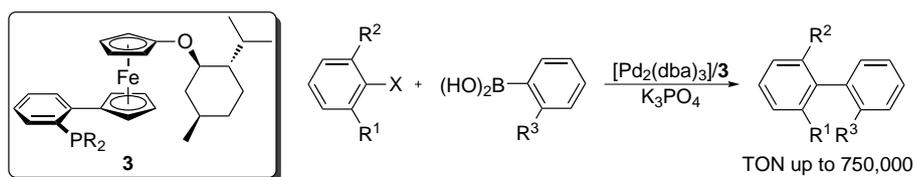
Anhang B

P,O-Ferrocenes in Suzuki-Miyaura *C,C* Couplings

Dieter Schaarschmidt and Heinrich Lang

published in *ACS Catalysis* **2011**, *1*, 411–416.

This article is dedicated to Professor Gernot Frenking on the occasion of his 65th birthday.



Abstract

It is generally accepted that efficient Suzuki-Miyaura catalysts contain sterically demanding and strongly Lewis-basic phosphines. Herein we report on the use of chiral *P,O*-ferrocenes in the synthesis of sterically hindered biaryls by the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling. It is apparent that a decrease of the phosphine Tolman cone angle results in a higher catalytic productivity, which is contradictory to what is known as a good Suzuki-Miyaura catalyst. In addition, the *P,O*-ferrocenes were successfully applied for couplings of nonactivated aryl bromides with aromatic boronic acids at catalyst loadings as low as 1 ppm achieving quite high turnover numbers (TONs) of up to 750,000.

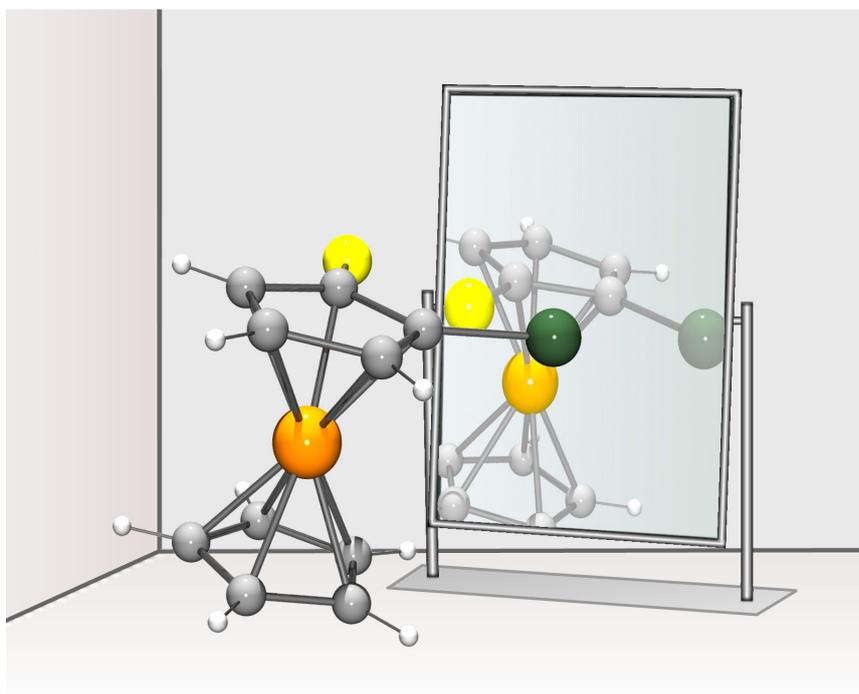
Anhang C

Selective Syntheses of Planar-Chiral Ferrocenes

Dieter Schaarschmidt and Heinrich Lang

published in *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704.

This article is part of the Ferrocene - Beauty and Function special issue.



Abstract

Planar-chiral ferrocenes are widely applied in catalytic asymmetric transformations in scientific research as well as in industry. A plethora of different methodologies have been developed to access these molecules with a high degree of regio- and stereoselectivity. The aim of this contribution is to give a comprehensive overview of this topic. The synthesis of 1,2- and 1,3-substituted ferrocenes by electrophilic aromatic substitution, *ortho*-directed metalation, kinetic resolution, and desymmetrization is discussed. Advantages and disadvantages are highlighted.

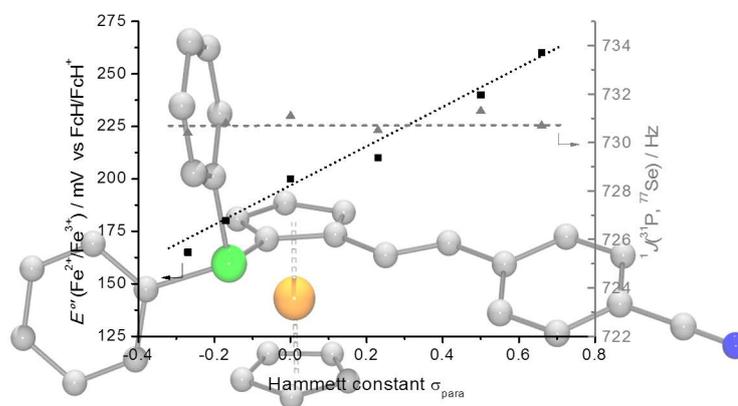
Anhang D

Planar-chiral phosphino alkenylferrocenes – Synthesis, solid-state structure and electrochemistry

Dieter Schaarschmidt, Alexander Hildebrandt, Sören Bock and Heinrich Lang

published in *Journal of Organometallic Chemistry* **2014**, 751, 742–753.

This article is part of the 50th anniversary special issue.



Abstract

The synthesis and characterization of phosphino alkenylferrocenes of type $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-PR}'_2\text{-}(E)\text{-CH=CHR})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 4-Cl- C_6H_4 , 4-OMe- C_6H_4 , 4-Me- C_6H_4 , 4-CN- C_6H_4 , 4-Ac- C_6H_4 , Fc; $\text{R}' = \text{Ph}$, MeFur, Cy, *o*-Tol, 3-Cl- C_6H_4 ; Fc = $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)$, MeFur = 5-methylfuran-2-yl, *o*-Tol = 2-tolyl) and the molecular structure of representative examples in the solid state are discussed. The alkenyl unit has been built up either by Heck-Mizoroki *C,C* cross coupling or Horner-Wadsworth-Emmons olefination. The electrochemical characterization of the sulphur-protected phosphino (phenylvinyl)-ferrocenes revealed a linear correlation between the redox potentials of the metallocenyl units (E^{o1}) and the σ_{para} Hammett parameters of the phenylene-bonded substituents. In contrast, the σ -donor properties of the phosphine moieties are not affected as could be demonstrated by analysis of the

$^1J(^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se})$ coupling constants of the respective selenophosphines. In diferrocenyl ethylene $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{-2-P(S)Ph}_2\text{-}(E)\text{-CH=CHFc})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ both ferrocenyl units are oxidized separately. *In situ* spectroelectrochemical measurements revealed that inter-valence charge transfer interactions contribute to the observed redox splitting of 495 mV and that the formed monocation can be classified as weakly coupled class II system according to Robin and Day.

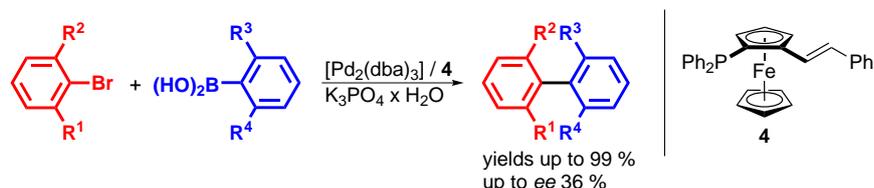
Anhang E

A Planar-Chiral Phosphino(alkenyl)ferrocene for Suzuki-Miyaura C–C Coupling Reactions

Dieter Schaarschmidt, Martin Grumbt, Alexander Hildebrandt and Heinrich Lang

published in *European Journal of Organic Chemistry* **2014**, 6676–6685.

This article is dedicated to Professor Dr. Dr. h. c. mult. Dietmar Seyferth on the occasion of his 85th birthday.



Abstract

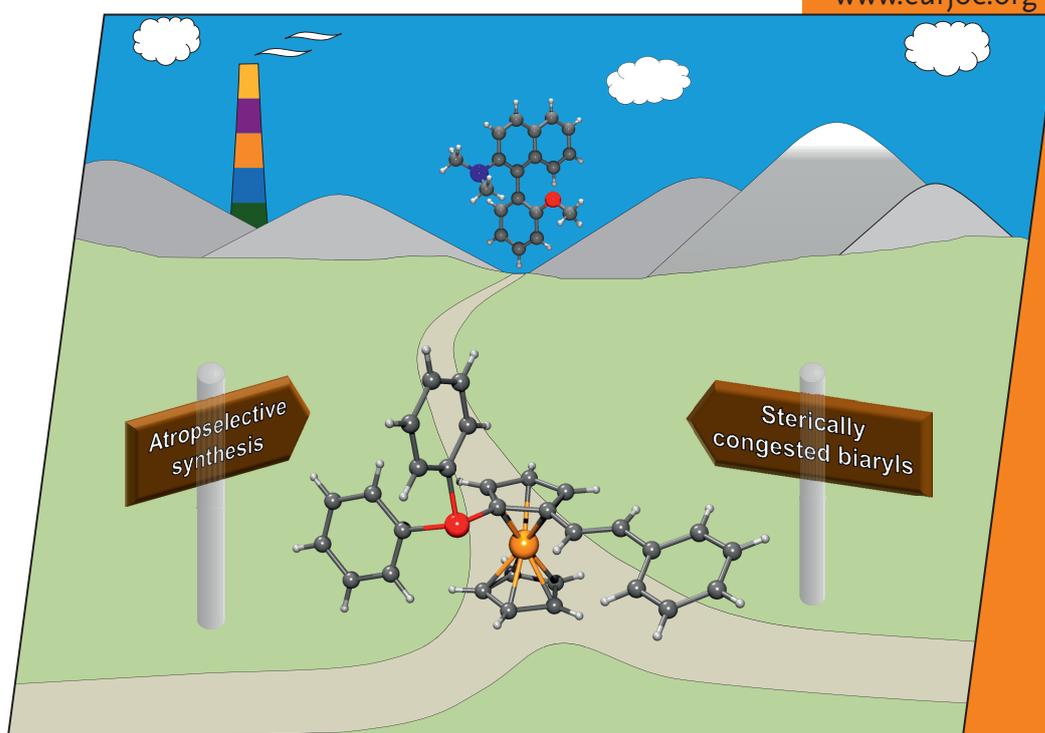
Planar-chiral phosphinoferrocene [Fe(η^5 -C₅H₃-1-PPH₂-2-(*E*)-CH=CHPh)(η^5 -C₅H₅)] (**4**) was applied in the presence of palladium in Suzuki-Miyaura couplings for the synthesis of sterically congested biaryls. The catalytic activity arises from homogeneous palladium phosphine complexes, of which the potential pre-catalyst [Pd(**4**)₂Cl₂] was characterized structurally. The catalytic system is excellently suited for the synthesis of tri-*ortho*-substituted biaryls under mild conditions (0.1 mol-%, 50–100 °C), whereas its application towards the synthesis of tetra-*ortho*-substituted biaryls is quite limited. Comparing the performance of the reaction with **4** as catalyst and a range of substrates with differing *ortho* substituents suggests that transmetalation is rate determining. Complex (*S_p*)-**4** was used in atropselective couplings, wherein enantioenrichments of up to 36% were achieved. The stereoselectivity depends to some extent on the steric properties of the boronic acids; however, slight changes at the aryl halides influence the enantioselectivity.

**EurJOC**
European Journal of
Organic Chemistry

D 6093

30/2014
3rd October Issue

www.eurjoc.org



Cover Picture

Heinrich Lang et al.
A Chiral Phosphino(alkenyl)ferrocene for Suzuki–Miyaura Coupling

Microreview

Gianluca M. Farinola et al.
Organometallic Approaches to Polymers for Plastic Solar Cells

A sister journal of *Asian Journal of Organic Chemistry*

EJOCFK (30) 6567–6806 (2014) · ISSN 1434-193X · No. 30/2014

A Journal of



ChemPubSoc
Europe

Supported by

ACES

WILEY-VCH

Anhang F Kristallographische Daten

Tabelle 5.1 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **A-4b**, **A-4d** und **A-4e**.

Verbindung	A-4b	A-4d	A-4e
Empirische Formel	C ₂₀ H ₂₈ FeO	C ₂₀ H ₂₆ FeO	C ₂₀ H ₂₄ FeO
Molmasse / g·mol ⁻¹	340.27	338.26	336.24
Messtemperatur / K	110	110	110
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	5.7938(2)	7.5316(2)	7.4390(2)
<i>b</i> / Å	8.0913(3)	14.2548(5)	13.6225(5)
<i>c</i> / Å	18.6108(6)	15.2078(4)	15.4467(4)
α / °	–	–	–
β / °	94.025(3)	–	101.816(3)
γ / °	–	–	–
<i>V</i> (Å ³)	870.31(5)	1632.73(8)	1532.16(8)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.298	1.376	1.458
<i>F</i> (000)	364	720	712
Kristallabmessungen / mm	0.20 × 0.15 × 0.12	0.30 × 0.10 × 0.10	0.35 × 0.25 × 0.25
<i>Z</i>	2	4	4
Max. und min. Transmission	1.000, 0.821	1.000, 0.771	1.000, 0.944
μ / mm ⁻¹	0.866	0.923	0.984
θ -Bereich / °	3.29–26.00	3.02–25.96	3.08–26.00
	–6 ≤ <i>h</i> ≤ 7	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	–8 ≤ <i>h</i> ≤ 9
Index-Bereich	–9 ≤ <i>k</i> ≤ 9	–15 ≤ <i>k</i> ≤ 17	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 14
	–22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	–18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gemessene / unabhängige Reflexe	4191 / 3066	7438 / 3142	8572 / 2991
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.3	99.7	99.3
Einschränkungen / Parameter	1 / 199	0 / 199	0 / 199
<i>R</i> _{int}	0.0242	0.0284	0.0328
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	0.0303, 0.0538	0.0245, 0.0499	0.0276, 0.0630
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0362, 0.0546	0.0283, 0.0504	0.0354, 0.0643
Gütefaktor <i>S</i>	0.915	0.982	0.988
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.390, –0.249	0.253, –0.180	0.297, –0.447
Absoluter Strukturparameter	0.030(15)	–0.010(12)	–

Tabelle 5.2 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **A-8c**, **A-8e** und **A-9**.

Verbindung	A-8c	A-8e	A-9
Empirische Formel	C ₂₆ H ₃₂ FeO	C ₃₂ H ₃₅ FeOPS	C ₃₂ H ₃₅ FeOPS
Molmasse / g·mol ⁻¹	416.37	554.48	554.48
Messtemperatur / K	115	110	115
Wellenlänge / Å	0.71073	1.54184	1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	8.0623(2)	11.6785(5)	9.1122(4)
<i>b</i> / Å	10.2535(2)	11.3994(4)	14.8535(6)
<i>c</i> / Å	25.2395(7)	41.2530(19)	10.0777(4)
α / °	–	–	–
β / °	–	91.613(4)	100.254(4)
γ / °	–	–	–
V (Å ³)	2086.47(9)	5489.7(4)	1342.21(10)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.325	1.342	1.372
<i>F</i> (000)	888	2336	584
Kristallabmessungen / mm	0.40 × 0.30 × 0.20	0.25 × 0.25 × 0.20	0.20 × 0.10 × 0.07
Z	4	8	2
Max. und min. Transmission	1.000, 0.817	1.000, 0.739	1.000, 0.784
μ / mm ⁻¹	0.736	5.837	5.968
θ -Bereich / °	3.00–26.00	3.22–64.22	4.46–63.47
	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 7	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 13	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 8
Index-Bereich	–12 ≤ <i>k</i> ≤ 12	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	–16 ≤ <i>k</i> ≤ 17
	–28 ≤ <i>l</i> ≤ 31	–48 ≤ <i>l</i> ≤ 47	–11 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene / unabhängige Reflexe	9113 / 4055	18317 / 18317	4738 / 3222
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.5	97.0	98.7
Einschränkungen / Parameter	0 / 253	1609 / 1040	1 / 325
<i>R</i> _{int}	0.0244	0.0714	0.0294
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [I ≥ 2σ(I)]	0.0255, 0.0552	0.0687, 0.1864	0.0408, 0.0956
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0291, 0.0557	0.0781, 0.1915	0.0464, 0.0971
Gütefaktor <i>S</i>	0.983	1.063	0.965
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.289, –0.250	1.729, –1.047	0.426, –0.320
Absoluter Strukturparameter	0.004(12)	0.007(7)	–0.020(6)

Tabelle 5.3 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für (R_p) -**A-16a**, (S_p) -**A-16b** und (S_p) -**A-22b**.

Verbindung	(R_p) - A-16a	(S_p) - A-16b	(S_p) - A-22b
Empirische Formel	$C_{44}H_{44}FeOP_2$	$C_{44}H_{44}FeOP_2$	$C_{35}H_{43}FeOPSi$
Molmasse / $g \cdot mol^{-1}$	706.58	706.58	594.60
Messtemperatur / K	110	107	110
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1$
a / Å	12.9742(6)	11.0883(3)	8.1568(2)
b / Å	11.1971(4)	13.4937(3)	15.9453(4)
c / Å	13.5678(6)	48.0199(15)	12.0149(3)
α / °	–	–	–
β / °	116.976(6)	–	97.164(2)
γ / °	–	–	–
V (Å ³)	1756.58(13)	7184.8(3)	1550.49(7)
ρ_{ber} / $g \cdot cm^{-3}$	1.336	1.306	1.274
$F(000)$	744	2976	632
Kristallabmessungen / mm	$0.20 \times 0.15 \times 0.10$	$0.35 \times 0.35 \times 0.10$	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$
Z	2	8	2
Max. und min. Transmission	1.000, 0.973	1.000, 0.977	1.000, 0.792
μ / mm^{-1}	0.555	0.543	0.603
θ -Bereich / °	3.01–25.00	2.92–26.00	3.01–25.99
	$-15 \leq h \leq 15$	$-13 \leq h \leq 13$	$-10 \leq h \leq 9$
Index-Bereich	$-13 \leq k \leq 12$	$-15 \leq k \leq 16$	$-19 \leq k \leq 19$
	$-16 \leq l \leq 16$	$-59 \leq l \leq 36$	$-14 \leq l \leq 14$
Gemessene / unabhängige Reflexe	9084 / 5428	36121 / 13373	11281 / 6024
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.7	99.4	99.3
Einschränkungen / Parameter	1 / 433	0 / 865	1 / 352
R_{int}	0.0346	0.0447	0.0280
R_1, wR_2 [$I \geq 2 \sigma(I)$]	0.0339, 0.0596	0.0656, 0.1140	0.0326, 0.0722
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.0505, 0.0614	0.0730, 0.1170	0.0354, 0.0740
Gütefaktor S	0.856	1.186	1.040
$\Delta\rho$ / $e^- \text{Å}^{-3}$	0.395, –0.278	0.485, –0.401	0.283, –0.278
Absoluter Strukturparameter	0.002(14)	0.025(8)	–0.008(8)

Tabelle 5.4 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für (R_p)-**A-24a**, **B-5b** und **B-5e**.

Verbindung	(R_p)- A-24a	B-5b	B-5e
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₄ BrFeOP	C ₃₀ H ₂₄ ClFeP	C ₃₁ H ₂₄ FeNP
Molmasse / g·mol ⁻¹	601.32	506.76	497.33
Messtemperatur / K	110	112	112
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$Pbca$
a / Å	9.0384(3)	21.2813(5)	8.4201(4)
b / Å	15.3155(5)	8.40690(10)	14.0527(8)
c / Å	19.7941(6)	13.6667(3)	40.563(2)
α / °	–	–	–
β / °	–	102.226(2)	–
γ / °	–	–	–
V (Å ³)	2740.05(15)	2389.65(8)	4799.7(4)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.458	1.409	1.376
$F(000)$	1240	1048	2064
Kristallabmessungen / mm	0.60 × 0.40 × 0.20	0.25 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.15 × 0.10
Z	4	4	8
Max. und min. Transmission	1.000, 0.645	1.000, 0.754	1.000, 0.753
μ / mm ⁻¹	2.091	0.827	0.715
θ -Bereich / °	3.05–26.00	2.92–26.00	2.86–26.05
	–11 ≤ h ≤ 9	–25 ≤ h ≤ 26	–6 ≤ h ≤ 10
Index-Bereich	–18 ≤ k ≤ 13	–10 ≤ k ≤ 10	–11 ≤ k ≤ 16
	–24 ≤ l ≤ 24	–16 ≤ l ≤ 16	–49 ≤ l ≤ 47
Gemessene / unabhängige Reflexe	12509 / 5340	22495 / 4686	15161 / 4663
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.6	99.3	98.2
Einschränkungen / Parameter	0 / 325	0 / 298	0 / 307
R_{int}	0.0361	0.0336	0.0379
R_1, wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0339, 0.0669	0.0283, 0.0701	0.0420, 0.0863
R_1, wR_2 (alle Daten)	0.0423, 0.0692	0.0376, 0.0719	0.0664, 0.0920
Gütefaktor S	1.031	1.019	0.962
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.419, –0.490	0.385, –0.304	0.858, –0.455
Absoluter Strukturparameter	–0.002(6)	–	–

Tabelle 5.5 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **B-5g**, **B-10a** und **B-10b**.

Verbindung	B-5g	B-10a	B-10b
Empirische Formel	C ₃₂ H ₃₀ FeNP	C ₂₈ H ₂₅ FeO ₂ P	C ₃₀ H ₃₇ FeP
Molmasse / g·mol ⁻¹	515.39	480.30	484.42
Messtemperatur / K	115	115	293
Wellenlänge / Å	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	7.6438(2)	11.6649(2)	9.8120(4)
<i>b</i> / Å	36.2981(8)	16.6902(3)	11.0197(5)
<i>c</i> / Å	9.4825(2)	23.6742(4)	13.3253(5)
α / °	–	–	106.525(4)
β / °	98.309(2)	–	96.455(3)
γ / °	–	–	105.781(4)
V (Å ³)	2603.35(11)	4609.12(14)	1300.80(9)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.315	1.384	1.237
<i>F</i> (000)	1080	2000	516
Kristallabmessungen / mm	0.35 × 0.25 × 0.20	0.30 × 0.30 × 0.15	0.30 × 0.30 × 0.18
Z	4	8	2
Max. und min. Transmission	1.000, 0.876	1.000, 0.494	1.000, 0.869
μ / mm ⁻¹	0.662	6.079	0.656
θ -Bereich / °	3.12–26.00	3.73–62.86	3.00–25.99
	–9 ≤ <i>h</i> ≤ 9	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 12	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Index-Bereich	–44 ≤ <i>k</i> ≤ 44	–19 ≤ <i>k</i> ≤ 10	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	–11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–27 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	21390 / 5101	11659 / 3671	12989 / 5088
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.8	98.8	99.2
Einschränkungen / Parameter	0 / 318	0 / 289	0 / 326
<i>R</i> _{int}	0.0384	0.0329	0.0252
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [I ≥ 2 σ (I)]	0.0399, 0.0786	0.0354, 0.0885	0.0438, 0.1113
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0552, 0.0822	0.0432, 0.0904	0.0562, 0.1184
Gütefaktor <i>S</i>	1.059	0.958	1.046
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.299, –0.307	0.324, –0.414	0.739, –0.199

Tabelle 5.6 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **B-10d**, **B-13** und **B-16b**.

Verbindung	B-10d	<i>meso</i> - B-13	B-16b
Empirische Formel	C ₃₀ H ₂₃ Cl ₂ FeP	C ₆₀ H ₅₀ Cl ₂ Fe ₂ P ₂ Pd	C ₂₇ H ₃₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	541.20	1121.94	356.52
Messtemperatur / K	100	101	110
Wellenlänge / Å	0.71073	1.54184	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	tetragonal	triklin
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	8.3273(2)	27.1161(13)	8.8322(8)
<i>b</i> / Å	20.7894(4)	–	9.3604(6)
<i>c</i> / Å	14.4636(3)	12.9597(7)	13.6105(11)
α / °	–	–	75.082(6)
β / °	–	–	77.243(7)
γ / °	–	–	87.219(6)
V (Å ³)	2503.93(9)	9529.0(8)	1060.41(15)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.436	1.564	1.117
<i>F</i> (000)	1112	4576	388
Kristallabmessungen / mm	0.31 × 0.13 × 0.11	0.10 × 0.08 × 0.06	0.40 × 0.35 × 0.30
Z	4	8	2
Max. und min. Transmission	0.931, 0.835	1.000, 0.770	1.000, 0.981
μ / mm ⁻¹	0.897	9.811	0.062
θ -Bereich / °	2.99–26.06	3.26–65.50	3.07–25.99
	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	–21 ≤ <i>h</i> ≤ 32	–10 ≤ <i>h</i> ≤ 10
Index-Bereich	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 25	–30 ≤ <i>k</i> ≤ 24	–11 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	–17 ≤ <i>l</i> ≤ 16	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 14	–16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Gemessene / unabhängige Reflexe	12385 / 4719	9597 / 4032	8106 / 4132
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.3	98.1	99.2
Einschränkungen / Parameter	1 / 307	0 / 304	0 / 244
<i>R</i> _{int}	0.0302	0.0681	0.0262
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [I ≥ 2σ(I)]	0.0275, 0.0559	0.0588, 0.1431	0.0457, 0.1069
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0353, 0.0571	0.0937, 0.1738	0.0602, 0.1139
Gütefaktor <i>S</i>	0.941	0.967	1.069
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.431, –0.189	0.884, –0.580	0.227, –0.215
Absoluter Strukturparameter	–0.016(12)	–	–

Tabelle 5.7 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **B-16f**, **B-16g** und **B-16i**.

Verbindung	B-16f	B-16g	B-16i
Empirische Formel	C ₃₀ H ₃₂	C ₃₁ H ₂₄	C ₃₆ H ₂₆
Molmasse / g·mol ⁻¹	382.48	396.50	458.57
Messtemperatur / K	293	110	105
Wellenlänge / Å	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	triklin	tetragonal	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{4}2_1/c$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	10.6237(8)	20.836(5)	10.1984(14)
<i>b</i> / Å	11.9087(10)	–	11.1880(12)
<i>c</i> / Å	18.0032(11)	10.233(5)	12.5638(16)
α / °	85.973(6)	–	93.429(9)
β / °	75.113(6)	–	104.385(11)
γ / °	79.568(7)	–	115.245(12)
<i>V</i> (Å ³)	2164.2(3)	4443(3)	1233.3(3)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.174	1.186	1.235
<i>F</i> (000)	808	1680	484
Kristallabmessungen / mm	0.80 × 0.70 × 0.20	0.25 × 0.20 × 0.20	0.30 × 0.25 × 0.10
<i>Z</i>	4	8	2
Max. und min. Transmission	1.000, 0.846	1.000, 0.887	1.000, 0.926
μ / mm ⁻¹	0.501	0.505	0.528
θ -Bereich / °	3.78–64.09	3.00–65.64	3.70–66.47
	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 11	–24 ≤ <i>h</i> ≤ 15	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 11
Index-Bereich	–13 ≤ <i>k</i> ≤ 13	–20 ≤ <i>k</i> ≤ 24	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 13
	–19 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–6 ≤ <i>l</i> ≤ 11	–14 ≤ <i>l</i> ≤ 11
Gemessene / unabhängige Reflexe	17604 / 7128	14013 / 3723	7078 / 4284
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.2	99.1	98.3
Einschränkungen / Parameter	0 / 542	0 / 280	0 / 325
<i>R</i> _{int}	0.0392	0.0350	0.0317
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0474, 0.1290	0.0352, 0.0918	0.0512, 0.1325
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0513, 0.1346	0.0374, 0.0942	0.0595, 0.1410
Gütefaktor <i>S</i>	1.021	1.068	1.022
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.193, –0.166	0.130, –0.189	0.234, –0.302
Absoluter Strukturparameter	–	0.3(15)	–

Tabelle 5.8 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **B-16n**, **B-16y** und **B-16z**.

Verbindung	B-16n	B-16y	B-16z
Empirische Formel	C ₁₈ H ₁₆ O	C ₂₃ H ₁₈	C ₂₆ H ₁₈
Molmasse / g·mol ⁻¹	248.31	294.37	330.40
Messtemperatur / K	105	105	110
Wellenlänge / Å	1.54184	1.54184	1.54184
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pna2₁</i>
<i>a</i> / Å	12.0757(4)	14.8116(7)	17.7586(12)
<i>b</i> / Å	7.4560(2)	7.4046(3)	8.6592(5)
<i>c</i> / Å	29.2885(12)	14.8797(8)	11.4944(8)
α / °	–	–	–
β / °	–	92.347(4)	–
γ / °	–	–	–
V (Å ³)	2637.03(16)	1630.55(13)	1767.6(2)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.251	1.199	1.242
<i>F</i> (000)	1056	624	696
Kristallabmessungen / mm	0.40 × 0.40 × 0.20	0.20 × 0.20 × 0.08	0.30 × 0.20 × 0.10
Z	8	4	4
Max. und min. Transmission	1.000, 0.735	1.000, 0.922	1.000, 0.686
μ / mm ⁻¹	0.586	0.510	0.532
θ -Bereich / °	4.75–66.98	2.99–66.92	4.98–65.99
	–13 ≤ <i>h</i> ≤ 14	–17 ≤ <i>h</i> ≤ 16	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20
Index-Bereich	–8 ≤ <i>k</i> ≤ 4	–6 ≤ <i>k</i> ≤ 8	–10 ≤ <i>k</i> ≤ 10
	–34 ≤ <i>l</i> ≤ 20	–15 ≤ <i>l</i> ≤ 17	–13 ≤ <i>l</i> ≤ 7
Gemessene / unabhängige Reflexe	4936 / 2300	6363 / 2882	5373 / 2136
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	98.0	99.6	99.8
Einschränkungen / Parameter	0 / 172	0 / 208	1 / 235
<i>R</i> _{int}	0.0300	0.0360	0.0462
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [I ≥ 2σ(I)]	0.0530, 0.1480	0.0480, 0.1304	0.0443, 0.1128
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0576, 0.1536	0.0540, 0.1375	0.0458, 0.1145
Gütefaktor <i>S</i>	1.034	1.037	1.018
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.268, –0.285	0.224, –0.266	0.158, –0.271
Absoluter Strukturparameter	–	–	2(2)

Tabelle 5.9 Kristall-, Aufnahme- und Verfeinerungsdaten für **B-16am** und **B-16an**.

Verbindung	B-16am	B-16an
Empirische Formel	C ₁₉ H ₁₉ NO	C ₂₂ H ₁₉ N
Molmasse / g·mol ⁻¹	277.35	297.38
Messtemperatur / K	110	110
Wellenlänge / Å	0.71073	1.54184
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	7.6362(5)	10.7865(5)
<i>b</i> / Å	7.5584(5)	19.2092(9)
<i>c</i> / Å	25.5174(16)	7.7583(3)
α / °	–	–
β / °	94.781(6)	99.734(4)
γ / °	–	–
V (Å ³)	1467.67(17)	1584.38(12)
ρ_{ber} / g·cm ⁻³	1.255	1.247
<i>F</i> (000)	592	632
Kristallabmessungen / mm	0.40 × 0.40 × 0.40	0.40 × 0.10 × 0.05
Z	4	4
Max. und min. Transmission	1.000, 0.881	1.000, 0.707
μ / mm ⁻¹	0.077	0.546
θ -Bereich / °	3.45–25.99	4.16–66.99
	$-9 \leq h \leq 8$	$-12 \leq h \leq 12$
Index-Bereich	$-9 \leq k \leq 6$	$-22 \leq k \leq 22$
	$-17 \leq l \leq 31$	$-9 \leq l \leq 5$
Gemessene / unabhängige Reflexe	5740 / 2862	5398 / 2821
Vollständigkeit bis θ_{max} / %	99.2	99.9
Einschränkungen / Parameter	0 / 192	0 / 208
<i>R</i> _{int}	0.0224	0.0216
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2 σ (<i>I</i>)]	0.0439, 0.1086	0.0510, 0.1440
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0591, 0.1159	0.0568, 0.1504
Gütefaktor <i>S</i>	1.065	1.059
$\Delta\rho$ / e ⁻ Å ⁻³	0.201, -0.247	0.329, -0.226

Anhang G Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dieter Schaarschmidt
Geburtsdatum: 26. Juni 1984
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt, jetzt Chemnitz
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

09/1991–06/1995 Albert-Einstein-Grundschule, Chemnitz
08/1995–06/2003 Johannes-Kepler-Gymnasium, Chemnitz
06/2003 Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

09/2003–06/2004 Zivildienst, Klinikum Chemnitz gGmbH

Hochschulbildung

10/2004–09/2009 Diplomstudiengang Chemie, TU Chemnitz
11/2008–08/2009 Diplomarbeit: „Nickel- und Palladiumkomplexe in der homogenen Katalyse“, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (Prof. Dr. Heinrich Lang)
08/2009 Diplomverteidigung
seit 09/2009 Dissertation, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, TU Chemnitz (Prof. Dr. Heinrich Lang)

Auslandsaufenthalte

09/2011–11/2011 University of California, Berkeley, USA (Prof. Dr. John F. Hartwig)
06/2012 Technische Universität Eindhoven, Eindhoven, Niederlande (Prof. Dr. Dieter Vogt)

Praktika

02/2007–03/2007 Bayer Industry Services GmbH & Co. OHG, Leverkusen (Dr. Hans-Christoph Weiss)

Stipendien und Auszeichnungen

03/2010–05/2012	Chemiefonds-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie
2010	Universitätspreis der TU Chemnitz
09/2011–11/2011	DAAD Kurzstipendium für Doktoranden

Anhang H Liste der Veröffentlichungen, Vorträge, Poster und Patente

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- (1) **Ein Pyridinium-Barbiturat-Betainfarbstoff mit ausgeprägter negativer Solvatochromie: ein neuer Ansatz zur molekularen Erkennung.**
I. Bolz, D. Schaarschmidt, T. Rüffer, H. Lang, S. Spange, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7576–7579; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7440–7443.
- (2) **A facile one-step catalytic synthesis of biphenyl phosphanes by Suzuki coupling.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 581–583.
- (3) **Ferrocenyl phosphane nickel carbonyls: Synthesis, solid state structure, and their use as catalysts in the oligomerization of ethylene.**
D. Schaarschmidt, J. Kühnert, S. Tripke, H. Alt, C. Görl, T. Rüffer, P. Ecorchard, B. Walfort, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1541–1549.
- (4) **Elusive ethynyl azides: trapping by 1,3-dipolar cycloaddition and decomposition to cyanocarbenes.**
K. Banert, M. Hagedorn, J. Wutke, P. Ecorchard, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Chem. Commun.* **2010**, 4058–4060.
- (5) **Planar-chiral *P,O*-compounds derived from ferrocenyl aryl ethers.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4811–4821.
- (6) **Copper(I)-Mediated Synthesis of Ferrocenyl Alkyl Ethers.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4196–4198.
- (7) **A Dimanganese(II) Complex with Bridging Chlorides: Synthesis, Electrochemistry, Magnetic Behavior, Structure and Bonding.**
B. Bräuer, D. Schaarschmidt, C. Flohrer, T. Rüffer, S. Tripke, B. Walfort, L. Sorace, M. Fittipaldi, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *365*, 277–281.
- (8) **Reactions of Unsaturated Azides, Part 25: Highly Strained 2,3-Bridged 2*H*-Azirines at the Boderline of Closed-Shell Molecules.**
K. Banert, B. Meier, E. Penk, B. Saha, E.U. Würthner, S. Grimme, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1128–1136.
- (9) **Electronically Intercommunicationg Iron Centers in Di- and Tetra-Ferrocenyl Pyrrols.**
A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2011**, *30*, 556–563.
- (10) **Diferrocenes Containig Thiadiazole Connectivities.**
A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, A. van As, J. Swarts, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 112–118.
- (11) **Simple and Efficient: Gold Nanoparticles from Triphenylphosphane Gold(I) Carboxylates Without Addition of any Further Stabilising and Reducing Reagent.**
A. Tuchscherer, D. Schaarschmidt, S. Schulze, M. Hietschold, H. Lang, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 676–678.
- (12) ***P,O*-Ferrocenes in Suzuki-Miyaura *C,C* Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 411–416.

- (13) **Efficient and Simple: Ethylene Glycol Isonitrile Gold(I) Chlorides for the Formation and Stabilization of Gold Nanoparticles.**
A. Tuchscherer, D. Schaarschmidt, S. Schulze, M. Hietschold, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4421–4428.
- (14) **Influence of Electron Delocalization in Heterocyclic Core Systems on the Electrochemical Communication in 2,5-Di- and 2,3,4,5-Tetraferrocenyl Thiophenes, Furans, and Pyrroles.**
A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, R. Claus, H. Lang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10623–10632.
- (15) **From {Bi₂₂O₂₆} to Chiral Ligand-Protected {Bi₃₈O₄₅}-Based Bismuth Oxido Clusters.**
D. Mansfeld, L. Miersch, T. Ruffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, T. Böhle, R.W. Troff, C.A. Schalley, J. Müller, M. Mehring, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14805–14810.
- (16) **Ferrocenyl Maleimides — Synthesis, (Spectro-)Electrochemistry, and Solvatochromism.**
A. Hildebrandt, S.W. Lehrich, D. Schaarschmidt, R. Jaeschke, K. Schreiter, S. Spange, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1114–1121.
- (17) **Gold Nanoparticles Generated by Thermolysis of “All-in-One” Gold(I) Carboxylate Complexes.**
A. Tuchscherer, D. Schaarschmidt, S. Schulze, M. Hietschold, H. Lang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2738–2746.
- (18) **Fundamental Study of (Ferrocenylethynyl)phosphines: Correlation of Steric and Electronic Effects in C,C Cross-Coupling Reactions.**
B. Milde, D. Schaarschmidt, P. Ecorchard, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 52–65.
- (19) **Atropisomeric 3,3',4,4',5,5'-Hexaferrocenyl-2,2'-bithiophene: Synthesis, Solid-State Structure, and Electrochemistry.**
J.M. Speck, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2012**, *31*, 1975–1982.
- (20) **Synthesis, Electrochemistry, Spectroelectrochemistry, and Solid-State Structures of Palladium Biferrocenylphosphines and Their Use in C,C Cross-Coupling Reactions.**
M. Lohan, B. Milde, S. Heider, J.M. Speck, S. Krauß, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, H. Lang, *Organometallics* **2012**, *31*, 2310–2326.
- (21) **Cyclopentadienyl Dicarbonyl Iron-Bismuth Compounds — Synthesis, Structure, and Reactivity.**
K. Wójcik, P. Ecorchard, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, H. Lang, M. Mehring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1723–1730.
- (22) **Phosphino imidazoles and imidazolium salts for Suzuki C–C coupling reactions.**
B. Milde, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, H. Lang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5377–5390.
- (23) **Imidazole Phosphines: Synthesis, Reaction Chemistry, and Their Use in Suzuki C,C Cross-Coupling Reactions.**
B. Milde, R. Packheiser, S. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, H. Lang, *Organometallics* **2012**, *31*, 3661–3671.
- (24) **Ruthenocenes and Half-Open Ruthenocenes – Synthesis, Characterization and Their Use as CVD Precursors for Ruthenium Thin Film Deposition.**
A. Tuchscherer, C. Georgi, N. Roth, D. Schaarschmidt, T. Ruffer, T. Wächtler, S.E. Schulz, S. Oswald, T. Gessner, H. Lang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4867–4876.

- (25) **Solvatochromism and acidochromism of azobenzene-functionalized poly(vinyl amines).**
K. Hofmann, S. Brumm, C. Mende, K. Nagel, A. Seifert, I. Roth, D. Schaarschmidt, H. Lang, S. Spange, *New. J. Chem.* **2012**, *36*, 1655–1664.
- (26) **Di- and Triferrocenyl (Hetero)Aromatics: Synthesis, Characterization, (Spectro)-Electrochemistry, and Calculations.**
U. Pfaff, A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, T. Hahn, S. Liebing, J. Kortus, H. Lang, *Organometallics* **2012**, *31*, 6761–6771.
- (27) **1,4-Dihydrobenzo[*g*]quinoxaline-2,3-dione.**
F. Eya'ane Meva, D. Schaarschmidt, M.A. Abdulmalic, T. Rüffer, *Acta Cryst.* **2012**, *E68*, o3460–o3461.
- (28) **Synthesis and Characterization of Polynuclear Oxidobismuth Sulfonates.**
L. Miersch, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, R.W. Troff, C.A. Schalley, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 1427–1433.
- (29) **Wohlbekannt oder neu? Eine erneute Untersuchung der Synthese und Strukturzuordnung binärer C₂N₁₄-Verbindungen.**
K. Banert, S. Richter, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3583–3586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3499–3502.
- (30) **The Effect of PEGylated Dendrimers on the Catalytic Activity and Stability of Palladium Particles in the Suzuki Reaction.**
C. Gäbler, J. Jeschke, G. Nurgazina, S. Dietrich, D. Schaarschmidt, C. Georgi, M. Schlesinger, M. Mehring, H. Lang, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 317–323.
- (31) **Synthesis of Dibromobenzobarrelene Derivatives and Catalytic Activity of Their Rhodium Complexes.**
M. Schlesinger, M. Hofmann, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, S. Theilacker, M. Schürmann, K. Jurkschat, M. Mehring, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2930–2939.
- (32) **Selective Syntheses of Planar-Chiral Ferrocenes.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 5668–5704.
- (33) **Molecular Wires using (Oligo)pyrroles as Connecting Units: An Electron Transfer Study.**
U. Pfaff, A. Hildebrandt, D. Schaarschmidt, T. Rüffer, P.J. Low, H. Lang, *Organometallics* **2013**, *32*, 6106–6117.
- (34) **Tin oxide nanoparticles and SnO₂/SiO₂ hybrid materials by twin polymerization using tin(IV) alkoxides.**
C. Leonhardt, S. Brumm, A. Seifert, G. Cox, A. Lange, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, H. Lang, N. Jöhrmann, M. Hietschold, F. Simon, M. Mehring, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 1400–1412.
- (35) **Planar-chiral phosphino alkenylferrocenes – Synthesis, solid-state structure and electrochemistry.**
D. Schaarschmidt, A. Hildebrandt, S. Bock, H. Lang, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 742–753.
- (36) **Anionic Phospho-Fries Rearrangement at Ferrocene: One-Pot Approach to P,O-Substituted Ferrocenes.**
M. Korb, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Organometallics* **2014**, *33*, 2099–2108.
- (37) **A Planar-Chiral Phosphino(alkenyl)ferrocene for Suzuki-Miyaura C–C Coupling Reactions.**
D. Schaarschmidt, M. Grumbt, A. Hildebrandt, H. Lang, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 6676–6685.

- (38) **Crystal structure of *cyclo*-bis(μ_4 -2,2-diallylmalonato- $\kappa^6 O^1, O^3:O^3:O^1', O^3':O^1'$)tetrakis-(triphenylphosphane- κP)tetrasilver(I).**
P. Frenzel, A. Jakob, D. Schaarschmidt, T. Rüffer, H. Lang, *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, 174–177.
- (39) **Ferrocenyl-Based *P,N* Catalysts for the Mono- α -Arylation of Acetone.**
C. Gäbler, M. Korb, D. Schaarschmidt, A. Hildebrandt, H. Lang, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 2979–2983.
- (40) **Modification of a Hexadentate Amine based Ligand System by *N*-Methylation and Effects on Spin State and Redox Behavior of the Corresponding Transition Metal Complexes.**
S. Heider, H. Petzold, J.M. Speck, T. Rüffer, D. Schaarschmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1360–1367.

Vorträge

- (1) **A Convenient Way to Functionalized Phosphinoferrocenes.**
D. Schaarschmidt, C. Schreiner, P. Ecorchard, H. Lang, 7th Ferrocene Colloquium, 16.–18.02.2009, Düsseldorf.
- (2) **Nickel- und Palladiumverbindungen in der homogenen Katalyse.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, International Main-Group-Element and Organometallic Meeting, 24.–27.09.2009, Bad Schandau.
- (3) **Novel Planar Chiral *P,O*-Compounds Derived from Ferrocenyl Aryl Ethers.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 8th Ferrocene Colloquium, 17.–19.02.2010, Bochum.
- (4) **Chiral *P,O*-Ferrocenes as Ligands in the Suzuki-Miyaura Coupling.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 9th Ferrocene Colloquium, 14.–16.02.2011, Chemnitz.
- (5) ***P,O*-Ferrocenes in Suzuki-Miyaura *C,C* Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, FCI Stipendiatentreffen, 20.01.2012, TU Berlin.
- (6) **Chiral Ferrocenes in Suzuki-Miyaura *C,C*-Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 15th International Conference on Catalysis, Poster Symposia CC-coupling/cleavage, 01.–06.07.2012, München.
- (7) **Homogeneously Catalyzed *C–C*-Coupling Reactions.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, Mitteldeutscher Katalyse-Lehrverbund, 16.–20.07.2012, Universität Leipzig.
- (8) **Chiral Ferrocenes in Suzuki-Miyaura *C,C*-Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 11th Ferrocene Colloquium, 06.–08.02.2013, Hannover.
- (9) **Homogeneously Catalyzed *C–C*-Coupling Reactions.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, Mitteldeutscher Katalyse-Lehrverbund, 15.–19.07.2013, Universität Leipzig.

Poster

- (1) **Ferrocenyl Phosphine-based Catalysts for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.**
B. Milde, S. Tripke, D. Schaarschmidt, A. Jakob, H. Lang, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11.–13.03.2009, Weimar.
- (2) **Neue planar-chirale *P,O*-Verbindungen abgeleitet von Ferrocenylethern.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 10.–12.03.2010, Weimar.

- (3) **A Convenient Way to Functionalized Phosphinoferrocenes.**
D. Schaarschmidt, C. Schreiner, H. Lang, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, 29.08.–02.09.2010, Nürnberg.
- (4) **Copper(I)-Mediated Synthesis of Ferrocenyl Aryl Ethers.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, 29.08.–02.09.2010, Nürnberg.
- (5) **A facile one-step catalytic synthesis of biphenyl phosphanes by Suzuki coupling.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 3rd EuCheMS Chemistry Congress, 29.08.–02.09.2010, Nürnberg.
- (6) **A Convenient Way to Functionalized Phosphinoferrocenes and their Use in Carbon-Carbon Cross-Coupling Reactions.**
D. Schaarschmidt, C. Schreiner, H. Lang, 9th Ferrocene Colloquium, 14.–16.02.2011, Chemnitz.
- (7) **P,O-Ferrocene für die Umsetzung räumlich anspruchsvoller Arylhalogenide.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 44. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 16.–18.03.2011, Weimar.
- (8) **P,O-Ferrocenes in Suzuki-Miyaura C,C Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 6th Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, 22.07.2011, Heidelberg.
- (9) **The versatile Chemistry of Ferrocenyl Alkyl Ethers.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 10th Ferrocene Colloquium, 15.–17.02.2012, Braunschweig.
- (10) **P,O-Ferrocene für die Herstellung ortho-substituierter Biaryle.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 45. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 14.–16.03.2012, Weimar.
- (11) **Chiral Ferrocenes in Suzuki-Miyaura C,C-Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 15th International Conference on Catalysis, 01.–06.07.2012, München.
- (12) **Chirale Alkenylferrocene für die Suzuki-Miyaura-Reaktion.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, Jahrestagung der Fachgruppe Nachhaltige Chemie, 16.–18.09.2012, Kaiserslautern.
- (13) **Chiral Alkenylferrocenes in Suzuki-Miyaura C,C-Couplings.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13.–15.03.2013, Weimar.
- (14) **Chiral Alkenylferrocenes in Suzuki-Miyaura C,C-Couplings.**
D. Schaarschmidt, M. Korb, H. Lang, 7th Heidelberg Forum of Molecular Catalysis, 28.06.2013, Heidelberg.

Patente

- (1) **Neue P,O-Ferrocene, deren Herstellung und Verwendung in katalytischen Reaktionen.**
D. Schaarschmidt, H. Lang, Deutsche Patentanmeldung, 2010, DE 10 2010 001 364A1.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „*Über chirale Phosphinoferrocene und deren Anwendung in der (atropselektiven) Synthese räumlich gehinderter Biaryle über eine Suzuki-Miyaura-Reaktion*“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel genutzt habe. Alle wesentlich verwendeten Textausschnitte, Zitate oder Inhalte anderer Verfasser wurden ausdrücklich als solche gekennzeichnet.

Chemnitz, den 30.10.2014

Dieter Schaarschmidt